

تحضير وتشخيص طيفي لمعقدات ايونات الكوبلت (II) و النيكل (II) و النحاس (II) مع الليكاند الجديدة المشتقة من [(٤-امينو)انتيبايرين]

أ.م.د.حسن ثامر غانم م.م.ابتهال كاظم كريم م.م. رجاء عبد الامير غافل
قسم الكيمياء/كلية التربية للبنات/جامعة الكوفة

Abstract

The research includes preparation of the new Schiff Base ligand(PhNBz-P)derived from condensation reaction of (4- Amino Antipyrine)with p-nitrobenzaldehyde .Three chelate complexes have also been prepared by reacting this ligand with the metal ions Co(II),Ni(II),Cu(II). The preparation has been conducted after fixing the optimum conditions of concentration.U.V- visible spectra of the complex solutions of the above metal ions have been studied for a range of concentration which obey lampert-Beers rule .The structures of complexes are deduced according to mole ratio method .The ratios of metal: ligand obtained are (1:1) for all complexes.The stability of complexes in solution were also studied.(UV-Vis) absorption spectra of ethanolic solution of complexes showed bathchromic shift.The infrared spectra of the chelating complexes have been studied We can conclude that the proposed geometrical structures of the complexes of Co(II), Ni(II)and Cu(II) ions are tetrahedral .

الخلاصة

تضمن البحث تحضير الليكاند الجديدة من قواعد شف(PhNBz-P) من تفاعل تكثيف(٤-امينو انتيبايرين) مع بارا-نايتروبنزالديهايد كما تم تحضير معقدات هذه الليكاند مع ايونات الكوبلت(II) و النيكل (II) و النحاس (II) ، وقد تم التحضير بعد تثبيت الظروف الفضلى من خلال ايجاد التركيز الامثل وكذلك من خلال دراسة اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل مزج هذه الايونات مع محاليل الليكاند ولمدى واسع من التراكيز الخاضعة لقانون لامبرت – بير .وقد تم التعرف على التراكيب المحضرة للمعقدات عن طريق ايجاد النسبة المولية لعلاقة (الفلز : الليكاند) ، وبينت الدراسة انها (1 : 1) لكل المعقدات المحضرة .فضلاً عن التعرف على مدى استقرارية هذه المعقدات المحضرة . شخصت المعقدات الصلبة المحضرة بالوسائل التحليلية والطيفية المتاحة فقد تم تشخيصها بواسطة اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ، كما تم دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمعقدات . ، وبالاعتماد على النتائج المستحصلة استطعنا الاستنتاج بان المعقدات الكيليتية اتخذت الشكل الهندسي الرباعي السطوح لمعقدات ايونات الكوبلت(II) و النيكل (II) و النحاس(II) .

المقدمة

تحضر قواعد شف عن طريق تكاثف الامين الاروماتي مع الالديهايد او الكيتون في ظروف خاصة واول من حضر هذه المركبات هو العالم شف (Schiff) ⁽¹⁾ اذ تعد قواعد شف نوع من انواع المركبات العضوية التي استخدمت كليكندات في تحضير العدد الكبير من المعقدات لايونات العناصر الانتقالية ^(2, 3) ويعزى السبب في ذلك لفعالية مجموعة الازوميثين فضلاً عن تنوع المجاميع المرتبطة وبشكل كبير مع مجموعة الازوميثين والتي قد تدخل في تناسق مع هذه الايونات ⁽⁴⁾ وتكون قواعد شف المحضرة من الالديهايد الاروماتي والامين الاروماتي الاكثر استقرارية بين قواعد شيف ، ويعزى ذلك الى زيادة الاستقرارية بالرنين ⁽⁵⁾ ، وتعتمد استقرارية هذا النوع من المركبات على نوع الامين ونوع الالديهايد او الكيتون المستخدم في التفاعل اما استقرارية معقداتها فتعتمد على عدة عوامل منها نوع التناسق فكلما زاد عدد التناسق زادت استقرارية المعقد ⁽⁶⁾ وتعد قواعد شف رباعية المخلب الحاوية على مجموعة الذرات المانحة من نوع (N,N,N,N) اكثر الانواع

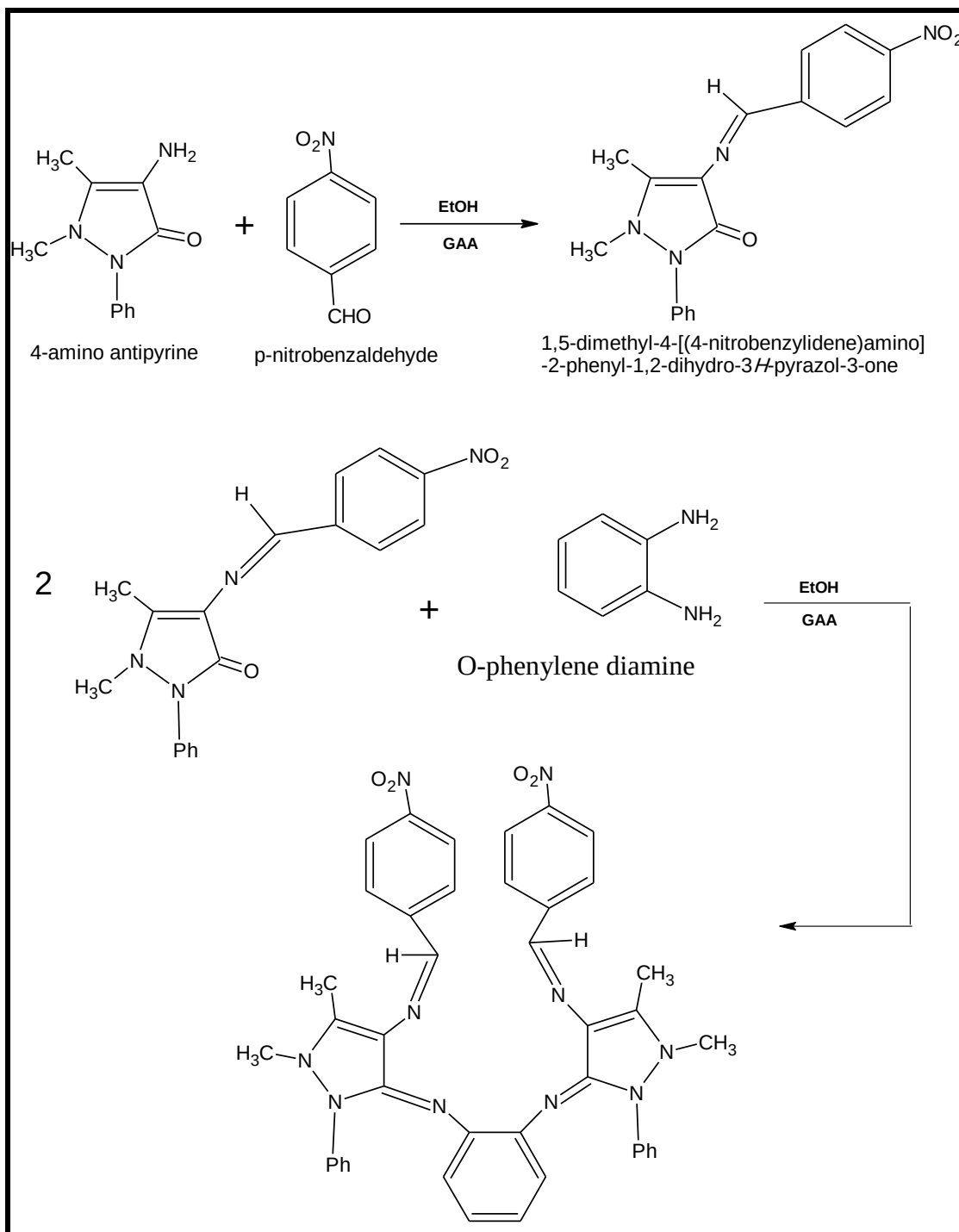
الشائعة استعمالا في تحضير المعقدات . إذ ان ارتباط الايون الفلزي من المواقع الاربعة المتاحة للتناسق لتكوين حلقات كليتيية خماسية وسداسية الاضلاع مندغمة مع بعضها يعطي استقرارية عالية للمعقد الناتج⁽⁷⁾. تبرز أهمية قواعد شيف كليكاندات في العديد من المجالات من خلال استعمالها في المجالات التطبيقية كالزراعة حيث استعملت كمبيدات للحشرات⁽⁸⁾ والصناعة كمعجلات لتقسية المطاط⁽⁹⁾ كما تعتبر مواد أولية في تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة⁽¹⁰⁾ فضلا عن أهميتها البايولوجية فقد استعملت كمثبطات لنشاط البكتريا و مضادات للفطريات⁽¹¹⁾ إذ إن وجود مجموعة الازوميثين يؤثر على النشاط الإنزيمي في النظام الحيوي.

المواد والأجهزة المستعملة

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في البحث اتسمت بنقاوتها العالية ومناشئها العالمية. و تم اجراء القياسات التحليلية والفيزيائية لليكاند المحضرة ومعقداتها باستعمال الاجهزة الآتية: تم قياس اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV – Vis.) لمسح اطياف الليكاند ومعقداتها الفلزية لبناء منحنيات المعايرة باستعمال جهاز (Shimadzu – UV – 1700) UV-Visible Spectrophotometer وتم قياس امتصاص المحاليل عند الاطوال الموجية في عموم التجارب باستعمال الجهاز UV-Visible Spectrophotometer TR UV 754 , . تم قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداتها باستعمال جهاز Testscan Shimadzu FTIR 8000 series في كلية العلوم / جامعة الكوفة وتم قياس درجة الانصهار لليكاند ومعقداتها المحضرة باستعمال جهاز . Melting point "p.D-303" APEL. التحليل الدقيق للعناصر (C H N) لليكاند ومعقداتها الصلبة المحضرة بقياس باستعمال جهاز Euroverctor, EA 300 A, Italy.. في جامعة اهل البيت – المملكة الاردنية الهاشمية. كما تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات المخبلية المحضرة باستعمال جهاز. Digital conductivitymeter Alpha – 800 في كلية العلوم جامعة الكوفة. تم اجراء قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة باستعمال طريقة فرادي باستعمال جهاز Balance Magnetic susceptibility model – M.S.B. Auto في كلية العلوم /جامعة النهرين

تحضير الليكاند (1,5- di methyl-4-(4-nitro phenyl)- bis[(1,2- phenylene bis azomethien)- 3,3' - Benzylidene)amino-2-phenyl pyrazol] (PhNBz-P)

تم تحضير الليكاند(PhNBz-P) عن طريق تفاعل (0.01 مول) من (4-امينو انتيبايرين) مع (0.01 مول) من بارا نايترو بنزليدهايد في 30 مل ايثانول وبوجود قطرات من حامض الخليك الثلجي ، تم تصعيد محلول التفاعل لمدة (5ساعات) وبدرجة حرارة 70م° ، حصلنا على راسب وتم ترشيح واعادة بلورة المادة الناتجة . بعدها تم معاملة الناتج مع اورثو فنيولين ثنائي امين وذلك عن طريق معاملة (0.02 مول) من المادة الناتجة مع (0.01) من اورثوفنيولين ثنائي امين في 40 مل من الايثانول وازافة قطرتين من حامض الخليك الثلجي، ثم تم تصعيد التفاعل لمدة (7 ساعات) وتكون لدينا راسب بلونه الاصفر . تم تبريد وترشيح الراسب واعيدت البلورة له بالايثانول ، بعدها تم حساب درجة الانصهار له وكما موضح بالجدول (1)



3,3'-(1,2-phenylene bis azomethien)-bis[1,5-dimethyl-4-(4-nitrobenzylidene)amino-2-phenyl pyrazol] (PhNBz-P)

تحضير المعقدات الصلبة

حضرت المعقدات الكيليتية الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها من تركيز ونسبة موليّة حيث كانت النسبة الموليّة (1:1) إذ تم تحضير معقد الكوبلت (II) (1) بالإضافة (0.001 مول، 0.744 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى (0.001 مول، 0.273 غم) من كلوريد الكوبلت (II) المذاب في الايثانول المطلق، جرى تصعيد المزيج لمدة ساعة وترك المزيج ليبرد ف لوحظ بعدها تكون راسب ذي لون اخضر، رُشّح الراسب ثم ترك ليجف واعدت بلورته من الايثانول المطلق، بعدها تم حساب درجة الانصهار و تم تحضير معقد النيكل

بإضافة (0.001 مول، 0.744 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 مول، 0.273 غم) من كلوريد النيكل المائي (II) المذاب في الايثانول المطلق، جرى تصعيد المزيج لمدة ساعة وترك المزيج ليبرد ف لوحظ بعدها تكون راسب ذي لون اخضر ، رُشَّح الراسب ثم ترك ليُجف و اعيدت بلورته من الايثانول المطلق ، بعدها تم حساب درجة الانصهار. و تم تحضير معقد النحاس بإضافة (0.001 مول ، 0.744 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 مول ، 0.170 غم) من كلوريد النحاس (II) المذاب في الايثانول المطلق جرى تصعيد المزيج لمدة ساعة وترك المزيج ليبرد ، لوحظ بعدها تكون راسب ذي لون اخضر غامق ، رُشَّح الراسب ثم ترك ليُجف و اعيدت بلورته من الايثانول المطلق ، بعدها تم حساب درجة الانصهار له.

النتائج والمناقشة

تشخيص الليكاند ومعقداتها الفلزية:

ان الليكاند هو عبارة عن بلورات صفراء اللون في حين اظهرت معقداتها الفلزية ألوان تراوحت بين الاخضر والاخضر الغامق. وان كلا من الليكاند ومعقداتها ذائبة في معظم المذيبات العضوية ونلاحظ في الجدول (1) الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداتها الفلزية

الجدول (1) الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداتها الفلزية

درجة الانصهار C°	اللون	الصيغة الجزيئية
228	اصفر	C ₄₂ H ₃₆ N ₁₀ O ₄
205	اخضر	[Co (C ₄₂ H ₃₆ N ₁₀ O ₄)]Cl ₂
211	اخضر	[Ni (C ₄₂ H ₃₆ N ₁₀ O ₄)]Cl ₂
213	اخضر غامق	[Cu (C ₄₂ H ₃₆ N ₁₀ O ₄)]Cl ₂

تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات

تعد طريقة النسبة المولية (Mole ratio method) من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز : الليكاند) فهي الطريقة الأكثر شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات الذائبة (12) لما تتمتع به من بساطة. ويوضح الجدول (2) العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولية لمحاليل هذه المعقدات عند التركيز الافضل و (λ_{max}) اذ اظهرت النسبة المولية (1:1) لكل المعقدات المحضرة في بحثنا هذا.

الجدول (2) العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولية لمحاليل الليكاند و المعقدات الكيليتية عند التركيز الافضل و (λ_{max}) وقيم ثوابت الاستقرار لتلك المعقدات.

Ligand	Metal Ion	λ_{max}	Metal:Ligand	β	Log β
L	Co(II)	383	1:1	4.79 x 10 ³	3.68
	Ni(II)	387	1:1	9.20 x 10 ³	3.96
	Cu(II)	382	1:1	1.49 x 10 ⁴	4.17

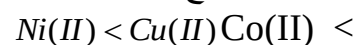
حساب ثابت الاستقرار

يمكن اللجوء الى الطرائق الطيفية في حساب ثوابت استقرار المعقدات في محاليلها ، ولاسيما اذا كانت المعقدات المعنية ملونة ⁽¹³⁾ وفي دراستنا هذه تم استغلال قيم الامتصاص المستحصلة من حسابات النسب المولية للمعقدات الكيليتية ، والتي تمت مناقشتها سلفا ، وقد حُسبت الثوابت المشار اليها وفقاً للمعادلات الاتية $\beta = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 c}$ وقد تم حساب قيم (β) التي تمثل ثابت التكوين (او ثابت الاستقرار) للمعقدات الكيليتية من

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \text{ - المعادلة التالية :}$$

اذ ان : (As) = هي قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد .
(Am) = قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من مكونة الليكاند في المحلول .

C = تركيز المعقد الذي يكافئ تركيز الملح للايون الفلزي المستعمل (التركيز الامثل لكل ايون فلزي). وقد ثبتت قيم (β) و ($\log \beta$) في الجدول (2) ، تبين النتائج المستحصلة من هذه الدراسة ان قيم β للمعقدات الكيليتية لكل من الكوبلت و النيكل والنحاس الثنائية التكافؤ تتفق مع النتائج العملية لسلسلة (أرفنج - وليامز) ⁽¹⁴⁾ إذ تتدرج ثوابت تكوين معقدات الايونات الفلزية ثنائية الشحنة الموجبة بحسب الترتيب الاتي :-



التوصيلية المولارية

تمت دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة لليكاند الجديدة بتركيز (1×10^{-3}) مولاري في مذيب (DMSO) وفي درجة حرارة المختبر ، وثبتت النتائج في الجدول (3) ، وقد بينت هذه الدراسة وجود الصفة الايونية لهذه المعقدات . وتتفق هذه النتائج مع ماورد في الادبيات ⁽⁶⁾ بشأن التوصيلية المولارية للمعقدات التي تمتلك الصفة الايونية . وبالاتماد على هذه النتائج يمكن اقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات الصلبة.

الحساسية المغناطيسية

تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكيليتية المحضرة في هذه الدراسة عند درجة (298K) والقيم المستحصل عليها مثبتة في الجدول (3) وتتفق هذه القيم مع نتائج كثير من معقدات الكوبلت (II) و النيكل (II) ومعقدات النحاس (II) التي اتخذت الشكل رباعي السطوح ⁽¹⁶⁾ .

الجدول (3) قيم التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية لمعقدات لكوبلت والنيكل والنحاس

Complex	Λ_m ($S.mol^{-1}.cm^2$)	μ_{eff}
	In DMSO	
[Co L]Cl ₂	34.91	4.91
[Ni L]Cl ₂	37.87	2.96
[Cu L]Cl ₂	33.36	1.70

التحليل الدقيق للعناصر

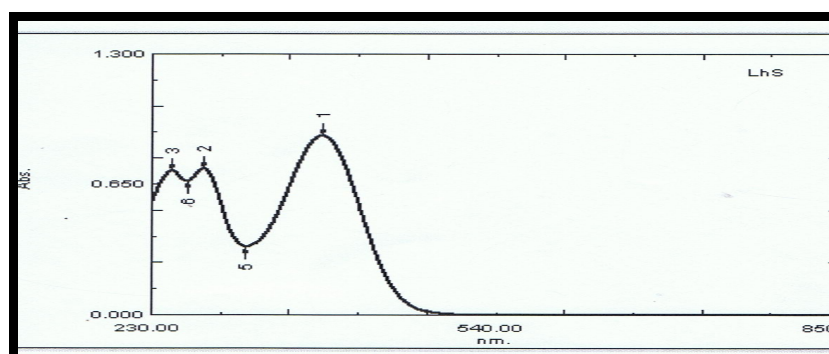
وتستعمل تقنية التحليل الدقيق للعناصر لتحخيص المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة ، وقد ادرجت نتائج التحليل المذكورة في الجدول (4) . وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً بتلك القيم المحسوبة نظرياً يتبين بشكل جلي التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (الفلز: الليكاند) وهي بعد ذلك تدعم صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الكيليتية المحضرة .

الجدول (4) نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C H N) لكل من الليكاند و معقداتها

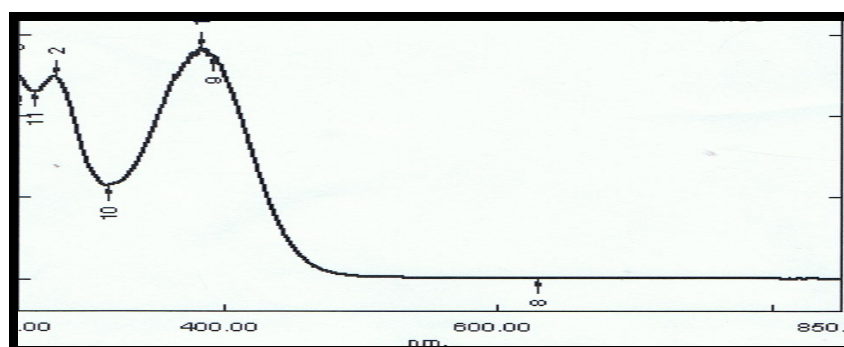
Compound	C %		H %		N %		M %	
	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي
$C_{42}H_{36}N_{10}O_4$	67.74	67.52	4.83	4.61	18.81	18.43	--	--
[Co ($C_{42}H_{36}N_{10}O_4$)]Cl ₂	57.67	57.34	4.11	4.05	16.02	15.97	6.73	6.49
[Ni ($C_{42}H_{36}N_{10}O_4$)]Cl ₂	57.69	57.35	4.12	4.01	16.02	15.90	6.70	6.61
[Cu($C_{42}H_{36}N_{10}O_4$)]Cl ₂	57.37	57.11	4.09	3.91	15.93	15.76	7.22	7.16

أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

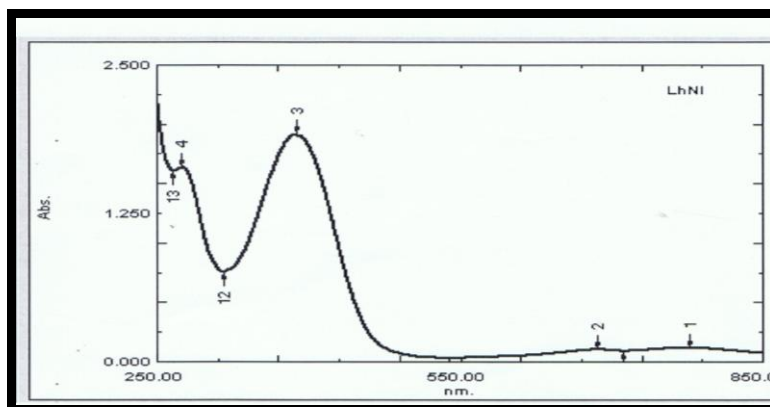
أظهرت أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل المعقدات المحضرة في الايثانول المطلق قمم امتصاص في المواقع نفسها تقريباً التي ظهرت فيها قمم امتصاص محاليل مزج الايونات الفلزية مع الليكاند ولاسيما تلك المحاليل الدالة على النسبة المولية المختارة. وعلى العموم فإن جميع هذه المعقدات أظهرت امتصاصاً عند (λ_{max}) أعلى مما هو عليه في الليكاند الحرة وكما هو موضح بالأشكال (2) و (3) و (4) وتتفق نتائجنا هذه مع ما نشر في الأدبيات⁽⁶⁾ حول حصول إزاحة حمراء في معقدات هذا النوع من الليكاندات.



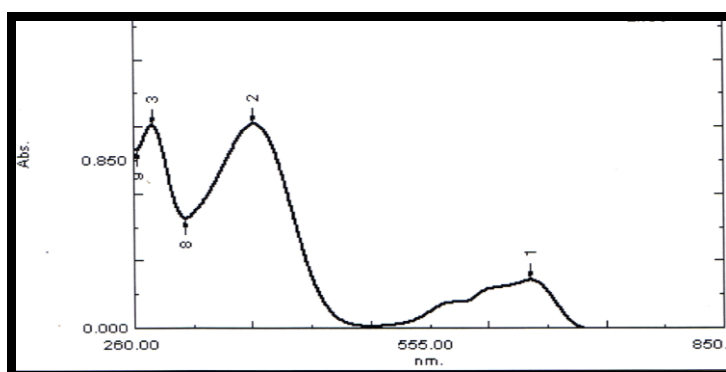
الشكل (2) طيف الأشعة فوق البنفسجية لليكاند (PhNBz-P)



الشكل (3) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد الكوبلت



الشكل(4) طيف الاشعة فوق البنفسجية لمعقد النيكل



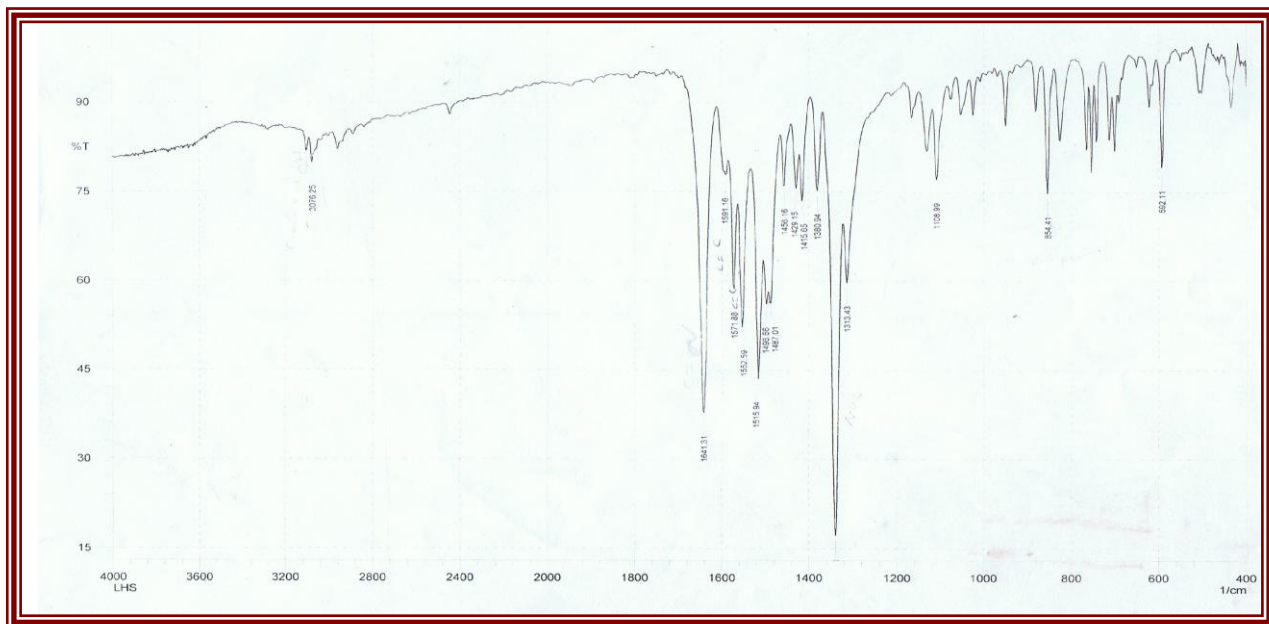
الشكل(5) طيف الاشعة فوق البنفسجية لمعقد النحاس

اطياف الاشعة تحت الحمراء

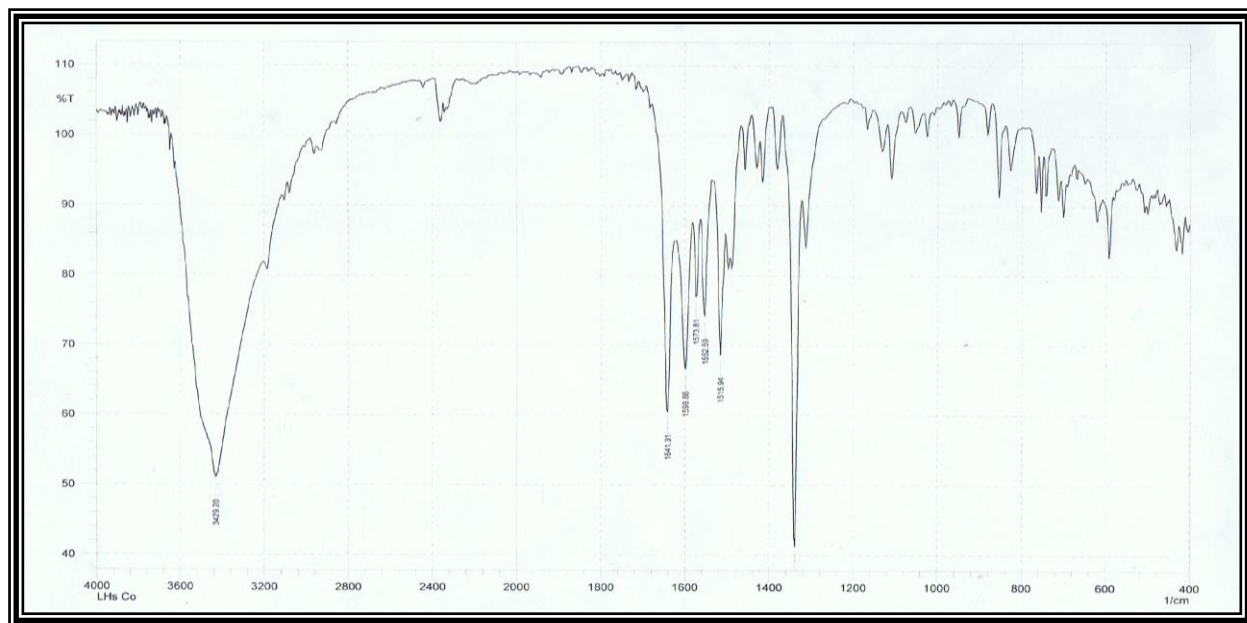
يعتبر طيف ال (IR) احد التقنيات المهمة في تشخيص المركبات العضوية الناتجة والجديدة من خلال الحزم التي تظهر وتختفي للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة. الليكاند (L) تم تشخيصه من خلال اختفاء حزم مجموعة (NH₂) المطوية في الموقعين (3300 سم⁻¹ و 3400 سم⁻¹) وهذا دليل على ان التفاعل يجري بصورة صحيحة وكذلك اختفاء حزمة مجموعة الكربونيل التي تظهر في الموقع 1700 سم⁻¹ مع ظهور حزمة جديدة في الموقع (1641 سم⁻¹) تعود الى مجموعة (CH=N) وكذلك حزم ضعيفة في الموقع (3100 سم⁻¹) تمثل مجموعة (C-H) الاروماتية. وعند ارتباط الليكاند مع الايونات الفلزية وتكوين المعقدات ادى الى حصول تغير في شكل ومواقع حزم الامتصاص وهذا دليل تكون المعقدات (15,13) لان حصول التغير يدل على ارتباط الايونات الفلزية قيد البحث مع الليكاند الجديد وكما موضح بالجدول (5) والاشكال (6) و(7) و(8) و(9):

جدول (٥)

COMPOUND	C-H	CH=N	M-N
C ₄₂ H ₃₆ N ₁₀ O ₄	3100	1641	-
[Co(C ₄₂ H ₃₆ N ₁₀ O ₄)]Cl ₂	3110	1641	452
[Ni(C ₄₂ H ₃₆ N ₁₀ O ₄)]Cl ₂	3105	1643	433
[Cu(C ₄₂ H ₃₆ N ₁₀ O ₄)]Cl ₂	3105	1643	432



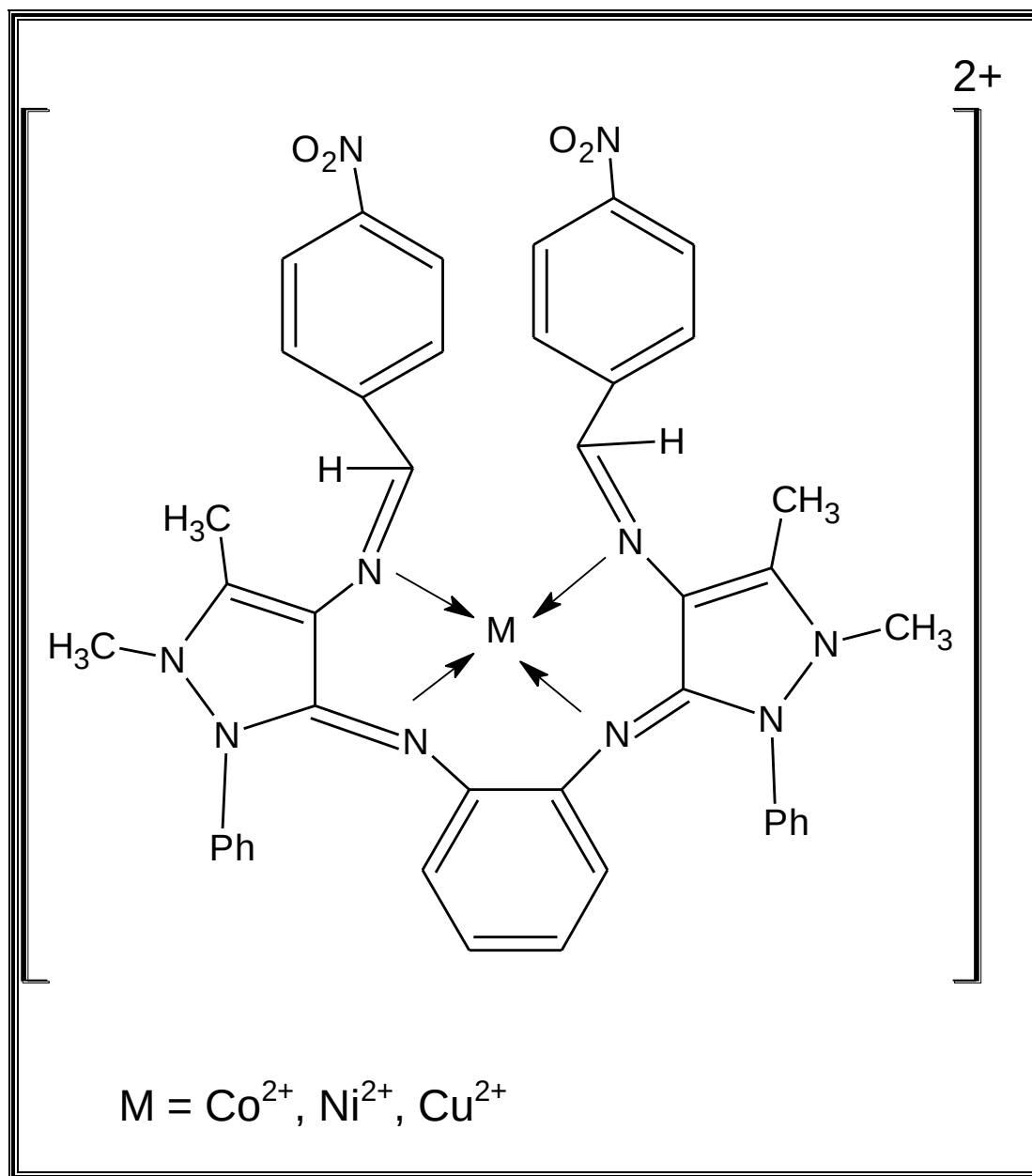
شكل (6) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (PhNBz-P)



شكل (7) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت مع الليكاند (PhNBz-P)



واستناداً الى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة آنفاً للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الادبيات^(13,6,2) حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الايونات الفلزية يمكننا الاستنتاج بان الليكاند سلكت كليكاند رباعية السن ، اذ تناسقت من خلال اربع ذرات واهية والتي شاركت بالارتباط مع الايون الفلزي لتكوين حلقات كيليتية خماسية مستقرة . من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغة المقترحة للمعقد موضوع الدراسة والشكل الفراغي له اذ يمكننا القول ان الشكل الفراغي المقترح لهذا المعقد المحضر هو رباعي السطوح (tetrahedral) ، كما موضح في الشكل (10) .



شكل (10) الصيغة الفراغية المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة مع الليكاند (PhNBz-P)

References

- 1-Pati. S., "The Chemistry of Carbon- Nitrogen Double Bond", John Wiley & Sons., New York, (1970).
- 2- Riebosomer , J.L., Synthesis of macrocyclic compounds, J.Org.Chem., 15237(1950).
- 3- Pati .B., Biological activity of Schiff bases ,873,673 (1960), Chem.Abst.,56,16056(1962).
- 4- Bradshaw.J.S., Krakowiak.K.E and Izatt .R.Wily , New York,(1993).
- 5-Naham.M.AL.Jamali and Sami.R., Jof ASL-Mustansirira,V.15,No.3(2004).
- 6- A. Campos, J. R. Anaconda and M. M. Campos, "Synthesis and IR Study of a Zn(II) Complex Containing a Tetradentate Macrocyclic Schiff Base Ligand Antifungal Properties", Main Group Met. Chem., 22 (1999) 283-288.

7-V.K.Gupta,R.Prased and A.Kumar;Sensors,2,384(2002)

8-S .S.Halve;A.Orient.J.Chem.,17,119(2001).

9-N.C.Rbert;"Chemistry of Organic Compounds"3rdEd.,Sonuders Pheladelphia(1965).

10-Perla Elizondo Martínez, Blanca Nájera Martínez and Cecilia Rodríguez de Barbarín"A Schiff Base Nickel Complex. A New Material as Modifier for Selective Electrodes"AZojomo (ISSN 1833-122X) Vol. 2 (2006).

11-B. Nájera, Schiff base Macrocyclic Ligands and their Complexes, University of Sheffield, thesis for the Degree of the Doctor of Philosophy, U.K. (1999).

12- A.E.Haevy and D.L.Manning,J.Am.Chem.,Soc.72,4488,(1950).

13- Nraman;Jdhavethu Raja and Sakthivel,J.Chem.Sci,Vol.119 No.4,303-310(2007).

14- J. E. Huhey " Inorganic Chemistry" : , Principle of structure Reactivity , Harpor and Row , New York , (1983) .

15- D E .Fenton and B.Nájera, "A new Expanded Schiff Base Cryptand", J. Coordination Chemistry, 54 (2001) 239-246.