

1-المقدمة

Introduction

1-1- العناصر الانتقالية في النظم البيولوجية.

تدخل العناصر الانتقالية في تركيب العديد من البروتينات و الإنزيمات, حيث يعتبر مترابك بورفيرين الحديد أهم جزء في تركيب الهيموجلوبين الذي يقوم بنقل الأوكسجين في عمليات الأيض. وفيه يرتبط أيون الحديدوز بأربع ذرات نيتروجين بالإضافة إلى ذرة نيتروجين خامسة في جزيء هستدين الذي يرتبط بالبروتين.

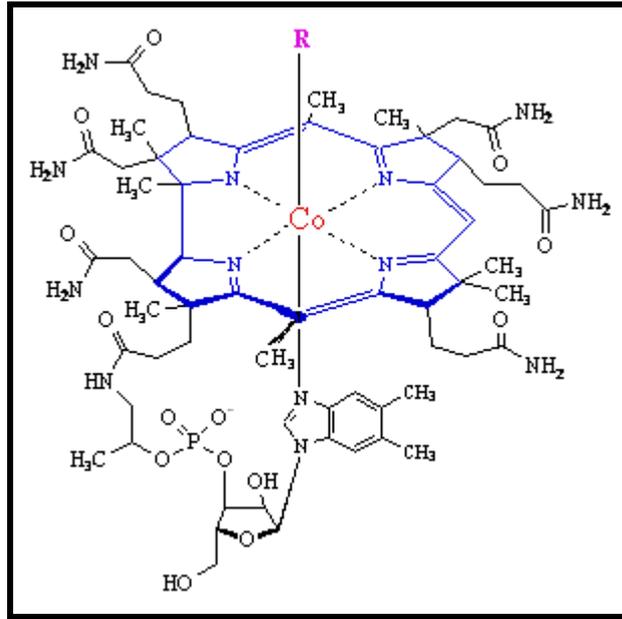
كما أن لمركبات الحديد البروتينية دور هام حيث يقوم بروتين الفريتين Ferritin بإحتزان الحديد داخل جسم الثدييات و النبات لاستخدامه والاستفادة منه فيما بعد.

وأيضا تستخدم النباتات و البكتريا مجموعة من بروتينات الحديد الثلاثي مع الكبريت في تفاعلات الأكسدة و الإختزال وتسمى بروتينات الفيريدوكسين (Ferredoxin proteins).

ويعتبر النحاس مهم لحياة و نمو الإنسان حيث يحتوي جسم الإنسان البالغ على حوالي 100 جم منه, وهو يعتبر أكبر كمية عنصر انتقالي موجود في جسم الإنسان, حيث يتطلب الجسم من 4-5 ملجم منه لضبط كمية السكر في الدم.

وأيون المنجنيز يعتبر مهم لإنزيمات الإنسان و الحيوان و النبات, بالنسبة للإنسان يفرز الكبد إنزيم Orgineas وهو مهم لتحويل الزيادة من النيتروجين إلى يوريا يتخلص الجسم منها عن طريق الجهاز البولي.

و للكوبلت أهمية في علاج حالات الأنيميا التي تصيب الماشية و الأغنام, فهو يدخل في تركيب فيتامين ب₁₂ الذي يعتبر مترابكا لأيون الكوبلت ثماني الأوجه بني اللون دايمغناطيسي.

فيتامين B₁₂

ولمتراكبات البلاتين أهمية هامة, فقد اكتشف العالم روزنبرج عام 1969م, أن للمتراكب سيس [PtCl₂(NH₃)₂] قدرة على وقف الأورام الخبيثة. وبعد ذلك بينت الأبحاث فعالية المتراكب [PtCl₂en] في علاج بعض أنواع الأورام مما جعل العلماء يسمون هذه المتراكبات " متراكبات مضادة للأورام " (anti-tumor).

كذلك ايون الزنك ضروري لحياة الإنسان حيث يحتوي جسم الإنسان على 2جم من الزنك الذي يدخل في تركيب بعض الإنزيمات مثل كربوكسي بنتايديز A وكاربونيك أنهيدريز.

أما ايونات الكاديوم و الزئبق فهي معروفة بسميتها العالية منذ القدم, حيث يتراكم الكاديوم في جسم الإنسان في الكليتين و الكبد, ويؤدي استنشاقه (في التدخين) بكميات قليلة إلى تعطيل عمل الكليتين. أما الزئبق فيؤدي استنشاقه إلى اضطراب الأعصاب المعروف باسم مرض الرعاش القبعي (محمد و أبو القاسم, 2003).

1-2- الأوكسيمات و مترابطاتها في النظم البيولوجية و الصناعية.

الأوكسيمات هي مركبات عضوية تحتوي على المجموعة $C=N-OH$ وتشتق من الالدهيدات أو الكيتونات بتفاعل التكاثف مع الأمين الهيدروكسيلي NH_2OH لتعطى ألدوأوكسيم *aldoxime* أو كيتو أوكسيم *ketoxime* على الترتيب.

وتلعب الأوكسيمات دوراً هاماً في الأنظمة البيولوجية ويرجع سبب ذلك لوجود مجموعة أو أكثر من مجموعات الأوكسيم في هذه الليجندات و يزداد أو يقل التأثير البيولوجي لهذه الليجندات عند تواجد مجموعات أخرى بجانب مجموعة الأوكسيم في جزئ الليجند.

ففي دراسة التأثير البيولوجي للأوكسيم المشتق من α -acyl- β -phenylpropanoic acids أتضح انه يسبب انخفاض في مستوى السكر و الدهون في الدم (Han et al., 2007).

و أيضاً يستخدم الأوكسيم المشتق من 5-benzyl-2,4-thiazolidinedione كخافض لسكر الدم *antihyperglycemic activity* (Takamura et al., 2004).

كما أجريت دراسة على الأوكسيم المشتق من *o*-methyl-buparvaquone لاستخدامه كمضاد للقضاء على طفيل *leishmania* الذي يصيب الجمال في الدم.

(Mantyla et al., 2004).

كما وجد أن للأوكسيم غير المشبع α, β -unsaturated oxime, تأثير مضاد للالتهابات و الحساسية *Anti-inflammatory and anti-allergic* التي تصيب الإنسان.

(Nilsson et al., 2005).

و يقوم الأوكسيم *pralidoxime* بتخليص كريات الدم الحمراء للإنسان من مادة *acetylcholin* الناتجة من بعض التوترات العصبية (Rios et al., 2005).

وفي دراسة تأثير الأوكسيمات التي تحتوي على حلقة بيريدينيوم pyridinium مع بعض الإنزيمات أتضح أنها تساعد في علاج حالات ضمور المخ وكذلك يمكن أن تستخدم كعلاج للأعصاب (Shrot et al., 2009).

كما تستخدم الأوكسيمات

2,6-diarylpiperidin-4-one *o*-benzyloximes.

2,6-diaryltetrahydropyran-4-one *o*-benzyloximes.

2,6-diaryltetrahydrothiopyran-4-one *o*-benzyloximes.

كمثبط لأنواع من البكتريا والفطريات (Parthiban et al., 2009).

تم دراسة تأثير السلسلة الجانبية في الأوكسيم المشتق من hydroximinosteroid و وضعها في الحلقة و وجد أن لها قدرة في القضاء على الخلايا السرطانية (Cui et al., 2009).

كما أن للأوكسيمات استخدامات في مجال الصناعة حيث يستخدم الأوكسيم

1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone

في تصنيع الكترود لتقدير النحاس Cu(II) على غشاء من ثلاثي اسيتيل سيليلوز, كما استخدم هذا النظام كمجس لتعيين النحاس في الماء و السبائك.

(Chamjangali, Soltanpanah and Goudarzi, 2009).

تم استخدام الإيثر أوكسيم كعامل مساعد مع عنصر الإريديوم في تفاعل الإحلال للفوسفيت لتكوين الأوكسيمات المنفرعة (Miyabe et al., 2009).

وتتفاعل الأوكسيمات مع ايونات العناصر الانتقالية مكونة مترابطات ثابتة لها استخدامات طبية عديدة منها علاج عضلة القلب والمخ, كما أن لهذه المترابطات استخدامات في أغراض صناعية أخرى.

و يعتمد التأثير البيولوجي للأوكسيم وكذلك ميكانيكية أفضه على طريقة ارتباط الأوكسيم بأيونات الفلز أي تناسق الأوكسيم مع الفلز, لذا أجريت بعض الأبحاث لدراسة تأثير هذه

الأوكسيمات مع بعض الايونات الفلزية, حيث قام Quiroga, et al بعمل محاولة لتحضير دواء جديد يعتمد على فكرة trans-platin complexes , فقام بتحضير المتراكب $\text{trans-[Pt}((\text{CH}_3)_2\text{C=NOH})((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2)\text{Cl}_2]$.

فحص التركيب بواسطة أشعة اكس الحيودية X-ray diffraction , كما درس السمية the cytotoxicity للمتراكبات الجديدة و أيضا درس إمكانية استخدام بعض هذه المتراكبات للتخلص من الخلايا السرطانية. وقد ثبت من الدراسة أن المتراكبات التي لها التركيب ترانس تسبب موت تلك الخلايا لذلك تستخدم في العلاج , أما المتراكبات التي لها التركيب سيس وجدت أنها ذات سمية عالية (Quiroga et al., 2007).

تم تحضير المتراكبات الجديدة الذائبة من النوع فثالوسيانين Phthalocyanine وميتالو فثالوسيانين Metallophthalocyanines حيث $M = \text{Zn, Co, Ni and Cu}$, والتي تحتوي على 4 أجزاء 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)-coumarin , وتحضر بواسطة بلمرة Cyclotetramerization المركب

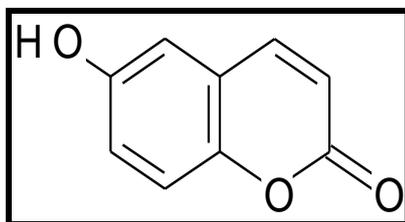
7-octyloxy-3-[p-(3',4'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin.

تم فحص المتراكبات الناتجة باستخدام التحليل العنصري, أطياف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ و الطيف المرئي UV-vis. و طيف الكتلة Mass spectra والأشعة تحت الحمراء IR. تستخدم هذه النوعية من المركبات في صناعة العدسات والجلود والبلورات السائلة وكمصدر ضوئي متحرك لعلاج الأورام كما أن لها استخدامات طبية أخرى و ذلك لاحتوائها على مركب الكيومارين.

(Camur and Bulut, 2007).

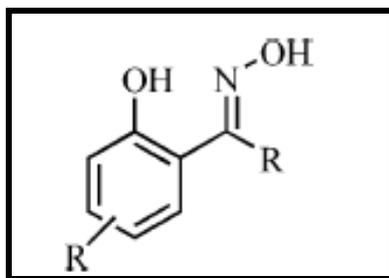
حيث يعتبر الكيومارين من المواد التي لها أهمية بيولوجية واسعة فمثلا 7-hydroxycoumarin يستخدم للوقاية من بعض الأمراض المعدية وكأحد العلاجات الكيميائية المستخدمة لعلاج مرض السرطان . وعموماً تستخدم مركبات الهيدروكسي

كيومارين كعلاج للجلطات الصغيرة التي تسد الأوعية الدموية وذلك عن طريق تثبيط الفيتامين K والذي ينتج البروثرومبين prothrombin.
(Mazzei et al., 2005).



7-hydroxycoumarin

تلعب مركبات أورثو فينولييك أوكسيم دوراً هاماً خاصة في فصل النحاس, كما تعمل أيضاً كمانع للتآكل في أغلفة الحماية. و تكون هذه الأوكسيمات متراكبات عديدة الأنوية ترتبط مع بعضها بواسطة قنطرة من مجموعة الأوكسيم و مجموعة الفينول, وتكوين مثل هذه المتراكبات خاصة مع الحديد يلعب دوراً هاماً كعامل مانع للتآكل مما يعطي ثبات للبلورات على سطح البوليمر (Smith, Tasker and White, 2003).



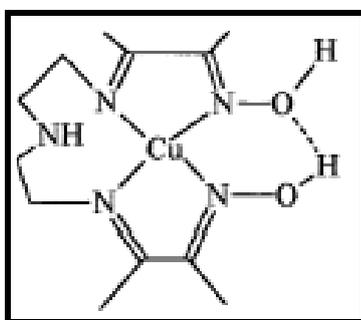
Generic phenolic oxime structure

قام Korpi et al., باستخدام المتراكب $[Cu(\text{pyridine-2-carboxaldehyde oxime})_2]$ كعامل مساعد في عملية أكسدة الكحول (3,4-dimethoxybenzyl alcohol) إلى الدهيد باستخدام الأوكسجين الجزيئي في المحاليل المائية حيث يقوم العامل المساعد بعمل تأين لمجموعي الأوكسيم. تم إثبات ناتج التفاعل باستخدام أشعة اكس الحيودية (Korpi et al., 2005).

قام Dalman et al., باستخدام

3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-ethylamino]-ethyl-imino}-butan-2-one oxime(H₂mdo).

لتقدير النحاس Cu(II) بالطرق الطيفية في وسط قاعدي عند درجة حرارة الغرفة و ذلك بتكوين مترابك بنسبة 1: 1 , و الذي يعطي امتصاص عند 570nm و له معامل امتصاص مولاري يساوي $0.10 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. و تستخدم هذه الطريقة لتعيين كمية النحاس في العينات الطبية و البيولوجية (Dalman et al., 2002).



H₂mdo: copper(II) complex

وفي بحث آخر قام Sanchez et al., باستخدام

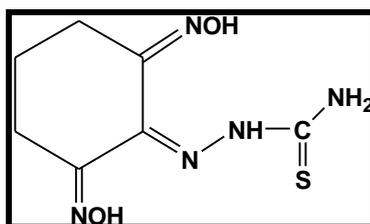
Cyclohexane-1,3-dioxime-2-thiosemicarbazone كأحد الكواشف لأيونات

Fe(II), Mn(II) وقد استخدمت الطرق الطيفية وذلك بقياس امتصاص المترابك المتكون مع

Fe(II) عند 570 nm حيث يعطي $\epsilon = 1.55 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ في DMF

ويتبع قانون Beer's حتى $0.03\text{--}0.1 \mu\text{g ml}^{-1}$ ومع Mn(II) يعطي

$\epsilon = 6.3 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ عند 650 nm لتركيز $0.02\text{--}0.05 \mu\text{g ml}^{-1}$.

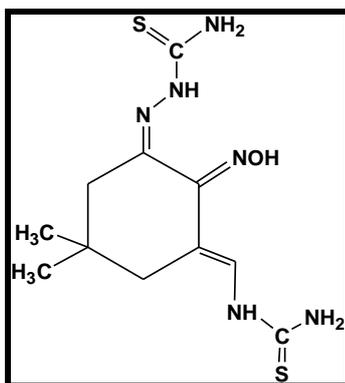


Cyclohexane-1,3-dioxime-2-thiosemicarbazone

وأیضا تم تقدير كل من Fe(II) , Cr(VI) باستخدام الكاشف

5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione-2-oxime-1,3(bis-thiosemicarbazone).

وتطبق هذه الطريقة لتعيين كل من الأيونين في السيراميك. (Sanchez, et al., 1988).

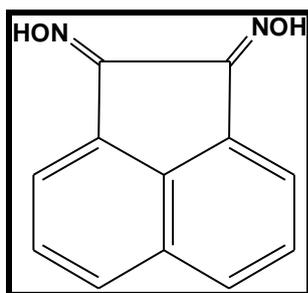


5,5-dimethyl cyclohexane-1,2,3-trione 2-oxime-1,3-bis(thiosemicarbazone)

وقد عين أيون Pd(II) باستخدام التحليل الوزني وذلك بترسيبه بواسطة

Acenaphthenequinone dioxime وقد تم تعيين تركيب المتراكب الناتج باستخدام

التحليل العنصري والحراري وأطياف UV-vis, IR (We, Chang, and Yeh, 1983).



Acenaphthenequinone dioxime

يستخدم الأوكسيم 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone

ككاشف لتعيين كل من Ni(II), Cu(II), وذلك باستخدام الطرق الطيفية حيث يعطي هذا

الأوكسيم مع هذه الايونات متراكبات ملونة (Reddy, Prasad and Reddy, 2003).

قام Sousa and Korn باستخدام الطرق الطيفية مع Ni-DMG لتعيين ايونات

Co²⁺, Fe²⁺ and Cu²⁺ (Sousa and Korn, 2001).

وفي دراسة أخرى تم تحضير الأوكسيمات

2-hydroxy-1-acetonaphthone oxime (2-HANO)

1-hydroxy-2-acetonaphthone oxime (1-HANO)

التي استخدمت في تعيين Cu(II), Pd(II), Ni(II) and Mn(II) حيث يعطي الأوكسيم

(2-HANO) راسب أصفر مع Pd(II) عند pH=1.5-2.5 ولون لحمي مع Cu(II) عند

pH=3-6 و أخضر مصفر مع Ni(II) عند pH=8-10 و راسب أخضر غامق مع Mn(II)

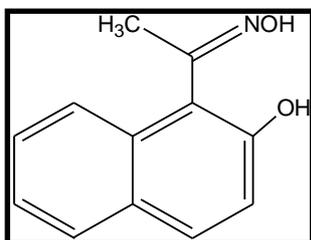
عند pH=8-10.

كما يعطي الأوكسيم (1-HANO) راسب أصفر غامق مع Pd(II) و راسب أصفر مع

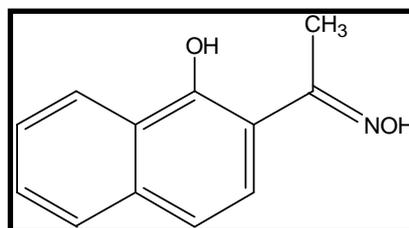
Cu(II) و أصفر مخضر مع Ni(II) و راسب أخضر غامق مع Mn(II) عند نفس الظروف.

ومن تحليل المتراكبات الناتجة وجد أن جميع المتراكبات لها التركيب $M(HANO)_2$

(Balakrishna and Raju, 1986).



2-HANO



1-HANO

3-1- الدراسات السابقة.

1-3-1- دراسات عن المتراكبات أحادية الأوكسيم.

قام Dong et al., بتحضير سلسلة من المتراكبات الكبيرة لها التركيب



وذلك بتفاعل ايونات Cu(II), Zn(II) and Cd(II) مع ليجندات bisoxime ligand

3,3'-dimethoxy-2,2'-[(ethylene)dioxybis(nitrilomethylidene)]diphenol(H₂L¹)

4,4',6,6'-tetrabromo-2,2'-[ethylenedioxybis(nitrilomethylidene)]diphenol(H₂L²)

تم فحص المتراكبات الناتجة باستخدام طيف FT-IR, الطيف الفلورسيسي و أشعة اكس أحادية البلورة X-ray single crystal, و التي أثبتت أن المتراكب (1) له شكل هرم رباعي القاعدة حيث ترتبط ذرة النحاس Cu(II) بخمس مراكز عطاء من خلال أكسجين جزيئات الماء. كما أن الجزيئات ترتبط مع بعضها برابطة هيدروجينية من خلال جزيئات الماء و أكسجين مجموعة الفينول من الجزيئات المتجاورة. كما أثبت التركيب البلوري للمتراكبين (3), (2) التناسق السداسي لكل من Zn(II), Cd(II) و اشتراك جزيئين ماء خلال التناسق و أيضا وجود رابطة هيدروجينية لا نهائية بين الماء و الايون

Infinite metal-water chain supramolecular structure.

كما درست الخواص الحرارية و الضوئية للمتراكبات (Dong et al., 2009).

تم تحضير متراكب أحادي النواة للنيكل له التركيب

[Ni{(py)C(Me)NO}₂{(py)C(Me)NOH}](1)

حيث **L = [(py)C(Me)NOH = methyl 2-pyridyl ketone oxime]**

استخدم المتراكب (1) في تحضير متراكب مخلوط من Ni^{II}/ Ln^{III}. تم دراسة خواصهم من

الدراسات المغناطيسية (Papatrifiantafyllopoulou et al., 2009).

قام Goher and Mautner بتحضير متراكبات Cu^ILX. nH₂O حيث

n=1, X=Cl, Br/ n=0, X=I, SCN

وذلك بتفاعل لأوكسيم di-2-pyridylketone oxime (DPKox) مع Cu(NO₃)₂.3H₂O في وجود ثيوسيانات

البوتاسيوم أو بروميد الصوديوم.

ومن نتائج الدراسات الفيزيائية فرض أن الليجند DPKox تكون ثنائية و ثلاثية العطاء في

حالة متراكبات ايونات I, SCN, Cl and Br , حيث تكون X قنطرة Bridging في حالة

المتراكبات ثنائية العطاء, بينما تكون X طرفية Terminal في حالة المتراكبات ثلاثية العطاء. تظهر هذه المتراكبات قمة انتقال شحنة في منطقة الطيف المرئي تقابل MLCT ولكنها غير مضيئة عند درجة حرارة الغرفة. اظهر قياس التركيب بواسطة أشعة اكس متراكب الكلوريد (1) في صورة ثنائي الجزيء (Dimeric) يكون فيه كل ذرة نحاس متناسقة مع N(1), N(2), N(3), Cl(1) لجزيء ليوجد آخر مكونة رباعي الأوجه المشوه Distorted tetrahedral وهناك رابطة هيدروجينية متكونة بين أوكسجين مجموعة الأوكسيم O(1) و جزيء ماء التبلور ورابطة أخرى بين جزيئات ماء التبلور المختلفة و ذرة الكلوريد (1). (Goher and Mautner, 1999).

تم تحضير سلسلة من متراكبات الأوكسيمات ثنائية النواة غير المتماثلة لها التركيب M_2L حيث $M=Cu(II), Ni(II)$, والتي تم تحضيرها باستخدام المتراكبات أحادية النواة ML (L=1,4-bis[2-hydroxy-3-(formyl)-5-methylbenzyl]piperazine), hydroxylamine hydrochloride, triethylamine. (Sengottuvelan, Manonmani and Kandaswamy, 2002)

وفي دراسة أخرى تم تحضير متراكبات الحديد المحتوية على قنطرة الهيدركسو hydroxo-bridge complexes والتي لها التركيب $[Fe(ligand-H)_4(OH)_2]$, وذلك بتفاعل الحديد Fe(III) مع ليجندات ثنائية العطاء NO 2-hydroxynaphthaldehydeoxime [hnoH₂], 2-hydroxyacetphenoneoxime [haoH₂], salicyladoxime [SalH₂], 2-hydroxypropioophenoneoxime [hnoH₂].

تم فحص المتراكبات المتكونة باستخدام التحليل العنصري, العزم المغناطيسي, الطيف الالكتروني و طيف الكتلة. من نتائج الدراسة اقترح التركيب ذو الغزل المرتفع High spin للحديد Fe(III) (Chandra, Sangeetika, Sharma, 2003).

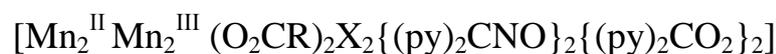
قام Zhao et al., بتحضير متراكبات Ni(II) أحادية النواة من ليجندات رباعية العطاء تحتوي على مجموعة أوكسيم و لها التركيب $[Ni(HL)]ClO_4(1)$, حيث

$H_2L=N,N'$ -bis(acetophenoneoxime)-1,5-diazacyclooctane.

تم فحص المتراكبات المتكونة باستخدام التحليل العنصري, و طيف الأشعة تحت الحمراء IR و فوق البنفسجية و المرئية UV-vis, و أشعة اكس الحيودية. وقد أثبتت أشعة اكس للمتراب (1) أن ذرة Ni(II) ترتبط بأربع ذرات نيتروجين NiN_4 مكونة شكل مربع مستوي مشوه Distorted squar planar بينما تأخذ حلقة

1,5-diazacyclooctane شكل مركب boat-boat. ترتبط مجموعة الأوكسيم في المتراب (1) عن طريق ذرة النيتروجين مع أيون Ni(II) حيث تتكون رابطة هيدروجينية ثنائية الأبعاد (Zhao., et al., 2004).

تم تحضير متراكبات جديدة ثنائية النواة لايونين مختلفين في عدد التأكسد لها التركيب:



(R= Me , ph; X= Cl, Br; $(py)_2CO_2^{2-}$ = the gem-diolate(-2) form of

di-2-pyridyl ketone.

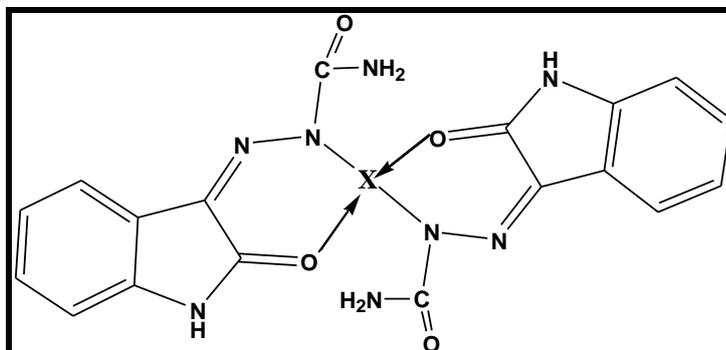
تم فحص المتراكبات المتكونة بواسطة أشعة اكس أحادية البلورة Single crystal X-ray. كما أثبتت دراسة الخواص المغناطيسية وجود التبادل الانتيفيرومغناطيسي في المتراكبات المتكونة (Milios, et al., 2003).

وقد قام Zentkova et al. بقياس العزم المغناطيسي عند درجات حرارة مختلفة لمتراكبات

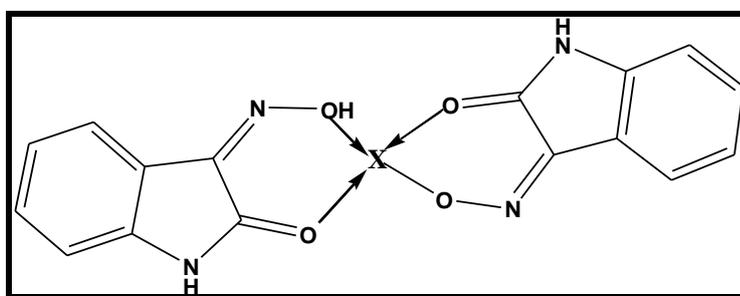
3-semicarbazone isatine (SKI)

مع Co(II), Fe(III), Ni(II)

3-oxime isatine (OXI)



SKI



OXI

وقد وجد أن جميع المترابكات تكون فيرومغناطيسية في المدى من (62.9K—11.1). و من

نتائج التحليل العنصري وجد أن المترابكات الناتجة لها التركيب Ni(OXI)_2 , Co(OXI)_2 ,

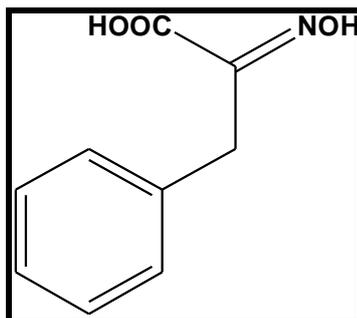
Fe(OXI)_3 (Zentkova, Kovac and Zentko, 1994).

قام Sliva and Lampeka بتحضير مترابكات لها التركيب M(HL)L حيث

$\text{M}=(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn})$ مع الأوكسيمات

2-oximino-3-phenyl propionic acid

2-oximino propionic acid



2-oximino-3-phenylpropionic acid

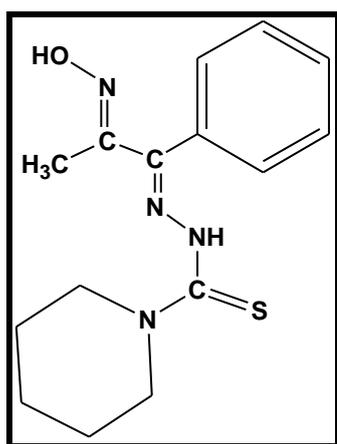
وقد تم دراسة تركيبها باستخدام أطياف IR, ESR , وقياسات التوصيل الكهربائي والقابلية المغناطيسية ومن الدراسة استنتج أن هذه المتراكبات موصلات أيونية قوية على غير ما عرفت به متراكبات العناصر الانتقالية وأن الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيء منعت خروج الهيدروجين من مجموعة الأوكسيم (Sliva and Lampeka 1991).

وفي دراسة أخرى تم تحضير ودراسة التركيب البلوري للمتراكبات مع الأوكسيمات

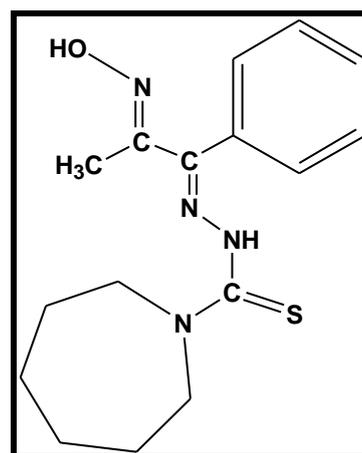
1-phenyl-1,2-propanedione-1-thiosemicarbazone-2-oximes (HPOpip).

1-phenyl-1-(3-hexamethyleneiminylthiosemicarbazone)-2-oxime

propane (HPOhexim).



HPOpip



HPOhexim

أثبتت دراسة التركيب البلوري لليجنند (HPOpip) أن مجموعة الأوكسيم و مجموعة الثيوسيمي
كاربازون توجدان في الوضع ترانس بالنسبة للرابطة (Carbon-Carbon).

وبالنسبة لمتراكب النيكل $[Ni(pohehexim)_2]$ الذي له عدد تناسق 6 فقد وجد أن الليجنند تكون
أحادية الشحنة ثلاثية العطاء, ويكون الترابط عن طريق ذرة النيتروجين في كل من N-OH
(Oximic Nitrogen) و (Imine-Nitrogen) N-H و ذرة الكبريت في مجموعته
(Thiosemicarbazone)NH-C=S أو مجموعة (Thiolato-C-SH). وقد وجد أن
طول الرابطة لمتراكب النيكل أقصر من المتوقع للمترابكات سداسية التناسق مع
الليجنندات ثلاثية العطاء أحادية الشحنة.

ومن الدراسة وجد أن مجموعة الثيوسيمي كاربازون لا تشترك في رابطة
هيدروجينية كما هو معروف لهذه المجموعة و ذلك لاختلاف اتجاه
وضعهما (Bermejo, et al., 2001)

وكذلك قام Lampeka and Siliva بتحضير وفصل مترابكات الأيونات

Mn(II), Ca(II), Ni(II), Zn(II) مع الأوكسيمات

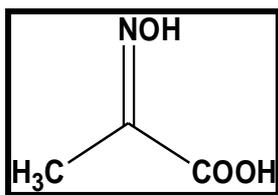
2-oximinopropionic

2-oximino-3-phenyl-propionic

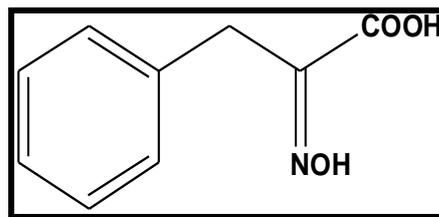
2-oximino-3-phenyl-propionic acid

في وجود أوساط قاعدية مثل الأمونيا أو البيريدين أو البيرازول. وقد تم تحديد تركيبهما
باستخدام أطياف ESR,IR و قياس القابلية المغناطيسية. ومن الدراسة استنتج أن هناك نوعان
من المترابكات نوع يحتوي على رابطة هيدروجينية جسرية و النوع الآخر لا تتكون فيها هذه

القنطرة (Lampeka and Siliva 1993).



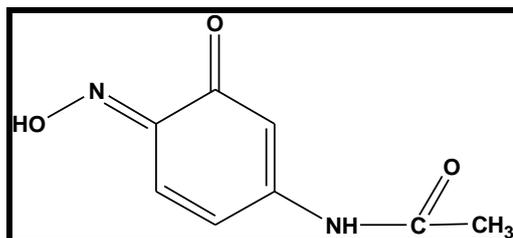
2-oximino propionic acid



2-oximino-3-phenyl-propionic acid

تم تحضير ودراسة تركيب مترابطات Cu(II), Ni(II), Mn(III), Co(III) المشتقة من

5-acetyl-amino-1,2-benzoquinon oxime (5-Acqo)



5-Acqo

وقد حصل على مترابطات لها التركيب



و ذلك بتفاعل الليجند مع كلويدات الأيونات. بينما تكون المترابط $\text{NaCo}(5\text{-Acqo})_2$ و ذلك

بتفاعل النيترة للمركب 3-acetyl-amino phenols في وجود ملح العنصر.

أشارت الدراسات المغناطيسية أن جميع المترابطات لها عزم مغناطيسي أقل من المتوقع بالتالي

تكون أحادية الجزيء (Monomeric) ماعدا مترابط Ni(II) الذي أظهر مغناطيسية مختلفة

نتيجة لتجمع الجزيئات, بينما أظهر Co(III) خواص ديامغناطيسية, ومترابط Mn(III)

أظهر تركيب ذو غزل منخفض إشارة إلى المجال القوي لليجند. أثبت دراسة طيف IR لجميع

المترابطات اشتراك مجموعة CO في التركيب. بينما أظهر طيف UV امتصاص قوي يتصل

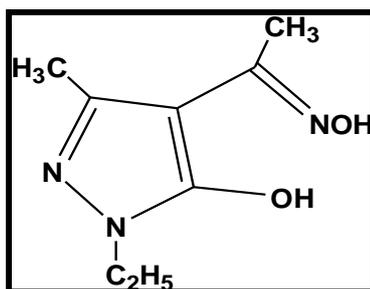
بالطيف المرئي حيث أظهر انتقال d-d في كل من مترابط Mn(III),

(Hengameh, 1991).Ni(II)

قام Patel and shah بفصل مترابطات ايونات

V(IV), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)

مع 4-formyl oxime-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one في الحالة الصلبة. تم فحص المتراكبات الناتجة باستخدام التحليل العنصري , الدراسات الطيفية , العزم المغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة و كذلك قياس التوصيل الكهربائي. و وجد أن جميع المتراكبات لها شكل ثماني الأوجه ماعدا V(IV) الذي له شكل هرم رباعي القاعدة.



4-formyl oxime-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one

من دراسة طيف IR لليجند اتضح ظهور قمة عريضة عند 3150cm^{-1} تعزى إلى مجموعة νOH للأوكسامين، والانخفاض الملاحظ في التردد يعزى إلى وجود رابطة هيدروجينية داخلية أو خارجية، وجميع المتراكبات تحتوي على جزيء أو عدة جزيئات من الماء حيث تظهر قمة عريضة في المدى من 3200–3400 التي تعزى لمجموعة νOH للماء أو للأوكسامينو . بينما N–O لليجند لا تتغير في المتراكبات وهذا يشير إلى عدم اشتراك بروتون الأوكسامينو ، بالتالي تتفكك Pyrazol-OH عند رابطة التناسق. كذلك تظهر المتراكبات قمة عند 1632cm^{-1} التي تعزى إلى تردد مجموعة $\nu\text{C}=\text{N}(\text{Cyclic})$ مما يشير إلى عدم اشتراكها في التناسق. و وجد أن تردد $\nu\text{C}=\text{N}(\text{Oxime})$ في اليجند اقل بـ $(\Delta\nu=50\text{ cm}^{-1})$ في المتراكب وهذا يعزى إلى اشتراك ذرة النيتروجين للأوكسامينو، بينما القمة الضعيفة عند 1180cm^{-1} في اليجند تعزى إلى مجموعة $\nu\text{C}-\text{O}$ والتي لا يحدث لها تغير في المتراكبات . أثبتت الدراسات المغناطيسية والطيفية تكوين الشكل ثماني الأوجه لكل من الايونات (Patel and Shah, 1985)Cu(II), Co(II), Cr(III)

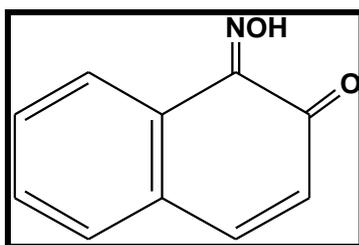
تم تحضير متراكبات Rh(III), Ir(III) بتفاعلها مع

1,2-naphthoquinon-1-oxime(1).

1,2-naphthoquinon-2-oxime(2).

أعطى Rh(III) مع (1) المتراكب $Rh(1-nqo)_3$, بينما أعطى مع (2) المتراكب

$Rh(2-nqo)_3$ في صورة مخلوط من الأيسومرات .



$Rh(2-nqo)_3$

أما التفاعل مع Ir(III) فقد أعطى مخلوط معقد جداً يحتوي على بعض الجزيئات العضوية.

وقد استخدم الليجند (1) في فصل عنصر Rh من Ir حيث أعطى أعلى نسبة فصل وتم استخدام

الطريقة في فصل Ir, Rh, بطريقة كهربية في شركة Europe . كما تم استخدام متراكب

Catechols-3- في عملية أكسدة 1,2-naphthoquinone-1-oxime مع Fe(II), Cu(II)

سulfuric acid بمعزل عن الهواء ليعطي انهيدريد Muconic acids ومنتجات أخرى مثل

Bezoquinone (Yusuf, 1991).

قام Patrick بتحضير متراكبات للأيونات الفلزية ذات أعداد الأكسدة (II)(IV) مع الليجنادات

سداسية العطاء:

3,14-dimethyl-4,7,10,13-tetraazahexadeca-3,13-diene-2,15-dione dioxime

تم فحص المتراكبات الناتجة باستخدام طيف UV-vis (Patrick, 1987) .

وفي بحث آخر تم تحضير عدد من المتراكبات لأيونات العناصر الانتقالية مع بعض

الأوكسيمات التي لها التركيب HONC(CN)-R حيث:

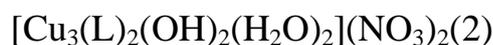
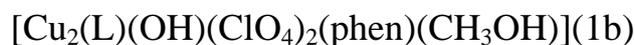
R= (1)2-thiazolinyly; (2)2-pyridyl; 3(3)-quiniolyl

وجرى دراسة تركيبها باستخدام أطياف IR, NMR, X-ray ومن الدراسة ثبت وجود nitroso-oxime tautomerism الناتج من المركب (3), والمركب الناتج منه هو trans-anticonfiguration و المركب (2) فيه cis-anticonfiguration بخلاف المركب (1) حيث كان في صورة Imine-amine. و من الدراسة اتضح إمكانية استخدام الأوكسيمات السابقة ككواشف لأيون Fe(II) حيث يكون معها ألوان داكنة.

(Gerasimchuk and Skopenko 1992).

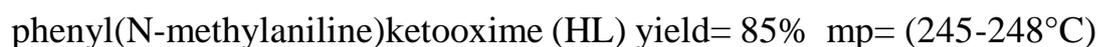
قام Akagi et al. بتحضير ودراسة خواص مترابكات Cu(II) ثنائية و ثلاثية النواة مع (HL=2-[2-(α -pyridyl)ethylimino-3-butanone oxime and phen-1,10-phenanthroline)

والتي لها التركيب:



حيث يكون احد أوكسيماتو المترابكين (1a),(1b) قنطرة مع مجموعة هيدروكسو أيوني Cu(II) في الكاتيون الخطي ثلاثي النواة $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ الموجود في المترابك(2) حيث ترتبط مجموعة أوكسيماتو بمجموعة هيدروكسو عن طريق تكوين قنطرة لربط ايون النحاس المركزي والحر (Akagi et al., 2004).

وفي دراسة أخرى تم تحضير الأوكسيم الجديد



أظهرت النتائج أن هذا الأوكسيم في الوسط القاعدي pH= 9–11 أو في المحلول المائي يكون

مترابك ثابت لأيون Cu(II) له التركيب (CuL_2) عند جهد اختزال

تم التعرف على مترالكب Cu(II) المتكون في المحلول بقياس

الطيف الإلكتروني حيث أعطى قمة امتصاص عند $\lambda_{\max}=610 \text{ nm}$.

(Velarde, Siles and Namor, 2005)

قام Raptopoulou et al. بتحضير مترالكبين متعادلين لايون الحديد Fe(III) ثلاثي النواة

يحتويان على قنطرة من الأوكسجين لهما التركيب:



حيث ترتبط كل ذرة أوكسجين بثلاث ذرات حديد مكونة $[\text{Fe}(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ ذو الشكل المربع

المستوي (Raptopoulou et al., 2005).

تم تحضير مترالكبات ثنائية النواة لأيون Cu(II) لها التركيب:



و التي بتفاعلها مع $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ أعطت المترالكب $[\text{Cu}(\text{Thyclops})]\text{ClO}_4$. تم فحص

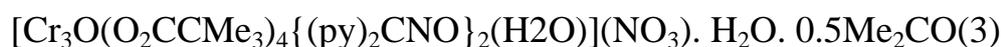
المترالكبات المتكونة بواسطة أشعة إكس أحادية البلورة والخواص المغناطيسية عند درجات

حرارة مختلفة و القياسات الكهروكيميائية. ومن نتائج هذه الدراسة وجد أن الشكل الفراغي

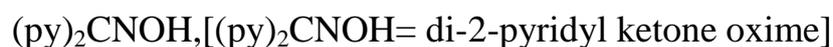
للمترالكبات الناتجة هو هرم رباعي القاعدة المشوه والذي يتميز بوجود تأثير فيرومغناطيسي

(Prushan et al., 2005).

قام Pringouri et al. بتحضير المترالكبات



وذلك بتفاعل $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{O}_2\text{CCMe}_3)$ مع بيريدائل كيتو أوكسيم



تم فحص هذه المتراكبات بواسطة أشعة اكس أحادية البلورة Single-crystal X-ray. أثبتت الدراسة أن الانيون $(py)_2CNO^-$ تعمل كليجند ثنائية العطاء N, N أو ثلاثية العطاء N, N, O من خلال نيتروجين 2-بيريدائل و نيتروجين مجموعة الأوكسيم أو أكسجينها في المتراكب. يتكون المتراكبان (2, 3) من مثلث من أيونات الكروم(III) ترتبط مع بعضها بثلاث روابط جسرية أكسجينية triply bridging oxo. كما أثبتت دراسة الخواص المغناطيسية أن المركب (2) له خواص أنتيفيرومغناطيسية. (Pringouri et al., 2007).

تم تحضير المتراكب $2py(1)$ $[Mn_3^{III}O(OAc)(Me-sao)_3(py)_4]$ و ذلك بتفاعل $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ مع $Me-saoH_2$ في البيريدين. يحتوي المتراكب (1) على مثلث من أيونات Mn^{III} ترتبط مع بعضها بثلاث روابط جسرية أحدهما من مجموعة الاسيتات والأخرى من مجموعتي الأوكسيماتو. أدت أكسدة المتراكب (1) في وجود $(NH_4)_2[Ce^{IV}(NO_3)_6]$ إلى تكوين المتراكب (2)



الذي يتكون من مثلثان triangles من $\{Mn_2^{IV} Ce^{III} O\}$ يرتبطان مع بعضهما بزوجين من الروابط الجسرية من مجموعة الأوكسيماتو. كما أثبتت دراسة الخواص المغناطيسية أن كلا المتراكبين لهما خواص أنتيفيرومغناطيسية (Milios, et al., 2007).

قام Nanda and Ray بتحضير متراكب النحاس Cu(II) ثنائي النواة الذي يحتوي على قنطرة الأوكسيم وله التركيب: $[Cu_2(\mu-Hdmg)_2(Hdmg)]ClO_4 \cdot H_2O$, من تفاعل $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ مع $dimethylglyoxime (H_2dmg)$ في وجود triethylamine. تم فحص المتراكب الناتج بواسطة أشعة اكس أحادية البلورة، والتي أثبتت أن المتراكب يتكون من كاتيون ثنائي النواة $[Cu_2(\mu-Hdmg)_2(Hdmg)]$ وأنيون ClO_4^- . يكون الشكل الفراغي حول كل ذرة نحاس مربع مستوي مع ترتيب الكتاب المفتوح.

(Nanda and Ray, 2005).

1-2- دراسات عن المتراكبات ثنائية الأوكسيم.

تم تحضير متراكبات بعض العناصر الانتقالية مع مشتق من مشتقات الداى أسيتيل داى أوكسيم. وجد أن هذه المتراكبات ثابتة ولا تذوب في المذيبات العضوية المعروفة و لكن كانت تامة الذوبان في الداى ميثيل فورماميد و الداى ميثيل سلفوكسيد. تم التعرف على تراكيب المتراكبات المفصولة من خلال التحاليل المختلفة منها التحليل العنصري , التحاليل الطيفية المختلفة والمتاحة منها طيف الأشعة تحت الحمراء , طيف الرنين النووي المغناطيسي, وطيف الضوء المرئي بالإضافة إلى قياس المغناطيسية. أكدت الدراسات ارتباط الليجند بأشكال مختلفة وهذا متوقع لليجند يحتوي على العديد من مراكز الارتباط النشطة تجاه العناصر الإنتقالية. كون ثماني الأوجه مع UO_2^{+2} , $Fe(III)$ و $Ru(III)$ ثم مربع مستوي مع $Cu(II)$ و $Ni(II)$ وأعطى مع الفنديل مربع أحادي الهرم.

(Abu-Melha and Ibrahim, 2007).

قام Ozer, et al., بتحضير متراكبات أيونات $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Co(II)$ and $UO_2(II)$ مع vic-dioxime, S,S-bis-[4-methylcoumarinyl]-dithioglyoxime (LH_2).

و بدراسة الخواص الفلورسينية لليجند و المتراكبات اتضح حدوث إزاحة في طيف الليجندات عند طيف المتراكب مما يشير إلى إمكانية استخدام هذه الليجندات كدليل لتعيين المعادن. و يتأثر الطيف الفلورسيني للمتراكبات بصورة شديدة الحساسية بكل من قطبية المذيب

polarity وقدرته على التآين protic character. حيث تتكون المتراكبات الأحادية و الثنائية النواة بنسبة 2 : 1 and 1 : 1 M: L . تم فحص المتراكبات الناتجة باستخدام التحليل العنصري, وأطياف كل من $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-vis و طيف الكتلة. كما درس السلوك الكهروكيميائي للأيونات في المتراكبات (Ozer, et al., 2008).

قام Sheung بتحضير متراكبات $\beta\text{-HCQD}$ dioxime H_2CQD Camphorquinone التي تتناسق من خلال ذرتي النيتروجين للأوكسيم لتكون مترابك مربع مستوي من



بينما α, γ لليجنـد HCDQ يحدث لها تناسق مع ذرة النيتروجين و الأكسجين لتعطي المركبات $\text{Ni}(\alpha\text{-HCQD})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\gamma\text{-HCQD})_2$, $\text{Ni}(\gamma\text{-HCQD})_2$ التي لها الشكل المربع المستوي, والليجنـد المتعادل $(\beta\text{-H}_2\text{CQD})_2$ يكون متراكبات

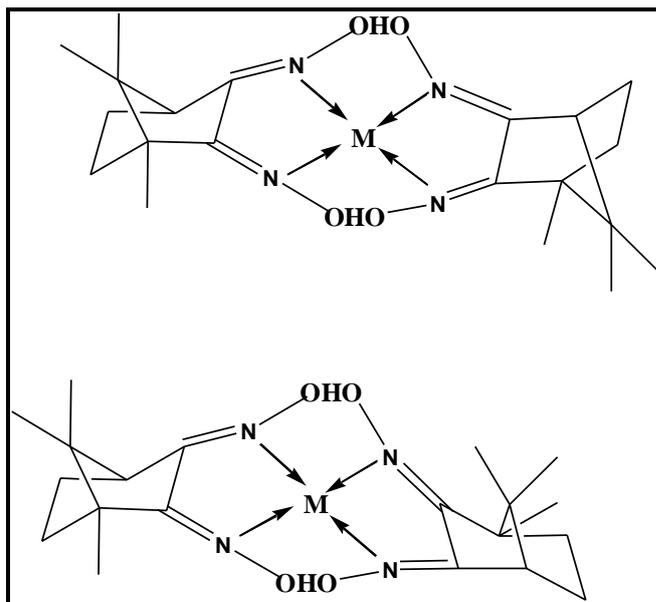


حيث يكون التناسق من خلال ذرتي النيتروجين مكونة مربع مستوي, ومن الدراسات الطيفية ثبت أن $(\text{H}_2\text{CQD}) \alpha, \beta, \gamma$ هي ليجندات أحادية العطاء تشترك فقط عن طريق ذرة النيتروجين كما في المتراكبات



وأخيرا فإن المتراكبين الغير عاديين يفترض أن يكون لهما التركيب





Ni(γ -HCQD)₂(γ -H₂CQD)₂ and / or [Pt(γ -HCQD)(γ -H₂CQD)Cl]

متراكبات Ni(II), Pt(II) مع γ -H₂CQD

و قد تم إثبات تركيبهما بالدراسات الطيفية. ومن دراسة طيف IR للمترابك Cu(β - dioxime

HCQD). $\frac{1}{2}$ H₂O وجد أنه يعطي تردد عند 1610 cm⁻¹ و 1660 cm⁻¹ يعزى إلى

vC=N. وهذا يشير إلى أن الليجندات [HCQD] تتناسق عن طريق ذرتي N مع Cu(II)

مكونة الشكل المربع المستوي الذي تم تأكيده بواسطة تحليل ESR.

(Sheung, and Angelici, 1980).

قام Louis بتحضير أربعة مترابكات ثنائية الأوكسيم

Bis(alpha dioximato nickel(II) complexes) وذلك بتفاعل

مع monomeric bis(alpha) dioximato

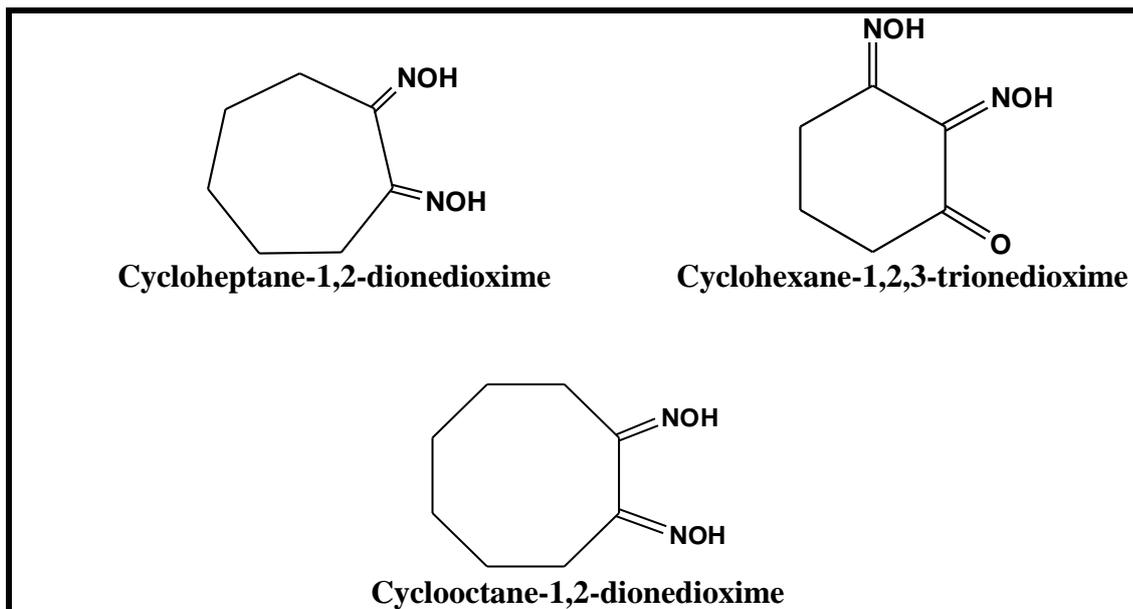
1,4-phenylenebis (difluoroborane) or 1,4-butanediylbis (difluoroborane)

وتم فصلها و فحصها باستخدام أطياف ¹H-NMR , ¹³C-NMR , ¹⁹F-NMR , IR

وتستخدم الأوكسيمات في الكيمياء التحليلية على نطاق واسع , وتفصل مترابكات الأوكسيمات

وتدرس خواصها التطبيقية في الكيمياء التحليلية (Louis, 1982).

ومن أمثلتهم:

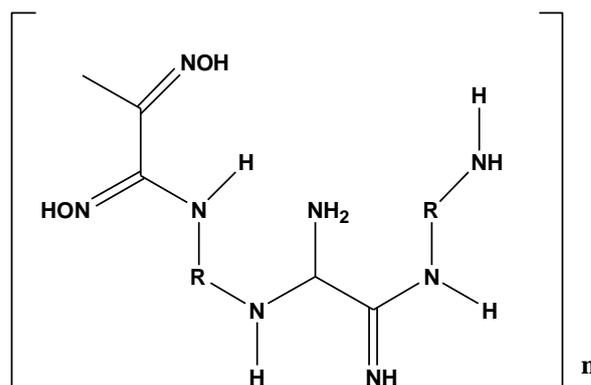


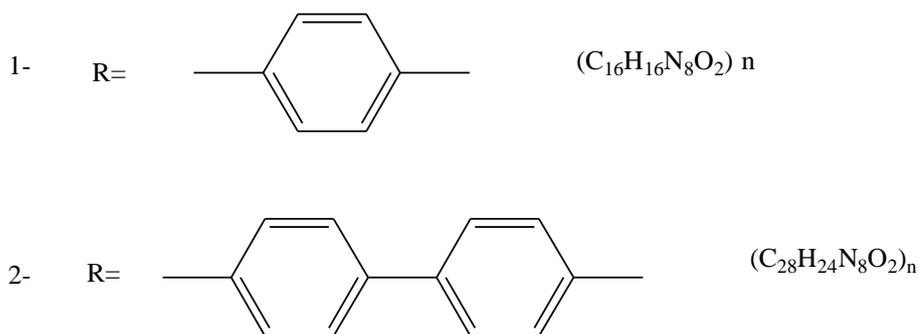
وقام Deshmukh and Kharat بتحضير polymeric bis(oxamidine)diaminoglyoxime

وذلك بتفاعل anti-dichloroglyoxime مع كل من

Sym-bis(p-amino phenyl) oxamidine, and Sym-bis-4-(4-aminobiphenyl)

و كذلك متراباتهم مع Cu(II), Ni(II), Co(II).





وجميع المتراكبات الناتجة لا تذوب في المذيبات العادية, وقد تم إثبات تركيبها بالتحليل العنصري و طيف الأشعة تحت الحمراء IR و الدراسات المغناطيسية. ومن طيف الرنين النووي المغناطيسي تم إثبات تركيب الـ vic-dioxime بوجود إزاحة أحادية مقابلة لبروتون مجموعة N-OH عند منطقة المجال المنخفض ($\delta=10.44$, $\delta=10.40$ ppm) بالإضافة إلى هذه الملاحظة فإن اللون المحمر للمتراكب Ni(II) تشير إلى أن vic-dioxime موجود في صورة anti-form ومن دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لليجند ظهرت قمم للمجموعة $\nu(\text{O-H})$ عند 3170 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} و لمجموعات C=N $960-955 \text{ cm}^{-1}$, 1670 cm^{-1} , عند N-O , C=N oximes, oxamidines $1640-1630 \text{ cm}^{-1}$ على التوالي.

وقد ثبت من الدراسة أن المتراكبات الناتجة لها التركيب ML_2 وفي حالة Co(II) , Ni(II) , Cu(II) يتكون دائما مركب أحادي النواة حتى عند إضافة زيادة من الأيون. وأن التركيب العادي للمتراكب anti-dioxime complex يعتمد على وجود قنطرتين من H-O...H وذلك بظهور ترددات شد $\nu(\text{stretching})$ و تشوه $\delta(\text{deformation})$ المنخفضة لهذه القنطرة. ومن دراسة الخواص المغناطيسية اتضح أن متركبات النيكل لها شكل مربع مستوي وتكون دايمغناطيسية. أما متراكبات النحاس و الكوبلت كانت القيم أقل من المتوقع نتيجة لوجودها في الحالة المتبلرة.

(Deshmukh and Kharat , 1975).

قام Llanguri et al., بتحضير سلسلة من مترابطات سيس $^{2+}$ cis-[Ru(bpy)₂(oxime)]²⁺

حيث

bpy=2,2-bipyridine and oxime=cyclohexanedione

dioxime(cyclodioxH₂), diphenylglyoxime (dpgH₂),

difurilglyoxime (dfgH₂), and 2-acetylpyridine oxime (acetoxH).

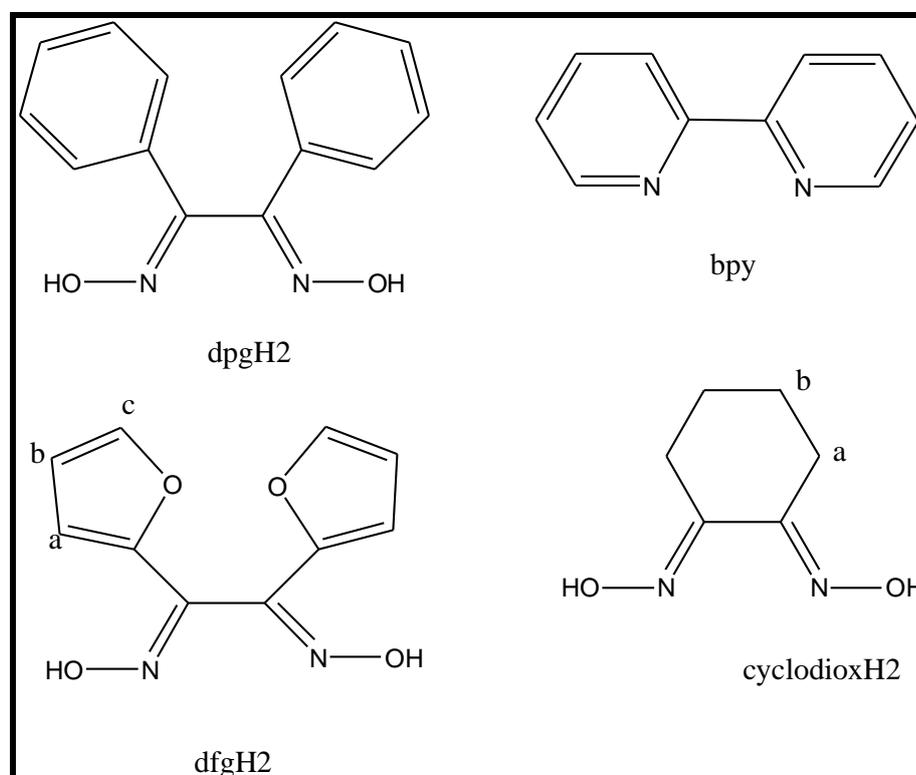
تم فحص هذه المترابطات بواسطة طيف ¹H-NMR, ¹³C-NMR والتي أشارت إلى

وجود المترابطات في الشكل سيس cis-configured.

يعتمد الطيف الإلكتروني لمترابطات vicinal dioxime complexes على درجة

الحرارة و pH و كذلك انتقال الإلكترون في عمليات الأكسدة و الإختزال

وذلك من قياسات الفالتاميتري الدائري (Llanguri et al.,2001).



أهداف البحث.

- تحضير الأوكسيمات الجديدة المشتقة من البنزوبييران و البيريدين و البيرول و دراسة خواصها الفيزيوكيميائية وتأثيرها البيولوجي.
- تحضير متراكبات الأوكسيمات المحضرة مع بعض ايونات العناصر الانتقالية ودراسة خواصها الفيزيوكيميائية والكيميائية لفرض التركيب المناسب لها وكيفية الترابط في الجزيء.
- حساب ثابت التكوين لبعض المتراكبات المتكونة في المحاليل المائية و ذلك لما له من أهمية كبيرة في سهولة فصل أيونات العناصر الانتقالية باستخدام معايير قياس الرقم الهيدروجيني pH-metric.
- اختبار التأثير البيولوجي و البيوكيميائي للأوكسيمات وبعض متراكباتها على الفطريات الممرضة ومصل الجرذان.