تحضير وتشخيص عدد من مُعقّدات الخارصين الثُنائي الجديدة مع مزيج من الليكندات(المُشتقّة من أسيتايل أسيتون والسميكاربازون) ودراسة الفعاليّة الحيويّة وتأثير أشعّة الليزر عليها

أ.د. زهور فتحي داؤد الطائي* و السيد أوس محمد عبد ألغني ألعزي

*جامعة الموصل/كلية التربية/قسم الكيمياء

ABSTRACT

Acetylacetoneazineoxime {AAOH}, acetylacetoneazinebis(oxime) {$AABOH_2$}, benzilsemicarbazone {BScH} and benzilsemicarbazone hydrazone {BScZH} have been prepared using classical, one pot and microwave heating methods followed by the preparation of new zinc(II) complexes in neutral (or slightly acidic) medium with mixed ligands above using classical and microwave heating (Green Chemistry) methods. The resulting complexes have been characterized using elemental analysis by atomic absorption spectroscopy and CHN analysis, relative molecular weight determination cryoscopically, molar conductance measurements, infrared, electronic and ^1H NMR spectra. The study suggests that the above ligands form neutral complexes having general formulas $[Zn(AH)(BH)(CH_3COO)_2]$ (where AH = AAOH or $AABOH_2$; BH=BScH or BScZH ligands). Accordingly, hexa-coordinated mononuclear complexes have been investigated having distorted octahedral geometries.

The effect of laser have been studied on solid ligands and solid zinc(II) complexes, no effect have been observed on all the compounds through the results of melting point and conductivity, this means that most of the compounds are stable and not affected by this kind of radiation. Also the activity of all the complexes have been evaluated on Tonsillitis from males and Females. They were found to be unactive against this pathogens.

الخلاصة

يتضمن البحث تحضّير ليكندات أسيتايل أسيتون أزاين أوكزيم {AAOH} وأسيتايل أسيتون أزاين بس(أوكزيم) {$AABOH_2$} وبنزل سميكاربازون {BScH} وبنزل سميكاربازون

* *Presented at the second conference on Chemistry, University of Mosul, college of Education, 17-18 Novamber-2013.*

هيدرازون {BScZH} باستخدام طرائق مختلفة {تقليديّة ودفعة واحدة (one pot) والتسخين بأشعّة الأمواج الدقيقة} وبعدها تمّ تحضير مُعقّدات جديدة للخارصين(II) في الوسط المتعادل (أو الحامضي قليلاً) مع مزيج من الليكندات أعلاه باستخدام طرائق تقليديّة والتسخين بأشعّة الأمواج الدقيقة. شُخّصت الليكندات والمُعقّدات الناتجة باستخدام مطيافيّة الامتصاص الذرّي لحساب الخارصين وجهاز التحليل CHN لحساب الكاربون والهيدروجين والنتروجين، وحساب الوزن الجُزيئي النسبي بطريقة الانخفاض بدرجة الإنجماد (الكرايوسكوب)، وقياس التوصيليّة الكهربائيّة، وأطياف الأشعّة تحت الحمراء، والإلكترونيّة والرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR. أُستنتج من هذه الدراسة أنّ الليكندات تُعطي مُعقّدات مُتعادلة (غير مُوصّلة كهربائيّا) ذات صيغ عامة $[Zn(AH)(BH)(CH_3COO)_2]$ (إذ AH= الليكند AAOH أو $AABOH_2$ و BH= الليكند BScH أو BScZH). بيّنت الدراسة أنّ المُعقّدات تكون أُحاديّة النواة سُداسيّة التناسُق ذات أشكال ثُمانيّة السطوح غير المُنتظم. شُعّعت الليكندات والمُعقّدات الصلبة بأشعّة الليزر ولم يُلحظ أي تأثير على المُركّبات من خلال نتائج درجات الانصهار أو التفكّك والتوصيليّة الكهربائيّة أي أنّ المُركّبات مُستقرة ولم تتأثّر بهذا النوع من الإشعاع. كذلك أُختبرت فعّاليّة المُعقّدات على مسحات مأخوذة من اللوزتين الملتهبتين لعدد من المرضى (ذكور وإناث) فلوحظ أنّها لا تصلح لمُعالجة هذه المسحات مختبريّاً.

المقدمة

أُستعمل الخارصين في صناعات عديدة كالأدوات المنزليّة والبطاريّات الجافّة والعُملة ألمعدنيّة والأصباغ البيضاء وكمرهم للجلد وفي الكهرباء ومجالات أخرى مُتعدّدة[1-10].

تُعد السميكاربازونات صنفاً مُهمّاً من الليكندات العضويّة لتكوين العديد من المُركّبات التناسقيّة من خلال منحها للمزدوجات الالكترونيّة إلى العناصر الفلزيّة، إذ تتناسق مع الذرّة الفلزيّة المركزيّة بشكل ليكندات كيليتيّة ترتبط من خلال ذرّتي نتروجين الآزوميثين وأوكسجين الكاربونيل مُكوّنة ترتيباً حلقيّاً يمنح إستقراريّة عالية للمُعقّدات الناتجة فضلاً عن كونها ليكندات تمتلك فعّاليّة حيويّة[11،14].

تعتبر الأزاينات أحد أهم أصناف المُركّبات العضويّة المُحضّرة من تفاعل تكثيفي للألديهايدات أو الكيتونات مع كبريتات الهيدرازين[15]. تدخل الأزاينات في مجالات تطبيقيّة عديدة فهي تُستخدم لتعيين كميّة بعض الأيونات الفلزيّة طيفيّاً، فضلاً عن أهمّيتها في تكوين مُعقّدات كيليتيّة مُهمّة ذات فائدة اقتصاديّة، كما تُستعمل الأزاينات ومُعقّداتها بوصفها أصباغاً ومُوصِّلات كهربائيّة ومُحسّسات ضوئيّة في الخلايا الشمسيّة وكَحفّازات في التفاعلات الكيميائيّة فضلاً عن دورها الحيوي المُهم[16-19].

إنّ الهيدرازونات تُحضّر من تفاعل الكيتون أو الألديهايد مع الهيدرازين[20،21]. وتُستخدم في تقانات ومجالات متعددة[22–25]. تُعد الأوكزيمات صنفا مُهمّاً من المُركّبات العضويّة تعود إلى الإيمينات. وهي تلعب دوراً بارزاً في مجالات مُتعدّدة على الصعيد الحيوي والطبّي والصناعي[26-33].

ركّز الباحثون جُلّ اهتمامهم في مجال المُعقّدات الحاوية على مزيج من الليكندات سواءً تلك الّتي تعود إلى أيونات العناصر الإنتقاليّة أم غير الإنتقاليّة، بسبب دورها البارز والمُهم في العمليّات الفيزيولوجيّة والحيويّة بوصفها مُركّبات مُضادّة للبكتريا والفطريّات الخ[34,35]، وعليه فإنّ جزءاً كبيراً من الكيمياء التناسقيّة المُدوّنة مُؤخّراً تحتوي على مزيج من الليكندات الحاوية على ذرّات النتروجين والأوكسجين مع العناصر الفلزية[36-38].

تُعد تقانة الأمواج الدقيقة من أبرز التقانات الّتي خطّت خطّاً جديداً في أفق تحضير المُعقّدات الكيميائيّة لكونها مصدراً مُميّزاً للحرارة، فاستخدمت في حقل التحضيرات العضويّة والعضويّة الفلزيّة وفي حقل البوليمرات والكيمياء الدوائيّة. وقاد تطبيق أشعّة الأمواج الدقيقة في الكيمياء إلى الحصول على نواتج أفضل كما حسّن الانتقائية وإمكانيّة التحويل[39,40]. يُعد إشعاع الأمواج الدقيقة إشعاعاً كهرومغناطيسيّاً يتراوح تردّده ما بين 0.3–300 GH_Z ويعود إلى طول موجي في الفراغ مساوٍ 1 متر إلى 1 ملم على التوالي.

تكون أشعّة الليزر إما على شكل نبضات (Pulses) أو موجات مُستمرّة (Continuous waves)[41]. ويُصنّف الليزر إعتماداً على مادّة الوسط الفعّال. وقد استخدم الليزر لمعرفة تأثّر بعض المركبات وتحديد الضرر أو الفائدة منها[42,43] .

الهدف من الدراسة

1- تحضير ليكندات (الأزاين والأزاين أوكزيم والسميكاربازون والسميكاربازون هيدرازون) باستخدام طريقة تقليديّة (مزج المواد وتصعيد حراري للمزيج المُذاب) وبطريقة مزج المواد جميعاً دفعة واحدة وبطريقة التشعيع بأشعة الأمواج الدقيقة (باستخدام التسخين بفرن الأمواج الدقيقة). وكذلك تحضير مُعقّدات جديدة للخارصين(II) مع مزيج من الليكندات باستخدام طريقة تقليديّة (مزج المواد وتصعيد حراري للمزيج المُذاب) وبطريقة التشعيع بأشعة الأمواج الدقيقة (باستخدام التسخين بفرن الأمواج الدقيقة) في الوسط المتعادل (أو الحامضي قليلاً) وتشخيصها باستخدام تقانات تحليليّة وفيزيائيّة مُختلفة.

2- دراسة تأثّر هذه المُعقّدات بتسليط أشعّة ليزريّة عليها. وكذلك تطبيق هذه المركبات على أشخاص مُصابين بالتهاب اللوزتين، بأخذ مسحات من اللوزتين ومُعالجتها بالليكندات وبالمُعقّدات المُحضّرة ومُلاحظة تأثيرها مُختبريّاً.

الجزء العملي

المواد الكيميائيّة المُستخدمة:

جُهّزت المواد الكيميائيّة الأوّلية والمذيبات ألمستخدمة من شركة Fluka أو BDH أو Aldrich. ولقد تمّ تنقية الإيثانول وثنائي مثيل سلفوكسيد بالتقطير.

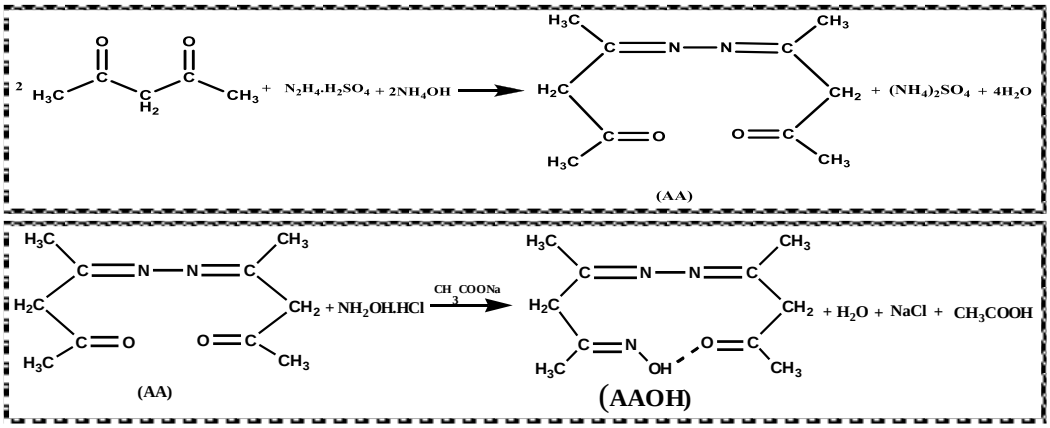
تحضير ألمُركّبات:

حُضِّرت الليكندات أوّلاً باستخدام الطريقة التقليديّة (التصعيد الحراري) وطريقة مزج المواد الأوّليّة كلّها معاً دفعة واحدة وطريقة التسخين بأشعّة الأمواج الدقيقة أعقبها تحضير المُعقّدات في الوسط المُتعادل (أو الحامضي قليلاً) وباستخدام الطريقة التقليديّة (التصعيد الحراري) وطريقة التسخين بأشعّة الأمواج الدقيقة وكما مُوضح في أدناه:

تحضير الليكندات بالطريقة التقليديّة

I- تحضير أسيتايل أسيتون أزاين أوكزيم {AAOH}:

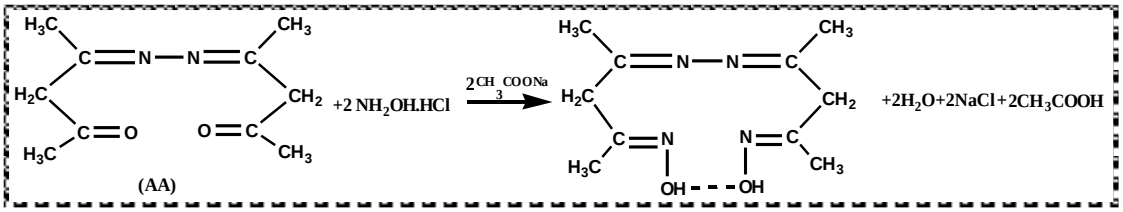
حُضِّرت أوّلاً المادّة الأوّليّة أسيتايل أسيتون أزاين{AA}[15] ثمّ حضّر الليكند أسيتايل أسيتون أزاين أوكزيم{AAOH} بإذابة (20 غم،0.1 مول) من الناتج السابق في 100 مل ماء مُقطّر و (13.8775غم،0.1 مول) خلّات الصوديوم المُذابة في 100 مل ماء مُقطّر مع (7.0910 غم،0.1 مول) هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المُذاب في 50 مل إيثانول وحُرِّك المزيج إلى حين الحصول على محلول رائق وصُعِّد حراريّاً لمُدّة ثلاث ساعات ثُمّ بُرِّد في حمّام ثلجي، رُشّح الراسب وغُسل بالإيثانول البارد. نتجت بلّورات بيضاء درجة انصهارها 227 °م ووزنها الجُزيئي العملي (النظري) يُساوي 210 (211).



2-تحضير أسيتايل أسيتون أزاين بس(أوكزيم) {$AABOH_2$}:

أُذيب (20 غم،0.1 مول) أسيتايل أسيتون أزاين (المُحضّر)[15] في 100 مل ماء مُقطّر مع (13.8775 غم، 0.1 مول) من خلّات الصوديوم المُذابة في 100 مل ماء مُقطّر مع

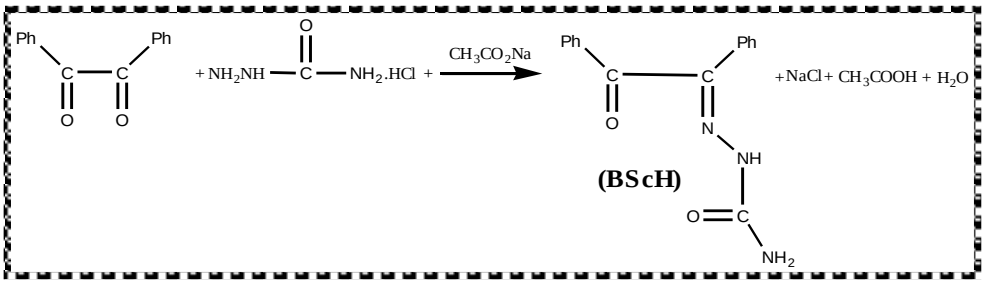
(14.1816 غم، 0.2 مول) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المُذاب في 100 مل إيثانول، حُرِّك المزيج إلى حين الحصول على محلول رائق (إذا كان المحلول مُعكّراً أُضيف إليه الماء المُقطّر وسُخِّن إلى حد الحصول على محلول رائق). صُعّد المزيج حراريّاً لمُدّة ثلاث ساعات ثمّ بُرّد الناتج في حمّام ثلجي، رُشّح الراسب وغُسل بالإيثانول البارد. نتجت بلّورات بيضاء درجة

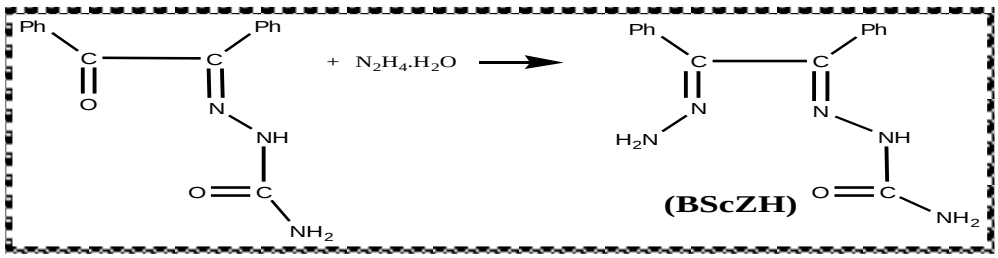


انصهارها 136 °م ووزنها الجُزيئي العملي (النظري) يُساوي 224 (226).

3- تحضير بنزل سميكاربازون هيدرازون{BScZH}:

حضّر بنزل سميكاربازون {BScH}[15] ثمّ أُذيب (20 غم، 0.075 مول) من الليكند {BScH} في 300 مل إيثانول، وأُضيف إليه (3.7453 غم، 0.075 مول) من الهيدرازين المائي قطرة فقطرة مع التحريك. صُعّد المزيج حراريّاً لمُدّة ثلاث ساعات، بُرّد الناتج في حمّام ثلجي ثُمّ رُشّح الراسب وأُعيدت بلورته بالإيثانول وغُسل بالماء المُقطّر البارد ثم بثُنائي أثيل إيثر، نتجت بلّورات صفراء درجة انصهارها 250 °م ووزنها الجُزيئي العملي (النظري) يُساوي 278 (281).





تحضير الليكندات بطريقة المزج دفعة واحدة:

1- تحضير الليكند أسيتايل أسيتون أزاين أوكزيم{AAOH}:

مُزج (10 غم،0.1 مول) أسيتايل أسيتون و(6.4982 غم، 0.05 مول) من كبريتات الهيدرازين و(1.748 غم، 0.05 مول) من هيدروكسيد الأمونيوم و(3.4741 غم، 0.05 مول) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد معاً، حُرّك المزيج لمُدّة ساعتين بمُحرّك مغناطيسي، تكوّن راسب أبيض غُسل بالإيثانول البارد ثُمّ بثُنائي أثيل إيثر درجة انصهاره 227 ْم ووزنه الجُزيئي العملي (النظري) يُساوي 208 (211).

2- تحضير الليكند أسيتايل أسيتون أزاين بس(أوكزيم) {$AABOH_2$}:

مُزج (10 غم،0.1 مول) أسيتايل أسيتون (6.498 غم، 0.05 مول) من كبريتات الهيدرازين (1.748 غم، 0.05 مول) من هيدروكسيد الأمونيوم و(6.9482 غم، 0.1 مول) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد معاً، حُرّك المزيج لمُدّة ساعتين بمُحرّك مغناطيسي، تكوّن راسب أبيض غُسل بالإيثانول البارد ثُمّ بثُنائي أثيل إيثر درجة انصهاره 136 ْم ووزنه الجُزيئي العملي (النظري) يُساوي 223 (226).

تحضير الليكندات بطريقة ألتسخين بأشعّة الأمواج الدقيقة

1- تحضير أسيتايل أسيتون أزاين أوكزيم{AAOH}:

مُزج (10 غم، 0.1 مول) أسيتايل أسيتون (6.498 غم، 0.05 مول) من كبريتات الهيدرازين و(1.748 غم، 0.05مول) من هيدروكسيد الأمونيوم و(3.4741 غم، 0.05 مول) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد معاً، حُرّك المزيج إلى حين الحصول على مزيج مُتجانس، سُخّن في فرن الأمواج الدقيقة إلى حين الحصول على مادّة بيضاء، غُسلت بالإيثانول البارد وجُفّفت، درجة انصهارها 227 ْم ووزنها الجُزيئي العملي (النظري) يُساوي 208 (211).

2- تحضير أسيتايل أسيتون أزاين بس(أوكزيم) {$AABOH_2$}:

مُزج (10 غم،0.1 مول) أسيتايل أسيتون و(6.498 غم، 0.05 مول) من كبريتات الهيدرازين و (1.748 غم، 0.05 مول) من هيدروكسيد الأمونيوم و(6.9508 غم، 0.1 مول) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد معاً، حُرّك الخليط إلى حين الحصول على مزيج مُتجانس، سُخّن في فرن الأمواج الدقيقة إلى حين الحصول على مادّة بيضاء، غُسلت بالإيثانول البارد وجُفّفت، درجة انصهارها 136ْم ووزنها الجُزيئي العملي (النظري) يُساوي 220 (226).

3- تحضير بنزل سميكاربازون{BScH}:

مُزج (5 غم ، 0.12 مول) بنزل و (2.6557 غم، 0.12 مول) سميكاربازايد هيدروكلوريد (1.9524 غم، 0.12 مول) خلّات الصوديوم، حُرّك الخليط إلى حين الحصول على مزيج مُتجانس سُخّن في فرن الأمواج الدقيقة إلى حين الحصول على ناتج أصفر فاتح، أُعيدت بلورته

بالإيثانول ورُشّح وغُسل بالماء المُقطّر ثُمّ بثُنائي أثيل إيثر وجُفّف0 نتجت بلّورات صفراء فاتحة، درجة انصهارها 230 ˚م وزنها الجزيئي العملي (النظري) يُساوي 262 (267).

4- تحضير بنزل سميكاربازون هيدرازون {BScZH}:

مُزج (5 غم، 0.12 مول) بنزل و (2.6557 غم، 0.12 مول) سميكاربازايد هيدروكلوريد و (1.9524 غم ، 0.12 مول) خلّات الصوديوم و (1.1905 غم، 0.12 مول) هيدرازين مائي، حُرّك الخليط إلى حين الحصول على مزيج مُتجانس وسُخّن في فرن الأمواج الدقيقة إلى حين الحصول على ناتج أصفر، أُعيدت بلورته بالإيثانول ورُشّح وغُسل بالماء المُقطّر ثُمّ بثُنائي أثيل إيثر وجُفّف. نتجت بلّورات صفراء، درجة انصهارها 50 ˚م ووزنها الجُزيئي العملي(النظري) يُساوي 278 (281).

تحضير المُعقّدات:

حُضّرت مُعقّدات الخارصين(II) مع مزيج من ليكندي AAOH أو $AABOH_2$ وBScH أوBScZH باستخدام طريقتَي التصعيد الحراري (التقليدي) أو التسخين بفرن الأمواج الدقيقة وكما مُوضّح في أدناه:

1- تحضير المُعقّدات بالطريقة التقليديّة في الوسط المتعادل(أو الحامضي قليلاً):

أُذيب (0.5 غم) من خلّات الخارصين(II) المائيّة في 5 مل ماء مُقطّر، وأُضيف إلى مزيج مُكوّن من (0.4808 غم) من ليكند AAOH و (0.6085 غم) من ليكند BScH المُذابين بأقل كمّية من الإيثانول (40 مل) مع التسخين قليلاً، صُعِّد المزيج حراريّاً لمُدّة ثلاث ساعات ورُكِّز المحلول إلى ثُلث حجمه ثُمّ بُرّد ورُشّح الراسب المُتكوّن وغُسل بالماء المُقطّر البارد ثُمّ بثُنائي أثيل إيثر وجُفّف ووُزن الناتج. حُضّرت المُعقّدات مع الليكندات الأخرى بالطريقة نفسها {أُنظر الجدول(1)}.

2- تحضير المُعقّدات بالتسخين بأشعّة الأمواج الدقيقة في الوسط المتعادل(أو الحامضي قليلاً):

مُزج (0.5 غم) من خلّات الخارصين(II) المائيّة مع (0.4808 غم) من الليكند AAOH و (0.6085 غم) من ليكند BScH وسُحق المزيج جيّداً وأُضيفت إليه قطرتان أو ثلاثُ قطرات من الماء المُقطّر لغرض تجانسه ثُم وُضع داخل فرن الأمواج الدقيقة ولمُدّة زمنيّة مُحدّدة {أُنظر الجدول(1)} لحين اكتمال التفاعل، جُمع الناتج وغُسل بالماء المُقطّر البارد ثُم بثُنائي أثيل إيثر وجُفف ووُزن. حُضّرت المُعقّدات الأخرى بالطريقة نفسها {أُنظر الجدول(1)}.

الجدول(1) : الظروف العمليّة والصيغ المُتوقّعة للمُعقّدات المُحضّرة في الوسط المتعادل

ت	الصيغة لكيميائية للملح	وزن AAOH (غم)	وزن $AABOH_2$ (غم)	وزن BScH (غم)	وزن BScZH (غم)	زمن التشعيع (ثا)	نسبة الناتج%	الصيغة المتوقعة للمعقدات
1	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	0.4808	-	0.6085	-	-	77.54	$[Zn(AAOH)(BScH)(CH_3COO)_2]$
2	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	0.4808	-	0.6085	-	160	89.06	$[Zn(AAOH)(BScH)(CH_3COO)_2]$
3	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	0.4808	-	-	0.6404	-	70.51	$[Zn(AAOH)(BScZH)(CH_3COO)_2]$
4	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	0.4808	-	-	0.6404	163	78.26	$[Zn(AAOH)(BScZH)(CH_3COO)_2]$
5	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	-	0.5150	0.6085	-	-	76.67	$[Zn(AABOH_2)(BScH)(CH_3COO)_2]$
6	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	-	0.5150	0.6085	-	110	83.45	$[Zn(AABOH_2)(BScH)(CH_3COO)_2]$
7	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	-	0.5150	-	0.6404	-	71.76	$[Zn(AABOH_2)(BScZH)(CH_3COO)_2]$
8	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	-	0.5150	-	0.6404	107	83.6	$[Zn(AABOH_2)(BScZH)(CH_3COO)_2]$

القياسات التحليليّة والأجهزة المُستخدمة:

تمّ تقدير كميّة الكاربون والهيدروجين والنتروجين في المملكة الأردنيّة الهاشميّة في جامعة آل البيت باستخدام جهاز من نوع (Perkin Elmer 2400) لعدد من المُعقّدات المُحضّرة كما تمّ تعيين كميّة الخارصين في مُعقّداته باستخدام جهاز طيف الامتصاص الذرّي من نوع (Pye-Unicam SPG Atomic Absorption Spectrophotometer بإتّباع طريقة قياسيّة[44]. وتمّ قياس الوزن الجُزيئي النسبي لجميع الليكندات ومُعقّداتها بطريقة الانخفاض بدرجة الإنجماد (الكرايوسكوب)[46]. وقيست درجات الانصهار أو التفكّك لليكندات ومُعقّداتها المُحضّرة باستخدام جهاز قياس درجة الانصهار الكهروحراري 9300 وجهاز (Richert-jung Heizbank) من نوع WME. وقيست التوصيليّة الكهربائيّة للمُعقّدات المُحضّرة باستخدام جهازَي التوصيل الكهربائي Werktattem Mutiline F/SET-2WTW Wissenschaf Tecchnische Weichem 82362 و Conductivity Meter-Model LF-42 باستخدام مُذيب ثُنائي مثيل سلفوكسيد وبتركيز 10^{-3} مولاري بدرجة حرارة 25 ْم . وقيس مُعامل الانكسار لثُنائي مثيل سلفوكسيد وكذلك المُعقّدات المُذابة فيه بتركيز 10^{-3} مولاري باستخدام جهاز من نوع Atago Illumination, Atago Co-LTD, Japan ويُستفاد من هذا القياس في تحديد الفعّاليّة البصريّة فضلاً عن حساب الوزن الجُزيئي النسبي للمُعقّدات[45]. سُجّلت الأطياف الإلكترونيّة (طيف الأشعّة فوق البنفسجيّة) لليكندات ومُعقّداتها وذلك باستخدام جهاز Shimadzu UV-1650 PC UV−Visible Spectrophotometer وقد تمّ القياس باستخدام ثُنائي مثيل سلفوكسيد بوصفه مُذيباً و بتركيز 10^{-5}–10^{-4} مولاري وباستخدام خلايا الكوارتز ذات مسار 1 سم في المدى 190-450 نانومتر وفي درجة حرارة الغُرفة. سُجّلت أطياف الأشعّة تحت الحمراء لليكندات ومُعقّداتها بجهاز من نوع FT-IR Bruker Type Tensor 27 في المنطقة المحصورة بين 400-4000 سم$^{-1}$، وعلى شكل أقراص مادّة بروميد البوتاسيوم. تمّ قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR لبعض الليكندات والمُعقّدات في المملكة الأردنية الهاشمية في جامعة آل البيت وبجهاز من نوع BRUKER 300 MHz. وتمّ تحضير الليكندات

والمُعقّدات بطريقة التشعيع بفرن الأمواج الدقيقة موديل MM821AAN نوع Argos MK92NW ذو قدرة (500) واط. وشُعّعت الليكندات والمُعقّدات المُحضّرة الصلبة بإشعاع ليزري من نوع ليزر الحالة الصلبة (الليزر المرئي) ذو قدرة 50 ملي واط وطول موجي 532 نانومتر، ولمُدد زمنيّة مُختلفة تتراوح ما بين ساعة إلى ثلاث ساعات، إذ بعد مرور كل ساعة من التشعيع قيست درجة الانصهار والتوصيليّة الكهربائيّة.

جمع العيّنات

جُمعت (86) مسحة من المرضى المُصابين من منطقة اللوزتين بشكل قوس يبدأ من أحد اللوزتين وينتهي عند الأخرى إبتداءاً من شهر آذار 2013 وحتّى نهاية شهر أيار 2013 من مستشفى ابن الأثير. أُستعملت المسحات القطنيّة المُعقّمة الجاهزة (Cotton Swab) المغمورة في الوسط الناقل (Transport media) لنقل العيّنات إلى المُختبر خلال مُدّة لا تتعدّى ثلاث ساعات، تراوحت أعمار المرضى من سنة إلى 4 سنوات من كلا الجنسين آخذين بنظر الاعتبار عدم استعمال المُضادّات الحيويّة من قبل المرضى لمُدّة ثلاثة أيّام على الأقل، وبعد نقل العيّنات إلى مُختبرات علوم الحياة للبحوث في كليّة التربية / قسم علوم الحياة تمّ زرعها على أطباق نوع من الآكار Nutrient agar وبعدها تمّ إتّباع طريقة الانتشار على سطح الأكار[47,46] لتقييم فعالية المركبات.

النتائج والمناقشة

يُمكن التعبير عن تكوّن مُعقّدات ألخارصين(II) قيد الدرس والمُحضّرة بالطريقة التقليديّة وبطريقة التشعيع بأشعّة الأمواج الدقيقة بالمُعادلة الكيميائيّة الآتية:

$$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O+AH+BH \rightarrow [Zn(AH)(BH)\ (CH_3COO)_2]+2H_2O$$

(إذ AH= الليكندان AAOH أو $AABOH_2$ و BH= الليكندان BScH أو BScZH).

أثبتت النتائج التحليليّة بأنّ كميّة الخارصين كانت مُتّفقة مع الصيغ المُقترحة كما أنّ كميّة الكاربون والهيدروجين والنتروجين للمُعقّد 5 والمُدوّنة في الجدول رقم (2)، كانت مُتّفقة أيضاً مع الصيغ المُقترحة.

الجدول (2): النتائج التحليليّة تُبيّن النسبة المئوية للعناصر في المُعقّدات

ت	%M (عمليا) نظرياً	%N (عمليا) نظرياً	%H (عمليا) نظرياً	%C (عمليا) نظرياً
1	9.887 (9.156)	12.701	5.443	52.616
2	9.887 (9.604)	12.701	5.443	52.616
3	9.682 (7.760)	16.583	5.626	51.525
4	9.682 (9.438)	16.583	5.626	51.525
5	9.667 (9.482)	14.489 (16.236)	5.470 (5.348)	51.450 (51.478)
6	9.667 (9.503)	14.489	5.470	51.450
7	9.371 (9.382)	14.195	5.649	50.406
8	9.471 (9.503)	14.195	5.649	50.406

أثبتت نتائج التحليل (الجدول 2) والنتائج الأُخرى المُدوّنة في الجدول رقم (3) والمُعادلات المذكورة في أعلاه أنّ النسبة المولية للتفاعل هي 1:1:1 (فلز: ليكند الأزاين الأُوكزيم : لينكد السميكاربازون هيدرازون)، وإنّ المُعقّدات الناتجة مواد صلبة صفراء ومُستقرّة، وتكون مُتعادلة الشحنة، كما وُجد أنّ جميعها ينصهر. يُعدّ الإنكسار المولاري خاصيّة جماعيّة ومُكوّنة. أوضحت قيم مُعامل الإنكسار للمُعقّدات المُذابة بمُذيب ثُنائي مثيل سلفوكسيد أنّها تتراوح ما بين $(1.478755-1.478735) \times 10^{-4}$ موضحا أنّها تمتلك فعالية بصريّة. وتبيّن من قياسات الموصّليّة الكهربائيّة أنّ جميع المُعقّدات المُحضَّرة تكون مُتعادلة أي تكون غير إلكتروليتيّة (غير مُوصَّلة)[48]، كما مُبيّن في الجدول رقم (3). كانت النتائج الّتي تمّ الحصول عليها مُتلائمة مع الصيّغ المُتوقّعة للمُعقّدات المُحضّرة.

الجدول (3) عدد من الخصائص الفيزيائيّة للمُعقّدات المُحضّرة

ت	اللون	درجة الانصهار (م°)	Λ_M	الفرق بدرجات الإنجماد (م°)	الوزن الجزيئي نظري(عملي)	معامل الإنكسار 10^{-4} x
1	أصفر فاتح جداً	216	3.54	-0.52	(667.16) 661.39	1.478750
2	أصفر فاتح جداً	217	7.12	-0.52	(667.16) 661.39	1.478750
3	أصفر فاتح جداً	228	8.64	-0.53	(679.99) 675.39	1.478750
4	أصفر فاتح جداً	228	7.10	-0.53	(679.99) 675.39	1.478750
5	أصفر فاتح جداً	211	12.42	-0.53	(679.99) 676.39	1.478750
6	أصفر فاتح جداً	212	11.37	-0.53	(679.99) 676.39	1.478750
7	أصفر فاتح جداً	220	16.52	-0.54	(692.82) 690.39	1.478745
8	أصفر فاتح جداً	220	13.3	-0.54	(692.82) 690.39	1.478745

Λ_M= التوصيليّة الكهربائية المولارية (اوم$^{-1}$ سم^2 مول$^{-1}$)

أطياف الأشعّة فوق البنفسجيّة:

تكون مُعقّدات العناصر الإنتقاليّة الّتي تحتوي على اوربيتالات d المملوءة جزئياً مُلوّنة ونظراً لكون الخارصين يمتلك غلاف d مملوء بالإلكترونات لذلك فإنّ مُعقّداته تكون غير مُلوّنة وفي حالة وجود لون فيُعزى ذلك إلى إنّها تأخذ لون الليكند المُتناسق مع الخارصين، سوف نأخذ قيمة الإزاحة (إزاحة حمراء) بقمم الإمتصاص بالمُقارنة مع قيم إمتصاص الليكندات ممّا يدل على حدوث التناسق بين الليكند والفلز[49].

قيست أطياف الأشعّة فوق البنفسجيّة لليكندات وللمُعقّدات قيد الدرس باستخدام المُذيب ثُنائي مثيل سلفوكسيد (الجدول 4)، فأظهرت جميع الليكندات نوعين من الحزم في المنطقة الفوق البنفسجيّة تتراوح قيمها بين (29291– 33670 سم$^{-1}$) و (35971– 51546 سم$^{-1}$) تُعزى إلى الإنتقالين $n \leftarrow \pi^*$ و$\pi^* \leftarrow \pi$ ، على التوالي، وحزمة انتقال الشحنة عند 25188–25641 سم$^{-1}$

[50]، وعند تناسق هذه الليكندات مع الخارصين يُلاحظ إزاحتها ممّا يُعزّز تناسق الليكندات مع الأيون الفلزي.

الجدول (4): الأطياف فوق البنفسجيّة لليكندات ومُعقّداتها(سم$^{-1}$)

ت	منطقة الأشعة فوق البنفسجية		حزمة انتقال الشحنة	ت	منطقة الأشعة فوق البنفسجية		حزمة انتقال الشحنة
	$n\rightarrow\pi^*$	$\pi\rightarrow\pi^*$			$n\rightarrow\pi^*$	$\pi\rightarrow\pi^*$	
AAOH	29291 31250 33389	46168 46555 51546		$AABOH_2$	29291 32844	36496 45662	
BScH	29673 31289 33670	35971 37821 42918	25188	BScZH	31746 32873 33445	38026 39216 41632	25641
1	26597 29306 30395 29498 27479	42372 40983 46210 37313 34482	23809	2	26274 29167 30247 28818 28011	44404 41084 46253 37678 34364	23817
3	30330 27173 29282 30303 30395	44642 41946 46948 38520 33898	24615	4	29487 27653 29306 30486 31149	46982 40485 46382 36818 33875	24619
5	25987 29257 30120 28735 27777	44903 42808 45913 36603 34317	24112	6	26000 29524 26954 29325 27247	45454 41220 45599 36900 33852	24096
7	27140 29272 30100 30645 28364	45248 40816 45789 37664 34013	24419	8	26534 29178 30210 30365 29168	44247 42372 45224 38314 33670	24431

أطياف الأشعّة تحت الحمراء:

سُجّلت أطياف الأشعّة تحت الحمراء لليكندات AAOH و$AABOH_2$ و BScH و$BScZH$ ومُعقّداتها في المدى 400–4000 سم$^{-1}$، ويُوضّح الجدول رقم (5) قيم الحزم ذات العلاقة ومواقعها في هذه الأطياف. تمّت دراسة مواقع التناسق لجُزيئات الليكند وتكوّن الأواصر بين الفلز–الليكند بمُقارنة أطياف الأشعّة تحت الحمراء لليكند الحر ومُعقّداته.

يظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة الأزوميثين في المنطقة 1600-1680 سم$^{-1}$ عندما يرتبط هيدروجين أو مجموعة ألكيل أو أريل بمجموعة الأزوميثين N=C، إذ إنّ طبيعة هذه المُعوّضات تُحدّد مواقع التردّد الإمتطاطي لمجموعة N=C لليكند الأوكزيم أزاين AAOH $AABOH_2$، يُظهر الطيف حزمة عند 1650-1669 سم$^{-1}$ تعود إلى التردّد الإمتطاطي لمجموعة C=N، وعند تناسق الليكند مع الذرّة الفلزيّة وتحت جميع الظروف التحضيريّة (تقليديّة، أمواج دقيقة) حدثت إزاحة نحو تردّد أوطأ ممّا يدلّ على إرتباط هذه المجموعة مع الأيون الفلزي، تُوضّح هذه الإزاحة قلّة خاصيّة الآصرة المُزدوجة في مجموعة الأزوميثين وهذا مُتّفق مع ما ذُكر في البحوث[52,51]. وظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة O-N في المنطقة 976-978 سم$^{-1}$ وعند التناسق مع الأيون الفلزي تحت جميع الظروف التجريبيّة لوحظ أنّها تُزاح نحو تردّد أوطأ دلالة على تناسق ذرة نتروجين الأوكزيم [52,51]. ويظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة OH في المنطقة - 3133 3134 سم$^{-1}$، ولوحظ عند تناسق ليكند الأوكزيم مع الأيون الفلزي أنَّها تُزاح نحو تردّد أوطأ نتيجة تناسق نتروجين الأوكزيم مع الأيون الفلزي وتكوّن الأواصر الهيدروجينيّة H-O.....H[52,51]. وظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة الكاربونيل في المنطقة 1720 سم$^{-1}$، ولوحظ أنَّه عند التناسق تُزاح هذه الحزمة نحو تردّد أوطأ معزّزاً تناسق هذه المجموعة مع الأيون الفلزي[51].

يظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة الأزوميثين لليكندي الأزاين في المنطقة 1615-1621 سم$^{-1}$ وعند تناسق الليكندَين مع الأيون الفلزي تحت جميع الظروف التجريبيّة لوحظ وجود حزمتين إحداهما بقيت في الموقع نفسه أعلاه والأخرى ظهرت عند تردّد أوطأ دلالة على تناسق ذرّة نتروجين واحدة فقط، في حين الأخرى لم تتناسق. إنّ هذه الإزاحة تُوضّح قلّة خاصيّة الآصرة المُزدوجة في مجموعة الأزوميثين وهذا مُتّفق مع ما نُشرَ في البحوث[51,19]. وظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة N-N عند 935-977 سم$^{-1}$، ولوحظ أنّه عند التناسق تُزاح هذه الحزمة نحو تردّد أعلى، ممّا يُعزّز تناسق نتروجين مجموعة الأزوميثين مع الأيون الفلزي[53,51,19].

أظهر طيف الأشعّة تحت الحمراء لليكندي السميكاربازون حزمة في المنطقة 1598-1661 سم$^{-1}$ تُعزى إلى التردد الإمتطاطي لمجموعة الأزوميثين، وعند تناسق الليكندين أعلاه مع الأيون الفلزي تحت جميع الظروف التجريبيّة حدثت إزاحة نحو تردّد أوطأ ممّا يدل على إرتباط هذه المجموعة مع الأيون الفلزي وهذه الإزاحة توضّح قلّة خاصيّة الآصرة المُزدوجة في مجموعة الأزوميثين، وهذا مُتفق مع ما نشر في البحوث[51]. وظهرت آصرة الأمايد الناشئة من هيئة التردّد الإمتطاطي للكاربونيل عند الموقع 1662- 1699 سم$^{-1}$ في طيف الأشعّة تحت الحمراء لليكندين BScZH و BScH على التوالي ويُعزى التردّد الواطئ نسبياً لهذه الحزمة عن تلك المُلاحظة في مُركّبات الأمايد[51] إلى الآصرة الهيدروجينيّة بين مجموعة الكيتون (C=O)

ومجموعة NH_2 في الليكندات. لقد ظهرت هذه الحزمة في أطياف المُعقّدات عند تردّدات أوطأ وذلك بسبب تناسق ذرّة الأوكسجين الكاربونيليّة مع الأيون الفلزي[51]. وظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة NH في أطياف الأشعّة تحت الحمراء لليكندين أعلاه عند 3212-3213 سم$^{-1}$ وعند تكوّن المُعقّدات يصبح الحال أكثر تعقيداً بسبب العديد من العوامل[51,13,] منها تأثير الآصرة الهيدروجينيّة وتأثير التناسق فضلاً عن وجود العديد من المجاميع الّتي تظهر في نفس الموقع (OH وNH_2) ومهما يكن ففي حالة المُعقّدات تظهر حزمة NH في الموقع نفسه تقريباً، ومن المُتوقّع عدم وجود التناسق بين ذرّة نتروجين الأميدو مع الأيون الفلزي. كما أعطى طيف الأشعّة تحت الحمراء لليكندين قيد الدرس الحزمة 1450 سم$^{-1}$ تعود إلى تردّد الإنحناء (δNH_2) لليكندين الحرّين[51,13]. ولوحظت هذه الحزمة في الموقع نفسه في أطياف المُعقّدات ممّا يدلّ على عدم تناسق هذه المجموعة مع الأيون الفلزي. كذلك ظهرت حزمة عند 3341-3409 سم$^{-1}$ تُعزى إلى تردّد الإمتطاط لمجموعة NH_2 في الليكندين الحُرّين BScZH و BScH على التوالي، ولوحظت هذه الحزمة في الموقع نفسه في أطياف المُعقّدات ممّا يدل على عدم تناسق هذه المجموعة مع الأيون الفلزي[51,13].

أظهر طيف الأشعّة تحت الحمراء لليكند الهيدرازون حزمة في المنطقة 1615 سم$^{-1}$ تُعزى إلى التردّد الإمتطاطي لمجموعة الأزوميثين، وعند تناسق الليكند أعلاه مع الأيون الفلزي تحت جميع الظروف التجريبية حدثت إزاحة نحو تردّد أوطأ ممّا يدل على إرتباط هذه المجموعة مع الأيون الفلزي وهذه الإزاحة توضّح قلّة خاصيّة الآصرة المُزدوجة في مجموعة الأزوميثين، وهذا مُتفق مع ما نشر في البحوث[51,24]. كما لوحظ ظهور حزمة عند 3409 سم$^{-1}$ تُعزى إلى تردّد الإمتطاط لمجموعة NH_2 في الليكند وعند التناسق يلاحظ بقاءها في الموقع نفسه في أطياف المُعقّدات ممّا يدل على عدم تناسق هذه المجموعة مع الأيون الفلزي[51,24].

أظهرت المُعقّدات حزمتين عند (1273-1276) سم$^{-1}$ و(1443-1447) سم$^{-1}$، وتُشير إلى أنّ مجموعة الخلاّت قد تناسقت مع الأيون الفلزي بشكل ليكند أُحادي السن من خلال ذرّة أوكسجين واحدة [51]. ولوحظت حزم عند مواقع تردّديّة واطئة في طيف الأشعّة تحت الحمراء للمُعقّدات، إذ ظهرت الحزم عند 418 -425 سم$^{-1}$ و623 -637 سم$^{-1}$ تعود إلى υ_{M-N} وυ_{M-O} [51,24.19,13] على التوالي، وإنّ ظهور هذه الحزم يُعزّز تكوّن المُعقّدات قيد الدرس.

الجدول(5): عدد من الحزم المهمّة في طيف الأشعّة تحت الحمراء لليكندات ومُعقّداتها(سم$^{-1}$)

ت	Semi			Azine		Oxime		Hydrazone		Ac		υ_{M-N}	υ_{M-O}	حزم اخرى
	υ_{NH}	$\upsilon_{C=O}$ or υ_{C-O}	$\upsilon_{C=N}$	υ_{N-N}	$\upsilon_{C=N}$	υ_{OH} & υ_{NO}	$\upsilon_{C=N}$	υ_{NH2}	$\upsilon_{C=N}$	υ_{S}	υ_{as}			
AAOH	-	-	-	935	1621	3134 976	1669	-	-	-	-	-	-	1720 $\upsilon_{C=O}$
$AABOH_2$	-	-	-	977	1614	3133 978	1650	-	-	-	-	-	-	-
BScH	3212	1699	1661	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1715 $\upsilon_{C=O}$ 3341 υ_{NH2}
BScZH	3213	1663	1598	-	-	-	-	3342	1615	-	-	-	-	3409 υ_{NH2}
1	3220	1662	1597	982	1620 1560	3197 932	1583	-	-	1275	1445	425	623	1720$\upsilon_{C=O}$ 3446υ_{NH2}
2	3200	1665	1600	992	1620 1561	3100 933	1582	-	-	1277	1447	425	623	1720$\upsilon_{C=O}$ 3446 υ_{NH2}
3	3198	1663	1560	975	1611 1547	3135 932	1583	3307	1531	1276	1446	425	623	1718$\upsilon_{C=O}$ 3443υ_{NH2}
4	3217	1662	1541	982	1612 1564	3076 930	1587	3342	1577	1274	1444	425	625	1700$\upsilon_{C=O}$
5	3212	1687	1560	1005	1615 1495	3150 930	1584	-	-	1275	1445	422	636	1717 $\upsilon_{C=O}$ 3454 υ_{NH2}
6	3209	1700	1560	995	1620 1492	3140 933	1583	-	-	1275	1445	422	637	1720$\upsilon_{C=O}$ 3444υ_{NH2}
7	3280	1683	1562	995	1625 1540	3150 927	1585	3300	1525	1273	1443	418	634	1652 $\upsilon_{C=O}$ 3448 υ_{NH2}
8	3213	1661	1525	1000	1624 1535	3076 928	1570	3341	1252	1274	1444	418	636	1666 $\upsilon_{C=O}$ 3444 υ_{NH2}

أطياف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H NMR:

تمّت دراسة بعض الليكندات المُحضّرة بوساطة طيف ^{1}H NMR إذ تمّ إجراء القياسات باستخدام مذيب DMSO وتمّ الحصول على النتائج الآتية: أظهر الليكند أسيتايل أسيتون أزاين بس أوكزيم {$AABOH_2$} حزمة أحاديّة عند 2.108 ppm تعود إلى مجموعة (CH_3) مُتّصلة بمجموعة الآزوميثين العائدة للآزاين، وحزمة أحاديّة عند 2.281 ppm تعود إلى مجموعة (CH_2) ، وحزمة أحاديّة عند 3.383 ppm تعود إلى مجموعة (CH_3) متصلة بمجموعة الآزوميثين العائدة للأوكزيم، وحزمة أحاديّة عند 5.721 ppm تعود إلى مجموعة (OH) لمجموعة الأوكزيم، وهذا يتّفق مع الصيغة التركيبيّة لليكند. في حين أظهر الليكند بنزل سميكاربازون هيدرازون{BScZH}حزمة أحاديّة عند 1.274 ppm تعود إلى مجموعة (NH_2) التابعة لمجموعة الهيدرازون، وحزمة أحاديّة عند 2.504 ppm تعود إلى مجموعة (NH_2) المُتّصلة بمجموعة الكاربونيل العائدة لمجموعة السميكاربازون، وحزمة أحاديّة عند 3.631 ppm تعود إلى مجموعة (NH) المُتّصلة بمجموعة الآزوميثين العائدة لمجموعة السميكاربازون، وحزمة متعددة عند 7.176-7.519 ppm وحزمة أحاديّة عند 8.369 ppm تعود إلى حلقتي بنزين وبتكامل (10H) وهذا يتفق مع الصيغة التركيبيّة لليكند[33,18,12].

تأثير أشعّة الليزر على المُعقّدات:

أُستخدم جهاز الليزر ذي القُدرة 50 ملي واط الّذي يُعطي أشعّة ليزريّة في المنطقة الخضراء من الطيف بطول موجي 532 نانو متر بشكل موجات مُستمرة، وشُعّعت جميع الليكندات الصلبة بأشعّة الليزر لمدّة زمنيّة تتراوح من 1–3 ساعة، فلوحظ أنّ مُعظم الليكندات لا تتأثّر نهائياً بهذا النوع من الإشعاع فهي لا تتفكّك ولا تتبلمر من خلال قياس درجة الإنصهار، وكذلك تمّ تشعيع ملح خلاّت ألخارصين(II) الصلب ولم يُلحظ أي تأثير عليه من قياس درجة الإنصهار ممّا يدلّ على عدم تأثّر أيون ألخارصين(II) أو أيون الخلاّت بهذا النوع من الإشعاع، وأعقب ذلك تشعيع جميع المُعقّدات المُحضّرة الصلبة بأشعّة الليزر لمدّة زمنيّة كما في أعلاه، ولوحظ أنّ مُعظم المُعقّدات لم تتأثّر فهي لم تتفكّك ولم تتبلمر وذلك من خلال قياس درجات الإنصهار أو التفكّك وقياس التوصيليّة الكهربائيّة لها وحتّى إن وُجد تغيُّر طفيف جدّاً لبعضها يُمكن إهماله، وعلى أية حال فربمّا يُعزى هذا التغيّر الطفيف إلى تكسّر الأواصر الهيدروجينيّة فقط إلاّ أنّ الأيون الفلزي المركزي المُتناسّق والليكند المُتناسق فلم يتأثّر كما أنّ أشكال المُعقّدات لم تتغيّر كما مُبيّن في الجدول رقم (6 و7).

جدول رقم (6): نتائج تشعيع الليكندات بأشعّة الليزر

الليكند	زمن التشعيع (ساعة)	درجة الإنصهار (°م)	الليكند	زمن التشعيع (ساعة)	درجة الإنصهار (°م)
AAOH	**0**	227	AABO H_2	**0**	**136**
	0.5	227		**0.5**	**136**
	1	226		**1**	**136**
	1.5	226		**1.5**	**135**
	2	226		**2**	**135**
	3	226		**3**	**134**
BScH	**0**	**230**	BScZH	**0**	**250**
	0.5	**230**		**0.5**	**249**
	1	**230**		**1**	**249**
	1.5	**229**		**1.5**	**249**
	2	**229**		**2**	**248**
	3	**229**		**3**	**248**

جدول رقم (7): نتائج تشعيع المُعقّدات بأشعّة الليزر

رقم المعقد	زمن التشعيع (ساعة)	المعقّدات المحضّرة بالطريقة التقليديّة		رقم المعقد	زمن التشعيع (ساعة)	المعقّدات المحضّرة بالأمواج الدقيقة	
		درجة الإنصهار (م°)	ΛM			درجة الإنصهار (م°)	ΛM
1	0	216	3.54	2	0	217	7.12
	0.5	216	3.41		0.5	217	7.55
	1	215	3.87		1	217	8.24
	1.5	215	4.21		1.5	217	8.19
	2	215	5.50		2	216	8.21
	3	215	6.11		3	216	8.63
3	0	228	8.64	4	0	228	7.10
	0.5	228	9.11		0.5	228	7.18
	1	226	8.72		1	228	8.21
	1.5	226	9.15		1.5	228	8.89
	2	228	8.41		2	226	9.60
	3	228	9.35		3	226	8.34
5	0	211	12.42	6	0	212	11.37
	0.5	211	12.43		0.5	212	11.32
	1	210	12.58		1	212	10.83
	1.5	209	12.46		1.5	210	10.10
	2	212	13.15		2	210	12.95
	3	212	13.75		3	210	11.81
7	0	220	16.52	8	0	220	13.30
	0.5	220	16.25		0.5	220	13.50
	1	220	15.34		1	219	14.35
	1.5	218	16.79		1.5	218	15.17
	2	218	17.02		2	218	15.29
	3	220	16.29		3	218	17.74

توضّح النتائج أن معظم الليكندات والمُعقّدات تكون مُستقرّة ويُمكن استخدامها في المجالات الّتي يتّم احتياجها كونها لا تتأثّر، كذلك المُعقّدات الّتي حدث لها تأثّر طفيف يكاد يُهمل والّتي يمكن استخدامها في مجالات أخُرى الّتي يتمّ احتياجها فيها[43].

تأثير المركبات على مسحات من مرضى إلتهاب اللوزتين:

بيّنت النتائج الّتي تمّ الحصول عليها بأنّه لا يوجد أي تأثير يُذكر على المسحات ممّا يدل على عدم إمكانيّة استخدام هذه المُركّبات لمعالجة هذا المرض مُختبريّاً.

الاستنتاجات

إستناداً إلى الإعتبارات السابقة ومن الدراسات التحليليّة والطيفيّة والخصائص الفيزيائيّة والكيميائيّة، ودراسة تأثير أشعّة الليزر فضلاً عن التطبيق المختبري (لمسحات أخذت من مرضى مصابين بالتهاب اللوزتين) على المركبات المحضرة قيد الدرس يمكن استنتاج ما يأتي:

1- يتناسق الليكند AAOH مع أيون الخارصين(II) من خلال ذرّتي نتروجين الأزوميثين (الأزاين والأوكزيم)، إذ يعمل الليكند بشكل ثُنائي السن كيليتي مُتعادل الشحنة.

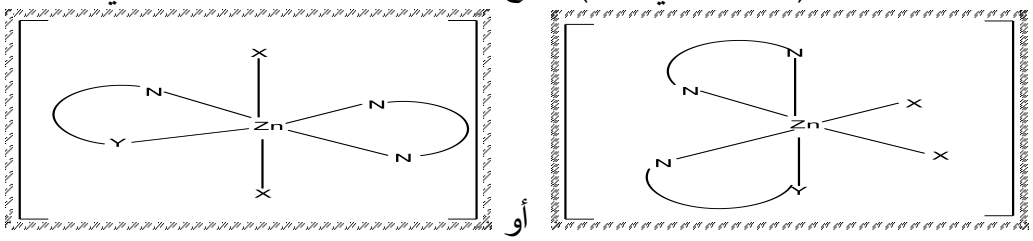
2- يتناسق الليكند $AABOH_2$ مع أيون الخارصين(II) من خلال ذرتي نتروجين الأزوميثين (الأزاين والأوكزيم)، إذ يعمل الليكند بشكل ليكند ثُنائي السن كيليتي مُتعادل الشحنة.

3- يتناسق الليكند BScH مع أيون الخارصين(II) من خلال ذرّة نتروجين الأزوميثين وذرّة الأوكسجين الكاربونيليّة للسميكاربازون، إذ يعمل الليكند بشكل ثُنائي السن كيليتي مُتعادل الشحنة.

4- يتناسق الليكند BScZH من خلال ذرَتي نتروجين الأزوميثين، إذ يعمل الليكند بشكل ثُنائي السن كيليتي مُتعادل الشحنة

5- تكون المُعقّدات الناتجة مُتعادلة ذات صيغة عامة $[Zn(AH)(BH)(CH_3COO)_2]$ (إذ AH= الليكندين AAOH أو $AABOH_2$، BH= الليكندان BScH أو BScZH).

6- يكون أيون الخارصين(II) سُداسي التناسق، إذ يأخذ شكل ثُماني السطوح غير مُنتظم في الوسط المتعادل (أو الحامضي قليلاً) وتنتج مُعقّدات أُحاديّة النواة كما مُبيّن في أدناه:



أو

(إذ X= CH_3COO^-، Y=N أو O)

7- إستناداً إلى النتائج الّتي تمّ الحصول عليها من درجات الإنصهار والتوصيليّة الكهربائيّة بعد تشعيع الليكندات والمُعقّدات بأشعّة الليزر لوحظ أنّها مُستقّرة ولم تتأثّر بهذا النوع من الإشعاع وإن حصل لها تأثير فهو طفيف جداً يكاد يُهمل ربّما يعود إلى حدوث تهيُّج أو تكسُّر الأواصر الهيدروجينيّة إلّا إنّها لم تتفكّك.

8- أظهرت نتائج الفعّاليّة ضد مرض التهاب اللوزتين أنّ المُعقّدات تكون غير فعّالة ضدّه ممّا لا يؤهل المركبات لاستخدامها في العلاج.

المصادر

1) Wilkinson G., Gillard R.D. and McCleverty J.A., Comprehensive Coordination Chemistry, 1st Ed., Pergamon Press, Oxford, England, 5, 926, 1021, 629-287 (1987).
2) Sandstead H.H., J. Lab. Clin. Med., 124, 322-327 (1994).
3) Solomons N.W., Nutr. Rev., 56: 27-28 (1998).
4) Prasad A.S., Nutr., 11: 93-99 (1995).
5) Heyneman C.A., Ann. Pharmacother., 30: 186-187 (1996).
6) Simmer K. and Thompson R.P., Acta Paediatr. Scand Suppl., 319: 158-163 (1985).
7) Fabris N. and Mocchegiani E., Aging (Milano), 7: 77-93 (1995).
8) Maret W., Sandstead H.H., J. Trace Elem. Med. Biol., 20: 3-18 (2006).
9) Prasad A.S., Beck F.W., Grabowski S.M., Kaplan J. and Mathog R.H., Proc. Assoc. Am. Physicians, 109: 68-77 (1997).
10) Rink L. and Gabriel P., Proc. Nutr. Soc., 59: 541-552 (2000).
11) Pandeya S.N., Raja A.S. and Stables J.P., J. Pharma. Pharmacut. Sci., 5(3): 266-271 (2002).
12) Kasuga N.C., Sekino K., Ishikawa M., Honda A., Yokoyama M., Nakano S., Shimada N., Koumo Ch. and Nomiya K., J. Inorg. Biochem., 96(2–3): 298–310 (2003).
13) Siji V.L., Sudarsanakumar M.R., Suma S., Polyhedron, 29(9): 2035–2040 (2010).
14) Parrilha G.L., Vieira R.P., Rebolledo A.P., Mendes I.C., Lima L.M., Barreiro E.J., Piro O.E., Castellano E.E. and Beraldo H., Polyhedron, 30(11): 1891–1898 (2011).
15) Vogel A.I., Textbook Of Practical Organic Chemistry, 3rd Ed., Longman Green, London, 344:722, 847 (1964).
16) Nic M., Jirat J. and Kosata B., Azinea-IUPAC Compendium of Chemical Terminology, (2006).
17) Bayrak R., Akfay H.T., Piskin, Durmus M. and Degirmeneioglu I., Dyes and Pigments, 95(2): 330-337 (2013).
18) Bayrak R., Dumludağ F., Akçay H.T., Değirmencioğlu I., Spectrochim. Acta Part A Molec. Biomolec. Spectrosc., 105C: 550-556 (2013)
19) Zhang W., Chen O.M., Cheng X., Wu N., Yi G.B., Li D., Tan J.H., Huang Z.S., Gu L.Q. and An L.K., Dyes and Pigments, 99(1): 120-143 (2013).
20) Day A.C. and Whiting M.C., Org. Synth., 50(3):Coll. 6, 10 (1970).
21) Stork G. and Benaim J., Org. Synth., 57-69 Coll. 6: 242 (1977).
22) Wu A.M. and Senter P.D., Natur Biotech., 23(9): 1137-1146 (2005).

23) Suvarapu L.N., Seo Y.K., Baek S.O. and Ammireddy V.R., E-J. Chem., 9(3)**:** 1288-1304 (2012).
24) Sadhukhan D., Ray A., Pilet G., Rosair G.M., Garribba E., Nonat A., Charbonnière L.J. and Mitra S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 84 (7): 764–777 (2011).
25) Gokce C. and Gup R., Chemical Papers, 67(10), 1293-1303 (2013).
26) Toyo Rayon Com.; Lactams, Jappan Appl., 14 (1966); Chem. Abst., 76: 59481e (1972).
27) Aaron Rowe, New Nerve Gas Antidotes. (http://blog.wired.com/-Wiredsience/2007/11/building-abett.htm); Wired(Magazine) [[2007-11-27]].
28) Windholz M., The Merck Index, 11th ed., Merck and Co. Inc., Rahway, N. J., USA, (1989).
29) Kassa J., J. Tox.-Clinical Toxicology, 40: 803 (2002).
30) Kalasz H., Hasan M.Y., Sheen R., Kuca K., Petroianu G., Ludanyi K., Gergely A. and Tekes K., J. Bio. Anal. Chem., 385: 1062-1067 (2007).
31) Rao L., Recent International R&D Activities In The Extraction of Uranium From Seawater, Lawrence Berkeley National Laboratory. Retrieved 21 Sep. (2012).
32) Kanno M., J. Nucl. Sci. Tech., Retrieved 21 Sep. (2012).
33) Gonewar N.R., Jadhav V.B., Sakure S.S., Jadhav K.D. and Sarawadekar R.G., J. Pharm., 3: 10-17 (2013).
34) Anjaneyulu Y., Swamy R.Y. and Rao R.P., Chem. Sci. Archive, 39: 131-138 (1984).
35) Ajaily M.M., Maihub A.A., Ben-Gweirif S.F., Belazi A.M. and El-Zweay R.S., Orient. J. Chem., 23(1): 97-104 (2007).
36) Reddy K.H., Reddy P.S. and Bubu P.R., J. Inorg. Biochem., 77 (3-4): 169-176 (1991).
37) Rai B.K., Kumar K. and Shrivastava Y. P., Asian J. Chem., 17(3): 1773-1779 (2005).
38) Tarushi A., Kastanias F., Psycharis V., Raptopoulou C.P., Psomas G. and Kessissoglou D.P., Inorg. Chem., 51(14): 7460–7462 (2012).
39) Van de Kruijs B.H.P., Microwave Matler Effects in Metal (Oxide)-Mediated Chemistry and in Drying, Ph. D. Thesis, Technische Univ. Eindhoven, 4 (2010).
40) Ali P., Ramakanth P. and Meshram J., J. Coord. Chem., 63(2): 323-329 (2010).
41) Tolba A., Laser Technology and Its Application; Islamic Educational Publication, Scientific and Cultural Organization, ISESCO, 1417(1997).
42) Dhar S., Senapati D., Das P.K., Chattapadhyay P., Nethail M. and Chakravarty A.R., J. Am. Chem. Soc., 125(40): 12118-12124(2003).

43) Al-Deleme Z.M.J.M., Preparation and Characterization of New Nickel(II) Complexes with Mixed Ligands and Evaluation of Their Antibacterial Activity and effect of Laser on Them, M. Sc. Thesis, Mosul Univ., Educ. Coll., Mosul-Iraq (2013)
44) Vogel A.I., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd ed., Longman Green, London (1978).
45) Danials J.W., Experimental Physical Chemistry, 6th.ed., Mc Graw-Hill, 81 (1962).
46) Collins C.H., Lyne P.M. and Grange J.M., Microbiological Methods, 6th.ed., Butlerworths, London, (1989).
47) Bauer W., Kirbay W.A., Sherris J.L. and Turk M., Am. J. Clin. Pathol., 45: 493-496 (1989).
48) Geary W.J., Coord. Chem.Rev.,7: 81(1981).
49) Shriver D.F., Atkins P. and Longford C.H., Inorganic Chemistry, 2nd. Ed., W.H. Freeman and Company, New York, 352-355 (1994).
50) Scott A.I., Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, Pergamon Student Ed. (1964).
51) Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, 3rd.ed., John Wily and Sons, New York, (1976).
52) Demetgül C., Synthesis and Characterization of Oxime Comp-ounds Immobilized to Solid Support and Their Metal Complexes, Ph.D. Thesis, Chem. Dept., Institute of Natural and Applied Sci., Cukurova Univ. (2008).
53) Abbotto A., Bradamante S., Facchetti A. and Pagani G.A., J. Org. Chem., 67: 5753-5772 (2002).