https://doi.org/ 10.5281/zenodo.23197527

البحث العلمي الهادف: ركيزة التنمية المستدامة

تحضير وتشخيص عدد من معقدات الزئبق الثنائي الحاوية على مزيج من ليكاند الساليسيلانيليد (HSaln) والامينات 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 خلات الزئبق مع ليكاند الساليسيلانيليد مع وجود Et_3N كقاعدة، وعند معاملة المعقد (1) مع مول واحد من الأمينات الثنائية {1،10–فينانثرولين (Phen)؛ 2،2'–بايبيريدين (Bipy)؛ إثيلين ثنائي امين (en)؛ او مولين من الامين الأحادي { 2–أمينوبيريدين (2Apy)؛ 2–أمينوبيرميدين (2-Apmy)؛ بيريدين (Py)} لينتج معقدات رباعي السطوح حول أيون الزئبق (II) من النوع $[(Hg(Saln)_2(diamine)]$ و $[Hg(Saln)_2(amine)_2]$ على التوالي، وشخصت المعقدات المحضرة بواسطة التحليل الدقيق للعناصر، والتوصيلية المولارية، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والرنين المغناطيسي النووي ^{1}H-nmr و ^{13}C-nmr واظهرت النتائج ان $Saln^-$ كليكاند مخلبي 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 (2–7) .

الكلمات المفتاحية: الزئبق، الأمين، الساليسيلانيليد، بنزانيليد، N–فينيل ساليسيلامايد

1–المقدمة

يُعرف الساليسيلانيليد (2–هيدروكسي–N–فينيل بنزاميد؛ أو 2–هيدروكسي بنزانيليد، أو N–فينيل ساليسيلامايد، (HSaln)) بأنه مبيد فطري للاستخدامات الموضعية ومضاد للميكروبات في الصابون [1،2] . وقد استُخدمت مركبات الساليسيلانيد 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، والكليوزانيد) 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) ، والموليبدينوم(V) ، والأوسميوم(VI) ، وأيونات أخرى [10–16] وبعد الاطلاع على الادبيات المنشورة والدراسات العلمية حول هذا الليكاند ومعقداته لم نلاحظ اي بحوث حول الليكاند ومعقدات مع الزئبق (II) والامينات فلهذا كان الهدف من البحث هو تحضر معقدات الزئبق (II) الحاوية على مزيج من ليكاند الساليسيلانيليد والأمينات كليكاندات وتشخيصها بالطرائق الفيزياوية والطيفية المناسبة

2. الجزء العملي

1.2 المواد والاجهزة

جهزت المواد الكيميائية مثل $Hg(oAc)_2$، ساليسيلانيليد، الأمينات، الايثانول، و $CHCl_3$ وغيرها من الشركات المعتمدة واستخدمت دون أي تنقية إضافية .تم قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء على مطياف الأشعة تحت الحمراء من نوع SHIMADZU S 8400 على شكل قرص KBr ضمن المدى ($400\text{-}4000cm^{-1}$) . سجلت أطياف الرنين المغناطيسي النووي ^1H nmr و ^{13}C nmr باستخدام مطياف الرنين المغناطيسي النووي Bruker av 400 في مذيب الـ $DMSO\text{-}d^6$. تم قياس موصلية محلول المعقدات المحضرة (10^{-3} مولاري) في DMSOعلى 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:

أُضيفَ محلول من ليكاند الساليسيلانيليد (HSaln) (1.338 g , 6.274mmol) في الإيثانول (15ml) الحاوي على قطرات من ثلاثي اثيل أمين كقاعدة, إلى عالق من خلات الزئبق (II) $Hg(oAc)_2$ (3.137mmol, 1.000g) في الايثانول (10ml) تغير لون المزيج الى البني الفاتح جداً, صُعَّدَ المزيج لمدة ساعتين ثم رشح وترك المحلول ليتبخر بدرجة حرارة المختبر، تكونت مادة علكيه بعد مرور اربعة أيام, غُسلت المادة العلكية المتكونة عدة مرات بالايثر معطيةً راسباً بنياً فاتحاً، جُمعَ الراسب المتكون و جفف (درجــة الانصهار: 82-80 °م, الوزن 1.915g , نسبة الناتج 98%) .

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

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

3.2.2 تحضير المعقد $[Hg(Saln)_2(en)]$

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

المتكون وجفف بوضعه بالمجفف مع مادة محبة للماء ($MgSO_4$) دون تعريضه للحرارة.(درجة الانصهار: 90-89°م, الوزن 0.099g, نسبة الناتج 56%).

4.2.2 تحضير المعقد $[Hg(Saln)_2(Py)_2]$

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

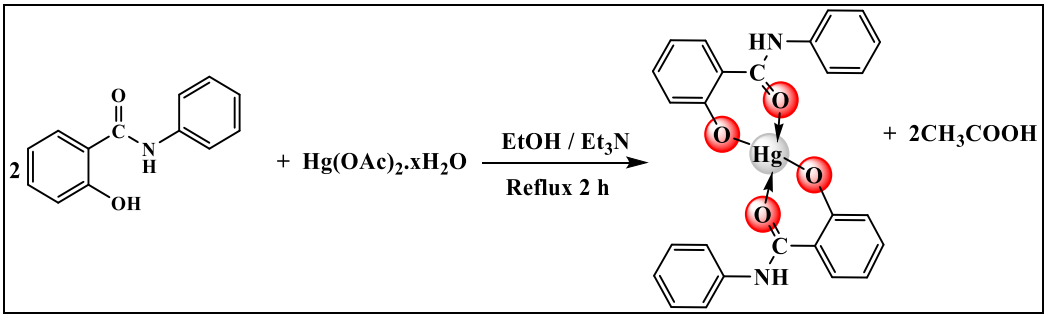
فيما حضر المعقد $[Hg(Saln)_2(2\text{-}Apy)_2]$ بنفس الطريقة وباستخدام 2–أمينو بيريدين (2-Apy) (اللون : بني فاتح، درجة الانصهار: 94-92 °م , الوزن 0.035g , نسبة الناتج 33 %).

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

3. النتائج والمناقشة

1.3 التحضير

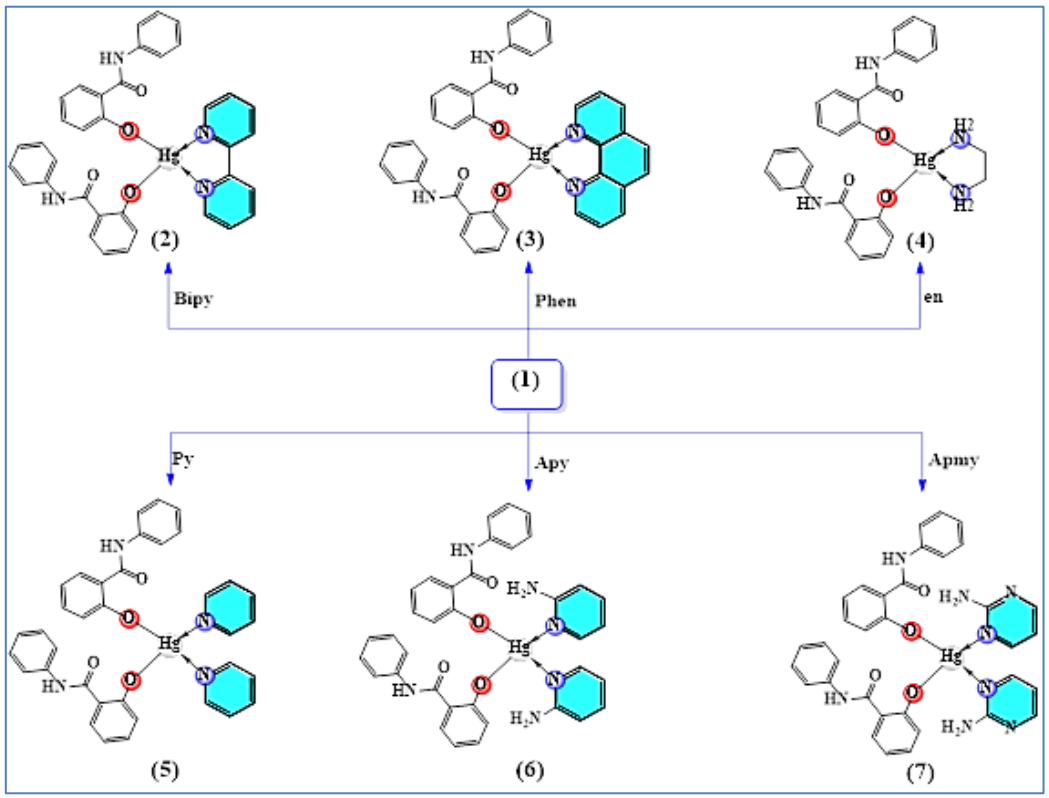
حُضر المعقد الأساس $[Hg(Saln)_2]$ من تفاعل ليكاند الساليسيلانيليد HSaln مع خلات الزئبق (II) $Hg(OAc)_2$ في الايثانول الحاوي على بضع قطرات من ثلاثي اثيل أمين Et_3N كقاعدة بنسبة مولية (1:2)، ليعطي التفاعل راسباً ذو لون بني فاتح جداً (**المخطط 1**).



المخطط 1: تحضير المعقد $[Hg(Saln)_2]$

حُضِّرَت المعقدات $[Hg(Saln)_2(diamine)]$ من مفاعلة نسبة مولية متكافئة من ليكاندات الأمينات ثنائية السن مع معقد $[Hg(Saln)_2]$ في الإيثانول, حيث أعطت راسباً أصفراً مع ليكاندي Bipy و Phen وراسباً بنياً فاتحاً مع en. أما المعقدات من النوع $[Hg(Saln)_2(amine)_2]$ فقد حُضِّرَت عن طريق مفاعلة نسبة مولية (1:2) أي مولين من الأمينات أحادية السن مع مول من المعقد الأساس $[Hg(Saln)_2]$ في الإيثانول, حيث أعطت راسباً بنياً فاتحاً مع كلٍّ من Py و 2-Apy و 2-Apmy (**المخطط 2**). ووجد ان جميع المعقدات الستة آنفة الذِكر تذوب في DMSO ، DMF ، $CHCl_3$ ، CH_2Cl_2 والأسيتون ولا تذوب في الميثانول والايثانول ولا الماء المقطر ولقد وجد أنّ المعقدات الناتجة مستقرة بدرجة حرارة المختبر.

شخصت المعقدات المحضرة باستخدام عدد من الطرائق الطيفية والفيزيائية، واظهرت نتائج التحليل الدقيق لعناصر المعقدات المحضرة C.H.N وقورِنَت مع القيم التي حُسِبَت نظرياً للمعقدات المحضرة فكانت نتائج الحسابات النظرية والعملية متطابقة إلى حدٍ كبير، وذلك يدل على اتفاقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة، وأُدرِجت قيم التحليل الدقيق للعناصر، وكما وقيست الموصلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة في المذيب (DMSO) بتركيز (10^{-3}) مولاري وبدرجة حرارة (25±1°C) و كانت جميع نتائج الموصلية منخفضة مما يدل على أنّ 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 المنتوج للمعقدات المحضرة

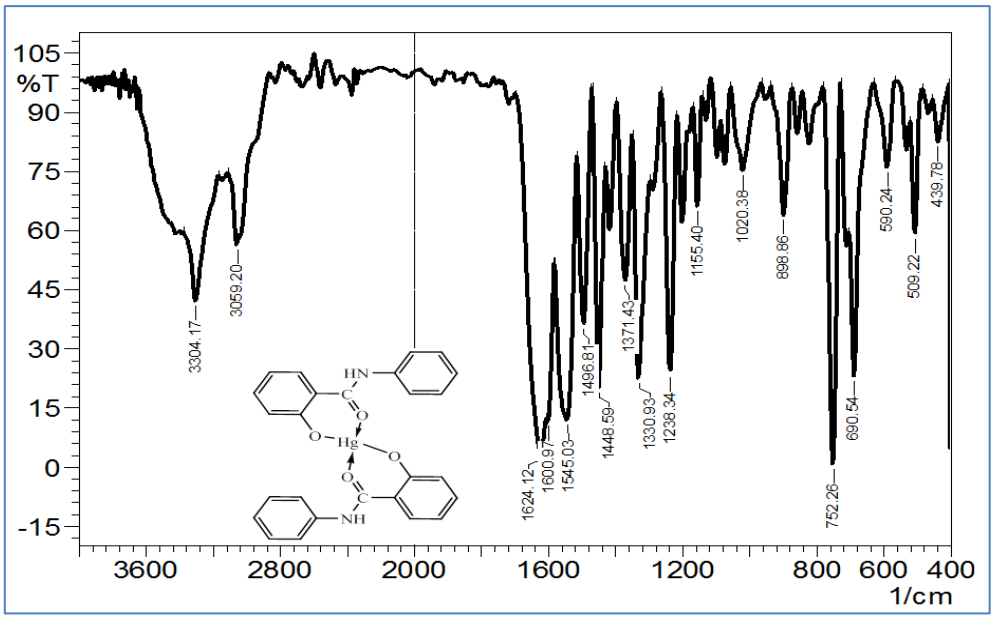
Elemental analysis Found(cal.) %			Yield %	Λ ($Ohm^{-1}.cm^2.mol^{-1}$)	m.p.(°C)	Color	Complexes	Seq.
N	H	C						
4.59 (4.48)	3.35 (3.23)	50.12 (49.96)	98	3.80	80-82	بني فاتح	$[Hg(Saln)_2]$	1
7.32 (7.17)	3.68 (3.61)	55.47 (55.35)	50	7.13	138-139	أصفر	$[Hg(Saln)_2(Bipy)]$	2
7.20 (6.96)	3.64 (3.50)	56.88 (56.68)	55	10.00	198-199	أصفر	$[Hg(Saln)_2(Phen)]$	3
8.26 (8.18)	4.21 (4.12)	49.15 (49.09)	56	15.10	89-90	بني فاتح	$[Hg(Saln)_2(en)]$	4
7.33 (7.15)	4.04 (3.86)	55.36 (55.20)	34	11.02	118-120	بني فاتح	$[Hg(Saln)_2(Py)_2]$	5
10.51	4.22	53.25	33	9.31	92-94	بني فاتح	$[Hg(Saln)_2(2\text{-}Apy)_2]$	6

							(53.17)	(3.97)	(10.33)
7	$[Hg(Saln)_2(2\text{-}Apmy)_2]$	بني فاتح	186-187	5.26	32	50.20 (50.09)	3.90 (3.71)	13.89 (13.74)

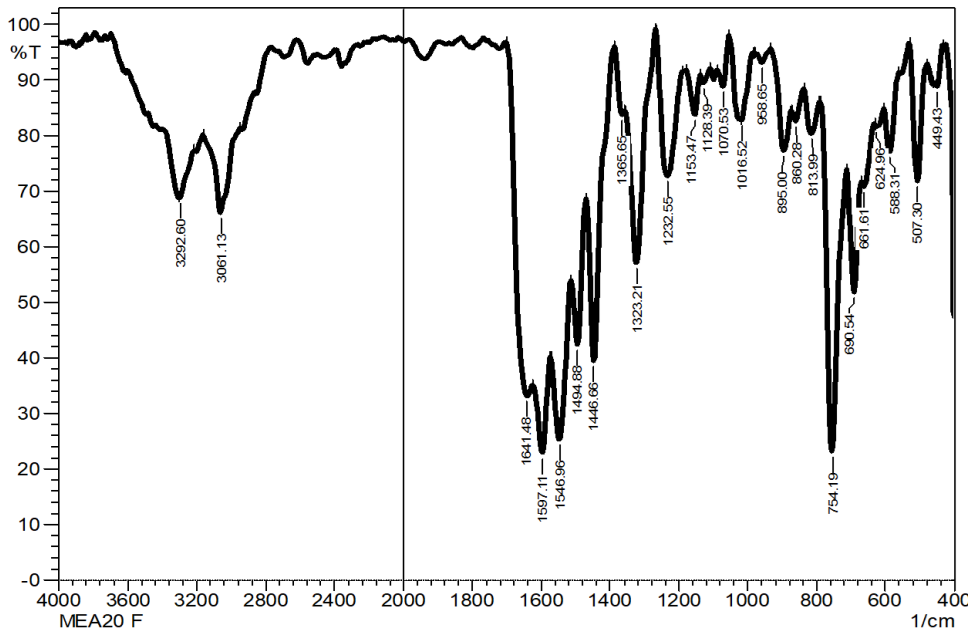
2.3 تشخيص المعقدات

1.2.3 اطياف الاشعة تحت الحمراء

اظهر طيف الاشعة 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 $1624cm^{-1}$ اعزيت الى تردد مط مجموعة ν(C=O) والتي ازيحت 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 [17,16]، كما اظهر الطيف حزمة قوية موقعها $1545cm^{-1}$ أعزيت الى تردد مط مجموعة ν(C-N) [17,16]، وظهرت حزمة ضعيفة عند $439cm^{-1}$ أعزيت الى تردد مط ν(Hg-O) [20,19]، فيما ذكرت بقية الحزم في الجدول (2). أظهرت أطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات **(2–7)** (الشكل 2) حزمة قوية الى متوسطة ضمن ($3425\text{-}3292cm^{-1}$) أعزيت لتردد مط ν(N-H) [17,16]، ،وظهرت أيضاً حزمة متوسطة إلى ضعيفة أعزيت لمجموعة ν(=C-H) ضـمن المدى ($3066\text{-}3028cm^{-1}$)، كما اظهر الطيف حزمة قوية ضمن المدى ($1649\text{-}1635cm^{-1}$) اعزيت الى تردد مط مجموعة ν(C=O) والتي ظهرت في المعقد الأساس عند تردد أوطأ ($1624cm^{-1}$) وهذا دليل على فقدان التآصر التناسقي للزئبق مع ذرة اوكسجين مجموعة الكاربونيل، ويبقى تآصره بشكل احادي السن عن خلال ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسليت [16،17،18–20], ،وقد ظهرت حزمة قوية الى متوسطة ضمن المدى ($1627\text{-}1581cm^{-1}$) أعزيت لتردد مجموعة ν(C=N) في ليكاندات الأمينات، وكذلك حزمة قوية ضمن المدى ($1562\text{-}1545cm^{-1}$) أعزيت الى تردد مط مجموعة ν(C-N) في ليكاند $Saln^-$ ، وظهرت حزمة ضعيفة أعزيت إلى الآصرة ν(Hg-N) عند تردد ($468\text{-}447cm^{-1}$) والتي تدل على أرتباط ليكاندات الأمينات مع الزئبق [22–24]، وقد ظهرت حزمة مجموعة $\nu(NH_2)$ للمعقدات $[Hg(Saln)_2(en)]$ و $[Hg(Saln)_2(2\text{-}Apy)]$ و $[Hg(Saln)_2(2\text{-}Apmy)]$ ضمن المدى ($3259\text{-}3171cm^{-1}$) [24–26]، وتم إدراج الحزم الأخرى فـي الجدول (2).



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



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

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

Spectroscopic data	Seq.
IR (cm^{-1}): υ(N-H) 3304m, υ(=C-H) 3059m, υ(C=O) 1624s, υ(C-N) 1545s. **^{1}H-nmr (δ ppm):**10.61 (s,2H, NH); 7.99 (dd, $^3J_{H-H}$ = 8.00Hz, $^4J_{H-H}$ =2.00Hz, 2H, H2); 7.73(d,$^3J_{H-H}$ =8.00Hz, 4H, H10); 7.40 (m, 6H, H3,11); 7.15 (m, 2H, H12); 6.98 (m, 4H, H4,5).); 159.51 (C1); 138.75 (C9); 134.05 (C3); 129.65 (C12); 7**^{13}C-nmr (δ ppm):** 166.91 (C 129.21 (C11); 124.55 (C5); 121.97 (C6); 121.37 (C10); 119.22 (C4); 117.93 (C2).	1

IR (cm^{-1}): υ(N-H) 3292m, υ(=C-H) 3061m, υ(C=O) 1641s, υ(C=N) 1597s, υ(C-N) 1546s, υ(N-Hg) 449w . **^{1}H-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}): υ(N-H) 3425w, υ(=C-H) 3057w, υ(C=O) 1645m, υ(C=N) 1627s, υ(C-N) 1548s, υ(N-Hg) 445w . **^{1}H- 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}): υ(N-H) 3309s, υ(N-H_2) 3259s, υ(=C-H) 3066m, υ(-C-H)2945m, υ(C=O)1653s, υ(C=N) 1587s, υ(C-N) 1552s, υ(N-Hg) 464w. **^{1}H- 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}): υ(N-H) 3308m, υ(=C-H) 3059m, υ(C=O) 1635s, υ(C=N) 1597s, υ(C-N) 1546s, υ(N-Hg) 466w . **^{1}H- 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}): υ(N-H) 3329m, υ(N-H_2) 3203m, υ(=C-H) 3063w, υ(C=O)1639m, υ(C=N)1595s, υ(C-N)1545m, υ(N-Hg) 466w. **^{1}H- 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}): υ(N-H) 3356s, υ(N-H_2) 3171s, υ(=C-H) 3028w, υ(C=O)1649s, υ(C=N)1581m, υ(C-N)1562m, υ(N-Hg) 468w. **^{1}H- 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

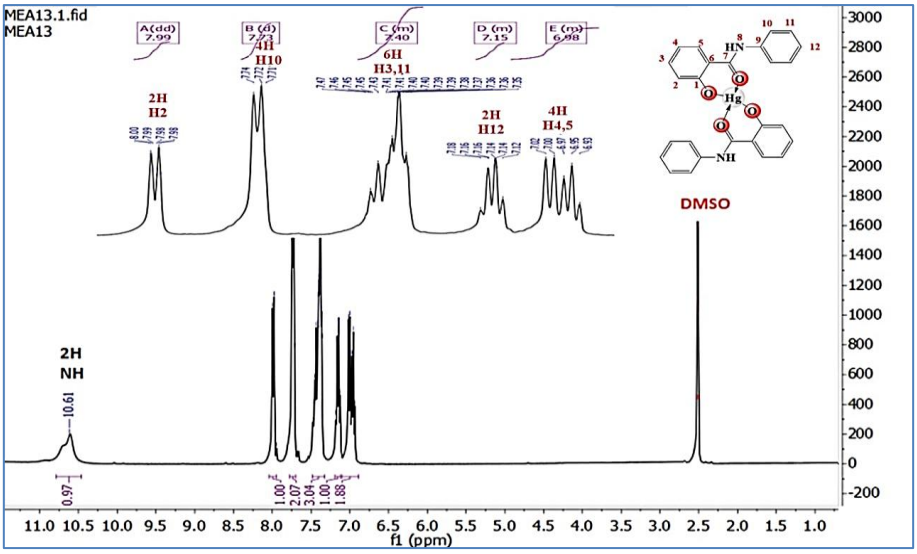
IR:s=strong, m=medium, w=weak **nmr**:s=singlet,d=doublet, t=triplet, q=quartet, m=multiplet

1.2.3 اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكاربون

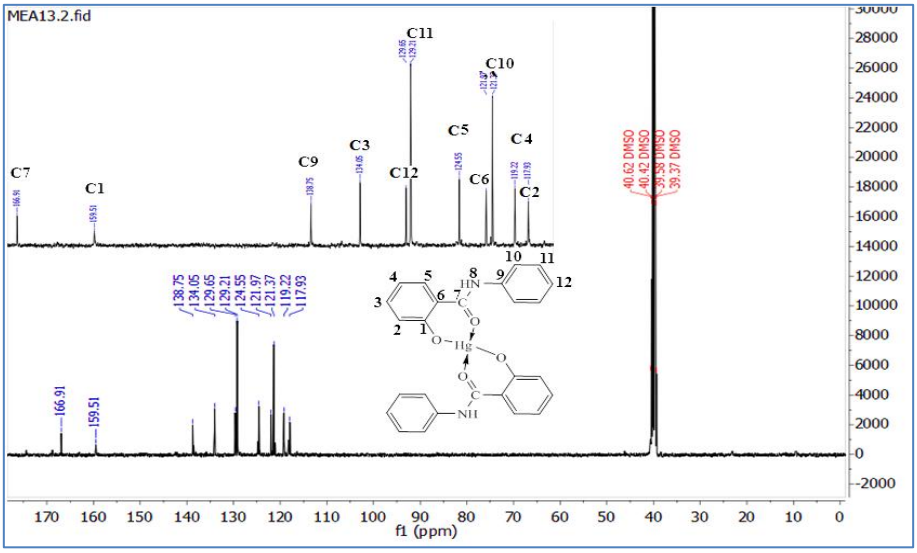
أولا: طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-nmr و ^{13}C-{^{1}H}-nmr للمعقد [Hg(Saln)$_2$]

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H-nmr للمعقد [Hg(Saln)$_2$] والمقاس في مذيب DMSO-d^6 والموضح في الشكل (3) إشارة أحادية عريضة نسبياً عند الازاحة δH=10.61ppm اعزيت الى بروتون مجموعة NH ويشير تكاملها انها تقابل بروتونين, فيما

ظهرت إشارة ثنائية الثنائيات عند الإزاحة δH=7.99ppm أعزيت إلى بروتون H2 ويشير تكاملها إلى أنها تقابل بروتونين، وإشارة أخرى ثنائية عند الإزاحة δH=7.73ppm اعزيت الى بروتونات H10 وتكاملها يشير إلى أربعة بروتونات، أمّا الإشارات الثلاثة الاخيرة فقد ظهرت كإشارات متعددة عند الإزاحة δH=7.40ppm و δH=7.15ppm و δH=6.98ppm أعزيت إلى بروتونات H3,11 وH12 و H4,5 على التوالي ويشير التكامل ان كلاً منها يقابل 6H و 2H و 4H على التوالي. فيما أظهر طيف $^{13}C-\{^{1}H\}$-nmr للمعقد $[Hg(Saln)_2]$ والمقاس في مذيب $DMSO-d^6$ الشكل (3) ذرة كاربون C7 لمجموعة الكاربونيل (C=O) عند الازاحة δ166.91ppm, فيما ظهر كاربون حلقة الفنيل C1 المرتبط مباشرةً مع الأوكسجين (C-O) عند δC=159.51ppm وقد ظهرتا في هذه المنطقة بسبب السالبية الكهربية العالية للأوكسجين لكلٍ من المجموعتين [21], أما ذرة الكاربون C9 المرتبطة بالنيتروجين (C-N) فقد ظهرت عند الإزاحة δC=138.75ppm ، فيما ظهرت ذرة كاربون C3 عند δC= 134.05ppm اما باقي ذرات الكاربون فقد أدرجت في الجدول (2).



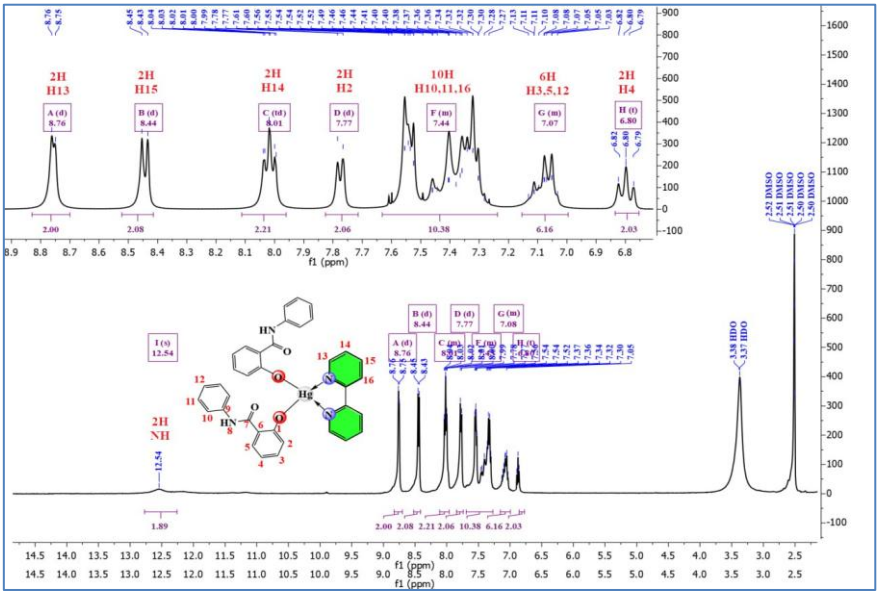
الشكل 3: طيف ^{1}H-nmr للمعقد $[Hg(Saln)_2]$



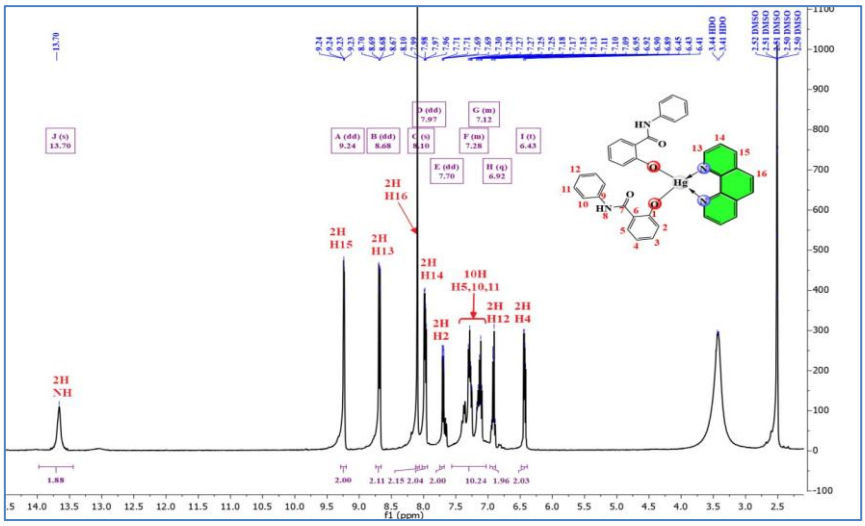
الشكل 4: طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}C-\{^{1}H\}$-nmr للمعقد $[Hg(Saln)_2]$

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

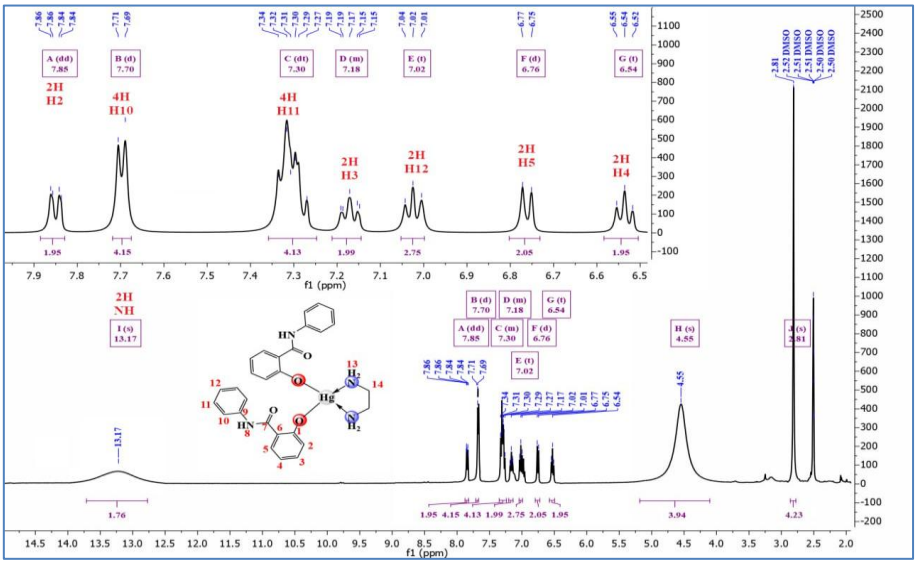
أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H-nmr للمعقد [Hg(Saln)$_2$(Bipy)] (الشكل 5) إشارة أحادية عند الازاحة δH=12.54ppm اعزيت الى بروتون مجموعة NH ويشير تكاملها انها تقابل بروتونين, ثم ظهرت إشارتان ثنائيتان عند الإزاحة δH=8.76ppm وعند الازاحة δH=8.44ppm أعزيت للبروتونات في المواقع H13 و H15 على التوالي وبتكامل يقابل بروتونين لكل إشارة، وظهرت إشارة ثنائية الثلاثيات عند الازاحة δH=8.01ppm تعود لبروتونات الموقع H14 ويقابل تكاملها بروتونين، وإشارة ثنائية عند δH=7.77ppm أعزيت إلى بروتونات H2 مع ثابت تقارن مقداره ($^3J_{HH}$=8.00Hz) وتكاملها يشير إلى بروتونين اما بقية الإشارات فقد أدرجت في الجدول (2). اما طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-nmr للمعقد [Hg(Saln)$_2$(Phen)] (الشكل 6) فقد أظهر إشارة أحادية عند الازاحة δH=13.70ppm أعزيت الى بروتون مجموعة NH وتكاملها يقابل بروتونين, وظهرت إشارتين ثنائية الثنائيات عند الإزاحة δH=9.24ppm بثابت تقارن مقداره ($^3J_{HH}$=8.00Hz) و δH=8.68ppm بثابت تقارن مقداره ($^3J_{HH}$=8.00Hz) و ($^4J_{HH}$=4.00Hz) أعزيت لبروتونات الفينانثرولين في المواقع H15 و H13 وبتكامل يشير إلى بروتونين لكل إشارة، وظهرت بروتونات الموقع H16 بإشارة أحادية عند الإزاحة δH=8.10ppm وبتكامل يقابل بروتونين، وظهرت إشارة ثنائية الثنائيات عند δH=7.97ppm أعزيت إلى بروتونات H14 مع ثابت تقارن مقداره ($^3J_{HH}$=8.00Hz) و ($^4J_{HH}$=4.00Hz) وتكاملها يشير إلى بروتونين، اما بقية اشارات ليكاند الـ $Saln^-$ فقد أدرجت في الجدول (2). وأظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-nmr للمعقد [Hg(Saln)$_2$(en)] (الشكل 7) بروتونات الليكاند أثيلين ثنائي الأمين بشكل إشارتان أحاديتان عند الإزاحة δH=4.55ppm و δH=2.81ppm أعزيتا لبروتونات (NH_2) (في الموقع 13) وبروتونات ($-CH_2-$) (في الموقع 14) على التوالي ويشير تكامل كلٍ منهما أنها تقابل أربع بروتونات. كما اظهر الطيف إشارة أحادية عريضة عند الازاحة δH=13.17ppm أعزيت الى بروتون مجموعة NH ويشير تكاملها إلى بروتونين, وظهرت إشارة ثنائية الثنائيات عند الإزاحة δH=7.85ppm بثابت تقارن مقداره ($^3J_{HH}$=8.00Hz) أعزيت لبروتونات H2 وبتكامل يقابل بروتونين، وظهرت إشارة ثنائية عند δH=7.70ppm بثابت تقارن مقداره ($^3J_{HH}$=8.00Hz) أعزيت لبروتونات H10 وتكاملها يقابل بروتونين، اما بقية اشارات ليكاند الـ $Saln^-$ فقد أدرجت في الجدول (2).



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



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

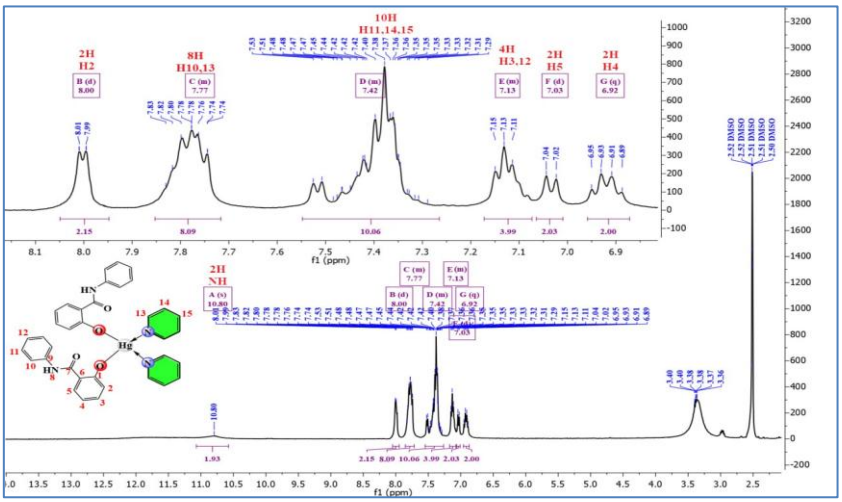


الشكل 7: طيف ^{1}H-nmr للمعقد $[Hg(Saln)_2(en)]$

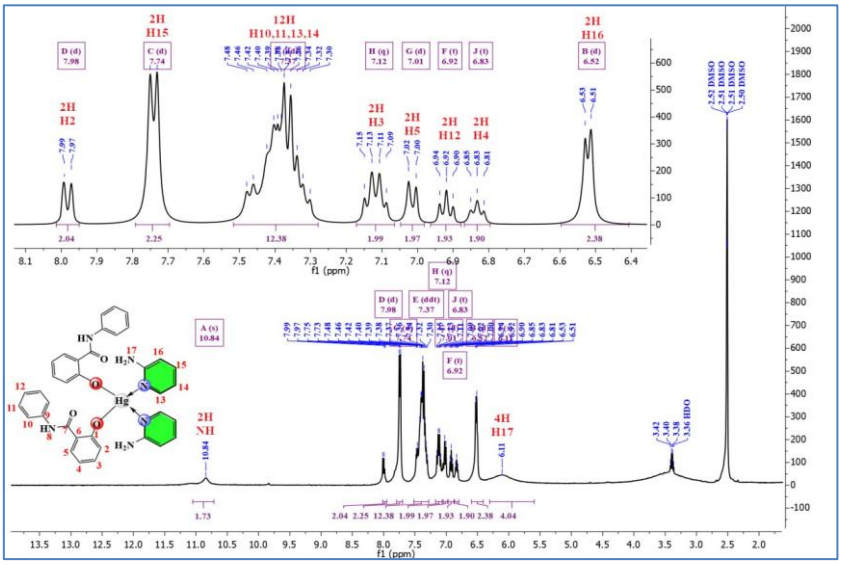
ثالثاً: اطياف الرنين النووي المغناطيسي لـ ^{1}H للمعقدات ذات الصيغة $[Hg(Saln)_2(amine)]$

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H-nmr للمعقد $[Hg(Saln)_2(Py)_2]$ (الشكل 8) إشارة أحادية عريضة تعود لبروتونات مجموعة (NH) عند الازاحة δH=10.80ppm ويقابل تكاملها بروتونين, وثلاث إشارات متعددة عند الإزاحات δH=7.77ppm و δH=7.42ppm و δH=7.13ppm أعزيت إلى بروتونات H10,13 (ثمانية بروتونات) و H11,14,15 (عشرة بروتونات) و H3,12 (أربعة بروتونات) على التوالي، وظهرت إشارة ثنائية لبروتونات H2 عند δH=7.03ppm مع ثابت تقارن مقداره ($^3J_{HH}$=8.00Hz) وبتكامل يقابل بروتونين، فيما ظهرت إشارة رباعية عند الإزاحة δH=6.92ppm اعزيت الى بروتونات H4 ويشير تكاملها إلى أنها تقابل بروتونين وبثابت تقارن مقداره ($^3J_{HH}$=8.00Hz). اما طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-nmr للمعقد $[Hg(Saln)_2(2\text{-}Apy)_2]$ والموضح في الشكل (9) إشارة أحادية تعزى لبروتونات مجموعة (NH) عند الازاحة δH=10.84ppm ويشير تكاملها إلى أنها تقابل بروتونين، أما بالنسبة لبروتونات H17 (وهي بروتونات مجموعة NH_2) فقد ظهرت بإشارة أحادية عريضة عند الإزاحة δH=6.11ppm وبتكامل يقابل أربعة بروتونات اما بقية اشارات ليكاند الـ $Saln^-$ والأمين المشارك فقد أدرجت في الجدول (2). وكذلك أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي

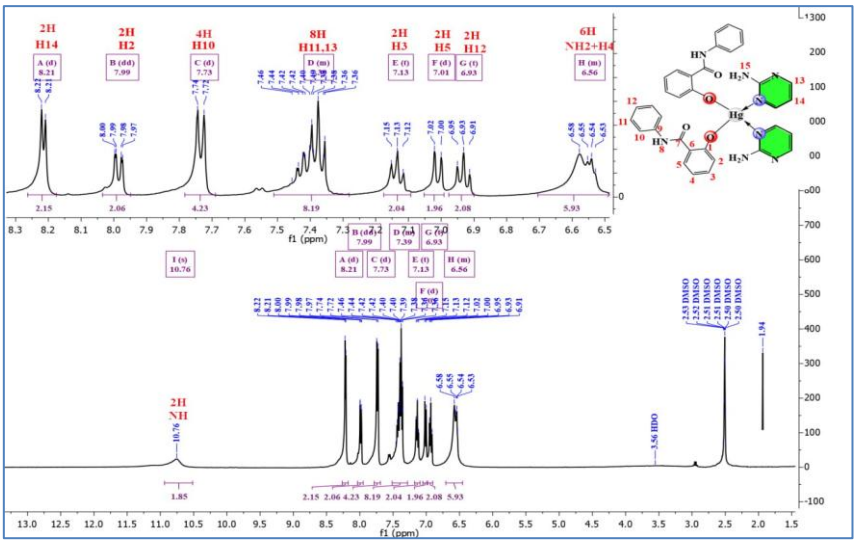
^{1}H-nmr للمعقد $[Hg(Saln)_2(2\text{-}Apmy)_2]$ والموضح في الشكل (10) إشارة عريضة أحادية تعود لبروتونات مجموعة (NH) عند الازاحة $\delta H=10.76ppm$ وبتكامل يقابل بروتونين, وثلاث إشارات، ثنائية وثنائية الثنائيات وثنائية أخرى عند الإزاحات $\delta H=8.21ppm$ تقابل بروتونين مع ثابت تقارن $(^3J_{HH}=8.00Hz)$، و $\delta H=7.99ppm$ تقابل بروتونين مع ثابت تقارن $(^3J_{HH}=8.00Hz)$، $(^4J_{HH}=4.00Hz)$، و $\delta H=7.73ppm$ تقابل أربعة بروتونات مع ثابت تقارن $(^3J_{HH}=8.00Hz)$،أعزيت إلى بروتونات H14 و H2 و H10 على التوالي، وظهرت إشارة متعددة عند $\delta H=7.39ppm$ تعزى لبروتونات H11,13 وبتكامل يقابل ثمانية بروتونات، فيما ظهرت إشارة ثلاثية عند الإزاحة $\delta H=7.13ppm$ أعزيت لبروتونات H3 وبتكامل يقابل بروتونين مع ثابت تقارن مقداره $(^3J_{HH}=8.00Hz)$، وإشارة ثنائية عند الإزاحة $\delta H=7.01ppm$ أعزيت إلى بروتونات H5 مع ثابت تقارن مقداره $(^3J_{HH}=8.00Hz)$ وبتكامل يقابل بروتونين، وإشارة ثلاثية في الموقع $\delta H=6.93ppm$ أعزيت لبروتونات H12 وبتكامل يقابل بروتونين مع ثابت تقارن مقداره $(^3J_{HH}=8.00Hz)$، فيما ظهرت إشارة متعددة لبروتونات H4 ومجموعة NH_2 عند الإزاحة $\delta H=6.56ppm$ وبتكامل يقابل ستة بروتونات



الشكل 8: طيف ^{1}H-nmr للمعقد $[Hg(Saln)_2(Py)_2]$



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



الشكل 10: طيف ^{1}H-nmr للمعقد [$Hg(Saln)_2(2\text{-}Apmy)$]

الاستنتاجات

حُضرت عدد من المعقدات لأيون الزئبق (II) الحاوية على مزيج من ليكاند ساليسيلانيليد (HSaln) وأحد الامينات الآتية وهي {1،10-فينانثرولين (Phen)؛ 2،2'-بايبيريدين (Bipy)؛ إثيلين ثنائي امين (en)؛ 2-أمينوبيريدين (2Apy)؛ 2-أمينوبيرميدين (2-Apmy)؛ بيريدين (Py)} وذلك من معاملة مول واحد من المعقد [$Hg(Saln)_2$] مع مول واحد من الامين الثنائي (Bipy, Phen, en) او 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 (^{13}C nmr، ^{1}H)، والتوصيلية المولارية، وأظهرت النتائج أن ليكاند ($Saln^-$) يتناسق بشكل أحادي السن من خلال ذرة أوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل (الفاقدة للبروتون) بينما تتناسق جميع الأمينات من خلال ذرة النيتروجين في الحلقة غير المتجانسة او مجموعة الـ NH_2 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.

[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-CH_2OH) 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-CH_2OH): 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 benzisothiazolinate-bridged paddlewheel dimers [$M_2(\mu\text{-bit})_4\cdot 2H_2O$] (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.
[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.