الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690

تخليق و دراسات طيفية لبعض معقدات العناصر الانتقالية لقواعد شف المشتقة من المركبات ثنائية الأمين

فاطمة فليح حسن ساهر عبد الرضا علي

جامعة ذي قار ـ كلية العلوم ـقسم الكيمياء

E-mail:ff246410@gmail.com

الخلاصة

تتضمن الدراسة تحضير ليكاند (1Z,6Z)-4,5-dihydro -3H-2,6-benzodiazonin-4-ol مشتق من تفاعل (فثالديهايد) مع (1-3- ثنائي أمين -2- بروبانول) ، كما تم تحضير معقداتها مع بعض املاح العناصر الانتقالية (النحاس والنيكل والكوبلت و الكروم) الثنائية . وشخصت الليكاندات ومعقداتها باستخدام تقنيات التحليل الدقيق للعناصر(C.H.N) ومطيافيات الأشعة تحت الحمراء(IR) والرنين النووي المغناطيسي للبروتون(1H-NMR) ومطيافية الكتلة وكانت النتائج مطابقة لما هو متوقع عمليا: وتم تعين الشكل الفراغي للمعقدات المحضرة وكما يلي:-

1- معقدات الكوبلت والكروم الثلاثية ثمانية السطوح.

2- معقدات النيكل الثنائية رباعية السطوح.

الكلمات المفتاحية: معقدات قواعد شف

Synthesis, Spectroscopic Studies of Some Transition Metal Complexes of Schiff Bases Derived from Diamine Compounds

Fatima F. Hassan Saher A. Ali

Thi-Qar University ـ College of Science

Abstract

The present work include preparation of three ligands (Schiff base) by condensation of (Phthaldialdehyde) with (1,3-diamino-2-propanol) to give ligands (L)

L: (1*Z*,6*Z*)-4,5-dihydro -3H-2,6-benzodiazonin-4-ol

To characterize the structure of prepared ligands and their complexes, elemental analysis (C.H.N),Infrared Spectroscopy (IR), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(^{1}H-NMR),Mass Spectra and Molar conductivity techniques were applied . The results showed that:

1- The complexes of [Co(III) and Cr(III)] for ligand have shown octahedral configuration.

2- Complexes of [Ni(II)] with ligands have shown tetrahedral configuration.

Keywords: Schiff base complexes

المقدمة

حُضرت قواعد شف لأول مرة من قبل العالم الألماني هوكو شف (Hugo Schiff) عام (1864)(1) وذلك من تكاثف الأمينات الأولية الاليفاتية أو الاروماتية وبعض الاحماض الامينية مع الالديهايدات والكيتونات الاليفاتية أو الاروماتية(2)، هناك طرق عدة لتحضير قواعد شف ومن العوامل التي تؤثر في تفاعل تحضير قاعدة شف الدالة

الحامضية و التأثيرات الالكترونية والفراغية لمركب الكاربونيل والأمين (3). أن أكثر الطرق شيوعا للحصول على قواعد شف هي طريقه التفاعل التكثيفي بين مركبات الكاربونيل (الديهايدات او الكيتونات) الاليفاتية أو الاروماتية مع الأمينات الاولية (الاليفاتية آو الاروماتية) وباستخدام التقطير الارجاعي مع وجود مذيب مناسب ولمده من الزمن واكتشفت لاول مره من قبل العالم شف وسميت القواعد الناتجة بقواعد شف وفيها يحفز التفاعل بوجود قطرات من حامض معدني مثل (HCl) او حامض عضوي مثل (CH3COOH) وغالبا مايحصل التفاعل بالتقطير الارجاعي (4) (Reflux) لمركبات الكاربونيل مع الأمين ودرست ميكانيكيه التفاعل من قبل العديد من الباحثين وقد فسرت على ان الحامض يهب بروتون لمجموعة الكاربونيل لتكوين ايون الكاربونيوم الذي يضاف إلى الأمين فيما بعد بخطوه سريعة جدا والخطوة المحددة للسرعة هي خطوه إزالة البروتون (Deprotonation) من المركب الوسطي لتكوين الكاربينول أمين والذي يكون غير مستقر سرعان ما يفقد جزيئه ماء لتكوين الايمين (5) .

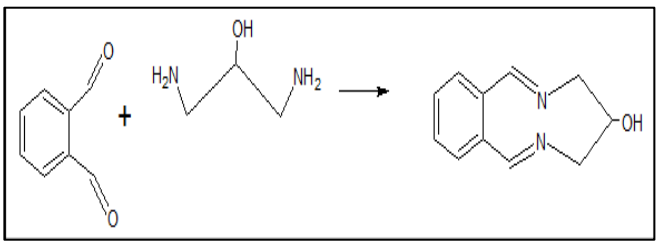
طريقة العمل:

تحضـــير المركـبات:

(1) تحضير الليكاند:

(1Z,6Z)-4,5-dihydro -3H-2,6-benzodiazonin-4-ol

في دورق مخروطي سعة (100)ml مجهز بمكثف وسدادة تم إذابة (0.1mol–1.3gm) من (فثالديهايد) المذاب في (25)ml من ايثانول ثم أضيف إليه بالتدريج (0.1mol–0.9gm) من(٣,١ثنائيامين ٢بروبانول) المذاب في (25)ml من الايثانول وضع بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي وعمل للمزيج تقطير إرجاعي (Reflux) لمدة (4hr) وبدرجة حرارة (60C°) وتم متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ثم برد المحلول ورشح الراسب خلال ورقة الترشيح وترك ليجف ثم أعيد تبلور باستخدام الايثانول المطلق[6] وكانت حصيلة التفاعل (73%).



(2) تحضير معقدات العناصر الأنتقالية:

تم استخدام الطريقة العامة الآتية في تحضير المعقدات مع الليكاند (L_1) بنسبة (1:1) (فلز: ليكاند) وكما يلي:- أستخدم دورق دائري سعة (100)ml يحتوي على (0.1gm–0.001mol) من الليكاند(L_1) المذاب في(25)ml من الايثانول،وأضيف له مع التحريك المستمر الأوزان المدرجة في الجدول(2–3) من أملاح الفلزات المستخدمة في تحضير المعقدات والمذابة في (15)ml من الايثانول. وثم وضع بعض قطرات من هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) وقطر المزيج ارجاعياً وقد تم متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة(TLC) ثم رشح الراسب خلال ورقة الترشيح وترك ليجف ثم أعيدت بلورته التفاعلات باستخدام الاثيل استيت للحصول على المعقد المطلوب بالوزن والنسبة المئوية[7].

جدول (1): الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات L1

الرقم	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	الألوان	درجات الانصهار(C°)	الحصيلة(%)
1	$C_{11}H_{12}N_2O$	188	بني غامق	(179-181)	73
2	$[CO(L_1)_2Cl_2]Cl$	540	اسود	(221-222)	68
3	$[Cr(L_1)_2Cl_2]Cl$	533	اصفر فاتح	(126-129)	67
4	$[Ni(L_1)(SO_4)]$	342	اخضر	(262-263)	65

النتائج والمناقشة:

(1) التحليل الدقيق للعناصر

الجدول (2) يمثل النسب العملية والنظرية التي تم الحصول عليها لليكاند المحضر

المركب	العملي			النظري		
$C_{11}H_{12}N_2O$	N %	H %	C %	N %	H %	C %
	14.926	6.55	70.265	14.88	6.43	70.19

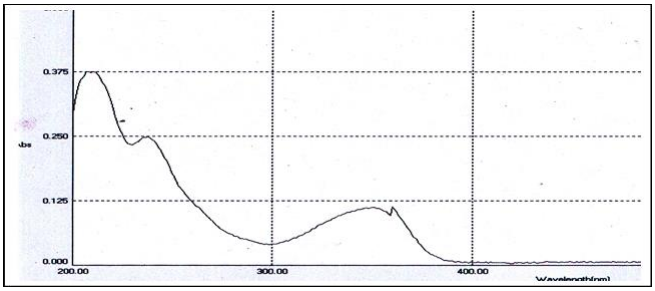
(2) الأطياف الالكترونية لليكاند المحضر ومعقداته:

شُخص اليكاند المحضر ومعقداته بواسطة الاشعة فوق البنفسجية وبوجود الإيثانول كمذيب ومرجع وكما موضح بالأشكال (1) ـ (4) ، أظهر الليكاند (L1) ومعقداتها (7–9) حزم امتصاص عند (257–222nm) و (357–225nm) تعود الأولى للانتقال($\pi \rightarrow \pi^*$)والحزم الأخرى للانتقال($n \rightarrow \pi^*$) و أظهر طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقدات المحضرة حزم امتصاص تتراوح بين (558–300nm) وهذه الحزم تعزى إلى نقل الشحنة من نوع (M–L) بين الفلز والليكاند وهناك حزم أخرى عائدة الى (d–d*) مما يؤكد تكون المعقدات وتمت دراسة المحاليل لليكاندات والمعقدات الصلبة المذابة في الايثانول كما أتضح جلياً أن هذه المعقدات جميعاً قد أظهرت امتصاصا عند أطوال موجية أعلى مما هو عليه في الليكاند الحرة ونحن نتفق في نتائجنا هذه مع ما ورد في الأدبيات(10–12) في حصول إزاحة حمراء لمعقدات هذا النوع من الليكاندات العضوية وكما هي مبينة بالجدول(3).

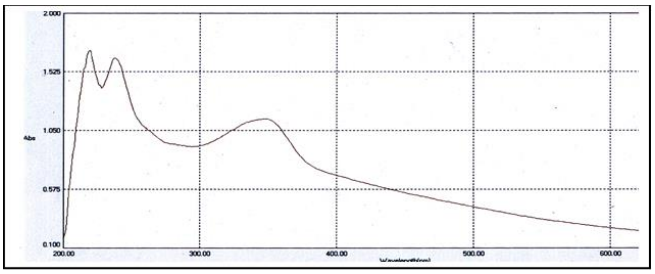
جدول (3) الاطوال الموجية وانواع الانتقالات لليكاند المحضر ومعقداته في الطيف الالكتروني

الرقم	المركبات	الطول الموجي الأعظم	الانتقالات الالكترونية	الشكل الهندسي
1	$C_{11}H_{12}N_2O$	357,257,225,222	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	———
2	$[Co(L_2)_2Cl_2]Cl$	347,238,220,296	$\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow d^*$, $n \rightarrow \pi^*$	ثماني السطوح
3	$[Cr(L_2)_2Cl_2]Cl$	301,259,300,214	$\pi \rightarrow \pi^*$, $M \rightarrow L$, $n \rightarrow \pi^*$	ثماني السطوح
4	$[Ni(L_2)(SO_4)]$	492,360,350,238	$\pi \rightarrow \pi^*$, $M \rightarrow L$, $n \rightarrow \pi^*$	رباعي السطوح

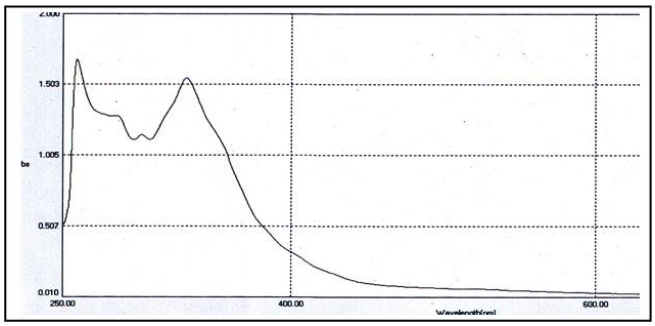
وفيما يلي أشكال طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لليكاندات المحضرة ومعقداتها



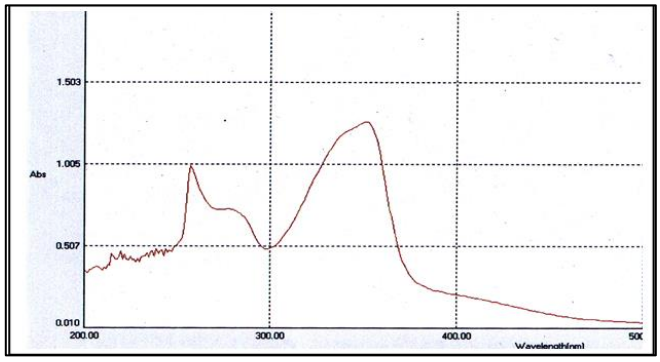
شكل (1): طيف الأشعةالمرئية–فوق البنفسجية لليكاند (C11H12N2O)



شكل (2): طيف الأشعة المرئية–فوق البنفسجية للمعقد [Co(L1)2Cl2]Cl



شكل (3): طيف الأشعةالمرئية– فوق البنفسجية للمعقد [Cr(L1)2Cl2]Cl

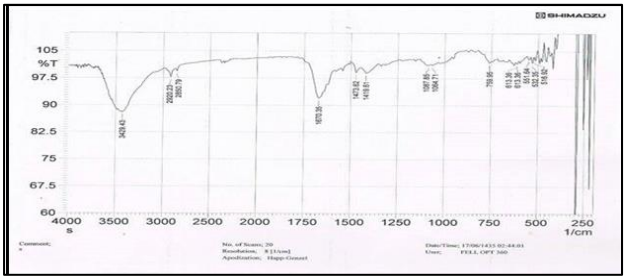


شكل (4): طيف الأشعةالمرئية–فوق البنفسجية للمعقد[$Ni(L_1)(SO_4)$]

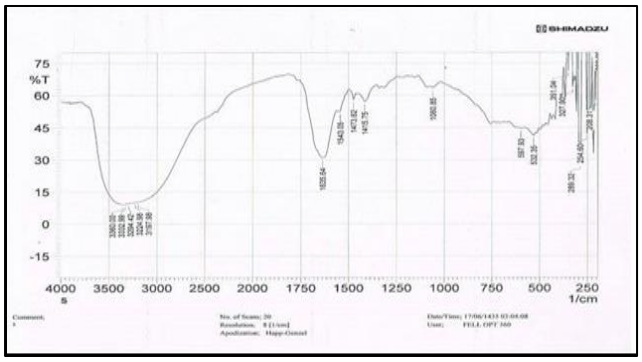
(3) أطياف الأشعة تحت الحمراء

جدول (4): حزم امتصاص المنطقة تحت الحمراءلليكاند($C_{11}H_{12}N_2O$) ومعقداتها المحضرة بوحدات (cm^{-1})

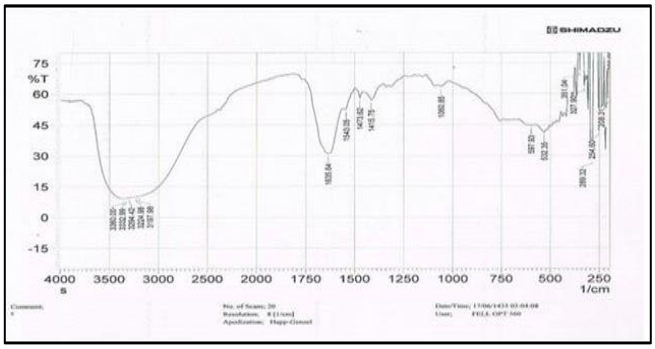
المركبات	O-H	C-$H_{Ar.}$	C-H_{Al}	C=N	C=C	C-O C-N	C-O (الهيئة) C-N	M-N	M-O	M-Cl
C11H12N2O	3429	3050	2920 2850	1670	1473	1419 1319	1087 1064	ـــــ	ـــــ	ـــــ
$[Co(L_1)_2Cl_2]Cl$	3429 3375	3064	2939 2839	1624	1591	1473	1070	667	420	254
$[Cr(L_1)_2Cl_2]Cl$	3360 3332	3059	2931 2850	1635	1543	1473	1060	597	532	289
$[Ni(L_1)(SO_4)]$	3371 3336 3317	3061	2841	1651	1550	1438 1375	1091 1012	628	420	ـــــ



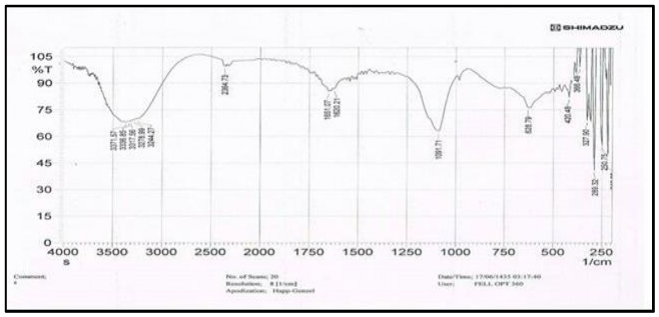
شكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (C11H12N2O)



شكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Co (L1)2Cl2]Cl



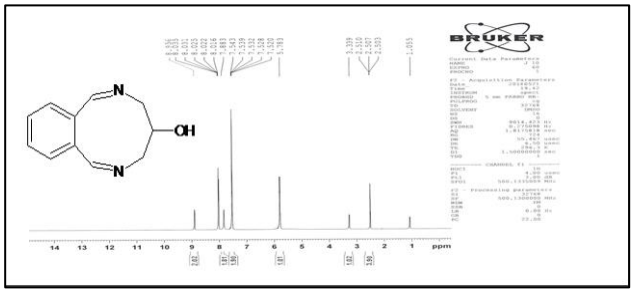
شكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cr $(L_1)_2Cl_2$]Cl



شكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Ni(L1)(SO4)]

(4) أطياف الرنين النووي المغناطيسي 1H–NMR

أن طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H–NMR لليكاند المحضرة (L_1) موضحة في الشكل (10) وتنطبق مع المركبات حيث تميز طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند الأول(L_1)بظهور أشارة منفردة عند(2.503–2.510) جزء بالمليون وهي تعزى إلى وجود مجموعة (CH_2) وظهور أشارة أخرى منفردة عند(3.339)جزء بالمليون وهي تعزى إلى وجود مجموعة (CH) وظهور أشارة أخرى منفردة عند(5.783)جزء بالمليون وهي تعزى إلى وجود مجموعة الهيدروكسيل وظهور أشارات متعددة عند (7.520–8.035) جزء بالمليون وهي تعزى إلى بروتونات الحلقة الاورماتية (13–14) وظهور أشارةعند (8.956) جزء بالمليون فتعزى غالى تأثير بروتونات الازوميثين(15).



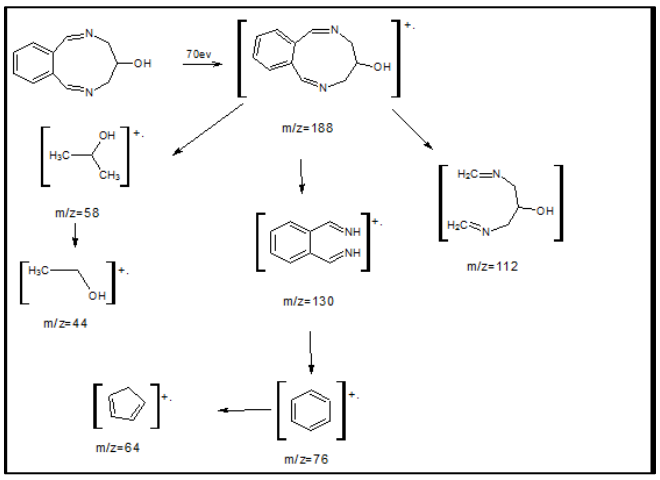
شكل (5): طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (C11H12N2O)

(5) طيف الكتلة:

1- طيف الكتلة لليكاند:

تميز طيف الكتلة الليكاند الثاني بظهور ذرة الايون الجزيئي($M^{+\cdot}$) عند(M/e)188. كما تميز الطيف بظهور حزم أخرى (M/e)130,112,76,64,58,44 تعود إلى

$[C_6H_4].+$,$[C_5H_4].+$,$[C_3H_6O].+$,$[C_2H_40].+$$[C_8H_6N_2].+$,$[C_5H_8N_2O].+$



مسار أنشطارات طيف الكتلة لليكاند (L)

2- طيف الكتلة للمعقد [Co(L1)2Cl2]Cl

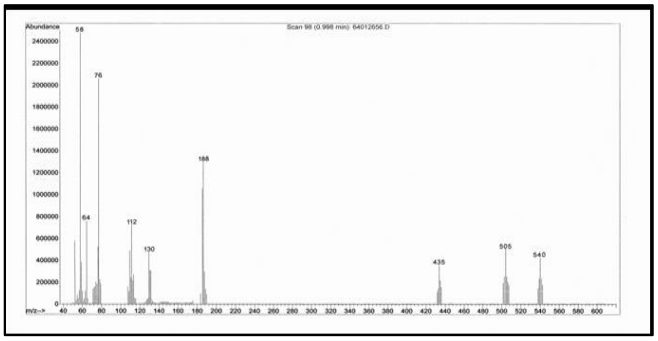
اظهر طيف الكتلة للمعقد الايون الجزيئي($M^{+\cdot}$) عند540(M/e)كما لوحظ عدد من الايونات عند505,470,435 (M/e)عائدة إلى خروج ذرات الكلور على التوالي . $[Co(L_1)_2Cl_2]^{+\cdot}$,$[Co(L_1)_2Cl]^{+\cdot}$,$[Co(L_1)_2]^{+\cdot}$

3- طيف الكتلة للمعقد [Cr(L1)2Cl2]Cl

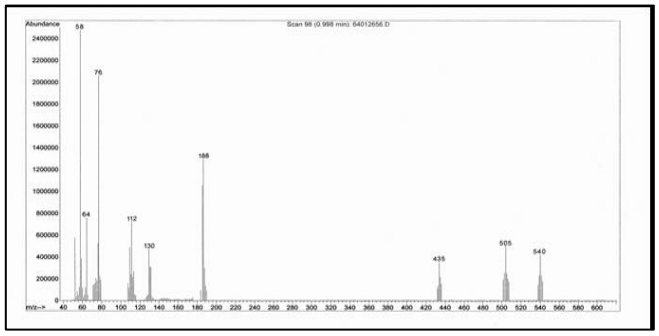
اظهر طيف الكتلة للمعقد الايون الجزيئي (.M+) عند(M/e)533كم لوحظ عدد من الايونات عند(M/e)498,463,428عائدة إلى خروج ذرات الكلور على التوالي . .+[Cr(L1)2]+.,[Cr(L1)2Cl]+.,[Cr(L1)2Cl2]+.

4- طيف الكتلة للمعقد [Ni(L1)(SO)4]

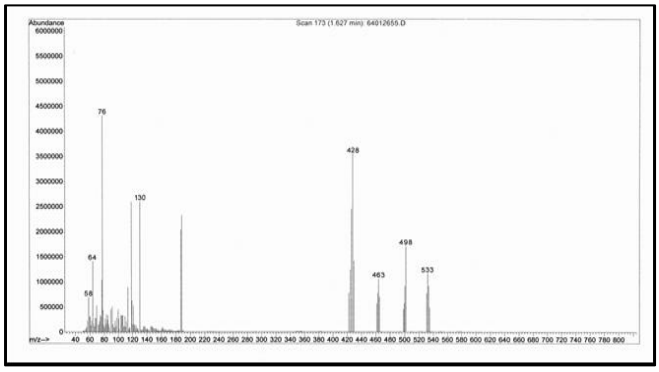
اظهر طيف الكتلة للمعقد الايون الجزيئي($M^{+\cdot}$)عند(M/e)342كما لوحظ ايون عند(M/e)246عائد إلى خروج جزيئة الكبريتات Ni]+. (L_1)]



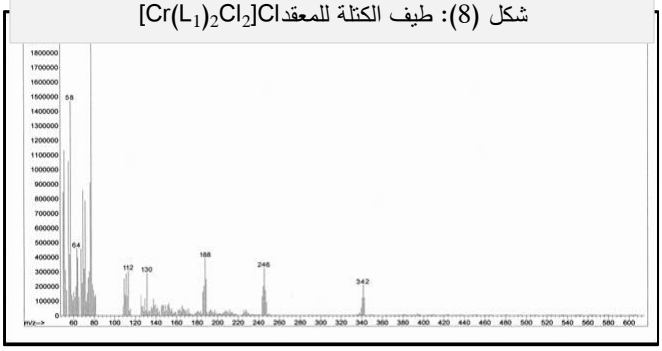
شكل (6): طيف الكتلة لليكاند (C11H12N2O)



شكل (7): طيف الكتلة للمعقد [Co (L_1)$_2$$Cl_2$]Cl



شكل (8): طيف الكتلة للمعقد$[Cr(L_1)_2Cl_2]Cl$



شكل (9): طيف الكتلة للمعقد [Ni(L1)(SO4)]

المصادر :

1- H. S. Al – Anssary, MSc. Thesis, Univ. of Basrah, (2011).

2- H. Schiff , Ann , 131 (1864) Citedim , R. W. Layer , *Chem. Rev*.Vol (63) ,pp. 489 , (1963).

3-Raman,N.andDhaveethu Raja, A series of copper complexes of mixed ligands with Schiff bases. *Indian J. of chem*. ,Vol (46)pp1611-1614 (2007).

4- Mohamed G G .synthesis, characterization and biological activity of bis(phenylamine) Schiff base liqands and their metal complezes,Spectrochim. Acta A Vol(64),pp 188 (2006).

5- M.R. Maurya, S.J.J. Titinchi and S.Chand ;"J.Mol. Catal. (A). Chem.;" Vol(193),pp165- 176, (2003).

6- Suresh, M.S and Prakash, International J. of Current Research, Vol 3, pp 3 (2011).

7- Kavita Rathore ,Rajivkr.Singh and H.B.Singh*E-J.of Chem.,(2010).

8- Al.Mukhtar and I. A- Mustafa, "Inorganic and coordination chemistry ", Arabic version, Univ.of Mousl, (1988).

9- E. Ispir, S. Torog˘lu , A. Kayraldız,"Syntheses, characterization, antimicrobial and genotoxic activitiesof new Schiff bases and their complexes", Vol 10, pp 953-960,(2008).

10 - H.A.M.Saleh, A.A.Al-Kad Humi and N.A.Fakhri ; The Journal of The College of Education, Salahaddin University, Vol 2, pp 124,(1990).

11- V.Michaylova , B.Evtmova and D.Nonova ; Anal.Chem.Acta., Vol 207, pp 373,(1988).

12- Khalid J.K.Al-Adely, Ph .D.Thesis University of Baghdad, (2000).

13- J.F.M.dasilva,S.J.Garden,A.C.Pinto and J.Braz,Chem.Soc, Vol 12 , pp 1-105,(2001).

14- A. Huang, J.J.Kodanko, L.E.Overman and J.Am. Chem,Sco , Vol 126, pp 14043-4053,(2004).

15- R.R. Kamble, B.S. Sudha and D.G. Bhadregowda, J.Serb, Chem.Soc, Vol 73, pp 131-138,(2008).