

تحضير وتشخيص ليكاندين ومعقداتها الكلابية الحلقية مع ايونات (Co, Ni, Cu) (II)

ميعاد حسن جبر آفاق جابر كاظم رجاء عبد الامير غافل
بكالوريوس مدرس مساعد مدرس مساعد
قسم الكيمياء – كلية التربية للبنات – جامعة الكوفة

الخلاصة :

تضمن هذا العمل تحضير ليكاندين من قواعد شف مع معقداتها الحلقية لايونات (Co, Ni, Cu) (II) ، الليكاند الاول: هكسان 2 ، 5-ثنائي (2-هيدروكسي فنييل امين) رمزنا لها بالرمز (HHI) للاختصار والسهولة ، اما الليكاند الثاني: فنييل- 1 ، 2-ثنائي (2-هيدروكسي فنييل امين) وحملت المختصر (PHI) للسهولة والاختصار ايضاً. بعدها تم تحديد الظروف المثلى للمركبات المحضرة ومعقداتها مع الايونات قيد البحث وتم تحديد نسبة (الليكاند: الفلز) بطريقتي جوب والنسبة المولية ، شخّصت المركبات والمعقدات المحضرة بطيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية ، طيف الاشعة تحت الحمراء وسجلت درجات الانصهار لها، وبالاعتماد على النتائج المستحصلة وبالرجوع للدراسات المشابهة في نفس المجال تم اقتراح الاشكال الهندسية للمعقدات المحضرة.

Summary :

This work is concerned with synthesis of two ligands from Schiff bases and its complexes with (Co, Ni, Cu) (II). First ligand: Hexan-2,5-di(2-hydroxy phenyl imine) (HHI). Second ligand: Phenyl-1,2-di(2-hydroxy phenyl imine) (PHI). The identifying of optimum conditions, mole ratio (ligand : metal) by using Job and mole ratio methods, all compounds with its complexes were characterized by using melting points and spectrophotometric methods (UV-visible), (FT-IR) spectra, from all the results observations we proposed geometrical structures for prepared complexes by dependent the same studies.

المقدمة :

تعرف مركبات الأزوميثين المشتقة من الامينات (imines) بأسم الأنيلات (aniles) ، وهي تمتلك فعالية مضادة للبكتريا⁽¹⁾ ، والفطريات⁽²⁾ ، وفي مجال الطب النووي والتشخيص والعلاج⁽³⁾. حيث وجد أن لبعض منها فعالية عالية ضد الاورام السرطانية⁽⁴⁾ وانواع اخرى اثبتت جدارتها ضد الانفلونزا⁽⁵⁾. وفي مجال الكيمياء التحليلية استعملت عوامل كيليتية لقياس وتقدير ايونات المعادن⁽⁶⁾ ، أما في مجال اللاعضوية استعملت كليكندات مع العناصر الانتقالية^(7,9-3). ولها دور بارز في الكيمياء الحياتية إذ تمتاز بتفاعلاتها مع السكريات بكسر حلقة سكر الكلوكوز واستبدال ذرة الاوكسجين في الكلوكوز بمجموعة الامين⁽¹¹⁾. تعتمد استقرارية هذه المركبات على نوع الامين ونوع الالديهيد او الكيتون المختار فالنوع المحضّر من الالديهيد الاروماتي والامين الاروماتي اكثر استقرارية من غيره ، ويعزى سبب ذلك الى ظاهرة الرنين المتوفرة في هذه المركبات⁽¹²⁾. اما استقرارية معقداتها فتعتمد على عدة عوامل منها نوع التناسق فكلما زادت عدد مواقع التناسق زادت استقرارية المعقد⁽⁷⁾ وفي هذا المجال نجد ان بعض منها سلك سلوك ليكاند احادي المخلب⁽¹³⁾ وثنائي⁽¹⁴⁾ وثلاثي⁽¹⁵⁾ ومتعدد المخلب⁽¹⁶⁾ احياناً اخرى.

Substance	Formula	Purity	Company
2-هيدروكسي بنزالدبيهايد	C ₇ H ₆ O ₂	97%	B.D.H
اورثو فنيولين ثنائي الأمين	C ₆ H ₈ N ₂	97%	B.D.H
5,2-هكسان -دايون	C ₆ H ₁₀ O ₂	99%	B.D.H
اورثو -هيدروكي انلين	C ₆ H ₁₀ O	95%	B.D.H
حامض الخليك الثلجي	C ₂ H ₄ O ₂	99.9%	B.D.H
ايتانول مطلق	C ₂ H ₅ OH	99.9%	P.R.S
كلوريد الكلوبلت المائي	CoCl ₂ .6H ₂ O	96%	Merck
كلوريد النيكل المائي	NiCl ₂ .6H ₂ O	97%	Merck
كلوريد النحاس المائي	CuCl ₂ .2H ₂ O	96%	Merck

* الاجهزة المستعملة

- جهاز القياس الطيفي

Double Beam Uv-Visible Spectrophotometer, Shimadzu, 160, Japan.

- مطيافية الاشعة تحت الحمراء – السيطرة النوعية العراقية

FTIR Spectra, Shimadzu (8300)Japan ,.quality.control. Iraq.

- جهاز قياس درجات الانصهار

Melting Point ,Electrothermal.Q300,LTD,UK.

* طريقة العمل

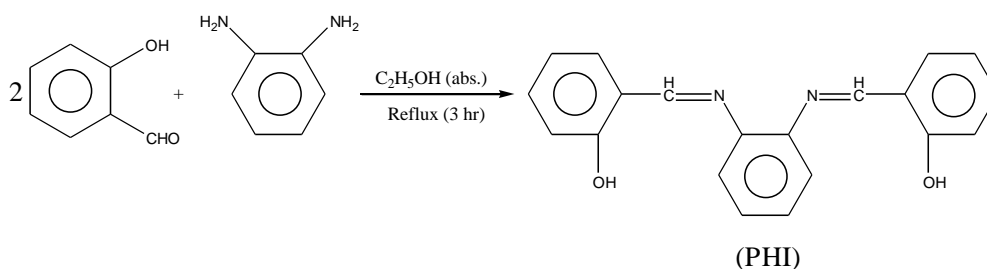
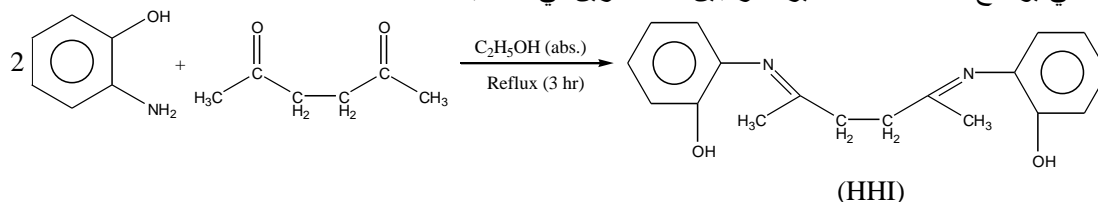
I- تحضير المركب (HHI) Hexan-2,5-di(2-hydroxyphenylimine) (19-17)

تم تحضيره بالرجوع الى البحوث السابقة من مفاعلة 2 ، 5- هكسان دايون (I) (0.114) غم مع (0.218) غم من اورثو- هيدروكسي انيلين (II) في ورق دائري القاعدة مزود بمكثف عاكس وتم اذابة المزيج في (50) مل من الكحول الايثيلي المطلق واطافة (2) قطرة من حامض الخليك الثلجي لتسريع التفاعل ، بعدها ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة (3) ساعات ، ثم رُشح واعيدت بلورته بالايثانول وترك ليحجب.

II – تحضير المركب (PHI) Phenyl-1,2-di(2-hydroxyphenylimine)

حُضر بنفس الطريقة اعلاه لكن باستعمال مادتي اورثو-فنيولين ثنائي الامين (IV) بوزن (1.08) غم مع (2.44) غم من هيدروكسي بنز الدبيهايد(III).

والمخطط الآتي يوضح معادلات التحضير للمركبين المحضرين في هذا البحث



النتائج والمناقشة

درست الظروف المثلى لتكوين المعقدات لايونات كل من (Co, Ni, Cu) (II) مع الليكاندين المحضرتين في هذا البحث ، فوجد ان بعض التراكيز العالية قد اعطت رواسب مما منع القياس الطيفي في حين اعطت تراكيز اخرى واطئة امتصاصيات ضئيلة جداً مما ادى الى استثنائها ، وأخذ التركيز الذي حقق خطية علاقة لامبرت – بير المعروفة وهو (1×10^{-3}) مولاري كأفضل تركيز لليكاندين المحضرتين والايونات قيد الدراسة ، عدا أيون (Ni) (II) فقد كان التركيز الأمثل له (0.2×10^{-4}) مولاري مع (HHI) ، اما عن تأثير الدالة الحامضية كانت أمثل إستجابة وبحساسية عالية عند $(pH = 7)$ أي وسط متعادل. تم تحديد نسبة الليكاند : الفلز للمعقدات المحضرة بطريقتي النسبة المولية⁽¹⁹⁻¹⁷⁾ والتغيرات المستمرة وكانت النتيجة للمعقدات المتكونة هي نسبة (ليكاند : فلز) (1:2) أي ML_2 . تم قياس درجات الانصهار لليكاندين ومعقداتهما المحضرة وجرى تشخيصها بطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والأشعة تحت الحمراء وملاحظة إستقراريتها والدراسات الآتية تبين النتائج التي وصلنا اليها عن طريق البحث.

A – قياس درجات الانصهار

عند قياس درجات الانصهار لليكاندين المحضرتين ومعقداتهما لوحظ ان هناك فرق كبير بين درجات الانصهار لليكاندين في حالتها الحرة عنهما في حالة الارتباط مع الايونات وتكوين المعقدات حيث لوحظ ان المعقدات لها درجات انصهار عالية وهذا دليل على إستقراريتها في درجات الحرارة العالية⁽²⁰⁻¹⁷⁾. والجدول رقم (1) يبين النتائج.

B – طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية

اعطى طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية مدى واسع من الازاحة في الاطوال الموجية عند مقارنة طيف الليكاندين المحضرين في الحالة الحرة عنهما في حالة الارتباط مع الايونات قيد الدراسة وهذا دليل واضح على حصول عملية التناسق وتكوين المعقدات⁽²⁰⁻¹⁷⁾ إذ عانت اطياف المعقدات من حصول ازاحة حمراء واضحة جداً في الاطوال الموجية مما يدل على حصول عملية التناسق بين مجموعة (C=N) (الآزوميثين) وأيون (M^{+2}) ⁽¹⁹⁻¹⁷⁾ ، مما يؤكد صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الثلاث والجدول رقم (1) يبين النتائج.

جدول (1) الاطوال الموجية العظمى لليكاندين المحضرتين ومعقداتهما مع درجات الانصهار المسجلة لها

Compounds	λ_{max} (nm)	M.P. (C°)
(HHI)	310	140
Co(HHI) ₂	482	190
Ni(HHI) ₂	442	210
Cu(HHI) ₂	436	230
(PHI)	332	155
Co(PHI) ₂	458	220
Ni(PHI) ₂	432	195
Cu(PHI) ₂	430	240

C – طيف الاشعة تحت الحمراء

ان الاختلاف في شدة ومواقع حزم الامتصاص الرئيسية يعد مؤشراً على حدوث الارتباط بين الايون الفلزي والذرات المانحة في الليكاندات ، ولتشخيص حزم الامتصاص المميزة ومتابعة التغيرات الحاصلة قسمت اطياف الليكاندين المحضرتين في هذا البحث الى قسمين.

1- أطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (HHI) ومعقداتها الفلزية

A – منطقة الطيف المحصورة بين (4000-1700) سم⁻¹

اظهر طيف الليكاند (HHI) حزمة امتصاص حادة ومتوسطة الشدة عند التردد (3460) سم⁻¹ تعزى الى اهتزاز المط للاصرة $\nu(OH)$ لمجموعة الهيدروكسيل في جزيئة أورثوهيدروكسي انيلين عند مقارنتها مع اطياف المعقدات الصلبة المحضرة لوحظ عدم حدوث تغير في الشكل والشدة والموقع عدا تغير طفيف لمعقد النيكل مما يدل على عدم اشتراكها في عملية التناسق. ولوحظ ظهور حزم امتصاص ضعيفتي الشدة عند التردد (3060 و 2900) سم⁻¹ تعود الاولى الى اهتزازات مط الاصرة $\nu(C-N)$ الاروماتية والثانية الى اهتزازات المط للاصرة نفسها للمجاميع الالفاتية وعلى التوالي ، عند مقارنتها مع اطياف المعقدات المحضرة حيث لم يلحظ اي تغيير في شكل وشدة وموقع هذه الحزم.

B- منطقة الطيف المحصورة بين (1700-400) سم⁻¹

ظهر في طيف الليكاند حزمة امتصاص قوية الشدة عند التردد (1655) سم⁻¹ واخرى عند التردد (1645) سم⁻¹ تعودان الى اهتزاز المط للاصرة $\nu(C=N)$ ، وقد عانت هاتين الحزمتين من تغيرات واضحة في الشكل والشدة والموقع في اطياف المعقدات المحضرة ، حيث لوحظ انزياحهما نحو ترددات اوطأ مما يدل على ارتباط الايون الفلزي مع ذرة نتروجين مجموعة الأزوميثين ويتوافق مع ما ورد في الادبيات^(19, 18). ولوحظ ظهور حزم متوسطة الشدة عند الترددات (540 ، 520) سم⁻¹ لم تظهر في طيف الليكاند تعود الى تردد امتطاط الاصرة $\nu(M-N)$ ^(22, 21).

2- أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (PHI) ومعداتها الفلزية⁽⁷⁾

A – منطقة الطيف المحصورة بين (1700 – 4000) سم⁻¹

أظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص حادة ومتوسطة الشدة عند التردد (3440) سم⁻¹ تعود الى اهتزاز مط الاصرة $\nu(\text{OH})$ لمجموعة 2-هيدروكسي بنزالديهايد وعند مقارنتها مع اطياف المعقدات الصلبة المحضرة لوحظ عدم حدوث تغيير في الشكل والموقع والشدة عدا تغير طفيف لا يؤخذ به لمعقد النيكل مما يدل على عدم اشتراكها في عملية التناسق. وظهرت حزمة مط ضعيفة الشدة عند التردد (3055) سم⁻¹ تعود الى اهتزازات مط الاصرة $\nu(\text{C-N})$ الاروماتية وعند مقارنتها مع اطياف المعقدات المحضرة لم يلحظ اي تغيير في موقع وشكل وشدة هذه الحزم.

B – منطقة الطيف المحصورة بين (1700-400) سم⁻¹

احتوى طيف الليكاند على حزمة امتصاص قوية الشدة عند التردد (1650) سم⁻¹ والآخرى عند (1635) سم⁻¹ تعودان الى اهتزاز المط للاصرة $\nu(\text{C=N})$ ، عانت هاتين الحزمتين من تغيرات واضحة في الشكل والشدة والموقع في اطياف المعقدات المحضرة⁽²³⁾ حيث وجد انزياحهما نحو ترددات اوطأ مما يدل على التناسق بين الايون الفلزي وذرة نتروجين مجموعة الأزوميثين ويتفق هذا مع الادبيات. وظهرت حزم امتصاص متوسطة الشدة عند الترددات (535-515) سم⁻¹ لم تكن موجودة اصلاً في طيف الليكاند تعود الى تردد مط الاصرة $\nu(\text{M-N})$ ، والجدول (2) يبين قيم الترددات والحزم الخاصة بالليكاندين المحضرتين ومعداتها.

جدول (2) حزم الأشعة تحت الحمراء لليكاندين ومعداتها بوحدات (سم⁻¹)

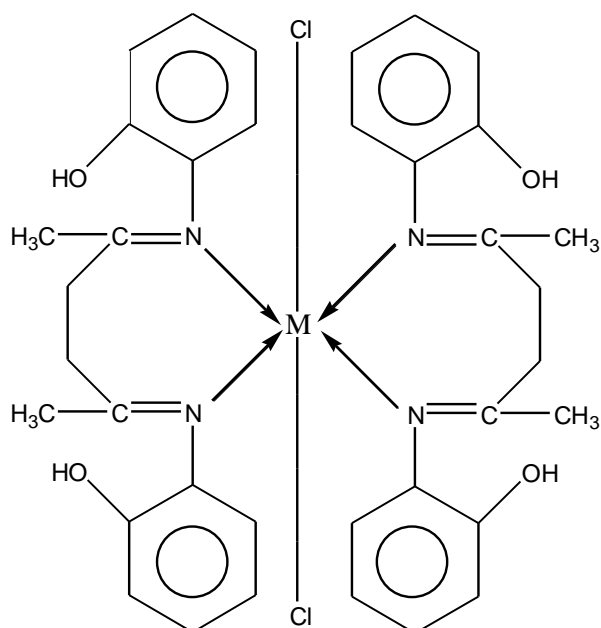
Compounds	$\nu(\text{C-N})$ Aromatic Aliphatic	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(-\text{OH})$	$\nu(\text{M-N})$
(HHI)	3060 2900	1655 1645	3460	—
Co(HHI) ₂	3060 2900	1640 1625	3460	540
Ni(HHI) ₂	3060 2900	1640 1620	3455	535
Cu(HHI) ₂	3055 2900	1635 1620	3460	520
(PHI)	3055 —	1650 1635	3440	—
Co(PHI) ₂	3055 —	1635 1610	340	535
Ni(PHI) ₂	3050 —	1630 1610	3445	520
Cu(PHI) ₂	3055 —	1635 1610	3440	515

D – الصيغ والاشكال المقترحة للمعقدات

بالاعتماد على ما تم التوصل اليه من نتائج دراسة اطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية ، الأشعة تحت الحمراء ودراسة النسبة المولية للمعقدات (ليكاند : فلز) وبالاغتماد على البحوث السابقة^(26, 27) تم وضع الصيغ الفراغية المقترحة لمعقدات الايونات التي تمت دراستها مع الليكاندين المحضرتين ونسبة (ليكاند : فلز) (1:2) بالصيغة ML_2 وكما يأتي:

1- معقدات الليكاند (HHI)

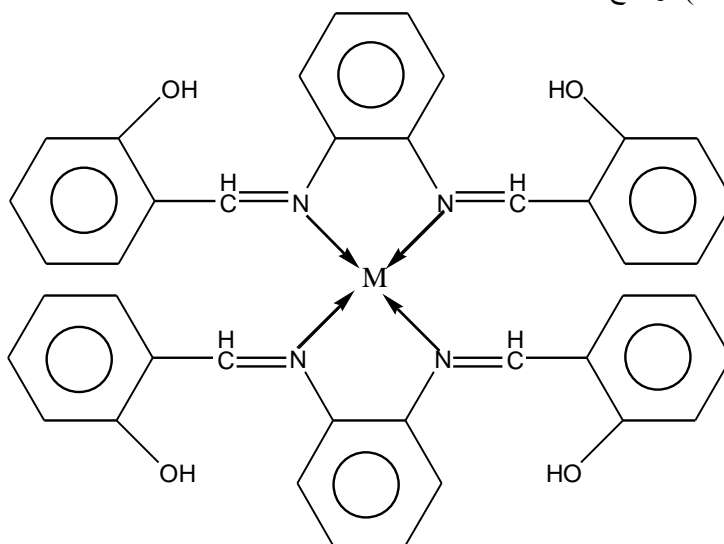
للتوصل للشكل الفراغي لمعقدات هذه الليكاند مع الايونات قيد البحث تم اضافة محلول نترات الفضة الى محاليل المعقدات ف لوحظ بقاء المحلول رائقاً وعدم ظهور راسب او تعكر في المحلول مما يشير الى عدم وجود ايون الكلوريد خارج كرة التناسق كأيون مرافق إذ سيشتغل ايوني الكلوريد موقعي تناسق في حين تشغل جزيئتا الليكاند المتناسقة مع الفلز بنسبة (1:2) اربع مواقع تناسق لتكوين الشكل الهندسي ثماني السطوح والشكل (1) يوضح ذلك.



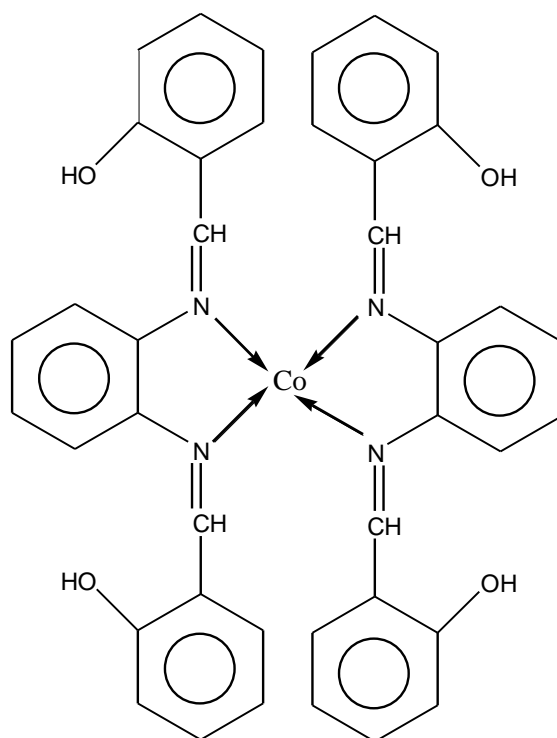
[M(HHI)₂Cl₂]: if M= (Co⁺², Ni⁺², Cu⁺²)
شكل رقم (1)

2- معقدات الليكاند (PHI)

بينت نتائج اضافة محلول نترات الفضة الى محاليل معقدات هذه الليكاند مع الايونات المدروسة ان معقدات كل من النيكل والنحاس اعطت رواسب ذات لون بني محمر مما يدل على عدم اشتراك ايون الكلوريد في التناسق وبقائه كأيون مرافق خارج كرة التناسق ، مما ادى الى اشغال الليكاند المتناسقتين مع الايونين ونسبة (1:2) اربع مواقع تناسق لتكوين حالة التناسق الرباعي. اما معقد الكوبلت فعند اضافة محلول نترات الفضة اليه لم يلاحظ تكون راسب دلالة على اشتراك ايوني الكلوريد في التناسق حيث يشغلان موقعين للتناسق فيما تهين جزيئتا الليكاند المرتبطتين مع الايون بنسبة (1:2) مواقع التناسق الاربعة لتشكيل البنية الهندسية ثمانية السطوح والاشكال (2 ، 3) توضح ذلك.



[M(PHI)₂]: if M= (Ni⁺², Cu⁺²)
شكل رقم (2)



[Co(PHI)₂]
شكل رقم (3)

References :

- 1- Hui, P., Zhang, L., Zhang, Z. Wang, Q. and Wang, F., J. of Chines Chem. V. 47, No. 535, (2000).
- 2- Pandey, O.P., Seugupta, S.K. and Dwived, A., J. of EJEAFChe, V. 4(2), No. 886, (2005).
- 3- Muhammed, J. Al-Jeboori, Ph.D. Thesis, Technical University of Munchen, Germany, (1996).
- 4- Kuz'min, V.E., Lozitsky, V.P. and Kamalov, G.L., Acta. Bio. Chemica. Polonica, V. 47(3), (2000).
- 5- Lozytska, P., Kryzhanovsky, D., Mazepa, A. and Gorodniuk, V., J. of ARKIVOK, V.(XIV), No. 18, (2004).
- 6- Watanable, K. and Aoki, I., Chem. Abstr., 104, 1610990K (1986).
- 7- Nagham M. Al-Jamali and Sammi R., J. of Al-Mustansyria Sci., V.15, No. 56-66, (2004).
- 8- Burrows, C.J. Angow. Chem., Int. Ed. Engl. V.32, No. 277, (1992).
- 9- Hojo, S., Sapan, 70, 37, 771, Chem. Abst., 74, 87953m (1971).
- 10- Nagham M. Al-Jamali, J. of Al-Qadisiya Sci., V.9, No.4, (2004).
- 11- Nuha S.R., M.Sc. Thesis, University of Kufa, (2002).
- 12- A.D.M. El-Dib, M.Sc., Thesis, University of Baghdad, Iraq, (1999).
- 13- Bakker, M.S., Siddiq, M.Y. and Monshi, M.S., Taylor and Francis, V. 33(7), (2003).
- 14- Saydam, S. and Alkan, C., Polish J. Chem. V.75, No. 29, (2001).
- 15- Martinez J.V., Ortega, S.H. and El-Saied, F.A., Acta. Cryst., E61, MI 593, (2005).
- 16- Gupta, V.K., Prased, R. and Kunar, A., Sensors, V .2, No.384, (2002).
- 17- Nagham M. Al-Jamali, J. of Babylon Sci., V 13, No.3 (2006).
- 18- Nagham M. Al-Jamali, J. of Al-Qadisiya Sci., V 10, No.1, (2005).
- 19- Nagham N. Al-Jamali and sami, R., J. of Al-Mustansyria Sci, V15, No. 3, (2004).
- 20- Kaeem, J. M.Sc. Thesis, University of Baghdad, (2000).
- 21- Nagham M. Al-Jamali, J. of Al-Qadisiya Sci., V 12, No.3, (2007).
- 22- Nagham M. Al-Jamali, J. of Al-Mustansyria Sci., V 16, No.3, (2005).

- 23- Desousa, G., Martinez, J.V., Perz, G.E. and Filgueira, A.L., J. of Braz. Chem. Soc., V13 (5), No.559, (2002).
- 24- Nagham M. Al-Jamali, J. of Babylon Sci., V 11, No. 3, (2006).
- 25- Shaimaa A., M.Sc. Thesis, University of Baghdad, (2007).
- 26- Kilig, E., Atakal, O., Canel, E., Ali, Z. and Cindaz. T. J. of Turk. Chem. V. 22, No. 387-391, (1998).
- 27- Saakiyou, I., Cuduz, N. and Gunduz, J. of Turk. Chem., V. 22, No. 392-405, (1998).