



البحث العلمي الحادوث: ركيزة التنمية المستدامة



تحضير وتشخيص عدد من معقدات الزئبق الثنائي الحاوية على مزيج من ليكاند الساليسيلانيليد (HSalN) والأمينات كليكاندات مشاركة

محمد عيسى احمد الدوري، احمد شاكر مرموص الجنابي

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق

الملخص

حضر المعقد $[Hg(\kappa^2\text{-SalN})_2]$ (1) من مفاعلة خلاص الزئبق مع ليكاند الساليسيلانيليد مع وجود Et_3N كقاعدة، وعند معاملة المعقد (1) مع مول واحد من الأمينات الثنائية {10،1-فينانثرولين (Phen)؛ 2،2'-بايبيريدين (Bipy)؛ إيثيلين ثنائي أمين (en)؛ او مولين من الأمين الأحادي {2-أمينوبيريدين (2Apy)؛ 2-أمينوبيريدين (2-Apmy)؛ بيريدين (Py)} لينتج معقدات رباعي السطوح حول أيون الزئبق (II) من النوع $[\text{Hg}(\text{SalN})_2(\text{diamine})]$ و $[\text{Hg}(\text{SalN})_2(\text{amine})_2]$ على التوالي، وشخصت المعقدات المحضرة بواسطة التحليل الدقيق للعناصر، والتوصيلية المولارية، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والرنين المغناطيسي النووي ^1H -nmr و ^{13}C -nmr وظهرت النتائج ان SalN^- كليكاند مخليبي ثنائي السن عبر ذرتي الأوكسجين في مجموعة الكربونيل ومجموعة الهيدروكسيل منزوعة البروتون، بينما يرتبط كليكاند أحادي السن عبر ذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل منزوعة البروتون في جميع المعقدات الأخرى (7-2) .

الكلمات المفتاحية: الزئبق، الأمين، الساليسيلانيليد، بنزانيليد، N-فينيل ساليسيلاميد

1-المقدمة

يُعرف الساليسيلانيليد (2-هيدروكسي-N-فينيل بنزاميد؛ أو 2-هيدروكسي بنزانيليد، أو N-فينيل ساليسيلاميد، (HSalN)) بأنه مبيد فطري للاستخدامات الموضعية ومضاد للميكروبات في الصابون [2،1]. وقد استُخدمت مركبات الساليسيلانيليد على نطاق واسع لعلاج الديدان الشريطية المعوية، وأمراض الدودة المائية، وداء البلهارسيا، والتهاب الكبد الوبائي لدى البشر والحيوانات [3]. وفي الطب البيطري، تُستخدم مشتقات الساليسيلانيليد (مثل النيكلوزاميد، والتيرينول، والأوكسيكلوزانيد، والرافوكسانيد، والكلوزانيد) لعلاج عدوى الديدان الشريطية والقشرية لدى الحيوانات الأليفة [4-8]. يمكن أن يظهر ليكاند HSalN تناسقات مختلفة مع الأيونات الفلزية، حيث يعمل كأحادي السن من خلال ذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل منزوعة البروتون، أو من خلال الأوكسجين المتعادل لمجموعة الهيدروكسيل أو الكربونيل، كما يتمتع بالقدرة على الارتباط كثنائي السن من خلال ذرة الأوكسجين المانحة للنيتروجين [9] تم مؤخرًا تحضير وتشخيص معقدات من الساليسيلانيليد أو

مشتقاته مع أيونات الفلزات مثل البلاديوم (II)، والبلاتين (II)، والمولبيديوم (V)، والأوسميوم (VI)، وأيونات أخرى [10-16] وبعد الاطلاع على الأدبيات المنشورة والدراسات العلمية حول هذا الليكاند ومعقداته لم نلاحظ أي بحوث حول الليكاند ومعقدات مع الزئبق (II) والأمينات فلذلك كان الهدف من البحث هو تحضير معقدات الزئبق (II) الحاوية على مزيج من ليكاند الساليسيلانيليد والأمينات كليكندات وتشخيصها بالطرائق الفيزيائية والطيفية المناسبة

2. الجزء العملي

1.2 المواد والأجهزة

جهزت المواد الكيميائية مثل $Hg(oAc)_2$ ، ساليسيلانيليد، الأمينات، الإيثانول، و $CHCl_3$ وغيرها من الشركات المعتمدة واستخدمت دون أي تنقية إضافية. تم قياس أطيااف الأشعة تحت الحمراء على مطيااف الأشعة تحت الحمراء من نوع SHIMADZU S 8400 على شكل قرص KBr ضمن المدى $(400-4000cm^{-1})$. سجلت أطيااف الرنين المغناطيسي النووي 1H nmr و ^{13}C nmr باستخدام مطيااف الرنين المغناطيسي النووي Bruker av 400 في مذيب الـ $DMSO-d_6$. تم قياس موصلية محلول المعقدات المحضرة (10^{-3} مولاري) في $DMSO$ على جهاز قياس الموصلية الرقمي. CD 2005 سجلت درجات الانصهار باستخدام جهاز Stuarts SMP50 وسجلت من دون تصحيح.

2.2 تحضير المعقدات

1.2.2 تحضير المعقد $[Hg(Saln)_2]$

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الأدبيات [15] وكما يلي:
أضيف محلول من ليكاند الساليسيلانيليد (HSaln) (1.338 g, 6.274mmol) في الإيثانول (15ml) الحاوي على قطرات من ثلاثي أثيل أمين كقاعدة، إلى عالق من خلاات الزئبق (II) $Hg(oAc)_2$ (1.000g, 3.137mmol) في الإيثانول (10ml) تغير لون المزيج إلى البني الفاتح جداً، صُعدَ المزيج لمدة ساعتين ثم رشح وترك المحلول ليتبخر بدرجة حرارة المختبر، تكونت مادة علكية بعد مرور أربعة أيام، غُسلت المادة العلكية المتكونة عدة مرات بالايثر معطية راسباً بنياً فاتحاً، جُمع الراسب المتكون و جفف (درجة الانصهار: $80-82^\circ C$ ، الوزن 1.915g، نسبة الناتج 98%).

2.2.2 تحضير المعقد $[Hg(Saln)_2(Bipy)]$

أضيف محلول من البايبيريدين (Bipy) (0.019g, 0.128mmol) في الإيثانول (5ml) إلى عالق من المعقد $[Hg(Saln)_2]$ (0.080 g, 0.128mmol) في الإيثانول (5ml)، فتكون مباشرة راسب أصفر اللون، حُركَ المزيج لمدة ثلاث ساعات ثم رشح الراسب الأصفر المتكون وجفف بفرن التجفيف تحت الضغط المخلخل (درجة الانصهار: $138-139^\circ C$ ، الوزن 0.050g، نسبة الناتج 50%). فيما حضر المعقد $[Hg(Saln)_2(Phen)]$ بنفس الطريقة وباستخدام 10×1 -فينانثرولين (Phen) (0.025g, 0.127mmol)، (اللون : أصفر، درجة الانصهار: $198-199^\circ C$ ، الوزن 0.058g، نسبة الناتج 55%).

3.2.2 تحضير المعقد $[Hg(Saln)_2(en)]$

أضيف ليكاند الأثلين ثنائي الأمين (en) (0.177ml, 0.256mmol) إلى عالق من المعقد $[Hg(Saln)_2]$ (0.162g, 0.256mmol) في الإيثانول (10ml)، فتحول المزيج مباشرة إلى محلول رائق ذو لون بني فاتح، حُركَ المزيج لمدة ساعتين ثم ترك ليتبخر منه المذيب بدرجة حرارة المختبر، وبعد تبخر المذيب تكونت مادة علكية غسلت عدة مرات بالايثر والهكسان لتعطي راسباً بنياً فاتحاً، جُمع الراسب البني الفاتح

المتكون وجفف بوضعه بالمجفف مع مادة محبة للماء (MgSO_4) دون تعريضه للحرارة. (درجة الانصهار: $89-90^\circ\text{C}$, الوزن 0.099g , نسبة الناتج 56%).

4.2.2 تحضير المعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Py})_2]$

أُضيف قطرات من ليكاند البيريدين (Py) (0.512mmol , 0.041ml) إلى عالق من المعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$ (0.256mmol , 0.16g) في مزيج من الإيثانول (10ml) والكلوروفورم (5ml)، فتحول المزيج بعد تحريك لمدة ساعة إلى محلول رائق شفاف، حُرِّك المزيج لمدة أربع ساعات ثم رُشَّح وتُرِكَ ليتبخر منه المذيب بدرجة حرارة المختبر، وبعد تبخر المذيب تكونت مادة علكية غسلت عدة مرات بالأثير لتعطي راسباً بنياً فاتحاً، جُمِعَ الراسب وجفف بوضعه بالمجفف مع مادة محبة للماء (MgSO_4) دون تعريضه للحرارة. (درجة الانصهار: $118-120^\circ\text{C}$, الوزن 0.061g , نسبة الناتج 34%).

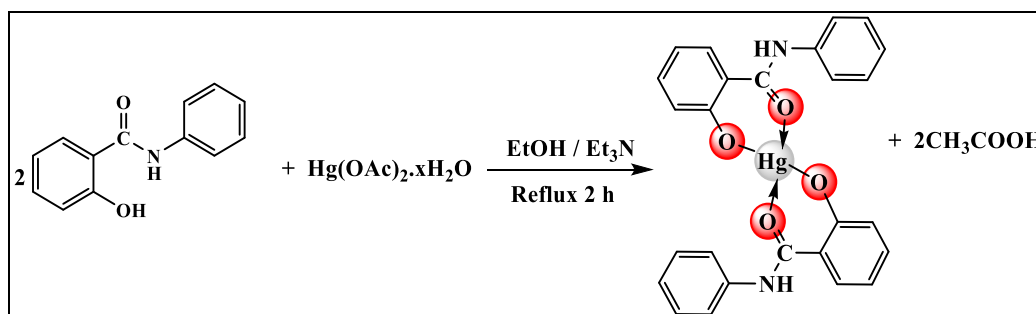
فيما حضر المعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(2-\text{Apy})_2]$ بنفس الطريقة وباستخدام 2-أمينو بيريدين ($2-\text{Apy}$) (اللون: بني فاتح، درجة الانصهار: $92-94^\circ\text{C}$, الوزن 0.035g , نسبة الناتج 33%).

وحضر المعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(2-\text{Apmy})_2]$ بنفس الطريقة وباستخدام 2-أمينو بيرميدين ($2-\text{Apmy}$) (اللون: بني فاتح، درجة الانصهار: $186-187^\circ\text{C}$, الوزن 0.030g , نسبة الناتج 32%).

3. النتائج والمناقشة

1.3 التحضير

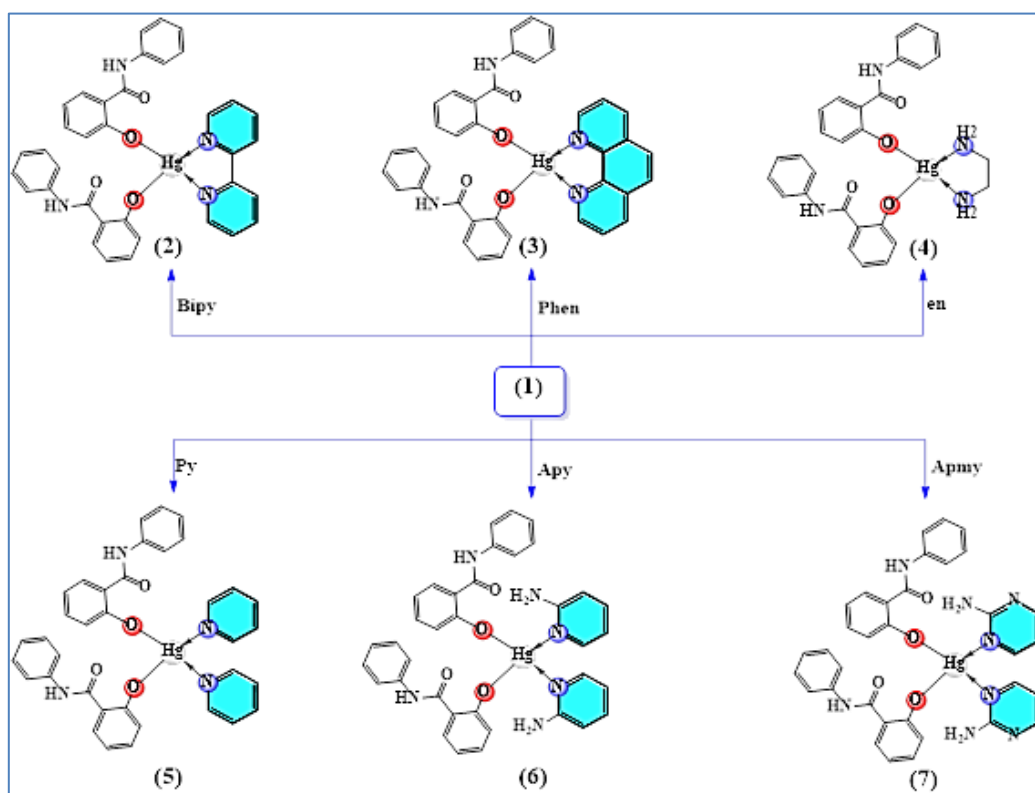
حُضِرَ المعقد الأساس $[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$ من تفاعل ليكاند الساليسيلانيليد HSaln مع خلات الزئبق ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$) (II) في الإيثانول الحاوي على بضع قطرات من ثلاثي إيثيل أمين Et_3N كقاعدة بنسبة مولية (1:2)، ليعطي التفاعل راسباً ذو لون بني فاتح جداً (المخطط 1).



المخطط 1: تحضير المعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$

حُضِرَت المعقدات $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{diamine})]$ من مفاعلة نسبة مولية متكافئة من ليكاندات الأمينات ثنائية السن مع معقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$ في الإيثانول، حيث أعطت راسباً أصفر مع ليكاندي Bipy و Phen وراسباً بنياً فاتحاً مع en. أما المعقدات من النوع $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{amine})_2]$ فقد حُضِرَت عن طريق مفاعلة نسبة مولية (1:2) أي مولين من الأمينات أحادية السن مع مول من المعقد الأساس $[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$ في الإيثانول، حيث أعطت راسباً بنياً فاتحاً مع كلٍ من Py و $2-\text{Apy}$ و $2-\text{Apmy}$ (المخطط 2). ووجد أن جميع المعقدات الستة أنفة الذكر تذوب في DMSO ، DMF ، CHCl_3 ، CH_2Cl_2 والأسيتون ولا تذوب في الميثانول والإيثانول ولا الماء المقطر ولقد وجد أن المعقدات الناتجة مستقرة بدرجة حرارة المختبر.

شخصت المعقدات المحضرة باستخدام عدد من الطرائق الطيفية والفيزيائية، وظهرت نتائج التحليل الدقيق لعناصر المعقدات المحضرة C.H.N وقورنت مع القيم التي حُسبت نظرياً للمعقدات المحضرة فكانت نتائج الحسابات النظرية والعملية متطابقة إلى حد كبير، وذلك يدل على اتفاتها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة، وأدرجت قيم التحليل الدقيق للعناصر، وكما وقيست الموصلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة في المذيب (DMSO) بتركيز (10^{-3}) مولاري وبدرجة حرارة ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) وكانت جميع نتائج الموصلية منخفضة مما يدل على أن المعقدات المحضرة غير أيونية، وتتفق مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة [17] (الجدول 1).



المخطط (1): تحضير المعقدات من تفاعل الأمينات (2-7)

الجدول 1: بعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج للمعقدات المحضرة

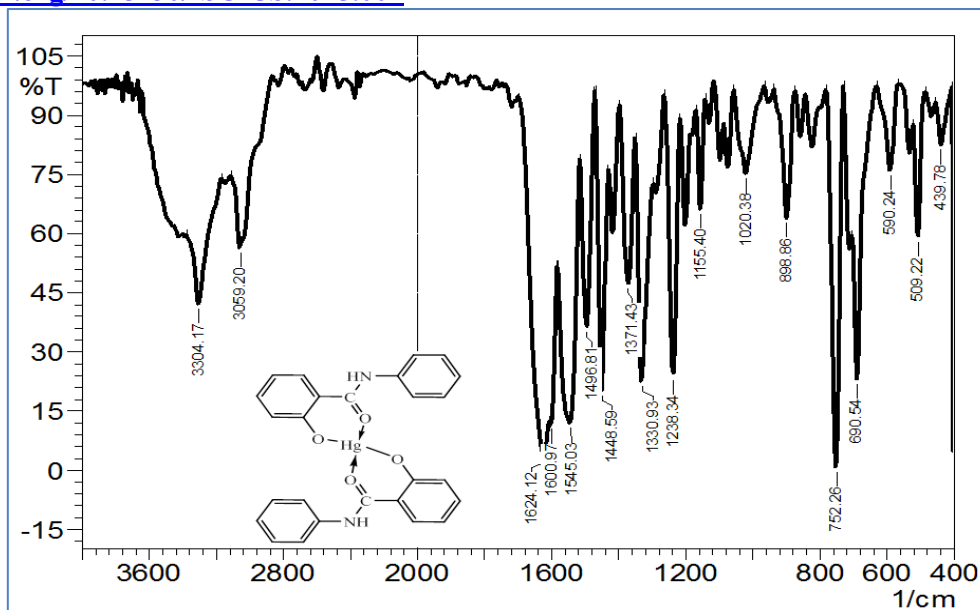
Elemental analysis Found(cal.) %			Yield %	Λ ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	m.p.($^\circ\text{C}$)	Color	Complexes	Seq.
N	H	C						
4.59 (4.48)	3.35 (3.23)	50.12 (49.96)	98	3.80	80-82	بني فاتح	$[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$	1
7.32 (7.17)	3.68 (3.61)	55.47 (55.35)	50	7.13	138-139	أصفر	$[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Bipy})]$	2
7.20 (6.96)	3.64 (3.50)	56.88 (56.68)	55	10.00	198-199	أصفر	$[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Phen})]$	3
8.26 (8.18)	4.21 (4.12)	49.15 (49.09)	56	15.10	89-90	بني فاتح	$[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{en})]$	4
7.33 (7.15)	4.04 (3.86)	55.36 (55.20)	34	11.02	118-120	بني فاتح	$[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Py})_2]$	5

10.51 (10.33)	4.22 (3.97)	53.25 (53.17)	33	9.31	92-94	بني فاتح	[Hg(Saln) ₂ (2-Apy) ₂]	6
13.89 (13.74)	3.90 (3.71)	50.20 (50.09)	32	5.26	186-187	بني فاتح	[Hg(Saln) ₂ (2-Apmy) ₂]	7

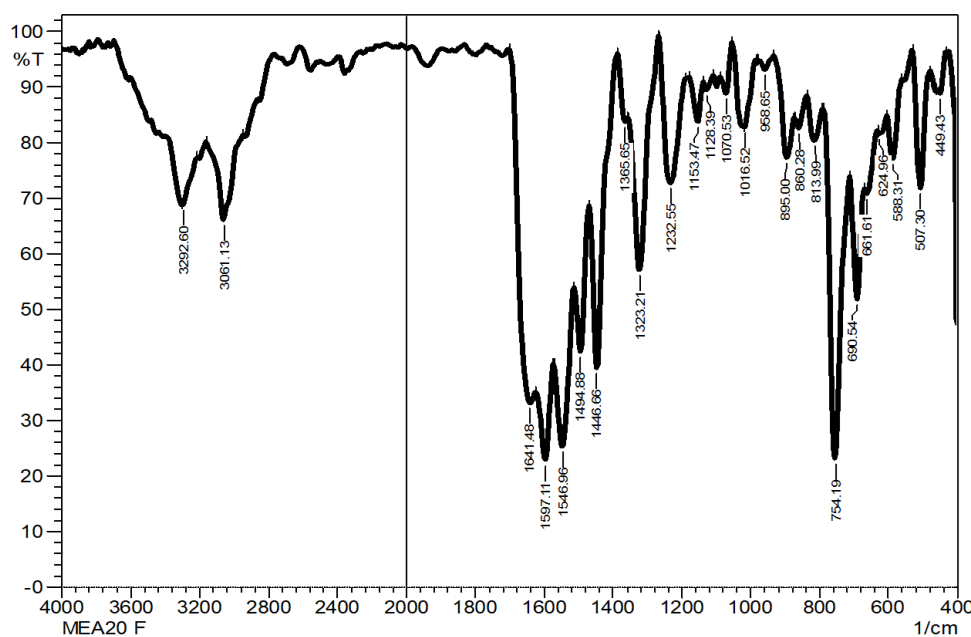
2.3 تشخيص المعقدات

1.2.3 أطيف الأشعة تحت الحمراء

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر [Hg(Saln)₂] و الموضح في الشكل (1) اختفاء حزمة ν(O-H) التي كانت ظاهرة في طيف ليكاند الساليسيلانيليد الحر عند الموقع 3390cm⁻¹، وهذا يؤيد فقدان مجموعة الهيدروكسيل للبروتون و تحول الليكاند في المعقد الى الايون السالب (Saln⁻) وارتباطه من خلال اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل مع ايون الزئبق [16، 17، 18، 20]، وظهرت حزمة متوسطة في الموقع 3304cm⁻¹ تعود لتردد مط مجموعة ν(N-H) [21، 22]، وأخرى قوية عند الموقع 1624cm⁻¹ أعزيت الى تردد مط مجموعة ν(C=O) والتي أزيحت نحو تردد اقل مما كانت عليه في الليكاند الحر بالاضافة الى تغير في شدة هذه الحزمة وهذا يدعم تناسق الليكاند مع ايون الزئبق من خلال ذرة اوكسجين مجموعة الكاربونيل [16، 17]، كما اظهر الطيف حزمة قوية موقعها 1545cm⁻¹ أعزيت الى تردد مط مجموعة ν(C-N) [16، 17]، وظهرت حزمة ضعيفة عند 439cm⁻¹ أعزيت الى تردد مط ν(Hg-O) [19، 20]، فيما ذكرت بقية الحزم في الجدول (2). أظهرت أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات (2-7) (الشكل 2) حزمة قوية الى متوسطة ضمن (3425-3292cm⁻¹) أعزيت لتردد مط ν(N-H) [16، 17]، وظهرت أيضاً حزمة متوسطة إلى ضعيفة أعزيت لمجموعة ν(=C-H) ضمن المدى (3066-3028cm⁻¹)⁽¹⁾، كما اظهر الطيف حزمة قوية ضمن المدى (1649-1635cm⁻¹) أعزيت الى تردد مط مجموعة ν(C=O) والتي ظهرت في المعقد الأساس عند تردد أوطأ (1624cm⁻¹) وهذا دليل على فقدان التأصر التناسقي للزئبق مع ذرة اوكسجين مجموعة الكاربونيل، ويبقى تأصره بشكل احادي السن عن خلال ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل [16، 17، 18، 20]، وقد ظهرت حزمة قوية الى متوسطة ضمن المدى (1562-1545cm⁻¹) أعزيت الى تردد مط مجموعة ν(C-N) في ليكاند Saln⁻، وظهرت حزمة ضعيفة أعزيت إلى الأصرة ν(Hg-N) عند تردد (468-447cm⁻¹) والتي تدل على ارتباط ليكاندات الأمينات مع الزئبق [22-24]، وقد ظهرت حزمة مجموعة ν(NH₂) للمعقدات [Hg(Saln)₂(en)] و [Hg(Saln)₂(2-Apy)] و [Hg(Saln)₂(2-Apmy)] ضمن المدى (3259-3171cm⁻¹) [24-26]، وتم إدراج الحزم الأخرى في الجدول (2).



الشكل 1: طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Hg(Saln)_2]$



الشكل 2: طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Hg(Saln)_2(Bipy)]$

الجدول 2: قيم القياسات الطيفية IR، 1H -nmr، ^{13}C -nmr للمعقدات المحضرة

Spectroscopic data	Seq.
IR (cm⁻¹): $\nu(N-H)$ 3304m, $\nu(=C-H)$ 3059m, $\nu(C=O)$ 1624s, $\nu(C-N)$ 1545s. 1H-nmr (δ ppm): 10.61 (s, 2H, NH); 7.99 (dd, $^3J_{H-H} = 8.00\text{Hz}$, $^4J_{H-H} = 2.00\text{Hz}$, 2H, H2); 7.73(d, $^3J_{H-H} = 8.00\text{Hz}$, 4H, H10); 7.40 (m, 6H, H3,11); 7.15 (m, 2H, H12); 6.98 (m, 4H, H4,5). ^{13}C-nmr (δ ppm): 166.91 (C129.21 (C11); 124.55 (C5); 121.97 (C6); 121.37 (C10); 119.22 (C4); 117.93 (C2).	1

IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3292m, ν(=C-H) 3061m, ν(C=O) 1641s, ν(C=N) 1597s, ν(C-N) 1546s, ν(N-Hg) 449w . ¹H-nmr (δ ppm): 12.45 (s, 2H, NH); 8.76 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H13); 8.44 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H15); 8.01 (dt, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, $^4J_{H-H}$ = 4.00Hz, 2H, H14); 7.77 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H2) ; 7.44 (m, 10H, H10,11,16); 7.07(m, 6H,H3,5,12); 6.80 (t, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H4).	2
IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3425w, ν(=C-H) 3057w, ν(C=O) 1645m, ν(C=N) 1627s, ν(C-N) 1548s, ν(N-Hg) 445w . ¹H- nmr (δ ppm): 13.70 (s, 2H, NH); 9.24 (dd, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H15); 8.68 (dd, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, $^4J_{H-H}$ = 4.00Hz, 2H, H13); 8.10 (s, 2H, H16); 7.97(dd, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, $^4J_{H-H}$ = 4Hz, 2H,H14); 7.70(dd, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H2); 7.28(m, 10H, H5,10,11); 6.92(q, 2H,H12); 6.43(t, $^3J_{H-H}$ = 8Hz, 2H, H4).	3
IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3309s, ν(N-H₂) 3259s, ν(=C-H) 3066m, ν(-C-H)2945m, ν(C=O)1653s, ν(C=N) 1587s, ν(C-N) 1552s, ν(N-Hg) 464w. ¹H- nmr (δ ppm): 13.17(s, 2H, NH); 7.85(dd, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H2); 7.70(d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H10); 7.30(m, 4H, H11); 7.18(t, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H3); 7.02(t, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H12); 6.76(d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H5); 6.54(t, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H4); 4.55(s, 4H, H13); 2.81(s, 4H, H14).	4
IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3308m, ν(=C-H) 3059m, ν(C=O) 1635s, ν(C=N) 1597s, ν(C-N) 1546s, ν(N-Hg) 466w . ¹H- nmr (δ ppm): 10.80 (s, 2H, NH); 7.77 (m, 8H, H10,13); 7.42 (m, 10H, H11,14,15); 7.13 (m, 4H, H3,12); 7.03 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H2); 6.92 (q, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H4).	5
IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3329m, ν(N-H₂) 3203m, ν(=C-H) 3063w, ν(C=O)1639m, ν(C=N)1595s, ν(C-N)1545m, ν(N-Hg) 466w. ¹H- nmr (δ ppm): 10.84 (s, 2H, NH); 7.98 (d, $^3J_{H-H}$ = 8,00Hz, 2H,H2); 7.74 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H15); 7.37 (m, 12H, H10,11,13,14); 7.12(q, $^3J_{H-H}$ = 8,00Hz, 2H, H3); 7.01(d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H5); 6.92(t, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H12); 6.83(t, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H4); 6.52 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H16); 6.11 (s, 4H,H17).	6
IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3356s, ν(N-H₂) 3171s, ν(=C-H) 3028w, ν(C=O)1649s, ν(C=N)1581m, ν(C-N)1562m, ν(N-Hg) 468w. ¹H- nmr (δ ppm): 10.76 (s, 2H, NH); 8.21 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H,H14); 7.99 (dd, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, $^4J_{H-H}$ = 4.00Hz, 2H, H2); 7.73 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 4.00H, H10); 7.39 (m, 8H, H11,13); 7.13(t, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H3); 7.01(d, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H5); 6.93(t, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, 2H, H12); 6.56 (m, 6H, H4,15).	7

IR:s=strong, m=medium, w=weak **nmr:**s=singlet,d=doublet, t=triplet, q=quartet, m=multiplet

1.2.3 اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون

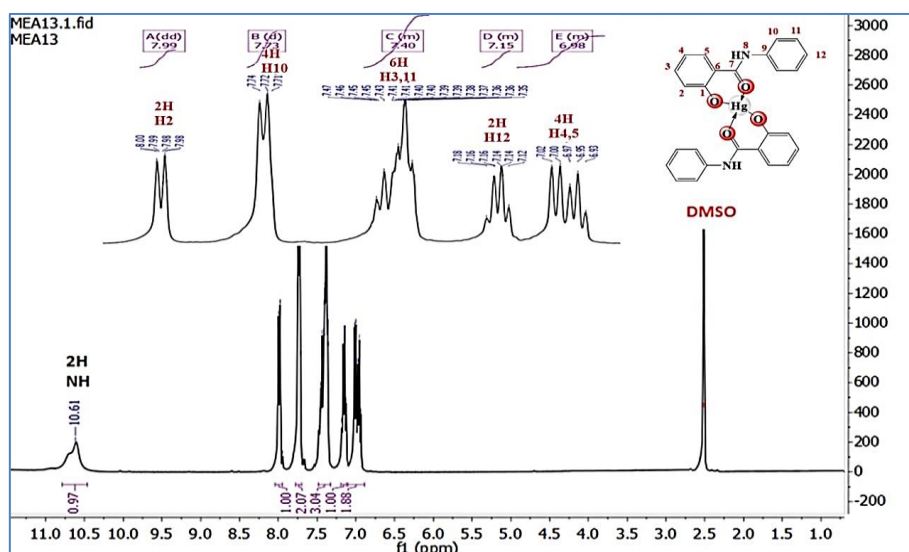
أولاً: طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H-nmr و ¹³C-{¹H}-nmr للمعقد [Hg(Saln)₂]

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ¹H-nmr للمعقد [Hg(Saln)₂] والمقاس في مذيب DMSO-d₆ والموضح في الشكل

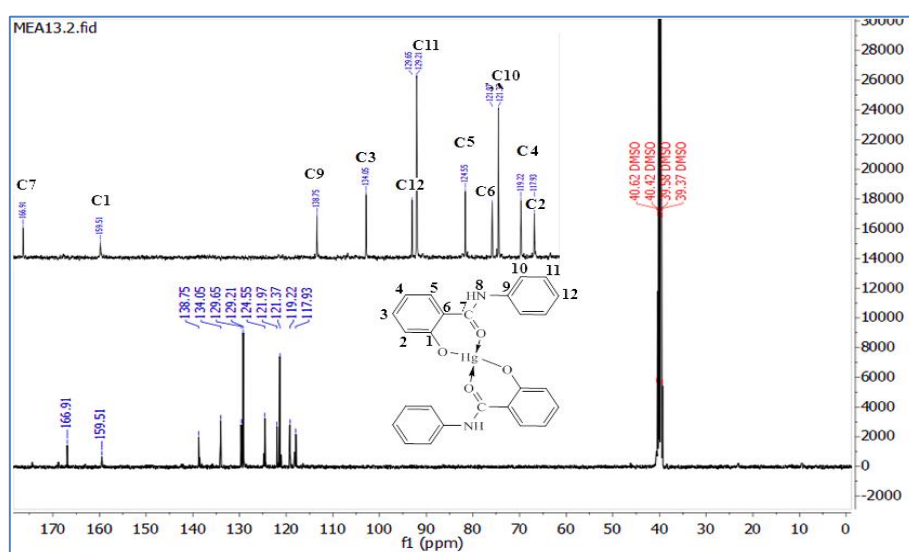
(3) إشارة أحادية عريضة نسبياً عند الازاحة δ H=10.61ppm اعزيت الى بروتون مجموعة NH ويشير تكاملها انها تقابل بروتونين, فيما

<http://doi.org/10.25130/ISC-CS.2025.004>

ظهرت إشارة ثنائية التناثبات عند الإزاحة $\delta H = 7.99 \text{ ppm}$ أعزيت إلى بروتون H2 ويشير تكاملها إلى أنها تقابل بروتونين، وإشارة أخرى ثنائية عند الإزاحة $\delta H = 7.73 \text{ ppm}$ أعزيت إلى بروتونات H10 وتكاملها يشير إلى أربعة بروتونات، أما الإشارات الثلاثة الأخيرة فقد ظهرت كإشارات متعددة عند الإزاحة $\delta H = 7.40 \text{ ppm}$ و $\delta H = 7.15 \text{ ppm}$ و $\delta H = 6.98 \text{ ppm}$ أعزيت إلى بروتونات H3,11 و H12 و H4,5 على التوالي ويشير التكامل أن كلاً منها يقابل 6H و 2H و 4H على التوالي. فيما أظهر طيف $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$ والمقاس في مذيب $\text{DMSO}-d_6$ الشكل (3) ذرة كاربون C7 لمجموعة الكربونيل (C=O) عند الإزاحة $\delta C = 166.91 \text{ ppm}$ ، فيما ظهر كاربون حلقة الفينيل C1 المرتبط مباشرة مع الأوكسجين (C-O) عند $\delta C = 159.51 \text{ ppm}$ وقد ظهرت في هذه المنطقة بسبب السالبية الكهربية العالية للأوكسجين لكل من المجموعتين [21]، أما ذرة الكاربون C9 المرتبطة بالنيتروجين (C-N) فقد ظهرت عند الإزاحة $\delta C = 138.75 \text{ ppm}$ ، فيما ظهرت ذرة كاربون C3 عند $\delta C = 134.05 \text{ ppm}$ أما باقي ذرات الكاربون فقد أدرجت في الجدول (2).



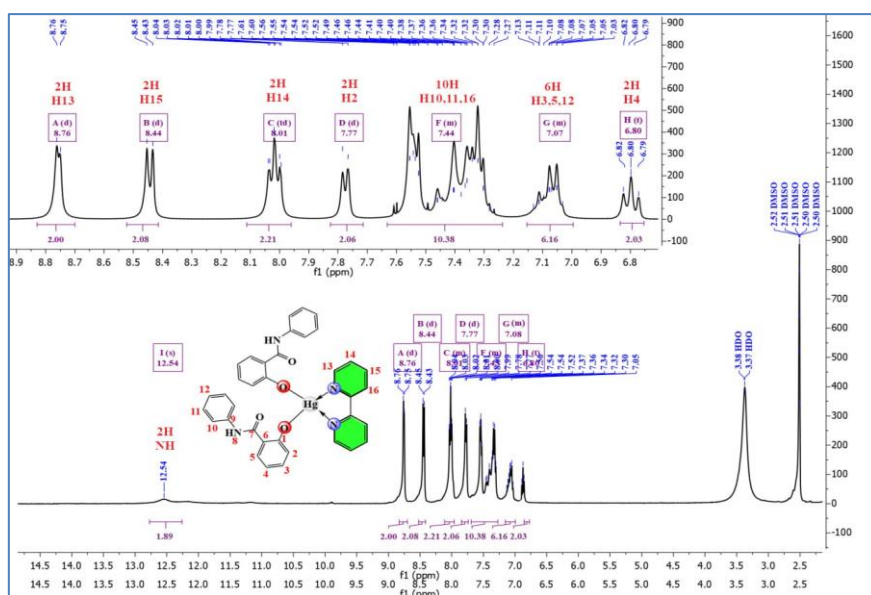
الشكل 3: طيف ^1H -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$



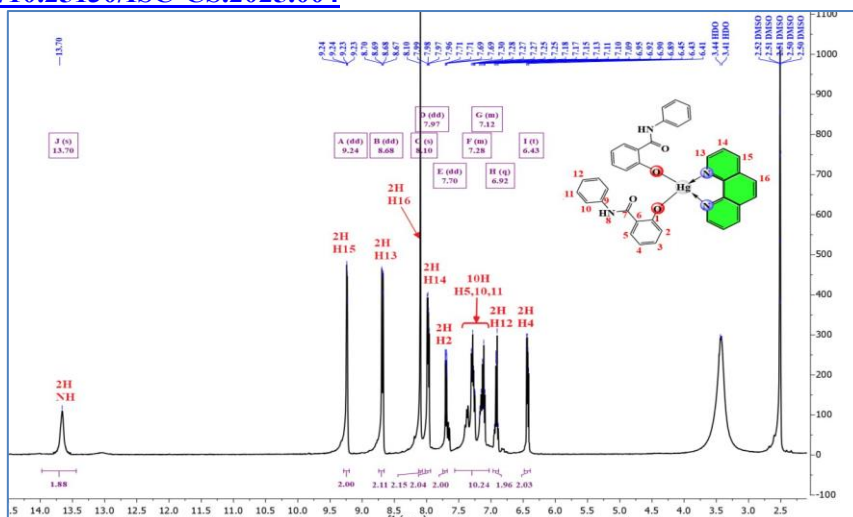
الشكل 4: طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2]$

ثانياً: اطيف الرنين النووي المغناطيسي لـ ^1H للمعقدات ذات الصيغة $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{diamine})]$

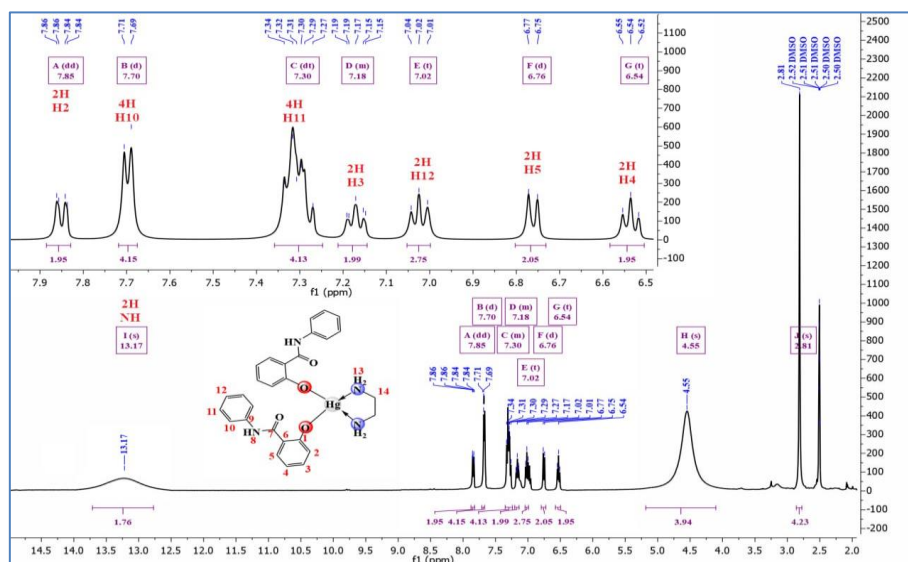
أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Bipy})]$ (الشكل 5) إشارة أحادية عند الإزاحة $\delta\text{H}=12.54\text{ppm}$ أعزيت الى بروتون مجموعة NH و يشير تكاملها انها تقابل بروتونين، ثم ظهرت إشارتان ثنائيتان عند الإزاحة $\delta\text{H}=8.76\text{ppm}$ وعند الإزاحة $\delta\text{H}=8.44\text{ppm}$ أعزيت للبروتونات في المواقع H15 و H13 على التوالي وبتكامل يقابل بروتونين لكل إشارة، وظهرت إشارة ثنائية الثلاثيات عند الإزاحة $\delta\text{H}=8.01\text{ppm}$ تعود لبروتونات الموقع H14 ويقابل تكاملها بروتونين، وإشارة ثنائية عند $\delta\text{H}=7.77\text{ppm}$ أعزيت إلى بروتونات H2 مع ثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ وتكاملها يشير إلى بروتونين اما بقية الإشارات فقد أدرجت في الجدول (2). اما طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Phen})]$ (الشكل 6) فقد أظهر إشارة أحادية عند الإزاحة $\delta\text{H}=13.70\text{ppm}$ أعزيت الى بروتون مجموعة NH وتكاملها يقابل بروتونين، وظهرت إشارتين ثنائية الثلاثيات عند الإزاحة $\delta\text{H}=9.24\text{ppm}$ بثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ و $\delta\text{H}=8.68\text{ppm}$ بثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ و $(^4J_{\text{HH}}=4.00\text{Hz})$ أعزيت لبروتونات الفينانثرولين في المواقع H15 و H13 وبتكامل يشير إلى بروتونين لكل إشارة، وظهرت بروتونات الموقع H16 بإشارة أحادية عند الإزاحة $\delta\text{H}=8.10\text{ppm}$ وبتكامل يقابل بروتونين، وظهرت إشارة ثنائية الثلاثيات عند $\delta\text{H}=7.97\text{ppm}$ أعزيت إلى بروتونات H14 مع ثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ و $(^4J_{\text{HH}}=4.00\text{Hz})$ وتكاملها يشير إلى بروتونين، اما بقية اشارات ليكاند الـ Saln^- فقد أدرجت في الجدول (2). وأظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{en})]$ (الشكل 7) بروتونات الليكاند أثيلين ثنائي الأمين بشكل إشارتان أحاديتان عند الإزاحة $\delta\text{H}=4.55\text{ppm}$ و $\delta\text{H}=2.81\text{ppm}$ أعزيتا لبروتونات (NH_2) (في الموقع 13) وبروتونات $(-\text{CH}_2-)$ (في الموقع 14) على التوالي ويشير تكامل كل منهما أنها تقابل أربع بروتونات. كما اظهر الطيف إشارة أحادية عريضة عند الإزاحة $\delta\text{H}=13.17\text{ppm}$ أعزيت الى بروتون مجموعة NH ويشير تكاملها إلى بروتونين، وظهرت إشارة ثنائية الثلاثيات عند الإزاحة $\delta\text{H}=7.85\text{ppm}$ بثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ أعزيت لبروتونات H2 وبتكامل يقابل بروتونين، وظهرت إشارة ثنائية عند $\delta\text{H}=7.70\text{ppm}$ بثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ أعزيت لبروتونات H10 وتكاملها يقابل بروتونين، اما بقية اشارات ليكاند الـ Saln^- فقد أدرجت في الجدول (2).



الشكل 5: طيف ^1H -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Bipy})]$



الشكل 6: طيف ^1H -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Phen})]$



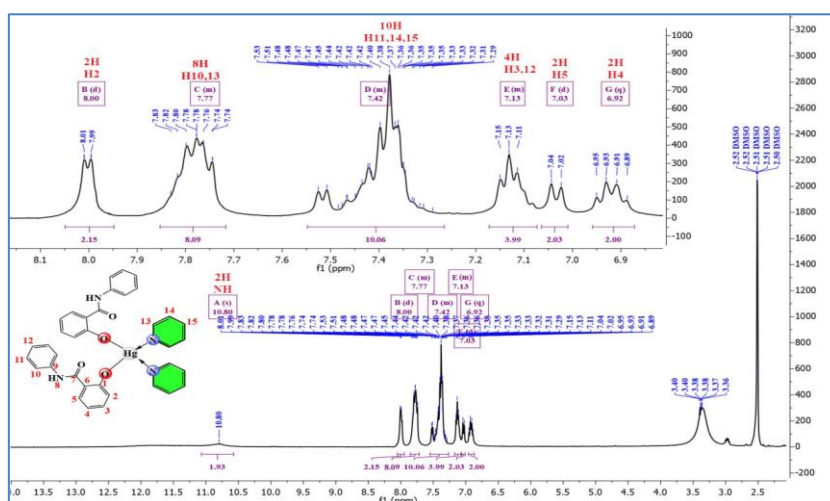
الشكل 7: طيف ^1H -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{en})]$

ثالثاً: أطيف الرنين النووي المغناطيسي لـ ^1H للمعقدات ذات الصيغة $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{amine})]$

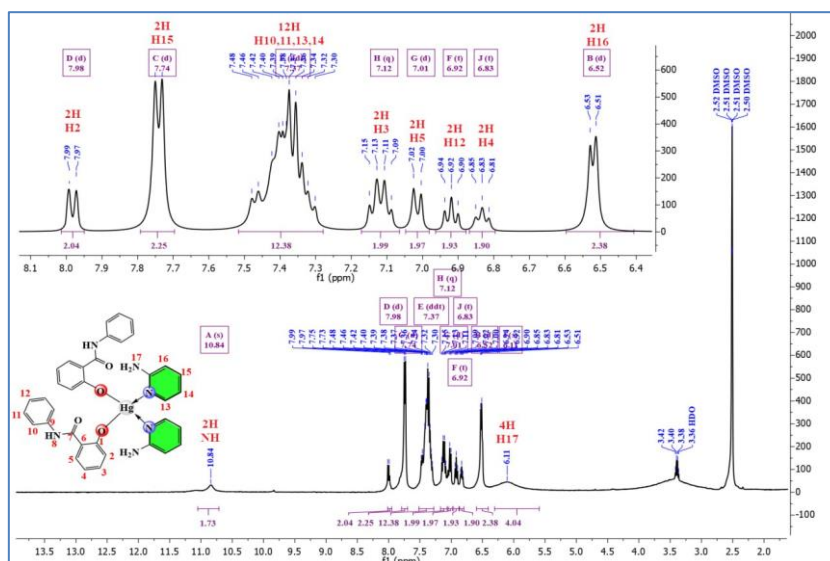
أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H -nmr للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Py})_2]$ (الشكل 8) إشارة أحادية عريضة تعود لبروتونات مجموعة (NH) عند الإزاحة $\delta\text{H}=10.80\text{ppm}$ ويقابل تكاملها بروتونين، وثلاث إشارات متعددة عند الإزاحات $\delta\text{H}=7.77\text{ppm}$ و $\delta\text{H}=7.42\text{ppm}$ و $\delta\text{H}=7.13\text{ppm}$ أعزيت إلى بروتونات $\text{H}_{10,13}$ (ثمانية بروتونات) و $\text{H}_{11,14,15}$ (عشرة بروتونات) و $\text{H}_{3,12}$ (أربعة بروتونات) على التوالي، وظهرت إشارة ثنائية لبروتونات H_2 عند $\delta\text{H}=7.03\text{ppm}$ مع ثابت تقارن مقداره ($^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz}$) ويتكامل يقابل بروتونين، فيما ظهرت إشارة رباعية عند الإزاحة $\delta\text{H}=6.92\text{ppm}$ أعزيت الى بروتونات H_4 ويشير تكاملها إلى أنها تقابل بروتونين وبثابت تقارن مقداره ($^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz}$). أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(2\text{-Apy})_2]$ والموضح في الشكل (9) إشارة أحادية تعزى لبروتونات مجموعة (NH) عند الإزاحة $\delta\text{H}=10.84\text{ppm}$ ويشير تكاملها إلى أنها تقابل بروتونين، أما بالنسبة لبروتونات H_{17} (وهي بروتونات مجموعة NH_2) فقد ظهرت بإشارة أحادية عريضة عند الإزاحة $\delta\text{H}=6.11\text{ppm}$ ويتكامل يقابل أربعة بروتونات اما بقية اشارات ليكاند الـ Saln^- والأمين المشارك فقد أدرجت في الجدول (2). وكذلك أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي

<http://doi.org/10.25130/ISC-CS.2025.004>

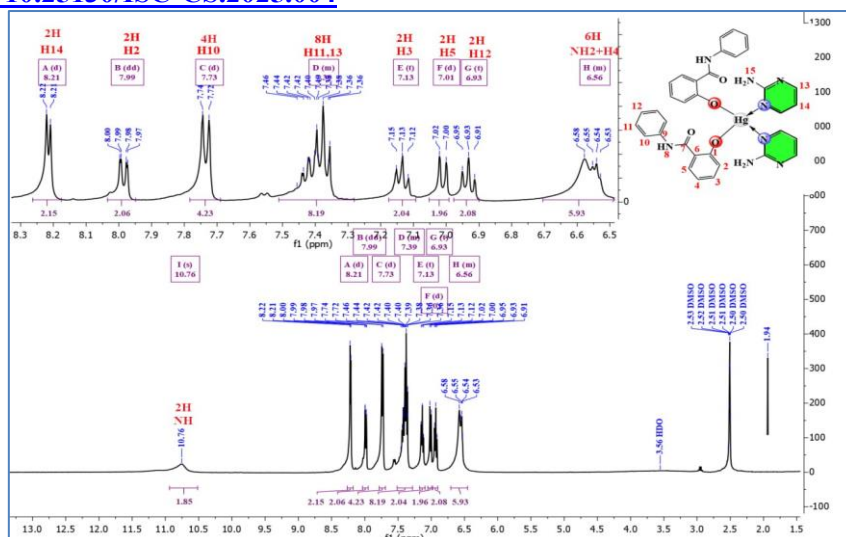
$^1\text{H-NMR}$ للمعدن $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(2\text{-Apm})_2]$ والموضح في الشكل (10) إشارة عريضة أحادية تعود لبروتونات مجموعة (NH) عند الإزاحة $\delta\text{H}=10.76\text{ppm}$ ويتكامل يقابل بروتونين، وثلاث إشارات، ثنائية وثنائية وثنائية أخرى عند الإزاحات $\delta\text{H}=8.21\text{ppm}$ يقابل بروتونين مع ثابت تقارن $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ ، و $\delta\text{H}=7.99\text{ppm}$ يقابل بروتونين مع ثابت تقارن $(^3J_{\text{HH}}=4.00\text{Hz})$ ، و $\delta\text{H}=7.73\text{ppm}$ يقابل أربعة بروتونات مع ثابت تقارن $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ ، أعزيت إلى بروتونات H2 و H10 و H14 على التوالي، وظهرت إشارة متعددة عند $\delta\text{H}=7.39\text{ppm}$ تعزى لبروتونات H11,13 ويتكامل يقابل ثمانية بروتونات، فيما ظهرت إشارة ثلاثية عند الإزاحة $\delta\text{H}=7.13\text{ppm}$ أعزيت لبروتونات H3 ويتكامل يقابل بروتونين مع ثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ ، وإشارة ثنائية عند الإزاحة $\delta\text{H}=7.01\text{ppm}$ أعزيت إلى بروتونات H5 مع ثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ ويتكامل يقابل بروتونين، وإشارة ثلاثية في الموقع $\delta\text{H}=6.93\text{ppm}$ أعزيت لبروتونات H12 ويتكامل يقابل بروتونين مع ثابت تقارن مقداره $(^3J_{\text{HH}}=8.00\text{Hz})$ ، فيما ظهرت إشارة متعددة لبروتونات H4 ومجموعة NH_2 عند الإزاحة $\delta\text{H}=6.56\text{ppm}$ ويتكامل يقابل ستة بروتونات



الشكل 8: طيف $^1\text{H-NMR}$ للمعدن $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(\text{Py})_2]$



الشكل 9: طيف $^1\text{H-NMR}$ للمعدن $[\text{Hg}(\text{Saln})_2(2\text{-Apy})]$



الشكل 10: طيف ¹H-nmr للمعقد [Hg(Saln)₂(2-Apmy)]

الاستنتاجات

خُصرت عدد من المعقدات لأيون الزئبق (II) الحاوية على مزيج من ليكاند ساليسيلانيليد (HSaln) وأحد الامينات الآتية وهي {10،1-فينانثرولين (Phen)؛ 2،2'-بايبيريدين (Bipy)؛ إيثيلين ثنائي أمين (en)؛ 2-أمينوبيريدين (2Apy)؛ 2-أمينوبيريدين (2-Apmy)؛ بيريدين (Py)} وذلك من معاملة مول واحد من المعقد [Hg(Saln)₂] مع مول واحد من الامين الثنائي (Bipy, Phen, en) أو مولين من الامين الاحادي (Py, 2-Apy, 2-Apmy) ليعطي معقدات من النوع [Hg(Saln)₂(amine)₂] و [Hg(Saln)₂(diamine)]، شُخصت المعقدات المحضرة باستخدام التحليل الدقيق للعناصر CHN، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي (¹H، ¹³C nmr)، والتوصيلية المولارية، وأظهرت النتائج أن ليكاند (Saln⁻) يتناسق بشكل أحادي السن من خلال ذرة أكسجين في مجموعة الهيدروكسيل (الفاقة للبروتون) بينما تتناسق جميع الأمينات من خلال ذرة النيتروجين في الحلقة غير المتجانسة أو مجموعة الـ NH₂ في الأمين لينتج معقدات رباعية السطوح حول أيون الزئبق الثنائي.

المصادر

- [1] Swan GE. The pharmacology of halogenated salicylanilides and their anthelmintic use in animals. *Journal of the South African Veterinary Association*. 1999;70(2):61–70.
- [2] Kauerová T, Pérez-Pérez MJ, Kollar P. Salicylanilides and their anticancer properties. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023;24(2):1728.
- [3] Srivastava RP, Sharma S. Synthesis of 2,5-disubstituted benzimidazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 3,5-diiodosalicylanilides as structural congeners of rafoxanide and closantel. *Die Pharmazie*. 1990;45(1):34–37.
- [4] Sharma S, Dubey SK, Iyer RN. Chemotherapy of cestode infections. *Progress in Drug Research*. 1980;24:217–266.
- [5] Campbell WC, Rew RS, editors. *Chemotherapy of parasitic diseases*. Springer Science & Business Media; 2013.
- [6] Singh H, Singh AK, Sharma S, Iyer RN, Srivastava OP. Synthesis of 5-chloro-3'-nitro-4'-substituted salicylanilides, a new series of anthelmintic and antimicrobial agents. *Journal of Medicinal Chemistry*. 1977;20(6):826–829.

<http://doi.org/10.25130/ISC-CS.2025.004>

- [7] Anand N, Sharma S, editors. *Approaches to design and synthesis of antiparasitic drugs*. Vol. 25. Elsevier; 1997.
- [8] Sharma S, Anand N. Salicylanilide. In: *Pharmaco Chemistry Library*. Vol. 25. 1997:239–257.
- [9] Ng VW, Taylor MK, White JM, Young CG. cis-Dioxo- and cis-(hydroxo)oxo-Mo(V) complexes stabilized by intramolecular hydrogen-bonding. *Inorganic Chemistry*. 2010;49(20):9460–9469.
- [10] Gade D, Puri L. Synthesis and spectral studies of platinum complexes with amide-group containing ligands. *Transition Metal Chemistry*. 1989;14(3):203–205.
- [11] Ravindar V, Lingaiah P, Reddy KV. Studies on ruthenium(II) complexes with ligands containing the amide group. *Inorganica Chimica Acta*. 1984;87(1):35–40.
- [12] Vadde R, Jagannatha SS, Somu S, Puri L. Structural studies of palladium complexes with ligands containing the amide group. *Transition Metal Chemistry*. 1984;9(3):103–106.
- [13] Khatun N, Guin S, Rout SK, Patel BK. Divergent reactivities of o-haloanilides with CuO nanoparticles in water: a green synthesis of benzoxazoles and o-hydroxyanilides. *RSC Advances*. 2014;4(21):10770–10778.
- [14] Gade D, Gubba B, Vadde R, Puri L. Mössbauer and other spectral studies of iron(II) complexes with amide-containing ligands. *Transition Metal Chemistry*. 1987;12(6):539–543.
- [15] Al-Doori ME, Al-Janabi AS. New salicylanilide-Hg(II) complexes with phosphine ligands: synthesis and spectroscopic investigation. *Tikrit Journal of Pure Science*. 2019;24(5):31–37.
- [16] Al-Janabi AS, Yousef TA, Al-Doori ME, Bedier RA, Ahmed BM. Palladium(II)-salicylanilide complexes as antibacterial agents: synthesis, spectroscopic, structural characterization, DFT calculations, biological and in silico studies. *Journal of Molecular Structure*. 2021;1246:131035.
- [17] Geary WJ. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*. 1971;7(1):81–122.
- [18] Al-Janabi AS, Al-Dulaimi AA, Gergees HM, Saleh MH. Synthesis and spectroscopic studies of new palladium(II) complexes of N-hydroxymethylsaccharin (Sac-CH₂OH) and amine or diamine ligands. *Oriental Journal of Chemistry*. 2019;35(1):186.
- [19] Al-Janabi AS, Al-Jumaili WA, Saeed TS, Abd OA, Sinn E. Pd(II) and Pt(II) complexes with N-(1,3-benzothiazol-2-yl)acetamide ligands: spectroscopic characterization, DFT computational and in vitro cytotoxicity studies. *Materials Today: Proceedings*. 2021;43:977–985.
- [20] Al-Jibori SA, Al-Janabi AS, Basak-Modi S, Mohamed SS, Schmidt H. Mixed ligand palladium(II) complexes of N-hydroxymethylsaccharin (Sac-CH₂OH): synthesis, characterization and biological studies. *Transition Metal Chemistry*. 2015;40(8):917–921.
- [21] Hughes MN, Rutt KJ. Complexes of thiazoles. Part IV. Acetamido-thiazoles as ambidentate ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1972;(13):1311–1313.
- [22] Al-Jibori SA, Al-Jibori AR, Mohamad HA, Al-Janabi AS, Wagner C, Hogarth G. Synthesis and reactivity towards amines of benzisothiazolate-bridged paddlewheel dimers [M₂(μ-bit)₄·2H₂O] (M = Mn, Co, Ni, Cu). *Inorganica Chimica Acta*. 2019;488:152–158.
- [23] Al-Isawi AA, Al-Jibori SA, Al-Janabi AS, Alheety MA. Hydrogen storage capacity and thermodynamic calculations of mercury(II) and palladium(II) Syn-2-pyridine aldoxime complexes. *Macromolecular Symposia*. 2022;401(1):2100388.
- [24] Al-Sabawi EN, Al-Janabi AS, Jerjis HM, Khairy M, Alduaij OK, Yousef TA. Synthesis, characterization, antibacterial, anticancer, and density-functional theory studies of nano-metal(II) oxime complexes. *Applied Organometallic Chemistry*. 2022;36(5):e6654.

<http://doi.org/10.25130/ISC-CS.2025.004>

[25] Hameed AA, Al-Janabi AS, Al-Jibori SA, Alheety MA, Singh PK. Exploration of novel phenyl mercury tetrazole-thione complexes: characterization and investigating the impact of diamine ligands on enhanced hydrogen storage. *Energy Storage*. 2024;6(2):e598.

[26] Al-Doori LA, Al-Jibori SA, Al-Janabi AS, Alheety MA, Irzoqi AA. Synthesis, spectroscopic and hydrogen storage studies of mono- or bimercury(II) mixed ligand complexes of amines with 2-cyanoamino thiophenolate ligand. *Journal of Molecular Structure*. 2023;1291:135992.