



الجمهورية العربية السورية

جامعة البعث

كلية العلوم

**”تحضير معقدات بعض المعادن الثقيلة باستخدام مرتبطات جديدة لمشتقات
N- فينيل ايليدين أريلو هيدرازيد ودراسة خصائصها ”**

**/ Preparation of some heavy metals complexes using new
phenylallyldine arylohydrazide derivatives Ligands and study their
properties/**

الأطروحة أُعدَّت لنيل درجة الدكتوراه في الكيمياء اللاعضوية

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة البعث

إعداد

أوفيليا ظافر قبق

مشاركة

الدكتورة ثناء شريتح

أستاذ مساعد في كلية العلوم الثانية بجامعة البعث

بإشراف

الدكتور فائز حزواني

أستاذ مساعد في كلية العلوم بجامعة البعث

هـ 1443م 2021



الجمهورية العربية السورية
جامعة البعث - كلية العلوم

قرار لجنة الحكم والمناقشة العلنية على رسالة الدكتوراه

بناءً على قرار مجلس البحث العلمي والدراسات العليا في جامعة البعث رقم // 49 (د / المتخذ بالجلسة رقم 1/ للعام الدراسي 2022/2021 المنعقد بتاريخ 2021/10/4 المتضمن الموافقة على تشكيل لجنة الحكم و المناقشة على رسالة الدكتوراه للطالبة أوفيليا قبيق باختصاص الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء في كلية العلوم بجامعة البعث ، المؤلفة من السادة الذكائرة :

الاسم والنسبة	المرتبة	الاختصاص	الكلية	الجامعة	الصفة
د محمد ديب	أستاذ	كيمياء لاعضوية	العلوم	تشرين	عضواً
د. محمد مضر الخضر	أستاذ	كيمياء لاعضوية	العلوم	البعث	عضواً
د. معين نعمان	أستاذ مساعد	كيمياء لاعضوية	العلوم	تشرين	عضواً
د. فالز حزواني	أستاذ مساعد	كيمياء لاعضوية	العلوم	البعث	مشرفاً
د. زهرية سالم	أستاذ مساعد	كيمياء لاعضوية	العلوم	البعث	عضواً

- اجتمعت اللجنة في تمام الساعة الحادية عشرة صباحاً من يوم الثلاثاء تاريخ 2021/12/21 وناقشت علناً الرسالة التي قدمتها الطالبة أوفيليا قبيق بعنوان :

" تحضير معقدات بعض المعادن الثقيلة باستخدام مرتبطات جديدة "

لمشتقات N - فينيل ايليدين أريلو هيدازيد ودراسة خصائصها

- استعرضت الطالبة أطروحتها خلال المدة المحددة لها ثم بدأت المناقشة العلنية من قبل اللجنة والسادة الحضور وتم تسجيل الملاحظات المتعلقة بالرسالة والإجابة عن استفسارات اللجنة والحضور .
- واستناداً إلى قرار مجلس جامعة البعث رقم 1663/ تاريخ 8/ 29 / 2017 المتضمن تسجيل رسالة الدكتوراه للطالبة المذكورة ، وبعد أن خلت لجنة الحكم المذكورة أعلاه بنقشها قررت الآتي :
- تقترح اللجنة استحقاق طالبة الدراسات العليا أوفيليا قبيق نيل درجة الدكتوراه في قسم الكيمياء اختصاص (الكيمياء اللاعضوية) في كلية العلوم جامعة البعث بتقدير /امتياز/ وعلامة للرسالة قدرها (93) ثلاثة وتسعون درجة فقط .

- توصي اللجنة بتبادل الرسالة مع الجامعات العربية والأجنبية وطباعتها ونشرها على نفقة جامعة البعث بعد إجراء التعديلات التي أوصت بها اللجنة .
- يرفع هذا القرار إلى المجالس الجامعية المختصة لاستكمال الإجراءات القانونية لمنحه الدرجة المذكورة لتمتعها بكافة حقوق هذه الدرجة .

حمص في 2021/12/21م

عضو	عضو	عضو	عضو	رئيس لجنة التحكيم
د. زهرية سالم	د. فالز حزواني	د. معين نعمان	د. محمد مضر الخضر	د. محمد ديب

الأستاذ الدكتور عميد كلية العلوم

نفيدكم علماً أن طالب الدكتوراه أوفيليا قبق قد أجرت التعديلات المطلوبة على رسالة الدكتوراه في الكيمياء اللاعضوية بعنوان:

" تحضير معقدات بعض المعادن الثقيلة باستخدام مرتبطات جديدة لمشتقات N - فينيل ايليدين أريلو هيدرازيد ودراسة خصائصها "

والتي نوقشت بتاريخ 2021/12/21.

لجنة الحكم مؤلفة من السادة:

عضو	عضو	عضو	عضو	رئيس لجنة التحكيم
د. زهرية سالم	د. فائز كرواني	د. معين نعمان	د. محمد مضر الخضر	د. محمد ديب

الجمهورية العربية السورية

جامعة البعث

كلية العلوم – قسم الكيمياء

تصريح

أصرح بأن هذا البحث:

" تحضير معقدات بعض المعادن الثقيلة باستخدام مرتبطات جديدة لمشتقات N –

فينيل ايليدين أريلو هيدرازيد ودراسة خصائصها "

لم يسبق أن قُبل للحصول على أية شهادة، ولا هو مقدم حالياً للحصول على أي شهادة أخرى.

المرشحة

أوفيليا ظافر قبق

"DECLARATION"

It is declared that this work:

" Preparation of some heavy metals complexes using new phenylallyldine arylohydrazide derivatives Ligands and study their properties"

Has not been accepted for any degree, and it is not submitted for any other degree.

Candidate

Ovilia zafer kabak

الجمهورية العربية السورية

جامعة البعث

كلية العلوم – قسم الكيمياء

شهادة

نشهد بأن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قامت به المرشحة **أوفيليا ظافر قبقي**، تحت إشراف الدكتور **فائز حزواني** ومشاركة الدكتورة **ثناء شريتج** من قسم الكيمياء في كلية العلوم - جامعة البعث، وأي رجوع إلى بحث آخر في هذا الموضوع موثق في هذا النص.

الدكتور المشرف

الدكتور المشارك

المرشحة

د. فائز حزواني

د. ثناء شريتج

أوفيليا ظافر قبقي

CERTIFICATION

It is hereby certified that this work described in this thesis is the result of Candidate's own investigation **Ovilia kabak** by supervision: **Dr. Faez Hezwani, and Dr. Thanaa Shretieh** , Department of chemistry, faculty of sciences -Al-Baath University. Any references to other research work has been acknowledged in this text.

Candidate

Ovilia zafer kabak

Supervisor

Dr. Faez Hezwani

Dr. Thanaa Shretieh



لَا إِلَهَ إِلَّا اللَّهُ بِعِطَانِ رُوحِ الْفِشْلِ بِرُوحِ الْقُوَّةِ وَالْحُبَّةِ وَالنَّصْحِ

(2 تي 1:7)

تتناثر الكلمات حبراً وحباً وشكراً... لكل من أعاد رسم ملاحي وتصحيح عثراتي بريح العلم الطيبة .

انبقتي ومضة... شمعة... أنرتي ظلمة أيامي... وضعت وسام الأخلاق الحسنة وأجل صفات التقاني والتميز بالعمل والإبداع .

شكراً لك الذكورة نداء شريخ

معلمي الفاضل كنت لي بمثابة الأب طوال فترة دراستي فلك مني كل الشاء والتقدير لما بذلته من أجلي .

شكراً لك الذكورة فائز حزواني

وأوجه بالشكر الكير لأعضاء لجنة التحكيم الذين زادوا عملي أهمية . أ. د. محمد مضر الخضر - أ. د. محمد ديب - د. معين نعمان - د. زهرية سالم

رحلت باكراً قبل أن أزد لك الجميل وأرتب لك كلمة الشكر قبل أن أكتفي من راحتك وتقيل رأسك قبل أن أخبرك أنني أحبك جداً وأتمنى أن تكون الآن فخوراً بي
الى أن نلتقي في عالم لا يعرف الرحيل على روحك المقدسة السلام .
والذي العزيز رحمك الله... فليذكر ذكرك مؤبداً

الى الجزء المهم في حياتي خجل الكلام أمامك من أين تبدأ أحرفي... أنت شمعتي المقدسة التي أضاءت ليل حياتي... كم أعنتيني وكم رعيتني وأولادي وتحملت
الكثير لأجلي الى أن أصبحت قوية بك ومعك
أمري الغالية...

زوجي يا ملاذ فؤادي ومصدر فخري يا من قدمت لي عمرك وصحتك من أجل راحتي عندما أردت الحكمة والهدوء كنت ملاذي الدائم عندما أردت الأمان كنت
ملجأ الشكر لك على مساندتك لي طوال فترة دراستي شكر الك على حبك على تقديرك على احترامك لي... دمت في حياتي للابد .

زوجي الذكور فادي معلوف

طفلاي راشيل وسمير

الشكر لله دوماً وابدأ على نعمة وجودكم في حياتي أتم ثروتي الحقيقية التي وهبني الله اياها رعا كما الله في ظل حمايته .

إلى من كان سندي في كل المواقف وتحمل الكثير لأجلي اعزبك وأفخر بكونك اخي أتمنى أن يثلج الله قلوبنا ونشهد لك ذرية صالحة .

أخي كميل

أختي سابين

إلى صديقة روحي ورفيقة دربي من أضاءت حياتي بابتسامتها حفظك الله جميلتي لعائلتك وحقق لك كل أحلامك

تزوجت إلى أحضان أم عظيمة واستقبلني أب حنون أكرمتاني بطيب المعاملة أشكركم على كلماتكم الحفزة والداعمة لي دوماً أتم من ملائم حياتي حياة من بعد

المربية الفاضلة: الهام كاش و الهامي سمير معلوف

رحيل والدي

المحتوى

محتوى المحتويات

1.....	ملخص البحث
3.....	I- الفصل الأول
3.....	ملخص الفصل الأول
3.....	THEORETICAL SECTION
4.....	I-1- المقدمة INTRODUCTION
5.....	I-2- الدراسة المرجعية
5.....	I-2-1- اصطناع المعقدات المعدنية:
5.....	I-2-2- أنواع أسس شيف
6.....	I-2-3- معقدات أسس شيف
7.....	I-2-4- أهمية أسس شيف ثنائية السن (BIDENTATE) ومعقداتها :
7.....	I-2-4-1- أهمية أسس شيف المشتقة من الهيدرازونات ومعقداتها:
8.....	I-2-4-2- أهمية أسس شيف غير المشتقة من الهيدرازونات ومعقداتها
10.....	I-2-5- الشالكونات
11.....	I-2-6- الهيدرازيدات
11.....	I-2-7- مركبات الفينيل ايلدين ومعقداتها
14.....	I-2-8- تكنولوجيا النانو
14.....	I-2-8-1- خصائص المواد النانوية
14.....	I-2-8-2- جسيمات الفضة النانوية AG NPS
15.....	I-2-8-3- خصائص جسيمات أكسيد الزنك النانوي ZN NPS
15.....	I-2-8-4- مثبطات التآكل
16.....	I-2-8-4-1- العوامل المؤثرة على امتزاز مثبط التآكل على سطح المعدن
17.....	II- الفصل الثاني
17.....	ملخص الفصل الثاني

19 الفصل الثالث
19
19 EXPERIMENTAL SECTION
20 1-III الأجهزة والأدوات المستخدمة:
21 2-III المواد الكيميائية المستخدمة:
	3-III اصطناع المرتبطة [FURANYL-(4-NITROPHENYL)ALLYLIDENE)MALONOHYDRAZIDE]
22 (FNMH):
24 4-III اصطناع معقدات المرتبطة (FNMH) :
25 1-4-III اصطناع معقدات المرتبطة (FNMH) - $[M_2 (FNMH) CL_4]$:
25 2-4-III اصطناع معقد الحديد $Fe(FNMH)2Cl_2 Cl$:
27 5-III تحضير المرتبطة (DPAM)
28 6-III اصطناع معقدات المرتبطة (DPAM):
30 7-III تحميل المرتبطة (DPAM) على أكسيد الزنك النانوي و أكسيد الزنك الميكروي:
30 8-III اصطناع معقدات نانوية للمرتبطة (DPAM) باستخدام نترات الفضة:
31 1- 8-III تحضير المعقد تركيز (O_1) :
31 2 - 8-III تحضير المعقد تركيز (O_2) :
31 9-III اصطناع المرتبطة (FNAA) :
34 10-III اصطناع معقدات المرتبطة (FNAA):
36 11-III دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة (DPAM) وبعض نواتج تفاعلاتها:
36 1- 11-III دراسة الفعالية البيولوجية اتجاه البكتريا
38 2-11-III دراسة الفعالية البيولوجية اتجاه الفطور:
39 12-III دراسة فعالية بعض النواتج والمرتبطة (DPAM) كمثبطات تآكل:
40 IV - الفصل الرابع
40
41 1-IV دراسة بنية المرتبطة (FNMH):
41 1-1-IV دراسة بنية فورانيل 4- نيترو فنيل بروين- أون :
41 2-1-IV دراسة بنية مالونو هيدرازيد MALONOHYDRAZIDE:

43	3-1-IV-دراسة تفاعل مالونو هيدرازيد مع فورانيل 4- نetro فنيل بروين- أون (FNMH):
52	1-2-IV- الكشف عن أيونات الكلور في معقدات المرتبطة (FNMH):
53	2-2-IV- دراسة نسبة وجود المعادن النظرية والفعلية في معقدات المرتبطة FNMH:
56	3-2-IV- دراسة تحاليل انعراج الأشعة السينية XRD:
60	4-2-IV- التوصيف الحراري للمعقد $[FE (FNMH)_2 CL_2]CL$:
61	3-IV-دراسة بنية المرتبطة (DPAM):
61	1-3-IV- دراسة بنية بنزال أسيتو فينون (BAC):
61	2-3-IV- دراسة تفاعل مالونو هيدرازيد مع البنزال الأسيتوفينون (DPAM):
71	1-4-IV- الكشف عن أيونات الكلور في معقدات المرتبطة (DPAM):
72	3-4-IV- التوصيف الحراري للمعقد $[FE(DPAM)_2 CL_2]CL$:
73	5-IV- دراسة نواتج تحميل المرتبطة (DPAM) على أكسيد الزنك النانوي و أكسيد الزنك الميكروني:
75	6-IV- دراسة معقدات الفضة النانوية للمرتبطة (DPAM):
77	1-6-IV- دراسة معقدات الفضة النانوية للمرتبطة (DPAM) من خلال المجهر الالكتروني:
77	7-IV- دراسة الشكل البلوري للمرتبطة (DPAM) و نواتجها باستخدام المجهر الالكتروني:
78	8-IV- دراسة بنية المرتبطة (FNAA):
78	1-8-IV- دراسة بنية أسيل هيدرازيد:
79	2-8-IV- دراسة تفاعل أسيتل هيدرازيد مع (فورانيل، 4- نetro فنيل أليدين):
82	9-IV-دراسة بنية معقدات المرتبطة (FNAA):
88	1-7-IV- الكشف عن أيونات الكلور في معقدات المرتبطة (FNAA)
88	2-7-IV- دراسة نسبة المعادن النظرية والفعلية لمعقدات المرتبطة FNAA
92	V- الفصل الخامس
92	الدراسة التطبيقية على المرتبطة (DPAM) وبعض نواتجها
93	1-V- اختبار فعالية المرتبطة (DPAM) و بعض نواتجها كمثبطات تآكل:
93	1-1-V- دراسة فعالية المرتبطة (DPAM)
97	2-1-V- دراسة فعالية ناتج تحميل المرتبطة (DPAM) على ZNO النانوي
98	3-1-V- دراسة فعالية ناتج تحميل المرتبطة (DPAM) على ZNO الميكروي
100	4-1-V- دراسة فعالية المعقد $[ZN (DPAM)_2] CL_2$

101	1-2-V-دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطة (DPAM) وناتج تحميلها على ZNO النانوي.....
103	3-2-V-دراسة الفعالية الحيوية للمعقد $[Zn(DPAM)_2]Cl_2$
103	3-IV-دراسة فعالية المعقد $[Zn(DPAM)_2]Cl_2$ تجاه فطر الكانديدا CANDIDA.....
106	1)الاستنتاجات.....
107	2) التوصيات والمقترحات.....
113	الاختصارات و المصطلحات العلمية.....
114	ABSTRACT.....

فهرس الجداول

الجدول (3-III): مقارنة ذوبانية المواد الأولية مع المرتبطة FNMH في بعض المذيبات العضوية.....	24
الجدول (2-4-III): الخصائص الفيزيائية للمرتبطة FNMH ومعقداتها المعدنية.....	26
الجدول (6-III): الخصائص الفيزيائية للمرتبطة DPAM ومعقداتها المعدنية.....	29
الجدول (8-III): التراكيز المحضرة في اصطناع معقدات الفضة النانوية.....	30
الجدول (10-III): الخصائص الفيزيائية للمرتبطة (FNAA) ومعقداتها المعدنية.....	35
الجدول (1-1-IV): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية فورانيل، 4-نترو فنييل بروبن - أون.....	41
الجدول (2-1-IV): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية مالونو هيدرازيد.....	42
الجدول (A-3-1-IV): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية للمرتبطة FNMH.....	43
الجدول (B-3-1-IV): قيم الانزياحات الكيميائية وثوابت التزاوج للمرتبطة (FNMH).....	44
الجدول (C-3-1-IV): قيم الانزياحات الكيميائية في طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني.....	45
الجدول (1-2-IV): دراسة وجود الكلور في المعقدات.....	53
الجدول (1-2-2-IV): النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات حسب طريقة الترميد.....	56
الجدول (2-2-2-IV): النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات باستخدام تقنية طريقة الامتصاص الذري.....	56
الجدول (3-2-IV): القيم ذات الشدات الأعلى وزوايا الإنعراج وقرائن ميللر و المسافة بين المستويات البلورية للمعقد.....	59
[FE (FNMH) ₂ CL ₂]C L.....	59
الجدول (1-3-IV): قيم أهم عصابات امتصاصات الزمر الوظيفية للشالكون (BAC).....	61
الجدول (1-2-3-IV): قيم أهم عصابات امتصاصات الزمر الوظيفية للمرتبطة (DPAM).....	62
الجدول (2-2-3-IV): قيم الانزياحات الكيميائية وثوابت التزاوج للمرتبطة DPAM.....	63
الجدول (1-4-IV): مقارنة قيم امتطاط الروابط M-N مع الدراسة المرجعية ⁽⁵⁵⁾	65
الجدول (2-4-IV): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة (DPAM) ومعقداتها المعدنية.....	68
الجدول (C-4-IV): الخصائص الطيفية للمرتبطة (DPAM) ومعقداتها المعدنية باستخدام طيف الأشعة UV-VIS.....	70
الجدول (1-4-IV): دراسة وجود الكلور في معقدات المرتبطة (DPAM).....	71
الجدول (2-4-IV): النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات حسب طريقة الامتصاص الذري.....	71
الجدول (5-IV): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة (DPAM) قبل تحميلها وبعد تحميلها على أوكسيد الزنك النانوي والميكروي.....	74

- الجدول (IV-6): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمربطة (DPAM) ومعقداتها النانوية مع نترات الفضة 76
- الجدول (IV-8-1): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية لأسيل هيدرازيد 78
- الجدول (IV-8-1-1): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية للمربطة FNAA 79
- الجدول (IV-8-2-2): قيم الانزياحات وثوابت التزاوج للمربطة (FNAA) 80
- الجدول (IV-9-1): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمربطة (FNAA) ومعقداتها المعدنية 85
- الجدول (IV-9-2): مقارنة الأطوال الموجية لمعقدات الحديد وفق الدراسة المرجعية ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾ 86
- الجدول (IV-9-4): الخصائص الطيفية للمربطة (FNAA) ومعقداتها المعدنية باستخدام الاشعة المرئية وما فوق البنفسجية 87
- الجدول (IV-7-1): دراسة وجود الكلور في معقدات المربطة (FNAA) 88
- الجدول (IV-7-2): النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات حسب طريقة الامتصاص الذري 88
- الجدول (IV-7-3-1): مقارنة قيم λ_{MAX} للانتقالات في المعقدين $[FE(DPAM)_2 CL_2]CL$ و $[CO (FNAA) CL_2]$... 91
- الجدول (IV-7-3-2): مواقع وشكل القمم في المعقدين $[FE(DPAM)_2 CL_2]CL$ و $[FE(FNMH)_2 CL_2]CL$ وفق جهاز DSC 91
- الجدول (V-1-1-1): نتائج دراسة تثبيط تآكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام المربطة DPAM 94
- الجدول (V-1-1-2): مقارنة بين فعالية المربطة DPAM ومركب الدراسة المرجعية كمضادات تآكل لسبائك المغنيزيوم.. 96
- الجدول (V-1-2): نتائج دراسة تثبيط تآكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام ناتج تحميل المربطة على ZNO النانوي 97
- الجدول (V-1-3): نتائج دراسة تثبيط تآكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام ناتج تحميل المربطة على ZNO الميكروي 98
- الجدول (V-1-4): نتائج دراسة تثبيط تآكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام مثبط المعقد $[ZN (DPAM)_2] CL_2$ 100
- الجدول (V-1-2-1): أقطار مناطق التثبيط للمربطة وناتج تحميلها على ZNO النانو من أجل الجراثيم ايجابية وسالبة الغرام 101
- الجدول (V-1-2-2): مقارنة فعالية المركب ZNO_{NP}-DPAM مع فعالية مركب الدراسة المرجعية 102

فهرس الأشكال

- 5..... الشكل (A-2-2-I) : تفاعل اصطناع أساس SALEN
- 6..... الشكل (B-2-2-I) : تفاعل اصطناع أساس هيدرازون
- 6..... الشكل (A-3-2-I) : معقد أساس شيف ثنائي السن (N-N)⁽¹⁰⁾
- 6..... الشكل (B-3-2-I) : معقد أساس شيف رباعي N₄⁽¹¹⁾
- 7..... الشكل (C-3-2-I) : معقد أساس شيف سداسي السن N₆⁽¹²⁾
- 8..... الشكل (A-1-4-2-I) : الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات [M(L)₂(H₂O)₂] و [CU(L)₂]
- 8..... الشكل (B-1-4-2-I) : المرتبطة L₁ و المرتبطة L₂
- 9..... الشكل (A-2-4-2-I) : اصطناع N-(O-METHOXYBENZALDEHYDE)2-AMINOPHENOL
- 9..... الشكل (B-2-4-2-I) : الصيغة التركيبية المقترحة لمعقدات المرتبطة العضوية (NOMBAP)
- 11..... الشكل (A-5-2-I) : اصطناع بعض مشتقات الشالكون
- 12..... المركب C₃₋₉
- 13..... المرتبطة (L₃)
- 15..... الشكل (2-5-I) : أنواع مختلفة من الهياكل البنيوية لأكسيد الزنك النانوي
- 20..... الشكل (A-1-III) : جهاز الامتصاص الذري في مركز البحوث الزراعية - حمص
- 20..... الشكل (B-1-III) : المجهر الالكتروني
- 21..... الشكل (C-1-III) : الماسح المسعري التفاضلي (DSC)
- 23..... الشكل (A-3-III) : مالونو هيدرازيد المحضر مخبرياً
- 24..... الشكل (B-3-III) : بلورات وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة FNMH
- 26..... الشكل (2-4-III) : رواسب المعقدات المحضرة باستخدام المرتبطة (FNMH)
- 28..... الشكل (5-III) : المرتبطة (DPAM) المحضرة
- 29..... الشكل (6-III) : معقدات المرتبطة DPAM
- 30..... الشكل (7-III) : مركبات المرتبطة (DPAM) مع ZNO النانوي والميكروي
- 31..... الشكل (2-8-III) : بداية تشكل معقدات الفضة النانوية وفق التركيزين O₁ و O₂
- 32..... الشكل (A-9-III) : بلورات أستيل هيدرازيد
- 33..... الشكل (B-9-III) : كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة FNAA وراسبها
- 35..... الشكل (10-III) : المعقدات المصنعة مع المرتبطة FNAA

- الشكل (A-1-11-III): تأثير الـDMSO في الغلات الجرثومية المدروسة..... 36
- الشكل (B-1-11-III): تحضير المعلق الجرثومي..... 37
- الشكل (C-1-11-III): تحضير مولر هنتون..... 37
- 12-III- دراسة فعالية بعض النواتج والمرتبطة (DPAM) كمثبطات تآكل:..... 39
- الشكل (12-III): صورة فوتوغرافية للوحدة التجريبية المستخدمة في دراسة التآكل..... 39
- الشكل (1-1-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب فورانيل، 4- نetro فنيل بروين - أون..... 41
- الشكل (2-1-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ مالونو هيدرازيد..... 42
- الشكل (B-3-1-IV): طيف الـ $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة (FNMH) في $\text{D}_6\text{-DMSO}$ 44
- الشكل (C-3-1-IV): طيف الـ $^{13}\text{C-NMR}$ للمرتبطة (FNMH) في $\text{D}_6\text{-DMSO}$ 45
- الشكل (E-3-1-IV): طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للمرتبطة (FNMH) في مختبر السبيكتروفوتومتر في قسم الفيزياء كلية العلوم..... 46
- الشكل (B-2-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعقد $[\text{FE}(\text{FNMH})_2\text{CL}_2]$ 48
- الشكل (C-2-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{CU}_2(\text{FNMH})\text{CL}_4]$ 48
- الشكل (D-2-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعقد $[\text{CU}_2(\text{FNMH})\text{CL}_4]$ 48
- الشكل (E-2-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{CO}_2(\text{FNMH})\text{CL}_4]$ 49
- الشكل (G-2-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعقد $[\text{NI}_2(\text{FNMH})\text{CL}_4]$ 49
- الشكل (H-2-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[\text{FE}(\text{FNMH})_2\text{CL}_2]$ CL..... 51
- الشكل (I-2-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[\text{CU}_2(\text{FNMH})\text{CL}_4]$ 51
- الشكل (J-2-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[\text{CO}_2(\text{FNMH})\text{CL}_4]$ 51
- الشكل (K-2-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[\text{NI}_2(\text{FNMH})\text{CL}_4]$ 52
- الشكل (A-2-2-IV): عينات الامتصاص الذري..... 54
- الشكل (B-2-2-IV): تقرير الامتصاص الذري من مركز البحوث الزراعية في حمص..... 55
- الشكل (A-3-2-IV): مخطط انعراج الأشعة السينية XRD للمرتبطة FNMH..... 58
- الشكل (B-3-2-IV): مخطط انعراج الأشعة السينية XRD للمعقد $[\text{FE}(\text{FNMH})_2\text{CL}_2]\text{CL}$ 58
- الشكل (1-3-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (BAC)..... 61
- الشكل (B-2-3-IV): طيف الـ $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة DPAM في $\text{D}_6\text{-DMSO}$ 63
- الشكل (C-2-3-IV): طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للمرتبطة (DPAM)..... 64

- 65.....الشكل (A-4-IV): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Fe(DPAM) CL_2]$ CL
- 66.....الشكل (C-4-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu (DPAM)_2] CL_2$
- 66.....الشكل (D-4-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة والمعقد
- 66..... $[Cu (DPAM)_2] CL_2$
- 67.....الشكل (F-4-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة والمعقد $[Co (DPAM)_2] CL_2$
- 67.....الشكل (G-4-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni(DPAM)_2] CL_2$
- 67.....الشكل (H-4-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعقد $[Ni (DPAM)_2] CL_2$
- 68.....الشكل (I-4-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zn (DPAM)_2] CL_2$
- 69.....الشكل (J-4-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[Fe(DPAM)_2 CL_2]$ CL
- 69.....الشكل (K-4-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[Cu (DPAM)_2] CL_2$
- 70.....الشكل (M-4-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[Ni (DPAM)_2] CL_2$
- 73.....الشكل (A -5-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لنواتج تحميل المرتبطة DPAM على ZNO النانوي
- 73.....الشكل (B -5-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة ونواتج تحميلها على ZNO النانوي
- 73.....الشكل (C-5-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لنواتج تحميل المرتبطة DPAM على ZNO المكروي
- 74.....الشكل (D-5-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة ونواتج تحميلها على ZNO المكروي
- 76.....الشكل (A-6-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الفضة النانوي (O_1)
- 76.....الشكل (B-6-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الفضة النانوي (O_2)
- 77.....الشكل (1-6-IV): صورة المجهر الماسح الإلكتروني لسطح معقد الفضة النانوي (O_1) (28-60NM)
- 78.....الشكل (7- IV): صورة لسطوح بلورات المرتبطة DPAM ونواتجها
- 78.....الشكل (1-8-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (ACYL HDRAZIDE)
- 79.....الشكل (A-2-8-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (FNAA) في (KBR)
- 80.....الشكل (B-2-8-IV): طيف الـ ^1H-NMR للمرتبطة FNAA في D_6-DMSO
- 81.....الشكل (C-2-8-IV): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمرتبطة (FNAA)
- 83.....الشكل (A-9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Fe(FNAA)_2 CL_2]$ CL
- 83.....الشكل (B-9-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Fe(FNAA)_2 CL_2]$ CL والمرتبطة
- 83.....الشكل (C-9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu (FNAA) CL_2]$
- 84.....الشكل (D-9-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu (FNAA) CL_2]$ والمرتبطة

- الشكل (E-9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{CO (FNAA) CL}_2]$ 84
- الشكل (F-9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{NI (FNAA) CL}_2]$ 84
- الشكل (G-9-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{NI (FNAA) CL}_2]$ والمرتبطة 85
- الشكل (H-9-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[\text{FE(FNAA)}_2\text{CL}_2]$ 86
- الشكل (I-9-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[\text{CU (FNAA) CL}_2]$ 86
- الشكل (J-9-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[\text{CO (FNAA) CL}_2]$ 87
- الشكل (K-9-IV): طيف (UV-VIS) للمعقد $[\text{NI (FNAA) CL}_2]$ 87
- الصبغ التركيبية المقترحة لمعقدات المرتبطة FNAA المحضرة 89
- الشكل (1-2-V): مناطق التنشيط للمرتبطة وناتج تحميلها على ZNO النانوي تجاه الجرثومتين 101
- الشكل (2-2-V): فعالية الناتج ZNO_{MCRO}- DPAM تجاه الجرثومتين 103
- الشكل (3-2-V): فعالية المعقد $([\text{ZN (DPAM)}_2] \text{ CL}_2)$ تجاه الجرثومتين 103
- الشكل (3-V): فعالية المعقد $([\text{ZN (DPAM)}_2] \text{ CL}_2)$ تجاه فطر الكانديدا 104

فهرس المنحنیات

- المنحنی البیانى (4-2-IV) منحنى المسح التفاضلى الحرارى للمعدن $[FE (FNMH)_2 CL_2]$ 60
- المنحنى البیانى (3-4-IV): المسح التفاضلى الحرارى للمعدن $[FE(DPAM)_2 CL_2]$ 72
- المنحنى البیانى (A-1-1-V): العلاقة بین معدل الحماية وتركيز المثبط (DPAM) 95
- المنحنى البیانى (B-1-1-V) : العلاقة بین سرعة التآكل وتركيز المثبط (DPAM) 95
- المنحنى البیانى (A-2-1-V): العلاقة بین معدل الحماية وتركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZNO نانوى) 97
- المنحنى البیانى (B-2-1-V): العلاقة بین سرعة التآكل وتركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZNO نانوى). 98
- المنحنى البیانى (A-3-1-V): العلاقة بین معدل الحماية وتركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZNO المیکروى) 99
- المنحنى البیانى (B-3-1-V): العلاقة بین سرعة التآكل وتركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZNO المیکروى) 99
- المنحنى البیانى (A-4-1-V): العلاقة بین معدل الحماية وتركيز المثبط $[ZN (DPAM)_2] CL_2$ 100
- المنحنى البیانى (B-4-1-V) : العلاقة بین سرعة التآكل وتركيز $[ZN (DPAM)_2] CL_2$ 100

ملخص البحث

(Abstract)

أنجز في هذا البحث اصطناع ثلاث مرتبطات جديدة مشتقة من فينيل إيليدين هيدرازيد:
المرتبطة (FNMH) [Furanyl -(4-nitrophenyl)allylidene)malonohydrazide]
المرتبطة (DPAM) [N'-(1,3-diphenylallylidene)malonohydrazide]
المرتبطة (FNAA) [N'-((1E)-3-(furan-2-yl)-1-(4-nitrophenyl)allylidene)acetohydrazide]
واصطنعت معقدات معدنية للمرتبطات السابقة من خلال تفاعلها مع أيونات المعادن
[Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}]، ونسبة مولية مرتبطة : معدن (1:2) على الترتيب من أجل المرتبطة
(DPAM) لتشكل معقدات أحادية النوى ذي الصيغة الكيميائية المختصرة $[\text{M} (\text{DPAM})_2]\text{Cl}_2$
كهرلينية ونسبة ارتباط (1:1) و (2:1) مرتبطة: معدن على الترتيب من أجل المرتبطتين
(FNAA) (FNMH) لتشكل معقدات أحادية وثنائية النوى غير كهرلينية وبنائها رباعية الوجوه على
التوالي ، ومعقدات أحادية النوى $[\text{Fe}(\text{Ligand})_2 \text{Cl}_2]$ كهرلينية وبنائها ثمان الوجوه من أجل
المرتبطات الثلاثة .
ووصفت بُنى المرتبطات المحضرة ومعقداتها المعدنية بالاعتماد على الطرائق المطيافية الحديثة مطيافية
الطنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)،
والأشعة فوق البنفسجية - المرئية)، إضافة إلى الترميد والامتصاص الذري والمسح الحراري التفاضلي
(DSC) وجهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) وبينت نتائج الدراسة انها كانت متفقة مع الصيغ
التركيبية المقترحة للمركبات المصنعة.

كما صُنِعَ معقد بأبعاد نانوية، وذلك بتفاعل المرتبطة (DPAM) مع نترات الفضة، إذ بينت صورة
المجهر الماسح الالكتروني لسطح معقد الفضة النانوي، أن متوسط حجم الحبيبة النانوية
يساوي 45.5nm للحبيبة النانوية شكل بيضوي .

وأتّسمت جميع المعقدات المحضّرة الصلبة بعدم تأثرها بالرطوبة والهواء وبدرجات انصهار عالية مما يشير إلى تشكل معقدات مستقرة ، وذلك بالاعتماد على نتائج DSC.

دُرست فعالية المرتبطة (DPAM) و معقدتها مع أيون الزنك (II) و نواتج تحميلها مع كل من أكسيد الزنك الميكروي وأكسيد الزنك النانوي ، كمثبطات تآكل للفولاذ الكربوني، حيث حققت المرتبطة (DPAM) حماية للفولاذ الكربوني من التآكل بمعدل قدره 93% من أجل تركيز (0.010 g/l)، بينما نواتجها أدت إلى زيادة سرعة التآكل أي تتمتع بخواص آكله، بينما أعطت فعالية متوسطة اتجاه كل من جراثيم سلبية الغرام و ايجابية الغرام، ونواتجها تثبيط كامل لنمو تلك الجراثيم، وكما أعطى معقدتها مع الزنك $[Zn(DPAM)_2]Cl_2$ فعالية ضد فطر الكانديدا عند التركيز 100 ميكروغرام /مل.

دُرست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطات و معقداتها بوساطة تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة المرئية وما فوق البنفسجية (UV-Vis) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) إضافة الي الترميد والامتصاص الذري والمسح الحراري التفاضلي (DSC) وجهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) وبينت نتائج الدراسة انها كانت متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات وأن المعقدات المحضّرة كانت ثنائية النوى وأحادية النوى كما درست فعالية بعض المركبات المحضّرة كمثبطات تآكل وكمضادات جرثومية وفطرية .

I-الفصل الأول

الجزء الأول
الجزء الثاني

THEORETICAL SECTION

1-I- المقدمة Introduction

تعدُّ المركبات التساندية جزءاً من الكيمياء اللاعضوية والتي بدورها يمكن أن تحوي مرتبطات عضوية حاوية على ذرات مانحة للالكترونات تستطيع أن تتساند مع المعادن من خلال ذرة الأزوت أو ذرة الأكسجين وغيرها، وقد تشكل مركبات مذبذبة مع عناصر معدنية مختلفة.

ويساعد ارتباط المركبات اللاعضوية بالمركبات العضوية في الحصول على مركبات تساندية (معقدة) ، كالخمائر العضوية، وهي مركبات تساندية لها أهمية كبيرة في حياتنا ، وهناك الكثير من العناصر الكيميائية وأهمها العناصر الانتقالية التي تشكل معقدات ثابتة وملونة ، يمكن أن تستعمل في الكيمياء التحليلية، وفي عمليات فصل العناصر بعضها عن الآخر واستحضارها بدرجة عالية من النقاوة.

أن اصطناع المعقدات المعدنية يشمل ربطاً مباشراً بين ذرة المعدن الانتقالي التي تحوي مدارات d و f ممثلة الكترونياً بشكل جزئي وبين ذرات أخرى غير ذرة الكربون مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت والفوسفور، ويكون لهذه المعقدات أهمية كبيرة تكمن في استخدامها كمركبات وسيطة في العديد من التفاعلات الكيميائية والحيوية (1).

وتعد مشتقات ثنائي فينيل ايليدين الأمينية (المرتبطات المستخدمة في هذا البحث) من المرتبطات العضوية الهامة لاصطناع معقدات معدنية ذات أهمية بيولوجية وطبية، كخافضات للحرارة و للضغط، ومضادات للخلايا السرطانية و للجراثيم والفيروسات والفتور، ومثبطات اختلاج عصبي، ومانع لتخثر الدم، ومخدر، ومضاد لإدرار البول (2).

I -2- الدراسة المرجعية

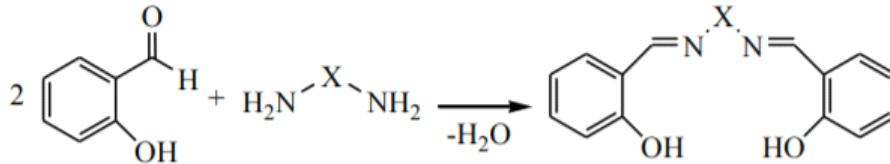
I-2-1-اصطناع المعقدات المعدنية:

تعد المعقدات المشتقة من أسس شيف أحد أهم أنواع المعقدات المعدنية المهمة .
أسس شيف: تسمى المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الأزوميثين ($C=N$) بأسس شيف ، حيث حضرت بعملية تكافئ للألدهيدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية الأليفاتية أو العطرية، كما سُميت قواعد شيف بتسميات متعددة كالإيمينات (Imines) ⁽³⁾ ، والإينلات (anils).
إن وجود رابطة مستقطبة بين الكربون والنيتروجين في هذه المركبات يجعلها مواد بدء مناسبة في عمليات الاصطناع غير المتجانس ⁽⁴⁾
وُجد أن لأسس شيف دور مهم في الكيمياء اللاعضوية حيث تشكل بسهولة معقدات ثابتة مع أيونات المعادن الانتقالية التي تمتاز بأهمية صناعية كبيرة ومضادة للفطريات والبكتيريا والسرطان ومبيدات للأعشاب.

وتوضح ذلك في دراسة للباحث SABER RAJAEI التي تضمنت اصطناع معقدات لمشتقات هيدرازيد جديدة مثل (4-methyl-benzylidene) hydrazide و (naphthalen-1-ylmethylene) hydrazide مع أيونات النحاس الثنائي بدءاً من نترات النحاس، وشابه سلوكها مثيلاتها ثنائية السن من خلال منح الإلكترونات من ذرة الأزوت في زمرة الأزوميثين و ذرة الأكسجين من زمرة الكربونيل الى أيونات النحاس، ومن خلال توصيف المعقدات باستخدام جهاز TGA، تبين إنها تمتلك استقرار حراري ممتاز ⁽⁵⁾ .

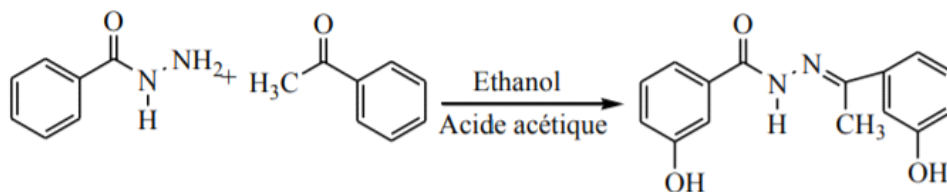
I-2-2-أنواع أسس شيف

- أسس Salen: تنتج من تكافئ جزئيتين ساليسالدهيد مع ثنائي الأمين ، لها أربع مواقع مانحة أنها من قواعد شيف رباعية السن وفق التفاعل التالي ⁽⁶⁾ :



الشكل (a-2-2-I) : تفاعل اصطناع أسس salen

- أسس Hydrazone: هي نوع من قواعد شيف لها الصيغة العامة ($R_2C=NNR_2$) يستبدل فيه أكسجين الألدهيد بالمجموعة NNR_2 ⁽⁶⁾ ، وتُحضّر من تفاعل مشتقات الهيدرازين مع الألدهيد ليعطي إيمين وفق التفاعل التالي:



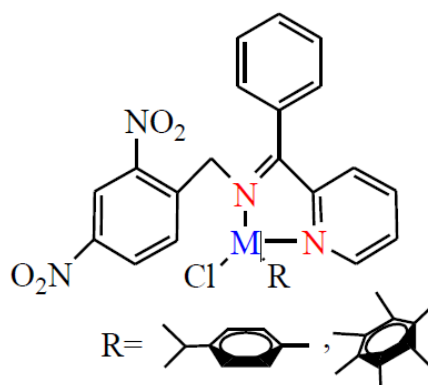
الشكل (b-2-2-I) : تفاعل اصطناع أساس هيدرازون

- ولهذه الأسس استعمالات عديدة في التفاعلات الحفزية ⁽⁷⁾

3-2-I- معقدات أسس شيف

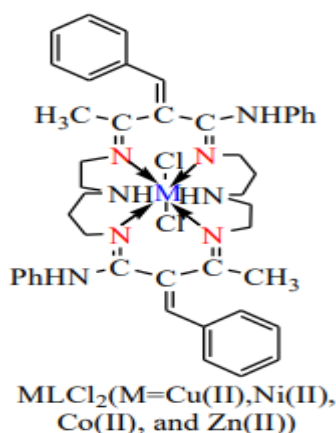
شغلت معقدات المعادن الانتقالية لأسس شيف اهتمام الباحثين لسنوات كثيرة وتمت متابعة سلوكها الحراري، حيث لعبت دوراً رئيسياً مهماً في مجالات عدة صيدلانية ، صناعية وزراعية، كعوامل مضادة للبكتريا والفيروسات تطوير المعالجة الكيميائية ⁽⁸⁾ ومثبطات لتآكل المعادن ⁽⁹⁾ وتُصنّف معقدات أسس شيف حسب عدد الروابط التساندية التي تشكلها مع أيونات المعادن إلى:

معقد أسس شيف ثنائي السن:



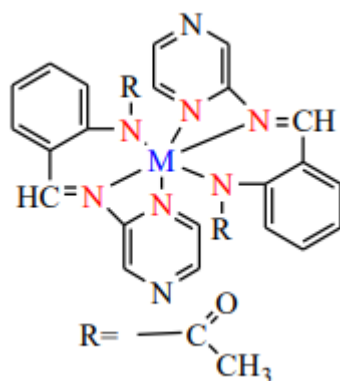
الشكل (a-3-2-I) : معقد أساس شيف ثنائي السن (N-N) ⁽¹⁰⁾

معقد أسس شيف رباعي السن:



الشكل (b-3-2-I) : معقد أساس شيف رباعي N₄ ⁽¹¹⁾

معقد أسس شيف سداسي السن N_6 :



الشكل (c-3-2-I): معقد أسس شيف سداسي السن N_6 (12)

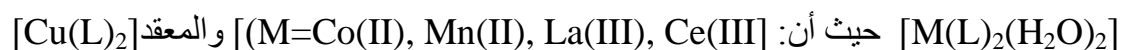
I-4-2- أهمية أسس شيف ثنائية السن (bidentate) ومعقداتها :

I-4-2-1- أهمية أسس شيف المشتقة من الهيدرازونات ومعقداتها:

لقد بيّنت الدراسات أهمية الحلقات غير المتجانسة لمشتقات الأسيل هيدرازون، حيث أنّ وجود الحلقات المتغايرة في بنيتها يلعب دوراً كبيراً في تحديد خصائصها الدوائية، كما أظهرت الدراسات أنّ ذرة نتروجين الآزوميثين و التي تحوي زوجاً الكترونياً في المدار الهجين sp^2 تملك دوراً بيولوجياً هاماً ، إضافةً إلى أنّ المعقدات المعدنية الانتقالية للأسيل هيدرازونات معروفة بتطبيقاتها الدوائية و قدرتها على تزويد نماذج توضيحية لآلية تثبيط الأنزيم باستخدام المشتقات الهيدرازونية (13)

تشكل المعقدات المعدنية للهيدرازونات صيغ بنائية وأشكال مختلفة ولا بد من الإشارة هنا إلى بعض الصيغ التي تكونها هذه المعقدات وكيفية ارتباطها فضلاً عن شكل التساند بين الأيون المعدني والمرتبطة الهيدرازونية .

ففي عام (2011) قام الباحث (Shelke) وآخرون بتحضير عدد من معقدات المعادن تحمل الصيغة



باستخدام المرتبطة الهيدرازونية :

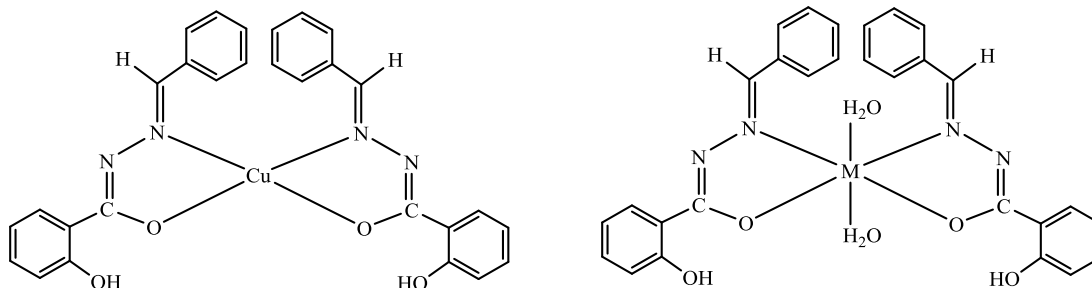
N- بنزليدين-2-هيدروكسي بنزو هيدرازيد (L=N-benzylidene-2-hydroxybenzohydrazide)

(NBHBH) ؛ إذ لوحظ أنّ المعقدات المحضرة تشكلت بنسبة مولية (1:2) لكل من المرتبطة والمعدن

على التوالي، وأنّ المرتبطة تسلك سلوك ثنائي السن (bidentate) إذ يكون التساند من خلال الذرات

المانحة (NO) لذرة نتروجين مجموعة الآزوميثين وذرة الأوكسجين الاينولية العائدة لمجموعة الكربونيل

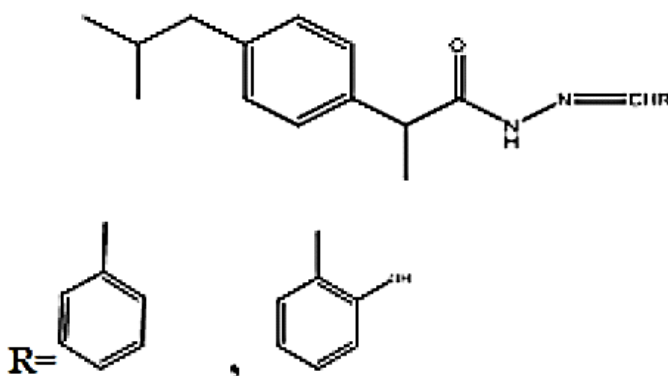
، وأنَّ الشكل الفراغي المتوقع للمعقدات $[M(L)_2(H_2O)_2]$ هو ثماني الوجوه (Octahedral)، بينما يتخذ معقد النحاس (II) بنية مربع مستوي (square planer)، انظر الشكل (14).



M = Co(II), Mn(II), La(III), Ce(III)

الشكل (a-1-4-2-I): الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات $[Cu(L)_2]$ و $[M(L)_2(H_2O)_2]$

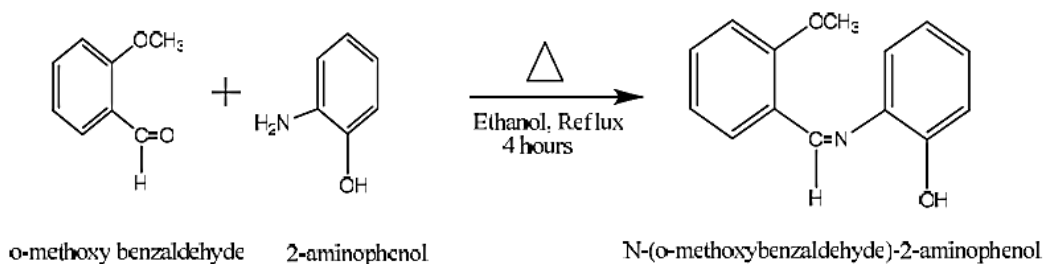
في عام (2017) تم من قبل الباحث Mustafa وفريقه اصطناع مرتبطين هيدرازونيتين L_2, L_1 مشتقتين من ibuprofenyl hydrazide وبنزaldehid وساليسيليك الدهيد، ومعقداتهما مع الكوبالت والزنك والنيكل والكاديوم والكالسيوم، وبينت دراسة نتائج التحاليل الطيفية IR, NMR, UV-Vis للمعقدات المحضرة أن المرتبطة الأولى L_1 تسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن لاحتوائها على ذرتين O,N مانحتين للإلكترونات، والمرتبطة الثانية L_2 كانت ثلاثية السن لاحتوائها على ثلاث ذرات مانحة للإلكترونات O,N,O. (15)



الشكل (b-1-4-2-I): المرتبطة L_1 و المرتبطة L_2

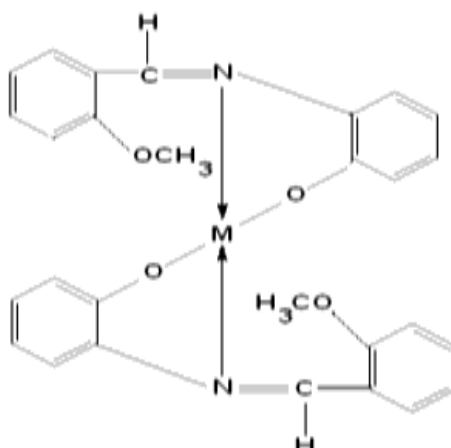
I-2-4-2- أهمية أسس شيف غير المشتقة من الهيدرازونات ومعقداتها

إن تنوع أسس شيف التي تتميز بوجود زمرة الأزوميثين (CH=N) (الحاوية على زوج الكتروني حر) مرتبطة بمتبادلات قريبة منها جعلت من هذه المركبات ذات أهمية من حيث تصنيعها ودراساتها، فهي تظهر خصائص متميزة ومتنوعة وفوائد متعددة تستخدم في شتى أنواع المجالات ، فالنوع الثاني من هذه الأسس هو أسس شيف ثنائية السن كمركب (NOMBAP) والمحضر من تفاعل 2-amino phenol مع O-methoxy benzaldehyde وفق التفاعل التالي:



الشكل (a-2-4-2-I): اصطناع N-(O-methoxybenzaldehyde)2-aminophenol

وتظهر هذه الأسس خصائص وفوائد فريدة ومتنوعة تستخدم في العديد من التطبيقات⁽¹⁶⁾. ولهذا فإن أسس شيف الحاوية على زمر مانحة للإلكترونات حرة تدخل في العديد من المجالات الطبية، الدوائية، البيئية، الصناعية، كما درست معقدات أسس شيف مع بعض أملاح المعادن الانتقالية، وذلك لقلة الدراسات والبحوث على مثل هذا النوع من المرتبطات ولأهميتها الكبيرة في مجالات الطب والدواء والصناعة، فالمركب العضوي يمكن أن يكون ألكيل أو أريل أو ألكن أو ألكينيل والعنصر المعدني يمكن أن يكون معدن من معادن الجدول الدوري، أو أيون معدن إنتقالي، ويعتبر أساس شيف كمركب عضوي حاوي على زوج الكتروني حر في ذرة الآزوت لزمرة الآزوميثين (-CH=N-) في أسس شيف متعددة الأسنان، فيوجد بالإضافة لزمرة آزوميثين متبادلات تحوي ذرات حاملة لأزواج الكترونية حرة وقادرة على تقديمه للمعدن المتساند، حيث شكلت المرتبطة العضوية (NOMBAP) معقدات رباعيات وجوه مع النحاس (II) والحديد (II) كما هو موضح في الشكل (b-2-4-2-I):



الشكل (b-2-4-2-I): الصيغة التركيبية المقترحة لمعقدات المرتبطة العضوية (NOMBAP)

و نظراً لكون البحث يتناول لأول مرة اصطناع مرتبطات ثنائي فنيل إيليدين هيدرازيد التي تحتوي على عدة زمر غنية بالإلكترونات مثل $C=N$ و $C=O$ و $NH-NH_2$ ، لابد من التمهيد بفكرة مناسبة عن مواد الانطلاق.

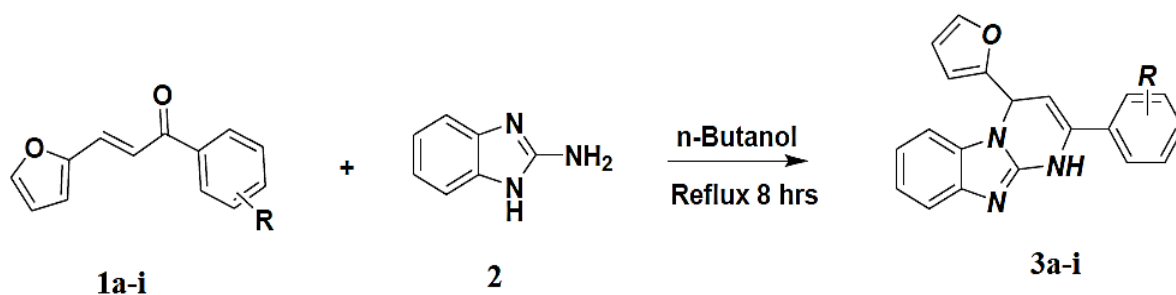
I-2-5- الشالكونات

الشالكونات هي واحدة من أهم المجموعات التي تنتمي إليها المركبات الطبيعية حيث أنها تتخلق حيوياً في بعض النباتات، ويمكن تعريف الشالكون بأنه كيتون أروماتي (اينون) و لمركباته أهمية كبيرة جداً في مجال الكيمياء الدوائية لتعدد مجالات استخدامها العلاجية مثل علاج مرض السكر والأورام وضغط الدم المرتفع و حماية القلب من تكون الجلطات الدموية وعلاج التوتر والاكتئاب و كمضادات للميكروبات و الالتهابات والطفيليات، والهستامين والأكسدة وفي علاج مرض السمنة والالتهاب الرئوي والتهاب المفاصل وكمنومات و مضادات للستيرويدات، كما أن لها فاعلية كبيرة في مقاومة السموم إلى جانب استخدامها في صناعة العديد من مستحضرات التجميل ، و استخدمت الشالكونات أيضاً في الطب التقليدي لعلاج الالتهابات المضادة للبكتيريا، وأبدت العديد من الأنشطة البيولوجية المختلفة كتنشيط نمو الخلايا السرطانية (17) .

و يعتبر مركب البنزليدين أسيتوفينون هو بداية سلسلة الشالكونات، كما يعتبر تفاعل تكاثف "كلايزن - شميث" من أهم التفاعلات و أكثرها شيوعاً في تخليق الشالكونات، والتي تستخدم بدورها كمواد بادئة في تحضير نماذج متعددة من المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل مشتقات الفورفورال والثيازين ذات الأهمية البيولوجية الواسعة.

وقد تم اصطناع من قبل الباحث Ravi وفريقه نماذج جديدة من مركبات الشالكون التي تحتوي في تركيبها نواة الكينولين أو نواة الفيروسين، ووجد لبعضها نشاط واعد في تنشيط نمو خلايا سرطان الكبد و خلايا سرطان الثدي التي تصيب الانسان.

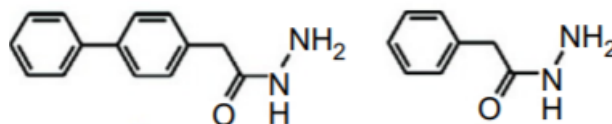
كما يمثل المركب (3a-i) مشتقاً من مشتقات شالكون فورفورالي مع البنزوايميدازول الذي يبدي خواصاً مضادة للميكروبات وقد تم اصطناعه عام (2008) وفق الشكل (a-5-2-I) (18)



الشكل (a-5-2-I): اصطناع بعض مشتقات الشالكون

6-2-I- الهيدرازيدات

تشتق الهيدرازيدات من الهيدرازينات ، وذلك باستبدال بإحدى ذرتي الهيدروحين من إحدى زمرتي الأمين بمجموعة كربونيل (C=O)، على سبيل المثال درس الباحث Wooding و Zacharias في عام (2017) بيريديل أسيل هيدرازيد، وحمض الماليك هيدرازيد⁽¹⁹⁾



وتُستخدم الهيدرازيدات لتحديد اختلافات البروتين السكري في سرطان الخلايا الكبد والرئة والثدي والبروستات⁽²⁰⁾، كما لها تطبيقات بيولوجية ودوائية وصناعية، إضافة إلى فعاليتها المضادة للبكتيريا والفطريات والفيروسات⁽²¹⁾، وتستخدم أيضاً كمضادات اختلاج وأكسدة، و للملاريا ومنظمة لعمل لهرمونات، ولمعالجة خلل وظائف الصفائح الدموية⁽²²⁾.

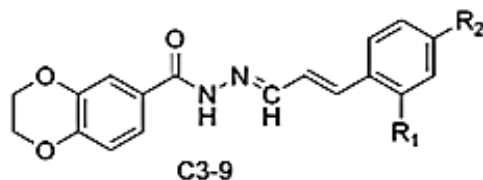
تمكن الباحث Rayan من تصنيع مالونو هيدرازيد بتفاعل مؤلف من عدة مراحل، بدايةً تفاعل حمض المالونيك مع حمض الكبريت المركز لتصنيع ثنائي إيتيل مالونات، الذي تم مفاعله مع زيادة من الهيدرازين المائي (80%)، بينما تضمنت الخطوة الثالثة تحويل المالونو هيدرازيد الى بنز ايليدين مالونو هيدرازيد، وذلك بالتفاعل مع حمض المالنيك في الايتانول المطلق⁽²³⁾

7-2-I- مركبات الفينيل ايليدين ومعداتها

تتمتع مركبات فينيل ايليدين بأهمية بيولوجية كبيرة، كخافضات للحرارة و للضغط، ومضادات للخلايا السرطانية، ومثبطات اختلاج عصبي، ومانع لتخثر الدم، ومخدر، ومضاد لإدرار البول وللجراثيم والفيروسات والفطورحيث أظهرت مركبات فينيل ايليدين فعالية دوائية كبيرة اتجاه العديد من الحالات المرضية مثل المركب:

N'-(3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(4-fluorophenyl)allylidene)-2- phenoxybenzohydrazide الذي أعطى فعالية ضد نوبات الصرع الكهربائية القصوى لدى ذكور الفئران مقارنة مع العقار القياسي phenytoin المضاد للصرع⁽²⁴⁾

و في عام 2014 نُشرت دراسة للباحث Song وفريقه، تم فيها تصنيع المركب C₃₋₉ ومشتقاته وتقييمها كمضادات للبكتيريا (E-Coli، P. الزنجارية، S. الذهبية و B. الرقيقة)، وأثبتت الدراسة أن لهذه المشتقات فعالية قوية ضد ميكروبات واسعة الطيف (25).

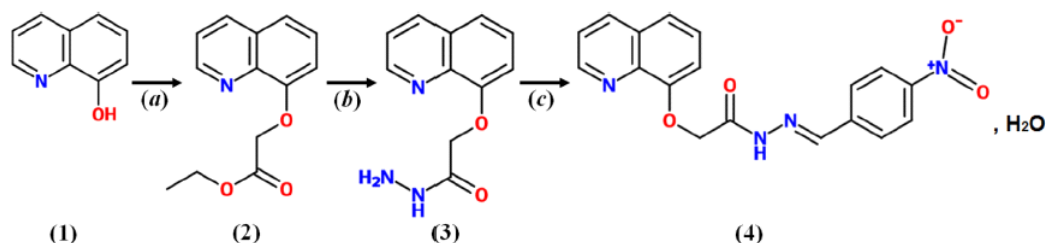


المركب C₃₋₉

وفي عام 2020 تمكن الباحث Ahmad وفريقه (26) من تصنيع المركب:

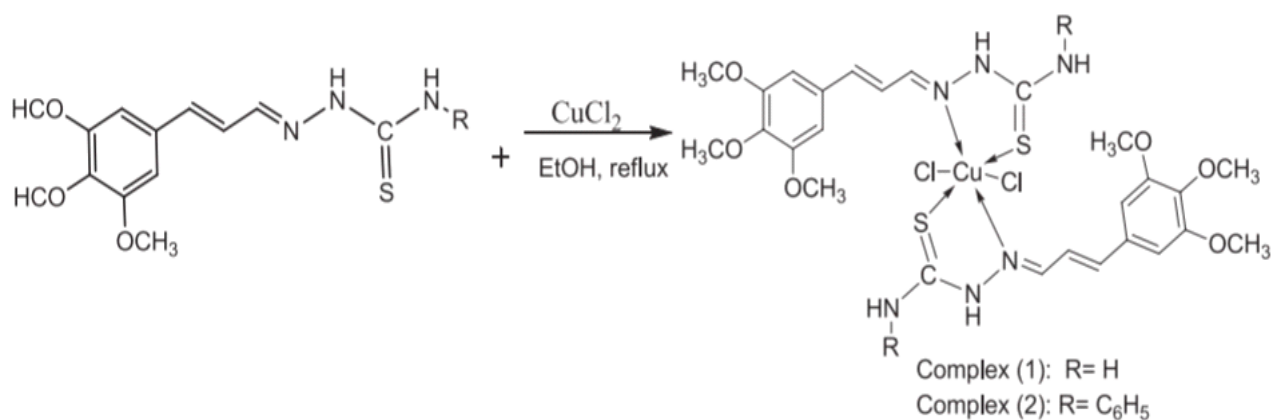
E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate

وفق المعادلة التالية :

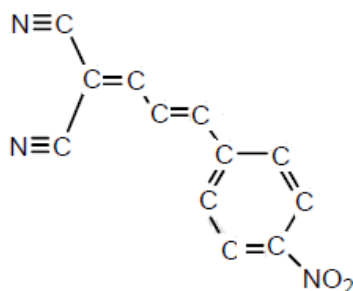


وتم الحصول عليه بمردود 75 % ودرجة انصهار 211°C حيث استمر التفاعل 12 ساعة متواصلة ونقي بإعادة البلورة بالايثانول، وحددت هويته باستخدام مطيافيات الأشعة تحت الحمراء والطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني

في عام 2019 صنع من قبل الباحث Reddy وفريقه معقدين مشوهين للنحاس ثماني الوجوه بدءاً من مرتبطة مشتقة من فينيل ايليدين وفق المعادلة:



واستخدمت طرائق التحليل الطيفي لتحديد البنى الهيكلية للمعقدات، وظهرت المرتبطات ببنى بلورية بينما المعقدات كان لها بنى شبه بلورية، حقق المعقد الأول كبح جيد للخلايا السرطانية أفضل بكثير من المعقد الثاني، كما بين المعقدين نتائج فعالية بيولوجية ممتازة بعد مقارنتهما مع فعالية مادة مرجعية دوائية streptomycin، وأيضاً شغل المعقدين مواقع نشطة لمستقبلات هرمون الاستروجين البشري⁽²⁷⁾. وتوصل الباحث Andreia، وفريقه في عام 2013 الى تصنيع المرتبطة (L₃) الثنائية السن (E)-2-(3-(4-nitrophenyl)allylidene)malononitrile



المرتبطة (L₃)

ومن ثم تعقيدها مع أيونات الحديد والروتينيوم الثنائي في جو من الآزوت الخامل، وباستخدام مذيب دي كلورو الميثان لمدة 6 ساعات وفي درجة حرارة الغرفة، وتم الحصول على معقدات ذات لون أزرق داكن، وحددت بنيتها باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء، وUv/Vis باستخدام ثلاث مذيبات مختلفة (ثنائي ميثيل سلفوكسيد والأسيتون وثنائي كلور الميثان) وبنفس التركيز، حيث أعطت نتائج التحليل قيم متباينة للأطوال الموجية تبعاً لنوع المذيب المستخدم⁽²⁸⁾.

ومن أهم تطبيقات المعقدات العضوية المعدنية استخدامها كحفازات، وكان الباحث Barbas أول من أجرى أول تفاعل عضوي حفزي في عام 2001، حيث تم الحصول على معقدات بمراديد تتراوح (24% ، 65%)⁽²⁹⁾.

ونظراً لقلة الدراسات حول تفاعل الإضافة لكل من الألدهيدات والكيثونات الى مالونات الكيل ايليدين نتيجة للحصول عليها بكميات قليلة، لجأ الباحث Ryan وزملاؤه في عام 2012 الى تصنيع حفازات حموض لويس ثنائية الوظيفة بمرودود 99% وبانتقائية عالية وذلك بتفاعل الإضافة غير المتناظر للكيثون الى مالونات الكيل و أليل ايليدين، حيث أن الطبيعة ثنائية الوظيفة للحفازات عززت الانتقائية الفراغية للتفاعل، ونشط مالونات الكيل ايليدين بتفاعله مع معدن حمض لويس⁽³⁰⁾.

أوجد الباحث Jan Vesely في دراسته المنشورة عام 2008 طريقة تجارية سهلة لاصطناع حفازات نوعية بمراديد عالية (99%) من خلال اضافة الألدهيد الى الكيل مالونات⁽³¹⁾

I-2-8-2- تكنولوجيا النانو

علم النانو: هو العلم الذي يتعامل مع المادة وأشياء أخرى والنظم التي أحد أبعادها بين (1-100) نانومتر كون أغلب التحسينات في الخصائص تحدث على مستوى هذه الأبعاد والتحكم بها على المستوى الذري أو الجزيئي

المواد النانوية: هي المواد التي تكون أحد أبعادها المتعامدة أو جميعها من مرتبة النانو أو قد لا تكون أبداً أبعادها نانوية، ولكن تحتوي على سطحها مسامات بحجمها النانوية، ويمكن لهذه المواد أن تكون مجموعات (عضوية) كالجسيمات الليبيدية ⁽³²⁾ ، والجسيمات النانوية البوليميرية أو (غير عضوية) وأكثرها شيوعاً الجسيمات النانوية الفضية وأكسيد الزنك النانوي.

I-2-8-2-1- خصائص المواد النانوية

تتغير جميع خصائص المواد في الحجم النانوي بما فيها اللون والخصائص الكيميائية بسبب استجابة جسيماتها الدقيقة للضوء والإجهاد الميكانيكي ويعود هذا التغير الى سببين الزيادة النسبية السطحية، والتأثير الكمي ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾ .

ومن أهم الخصائص المميزة للمواد النانوية:

ترتفع درجة صلادة المواد الفلزية وسبائكها وتزيد مقاومتها على المستوى النانوي ⁽³⁵⁾ .

A. الخصائص الكيميائية :

تمتلك نشاط كيميائي كبير بسبب الزيادة في مساحة السطح بالنسبة للحجم، ووجود عدد كبير من الذرات على الأسطح الخارجية للمواد ومن أهم تطبيقاتها استخدامها في تحويل الغازات السامة الى غازات غير سامة.

B. الخصائص الحرارية:

تتناقص قيم انصهار المادة مع تناقص مقاييس جسيماتها وهذا يعود الى الزيادة السريعة في انتشار الحرارة على أسطحها الخارجية واختلاف مواضع وترتيب ذرات الفلز عما كان عليه **D.** الخصائص البيولوجية:

هذه المواد لديها القدرة على النفاذ واختراق الموانع البيولوجية التي تعيق وصول الأدوية والعقاقير العلاجية للجزء المصاب مثل أغشية المخ ⁽³⁶⁾

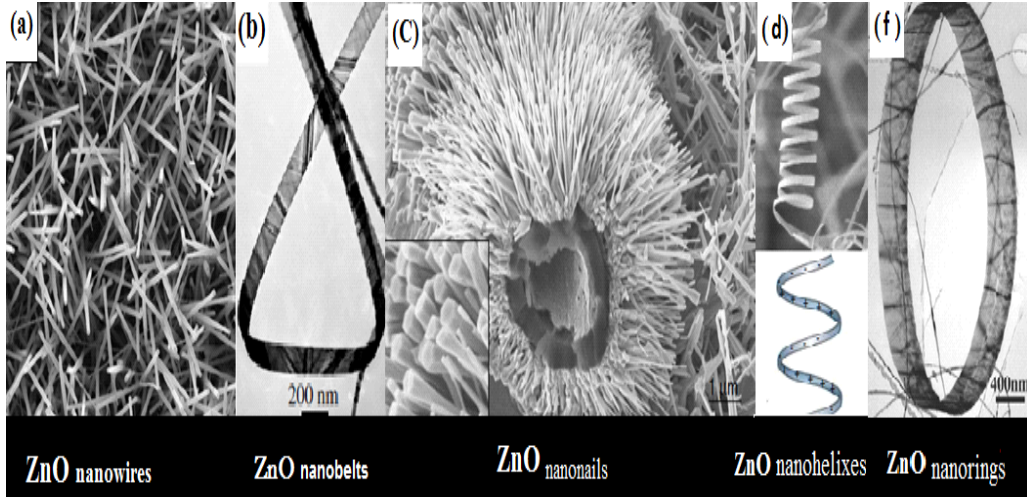
I-2-8-2-2- جسيمات الفضة النانوية Ag Nps

تعد من أكثر أنواع الجسيمات النانوية المعروفة ذات تطبيقات متعددة وتكلفة أقل، فضلاً عن امتلاكها فعالية مضادة لمدى واسع من البكتيريا الممرضة المقاومة للمضادات الحيوية، حيث أصبحت بعض المضادات الحيوية عديم الفائدة في علاج الأمراض فأصبح من الضروري إيجاد طرق علاجية بديلة لإنتاج مواد فعالة ذات فائدة صحية وبدون اثار جانبية وغير مكلفة اقتصادياً وكانت جسيمات الفضة النانوية من

الحلول البديلة حيث لا يستطيع الكائن المجهرى أن يطوّر مقاومته تجاهها بسهولة، لأنها تقوم بتنشيط تضاعف DNA و تحدث ضرر في الغشاء البلازمي للبكتريا فتفقد الخلية المحتويات السيتوبلاسمية (37).

I-2-8-3- خصائص جسيمات أكسيد الزنك النانوي Zn Nps

(انظر الشكل (I-2-5)) (38).



الشكل (I-2-5): أنواع مختلفة من الهياكل البنيوية لأكسيد الزنك النانوي

كما أن خصائص الانبعاث الضوئية لجسيمات ZnO النانوية تتعلق بطريقة التصنيع فمثلا عند التصنيع بطريقة Organometallic في درجة حرارة الغرفة، ينبعث اللون الأصفر أو الأزرق أو الأبيض (39)، كما أن جسيمات أكسيد الزنك النانوية هي أشباه موصلات، لديها مقاومة أكبر بفضل الحجم المتناهي في الصغر من البلورات النانوية (40).

I-2-8-4- مثبطات التآكل

التآكل: هو التدهور بخصائص المواد الأساسية نتيجة تفاعل كيميائي أو الكهروكيميائي مع بيئتها مما يطلق عليها وسط التآكل وليس كنتيجة لعملية ميكانيكية مثل الاحتكاك .

ويعرف التآكل حسب مفهوم هندسة التآكل على أنه تفاعل المواد الإنشائية الهندسية مع الوسط المحيط بها، والذي يؤدي إلى الضرر والتخريب في خصائص هذه المواد (41).

مثبطات الترسيب: وهي مثبطات 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.

مثبطات مختلطة: تخفض تيار التآكل بالتأثير على كلا التفاعلين الكاثودي والأنودي (استقطاب أنودي واستقطاب كاثودي). ومن أمثلتها مثبطات الامتزاز التي تمثل المجموعة الأكبر من مثبطات التآكل. غالباً ما تكون هذه المثبطات مواد عضوية تمتز على سطح المعدن وتؤدي فعلاً مزدوجاً، فتجعل كلا النوعين من التفاعلات (الأنودية و الكاثودية) أقل فعالية.

يستخدم هذا النوع كثيراً في محاليل تنظيف سطوح المعادن، وفي مجال صناعة النفط والغاز. وتستخدم عادةً بتركيزات 0.01 – 0.1 % (42) (43).

إن التنشيط باستخدام المركبات الحاوية على الآزوت يعزى بشكل أساسي إلى امتزاز هذه المركبات على سطح المعدن، وكلما كان الامتزاز أكبر (بسبب قوة الامتزاز وكمية المثبطات الممتزة على سطح المعدن) كلما كان التنشيط أكبر. بالإضافة إلى طبيعة المثبط، يعتمد مدى تنشيط التآكل على الحجم الجزيئي، وشروط السطح، وطريقة امتزاز المثبط.

I-4-8-2-1- العوامل المؤثرة على امتزاز مثبط التآكل على سطح المعدن (44): (1) الشحنة السطحية للمعدن:

يُعزى الامتزاز إلى قوى الجذب الكهربائي الساكن بين شحنات الأيونات أو ثنائيات القطب في المواد الممتزة من جهة، والشحنة الكهربائية على سطح المعدن عند السطح الفاصل (معدن - محلول كهربائي) من جهة أخرى، وعندما يصبح كمن سطح المعدن أكثر إيجابية يصبح امتزاز الأنيونات على السطح مفضلاً، أما الكمن الأكثر سلبية فيعزز امتزاز الكاتيونات على السطح المعدني.

(2) بنية المثبط ومجموعة الوظيفية الأساسية:

يمكن أن ترتبط المثبطات بسطح المعدن عن طريق انتقال الإلكترونات إلى المعدن لتشكيل نوع محدد من الارتباط، تتعزز هذه العملية بوجود مدارات الكترونية فارغة ذات طاقة منخفضة كما هو الحال في المعادن الانتقالية. وكذلك، تتعزز عملية انتقال الإلكترونات من المكونات الممتزة إلى سطح المعدن بوجود الكترونات ضعيفة الارتباط نسبياً في بنية هذه المواد الممتزة، كما في المواد العضوية التي تحتوي على زوج الكتروني وحيد أو مجموعة من الإلكترونات المصاحبة للروابط المتعددة (لا سيما الثلاثية) أو الحلقات العطرية. كلما ازدادت الكثافة الالكترونية على المجموعة الوظيفية تزداد فعالية التنشيط وهذا يتوافق مع زيادة قوة الارتباط المتعلقة بانتقال أسهل للإلكترونات، وبالتالي امتزاز أكبر للمثبط.

II- الفصل الثاني

أهمية البحث وأهدافه

The Importance of Research and Its Aims

اصطناع معقدات معدنية ذات أهمية بيولوجية وطبية، كخافضات للحرارة و للضغط، ومضادات للخلايا السرطانية و للجراثيم والفيروسات والفطور، ومثبطات اختلاج عصبي، ومانع لتخثر الدم نظراً لأهمية مرتبطات فينيل إيليدين في الكيمياء التساندية، حيث تستخدم في العديد من المجالات، إذ أن بعض المعقدات المشتقة من مرتبطات فينيل إيليدين تبدي أهمية بالغة في العديد من المجالات كصناعة الأصبغة والحفازات، وكمواد محسنة لخصائص البوليميرات، وفي كبح الأورام الخبيثة وكمضادات للفطور والبكتريا، ومثبطات اختلاج عصبي، ومانع لتخثر الدم وتبين من الدراسات المرجعية أنه هناك قلة في الأبحاث حول اصطناع هذا النوع من المرتبطات العضوية، 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، ويهدف البحث إلى تحقيق مايلي:

(1) اصطناع مرتبطات جديدة مشتقة من الفينيل إيليدين هيدرازيد ولأول مرة:

1. المرتبطة (Furanyl- (4-nitrophenyl) allylidene) malonohydrazide (FNMH)

(فورانيل 4-نترو فينيل إيليدين مالونو هيدرازيد)

2. المرتبطة (1,3-diphenylallylidene) malonohydrazide N'-(DPAM)

(دي فينيل إيليدين مالونو هيدرازيد)

3. المرتبطة N'-((1E,2Z)-3-(furan-2-yl)-1-(4-nitrophenyl)allylidene)acetohydrazide

(FNA) (فورانيل 4-نترو فينيل إيليدين أسيتو هيدرازيد)

(2) اصطناع معقدات جديدة أحادية النوى وثنائية النوى من خلال تفاعل المرتبطات السابقة مع

المعادن (Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III)).

(3) اصطناع معقدات جديدة نانوية لنوى من خلال تفاعل المرتبطة (DPAM) مع نترات الفضة.

4) اصطناع مركبات جديدة من خلال تحميل المرتبطة (DPAM) على أكسيد الزنك النانوي

والميكروني.

5) دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمرتبطات والمعقدات المحضرة وإثبات هويتها بوساطة التقانات التالية:

FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, XRD, UV-Vis

إضافة للمجهر الالكتروني و جهاز المسح التفاضلي الحراري تقنية DSC، التي يتم من خلالها التعرف على سلوك مثل هذه الجزيئات كيميائياً وفيزيائياً وبنوياً.

6) إجراء الدراسات التطبيقية لبعض النواتج كالفعالية الحيوية كمضادات للبكتريا والفطور، كمثبطات لتآكل سطح الفولاذ الكربوني في وسط من ماء البحر (30 g/l من NaCl).

III-الفصل الثالث

الجزء الثاني
الجزء الأول

EXPERIMENTAL SECTION

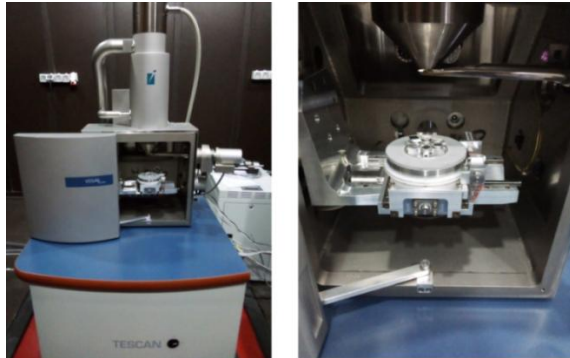
III-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية-هيئة الطاقة الذرية-دمشق- سوريا.
- جهاز طيف تحت الأحمر IR نموذج (FT-IR-410) من شركة Jasco اليابانية- قسم الكيمياء - جامعة البعث - سوريا.
- جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية(UV-Vis) من شركة Jascow Spectrophotometer- مركز التقانة الحيوية- جامعة البعث - سوريا .
- جهاز الناقلية الكهربائية - قسم الكيمياء - جامعة البعث- سوريا.
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal- قسم الكيمياء - جامعة البعث - سوريا.
- جهاز قياس طيف الامتصاص الذري - مركز البحوث الزراعية- حمص-سوريا.



الشكل (III-1-a) : جهاز الامتصاص الذري في مركز البحوث الزراعية - حمص

- المجهر الالكتروني - هيئة الطاقة الذرية-دمشق- سوريا الموضح بالشكل التالي:



الشكل (III-1-b) : المجهر الالكتروني

- جهاز المسح المسعري التفاضلي (DSC) Differential scanning calorimetry من النوع SHIMADZU DSC-60 في جامعة البعث -كلية الهندسة المدنية - مخبر الهندسة البيئية



الشكل (c-1-III) : الماسح المسعري التفاضلي (DSC)

- جهاز انعراج الأشعة السينية X-Ray powder Diffractometer (XRD) من النوع Philips-PW-1840
 - سخانة كهربائية مزودة بمحرك مغناطيسي مع حساس حراري مركب عليها جهاز تقطير مرتد وحجلة ثنائية الفتحة.
 - ميزان تحليلي بدقة 0.1mgr، إضافة إلى زجاجيات متنوعة.
 - مبخر دوار نموذج 4.91 من شركة Normschiff الألمانية.
- III-2- المواد الكيميائية المستخدمة:**

- هيدرازين مونو هيدرات 80% ، حمض الآزوت المركز 65%.
- هيدروكسيد البوتاسيوم 85%
- هيدروكسيد الصوديوم
- 4-نترو أسيتو فينون
- كلوريد الزنك (II) اللامائي $ZnCl_2$ Zinc Chloride Anhydrous .
- كلوريد الحديد (III) اللامائي $FeCl_3$ Iron chloride Anhydrous .
- كلوريد النيكل (II) اللامائي $NiCl_2$ Nickel Chloride Anhydrous من شركة SCP.
- كلوريد النحاس (II) اللامائي $CuCl_2$ Copper Chloride Anhy `drous .
- كلوريد الكوبالت (II) اللامائي $CoCl_2$ Cobalt chloride Anhydrous .

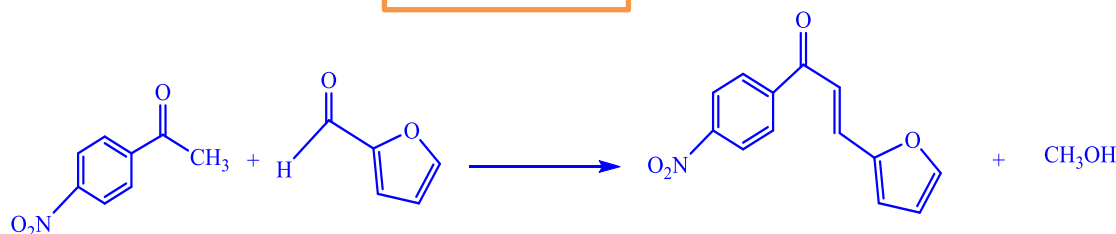
- استر متيل مالونات المحضر مخبرياً بنقاوة عالية في مخبر الكيمياء العضوية كلية العلوم قسم الكيمياء جامعة حلب .
- نظامي الهكسان (CARLO ERBA) .
- خلات الإيثيل (ethyl acetate) من إنتاج شركة (SURE CHEM PRODUCTS LTD)
- الإيثانول المطلق (Ethanol Absolute)، الإيثير الإيثيلي
- دي ميثيل سلفوكسيد DMSO من إنتاج شركة (SIGMA - ALDRICH) . ميثانول مطلق (Methanol Absolute)
- نترات الفضة 99% AgNO₃
- ماء مقطر .
- ألواح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم والزجاج مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ من شركة MERCK قياس 20 X 20cm
- ZnO طول حجم البلورة ضمن الشبكة البلورية (52nm) .
- كانت جميع المواد المستخدمة من النوع النقي من شركة MERCK، وتم معالجة الإيثانول والميثانول للحصول عليهما بشكل نقي جداً (مطلق).

III-3- اصطناع المرتبطة [Furanyl-(4-nitrophenyl)allylidene)malonohydrazide] (FNMH):

تم تحضير المرتبطة [Furanyl-(4-nitrophenyl)allylidene)malonohydrazide] على ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى: اصطناع فورانيل، 4- نترو فنييل بروين-أون (الشالكون):

يوضع في دورق مخروطي في حمام مائي بدرجة حرارة الغرفة 20°C محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.08mol، 3.2g) و 25ml ماء مقطر ، و 8ml إيثانول مع التحريك بمحرك مغناطيسي، ثم يضاف (0.05mol، 6g) 4- نترو الأسيتوفينون ، و (0.05mol، 5.3g) الفورفورال، مع التحريك لمدة ثلاث ساعات عند درجة الحرارة السابقة ثم يترك مزيج التفاعل لعدة أيام حيث يجمع الناتج (3) بالترشيح وينقى بإعادة البلورة بالإيثانول. درجة الانصهار 145 °C



المرحلة الثانية: اصطناع مالونو هيدرازيد:

يضاف إلى دورق كروي موصول إلى مبرد عكوس (66g, 0.5mole) أستر ميثيل مالونات و (50ml) ميثانول، و (60ml, 1mole) هيدرازين مائي (80%, d= 1.154 g/ml) المذاب في

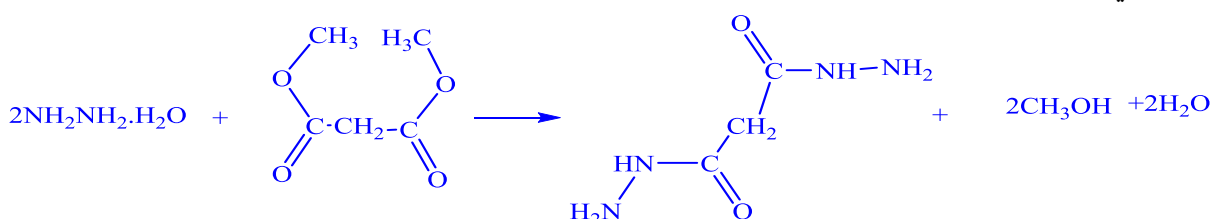
(25ml) ميثانول تدريجياً على شكل قطرات مع التحريك المستمر عند درجة حرارة الغرفة، ثم يجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل في حمام مائي ولمدة (2-3) ساعة. يُختزل حجم المزيج الناتج بالتبخير ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات بيضاء اللون الشكل (a-3-III) .



الشكل (a-3-III): مالونو هيدرازيد المحضر مخبرياً

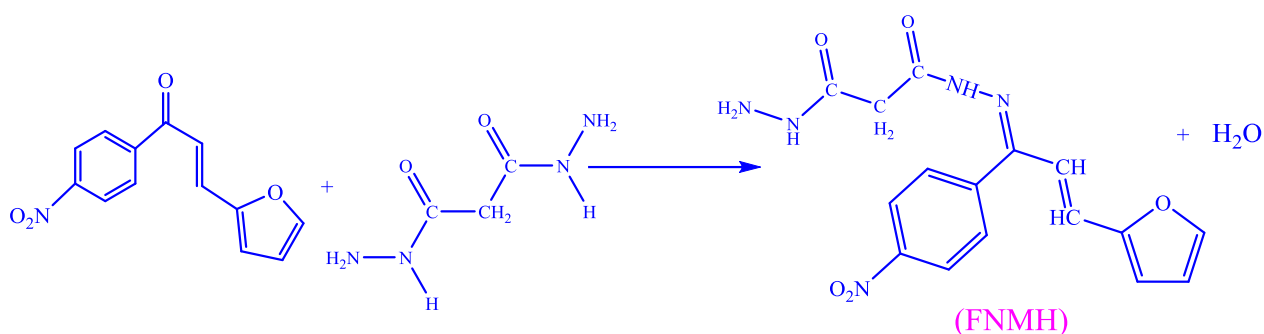
تُرشَّح البلورات الناتجة ثم تغسل بالميتانول البارد والبتروليوم اثير (40-60°C) مرات عدة، و تجفف بدرجة حرارة الغرفة، وتُنقى بإعادة البلورة بالميتانول، فتم الحصول على بلورات درجة انصهارها $m.p=157-158^{\circ}\text{C}$.

وفيما يلي معادلة تحضير مالونو هيدرازيد:

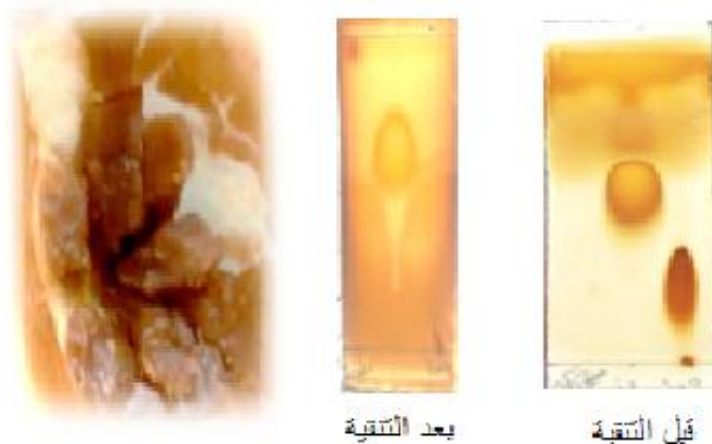


المرحلة الثالثة: تفاعل مالونو هيدرازيد مع فورانيل مع 4- نيترو فنيل بروبن -أون:

يوضع في حوزلة كروية ثنائية الفتحة موصولة الى مبرد عكوس (1mmol) من فورانيل، 4- نيترو فنيل بروبن -أون، حيث يُذاب بـ (10ml) ميتانول مع عدة نقاط DMSO، وثلاث نقاط من حمض الخل الثلجي كحفاز، مع تحريك و تسخين خفيف لمدة ساعة للحصول على مزيج متجانس، ثم يضاف (1mmol) مالونو هيدرازيد (بعد إذابته بـ 10ml ميتانول مع عدة نقاط من DMSO ويسخن حتى الدرجة 70 °C حتى الانحلال التام مع التحريك المستمر)، ببطء قطرة - قطرة عبر الفوهة الجانبية إلى مزيج التفاعل مع التحريك، و يجري غليان مرتد (Reflux) لمدة 22 ساعة متواصلة عند درجة الحرارة نفسها، و تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC، فتشكل راسب تم فصله بالترشيح، ونقي بإعادة البلورة باستخدام الإيثانول الساخن وقطرة من الماء المقطر، فتمَّ الحصول على راسب بني محمر ودرجة انصهاره $m.p=194-195^{\circ}\text{C}$.



كما تمَّ التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة FNMH باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ومقارنتها مع مالونو هيدرازيد والشالكون (فورانيل، 4-نترو فنييل أليدين)، باستخدام طور جرف ثنائي كلورو الإيثان : ميثانول (30:70) ، حيث أظهرت المرتبطة المحضرة بقعة واحدة . (انظر الشكل (b-3-III)).



الشكل (b-3-III) : بلورات وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة FNMH

ويوضح الجدول (3-III) التالي ذوبانية المواد المحضرة في بعض المذيبات العضوية:
الجدول (3-III): مقارنة ذوبانية المواد الأولية مع المرتبطة FNMH في بعض المذيبات العضوية

المادة	EtOH		MeOH		Toluen		n_Hexan		1,4-Dioxane	THF	DMSO
	Cold	Hot	Cold	Hot	Cold	Hot	Cold	Hot			
Chalcone فورانيل، 4-نترو فنييل بروبين-أون	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Malonohydrazide	-	+	-	+	+	+	-	+			
FNMH	-	+	-	+	-	-	-	-			

(+) يذوب و (-) لا يذوب

4-III- اصطناع معقدات المرتبطة (FNMH) :

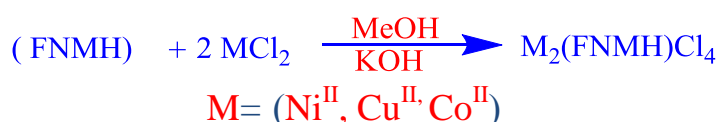
صُنعت معقدات للمرتبطة (FNMH) من خلال تفاعلها مع أملاح كلوريدات المعادن $(\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}})$ ، ودرست شروط اصطناعها المثلى؛ فتبين أنها تتم وفق نسبتي ارتباط (1:2) (معدن : مرتبطة) عندما $\text{M}:\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ ، ونسبة (1:2) (مرتبطة: معدن) عندما $\text{M}:\text{Fe}^{\text{III}}$

III-4-1- اصطناع معقدات المرتبطة (FNMH) - [M₂ (FNMH) Cl₄]:

(1) يُضاف إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (100ml) متصل بمبرد عكوس و قمع تنقيط (0.5mmole) من المرتبطة (FNMH) مذابة بـ 15ml ميثانول وعدة نقاط من DMSO، ويسخن مزيج التفاعل حتى الغليان (Reflux) مع التحريك المستمر والمنظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق.

(2) يُذاب (1mmole) من كلوريدات المعادن (Ni^(II), Cu^(II), Co^(II)) اللامائية 95% في 7ml ميثانول، ثم يضاف تدريجياً على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل بالتناوب مع التنقيط ببطء (4 قطرات) من محلول KOH (80%)، و يجرى غليان مرتد (Reflux) للمزيج مع التحريك المستمر لمدة (12) ساعة عند الدرجة 70° C.

(3) يُبرّد مزيج التفاعل السابق إلى درجة حرارة الغرفة، حيث تشكل رواسب مختلفة الألوان، تُفصل بالترشيح وذلك باستخدام مُفرّغ هوائي (Vacuum pump)، وتُغسل أولاً بالماء الساخن لإزالة DMSO، و بعدّة قطرات من الإيثانول للتخلّص من فائض KOH، ثمّ بثنائي اثيل اثير للتجفيف. ويمكن التعبير عن التفاعل العام السابق بالمعادلة الآتية:



حيث تمّ الارتباط بنسبة (2:1) مرتبطة : معدن للمعقدات السابقة.

III-4-2- اصطناع معقد الحديد [Fe(FNMH)₂Cl₂]Cl :

(1) يُوضع في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (100ml) مزود بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس و قمع تنقيط (2mmole, 0.714 g) من (FNMH) المرتبطة موجودة في 15ml من الميثانول وعدة نقاط من DMSO مع التسخين و التحريك المستمر والمنظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق.

(2) يُذاب (1mmole, 0.162 g) من كلوريد الحديد (III) اللامائي 95 % في 5ml ميثانول ، و يضاف تدريجياً على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل بالتناوب مع التنقيط ببطء (4 قطرات) محلول البوتاس الكحولي (80%) ، ثم يجرى غليان مرتد (Reflux) مع التحريك المستمر لمدة (12) ساعة عند الدرجة 70 ° C.

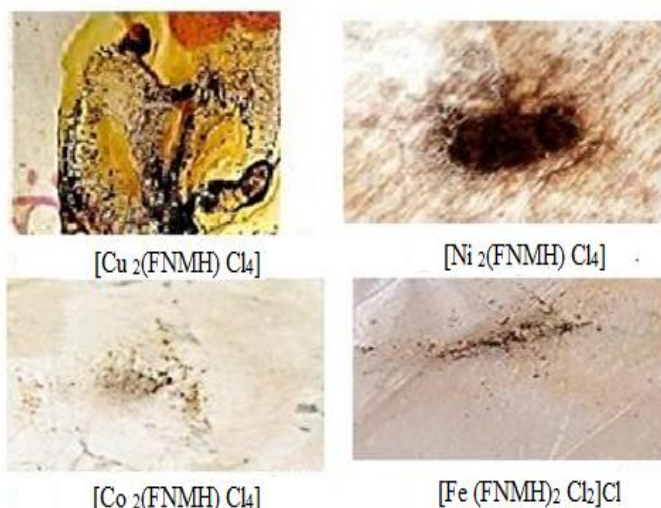
(3) يُبرّد المزيج الناتج إلى درجة حرارة الغرفة، فتشكّل راسب (بنّي محمر) يُفصل بالترشيح باستخدام مفرغ هوائي (Vacuum pump)، و ينقى بنفس الطريقة التي اتبعت في تنقية المعقدات السابقة .

يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:



حيث تم الارتباط بنسبة (1:2) مرتبطة: معدن.

ويبين الشكل (2-4-III) التآلي رواسب المعقدات المحضرة:



الشكل (2-4-III) : رواسب المعقدات المحضرة باستخدام المرتبطة (FNMH)

ويبين الجدول (2-4-III) بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة المصنعة ومعقداتها.

الجدول (2-4-III): الخصائص الفيزيائية للمرتبطة FNMH ومعقداتها المعدنية

المركبات	الكتلة المولية M(g/mol)	المردود %	اللون	درجة الانصهار °C	الانحلالية			
					EtOH	MeOH	Toluene	DMSO
FNMH	357.33	70%	بني محمر	194-195	+ تسخين	+ تسخين	X	+
[Cu₂(FNMH)Cl₄]	626.24	53%	اخضر مصفر	300 Deco	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
[Ni₂(FNMH)Cl₄]	616.53	50%	بني	300 Deco	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
[Co₂(FNMH)Cl₄]	617.008	60%	اخضر مزرق	300 Deco	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
[Fe (FNMH)₂ Cl₂]Cl	876.86	66%	بني محمر	300 Deco	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+

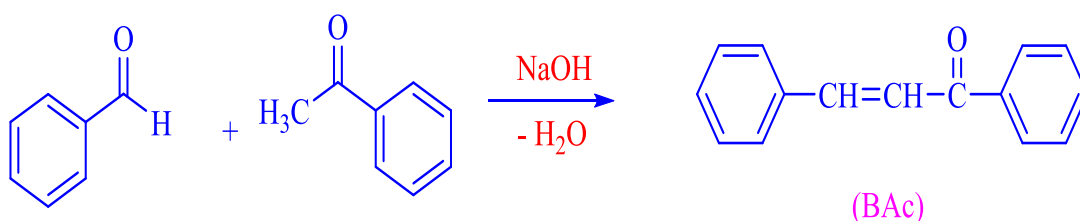
hot: بالتسخين ∞: انحلال جزئي x: لا تتحلل +: تتحلل

III-5- تحضير المرتبطة (DPAM)

حُضِرَت المرتبطة (N'-(1,3-diphenylallylidene)malonohydrazide) على مرحلتين:

المرحلة الأولى: اصطناع بنزال أسيتو فينون (الشالكون):

أُضيف (3.2g، 0.08mol) محلول هيدروكسيد الصوديوم و 25ml ماء إلى ورق مخروطي في حمام مائي عند الدرجة 20°C، ثم يضاف 8ml إيتانول ويضاف مع التحريك بمحرك مغناطيسي (6g، 0.05mol) الأسيتوفينون و (5.3g، 0.05mol) البنزالدهيد ويستمر التحريك لمدة ثلاث ساعات عند الدرجة نفسها ثم يترك مزيج التفاعل لمدة أسبوع حيث يجمع الناتج بالترشيح وينقى بإعادة البلورة من الإيتانول فنحصل على راسب أصفر. درجة انصهاره 54-56°C ويمردود 90% [80].

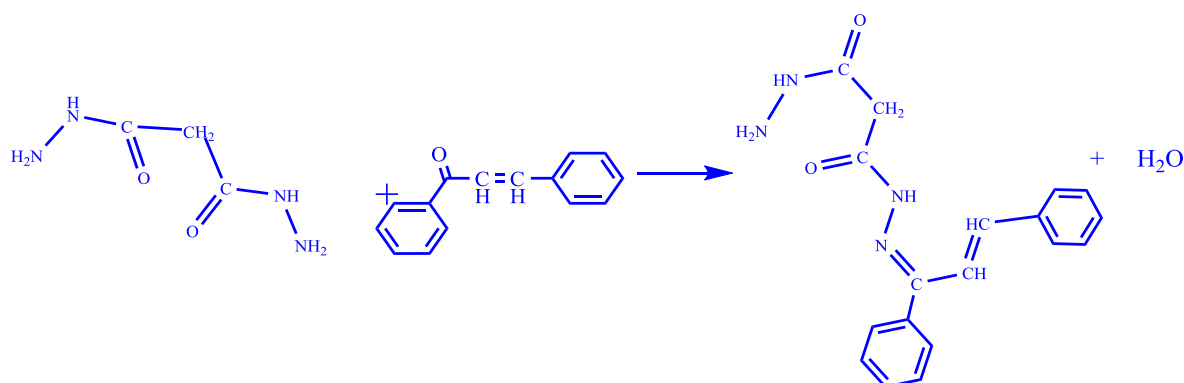


المرحلة الثانية: تفاعل مالونو هيدرازيد مع بنزال أسيتو فينون (BAC):

يُضاف إلى حوجة كروية ثنائية الفتحة مزودة بسخانة وحمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.104 gr، 0.5mmol) بنزال أسيتوفينون مذاب في مزيج (10 ml) ميتانول مع عدة نقاط من DMSO، و ثلاثة نقاط من حمض الخل الثلجي مع التحريك و التسخين لمدة ساعة، ثم يُضاف (0.164 gr، 1mmol) مالونو هيدرازيد مذاب في (10ml) ميتانول مع عدة نقاط من DMSO، ويسخن حتى الدرجة 78°C مع التحريك المستمر حتى تمام الانحلال، و يضاف بالتدريج عبر الفوهة الجانبية إلى مزيج التفاعل مع التحريك، ويُجرى غليان مرتد (Reflux) لمدة 22 ساعة غير مستمرة عند الدرجة 78°C، و تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC، فتشكل راسب تم فصله بالترشيح، ونقي بإعادة البلورة باستخدام الإيثانول، مما أدى إلى الحصول على راسب أصفر (انظر الشكل (III-5)) شاحب بمردود 60% ودرجة انصهارها m.p= 224-225 °C.



الشكل (5-III): المرتبطة (DPAM) المحضرة



6-III- اصطناع معقدات المرتبطة (DPAM):

اصطنعت معقدات للمرتبطة (DPAM) من خلال تفاعلها مع أملاح كلوريدات المعادن اللامائية



ودُرست شروط اصطناعها المثلى؛ فتبيّن أنّها تتم وفق نسبة ارتباط (1:2) (مرتبطة: معدن) عندما



(0.322 gr, 1mmole) من المرتبطة DPAM مع (0.5mmole) من كلوريد المعدن اللامائي وفق

الخطوات التالية:

1) يُضاف إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (100ml) مزود بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس و

قمع تنقيط (كمية محددة) من المرتبطة المصنعة مع 15ml من ميثانول مع عدة نقط من

DMSO، ويسخن مزيج التفاعل حتى الغليان (Reflux) مع التحريك المستمر والمنظم لإتمام

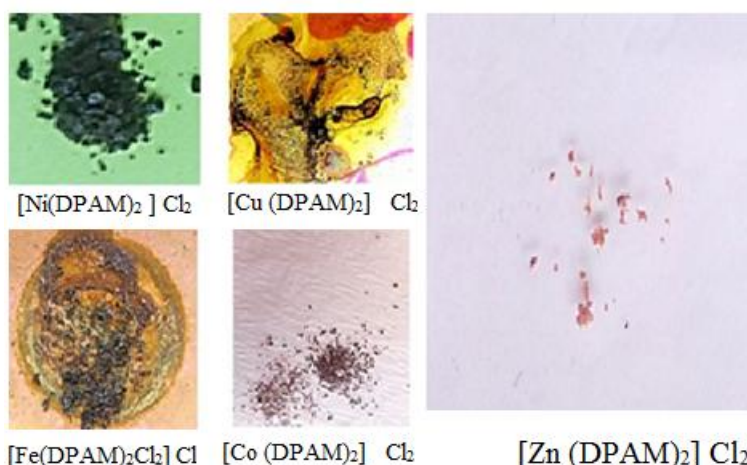
إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق.

(2) يُذاب (كمية محددة) من كلوريد المعدن اللامائي 95% في 7ml ميثانول مع عدة نقط DMSO، ثم يضاف تدريجياً على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل المشار إليه سابقاً بالتناوب مع تنقيط 0.5 ml من KOH، وبعد الانتهاء من الإضافات يستمر التسخين والتحريك عند الدرجة 78° C لمدة 6 ساعات.

(3) يُترك ناتج التفاعل حتى يبرد في درجة حرارة الغرفة فتتشكل بلورات ملونة حسب المعدن المستخدم في التعقيد (انظر الشكل (III-6)) وتغسل بالإيثانول ثم بثنائي إيثيل الإيتر و تجفف .

(4) سُجِّلَت درجات الانصهار للمعقدات المصنَّعة فكانت جميعها أكبر من 300 °C.

(5) يمكن التعبير عن تفاعل تشكل المعقدات بالمعادلات الآتية:



الشكل (III-6): معقدات المرتبطة DPAM

الجدول (III-6): الخصائص الفيزيائية للمرتبطة DPAM ومعقداتها المعدنية

المركبات	الكتلة المولية M(g/mol)	المردود %	اللون	درجة الانصهار °C	الانحلالية			
					EtOH	MeOH	Toluene	DMSO
DPAM	357.33	60	بني محمر	225	+ تسخين	+ تسخين	X	+
[Cu (DPAM) ₂] Cl ₂	626.24	55	أخضر مصفر	300 تفكك	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
[Ni(DPAM) ₂] Cl ₂	616.53	59	بني	300 تفكك	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
[Co(DPAM) ₂] Cl ₂	617.008	69	أخضر مزرق	300 تفكك	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
[Fe(DPAM) ₂ Cl ₂] Cl	876.86	78	بني محمر	300 تفكك	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+

hot : بالتسخين ∞ : انحلال جزئي x : لا تحل + : تحل

7-III- تحميل المرتبطة (DPAM) على أكسيد الزنك النانوي و أكسيد الزنك الميكروي:

تم تحميل المرتبطة (DPAM) على كل من أكسيد الزنك النانوي و الميكروي بنسبة (4:1)

(DPAM: ZnO) لتحسين فعاليتها البيولوجية وفق الخطوات التالية:

- 1) يُوضع في أنبوب اختبار (0.04gr) أكسيد الزنك (النانوي / الميكروي) و 5ml ميثانول و يبعثر باستخدام الأمواج فوق الصوتية (ultrasonic) لمدة 20min.
- 2) يذاب في أنبوب آخر (0.16gr) من المرتبطة DPAM بـ 5ml ميثانول مع التحريك باستخدام الأمواج فوق الصوتية لمدة 20min أيضاً بدرجة الحرارة العادية.
- 3) يُضاف محلول المرتبطة إلى محلول أكسيد الزنك (النانوي / الميكروي) المبعثر، ويُجرى بعثرة للمزيج لمدة 20min أيضاً بدرجة الحرارة العادية.
- 4) يُبخر المذيب باستخدام المبخر الدوار، يتشكل راسب لونه أبيض مصفر درجة انصهاره

من أجل المركب النانوي، وراسب لونه أصفر فاتح ودرجة انصهاره
من أجل المركب الميكروي الشكل (7-III) .

224-225°C

225 - 227°C



الشكل (7-III) : مركبات المرتبطة (DPAM) مع ZnO النانوي والميكروي

8-III- اصطناع معقدات نانوية للمرتبطة (DPAM) باستخدام نترات الفضة:

حُضِرَت مركبات الفضة النانوية للمرتبطة (DPAM) بتركيزين مختلفين (O_1 و O_2) لكل من المرتبطة ونترات الفضة باستخدام مذيب الايثانول للمرتبطة والماء لنترات الفضة وفق الجدول (8-III):

الجدول (8-III) : التراكيز المحضرة في اصطناع معقدات الفضة النانوية

تركيز نترات الفضة g/100ml	تركيز المرتبطة DPAM g/100ml	تركيز العينة g/ml
0.018	0.03	O_1
0.036	0.04	O_2

III-8-1- تحضير المعقد تركيز (O_1):

تمت إذابة (0.03gr) من المرتبطة في (100ml) إيتانول على الساخن، و (0.018gr) من نترات الفضة في (100ml) ماء مقطر.

أُضيف كلا المحلولين إلى دورق حجمي سعة (100ml)، حيث (5ml) من محلول المرتبطة المحضر و (95ml) من محلول نترات الفضة، ثم يوضع الدورق في مكان عاتم بعيداً عن الضوء لمدة (24h). لوحظ تشكل راسب في قعر الدورق الشكل (III-8-2) مما يدل على تشكل معقد الفضة النانوي الذي يتم إثباته لاحقاً.

III-8-2- تحضير المعقد تركيز (O_2):

تمت إذابة (0.04gr) كل من المرتبطة في (100ml) إيتانول على الساخن، و (0.036gr) من نترات الفضة في (100ml) ماء مقطر، وحُضِر المعقد بنفس الطريقة المذكورة أعلاه.



الشكل (III-8-2): بداية تشكل معقدات الفضة النانوية وفق التركيزين O_1 و O_2

III-9- اصطناع المرتبطة (FNAA) :

تمّ تحضير المرتبطة فورانيل، (4- نيترو فينيل ايليدين اسيتو هيدرازيد) على مرحلتين:

المرحلة الأولى : اصطناع أستيل هيدرازيد:

- (1) يُوضع في حوجة كروية ثنائية الفتحة موصولة بمبرد عكوس (0.01mol, 0.794 gr) من خلات الميثيل في (5 ml) ميثانول مع عدة نقاط DMSO للحصول على محلول متجانس، و ثلاث نقاط من حمض الخل الثلجي كحفاز، وتسخين مع التحريك لمدة ساعة.
- (2) يُضاف ببطء قطرة - قطرة عبر الفوهة الجانبية إلى مزيج التفاعل (0.582 ml, 0.01mol) من الهيدرازين المائي في (5 ml) ميثانول مع عدة نقاط DMSO ويسخن حتى الدرجة $70^{\circ}C$ حتى تمام الانحلال مع التحريك المستمر .

(3) يُجرى غليان مرتد (Reflux) للمزيج السابق لمدة 22 ساعة متواصلة عند درجة الحرارة

نفسها، و تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

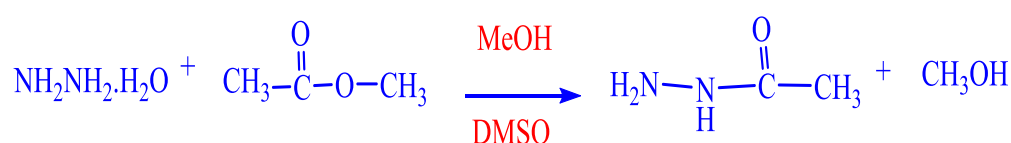
(4) يُفرغ محتوى الحوجلة في بيشر، و يُوضع في المجفف عند درجة الحرارة 53°C لمدة 6

ساعات حتى يجف مع مراعاة عدم رفع درجة الحرارة عن 53°C ، وبمعزل عن الهواء لضمان

عدم تعرضها للرطوبة الفورية تجنباً لتخرب الناتج، وتحفظ بالتغليف الجيد في الثلاجة بعد

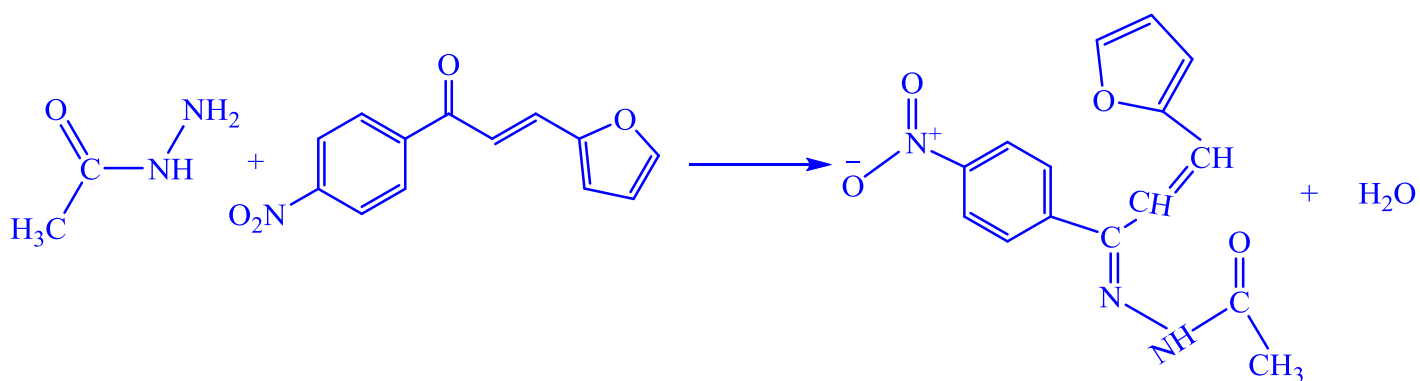
غسلها بثنائي ايثل ايتر لمدة ثلاث أيام، ويُنقى الناتج بإعادة البلورة بالميتانول فتم الحصول

على بلورات بيضاء (انظر الشكل (a-9-III)) درجة انصهارها $\text{mp} = 55-56^{\circ}\text{C}$.



الشكل (a-9-III): بلورات أستيل هيدرازيد

المرحلة الثانية تفاعل أستيل هيدرازيد مع (فورانيل، 4- نيترو فيل أليدين):

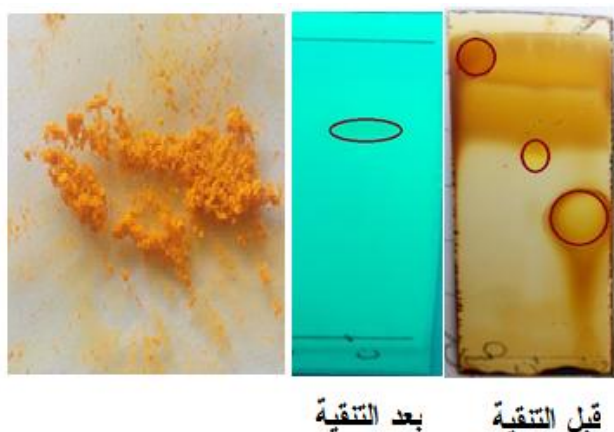


(1) يُوضع (0.833 gr, 0.01mol) إلى حوجلة كروية ثنائية الفتحة مزودة بسخانة وحمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس من ناتج وسطي المرحلة الأولى في (5 ml) ميثانول حتى تمام الانحلال وتشكل مزيج متجانس .

(2) يُوضع (10 ml) ميثانول مع 3 نقاط حمض الخل الثلجي في بيشر في درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر لمدة ساعة، ثم أضيف (0.1523 gr, 0.006mol) من الشالكون (فورانيل، 4- نيترو فنيل بروين-أون) حتى تمام الانحلال مع التحريك المستمر، ويضاف المحلول السابق ببطء قطرة - قطرة عبر الفوهة الجانبية إلى المزيج السابق مع استمرار التحريك ، و غليان مرتد (Reflux) لمدة 12 ساعة متواصلة عند درجة الحرارة 65°C، و تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

(3) نُفّيت المرتبطة بإذابتها بالهكسان الساخن، والترشيح على الساخن للتخلص من الشالكون المتبقي.

(4) كما تمّ التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة (FNAA) باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ومقارنتها مع وسطي المرحلة الأولى والشالكون (فورانيل، 4- نيترو فنيل بروين-أون)، باستخدام طور جرف مكون من ثنائي كلورو الإيثان والميثانول (30:70)، حيث أظهرت المرتبطة المحضرة بقعة واحدة وفق الشكل (b-9-III).



الشكل (b-9-III): كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة FNAA وراسبها

ملاحظة: تم الحصول على المرتبطة باستخدام مذبيبي تفاعل الميثانول والتولون؛ إذ تم الحصول عليها بمرود 80% عند استخدام الميثانول ويزمن أقل نسبياً، و 40% باستخدام التولون، ودرجة انصهار المرتبطة $mp=214-215^{\circ}C$.

III-10- اصطناع معقدات المرتبطة (FNAA):

تمّ اصطناع معقدات للمرتبطة (FNAA) من خلال تفاعلها مع أملاح كلوريدات المعادن اللامائية (Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Fe^{III})، ودُرست شروط اصطناعها المثلى، فتبيّن أنها تتمّ وفق نسبتي ارتباط (1:1) (مرتبطة: معدن) عندما $M: (Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II})$ ، حيث استخدم (1mmole) من المرتبطة FNAA مع (1mmole) من كلوريد المعدن (II) و نسبة ارتباط (1:2) مرتبطة : معدن عندما $M : Fe^{III}$ أي (1mmole, 0.29929 g) من (FNAA) مع (0.5mmole, 0.0822g) من كلوريد الحديد اللامائي 95%.

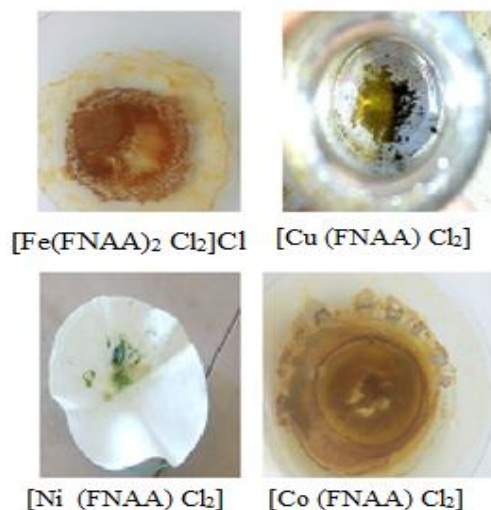
1) يُوضع (كمية محددة) إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (100ml) مزوّد بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس و قمع تنقيط من المرتبطة المصنعة مع 15ml من ميثانول مع عدّة نقط من DMSO، ويسخن مزيج التفاعل حتى الغليان (Reflux) مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق.

2) يُذاب (كمية محددة) من كلوريد المعدن اللامائي 95% في 7ml ميثانول مطلق مع عدة نقط DMSO، ثم يُضاف تدريجياً على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل بالتناوب مع تنقيط 0.5 ml من KOH، وبعد الانتهاء من الإضافات يستمر التسخين والتحريك عند الدرجة $78^{\circ}C$ لمدة 6 ساعات.

3) يُترك ناتج التفاعل حتى يبرد في درجة حرارة الغرفة فتتشكل بلورات ملونة حسب المعدن المستخدم في التعقيد الشكل (10-III)، وتُغسل بالإيثانول ثم بثنائي إيثل الإيتر و تجفف .

4) يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلات الآتية:





الشكل (10-III) : المعقدات المصنعة مع المرتبطة FNAA

الجدول (10-III): الخصائص الفيزيائية للمرتبطة (FNAA) ومعقداتها المعدنية

المركبات	الكتلة المولية $M_w(\text{g/mol})$	المردود %	اللون	درجة الانصهار °C	الانحلالية			
					EtOH	MeOH	Toluene	DMSO
FNAA	299.29	80	برتقالي	214-215	+ تسخين	+hot	X	+
$[\text{Cu} (\text{FNAA}) \text{Cl}_2]$	433.7	70	أخضر مصفّر	300 تفكك	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
$[\text{Co} (\text{FNAA}) \text{Cl}_2]$	429.12	66	بنّي مخضر	300 تفكك	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
$[\text{Fe}(\text{FNAA})_2 \text{Cl}_2]$ Cl	461.49	65	بنّي محمّر	300 تفكك	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+
$[\text{Ni} (\text{FNAA}) \text{Cl}_2]$	428.49	69	أخضر	300 تفكك	∞ تسخين	∞ تسخين	X	+

III-11-دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة (DPAM) وبعض نواتج تفاعلاتها:

دُرست الفعالية الحيوية للمرتبطة (DPAM) ومعقدتها مع الزنك ونواتجي تحميلها على كل من أكسيد الزنك النانوي والميكروي، وذلك على نوعين لكل من البكتريا، و الفطور:

III-11-1- دراسة الفعالية البيولوجية اتجاه البكتريا:

تم قياس الفعالية الحيوية للمرتبطة (DPAM) ونواتجها ضد كل من E.coli سلبية الغرام و staphylococcus aureus ايجابية الغرام بطريقتين:

أولاً- طريقة الحفر التشرب بأقراص الترشيح Agar disk diffusion assay :

استخدمت هذه الطريقة لقياس فقط فعالية المرتبطة ومركبها الناتج من تحميلها على الزنك النانوي ضد كل من E.coli سلبية الغرام و staphylococcus aureus ايجابية الغرام، وطُبِّقَت الفعالية في مخبر الأحياء الدقيقة بكلية الطب البيطري في جامعة حماه وفق الخطوات التالية:

1- العزلات الجرثومية المستخدمة: تم اجراء الفعالية الحيوية على كل من E.coli و

staphylococcus aureus المعزولة من عينات إدرار لدى مصابين بإنتانات المسالك

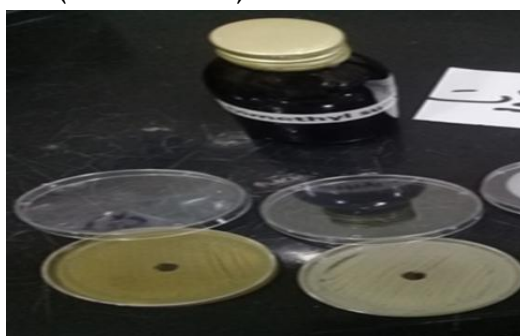
البولية، وتم تأكيد تشخيص كل منهما بإجراء بعض الاختبارات البيوكيميائية المميزة لكل منهما.

2- تحضير سلسلة التمديدات: وذلك بتحضير عينات من المرتبطة ومركباتها بتركيز

((0.012 mg/ml -0.024 mg/ml)) باستخدام مذيب (DMSO)، وعينة من المادة المرجعية

(جنتاميسين) (GE) أيضاً بالتركيزين السابقين باستخدام المذيب نفسه، وذلك بعد أن تم التأكد من

عدم تأثيره على أي من العزلات السابقة . الشكل (III-11-a-1).



الشكل (III-11-a-1): تأثير الـDMSO في العزلات الجرثومية المدروسة.

3- تنشيط العزلات: نقلت مستعمرة واحدة بعمر 18 ساعة من وسط الآغار المغذي إلى أنبوب حاوي

5ml على وسط سائل مغذي(خلاصة القلب والدماغ) حضنت لمدة ساعتين في الحاضنة عند درجة

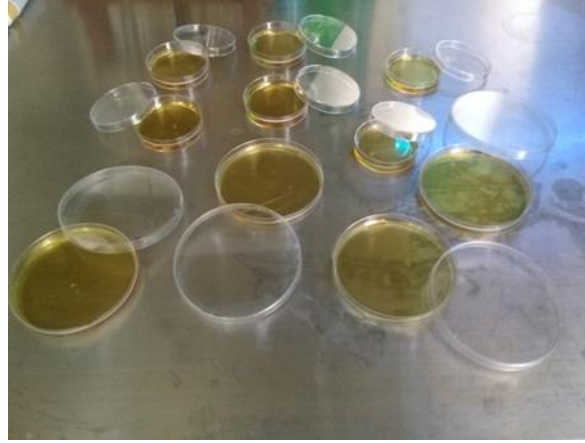
حرارة 37°C للحصول على عكارة 0.5 ماكفرلاند، تم قياس العكارة بجهاز المطياف الضوئي عند

طول موجة 600 nm؛ إذ أعطى امتصاصية مقدارها 0.08 الشكل (III-11-b-1) :



الشكل (b-1- 11-III): تحضير المعلق الجرثومي

4- تحضير وسط مولر هنتون: وزن 9.5gr من بودرة مولر هنتون، وحلت بـ 250gr ماء مقطر في أرلينة سعة 500ml، وعُقمت بجهاز الصاد الموصل لمدة ساعة عند درجة حرارة 120°C ، وتركت بعدها لتبرد، ثم صُبت في أطباق بتري قطر 9mm بمقدار 20ml لكل طبق، وتركت لتتصلب مع تعريضها لأشعة (uv) لمدة ساعة، الشكل (c-1- 11-III) .



الشكل (c-1- 11-III): تحضير مولر هنتون

5- الزرع الجرثومي ودراسة الفعالية البيولوجية: تم أخذ 100 مايكرو ليتر من كل معلق جرثومي وفرش على سطح آغار مولر هنتون وترك في البراد حتى تمام التشرب.

و اتبعت طريقة الانتشار التشرب بأقراص الترشيح Agar disk diffusion assay .

1. بواسطة آلة ثقب تم تحضير أوراق ترشيح بقطر 6mm، عُقمت بالفرن (حرارة جافة) مدة نصف ساعة وحُفظت في علبة مُعقمة حتى حين الاستخدام.

2. باستخدام ملقط معقم وضعت (5) أوراق ترشيح Whatmann No. 1 قطر 6mm

فوق بعضها وشربت بـ 50 µl من كل تمديد تركت في البراد ربع ساعة حتى تشرب الوسط ثم حُضنت مدة 24 ساعة عند درجة حرارة 37°C .

واستخدم المضاد الحيوي جينتاميسين كشاهد ايجابي في هذا الاختبار .

7- تسجيل نتائج الفعالية: وذلك بقياس أقطار منع النمو الجرثومي حول الحفر المحدثه بواسطة مسطرة مدرجة.

ثانياً- طريقة الفرش الكثيف بواسطة ماسحة:

استخدمت هذه الطريقة لقياس الفعالية الحيوية لنواتج تحميل المرتبطة مع أكسيد الزنك الميكروي ومعهدها مع الزنك ضد كل من E.coli سلبية الغرام و staphylococcus aureus ايجابية الغرام، وذلك في مخبر الجراثيم والفطور في كلية الهندسة البتروكيميائية، وطُبقت الفعالية من قبل الدكتورة ميسون عباس وفق الطريقة التالية:

تم تحضير عينة من كل مركب بتركيز (50 ميكروغرام /مل) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، و حُضرت أربعة أطباق بيتري (petri) تم اعدادها مسبقاً باستخدام أسطوانات من الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel) يحتوي اثنان منها على وسط مغذي من (Agar medium 11) المغذي لجرثومة المكورات العنقودية المذهبة ويحتوي اثنان أخرى على وسط مأكوني المغذي لجرثومة E-Coli بطريقة الفرش الكثيف بواسطة ماسحة وتركت حتى تجف لمدة 15 دقيقة .

تم فرش 1ml من العينات المحضرة بالتراكيز السابقة وتوضع الأطباق داخل حاضنة لمدة 36 ساعة عند درجة حرارة الوسط الخلوي (37 °C - 36.5).

III-11-2- دراسة الفعالية البيولوجية اتجاه الفطور:

تمت دراسة النشاط البيولوجي للمعقد $[Zn(DPAM)_2]Cl_2$ على فطر (الكانديدا) في مخبر الجراثيم والفطور في كلية الهندسة البتروكيميائية.

تم تحضير عينتين من المعقد $[Zn(DPAM)_2]Cl_2$ بتركيزين (100 ميكروغرام /مل و 50 ميكروغرام /مل) باستخدام مذيب (DMSO).

ولتحضير الوسط المغذي للخمائر و الفطور (Potato Dext Rose)، أُذيب منه (39gr) بـ (1000ml) ماء مقطر بواسطة التحريك والتسخين على درجة حرارة (100°C)، و يُوضع الوسط المغذي في الأوتوكلاف للتعقيم الرطب (بوساطة بخار الماء) على درجة حرارة (121°C) لمدة (20) دقيقة.

يُؤخذ بوساطة الماصة الميكروية ($0.25 \mu\text{l}$) من كلا التركيزين للمرتبطة والمعدن لكل (50ml) من الوسط المغذي المحضر مسبقاً مع المادة الفعالة $[\text{Zn}(\text{DPAM})_2]\text{Cl}_2$ في أطباق بتري، وعُقدت غرفة الصب بوساطة الأشعة فوق البنفسجية، ووضعت بالبراد لمدة (24) ساعة، ثم زرعت الفطور بوساطة ابرة لاقحة (تم تعقيمها مسبقاً بلهب مصباح كحولي حتى الاحمرار)، ومُسحت على الطبق، ثم حُضنت عند درجة الحرارة (30°C) لمدة 5 أيام.

III-12- دراسة فعالية بعض النواتج والمرتبطة (DPAM) كمثبطات تآكل:

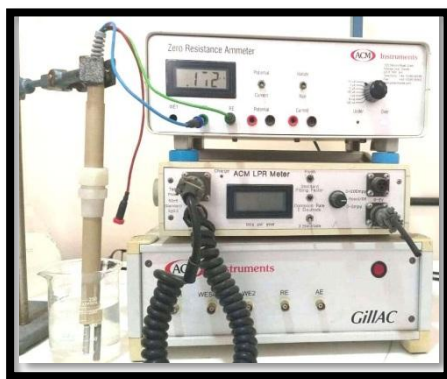
طُبِّقَت هذه الدراسة في مخبر الكيمياء العامة في كلية الهندسة الكيميائية والبترولية في جامعة البعث بإشراف الدكتور حسان الحامد.

تهدف هذه الدراسة إلى دراسة تآكل مسرى من الفولاذ الكربوني في وسط ماء البحر (30gr/l) عند درجة حرارة الغرفة بإضافة تراكيز مختلفة من المرتبطة العضوية والمركب النانوي و المركب الميكروي والمعدن $[\text{Zn}(\text{DPAM})_2]\text{Cl}_2$ ، 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 تآكل فعالة تمنع تضرر المنشأة أو الجهاز المعدني بفعل التآكل الحمضي الذي تسببه محاليل التنظيف، وأن استخدام حمض HCl هو الطريقة الأكثر فعالية في إزالة هذه الأكاسيد. 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 تم غسله بالماء، وبوساطة الكحول أو الأسيتون لإزالة المواد الدهنية التي قد تكون موجودة على السطح.

تُضاف تراكيز مختلفة لكل من المرتبطة أو مركباتها إلى الوسط المحدد الذي يحوي المسرى المعدني، وتقاس شدة التيار وفرق الكمون لكل تركيز تم اضافته.



الشكل (III-12): صورة فوتوغرافية للوحدة التجريبية المستخدمة في دراسة التآكل

IV - الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

RESULTS AND DISCUSSION

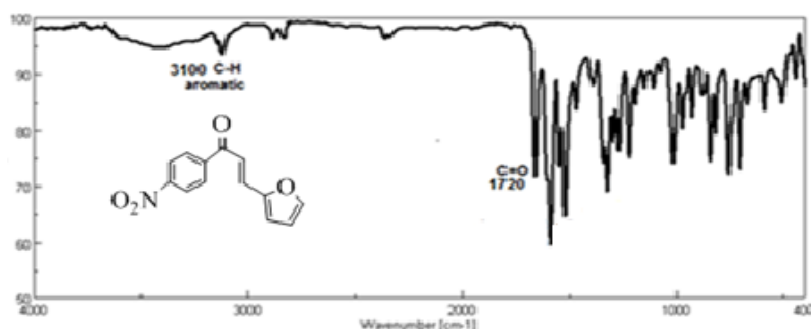
تمّت دراسة بنية كل من المرتبطات الثلاثة المحضرة في هذا البحث، ومعقداتها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV – Vis)، والمجهر الضوئي والمجهر الإلكتروني (SEM)، حيث تمّ تسجيل الأطياف للمركبات المدروسة باستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض (1Cm) و مزيج من الميثانول و DMSO كمذيب، إضافةً إلى مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني و $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ باستخدام مذيب DMSO المديتر في إثبات بنية المرتبطات.

1-IV- دراسة بنية المرتبطة (FNMH):

حضرت المرتبطة [Furanyl-(4-nitrophenyl)allylidene)malonohydrazide] على ثلاث مراحل:

1-1-IV - دراسة بنية فورانيل 4- نثرو فنييل بروين- أون :

حضر من تكاثف 4- نثرو الأسيتوفينون والفورفورال بوسط قلوي في درجة حرارة المخبر، واستنتجت بنيته باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الشكل (1-1-IV) والجدول (1-1-IV).

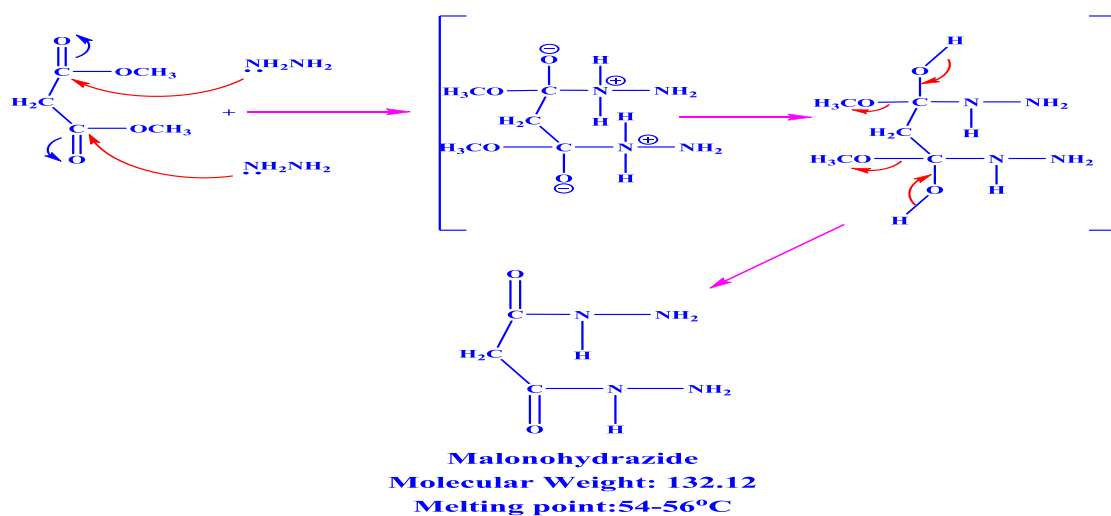


الشكل (1-1-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب فورانيل، 4- نثرو فنييل بروين- أون

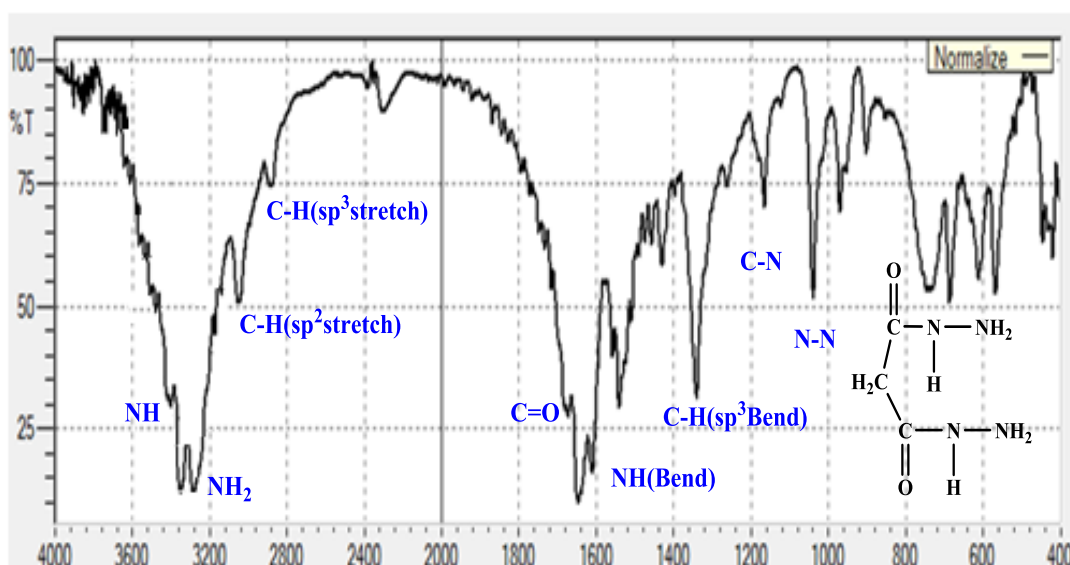
الجدول (1-1-IV): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية فورانيل، 4- نثرو فنييل بروين- أون

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})
C-H(Stretch aromatic)	3100
C-H(sp^3 Stretch)	2885
C=O	1720
C- NO_2	1519 /1350

1-IV-2- دراسة بنية مالونو هيدرازيد Malonohydrazide: يعد تفاعل الهيدرازين مع الاستر من تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة كربون مجموعة الكربونيل، إذ يتم التفاعل على مرحلتين، الأولى تتضمن هجوم نيوكليوفيلي لذرة نيتروجين الهيدرازين على مجموعة الكربونيل وفيها يتحول تهجين ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل إلى (SP^3) ويتكون مركب وسطي غير مستقر، أما الخطوة الثانية فتتم فيها مغادرة مجموعة الميتوكسي من المركب الوسيط معطياً الهيدرازيد وفق الآلية التالية (45) :



تم التأكد من البنية الجزيئية لـ مالونو هيدرازيد المحضر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الشكل (2-1-IV) والجدول (2-1-IV).



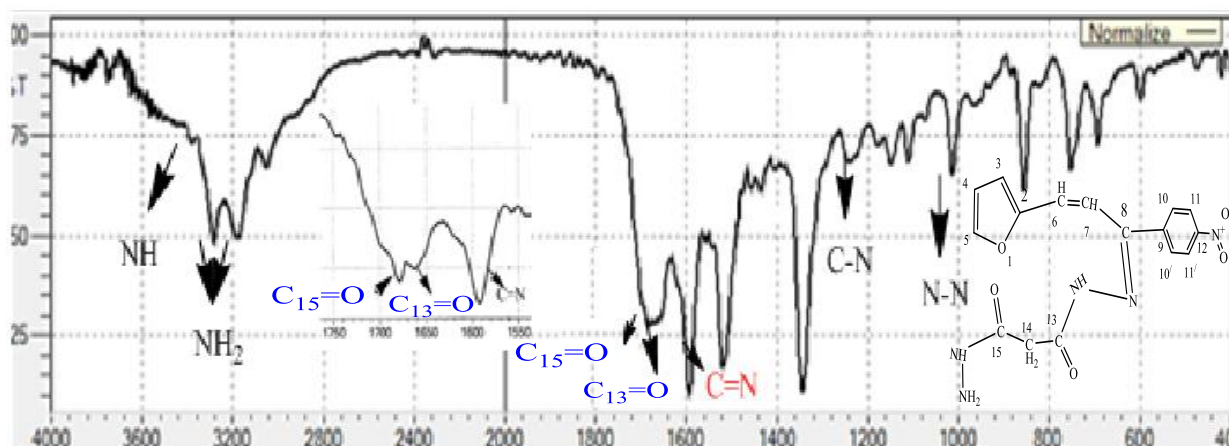
الشكل (2-1-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ مالونو هيدرازيد

الجدول (2-1-IV): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية مالونو هيدرازيد

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})
امتطاط $\text{NH}_2^{(46)}$	3360-3284
امتطاط NH	3440
امتطاط C-H sp^2	3053
امتطاط C-H sp^3	2884
(C=O)-N-H	1675
N-H (bend)	1610
C-H sp^3 (bend)	1340
C-N	1261
N-N	1040

3-1-IV دراسة تفاعل مالونو هيدرازيد مع فورانيل 4- نيترو فنييل بروبن- أون (FNMH):

تم الحصول على المرتبطة FNMH بشكل راسب بني محمر ودرجة انصهار $194-195^{\circ}\text{C}$ وحددت هويتها باستخدام الطرائق الطيفية $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ و (FT-IR)، و (UV-Vis)، حيث أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (a-3-1-IV) للمرتبطة وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية 1593Cm^{-1} عائدة إلى امتصاص مجموعة (C=N)، وعند 1655Cm^{-1} تعود لـ ($\text{C}_{13}=\text{O}$) المرتبطة وامتصاصات أخرى موضحة بالجدول (a-3-1-IV).



الشكل (a-3-1-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (FNMH) في (KBr)

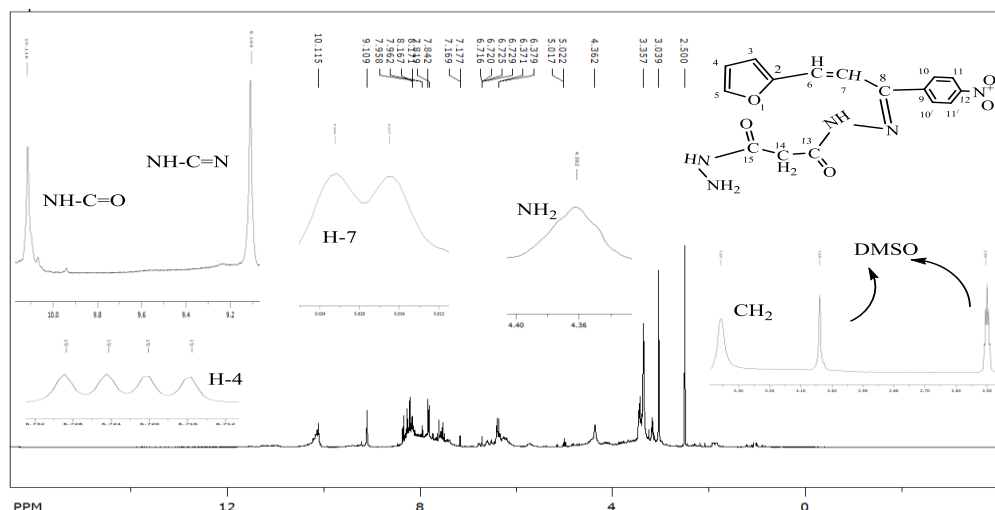
الجدول (a-3-1-IV): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية للمرتبطة FNMH

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})
امتطاط NH	3450
امتطاط (NH_2)	3176-3282 ⁽⁴⁷⁾
امتطاط (C-H) sp^2	3051
امتطاط (C-H) sp^3	2859
$\text{C}_{15}=\text{O}$	1683
$\text{C}_{13}=\text{O}$	1655 ⁽⁴⁸⁾
امتطاط الرابطة الإيمينية ($\text{C}=\text{N}$ mine)	1593
$\text{C}=\text{C}$ (Aromatic)	(1560-1540)
$\text{C}=\text{C}$ (Alkene)	(1435-1455)
(ASymmetric) C-NO_2	1517
(Symmetric) C-NO_2	1343
C-O-C	1109
(C-N)	1240
N-N	1013

كما تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ (الشكل (b-3-1-IV)) في ثنائي متيل سلفوكسيد المديتر، حيث يُظهر إشارات أحادية عند الانزياحات:

(10.12 ppm,S,1H) عائد لـ NH المرتبطة بالكربون C₁₅ ، (9.11 ppm,S,1H) لـ NH المرتبطة بزمرة الأزو مثنى،

(4.36 ppm,S,2H) يرجع لمجموعة الأمين NH₂، وعند (3.36 ppm,S,2H) يعود لبروتونات مجموعة الميثيل CH₂، بالإضافة لانزياحات أخرى موضحة بالجدول (b-3-1-IV).

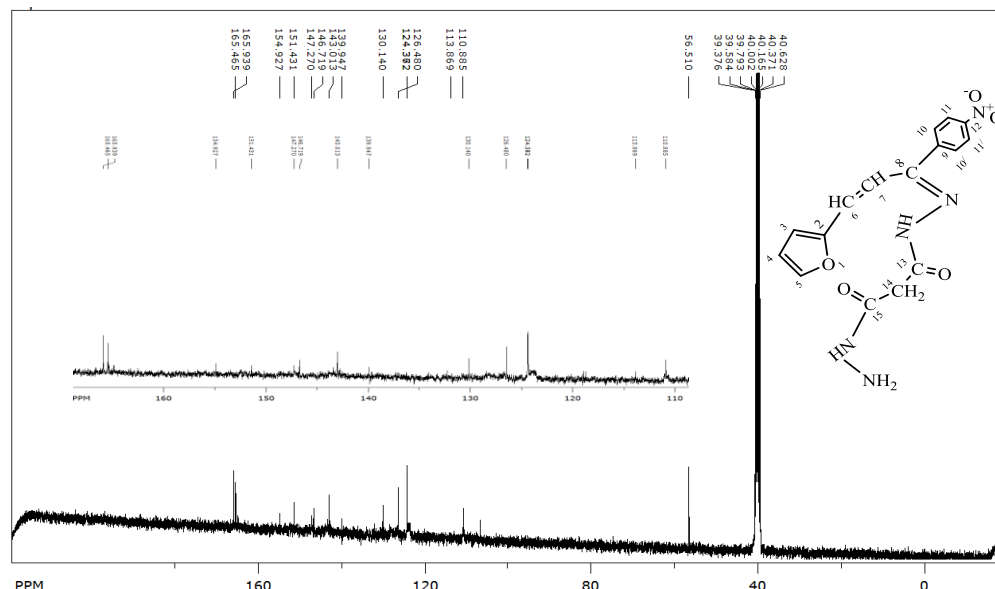


الشكل (b-3-1-IV): طيف الـ ¹H-NMR للمرتبطة (FNMH) في d₆-DMSO

الجدول (b-3-1-IV): قيم الانزياحات الكيميائية وثوابت التزاوج للمرتبطة (FNMH)

¹ H-NMR(δ,ppm)	NO
-	1
-	2
7.17 (d,1H, j=3.6Hz)	3
7.16-7.29 (dd,1H, j1=1.6Hz, , j1=2Hz)	4
7.84 (d,1H, j=8Hz)	5
6.38 (d,1H, j=4Hz)	6
5.02 (d,1H, j=2Hz)	7
-	8
-	9
8.17 (d,2H, j=2Hz)	10,10'
7.96 (d,2H, j=1.6Hz)	11,11'
-	12
-	13
3.36 (S,2H)	14
-	15
4.36 (S,2H)	NH ₂
10.12 (S,1H)	NH-C=O
9.11 (S,1H)	NH-C=N

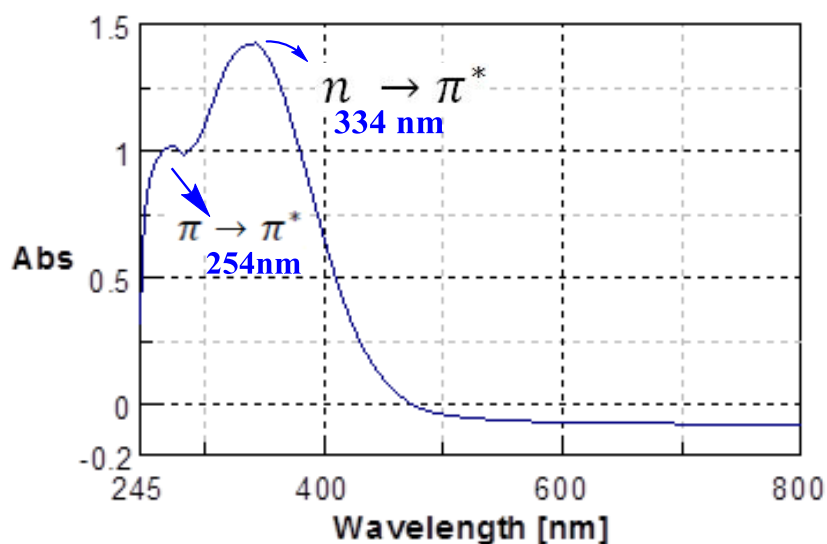
يبين الشكل (c-3-1-IV) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبط المحضرة وجود (14) إشارة، إذ يظهر امتصاصاً عند 56.51 ppm يعود إلى كربون مجموعة الميثيلين ، وانزياحين عند (165.47 , 165.94 ppm) للكربونين (C₁₅ , C₁₃) ، وانزياح عند (154.92 ppm) لكربون زمرة الأزو مثنى (C₈)، و انزياحات أخرى موضحة بالجدول (c-3-1-IV).



الشكل (c-3-1-IV): طيف الـ ¹³C-NMR للمرتبط (FNMH) في d6-DMSO
الجدول (c-3-1-IV) : قيم الانزياحات الكيميائية في طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني

الانزياح δ_c Ppm	ذرة الكربون	الانزياح δ_c Ppm	ذرة الكربون
143.01	9	-	1
139.35	10,10'	151.43	2
130.14	11,11'	113.87	3
147.27	12	110.89	4
165.94	13	146.72	5
56.51	14	126.48	6
165.47	15	124.36	7
		154.92	8

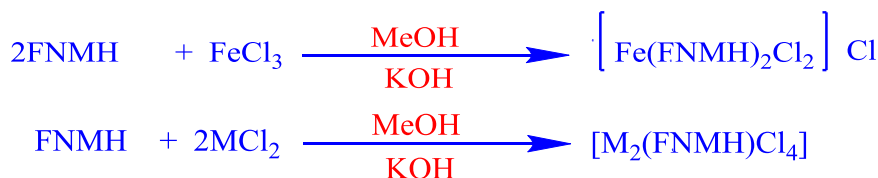
تم سحب طيف Uv /vis في مختبرات كلية العلوم (انظر الشكل (e-3-1-IV)) لتظهر حزمتين واضحتين ($\pi \rightarrow \pi^*$) عند الطول الموجي (254 nm) و ($n \rightarrow \pi^*$) عريضة عند الطول الموجي (334 nm).



الشكل (e-3-1-IV) طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمرتبطة (FNMH) في مختبر السبيكتروفوتومتر في قسم الفيزياء كلية العلوم

2-IV- دراسة بنية معقدات المرتبطة (FNMH):

تم الحصول على 4 معقدات من خلال تفاعل المرتبطة (FNMH) مع كلوريدات المعادن اللامائية وفق التفاعلات الآتية:



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

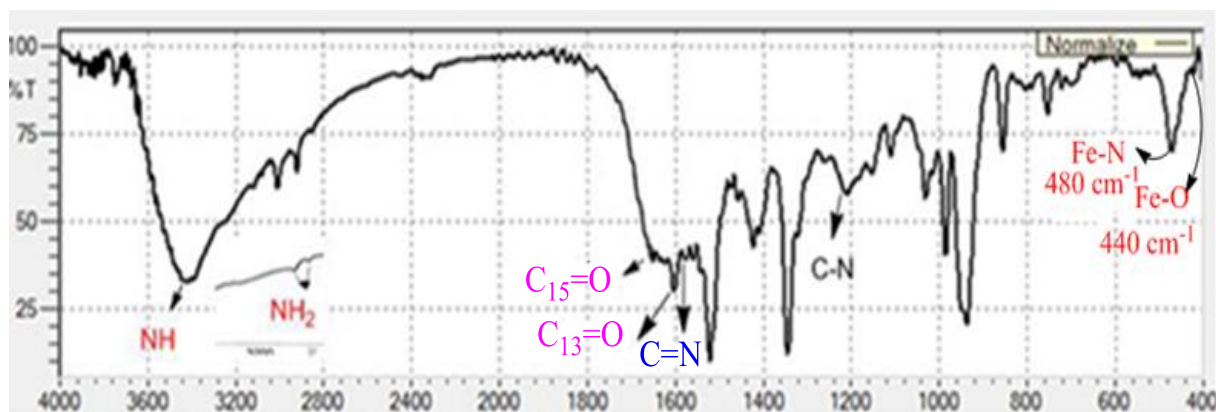
حيث تفاعل كلوريد المعدن اللامائي مع المرتبطة (FNMH) في الميثانول وبوجود KOH بنسبة مولية (1:2) (معدن : مرتبطة) على التوالي و (1:2) (مرتبطة : معدن الحديد). ودرست بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء ، الأشكال (a,b,c,d,e,f,g-2-IV)،

إذ تبين من الأطياف المسجلة للمعقدات من خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة (FNMH) انزياح عصابات الامتصاص التابعة لامتطاط (C=N) نحو الأعداد الموجية الأدنى من 1593cm^{-1} في المرتبطة إلى المجال $[1562-1579\text{Cm}^{-1}]$ في المعقدات، إضافةً إلى انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (C=O) العائدة لذرة الكربون رقم (13) نحو الأعداد الموجية الأدنى من 1655Cm^{-1} في المرتبطة إلى المجال بين $[1562-1610\text{Cm}^{-1}]$ في المعقدات، مما يدل على حدوث التساند في هذه المواقع أي يمكن القول بأن أيونات المعادن تساندت مع المرتبطة (FNMH) من خلال ذرة نتروجين مجموعة الأروميثين (C=N) وذرة الأوكسجين المرتبطة مع ذرة الكربون رقم (13) ، وهي بذلك تسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن (Bidentate).

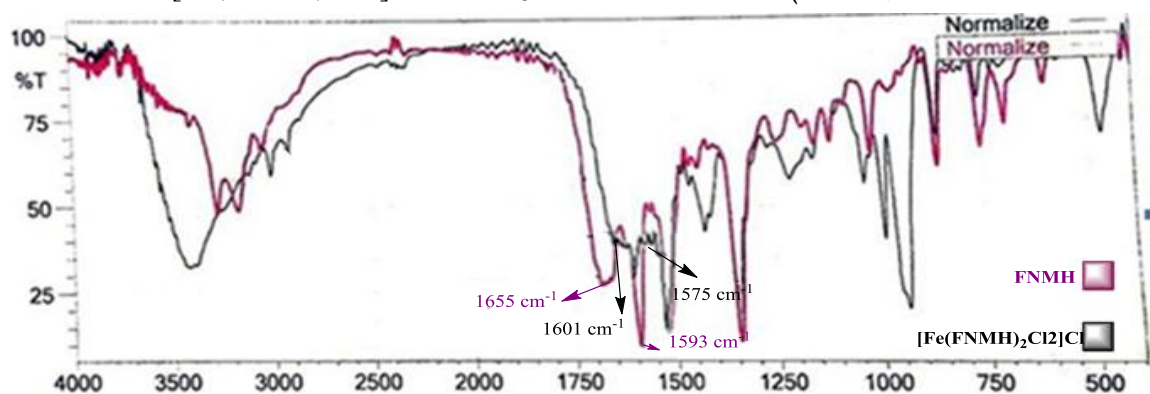
ويؤكد ما سبق ظهور امتصاص الرابطة M-O (M: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) عند المجال (-500Cm^{-1}) وهذا مطابق لامتصاصها $(440, 410, 500\text{Cm}^{-1})$ وفق الدراسة المرجعية ⁽⁴⁹⁾.

كما ظهرت حزم امتصاص امتطاط في المجال $(480 - 540\text{Cm}^{-1})$ وهذه الحزم تقع ضمن مجال حزم امتصاص امتطاط مجموعة ال (M-N) ⁽⁵⁰⁾.

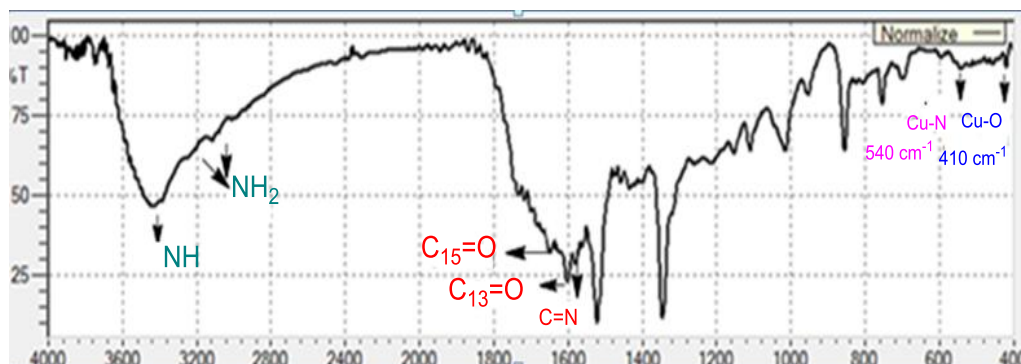
كما ظهرت عند العدد الموجي (3450Cm^{-1}) عصابة امتطاط للمجموعة (N-H)، ولوحظ إن مواقع هذه الحزمة ثابتة أو قريبة من مواقعها في أطياف المعقدات المحضرة مما يدل على إن مجموعة (N-H) لم تشارك في التساند مع المعدن .



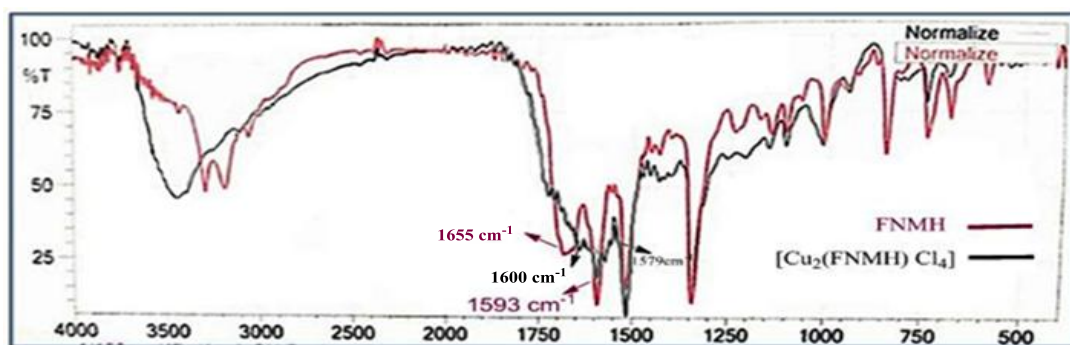
الشكل (a-2-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Fe}(\text{FNMH})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$



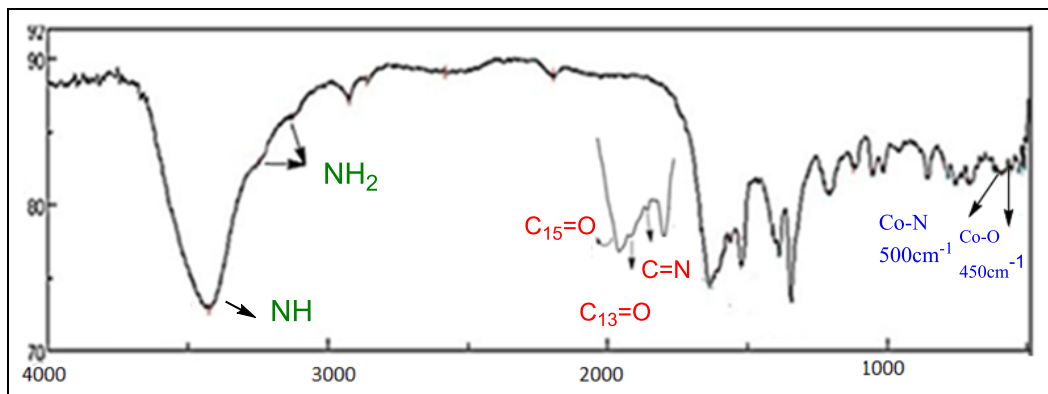
الشكل (b-2-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعقد $[\text{Fe}(\text{FNMH})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$



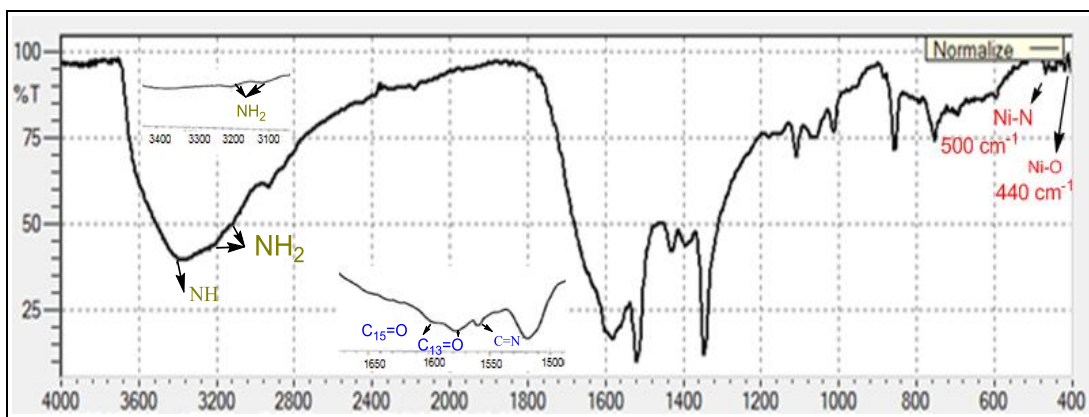
الشكل (c-2-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$



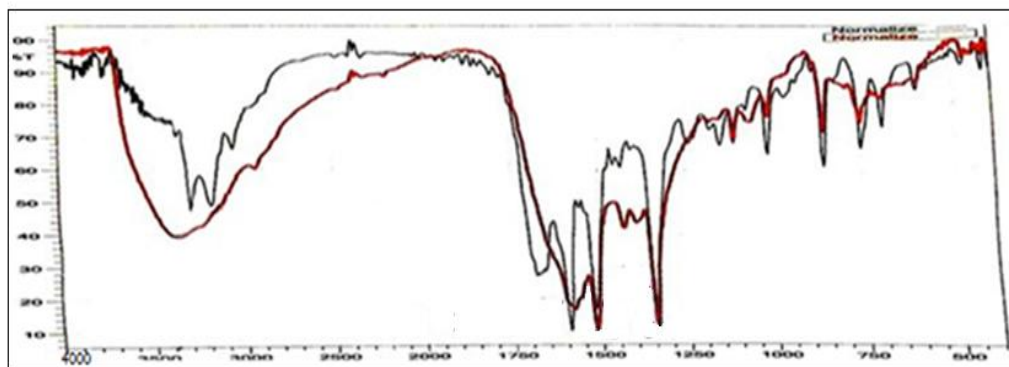
الشكل (d-2-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعقد $[\text{Cu}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$



الشكل (e-2-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Co}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$



الشكل (f-2-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Ni}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$

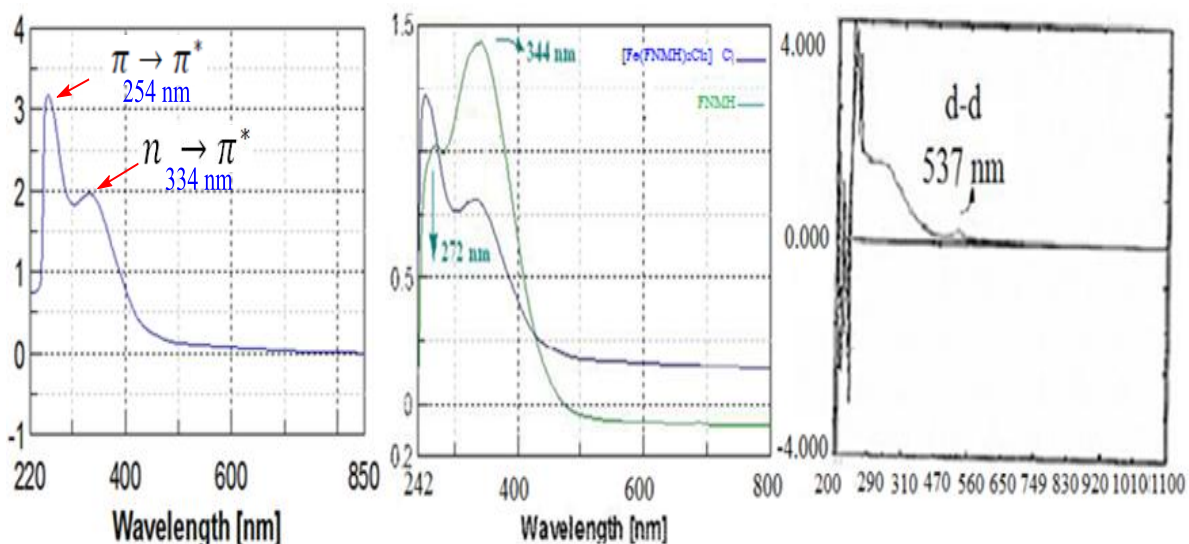


الشكل (g-2-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعقد $[\text{Ni}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$

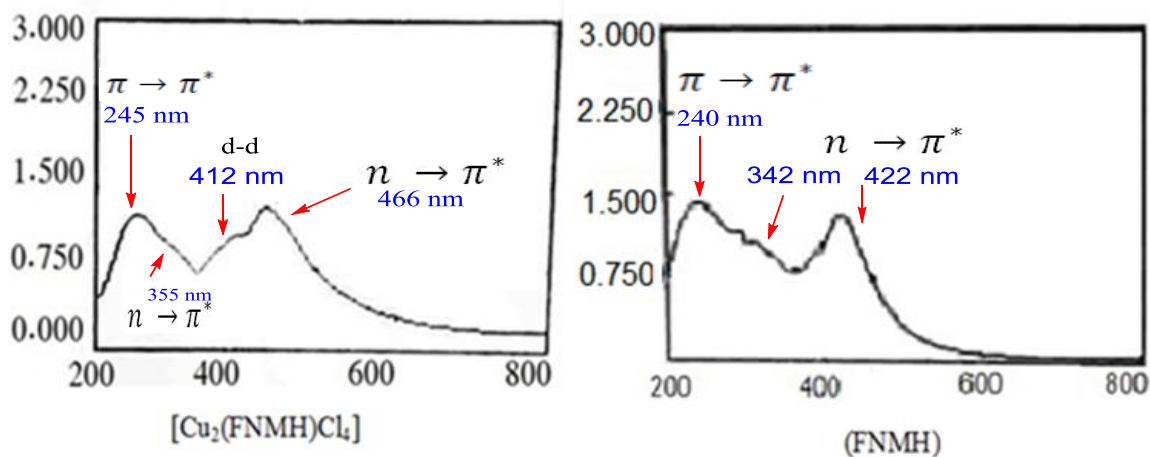
الجدول (IV-2-1-): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة (FNMH) ومعقداتها المعدنية

العدد الموجي ($\bar{\nu}$ (Cm ⁻¹))					
[Cu ₂ (FNMH)Cl ₄]	[Ni ₂ (FNMH)Cl ₄]	[Co ₂ (FNMH)Cl ₄]	[Fe(FNMH) ₂ Cl ₂]Cl	FNMH	الزمر الوظيفية
3423	3377	3424	3419	3450	NH
3240 3120	3240 3120	3256 3128	3120 3082	3282 3176	NH ₂
3040	3040	3000	3009	3051	C-H sp ₂
1600	1579	1610	1601	1655	C ₁₃ =O
1650	1605	1635	1650	1683	C ₁₅ =O
1579	1562	1579	1575	1593	⁽⁵¹⁾ C=N
1575-1560	1550 1504	1575 1560	1490	1560 1540	(C=C)Alkyle
1470-1435	1455 1429	1470 1450	1475 1455	1455 1435	(C=C)Ar
1522	1517	1520	1519	1517	C-NO ₂ Symmetric
1344	1344	1344	1344	1343	C-NO ₂ Asymmetric
1109	1109	1117	1109	1109	C-O-C
1213	1200	1207	1209	1240	C-N
1018	1025	1020	1029	1013	N-N

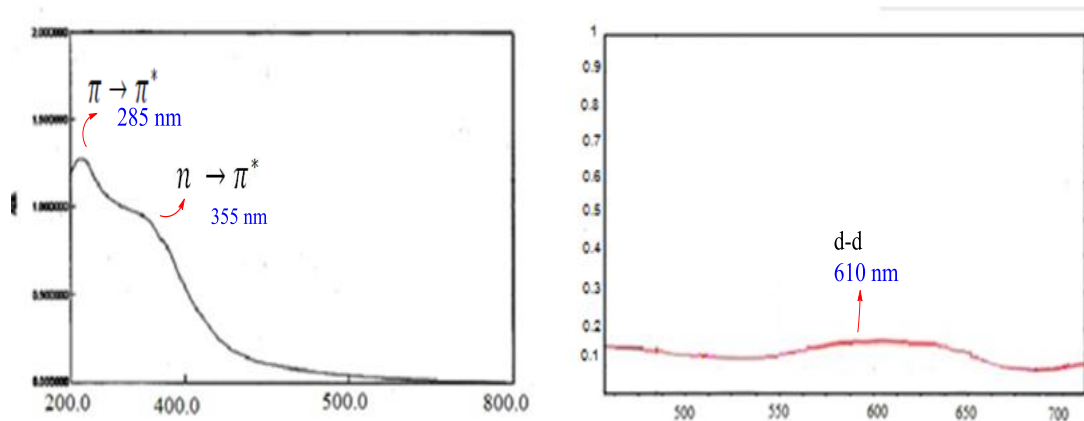
وتظهر الأشكال ((h,i,j,k-2-IV)) أطيايف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المحضرة، حيث يلاحظ وجود حزم امتصاص عائدة للانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للمعقدات المحضرة تظهر عند الأطوال الموجية (240-285 nm)، في حين أن حزم الامتصاص التي تظهر عند المجال (334-466nm) وفق الجدول (2-2-IV) (3-2-IV) تعود إلى الانتقالات الالكترونية للمعقدات المحضرة من نوع ($n \rightarrow \pi^*$)، وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (FNMH)، و ذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية ، كما تظهر في أطيايف المعقدات حزم عائدة لانتقالات (d-d) عند (412-666 nm).



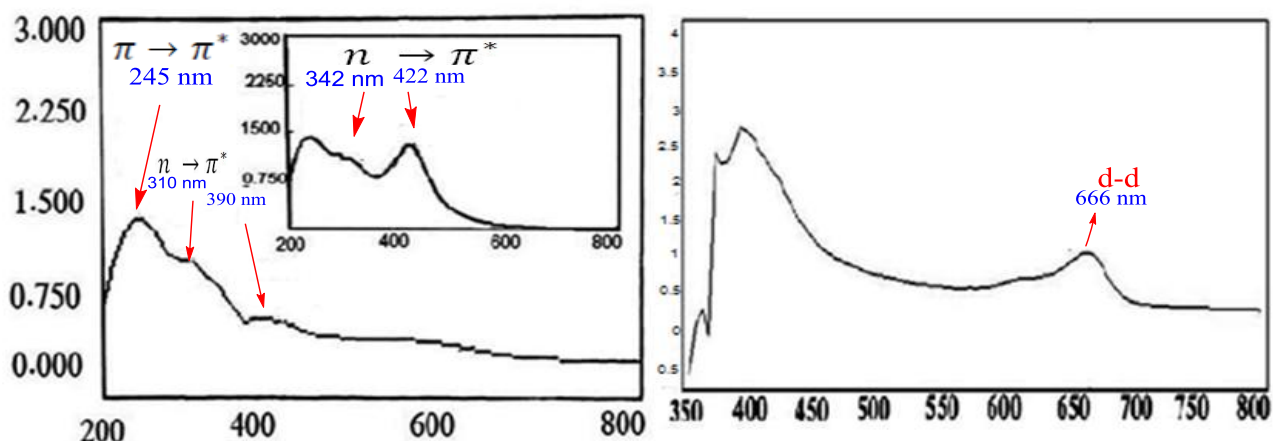
الشكل (h-2-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Fe}(\text{FNMH})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$



الشكل (i-2-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$



الشكل (j-2-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Co}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$



الشكل (k-2-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Ni}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$

الجدول (3-2-IV): الخصائص الطيفية للمرتبطة (FNMH) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة المرئية وما فوق البنفسجية

Comp	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	d-d
FNMH	240	344	---
$[\text{Fe}(\text{FNMH})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$	254	334	537
$[\text{Cu}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$	245	355 466	412
$[\text{Co}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$	285	355	610
$[\text{Ni}_2(\text{FNMH}) \text{Cl}_4]$	245	310 390	666

1-2-IV- الكشف عن أيونات الكلور في معقدات المرتبطة (FNMH) :

تم التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية لمعقدات معادن النحاس النيكل والكوبالت الثنائي مع المرتبطة (FNMH) ، حيث لم يتشكل راسب أبيض من AgCl بعد إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول المعقدات في DMSO ولكن بعد تخريب المعقد بإضافة حمض الآزوت المركز والتسخين لوحظ تشكل راسب أبيض من AgCl مما يدل على وجود مرتبطات الكلور في كرة التساند الداخلية للمعقدات ، وحددت الناقلية الكهربائية للمعقدات وفق الجدول (1-2-IV).

الجدول (1-2-IV) : دراسة وجود الكلور في المعقدات

المعقد	الناقلية الكهربائية (μs)	وجود الكلور في المعقدات
[Fe(FNMH) ₂ Cl ₂]Cl	120	ظهر راسب ابيض أي يوجد كلور في كرة التساند الخارجية
[Cu ₂ (FNMH) Cl ₄]	22	لم يظهر راسب ابيض عند اضافة نترات الفضة لمحلول المعقد إلا أن هذا الراسب يظهر بعد تخريب المعقد بحمض الازوت والتسخين والترشيح دلالة على وجود كلور في كرة التساند الداخلية
[Ni ₂ (FNMH) Cl ₄]	75	
[Co ₂ (FNMH) Cl ₄]	69	

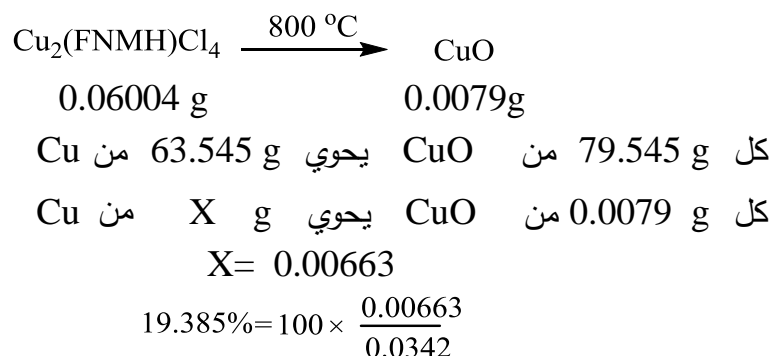
2-2-IV - دراسة نسبة وجود المعادن النظرية والفعلية في معقدات المرتبطة FNMH:

دُرست نسبة المعدن في المعقدات المعدنية باستخدام طريقة الترميد وجهاز الامتصاص الذري، وتم توضيح هذه الدراسة على معقد النحاس.

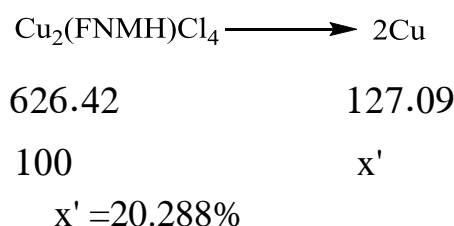
1- **باستخدام طريقة الترميد:** تم ترميد المعقدات عند درجات عالية من الحرارة 800°C لمدة ساعة

ونصف، ووزنت الأكاسيد المتبقية، وحُسبت نسبة المعدن بالطريقة التالية:

وضِعت 0.06004 g من معقد النحاس في جفنة حرارية و 1.5ml من حمض الآزوت المركز، و الترميد حتى الدرجة 800° C لمدة ساعة ونصف، فتشكل أكسيد النحاس CuO بوزن 0.0079 g.



و من أجل حساب النسبة النظرية :



2- باستخدام جهاز الامتصاص الذري:

تستخدم هذه الطريقة لهضم العينات، و يمكن من خلالها تحديد المحتوى الكلي للعناصر في العينات وذلك باستخدام الماء الملكي (من أجل العناصر الثقيلة) لمدة 16 ساعة في درجة حرارة الغرفة بعد وزنها وتوضع في انبوب هضم وترطب بـ 0.5ml ماء مقطر، ويضاف 6ml من حمض كلور الماء المركز، ثم 2ml من حمض الآزوت ببطء شديد لتخفيف تصاعد الدخان الشكل (a-2-2-IV)، ويوضع المكثف على أنابيب الهضم، ويجرى غليان لمدة 2 ساعة عند درجة حرارة 130°C.



الشكل (a-2-2-IV): عينات الامتصاص الذري

ملاحظة: يتم استخدام مزيج [حمض فوق الكلور HClO_4 مع حمض الآزوت].

وتحسب نسبة النحاس في المعقد عملياً بأخذ وزنة 0.0155 gr من معقد النحاس وتهضمها بإضافة 8 ml من الماء الملكي لمدة ثلاثة أيام، ثم ادخالها على جهاز الامتصاص الذري فكان

تركيز المعدن مقدر بـ ppm وباعتماد على النتائج المدونة في التقرير الموضح بالشكل (b-2-2-IV): كالتالي:

$$0.0155 \longrightarrow 0.003272$$

$$100 \quad \quad \quad X$$

$$21.109\% = 100 \times \frac{0.003272}{0.0155}$$

وتحسب النسبة نظرياً كالتالي :

$$M(2:1) \longrightarrow 2Cu$$

$$626.2 \quad \quad \quad 127.09$$

$$100 \quad \quad \quad X$$

$$20.288\% = 100 \times \frac{127.09}{626.42}$$

وهذا يؤكد أن معقد النحاس ثنائي النوى ويملك الصيغة $[Cu_2(FNMH) Cl_4]$.

وبنفس الطريقة تم حساب نسبة معدن الحديد في المعقد $[Fe(FNMH)_2 Cl_2]Cl$ ، وذلك بتهضم وزنة 0.0530 gr لمدة ثلاثة أيام بعد اضافة 8 ml من الماء الملكي.

جمهورية العربية السورية
وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي
المهنية العامة للبحوث التطبيقية الزراعية
مركز بحوث حمص
دائرة بحوث الموارد الطبيعية

تقرير عينة /سماوية/

الاسم: أوليفيا فائق
مصدر العينة: بحث الدكتوراه

تاريخ استلام العينة: ٢٠٢٠/١٢/٢٢
تاريخ إصدار النتائج: ٢٠٢١/٢/١٠

الرقم المخبري	بيانات العينة	Fe	Zn	Mn	Cu	CO	Pb	Cr	Ni
١٣٠٢	MD	١٣٠٢							
١٣٠٣	MD	١٣٠٣							
١٣٠٤	MD	١٣٠٤							
١٣٠٥	MD	١٣٠٥							
١٣٠٦	MD	١٣٠٦							
١٣٠٧	MD IR	١٣٠٧							
١٣٠٨	MD IR	١٣٠٨							

الرقم المخبري	بيانات العينة	Fe	Zn	Mn	Cu	Co	Pb	Cr	Ni
١٧٥	Fe KHh	٥٥٢٠.٨							
١٧٦	Co KHh	١١٩٠.٦							

اسم المعمل: م. أسامة يوسف
م. دينا نور الدين

رئيس دائرة بحوث الموارد الطبيعية: م. دينا السيد

الشكل (b-2-2-IV): تقرير الامتصاص الذري من مركز البحوث الزراعية في حمص

وبين الجدولين (1-2-2-IV) و (2-2-2-IV) التالين النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات. ونسبة معدني الكوبالت والنيكل في معقداتهما بطريقة الترميد وباستخدام جهاز الامتصاص الذري:

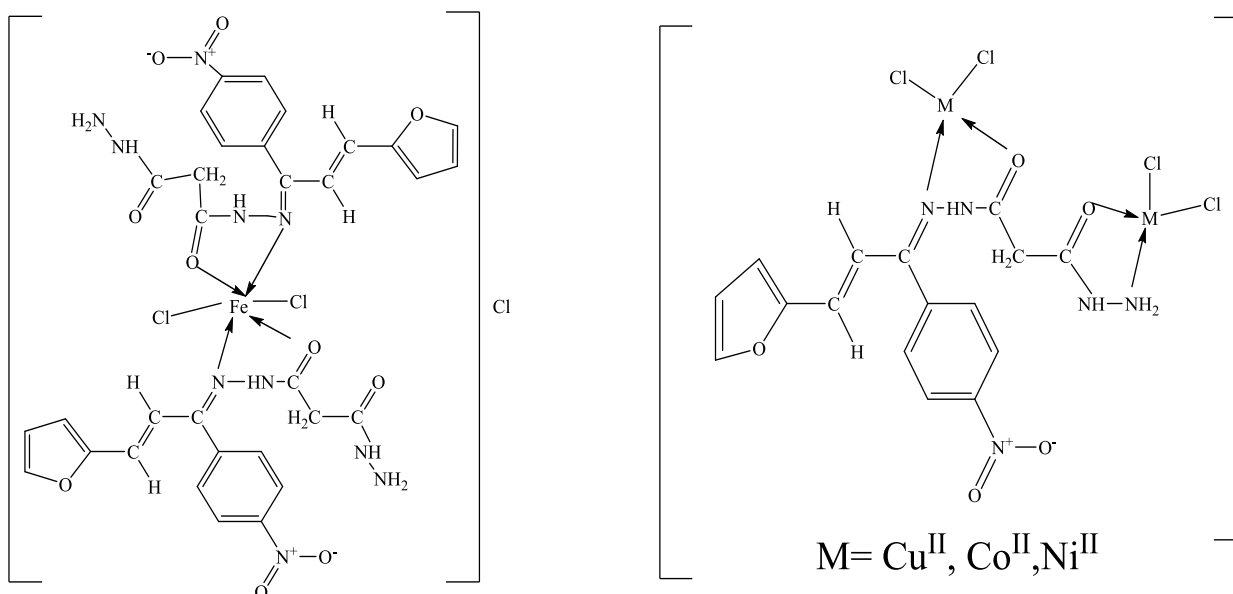
الجدول (1-2-2-IV): النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات حسب طريقة الترميد.

المعقد	النسبة النظرية للمعدن %	النسبة التجريبية للمعدن %	الوزنة المأخوذة (gr)	وزن الأكسيد الناتج بعد الترميد (gr)
[Fe(FNMH) ₂ Cl ₂]Cl	6.36	5.123	0.0326	0.0016
[Cu ₂ (FNMH) Cl ₄]	20.288	19.385	0.0600	0.0079
[Ni ₂ (FNMH) Cl ₄]	18.368	16.23	0.0416	0.0067
[Co ₂ (FNMH) Cl ₄]	19.102	18.133	0.0427	0.0077

الجدول (2-2-2-IV): النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات باستخدام تقنية طريقة الامتصاص الذري

المعقد	النسبة النظرية للمعدن %	النسبة التجريبية للمعدن %	الوزنة المأخوذة (gr)	تركيز المعدن في المعقد (ppm)	نسبة الارتباط (معدن : مرتبطة)
[Fe(FNMH) ₂ Cl ₂]Cl	6.36	5.256	0.0530	2786.1	(2:1)
[Cu ₂ (FNMH) Cl ₄]	20.288	21.109	0.0155	3272	(1:2)
[Ni ₂ (FNMH) Cl ₄]	18.368	18.098	0.1106	20017	(1:2)
[Co ₂ (FNMH) Cl ₄]	19.102	18.244	0.1110	20251	(1:2)

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة للمعقدات المحضرة، نقترح لها الصيغ التركيبية العامة [M₂(FNMH) Cl₄] و رباعية التساند، و [Fe(FNMH)₂ Cl₂] Cl سداسي التساند.



الصيغ التركيبية المقترحة لمعقدات المرتبطة FNMH

3-2-IV- دراسة تحاليل انعراج الأشعة السينية XRD

من أجل دراسة التراكيب البلورية لكل من المرتبطة FNMH ومعقدتها $[\text{Fe}(\text{FNMH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ تم تحليل العينات في مخبر انعراج الأشعة السينية في كلية العلوم – قسم الفيزياء تتوقف قمم الانعراج على أربعة أمور رئيسية:

1. الشكل الهندسي المنتظم للبلورة

2. تشوهات البلورة .

3. أبعاد البلورة domain size of the crystal.

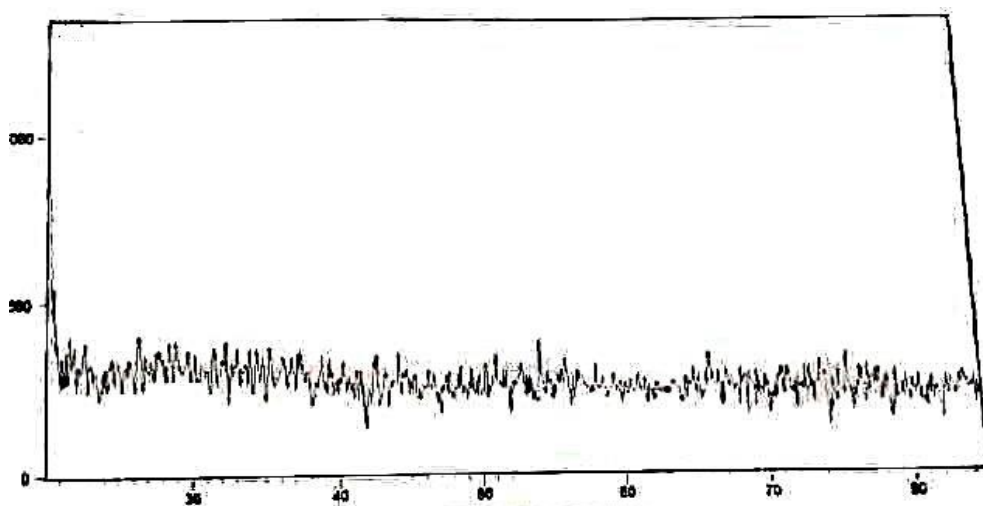
4. المسافة بين المستويات البلورية (52) (53) .

لوحظ من طيف انعراج الأشعة السينية لطيف المرتبطة FNMH الشكل (a-3-2-IV)؛ أن المركب غير

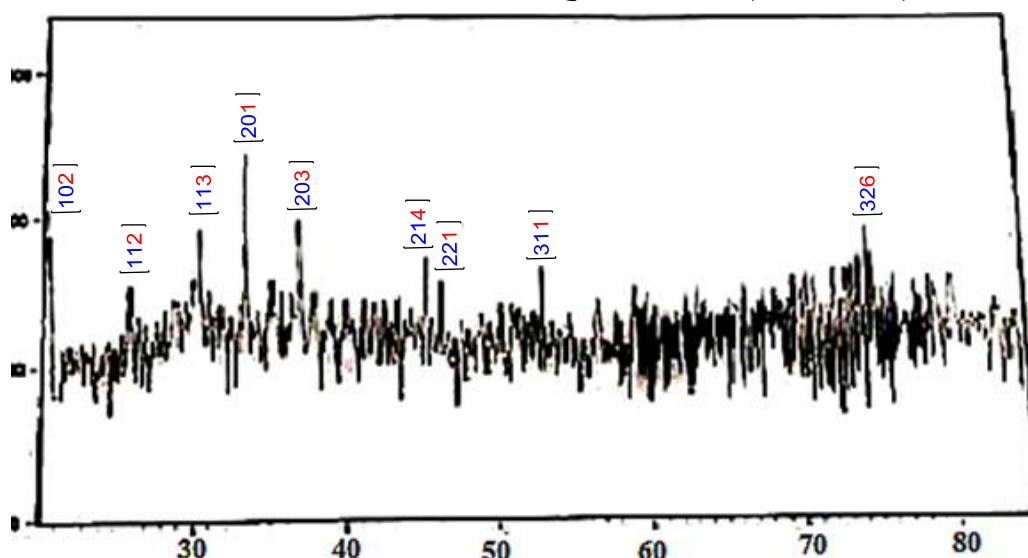
بلوري لكون الحزم غير حادة، وبالتالي عدم وجود شبكة بلورية .

بينما يبين مخطط انعراج الأشعة السينية الشكل (b-3-2-IV) العائد للمعقد

$[\text{Fe}(\text{FNMH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ تشكل معقد بلوري .



الشكل (a-3-2-IV): مخطط انعراج الأشعة السينية XRD للمرتبط FNMH



الشكل (b-3-2-IV): مخطط انعراج الأشعة السينية XRD للمعقد $[Fe (FNMH)_2 Cl_2]Cl$

و بعد المقارنة بين مخطط انعراج الأشعة السينية XRD العائد للمعقد $[Fe (FNMH)_2 Cl_2]Cl$ والبطاقة المرجعية العائدة لكلوريد الحديد ($FeCl_3$)

Ref : Hanawlt .J.Rinn,H,Frevel.L,Anal Chem ,10.457(1938)

تبين وجود اختلاف بين مخططات الانعراج لمالح المعدن والمعقد العائد للمعدن نفسه مما يدل على اختفاء ملح المعدن وتشكل مركب جديد يختلف كلياً عنه ، هذا المركب يعود غالباً إلى المعقد المتوقع الحصول عليه.وهذا موضح في الجدول (3-2-IV) الذي يبين القيم ذات الشدات الأعلى وزوايا الإنعراج وقرائن ميللر و المسافة بين

المستويات البلورية للمعقد $[Fe (FNMH)_2 Cl_2]C 1$

الجدول (3-2-IV): القيم ذات الشدات الأعلى وزوايا الإنعراج وقرائن ميللر و المسافة بين المستويات البلورية للمعقد



2θ°(FeCl ₃)	Int 2θ°(FeCl ₃)	2θ(°)	D	10 ⁴ /d ² (Observed)	10 ⁴ /d ² (Calculated)	[hkl]
17.440	32	20.5	5.02690	395.7304	396.141	[102]
38.995	100	25.8	4.0065	622.9736	637.258	[112]
50.940	40	30	3.4559	837.2933	831.038	[113]
52.940	2	33	3.1493	1008.25	1003.224	[201]
54.366	3	37.9	2.7543	1318.188	1313.272	[203]
61.479	32	45	2.3373	1830.50	1825.585	[214]
64.772	6	46.5	2.2659	1947.68	1967.692	[221]
66.565	16	52.5	2.0223	2445.168	2448.873	[311]
75.564	6	74.2	1.4828	4548.15	4543.737	[326]

لوحظ من طيف انعراج الأشعة السينية للمعقد وجود 9 قمم حادة عند:

$$2\Theta = (20.5, 25.8, 30, 33, 37.9, 45, 46.5, 52.5, 74.2)$$

وتدل هذه القيم على الحالة البلورية للمعقد.

وبحساب قرائن ميللر تبين أن المعقد يتبلور وفق النظام الرباعي القائم، حيث حُسبت **d** من طيف الأشعة

XRD وفق قانون براغ:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

وبالاعتماد على طريقة التجربة والخطأ تم حساب أبعاد الشبكة البلورية للمركب الناتج **a, b, c**، و المتوسط لكل

ثابت من ثوابت الشبكة البلورية من العلاقة التالية:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

☒ نمط التبلور الرباعي القائم Tetragonal:

كما تبين بنتيجة الحساب أن أبعاد الخلية الأساسية الرباعية على الشكل التالي:

$$a = b = 6.468192 \text{ Å}$$

$$c = 16.063391 \text{ Å}$$

و تم أيضاً حساب حجم الخلية الأساسية وفق نمط التبلور Tetragonal من العلاقة التالية:

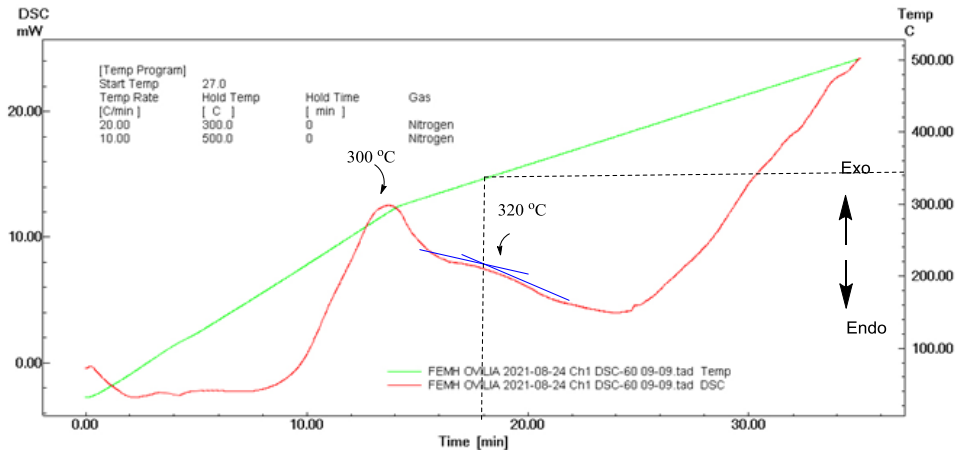
$$V = a^2 \cdot c \text{ (Å}^3\text{)}$$

$$V = 672.052 \text{ (Å}^3\text{)} \text{ فكانت قيمته:}$$

4-2-IV- التوصيف الحراري للمعقد $[\text{Fe (FNMH)}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$:

تعد تقنية DSC (التحلل الحراري المسعري التفاضلي) تقنية متميزة؛ إذ تستخدم لدراسة الاستقرار الحراري للمعقدات الفلزية التي تتميز باستقرار حراري جيد، وبعدم تأثرها بالهواء والرطوبة مما يدل على النقاوة العالية مضافة لذلك درجات انصهارها العالية.

سجل منحني (DSC) لعينة من المعقد المحضر ، بشروط تضمنت أخذ كتلة من العينة تتراوح ما بين (7-8 mgr) وبسرعة مسح حراري ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) وضمن مجال حراري $[25-300^\circ\text{C}]$ وبسرعة مسح حراري ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) وضمن مجال حراري $[300-500^\circ\text{C}]$ في جو من النيتروجين ، فتم الحصول على المنحني (4-2-IV) التالي:



المنحني البياني (4-2-IV) منحني المسح التفاضلي الحراري للمعقد $[\text{Fe (FNMH)}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$

لوحظ من المنحني السابق مايلي:

- قمة ناشرة للحرارة عند 300°C تدل على تفكك المعقد $[\text{Fe (FNMH)}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$
- قمة ناشرة للحرارة عند 320°C تشير إلى تفكك الجزء العضوي المتبقي. ولوحظت نتائج مماثلة أثناء تفكك معقد الحديد وفق الدراسة المرجعية (54).

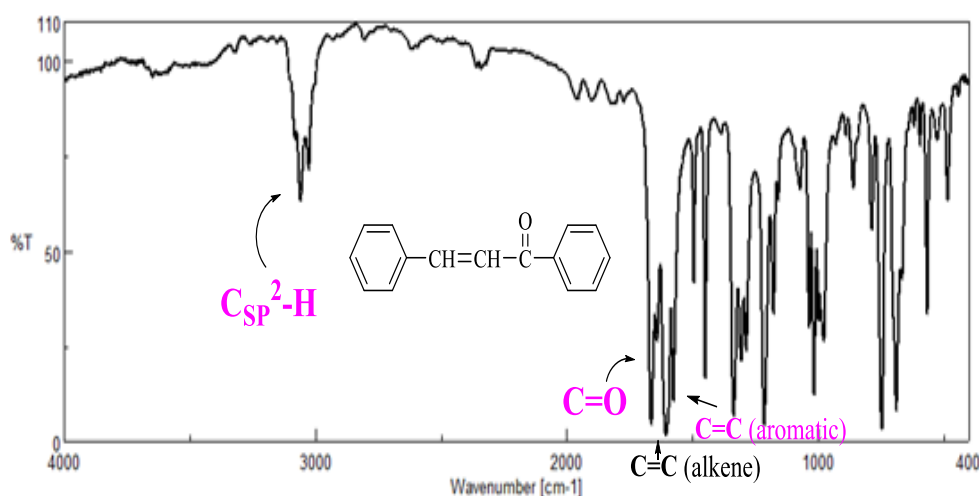
من خلال ماسبق نستنتج أن المعقد يتمتع بثباتية حرارية عالية من خلال ملاحظة درجة حرارة التفكك.

3-IV- دراسة بنية المرتبطة (DPAM) :

تم تحضير المرتبطة (N'-(1,3-diphenylallylidene)malonohydrazide) على مرحلتين:

1-3-IV- دراسة بنية بنزال أسيتو فينون (BAC) :

وحضر من تكاثف الأسيتوفينون مع البنز ألدهيد في وسط قلوي وبدرجة حرارة المخبر، وحددت بنيته باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء الشكل (1-3-IV) والجدول (1-3-IV).



الشكل (1-3-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (BAC)

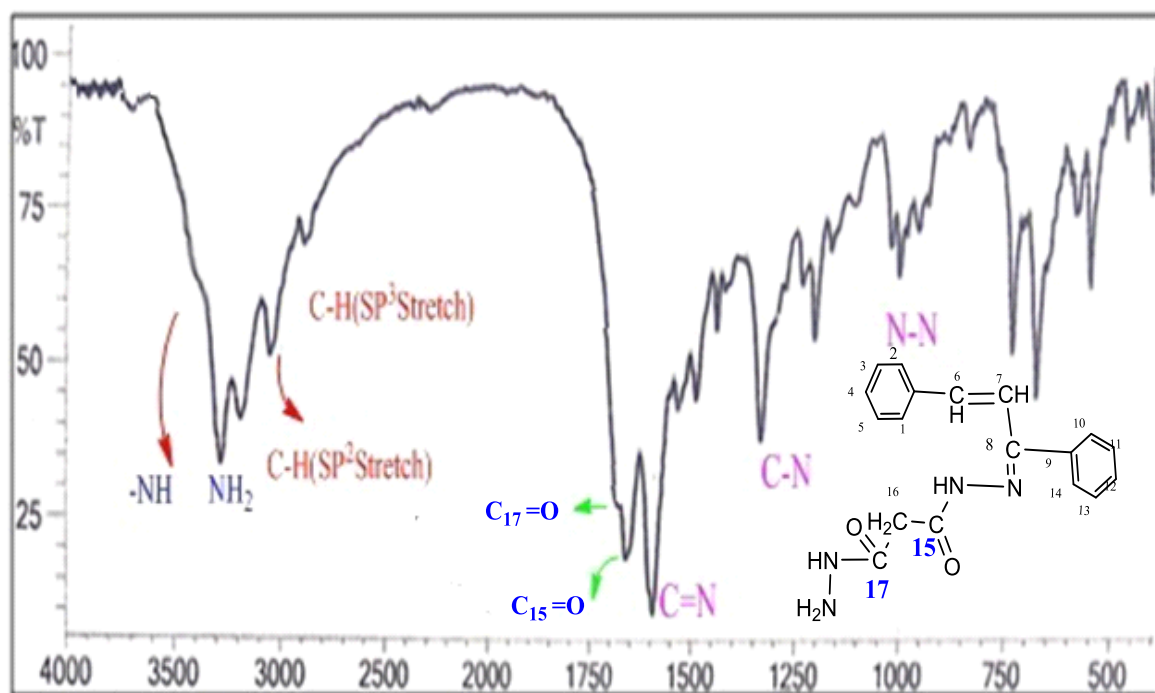
الجدول (1-3-IV): قيم أهم عصابات امتصاصات الزمر الوظيفية للشالكون (BAC)

العدد الموجي cm^{-1}	الزمرة الوظيفية
3062	$\text{CSP}^2\text{-H}$
1685	C=O
1609	C=C (alkene)
1577	C=C (aromatic)

3-IV- 2 - دراسة تفاعل مالونو هيدرازيد مع البنزال الأسيتوفينون (DPAM) :

تم الحصول على المرتبطة DPAM من خلال تفاعل مالونو هيدرازيد مع البنزال الأسيتوفينون، وحددت هويتها باستخدام الطرائق الطيفية $^1\text{H-NMR}$ ، (FT-IR)، و (UV-Vis)، حيث أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (a-2-3-IV) والجدول (1-2-3-IV) للمرتبطة وجود عصابات امتصاص

رئيسية عند الأعداد الموجية 1593cm^{-1} عائدة إلى امتصاص مجموعة (C=N)، وعند 1662cm^{-1} تعود لـ (C₁₅=O) في المرتبطة.



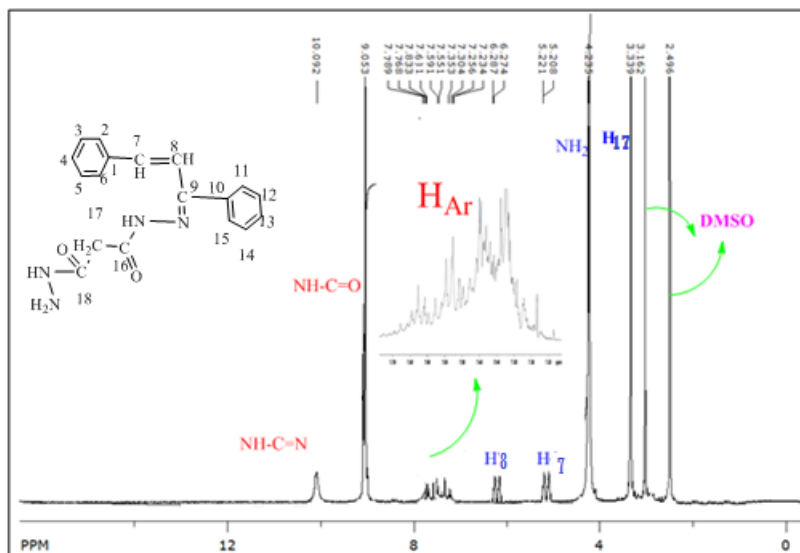
الشكل (a-2-3-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة DPAM في (KBr)

الجدول (1-2-3-IV): قيم أهم عصابات امتصاصات الزمر الوظيفية للمرتبطة (DPAM)

المرتبطة DPAM $\bar{\nu}$ (Cm ⁻¹)	الزمر الوظيفية
3420	NH
3190-3281	NH ₂
3053	C-H sp ²
2884	C-H sp ³
1697	C ₁₇ =O
1662	C ₁₅ =O
1593	C=N
1339	C-Hsp ₃ (bend)
1215	C-N
1016	N-N

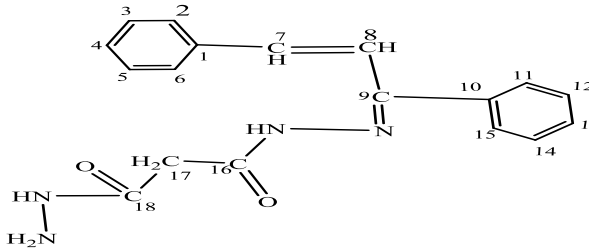
كما سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR الشكل (b-2-3-IV) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد المديتر، حيث يبين وجود ثلاث إشارات أحادية عند الانزياحات

(10.09 ppm,S,1H) يعود لـ NH المرتبطة بالكربون C_{15} ، و (9.11 ppm,S,1H) لـ NH المرتبطة بزمرة الأزو مثنى، و (4.24 ppm,S,2H) يرجع لمجموعة الأمين NH_2 ، وانزياحات أخرى موضحة بالجدول (2-2-3-IV) .



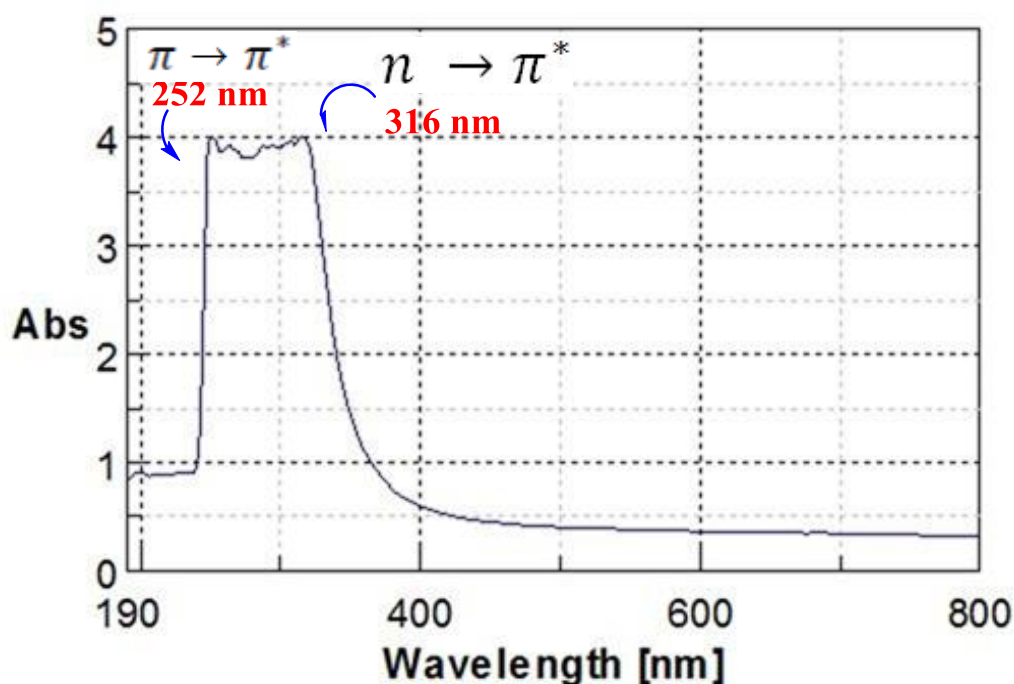
الشكل (b-2-3-IV): طيف الـ 1H -NMR للمرتبطة DPAM في d_6 -DMSO

الجدول (2-2-3-IV): قيم الانزياحات الكيميائية وثوابت التزاوج للمرتبطة DPAM

	
H-NMR(δ ,ppm)	NO
3.34 Hz	H_{17}
4.24 Hz	NH_2
5.22 (d,1H, j= 5.3Hz)	H_7
6.29(d,1H, j=5.211Hz)	H_8
10.09 HZ	NH-C=N
9.05 HZ	NH-C=O
(7.234-7.789,m,10H)	H_{Ar}

ومن خلال قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (الشكل (c-2-3-IV)) للمرتبطة (DPAM) باستخدام مزيج ميثانول مع نقاط من DMSO كمذيب و خلية ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة، لوحظ ظهور حزمتين واضحتين لأعلى امتصاص (λ_{max}) عند الأطوال الموجية

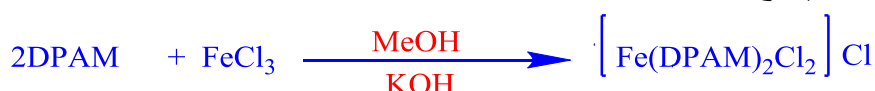
(252nm) و(316nm)، ويمكن أن يعزى امتصاص الحزمة الأولى ذو الشدة المرتفعة و الطول الموجي القصير إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية مثل (C=C) و (C=N) أما حزمة الامتصاص الثانية عند الموقع (316nm) تعود إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرات النيتروجين لمجموعات الإيمين C=N و NH و NH₂ وعلى أوكسجين زمرة الكربونيل.



الشكل (c-2-3-IV): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمرتبطة (DPAM)

4-IV- دراسة بنية معقدات المرتبطة (DPAM):

تم تفاعل المرتبطة (DPAM) مع كلوريدات المعادن اللامائية وفق التفاعلات الآتية :



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

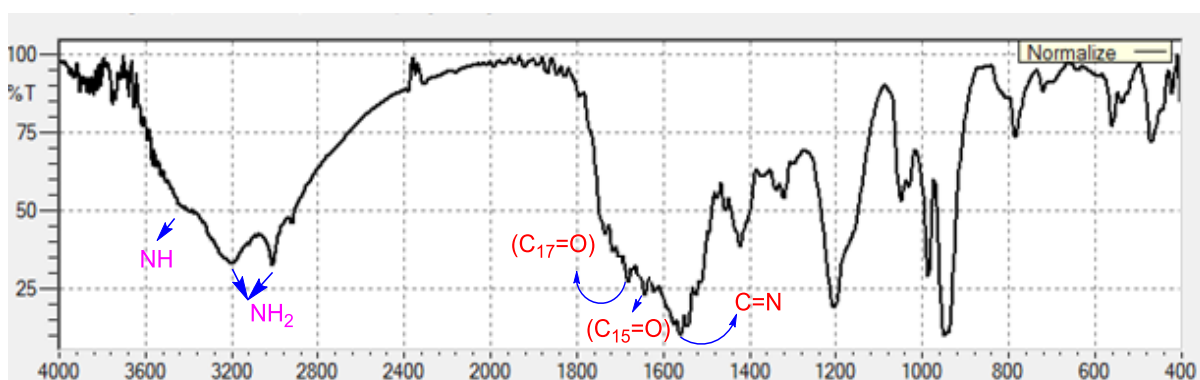
حيث تفاعل كلوريد المعدن اللامائي مع المرتبطة (DPAM) في الميثانول وبوجود KOH بنسبة مولية (1:2) (مرتبطة : معدن) على التوالي.

ودرس بنية المعقدات المحضرة باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء الأشكال (a,b,c,d,e,f,g,h,i-4-IV)، و من خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة (DPAM)، لوحظ انزياح عصابات الامتصاص العائدة لامتطاط (C=N) نحو الأعداد الموجية الأدنى من 1593cm⁻¹ في المرتبطة إلى المجال بين 1543-

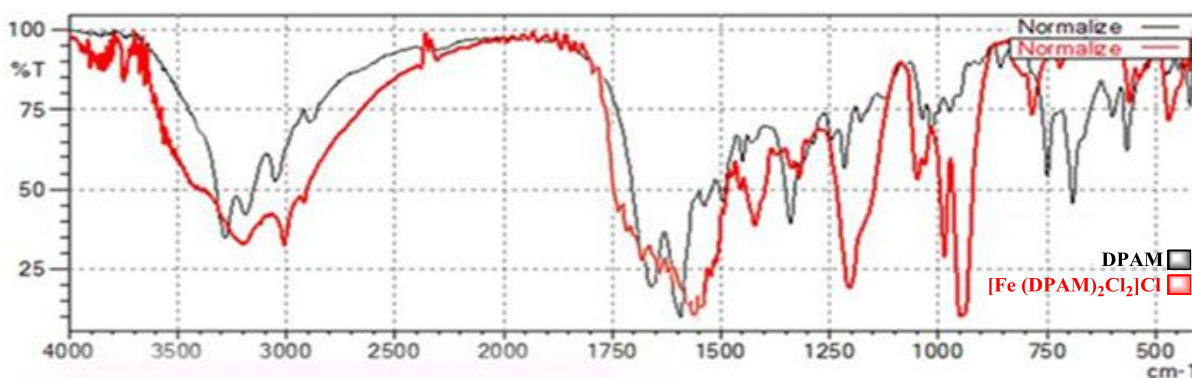
1575cm^{-1} في المعقدات و انزياح عصابة الامتصاص العائدة لامتطاط ($\text{C}_{15}=\text{O}$) نحو الأعداد الموجية الأدنى من 1662cm^{-1} في المرتبطة إلى المجال بين $[1618-1654\text{cm}^{-1}]$ في المعقدات، مما يدل على حدوث التساند في هذه المواقع، أي يمكن القول بأنّ تساند المرتبطة (DPAM) مع الشاردة المعدنية (M) يتّم من خلال ذرة نتروجين مجموعة الأزوميثين ($\text{C}=\text{N}$) وذرة الأوكسجين المرتبطة مع ذرة الكربون رقم (15)، وهي بذلك تسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن (Bidentate). كما لوحظ ظهور عصابات امتصاص عائدة إلى امتطاط الرابطة M-N، التي كانت متوافقة مع الدراسة المرجعية وفق الجدول (1-4-IV) التالي:

الجدول (1-4-IV) : مقارنة قيم امتطاط الروابط M-N مع الدراسة المرجعية⁽⁵⁵⁾

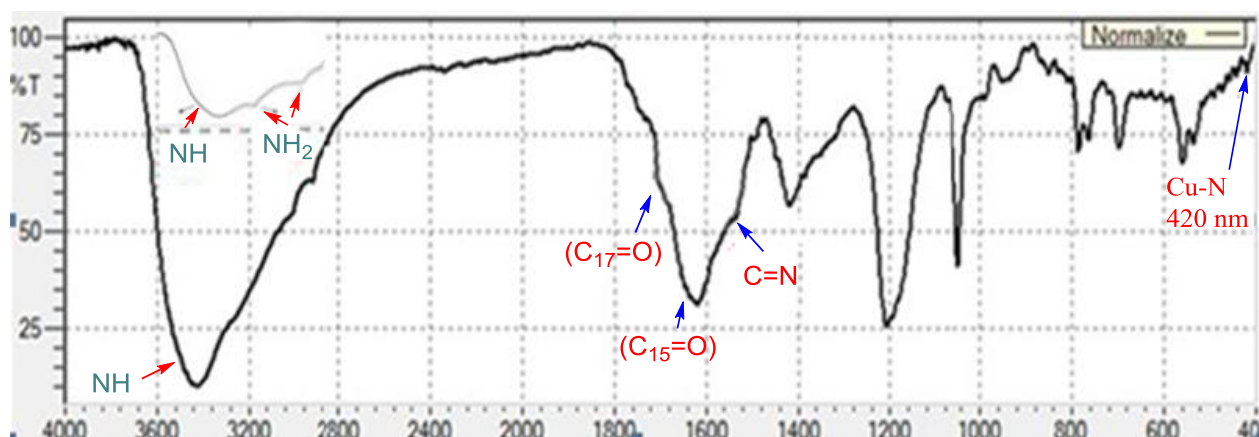
Ni-N		Co-N		Cu-N	
مرجع	$[\text{Ni}(\text{DPAM})_2]\text{Cl}_2$	مرجع	$[\text{Co}(\text{DPAM})_2]\text{Cl}_2$	مرجع	$[\text{Cu}(\text{DPAM})_2]\text{Cl}_2$
449cm^{-1}	452cm^{-1}	453cm^{-1}	460cm^{-1}	443cm^{-1}	420cm^{-1}



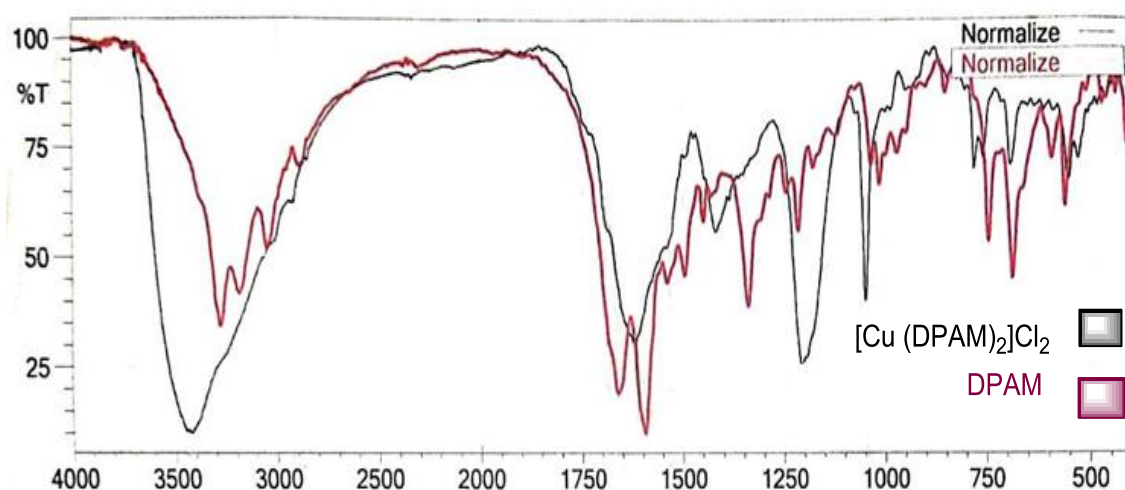
الشكل (a-4-IV): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[\text{Fe}(\text{DPAM})\text{Cl}_2]\text{Cl}$



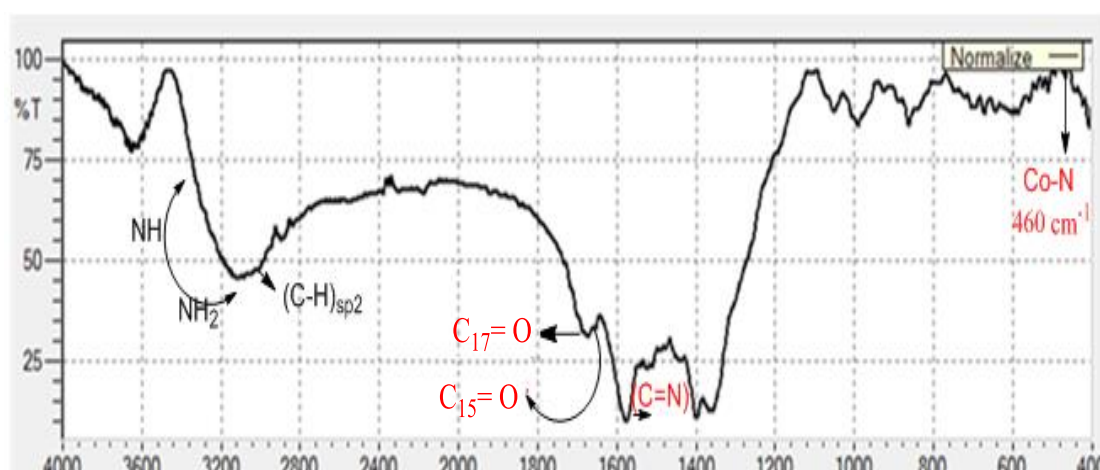
الشكل (b-4-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعقد



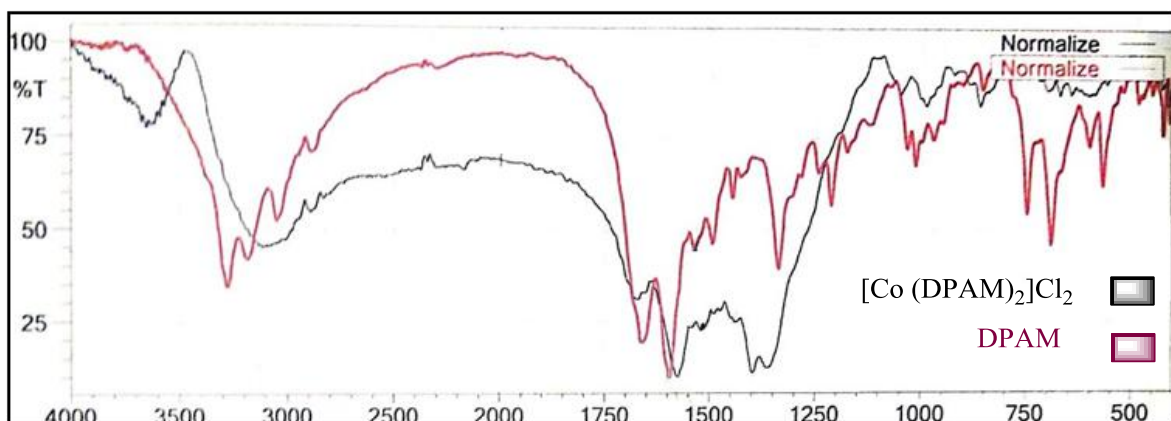
الشكل (c-4-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu (DPAM)_2] Cl_2$



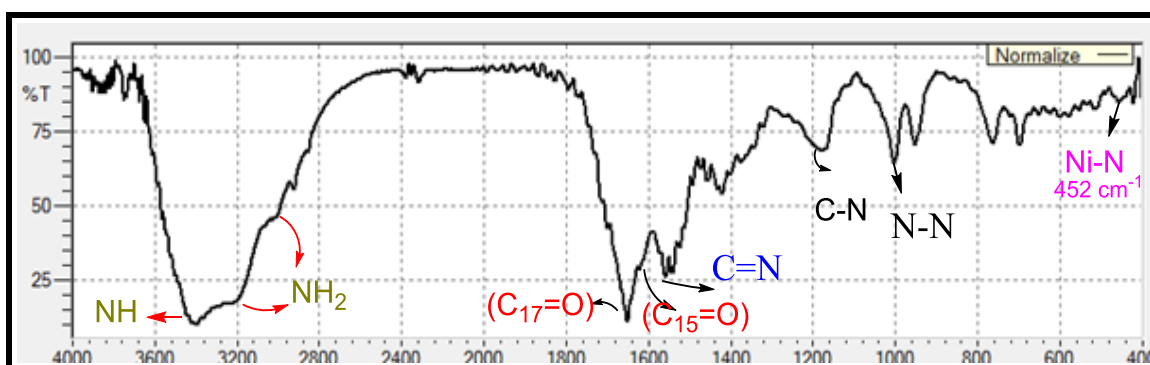
الشكل (d-4-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة والمعقد



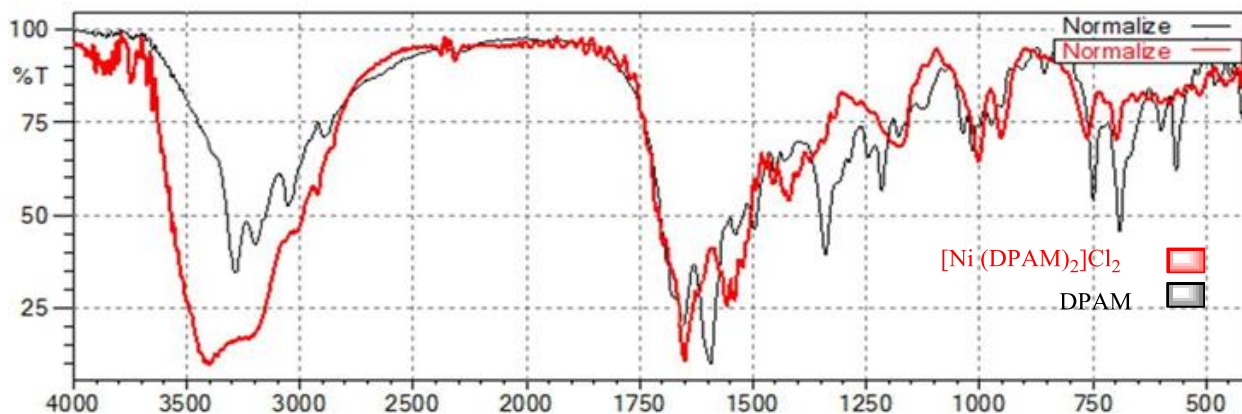
الشكل (e-4-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co (DPAM)_2] Cl_2$



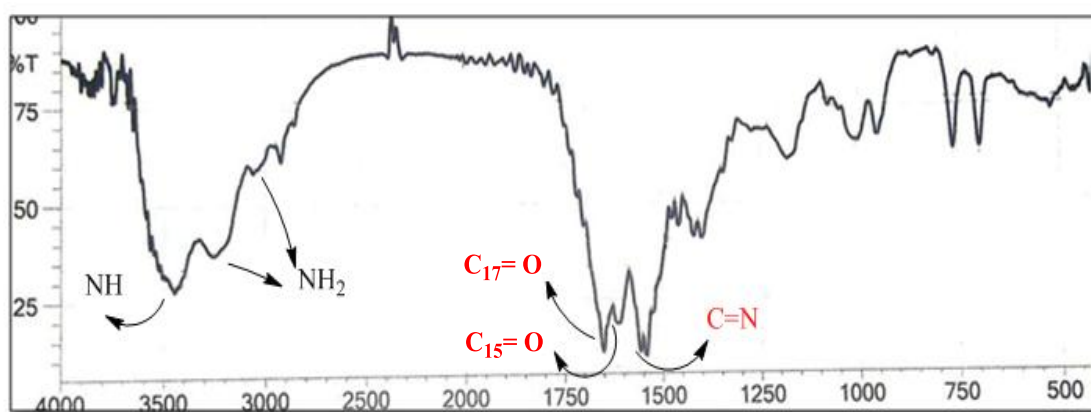
الشكل (f-4-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة والمعد $[Co (DPAM)_2] Cl_2$



الشكل (g-4-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعد $[Ni(DPAM)_2] Cl_2$



الشكل (h-4-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء لكل من المرتبطة و المعد $[Ni (DPAM)_2] Cl_2$

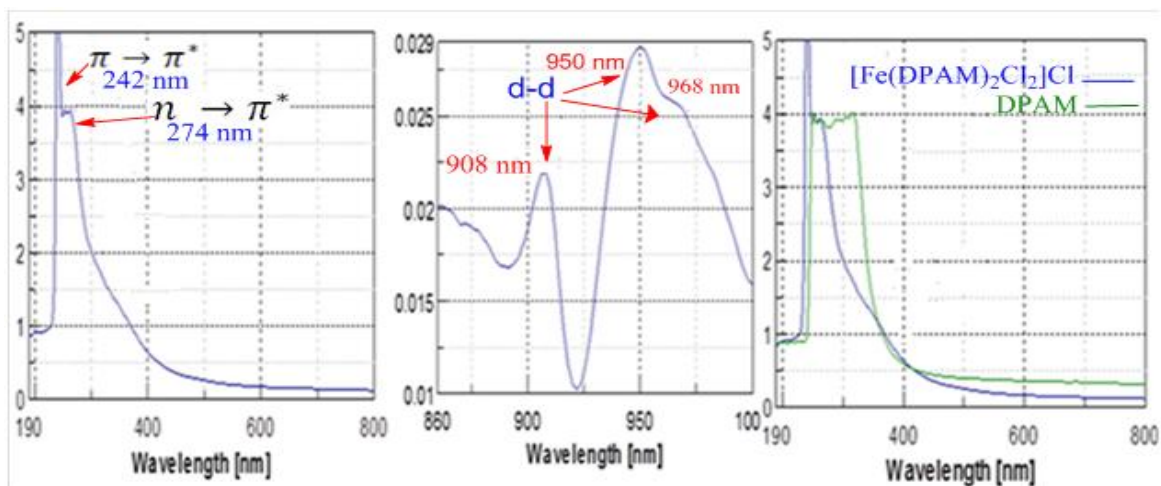


الشكل (i-4-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$

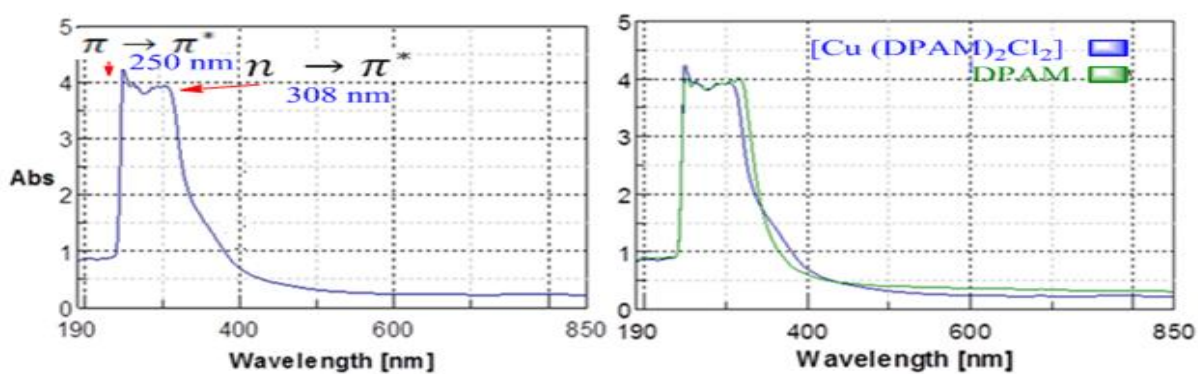
الجدول (2-4-IV): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمربطة (DPAM) ومعقداتها المعدنية

العدد الموجي $\bar{\nu}$ (Cm ⁻¹)						
$[Zn (DPAM)_2] Cl_2$	$[Ni (DPAM)_2] Cl_2$	$[Cu (DPAM)_2] Cl_2$	$[Co (DPAM)_2] Cl_2$	$[Fe(DPAM)_2Cl_2]Cl$	DPAM	الزمر الوظيفية
3444	3398	3421	3150- 3400 تداخل امتطاط	3400	3420	NH
3100-3251	3100-3200	3160-3260		3120-3196	3190-3281	NH ₂
3050	3060	3025	3050	3008	3053	C-H sp ²
1610	1640	1618	1654	1650	1662	C ₁₅ = O
1651	1657	1680	1672	1670	1697	C ₁₇ = O
1550	1556	1543	1575	1558	1593	C=N
1541	1541	1500	1514	1540	1541	(C=C) Alkyle
1458	1491	1487	1498	1478	1497	(C=C) Ar
1180	1175	1207	1210	1203	1215	C-N
1060	1001	1049	1051	1031	1016	N-N

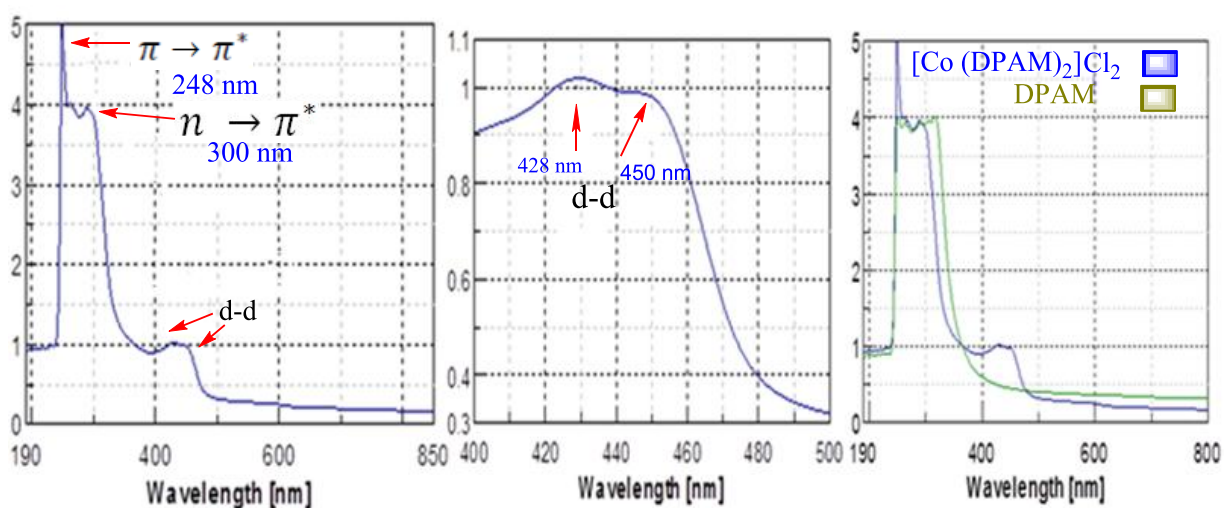
وتظهر الأشكال (j,k,l,m-4-IV) أطيايف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المحضرة، إذ تبين وجود امتصاصات عند الأطوال الموجية (240-250 nm) عائد للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$)، و(274-308 nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية للمعقدات المحضرة من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأدنى مقارنة مما هو عليه في حالة المربطة الحرة (DPAM)، و ذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية، كما تظهر في أطيايف المعقدات حزم عائدة لانتقالات (d-d) عند (428- 968 nm) كما هو موضح بالجدول (3-4-IV).



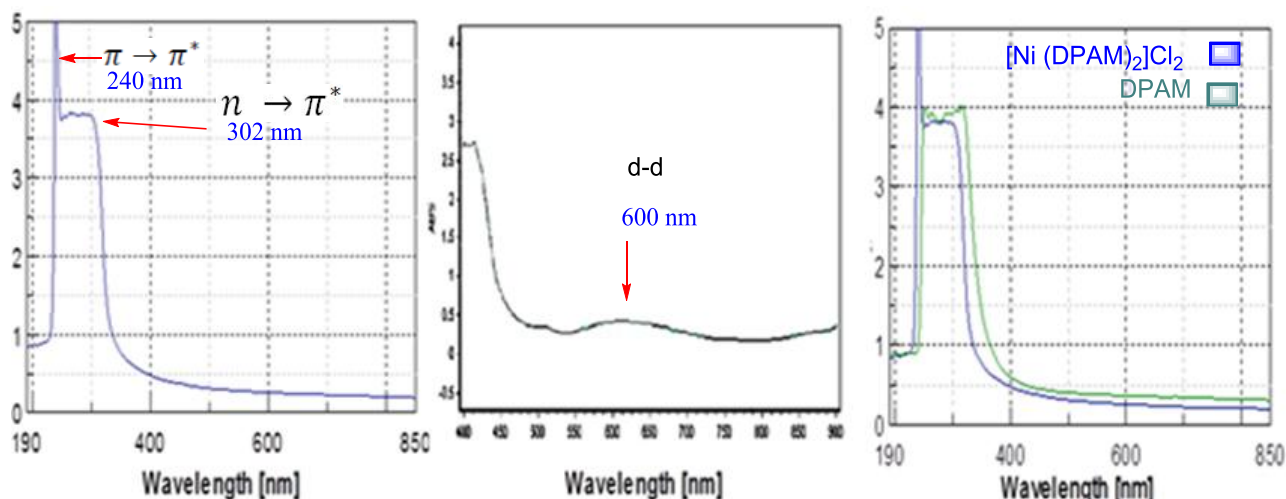
الشكل (j-4-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Fe}(\text{DPAM})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$



الشكل (k-4-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Cu} (\text{DPAM})_2] \text{Cl}_2$



الشكل (l-4-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Co} (\text{DPAM})_2] \text{Cl}_2$

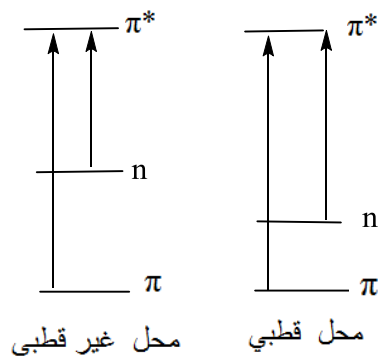


الشكل (m-4-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Ni}(\text{DPAM})_2]\text{Cl}_2$

الجدول (c-4-IV): الخصائص الطيفية للمرتبطة (DPAM) ومعقداتها المعدنية باستخدام طيف الأشعة UV-Vis

Comp	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	d - d
DPAM	252	316	---
$[\text{Fe}(\text{DPAM})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	242	274	908 950 968
$[\text{Co}(\text{DPAM})_2\text{Cl}_2]$	248	300	428 450
$[\text{Ni}(\text{DPAM})_2\text{Cl}_2]$	240	302	600
$[\text{Cu}(\text{DPAM})_2\text{Cl}_2]$	250	308	----

إن المذيب المستخدم في هذا البحث هو عبارة عن مزيج من الميثانول مع عدة نقاط من DMSO، إذ تعمل المحاليل البروتونية القطبية على إزاحة نحو الأطوال الموجية الأقصر بسبب ارتباط الزوج الإلكتروني الحر n مع المحل برابطة هيدروجينية فتتخفض طاقة المدار n ، مما يؤدي إلى رفع طاقة الانتقال القفزي $n \rightarrow \pi^*$ ، وذلك يحتاج تقديم طاقة إضافية لفصم هذه الرابطة⁽⁵⁶⁾.



IV-4-1- الكشف عن أيونات الكلور في معقدات المرتبطة (DPAM):

تم التحقق من وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية لمعقدات المرتبطة (DPAM)، من خلال تشكل راسب أبيض من AgCl بعد إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول المعقدات في DMSO، ولكن بعد تخريب المعقد بإضافة حمض الأزوت المركز والتسخين لوحظ تشكل راسب أبيض من AgCl مما يدل على وجود مرتبطات الكلور في كرة التساند الداخلية المعقد الحديد فقط، وعدم وجود أيونات الكلور Cl^- في كرة التساند الداخلية لبقية المعقدات، ورتبت النتائج وفق الجدول (IV-4-1) التالي:

الجدول (IV-4-1): دراسة وجود الكلور في معقدات المرتبطة (DPAM)

المعقد	الناقلية الكهربائية (μS)	وجود الكلور في المعقدات
$[Fe(DPAM)_2 Cl_2]Cl$	150	ظهر راسب ابيض أي يوجد كلور في كرة التساند الخارجية
$[Co (DPAM)_2] Cl_2$	266	ظهر راسب ابيض عند اضافة نترات الفضة ولم يظهر هذا الراسب بعد اضافة حمض الازوت والتسخين والترشيح دلالة على عدم وجود كلور في كرة التساند الداخلية
$[Ni (DPAM)_2] Cl_2$	243	
$[Cu(DPAM)_2] Cl_2$	250	

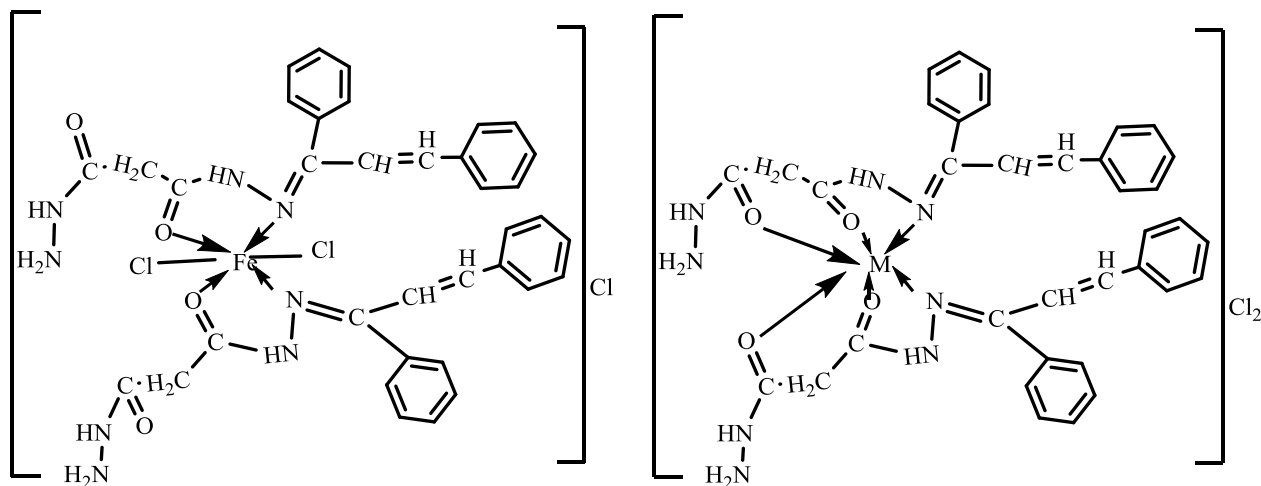
IV-4-2- دراسة نسبة المعادن النظرية والفعالية لمعقدات المرتبطة DPAM:

درست نسبة المعدن في معقدات المرتبطة DPAM بواسطة جهاز الامتصاص الذري وفق الطريقة المتبعة في الفقرة (IV-2-2) السابقة، فكانت النسبة (2:1) (معدن - مرتبطة)، ووضحت النتائج وفق الجدول (IV-4-2) التالي:

الجدول (IV-4-2): النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات حسب طريقة الامتصاص الذري

المعقد	النسبة النظرية للمعدن %	النسبة التجريبية للمعدن %	الوزنة المأخوذة (gr)	تركيز المعدن في المعقد (ppm)
$[Fe(DPAM)_2 Cl_2] Cl$	6.920	7.895	0.201	15795.2
$[Co (DPAM)_2] Cl_2$	7.608	6.027	0.0537	3237.8
$[Ni (DPAM)_2] Cl_2$	7.583	7.523	0.0599	45.063
$[Cu(DPAM)_2] Cl_2$	8.155	6.470	0.0285	1844.5

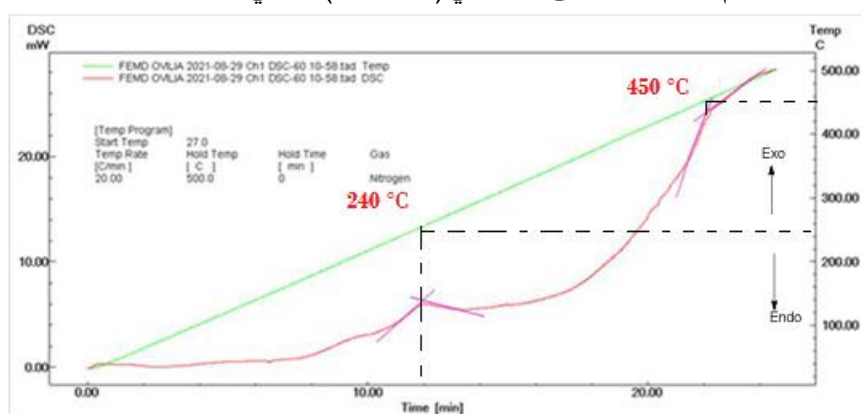
نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة للمعقدات المحضرة، نقترح لها الصيغة التركيبية العامة $[M (DPAM)_2 Cl_2] Cl$ ، و $[Fe(DPAM)_2 Cl_2] Cl$ و سداسي التساند، وكانت جميع المعقدات المحضرة ثابتة ومستقرة في الهواء الجوي.



الصيغ التركيبية المقترحة لمعقدات المرتبطة DPAM المحضرة

3-4-IV- التوصيف الحراري للمعقد $[Fe(DPAM)_2 Cl_2] Cl$:

سجل منحنى (DSC) لعينة من المعقد المحضر، بشروط تضمنت أخذ كتلة من العينة تتراوح ما بين (7-8 mgr) وبسرعة مسح حراري ($20^{\circ}C/min$) وضمن مجال حراري $[25-500^{\circ}C]$ في جو خامل من غاز النيتروجين ، فتم الحصول على المنحنى (3-4-IV) التالي:



المنحنى البياني (3-4-IV): المسح التفاضلي الحراري للمعقد $[Fe(DPAM)_2 Cl_2] Cl$

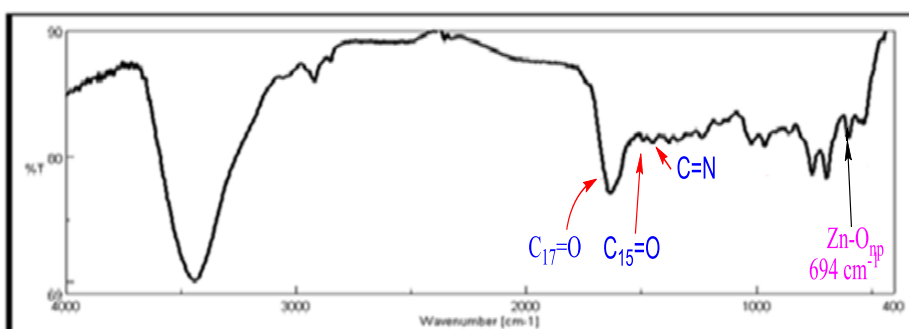
يبين المنحنى السابق مايلي:

- قمة ناشرة للحرارة Exo عند $240^{\circ}C$ تدل على التفكك الكلي للمعقد .
- قمة ناشرة للحرارة Exo عند $450^{\circ}C$ تشير إلى تفكك الجزء العضوي .

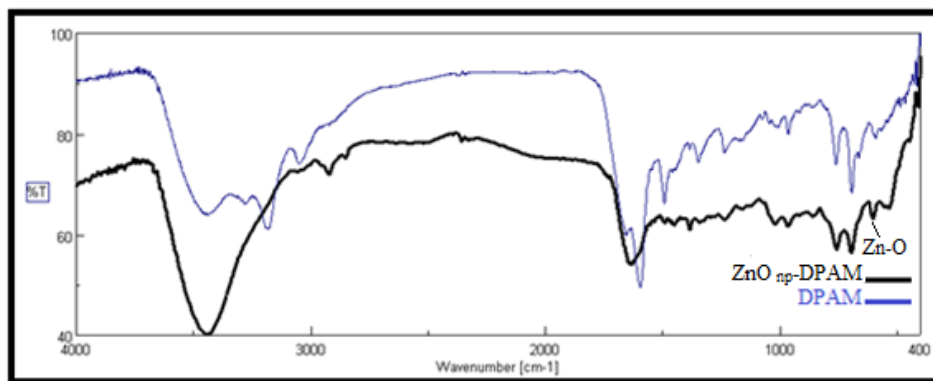
5-IV-دراسة نواتج تحميل المرتبطة (DPAM) على أكسيد الزنك النانوي و أكسيد الزنك

الميكروني:

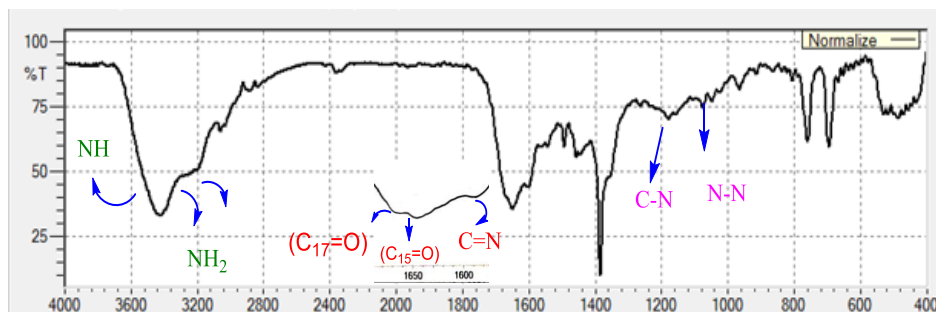
تم تحميل المرتبطة (DPAM) على أكسيد الزنك النانوي و أكسيد الزنك الميكروي بنسبة (4:1) (DPAM: ZnO) لتحسين فعاليتها البيولوجية، من خلال بعثرة أكسيد الزنك باستخدام الأمواج فوق الصوتية (Ultrasonic) لمدة 20min، ثم تضاف المرتبطة بعد اذابتها بالميثانول مع استمرار التحريك باستخدام الأمواج فوق الصوتية لمدة 20min وبدرجة الحرارة العادية، وفصلت النواتج بتبخير المذيب باستخدام المبخر الدوار، وتم التحقق من النواتج باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء الأشكال (a,b , c,d-5-IV) والجدول (5-IV).



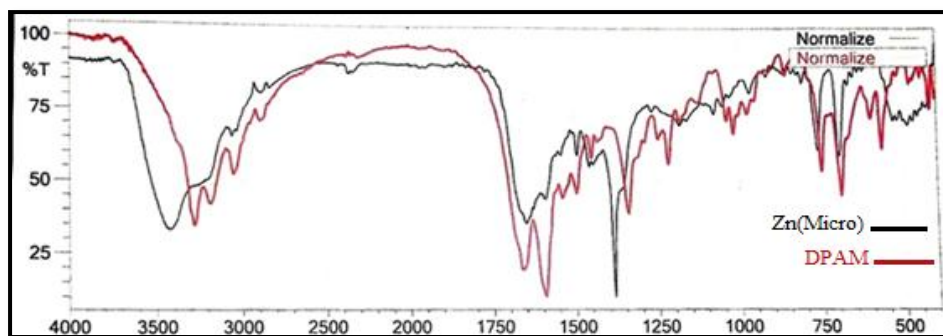
الشكل (a-5-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لنواتج تحميل المرتبطة DPAM على ZnO النانوي



الشكل (b-5-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة ونواتج تحميلها على ZnO النانوي



الشكل (c-5-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لنواتج تحميل المرتبطة DPAM على ZnO الميكروي



الشكل (d-5-IV): مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء المرتبطة ولنتاج تحميلها على ZnO المكروي
الجدول (5-IV) قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطه (DPAM) قبل تحميلها وبعد تحميلها
على أكسيد الزنك النانوي والميكروي

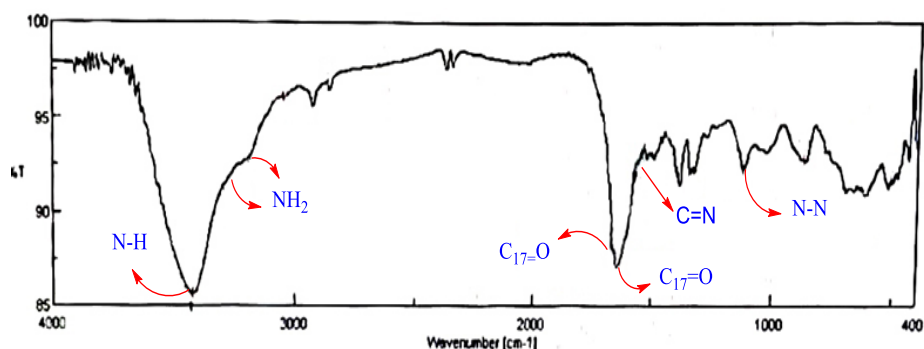
العدد الموجي ($\bar{\nu}$ (Cm ⁻¹))			
Zn (Micro)	Zn (Nano)	DPAM	الزمر الوظيفية
3059	3053	3053	C-H sp ²
1651	1575	1662	C ₁₅ = O
1670	1637	1697	C ₁₇ = O
1585	1550	1593	C=N
1492	1450	1497	(C=C) Ar
1384	1383	1339	C-Hsp ³ (bend)
1180	1283	1215	C-N
1087	1022	1016	N-N

نلاحظ من الجدول السابق وبالمقارنة بين قيم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية للمرتبطه قبل تحميلها وبعد تحميلها على كل من ZnO النانوي والميكروي، أنه هناك تفاوت في بعض قيمها، حيث انزاحت عصابة الامتصاص العائدة لمجموعة الأمين (-NH) من (3420cm^{-1}) في المرتبطة (DPAM) نحو الأعداد الموجية الأعلى (3442cm^{-1}) في الناتج المحمل على أكسيد الزنك النانوي، و (3431cm^{-1}) في الناتج المحمل على أكسيد الزنك الميكروني، والأزومتين (C=N) من (1593cm^{-1}) في المرتبطة نحو الأعداد الموجية الأدنى (1550cm^{-1}) في الناتج المحمل على أكسيد الزنك النانوي، و (1585cm^{-1}) في الناتج المحمل على أكسيد الزنك الميكروني، كما لوحظ أيضاً انزياح عصابة امتصاص (C₁₅=O) من (1662cm^{-1}) في (DPAM) نحو الأعداد الموجية الأدنى (1575cm^{-1}) في الناتج المحمل على

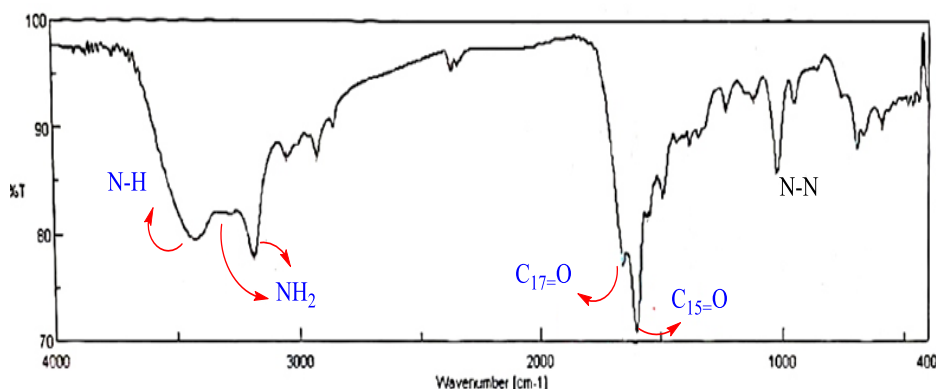
أوكسيد الزنك النانوي، و (1651cm^{-1}) في الناتج المحمل على أوكسيد الزنك الميكروني، وانزياح عصابة امتصاص ($\text{C}_{17}=\text{O}$) من (1697cm^{-1}) في (DPAM) نحو الأعداد الموجية الأدنى (1637cm^{-1}) في الناتج المحمل على أوكسيد الزنك النانوي، و (1670cm^{-1}) في الناتج المحمل على أوكسيد الزنك الميكروني، مما يدل على ارتباط المرتبطة بأوكسيد الزنك النانوي و أوكسيد الزنك الميكروني من خلال روابط هيدروجينية بين زمرة (-NH) وأوكسيد الزنك، بالإضافة إلى روابط ثنائي قطب-ثنائي قطب (قوى فاندرفالس) بين زمرة الأزومتين ($\text{C}=\text{N}$) و ($\text{C}_{15}=\text{O}$) و ($\text{C}_{17}=\text{O}$) في المرتبطة وأوكسيد الزنك.

IV-6- دراسة معقدات الفضة النانوية للمرتبطة (DPAM):

تم الحصول على معقدين نانويين (O_1 و O_2) مع الفضة من خلال تفاعل محلول المرتبطة بالايثانول مع محلول نترات الفضة في الماء المقطر، ودرست بنيتهما باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء الأشكال (a,b-6-IV)، حيث بينت الأطياف المسجلة للمعقدين من خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة (DPAM) انزياح عصابات الامتصاص المميزة في المرتبطة نحو الأعداد الموجية الأدنى في كلا المعقدين (انظر الجدول (6-IV))؛ إذ انزاحت مجموعة الكربونيل ($\text{C}_{15} = \text{O}$) من (1662cm^{-1}) في المرتبطة نحو الأعداد الموجية الأدنى (1636cm^{-1}) في معقد الفضة النانوي O_1 ، و (1601cm^{-1}) في معقد الفضة النانوي O_2 ، و ($\text{C}_{17} = \text{O}$) من (1697cm^{-1}) في المرتبطة إلى (1653cm^{-1}) في معقد الفضة النانوي O_1 ، و (1658cm^{-1}) في معقد الفضة النانوي O_2 ، والأزومتين ($\text{C}=\text{N}$) من (1593cm^{-1}) في المرتبطة إلى (1563cm^{-1}) في معقد الفضة النانوي O_1 ، و (1560cm^{-1}) في معقد الفضة النانوي O_2 ، مما يدل على ارتباط المرتبطة (DPAM) بنترات الفضة عن طريق ذرة النيتروجين مجموعة ($\text{C}=\text{N}$) وذرتي أوكسجين مجموعتي الكربونيل ($\text{C}_{15} = \text{O}$) و ($\text{C}_{17} = \text{O}$) في المرتبطة، أي أن الارتباط تم ما بين عدة جزيئات من المرتبطة مع عدة جزيئات من نترات الفضة، وذلك لارتباط الأزواج الالكترونية للأزوت والأوكسجين مع الفضة لوجود مدارات الكترونية فارغة فيها مما يدل على تشكل معقدات نانوية .



الشكل (a-6-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الفضة النانوي (O₁)



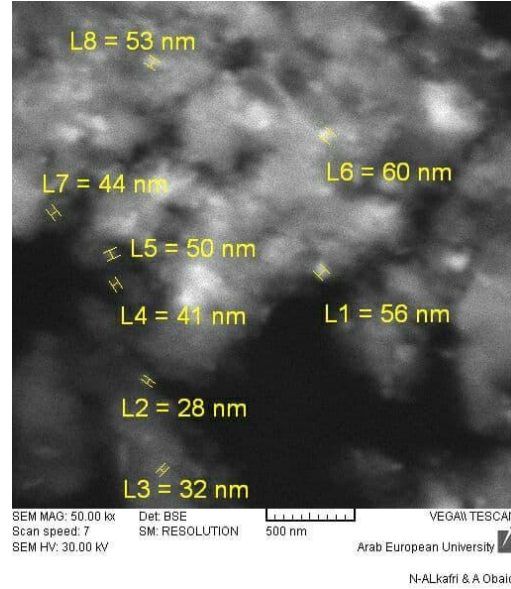
الشكل (b-6-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الفضة النانوي (O₂)

الجدول (6- IV): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة (DPAM) ومعقداتها النانوية مع نترات الفضة

العدد الموجي (Cm ⁻¹)			
المعقد O ₂	المعقد O ₁	DPAM	الزمر الوظيفية
3425	3425	3420	NH
3200-3180	3200-3100	3190-3281	NH ₂
3047	3049	3053	C-H sp ²
1601	1636	1662	C ₁₅ = O
1658	1653	1697	C ₁₇ = O
1562	1563	1593	C=N
1494	1495	1497	(C=C) Ar
1235	1384	1339	C-H (bend)
1235	1326	1215	C-N
1023	1122	1016	N-N

IV-1-6- دراسة معقدات الفضة النانوية للمربطة (DPAM) من خلال المجهر الالكتروني:

استخدمت تقنية المجهر الالكتروني لتحديد طول حجم الحبيبة في معقد الفضة النانوي (O_1) ، فتبين أن أطوالها تتراوح ما بين (28-60nm) كما هو موضح بالشكل (IV-1-6):



الشكل (IV-1-6): صورة المجهر الماسح الالكتروني لسطح معقد الفضة النانوي (O_1) (28-60nm) ومن الشكل السابق لوحظ: أن متوسط حجم الحبيبة النانوية (قطر الحبيبة) يساوي 45.5nm لمعقد الفضة النانوي (O_1) و للحبيبة النانوية شكل شبه كروي.

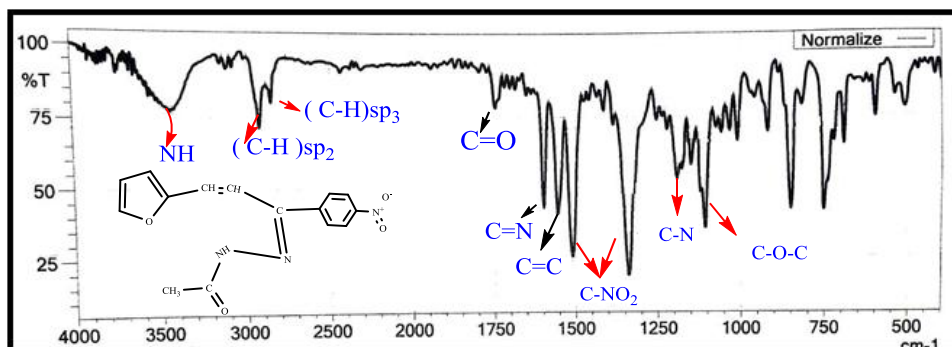
IV-7- دراسة الشكل البلوري للمربطة (DPAM) ونواتجها باستخدام المجهر الالكتروني:

أستخدم المجهر الالكتروني لدراسة الشكل البلوري وهيئة السطح للمربطة ونواتج تحميلها على كل من أوكسيد الزنك النانوي والمكروي، ولمعقدها مع الزنك (II)، وذلك من خلال النقاط صورة لسطوح بلوراتها في مخبر المجهر الالكتروني في قسم الفيزياء جامعة البعث تحت درجة التكبير 500 μm لتبيان الفرق في شكل السطح للمركبات المصنعة (انظر الشكل (IV-7)).

IV-8-2- دراسة تفاعل أستيل هيدرازيد مع (فورانيل، 4- نيترو فنييل أليدين):

تم تفاعل أستيل هيدرازيد مع (فورانيل، 4- نيترو فنييل أليدين) للحصول على المرتبطة FNAA، وحددت بنيتها باستخدام الطرائق الطيفية $^1\text{H-NMR}$ ، (FT-IR) و (UV-Vis).

حيث أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (a-2-8-IV) للمرتبطة وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية 1597cm^{-1} عائدة إلى امتصاص مجموعة (C=N)، وعند 1745cm^{-1} تعود لـ (C=O) المرتبطة، إضافة لعصابات امتصاص أخرى موضحة بالجدول (1-2-8-IV).



الشكل (a-2-8-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (FNAA) في (KBr)

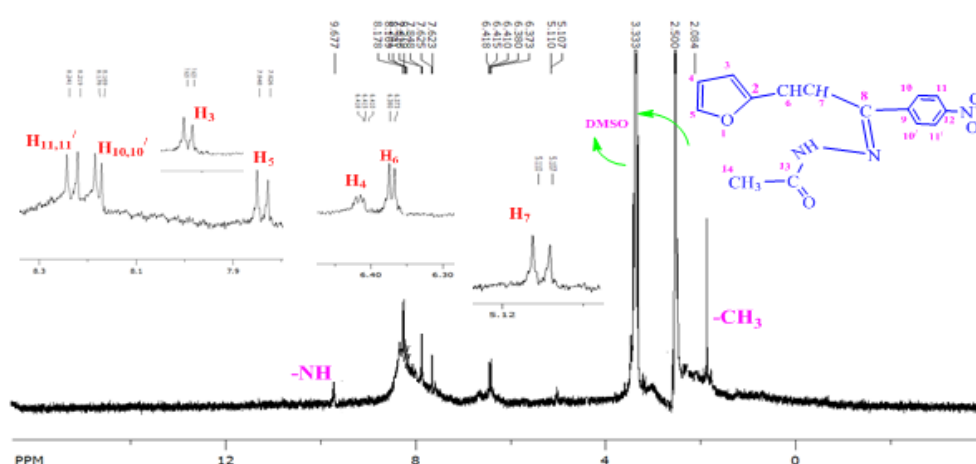
الجدول (1-2-8-IV): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية للمرتبطة FNAA

العدد الموجي (cm^{-1})	الزمرة الوظيفية
3422	امتطاط NH
3065	امتطاط $(\text{C-H})\text{sp}^2$
2924-2854	امتطاط $(\text{C-H})\text{sp}^3$
1745	(C=O)
1597	امتطاط الرابطة الإيمينية (C=N)
1552	C=C(Alkene)
1337	(Symmetric) C-NO ₂
1508	(ASymmetric) C-NO ₂
1254	(C-N)
1107	COC
1032	N-N

كما سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ (الشكل (b-2-8-IV))

والجدول ((2-2-8-IV)) باستخدام مذيب ثنائي متيل سلفوكسيد المديتر، الذي ظهر له انزياحين

. 3.33ppm و 2.50 ppm



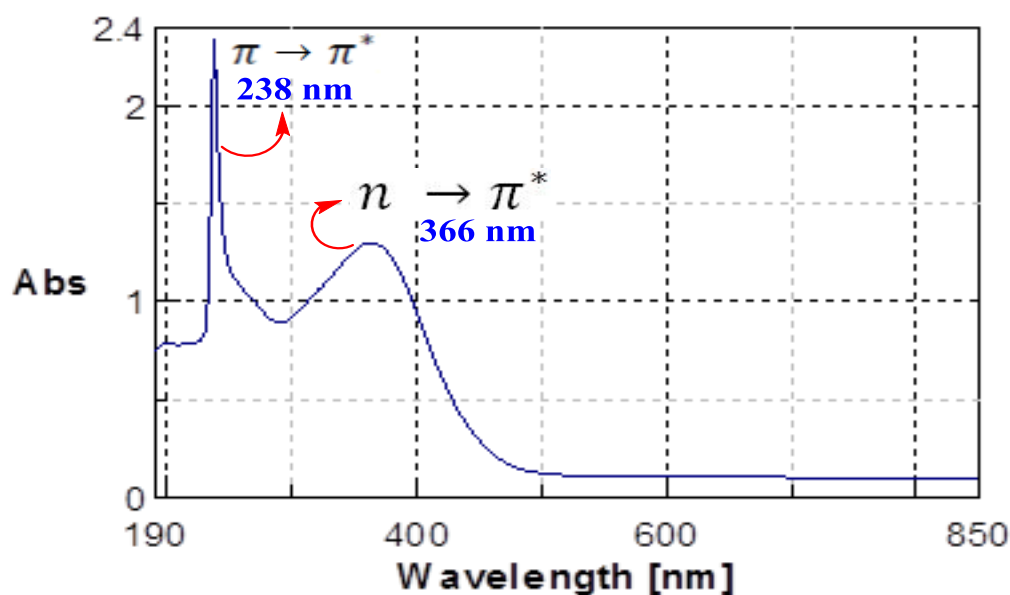
الشكل (b-2-8-IV): طيف الـ $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة FNAA في $\text{d}_6\text{-DMSO}$

الجدول (2-2-8-IV): قيم الانزياحات وثوابت التزاوج للمرتبطة (FNAA)

$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$	NO
2.084 ppm(s,3H)	14
7.63 (d,1H, $j=4\text{Hz}$)	3
6.42 (t,1H, $j=4\text{Hz}$)	4
7.85 (d,1H, $j=8\text{Hz}$)	5
6.38 (d,1H, $j=4\text{Hz}$)	6
5.11 (d,1H, $j=4\text{Hz}$)	7
8.18 (d,2H, $j=8\text{Hz}$)	10,10'
8.24 (d,2H, $j=8\text{Hz}$)	11,11'
9.68	NH

ومن خلال تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible) للمرتبطة (FNAA) الشكل (c-2-8-IV) باستخدام ثنائي متيل سلفوكسيد كمذيب و خلية ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة، لوحظ ظهور حزميتين واضحتين لأعلى امتصاص (λ_{max}) عند الأطوال

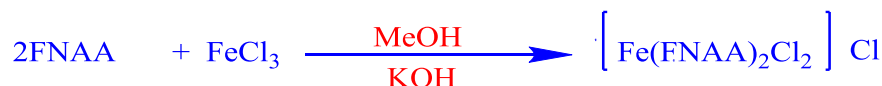
الموجية (238nm) و(366nm) ، ويمكن أن يعزى امتصاص الحزمة الأولى ذو الشدة المرتفعة و الطول الموجي القصير إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية مثل (C=C) و (C=N)، أما حزمة الامتصاص الثانية عند (366nm) تعود إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرات نيتروجين الزمر C=N و NH و NH₂ وعلى أوكسجين زمرة الكربونيل و أوكسجين حلقة الفوران.



الشكل (c-2-8-IV): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمرتبطة (FNA)

IV-9- دراسة بنية معقدات المرتبطة (FNAA):

تم تفاعل المرتبطة (FNAA) مع كلوريدات المعادن اللامائية وفق التفاعلات الآتية :



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

حيث تفاعل كلوريد المعدن اللامائي مع المرتبطة (FNAA) في الميثانول وبوجود KOH بنسبة مولية (1:1) (معدن : مرتبطة) على التوالي، و(2:1) (معدن الحديد: مرتبطة).

ودرس بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء الأشكال

((-a,b,c,d,e,f,g-9-IV)) والجدول (1-9-IV)، إذ تبين من خلال مقارنة الأطياف المسجلة للمعقدات

مع طيف المرتبطة (FNAA) انزياح عصابات الامتصاص التابعة لامتطاط (C=N) انزاحت نحو

الأعداد الموجية الأدنى من 1597 cm^{-1} في المرتبطة إلى المجال $[1556-1571 \text{ cm}^{-1}]$

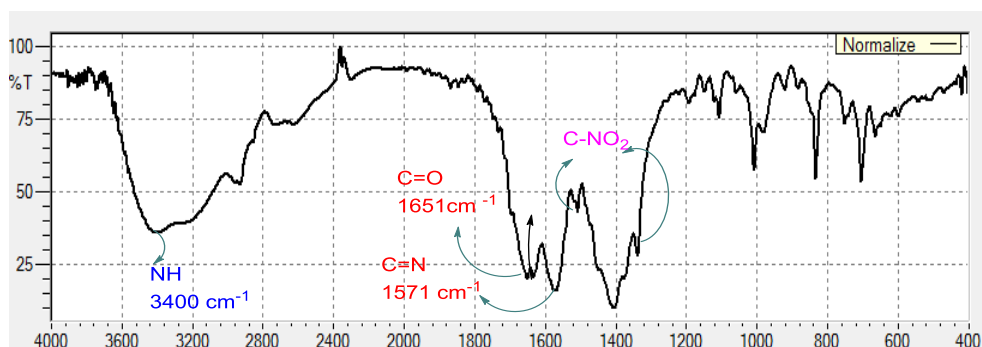
في المعقدات، إضافة إلى انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (C=O) نحو الأعداد

الموجية الأدنى من 1745 cm^{-1} في المرتبطة إلى المجال بين $[1649-1680 \text{ cm}^{-1}]$ في المعقدات،

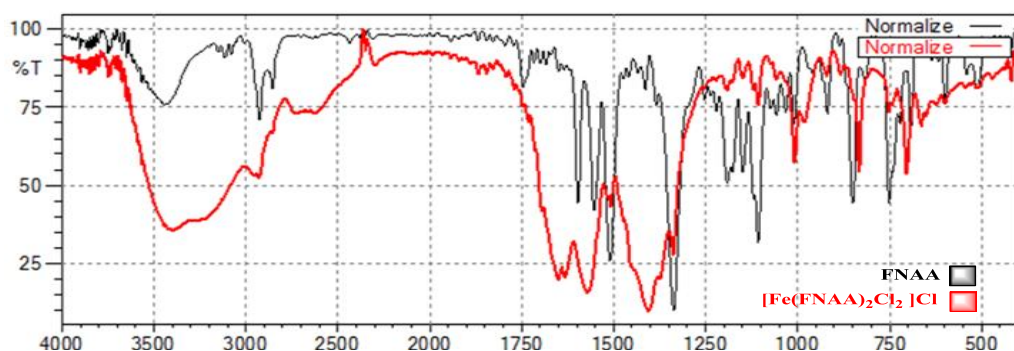
مما يدل على حدوث التساند في هذه المواقع ⁽⁵⁷⁾، أي يمكن القول بأن تساند الشاردة المعدنية (M)

مع المرتبطة (FNAA) يتم من خلال ذرة نتروجين مجموعة الأزوميثين (C=N) وذرة أوكسجين

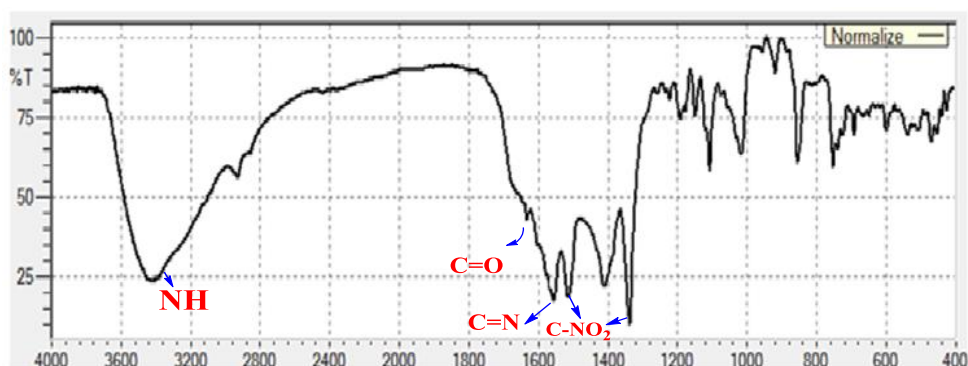
الكربونيل، وهي بذلك تسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن (Bidentate).



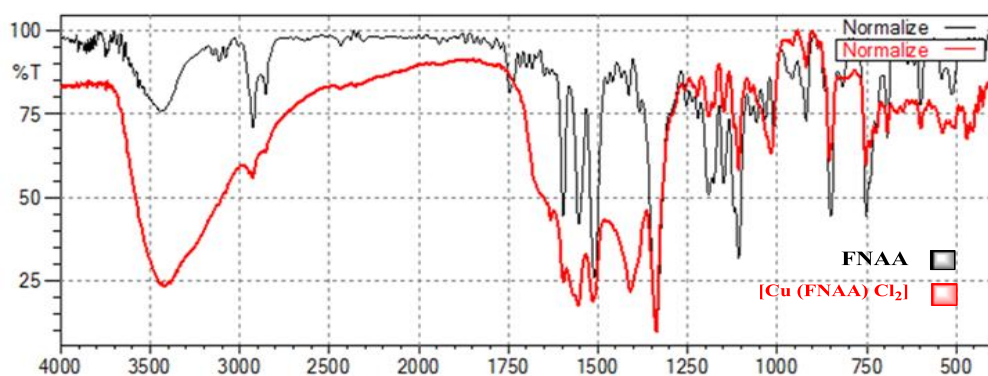
الشكل (a-9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Fe}(\text{FNAA})_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$



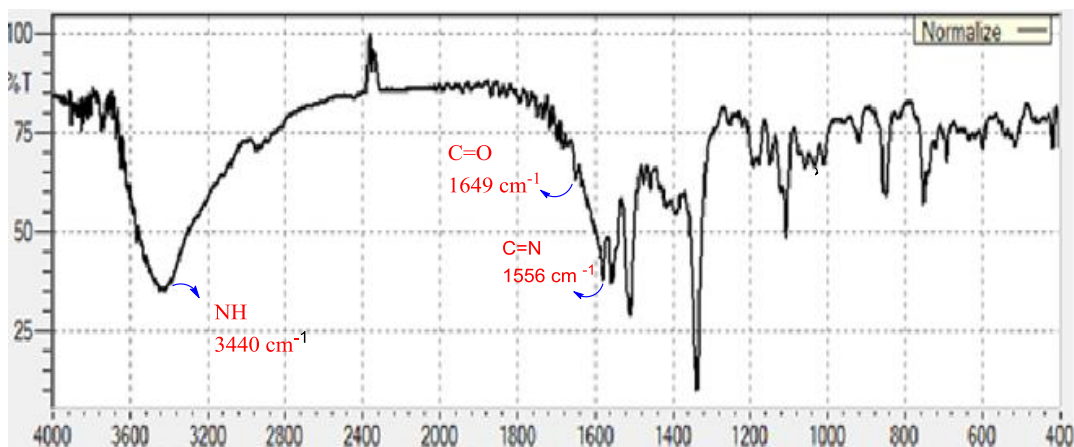
الشكل (b-9-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Fe}(\text{FNAA})_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ والمرتبطة



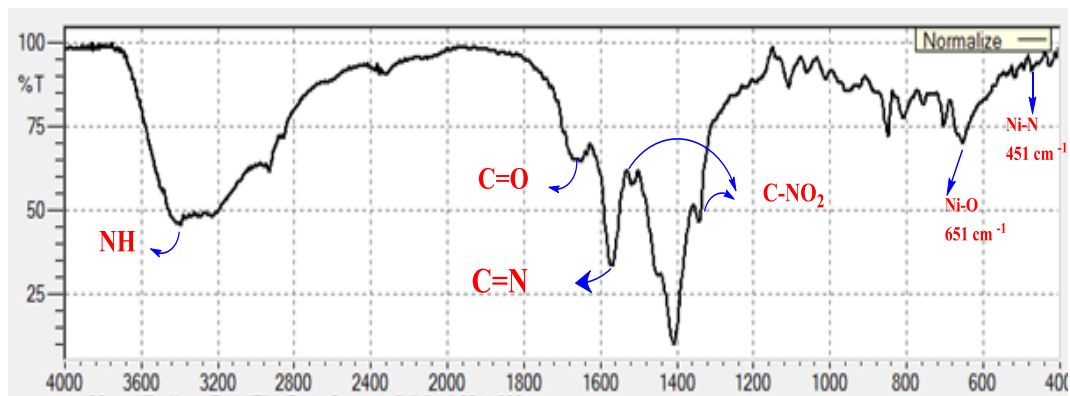
الشكل (c-9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Cu} (\text{FNAA}) \text{Cl}_2]$



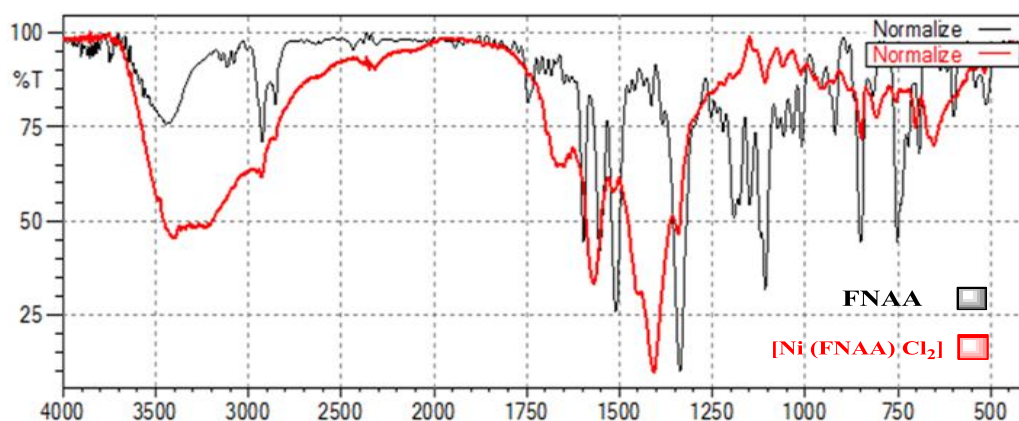
الشكل (d-9-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu (FNAA) Cl_2]$ والمرتبطة



الشكل (e-9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co (FNAA) Cl_2]$



الشكل (f-9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni (FNAA) Cl_2]$

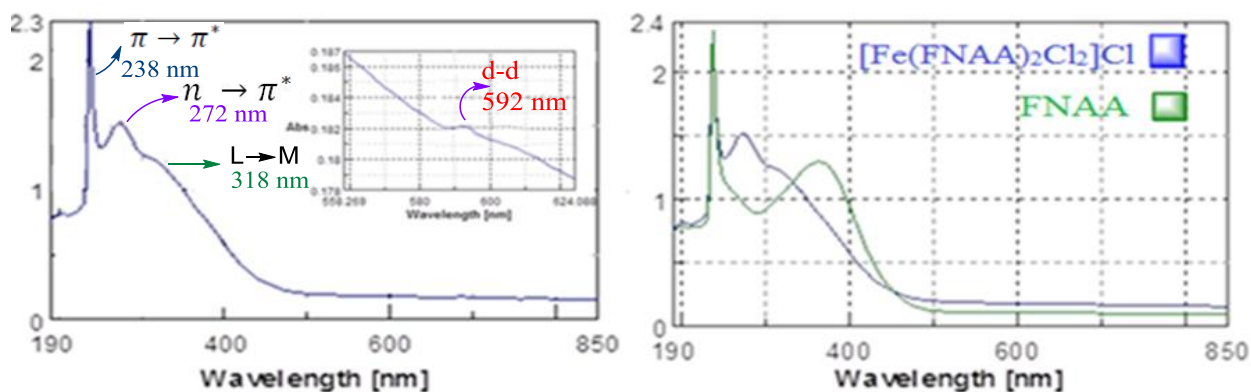


الشكل (g-9-IV) مقارنة طيفي الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Ni}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$ والمرتبطة

الجدول (1-9-IV): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة (FNAA) ومعقداتها المعدنية

العدد الموجي (cm^{-1})					
$[\text{Fe}(\text{FNAA})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	$[\text{Cu}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$	$[\text{Co}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$	$[\text{Ni}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$	FNAA	الزمر الوظيفية
3425	3440	3445	3405	3422	امتطاط NH
3050	3045	3050	3050	3065	امتطاط $(\text{C-H})\text{sp}^2$
2930-2825	2920-2840	2920-2830	2825-2929	2854 2924	امتطاط $(\text{C-H})\text{sp}^3$
1651	1680	1649	1667	1745	(C=O)
1571	1560	1556	1570	1597	(C=N)
1508	1510	1508	1517	1508	C-NO_2 (ASymmetric)
1339	1340	1337	1342	1337	C-NO_2 (Symmetric)
1107	1105	1107	1107	1107	COC
1225	1220	1222	1225	1254	(C-N)
1058	1020	1034	1059	1032	N-N

وتظهر الأشكال (h,i,j,k-9-IV) أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المحضرة، حيث يلاحظ وجود حزم امتصاص عند (238-258nm) عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للمعقدات المحضرة، وعند (260-366nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية للمعقدات المحضرة من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأدنى مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (FNAA) ⁽⁵⁸⁾، وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية، كما تظهر في أطياف المعقدات حزم عند (592-736 nm) عائدة لانتقالات (d-d) كما هو موضح بالجدول (4-9-IV).

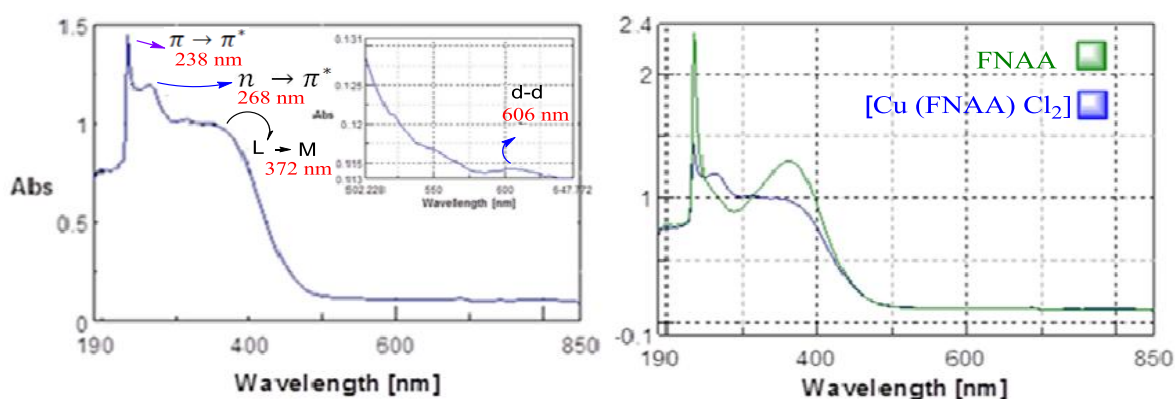


الشكل (h-9-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Fe}(\text{FNAA})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

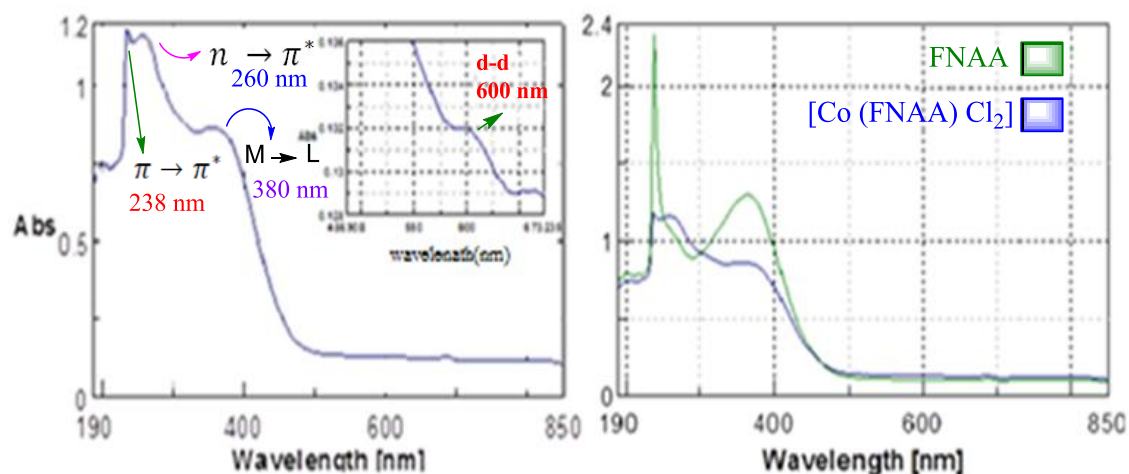
ملاحظة: تبين من خلال مقارنة الأطوال الموجية لمعقدات الحديد مع كل من المرتبطة (FNAA) و المرتبطة (DPAM)، ومع مرتبطات مماثلة وفق الدراستين المرجعيتين (59) (60) إنه هناك تقارب فيما بينهما وفق الجدول (2-9-IV) التالي:

الجدول (2-9-IV): مقارنة الأطوال الموجية لمعقدات الحديد وفق الدراسة المرجعية (59) (60)

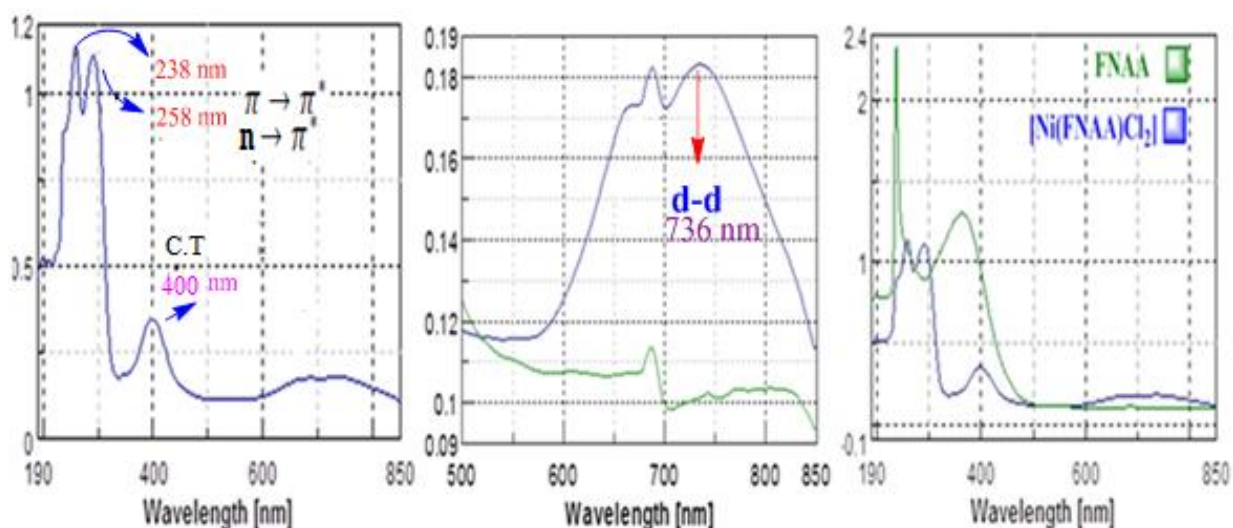
	(60)	(59)	$[\text{Fe}(\text{DPAM})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	$[\text{Fe}(\text{FNAA})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$
L→M	355	390nm	354nm	318nm



الشكل (i-9-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Cu}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$



الشكل (j-9-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Co}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$



الشكل (k-9-IV): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Ni}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$



الجدول (4-9-IV): الخصائص الطيفية للمرتبطة (FNAA) ومعقداتها المعدنية باستخدام الاشعة المرئية وما فوق البنفسجية

Comp	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	C.T	d-d
FNAA	238	366	----	---
$[\text{Fe}(\text{FNAA})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$	238	272	318	592
$[\text{Cu}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$	238	268	372	606
$[\text{Ni}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$	238	258	400	736
$[\text{Co}(\text{FNAA})\text{Cl}_2]$	238	260	380	600

IV-7-1- الكشف عن أيونات الكلور في معقدات المرتبطة (FNAA) :

تم التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية لمعقدات معادن النحاس النيكل والكوبالت الثنائي مع المرتبطة (FNAA) ، من خلال عدم تشكل راسب أبيض من $AgCl$ بعد إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول المعقدات في DMSO، ولكن بعد تخريب المعقد بإضافة حمض الآزوت المركز والتسخين لوحظ تشكل راسب أبيض من $AgCl$ مما يدل على وجود مرتبطات الكلور في كرة التساند الداخلية للمعقدات، كما تم التأكد من وجود أيونات الكلور Cl^- في كرتي التساند الخارجية والداخلية لمعقد الحديد ورتبت النتائج وفق الجدول (IV-7-1) التالي:

الجدول (IV-7-1) : دراسة وجود الكلور في معقدات المرتبطة (FNAA)

المعقد	الناقلية الكهربائية (μS)	وجود الكلور في المعقدات	
$[Fe(FNAA)_2 Cl_2]Cl$	100	ظهر راسب ابيض أي يوجد كلور في كرة التساند الخارجية	
$[Cu(FNAA) Cl_2]$	20	لم يظهر راسب ابيض عند اضافة نترات الفضة وظهر راسب ابيض واضح بعد اضافة حمض الازوت والتسخين والترشيح دلالة على وجود كلور في كرة التساند الداخلية	
$[Ni(FNAA) Cl_2]$	3		
$[Co(FNAA) Cl_2]$	26		

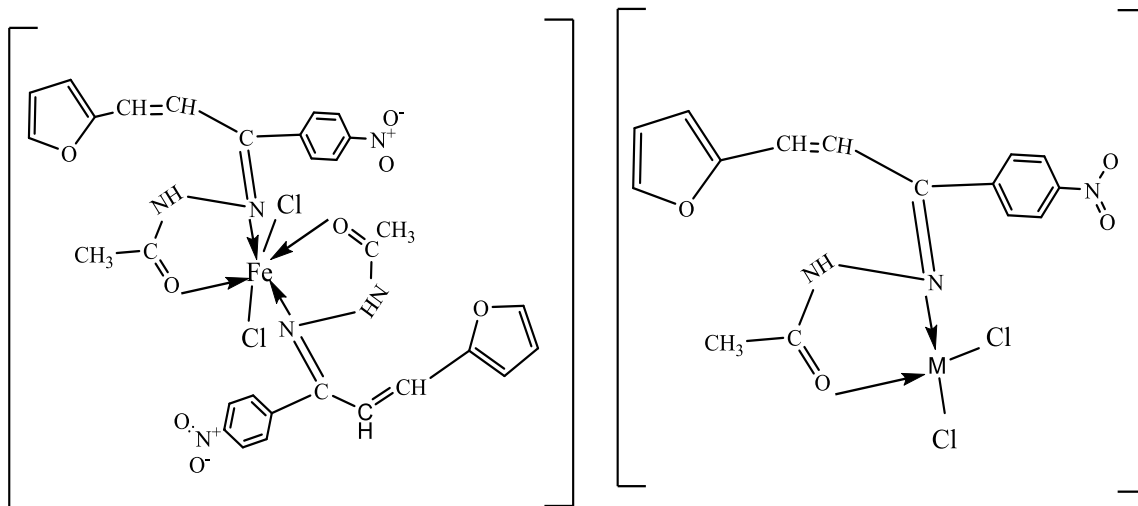
IV-7-2- دراسة نسبة المعادن النظرية والفعالية لمعقدات المرتبطة FNAA :

درست نسبة المعدن في معقدات المرتبطة FNAA بواسطة جهازالامتصاص الذري وفق الطريقة المتبعة في الفقرة (IV-2-2) السابقة، فكانت النسبة (1:1) (معدن - مرتبطة) و (2:1) (معدن الحديد - مرتبطة)، ووضحت النتائج وفق الجدول (IV-7-2) التالي:

الجدول (IV-7-2) : النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات حسب طريقة الامتصاص الذري

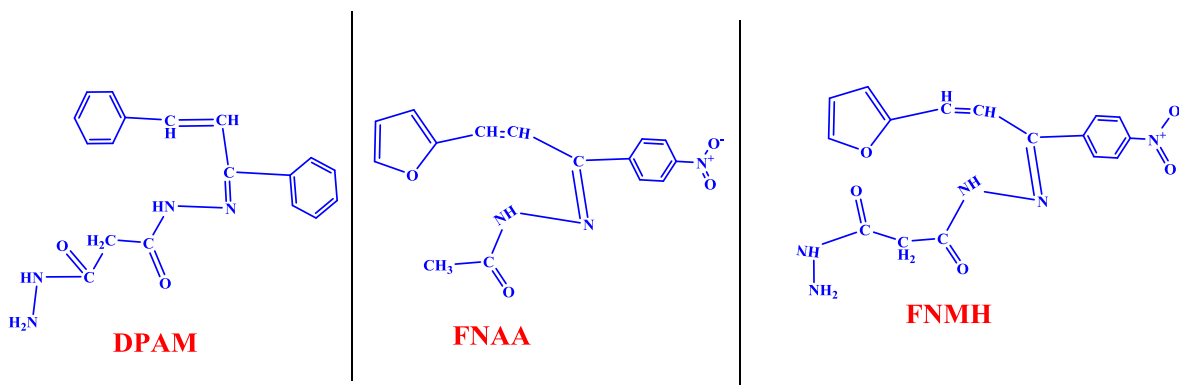
المعقد	النسبة النظرية للمعدن %	النسبة التجريبية للمعدن %	الوزنة المأخوذة (gr)	تركيز المعدن في المعقد (ppm)
$[Fe(FNAA)_2 Cl_2] Cl$	7.340	5.367	0.1042	5593.08
$[Cu(FNAA) Cl_2]$	14.650	13.630	0.2681	36530.3
$[Ni(FNAA) Cl_2]$	13.697	13.504	0.1660	22417.2
$[Co(FNAA) Cl_2]$	13.733	14.234	0.2999	42690.6

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة للمعقدات المحضرة، نقترح لها الصيغ الجزيئية العامة $[M (FNAA) Cl_2]$ و رباعية التساند، و $[Fe(FNAA)_2 Cl_2]$ و سداسي التساند، وكانت جميع المعقدات ثابتة ومستقرة أيضاً في الهواء الجوي.



الصيغ التركيبية المقترحة لمعقدات المرتبطة FNAA المحضرة

- وتجدر الإشارة الى عدم توافق هذه النتائج مع سلسلة Irving-Williams لأن أيون الحديد المستخدم هو: Fe^{3+} ، وبالعودة الى صيغ مرتبطات هذه المعقدات:



تبين مايلي:

- تقارب في الصيغ التركيبية لهذه المرتبطات .
- تفوق عدد الزمر المانحة الإضافية في المرتبطة DPAM على كل من المرتبطين FNAA، FNMH التي تحتوي على زمرة NO_2 ساحبة، مما جعل المرتبطة DPAM تملك أكثر من

مكان تساندي مما يزيد من منحها الالكتروني باتجاه المعدن، وقدرتها على تشكيل معقدات تتميز بثنائية عالية مع الأيونات المعدنية.

- عند مقارنة ثبات معقدين أنه كلما كانت النسبة $\left(\frac{\text{شحنة الشاردة المعدنية}}{\text{مربع نصف القطر الايوني}} \right)$ كبيرة كلما كان المعقد أثبت، فمثلاً بمقارنة القيمة الناتجة لمعقد الكوبالت (0.02) مع القيمة الناتجة لمعقد الحديد (0.03) وجد أن معقدات الحديد أكثر ثبات من معقد الكوبالت.
- ان أيون الحديد الثلاثي يكون معقدات مع المرتبطات DPAM و FNMH أكثر استقراراً من الأيونات المعدنية الأخرى، وهذا يعزى الى القدرة العالية للشحنة الموجبة الإضافية التي يحملها أيون الحديد الموجب على استقطاب المرتبطة المتساند معها، فكلما زادت الشحنة زادت القدرة على جذب الالكترونات، ويؤدي ذلك إلى امتصاصات ذات شدة عالية و طاقة أقل من طاقة الامتصاص للمركبات الأخرى (61)، وفقاً لأطياف Uv/Vis المسجلة لمعقدات أيون الحديد الثلاثي مع كلا المرتبطتين، ومن خلال مقارنة قيم λ_{\max} للانتقالات في المعقدين [Co (FNAA) Cl₂] و [Fe(DPAM)₂ Cl₂]Cl الموضحة في الجدول (1-3-7-IV) التالي:

الجدول (1-3-7-IV): مقارنة قيم λ_{max} للانتقالات في المعقدين $[\text{Fe}(\text{DPAM})_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$ و $[\text{Co}(\text{FNAA}) \text{Cl}_2]$

الانتقال الإلكتروني	λ_{max}	
	$[\text{Fe}(\text{DPAM})_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$	$[\text{Co}(\text{FNAA}) \text{Cl}_2]$
$\pi \rightarrow \pi^*$	274 242	260 238
$n \rightarrow \pi^*$	374	380
d-d	968-950-908(nm)	600(nm)

- أما بالنسبة للقمم غير الحادة يمكن تفسيرها بمعرفة معدل التدفق الحراري (سرعة المسح الحراري) المستخدم (أن سرعة المسح الحراري $10^\circ\text{C}/\text{min}$ هي الأمثل) ، وأيضاً تعزى إلى حركة الجزيئات الكبيرة الناتجة عن التسخين الذي يؤثر سلباً على حدة هذه القمم، التي تم تحديد مواقعها باستخدام طريقة المماسات وفق الجدول (2-3-7-IV) التالي:

الجدول (2-3-7-IV): مواقع وشكل القمم في المعقدين $[\text{Fe}(\text{FNMH})_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$ و $[\text{Fe}(\text{DPAM})_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$ وفق جهاز DSC

$[\text{Fe}(\text{FNMH})_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$		$[\text{Fe}(\text{DPAM})_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$		المعقد
$10^\circ\text{C}/\text{min}$ [300-500 °C]	$20^\circ\text{C}/\text{min}$ [25-300 °C]	$20^\circ\text{C}/\text{min}$ [25-500 °C]		سرعة المسح الحراري مجال حراري
215 °C	320 °C	140 °C	430 °C	القمم الظاهرة
غير حادة	حادة	غير حادة		شكل القمم

V- الفصل الخامس

الدراسة التطبيقية على المرتبطة (DPAM) وبعض نواتجها

1-V - اختبار فعالية المرتبطة (DPAM) و بعض نواتجها كمنشطات تآكل:

دُرست فعالية المرتبطة (DPAM) ومعقدتها مع الزنك ونواتج تحميلها مع كل من أكسيد الزنك الميكروي وأكسيد الزنك النانوي. هدفت الدراسة التجريبية إلى دراسة تآكل مسرى من الفولاذ الكربوني في وسط ماء البحر (30gr/l) عند درجة حرارة الغرفة بإضافة تراكيز مختلفة من المرتبطة العضوية ونواتجها، ومعرفة تأثيرها في الوسط المحدد.

1-1-V- دراسة فعالية المرتبطة (DPAM)

تم حساب سرعة التآكل مباشرة من تيار التآكل وفق العلاقة التالية:

$$C.R_{(mey)} = \frac{0.13 \cdot i_{corr} \cdot (E.W)}{d}$$

حيث أن:

i_{corr} : كثافة تيار التآكل ($\mu A/cm^2$).

$E.W$: الوزن المكافئ للحديد (g) $= \frac{56}{2}$

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

mey : ميلي انش في السنة

وحُسبت كثافة تيار التآكل من العلاقة التالية :

$$i_{corr} = \frac{I(\mu A)}{A(cm)^2}$$

حيث:

$$A = 2\pi rl = 2 \times 3.14 \times 0.3 \times 3.95 = 7.44 \text{ cm}^2$$
 مساحة السطح

يُعبّر عن كفاءة المثبط بطرائق متعددة، وذلك بقياس مقدار تخفيضها لسرعة تآكل الوسط المعدني.

وتُعطى درجة الحماية التي يؤمنها المثبط للمعدن المحمي:

$$\text{كفاءة التثبيط} = \frac{C.R_{(0)} - C.R_{(mey)}}{C.R_{(0)}}$$

حيث:

$C. R_{0(mey)}$: معدل التآكل دون إضافة المثبط

$C. R_{(mey)}$: معدل التآكل بوجود المثبط.

وتَمَّ حساب سرعة التآكل بغياب المثبط عند التركيز (0) من أجل المرتبطة DPAM كالتالي:

$$i_{corr} = \frac{I_0(\mu A)}{A(cm)^2} = \frac{0.016}{7.44} = 0.00215 \mu A/cm^2$$

$$C. R_{0(mey)} = \frac{0.13 \times 0.00215 \times 56}{2 \times 7.85} = 0.000997 mey$$

ومن أجل التجربة (1) بتركيز المثبط (المرتبطة) = 0.03034 g/l :

$$i_{corr} = \frac{I_1(\mu A)}{A(cm)^2} = \frac{0.007}{7.44} = 0.00094 \mu A/cm^2$$

$$C. R_{1(mey)} = \frac{0.13 \times 0.00094 \times 56}{2 \times 7.85} = \frac{0.00684}{15.7} = 0.000435 mey$$

كما تمَّ حساب كفاءة التثبيط (معدل الحماية) عند التجربة (1) بالتركيز 0.03034 g/l من المرتبطة DPAM:

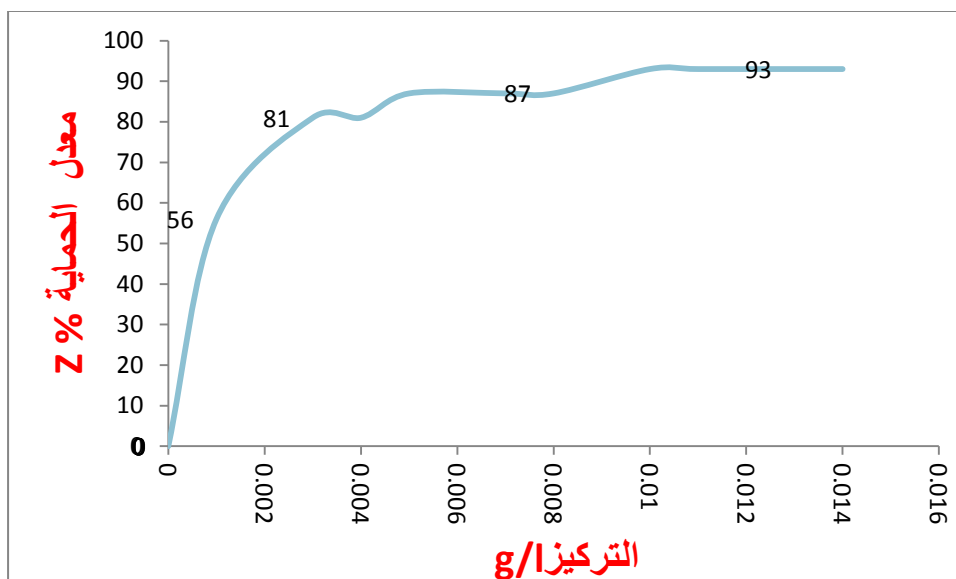
$$Z = \frac{0.000997 - 0.000435}{0.000997} = 0.56 = 56 \%$$

تمَّت دراسة تآكل الحديد فولاذ - كربوني بوسط ماء البحر (30 g/l من NaCl) فتم الحصول على النتائج التالية (الجدول (1-1-1-V)):

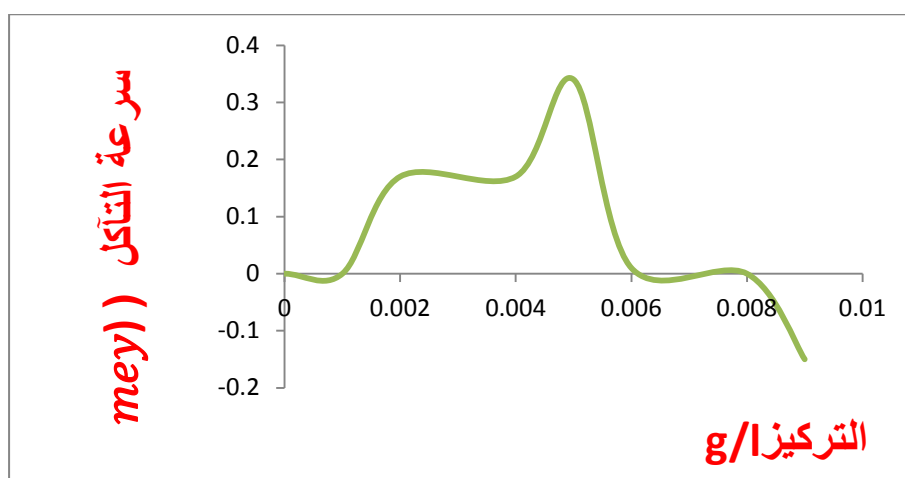
الجدول (1-1-1-V): نتائج دراسة تثبيط تآكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام المرتبطة DPAM

رقم التجربة №	التركيز (g/l)	فرق الكمون V(mv)	شدة التيار I (μA)	سرعة التآكل C. R _(mey)	معدل الحماية Z (%)
0	0	320	0.016	0.00099	0
1	0.001	1	0.007	0.00041	56
2	0.003	1	0.003	0.00018	81
3	0.004	1	0.003	0.00018	81
4	0.005	1	0.002	0.00012	87
5	0.007	1	0.002	0.00012	87
6	0.008	1	0.001	0.00006	87
7	0.010	1	0.001	0.00006	93
8	0.011	1	0.001	0.00006	93
9	0.013	1	0.001	0.00006	93
10	0.014	1	0.001	0.00006	93

و برسم العلاقة ما بين كل من سرعة التآكل ومعدل الحماية بدلالة تركيز المثبط وفق المنحنيين (a-1-1-V) و (b-1-1-V) البيانيين التاليين:



المنحني البياني (a-1-1-V): العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط (DPAM)



المنحني البياني (b-1-1-V) : العلاقة بين سرعة التآكل وتركيز المثبط (DPAM)

نُلاحظ من المنحنيين السابقين: أن المرتبطة (DPAM) حققت حماية للفولاذ الكربوني من التآكل بمعدل قدره 93% من أجل تركيز (0.010 g/l)، كما أنّ سرعة التآكل قد تناقصت بزيادة تركيز المثبط. إنّ إضافة المرتبطة DPAM عموماً (بمختلف التراكيز) تُؤدّي إلى انخفاض معدّل تآكل المسرى الفولاذي في الوسط المدروس (ماء البحر) عن مُعدل التآكل دون إضافة المرتبطة DPAM. وذلك لإحتواء المرتبطة على الآزوت والاكسجين 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 تُشكّل مثبّطات الامتزاز طبقة سطحية رقيقة من الجزيئات الممتزة على سطح المعدن تقوم بدور الحاجز وتمنع انحلال المعدن في المحلول الكهربائي و يكون للمثبط المستخدم لحماية المعدن في وسط ما تركيز أمثل يُعطي عنده الفعالية المطلوبة.

ويمكن تفسير القدرة التثبيطية الفعّالة للمرتبطة DPAM احتواءها على حلقتين عطريتين ومجموعة آزوميثين $C=N$ ومجموعتي كربونيل $C=O$ التي تُكسبها شحنة موجبة، بينما يكتسب سطح الفولاذ في وسط ماء البحر شحنة سالبة، مما يؤدي لحدوث تفاعل بين الشحنة الموجبة والشحنة السالبة، كما أن الالكترونات الحرة الموجودة على الذرات المغايرة N و O تتفاعل مع سطح المعدن.

ولدى مقارنة نتائج هذه الدراسة مع نتائج دراسة مرجعية منشورة في عام 2013 ⁽⁶²⁾ انظر

(الجدول (2-1-1-V)) الذي يتضمّن دراسة فعالية مشتق فينيل ايليدين كمضاد تأكل لسبائك المغنيزيوم، تبين أن المرتبطة _موضوع دراستنا _ أكثر فعالية حيث حقّقت معدل حماية كبير وبتراكيز أقل مما هو عليه من المركب المذكور في الدراسة المرجعية .

الجدول (2-1-1-V): مقارنة بين فعالية المرتبطة DPAM ومركب الدراسة المرجعية كمضادات تأكل لسبائك المغنيزيوم

وجه المقارنة	DPAM	(4Z)-4-(3-phenyl allydene amino)-3-hydroxy naphthalene-1-sulfonic acid
المعدن المتأكل	الفولاذ	سبيكة مغنيزيوم
التركيز (g/l)	0.010	3.53
معدل الحماية	93%	84.42%
وسط الدراسة		ماء البحر 30 mg/lit
درجة الحرارة		30 °C

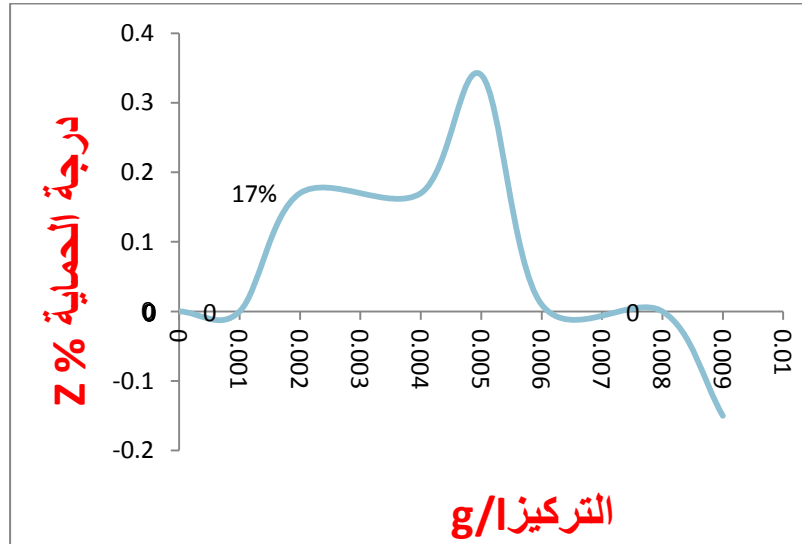
2-1-V- دراسة فعالية ناتج تحميل المرتبطة (DPAM) على ZnO النانوي

تمّت دراسة فعالية ناتج تحميل المرتبطة على أوكسيد الزنك النانوي كمانع تأكل لمسرى حديد (فولاذ كربوني) بوسط ماء البحر (30 g/l من NaCl) وفق عدّة تراكيز، فتّم الحصول على النتائج التالية (الجدول (2-1-V)):

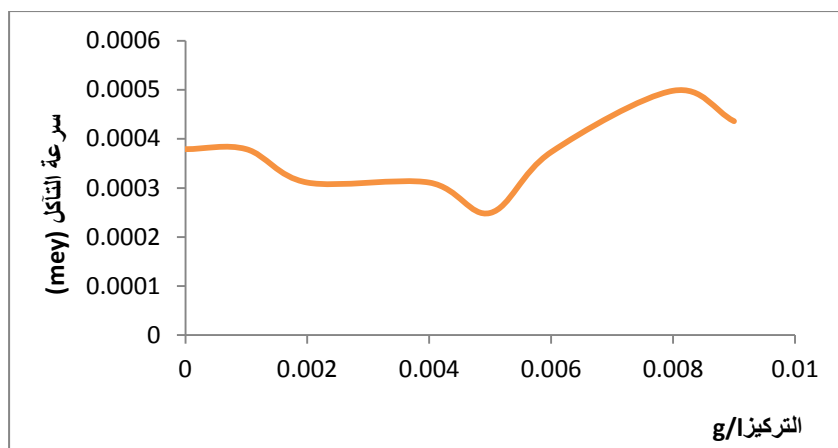
الجدول (2-1-V): نتائج دراسة تثبيط تأكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام ناتج تحميل المرتبطة على ZnO النانوي

رقم التجربة №	التركيز (g/l)	فرق الكمون V(mv)	شدة التيار I (μA)	سرعة التآكل C. R _(mey)	معدل الحماية Z (%)
0	0	255	0.006	0.000379	0
1	0.001	255	0.006	0.000379	0
2	0.002	270	0.005	0.000311	17%
3	0.004	270	0.005	0.000311	17%
4	0.005	258	0.004	0.000249	34%
5	0.006	258	0.006	0.000373	1%
6	0.008	314	0.008	0.000498	-31%
7	0.009	307	0.007	0.000436	-15%

و برسم العلاقة ما بين كل من سرعة التآكل ومعدل الحماية بدلالة تركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZnO نانوي) وفق المنحنيين (a-2-1-V) و (b-2-1-V) الآتيين:



المنحني البياني (a-2-1-V): العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZnO نانوي)



المنحني البياني (b-2-1-V): العلاقة بين سرعة التآكل وتركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZnO نانوي)

نلاحظ من المنحنيين السابقين: انخفاض معدل الحماية وزيادة سرعة التآكل مع زيادة تركيز المثبط فوق 0.005 g/l ، ويُعزى ذلك إلى قوى التنافر بين جزيئات المثبط الممتزة على سطح المعدن عند تراكيز مرتفعة، وعند التركيز 0.008 g/l أي زيادة في درجة التآكل بمعدل 31% أي أعطى فعالية عكسية.

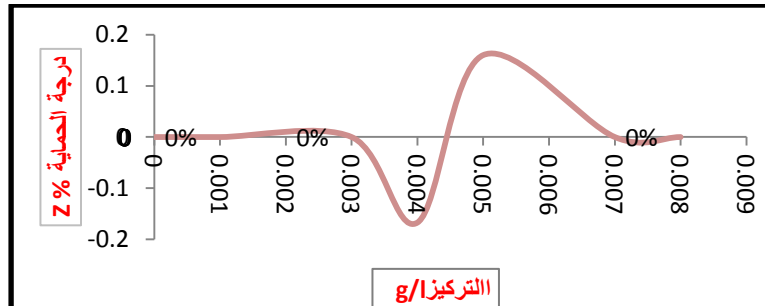
3-1-V- دراسة فعالية ناتج تحميل المرتبطة (DPAM) على ZnO الميكروي

تمت دراسة فعالية ناتج تحميل المرتبطة على أوكسيد الزنك الميكروي كمانع تآكل لمسرى حديد (فولاذ كربوني) بوسط ماء البحر (30 g/l من NaCl) وفق عدة تراكيز، فتم الحصول على النتائج التالية (الجدول (3-1-V)):

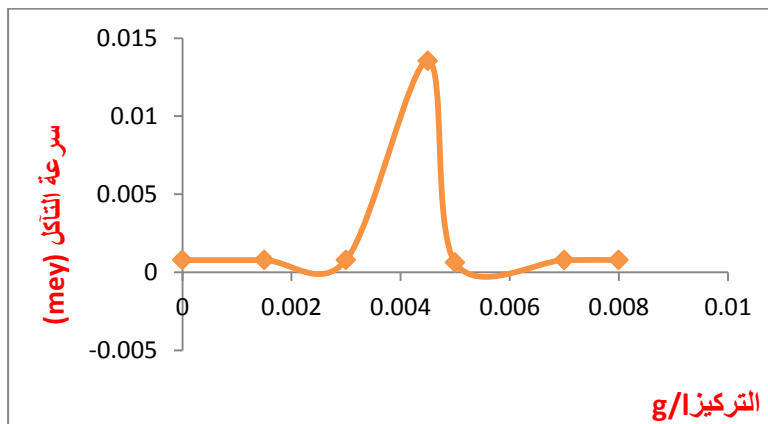
الجدول (3-1-V): نتائج دراسة تثبيط تآكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام ناتج تحميل المرتبطة على ZnO الميكروي

رقم التجربة №	التركيز (g/l)	فرق الكمون V(mv)	شدة التيار I(μA)	سرعة التآكل C. R _(mey)	درجة الحماية Z (%)
0	0	414	0.012	0.000789	0
1	0.0015	402	0.012	0.000789	0
2	0.0030	401	0.012	0.000789	0
3	0.0045	400	0.009	0.013548	-16.7%
4	0.005	358	0.010	0.000623	16%
5	0.007	403	0.012	0.000789	0
6	0.008	413	0.012	0.000789	0

و برسم العلاقة ما بين كل من سرعة التآكل ومعدل الحماية بدلالة تركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZnO الميكروي) وفق المنحنيين (a-3-1-V) و (b-3-1-V) التاليين:



المنحني البياني (a-3-1-V): العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZnO الميكروي)



المنحني البياني (b-3-1-V): العلاقة بين سرعة التآكل وتركيز المثبط (ناتج تحميل المرتبطة DPAM على ZnO الميكروي)

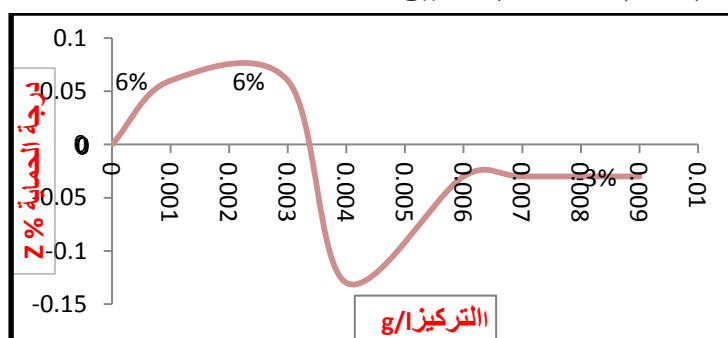
إن تنشيط التآكل ليس مفهوماً بشكل كامل، لذا لابد من تأكيد عملية اختيار وتطوير المثبطات لاستخدامها في أوساط محددة وشروط معينة بالمعطيات التجريبية والتطبيقية.

V-4-1- دراسة فعالية المعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$

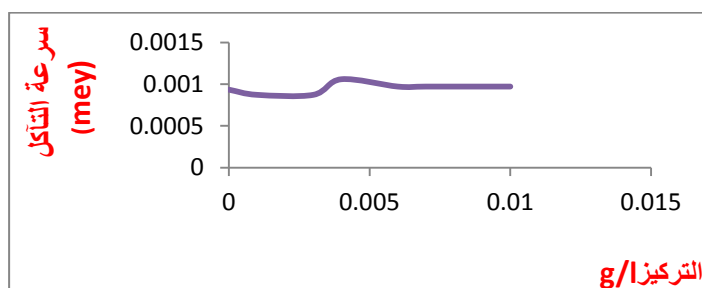
تمت دراسة فعالية المعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$ كمانع تأكل لمسرى من الفولاذ الكربوني بوسط ماء البحر (30 g/l من NaCl) وفق عدّة تراكيز، فتّم الحصول على النتائج التالية (الجدول (V-4-1)): الجدول (V-4-1): نتائج دراسة تثبيط تأكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام مثبط المعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$

رقم التجربة No	التركيز (g/l)	فرق الكمون v(mv)	شدة التيار I(μA)	سرعة التآكل C. R _(mey)	درجة الحماية Z (%)
0	0	272	0.015	0.000934	0
1	0.001	267	0.014	0.000872	6%
2	0.003	277	0.014	0.000872	6%
3	0.004	279	0.017	0.001059	-13%
4	0.006	269	0.016	0.000971	-3%
5	0.007	272	0.016	0.000971	-3%
6	0.009	313	0.016	0.000971	-3%
7	0.01	272	0.016	0.000971	-3%

و برسم العلاقة ما بين كل من سرعة التآكل ومعدل الحماية بدلالة تركيز المثبط (المعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$) وفق المنحنيين (a-4-1-V) و (b-4-1-V) التاليين:



المنحني البياني (a-4-1-V): العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط ($[Zn (DPAM)_2] Cl_2$)



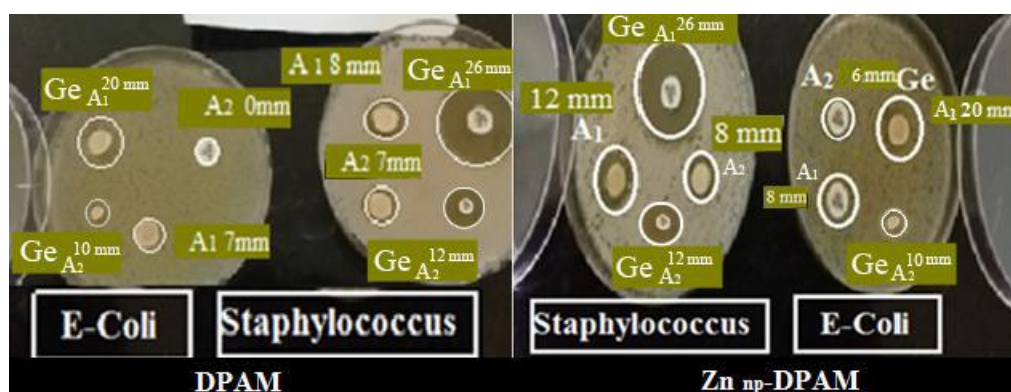
المنحني البياني (b-4-1-V): العلاقة بين سرعة التآكل وتركيز ($[Zn (DPAM)_2] Cl_2$)

2-V- دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة (DPAM) ومعقداتها:

تمّت دراسة النشاط البيولوجي للمرتبطة (DPAM) ونواتجها تجاه عدة أنواع من البكتيريا، وعلى نوعين من الفطور والخمائر.

1-2-V- دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطة (DPAM) وناتج تحميلها على ZnO النانوي

درست الفعالية الحيوية لكل من المرتبطة وناتج تحميلها على ZnO النانوي بتركيزين مختلفين A_1 و A_2 ضد كل من جراثيم سلبية الغرام E.coli و ايجابية الغرام staphylococcus aureus (الشكل (1-2-V))، حيث تم الحصول على الجرثومتين من مخبر الجراثيم في مديرية الصحة، وطُبِّقَت الفعالية في مخبر الأحياء الدقيقة بكلية الطب البيطري في جامعة حماه، وتمّ تأكيد تشخيص كل منهما بإجراء بعض الاختبارات البيوكيميائية المميزة لكل منهم، وباستخدام طريقة ورق الترشيح المشرب بالمادة، بقياس أقطار منع النمو الجرثومي حول ورق الترشيح المُشَرَّبَ بالمادة ومقارنته مع أقطار التنشيط للمادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) بالتراكيز المذكورة في القسم التجريبي (الفقرة III-1-11) وفق الجدول (1-1-2-V) والشكل (1-2-V).



الشكل (1-2-V): مناطق التنشيط للمرتبطة وناتج تحميلها على ZnO النانوي تجاه الجرثومتين

الجدول (1-1-2-V): أقطار مناطق التنشيط للمرتبطة وناتج تحميلها على ZnO النانو من أجل الجراثيم ايجابية وسالبة الغرام

نوع الجرثومة	العينة	تركيز العينة mg/ml	قطر منطقة التنشيط (mm)
Staphylococcus Aureus(S.T) ايجابية الغرام	المرتبطة (A_1)	0.024	8
	المرتبطة (A_2)	0.012	7
	ZnO _{np} -DPAM (A_1)	0.024	12
	ZnO _{np} -DPAM (A_2)	0.012	8
	جنتاميسين (A_1)	0.024	26

12	0.012	جنتاميسين (A ₂)	Escherichia coli سلبية الغرام
7	0.024	DPAM (A ₁)	
0	0.012	DPAM (A ₂)	
8	0.024	ZnO _{np} -DPAM (A ₁)	
6	0.012	ZnO _{np} -DPAM (A ₂)	
20	0.024	جنتاميسين (A ₁)	
10	0.012	جنتاميسين (A ₂)	

يُلاحظ مما سبق وجود مناطق تثبيط (هالة عدم نمو) متوسطة المرتبطة وفق التركيزين (A₁) و (A₂) من أجل كلا الجرثومتين ايجابية وسلبية الغرام، باستثناء التركيز (A₂) أعطى عدم وجود مناطق تثبيط من أجل الجرثومة سلبية الغرام مقارنةً مع منطقة التثبيط للمادة المرجعية (جنتاميسين)، بينما المركب ZnO_{np}-DPAM فكانت قدرته أكبر على تثبيط نمو الجرثومتين كما هو موضح في الجدول (1-1-2-V). وتفسر الفعالية الحيوية على أساس النظرية المخليبة ومفهوم التغلب، ووفقاً لهذا المفهوم يكون الغشاء الدهني الذي يحيط بالخلية المجهرية انتقائي حيث يفضل مرور المواد الذائبة دهنيًا فقط، لأن الذوبانية الدهنية- للمادة المدروسة - يُعد عامل مهم في السيطرة على النشاط المضاد للأحياء المجهرية (البكتريا) ⁽⁶³⁾.

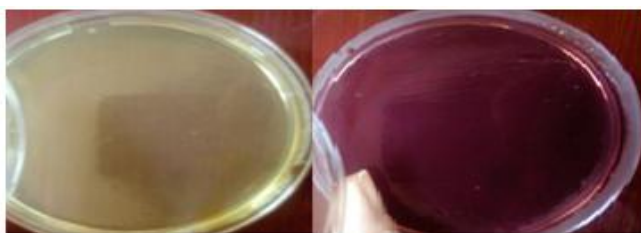
وبناءً على الدراسة المرجعية ⁽⁶⁴⁾ ، أبدى المركب ZnO_{np}-DPAM المحضر فعالية واضحة كبيرة بتراكيز صغيرة جداً لدى مقارنة التركيز الأدنى (A₁)، الذي كان أكبر بعشرات مرات تقريباً من التركيز A₄ للمركب في المرجع المذكور وفق الجدول (2-1-2-V).

الجدول (2-1-2-V): مقارنة فعالية المركب ZnO_{np}-DPAM مع فعالية مركب الدراسة المرجعية

نوع البكتريا	A ₄ (0.25 mg/ml) ZnO np -APTES	A ₂ (0.012 mg/ml) ZnO np -DPAM	A ₁ (0.024mg/ml) ZnO np -DPAM	قطر هالة التثبيط
E-Coli	7 mm	6mm	8 mm	
S.aureus	8 mm	8mm	12 mm	

2-2-V- دراسة الفعالية الحيوية للنتائج ZnO_{Micro}- DPAM

درُست الفعالية الحيوية لنتائج تحميل المرتبطة (DPAM) على ZnO الميكروي بتركيز (50 ميكروغرام/مل) ضد كل من جراثيم سلبية الغرام E.coli وإيجابية الغرام staphylococcus aureus، بطريقة الفرش الكثيف (الشكل (2-2-V))، وفق الطريقة المذكورة في القسم التجريبي الفقرة (1-11-III).



staphylococcus

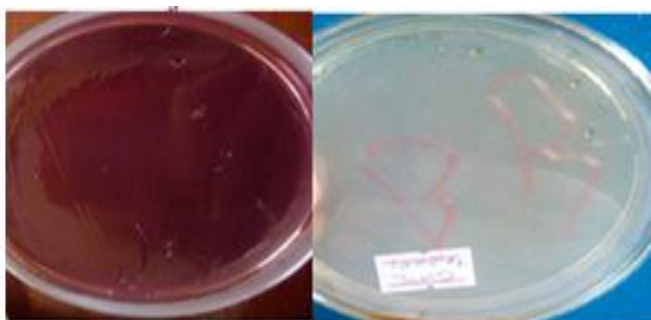
E.coli

الشكل (2-2-V): فعالية الناتج ZnO_{Mcro} - DPAM تجاه الجرثومتين

يُلاحظ من الشكل السابق بأن الناتج ZnO_{Mcro} - DPAM أعطى تثبيط كامل لنمو كلا الجرثومتين ايجابية وسلبية الغرام، لم يشاهد أي نمو لها على كلا الطبقين ضمن التركيز المحدد.

3-2-V-دراسة الفعالية الحيوية للمعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$

دُرست الفعالية الحيوية للمعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$ ضد كل من جراثيم سلبية الغرام *E.coli* وإيجابية الغرام *staphylococcus aureus* بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة السابقة (3-2-V)، الشكل (3-2-V).



E.coli

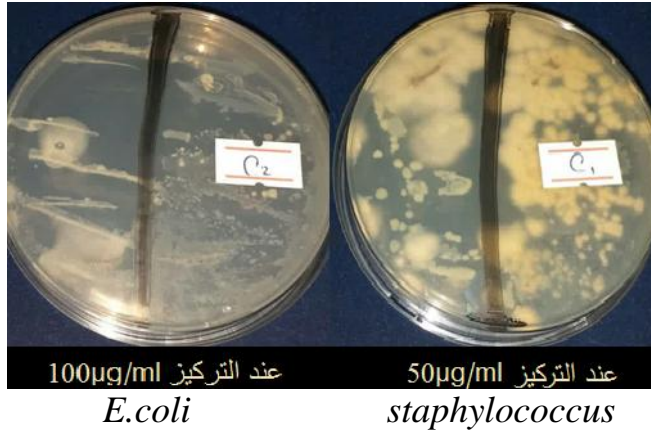
staphylococcus

الشكل (3-2-V): فعالية المعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$ تجاه الجرثومتين

يُلاحظ من الشكل السابق بأن المعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$ أعطى تثبيط كامل لنمو كلا الجرثومتين ايجابية وسلبية الغرام، حيث لم يشاهد أي نمو لها على كلا الطبقين ضمن التركيز (50 ميكروغرام/مل).

IV-3-دراسة فعالية المعقد $[Zn(DPAM)_2] Cl_2$ تجاه فطر الكانديدا *Candida*

تمت دراسة النشاط البيولوجي للمعقد $[Zn(DPAM)_2] Cl_2$ على فطر الكانديدا في مخبر الجراثيم والفطور في كلية الهندسة البتروكيميائية، وفق الطريقة المذكورة في القسم التجريبي الفقرة (III-2-11)، الشكل (3-V).



الشكل (3-V): فعالية المعقد $[Zn (DPAM)_2] Cl_2$ تجاه فطر الكانديدا

وُجِدَ من الشكل السابق أن:

- للمعقد فعالية ضد فطر الكانديدا عند التركيز 100 ميكروغرام /مل.
- المعقد لم يُبدي أي فعالية ضد الفطر المدروس عند التركيز 50 ميكروغرام /مل.



Conclusions

And

Proposals

1) الاستنتاجات

1. كانت نسبة الارتباط المولية للمرتبطة (FNMH) وأيونات المعادن $[Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}]$ وفقاً لنتائج التحليل الامتصاص الذري والترديد، (2:1) و (1:2) مرتبطة: معدن على الترتيب.
(a) معقدات ثنائية النوى $[M_2 (FNMH) Cl_4]$ ، رباعية الوجوه، وتتمتع بخصائص غير كهربيية.
(b) معقد أحادي النوى $[Fe(FNMH)_2 Cl_2] Cl$ ، ثماني الوجوه، ويتمتع بخصائص كهربيية.
2. كانت نسبة الارتباط المولية للمرتبطة (DPAM) وأيونات المعادن $[Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}]$ مرتبطة معدن على الترتيب: (1:2)
(a) معقدات أحادية النوى $[M (DPAM)_2] Cl_2$ ، ثمان وجوه، وتتمتع بخصائص كهربيية..
(b) معقدات احادية النوى $[Fe (DPAM)_2 Cl_2] Cl$ ، ثمان وجوه، وتتمتع بخصائص كهربيية.
3. كانت نسبة الارتباط المولية للمرتبطة (FNAA) وأيونات المعادن $[Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}]$ مرتبطة : معدن على الترتيب: (1:1) و (1:2)
(a) معقدات احادية النوى $[M (FNAA) Cl_2]$ ، رباعية الوجوه، وتتمتع بخصائص غير كهربيية.
(b) معقد أحادي النوى $[Fe(FNAA)_2 Cl_2] Cl$ ، ثماني الوجوه، و يتمتع بخصائص كهربيية .
4. اتّسمت المعقدات المحضّرة الصلبة بعدم تأثرها بالرطوبة والهواء وبدرجات انصهار عالية مما يشير إلى تشكل معقدات مستقرة، وذلك بالاعتماد على نتائج DSC.
5. يتبلور المعقد $[Fe (FNMH)_2 Cl_2] Cl$ وفق النظام التترانكالي والمربطة FNMH لا تمتلك بنية بلورية وفقاً لطيف انعراج الأشعة السينية .
6. بيّنت صورة المجهر الماسح الالكتروني لسطح معقد الفضة النانوي ذو التركيز (O₁)، أن متوسط حجم الحبيبة النانوية يساوي 45.5nm للحبيبة النانوية شكل شبه كروي .
7. حقّقت المرتبطة (DPAM) حماية للفولاذ الكربوني من التآكل معدلاً قدره 93% من أجل تركيز (0.010 g/l)، بينما نواتجها أدت إلى زيادة سرعة التآكل أي تتمتع بخواص آكله.
8. تمتلك المرتبطة (DPAM) فعالية بيولوجية متوسطة، ونواتج تحميلها مع كل من أوكسيد الزنك الميكروي والنانوي تجاه كل من جراثيم سلبية الغرام E.coli و ايجابية الغرام staphylococcus aureus أعطت تثبيط كامل لنمو كلا الجرثومتين وفق التركيز المستخدم.

(2) التوصيات والمقترحات

- 1.** متابعة البحث في اصطناع مشتقات أخرى من مشتقات الفينيل إيلدين الأمينية وتعقيدها مع أيونات معدنية أخرى وتطبيق الشروط المثلى في اصطناعها، نظراً لأهميتها في المجالات المختلفة كمضادات للفطريات و للبكتيريا وكمخدرات وكمواد لكبح الخلايا السرطانية.
- 2.** لم يسبق في المراجع والأدبيات العلمية دراسة اصطناع مركبات الفينيل إيلدين الأمينية باستخدام الشالكونات و معقداتها، لذا نقترح متابعة البحث في هذا المجال لكونها مركبات مهمة صناعياً وطبياً.
- 3.** استخدام المرتبطات FNAA, DPAM, FNMH المحضرة بتصنيع المزيد من المعقدات المعدنية لأملاح معدنية مختلفة، خاصة المعادن الانتقالية.
- 4.** دراسة المزيد من خصائص المعقدات المحضرة بواسطة تقنيات أخرى مثل (DTA,TGA) .
- 5.** دراسة الخصائص الاستخلاصية و التحليلية للمرتبطات المحضرة.
- 6.** استقصاء الفوائد المحتملة للمعقدات الناتجة سواء في مجال الاصطناع العضوي كحفازات 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

- أوفيليا قبّ، د. فائز حزواني & د. ثناء شريتج. (2021). اصطناع و دراسة طيفية ل فورانيل، 4 -نترو فينيل أليدين مالونو هيدرازيد FNMH ومعقداتها المعدنية مع أيوني المعدنين الإنتقاليين $[Fe^{3+}, Cu^{2+}]$. مجلة جامعة البعث .سلسلة العلوم الاساسية. (9)43 .
- أوفيليا قبّ، د. فائز حزواني & د. ثناء شريتج. (2021). اصطناع و دراسة طيفية 3,1 -N' دي فينيل ايليدين مالونو هيدرازيد ومعقداتها المعدنية مع أيونات المعادن الإنتقالية $[Cu^{2+}, Co^{2+}]$. مجلة جامعة البعث .سلسلة العلوم الاساسية. (9)43 .
- Kabak O, Hezwany F, Shriteh Th, Joumaa N ,Synthesis OF new ligand N'-((1E,2E)-1-(Furan-2-yl)-3-(4- Nitrophenyl)Allyllidene)Malonohydrazide №11 (50) 2020 Alley-science.ru

References

1. **s Hong و J T Marks** .*Acc chem Res*.686-673 الصفحات ،المجلد 37، 2004 .
2. **S J Jadav ،R K Bodawar و V G Panchal** .Synthesis and characterization of 1, 3-diphenylallylidenebenzothiazol-2-amine derivatives .*International Journal of TechnoChem Research* ،المجلد 2015 .V.01 ،N.02.101-97 الصفحات ،
3. **H. Nishihara** .*Multi-mode molecular switching properties and functions of azo-conjugated metal complexes* : مكان غير معروف .Bulletin of the Chemical Society of Japan الصفحات 2004 ، 428-407 .المجلد 77(3).
4. **A E Dikumar و G N Kozlov** .Synthesis of Schiff bases from 1-naphthylamine and vanillin, vanillin, and their O-acyl derivatives .*Russian journal of organic chemistry* ،المجلد 42، 2006 .(3).
5. **S Rajeev** .Synthesis, characterization and thermal analysis of new Cu (II) complexes with hydrazide ligands .*E-Journal of Chemistry* ،المجلد 7، 2010، الصفحات S1-S278-S282.
6. **Q Shao-Song** ، وآخرون، وآخرون، *Journal Of The Chilean Chemical Society* ، 2013 ، 58 . PP.1775-1778 الصفحات.
7. **محمد عبد القادر محرم** .أساسيات وتطبيقات أطيف الأشعة تحت الحمراء . مكان غير معروف : دار النشر للجامعات، 1999.
8. **Yasmina ADJEROUD** .Synthèse et étude structurale d'une nouvelle famille de molécules hétérocycliques à visée médicinales .*THESE Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT en Sciences*.2017 .
9. **R.K.e.al** .*Chemical Engineering Transactions* الصفحات 2013 .pp.32,1801-1806.
10. **A Lapasam** ، وآخرون، وآخرون، Antimicrobial selectivity of ruthenium, rhodium, and iridium half sandwich complexes containing phenyl hydrazone Schiff base ligands towards B . *Inorganica Chimica Acta* ،المجلد 2019 .Vol 484 الصفحات PP.255-263.
11. **N Raman** ، وآخرون، وآخرون، Designing, structural elucidation, comparison of DNA cleavage, and antibacterial activity of metal .*Russian Journal of Coordination Chemistry* . Vol.34 الصفحات 2008 ، PP.842-848.
12. **B M Yazide** .Synthèse Structural et Utude du Comportement des OrthoHydroxy Bases de Schiff en Phase liquid-liquid .*Université Mohamed Khider Biskra*.2017 .
13. **V V Dhande ،V B Badwaik و A S Aswar** .Hydrazone as Complexing Agent: Synthesis, Structural Characterization and Biological Studies of some Complexes .*Russian Journal of Inorganic Chemistry* .Vol.52 ،المجلد 2007 ،No.8 الصفحات PP.1206-1210.
14. **V A Shelke**1 ، وآخرون، وآخرون، SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL STUDIES OF SOME TRANSITION AND RARE EARTH METAL COMPLEXES OF N-BENZYLIDENE-2-HYDROXYBENZOHYDRAZIDE .*Bull. Chem. Soc. Ethiop*-381 الصفحات 2011 ،المجلد 3، 25 . 391.
15. **Mustafa R Albayati1 ،Amira J Al-Shaheen و Amal M Ali** .Preparation and X-ray powder diffraction investigation of some complexes with hydrazone ligands .*International Journal of Enhanced Research in Science, Technology & Engineering* .Vol .6.11 ،المجلد 2017 ،

16. **T R Lad و D V Barhate** .Development of extractive spectrophotometric determination of Cobalt (II) using [N-(o-Methoxy benzaldehyde)-2-aminophenol](NOMBAP) as an analytical reagent *Asian Journal of Research in Chemistry*.303-300 الصفحات (3)، المجلد 2014، 7 .
17. **Sylvie Ducki** .The development of chalcones as promising anticancer agents *IDrugs* ،10 . الصفحات 42-، المجلد 1، 2007
18. **A P Koutentis** .University of Cyprus, Nicosia.2008 .
19. **R Zhu** . وآخرون، وآخرون، Glycoprotein enrichment analytical techniques: advantages and disadvantages *Methods in enzymology*.429-585.397 الصفحات 2017 .
20. **S Ducki** .Chalcones anticancer agents *IDugs*.5 المجلد 2008، 10 .
21. **R Narang ، B Narasimhan و S Sharma** . A review on biological activities and chemical synthesis of hydrazide derivatives in Organic synthesis *Current Medicinal Chemistry* .Vol 19 ، الصفحات 612-569، المجلد 4، 2012
22. **S Mali** . وآخرون، وآخرون، Review of the importance of Hydrazide and its Derivatives in Organic synthesis.2021 .
23. **Mohammed Rayan Alobaidy** .Synthesis and Spectroscopic Identification of New bis-Oxazepines *College Of Basic Education Researches* المجلد 2020 .journal 16.4-1075 الصفحات ، 1088
24. **V Angelova** . وآخرون، وآخرون، Recent Developments of Hydrazide/Hydrazone Derivatives and Their Analogs as Anticonvulsant Agents in Animal Models *DRUG DEVELOPMENT RESEARCH*.392-379 الصفحات 2016، المجلد 77،
25. **Xiaoda Song** . وآخرون، وآخرون، synthesis and Antibacterial Activity of Cinnamaldehyde Acylhydrazone with a 1,4-Benzodioxan Fragment as a Novel Class of Potent β -Ketoacyl-Acyl Carrier Protein Synthase III (FabH) Inhibitor *Chemical and Pharmaceutical Bulletin Advance Publication by J-STAGE*.2014 .
26. **O Kourat** . وآخرون، وآخرون، Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, spectral characterization, reduced density gradient and nonlinear optical investigation on (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate: A combined experimental and D *Journal of Molecular Structure* .Volume 1222.2020 ،
27. **A. S., Mao, J., Vanitha, S., Badavath, V. N., Krishna, L. S & .Lavanya, M. Reddy** . Synthesis, spectral characterization, molecular docking studies, biological activity of (E)-2-((E)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)allylidene) and (E)-Nphenyl 2-((E)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)allylidene)hydrazinecarbothioamides and their Cu(II)complexes *Journal of Saudi Chemical Society*.957-947 الصفحات 2019، المجلد 7، 23 .
28. **A., Royer, S., Narendra, M., Silva, T. J., Mendes, P. J., Robalo, M. P & ... ،Garcia, M. H Valente** .Synthesis of new Fe (II) and Ru (II) (η -5monocyclopentadienyl compounds showing significant second order NLO properties *Journal of Organometallic Chemistry* . الصفحات 49-42، 736،
29. **J. M., Sakthivel, K., Thayumanavan, R & .Barbas III, C. F Betancort** .Catalytic enantioselective direct Michael additions of ketones to alkylidene malonates *Tetrahedron Letters*.4444-4441 الصفحات 2001، المجلد 27، 42 .
30. **L., Sarkisian, R., Xu, Z & .Wang, H. Liu** .Asymmetric Michael addition of ketones to alkylidene malonates and allylidene malonates via enamine-metal Lewis acid bifunctional catalysis *The Journal of organic chemistry*.7699-7693 الصفحات 2012، المجلد 17، 77 .
31. **G. L., Vesely, J., Sun, J., Christensen, K. E., Bonneau, C & .Cordova, A Zhao** . Organocatalytic highly enantioselective conjugate addition of aldehydes to alkylidene malonates *Advanced synthesis & Cataysis*.661-657 الصفحات 2008، المجلد 5، 350 .
32. **D. E BELFENACHE** .*ELABORATION ET ETUDE DE NANOPARTICULESAu/TiO 2 ET Ag/TiO 2* : مكان غير معروف .Doctoral dissertation, Université de Constantine.2012 ،
33. **ش. الاسكندراني** .تكنولوجيا النانو من أجل غذاء أفضل. العدد ، 2010، المجلد 374

34. **A. Alagarasi**. inirodution to nanomaterials .
<https://researchgate.net/publication/259118068> [متصل] .December, 2013 .
35. **ط. ب. ط المطيري**. دور تقنية النانو في الحد من الكوارث . الجامعة الاسلامية العالمية ماليزيا : ورقة عمل مقدمة للجنة الحلقة العلمية المنعقدة بكلية التدريب في جامعة نايف العربية للعلوم الأمنية (استخدام التقنيات الحديثة في مواجهة اكوارث)، 2012.
36. م . بن صالح الصالحي، ع. بن صالح الطويان. مقدمة في تقنية النانو . جامعة الملك سعود، كلية العلوم ، قسم الفيزياء والفلك . م2007.
37. **Y., Kong, Y., Kundu, S., Cirillo, J. D & .Liang, H Zhou** .Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against Escherichia coli and bacillus Calmette-Guérin .*Journal of nanobiotechnology*. 9-1 الصفحات 10، 2012، المجلد 1، الصفحات 9-1 .
38. **z.L Wang** .Nanostructures of zinc oxide .*Materials today*-26 الصفحات 6(7)، المجلد 2004 .
39. **ElKaïem** .*Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique* : مكان غير معروف : UNIVERSITE DES FRERE MENTOURI CONSTANTINE. 2015 ،
40. **R.T.P Rupasinghe** .*Dissolution and aggregation of zinc oxide nanoparticles at circumneutral pH; a study of size effects in the presence and absence of citirc acid (Doctoral dissertation* : مكان غير معروف : The University of Iowa. 2011 ،
41. **G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M & .Payer, J. Koch** . (.*International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study* : مكان غير معروف : NACE international. 2016 ،
42. **M & .Geary, A. L Stern** .Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves .*Journal of the electrochemical society* صفحة 104، 1957، المجلد 1، صفحة 56.
43. **M Stern** .A method for determining corrosion rates from linear polarization data .*Corrosion*. 64-60 الصفحات 14، 9، الصفحات 64-60 .
44. **C. M., and Theus, G. J. Chen** .*Chemistry of Corrosion-Producing Salts in Light Water Reactors* : مكان غير معروف : Report NP-2298, Palo Alto, Cal., Electric Power Research Institute ، 1982.
45. **R H Maradiya** .Synthesis of azobenzo [b] thiophene derivatives and their dyeing performance on polyester fibre .*Turkish Journal of Chemistry*-441 الصفحات 25، 4، الصفحات 441-450 .
46. **B., George, B & .McIntyre, P Stuart** .Modern Infrared Spectroscopy (Set Price of 34 Books .(John Wiley& Sons. 2008 .
47. **K., MacCarthy, P. J & .McCarthy, P. J. Nakamoto** .Spectroscopy and structure of metal chelate compounds .wiley. 1968 .
48. **B.H Stuart** .Infrared spectroscopy fundamentals and application .*John Wiley & Sons* .. 2004
49. **شاكِر فارس طليب**. تحضير معقدات جديدة لحوامض الهيدروكساميك مع الحديد والنحاس والكوبلت ودراسة خواصها الطيفية وفعاليتها الحيوية .*Al-Qadisiyah Journal of pure science*. 3 المجلد 2010 ، 15 .
50. **K Nakamoto** . Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound .*Wiley Interscienc publication* 5 .th Ed الصفحات 35,197,253. pp ، 1997 ،
51. **Z., Galic, N & .Bosner, B Cimerman** .The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents .*Analytica Chimica Acta* ، 1997 ، 343 . المجلدات (2-1)، الصفحات 153-145 .
52. **A., Montazerozohori, M., Naghiha, R., Assoud, A., McArdle, P & .Shalamzari, M. S. Masoudiasl** .Synthesis, X-ray crystal structures and thermal analyses of some new antimicrobial zinc complexes: New configurations and nano-size structures .*Materials Science and Engineering* .C. 823-809 الصفحات 61، 2016 ،،

53. S., Hu, J., Li, D., Luo, R., Chen, A & Liu, C. C Bai .Quantum-sized ZnO nanoparticles: synthesis, characterization and sensing properties for NO₂ .*Journal of Materials Chemistry*.12294-12288 الصفحات (33)، المجلد 21، 2011 .
54. F. C. D., Muraro, M., Zukerman-Schpector, J., Cavaleiro, É. T & Dockal, E. R. Lemos .Thermal decomposition of complexes .*Journal of thermal analysis and calorimetry* . 606-599 الصفحات (2)، المجلد 2004، 75
55. M S Mahdi .Preparation and identification of new Chalcone-Azo ligand (SACAI) and its complexes .*Iraqi National Journal Of Chemistry*. (4) المجلد 15، 2015، 15 .
56. د. أكرم بزبوز. الكيمياء العضوية -4. مديرية الكتب والمطبوعات. 2008، صفحة 192.
57. A. M. D. S., Ileperuma, O. A & Hettiarachchi, C. V. Chandrathilaka . Spectrophotometric and pH-metric studies on Pb (II), Cd (II), Al (III) and Cu (II) complexes of paracetamol and ascorbic acid .*Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka* . (4) المجلد 2013، 41
58. R M Albayati ،J A Al-Shaheen و M A Ali .Preparation and X-ray powder diffraction investigation of some complexes with hydrazone ligands .*Inter. J. Enha. Rese. Scie. Tech . &Engy*.101-93 الصفحات (11)، المجلد 6، 2017 .
59. M. H & Mohamed, G. G [Soliman .Cr (III), Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) new complexes of 5-aminosalicylic acid: spectroscopic, thermal characterization and biological activity studies .*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.15-8 الصفحات 2013، 107 .
60. G. G., Omar, M. M & Ibrahim, A. A. Mohamed .Biological activity studies on metal complexes of novel tridentate Schiff base ligand. Spectroscopic and thermal characterization . *European journal of medicinal chemistry*.4812-4801 الصفحات 2009، المجلد 44، 12 .
61. عبد الرحمن خضير ، وآخرون، وآخرون. دراسة الاستقرار لبعض معقدات قواعد شف المشتقة من 3-ميثوكسي-4-*Al-Nahrain Journal of Science*.2013 .
62. S., Kuttirani, S & Emelda, A. R Thirugnanaselvi .Effect of Schiff base as corrosion inhibitor on AZ31 magnesium alloy in hydrochloric acid solution .*Transactions of Nonferrous Metals Society of China*.1977-1969 الصفحات 2014، المجلد 24، 6 .
63. P & De Paula, J Atkins .Elements of physical chemistry .*Oxford University Press, USA*.2013 .
64. ممادي & نرجس تي. تحضير تشخيص والفعالية البيولوجية لجسيمات أكسيد الجرافين النانوية المفعلة. 2019.

الاختصارات و المصطلحات العلمية

الاختصار	المصطلح العلمي
DMSO	ثنائي ميثيل سلفوكسيد
DMF	دي ميثيل فورم أميد
¹ H-NMR	طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني
¹³ C-NMR	طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني
IR	طيف الأشعة تحت الحمراء
UV-VIS	طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
M.P °C	نقطة الانصهار
DSC	المسح التفاضلي المسعري
XRD	حيود الأشعة السينية
M-N	ارتباط معدن – نيتروجين
M-O	ارتباط معدن – أوكسجين
SEM	مجهر المسح الالكتروني
°C	درجة سليسيوس
λ_{max}	الطول الموجي الأعظم
EtOH	إيثانول
MeOH	ميثانول
FNMH	فورانيل ، (4- نيترو فينيل ايليدين مالونوهيدرازيد)
DPAM	(1,3- دي فينيل ايليدين مالونوهيدرازيد)
FNAH	فورانيل ، (4- نيترو فينيل ايليدين اسيتو هيدرازيد)

Abstract

In this paper, for the first time, three new ligands derived from phenylidene hydrazide were synthesized:

Ligand (FNMH): Furanyl -(4-nitrophenyl)allylidene)malonohydrazide .

Ligand (DPAM) [N'-(1,3-diphenylallylidene)malonohydrazide].

Ligand (FNAA) [N'-(1E)-3-(furan-2-yl)-1-(4- nitrophenyl)allylidene)acetohydrazide.

Metal complexes of the previous ligands were also synthesized through their interaction with metal ions $[Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}]$ in a molar ratio of (2:1) (ligand : metal) for ligand (DPAM) to form mononuclear complexes.

$[M (DPAM)_2]Cl_2$ is electrolytic with a ratio of (1:1) and (2:1) bonded:metal, respectively, for the two bonds (FNAA) (FNMH) to form mononuclear, dinuclear and non-electrolyte complexes with Tetrahedral structures on respectively, mononuclear complexes $[Fe(ligand)_2Cl_2]Cl$ are electrolytic and have an Octahedral structure for the three ligands.

The structures of the prepared ligands and their metal complexes were described based on modern spectroscopic methods,

$(^{13}C-NMR, ^1H-NMR), (FT-IR), (UV/Vis)$, in addition to incineration, atomic absorption and Differential scanning calorimetry (DSC) , X-ray diffraction (XRD) and the results of the study showed that they were in agreement with the proposed structural formulas for the manufactured compounds.

A nanoscale composite was also made, by loading the ligand (DPAM) onto Zinc oxide. The scanning electron microscope image of the surface of the silver nanocomplex showed that the average size of the nanoparticle is 45.5nm for the semi-spherical nanoparticle.

The prepared solid complexes were unaffected by wetness and air and had high melting points, which indicated the formation of stable complexes, depending on the results of DSC.

The effectiveness of (DPAM) and its complex with zinc (II) ion and its loading products with both micro-zinc oxide and nano-zinc oxide as corrosion inhibitors for carbon steels were studied(0.010 g/l), while its products led to an increase in the rate of corrosion, ie having corrosive properties, while it gave a medium activity towards both gram-negative and gram-positive bacteria, and its products completely inhibited the growth of those bacteria, and also gave its complex with zinc $[Zn(DPAM)_2]Cl_2$ was effective against Candida at a concentration of 100 $\mu g/ml$.



Syrian Arab Republic

AL Baath University

Faculty of Science

Chemistry Department

/ Preparation of some heavy metals complexes using new
phenylallyldinearylohydrazide derivatives Ligands and study
their properties/

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

Submitted by

Ovilia Zafer Kabak

Supervisor by

D. Faez hazwani

Department of Chemistry
Faculty of Science
Al-Baath university

D. Thanaa Shretieh

Department of Chemistry
Second Faculty of Science
Al-Baath university

2021-1443