تحضير وتشخيص معقدات قواعد شيف جديدة مع ايونات العناصر Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II)

ثناء يعقوب يوسف

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(تاريخ الاستلام: / /٢٠٠٧ ، تاريخ القبول: / / ٢٠٠٧)

الملخص

يتضمن البحث تحضير عدد من المعقدات الجديدة لبعض العناصر الانتقالية مثل Co(II) ، Ni(II) ،Cu(II) وبعض العناصر غير الانتقالية Zn(II) ، Cd(II) مع عدد من قواعد شيف الناتجة من التفاعل التكثيفي بين الحامض الاميني ليوسين و ٣-اسيتايل بريدين و ٤-اسيتايل بريدين واسيتواسيتانليد. تمت دراسة وتشخيص هذه المعقدات المحضرة باستخدام الطرائق الفيزياوية الآتية: التحليل الدقيق للعناصر (C,H,N) والتوصيلية المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية وطيف الأشعة تحت الحمراء والطيف الالكتروني ، وصنفت هذه المعقدات الى:

A. معقدات أحادية النوى.

١- معقدات ذات الصيغة $[ML(CH_3COO)(H_2O)_2]$.

٢- معقدات ذات الصيغة $[ML(CH_3COO)]H_2O$,$[ML(H_2O)]$.

B- معقدات ثنائية النوى المتجانسة.

١- معقدات ذات الصيغة $[M_2(L)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$.

٢- معقدات ذات الصيغة $[M_2(L)_2].2H_2O$.

M=Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II)

اتضح من هذه الدراسة عمل الليكاندين الأول والثاني بشكل ثنائي السن والليكاند الثالث بشكل ثلاثي السن في جميع المعقدات المحضرة ليعطي معقدات ذات ترتيب رباعي التناسق (رباعي السطوح والمربع المستوي) وسداسي التناسق (ثماني السطوح) كما أن المعقدات المحضرة غير الكتروليتية.

المقدمة

تمتلك قواعد شيف[١] فعاليات بايولوجية واسعة النطاق تعزى إلى تكوين كليتات مستقرة مع الايونات المعدنية الموجودة في الخلية وكذلك احتواء المركبات[2] على مجموعة الازوميثان (C=N) حيث أن وجود هذه المجموعة[4,3] في هذه الجزيئات تعمل كعوامل فعالة وملائمة كليكاندات مع الايونات المعدنية وتكون مختلف المركبات التناسقية بالإضافة إلى أن قواعد شيف[6,5] ومعقداتها لها تطبيقات صناعية وبايولوجية متعددة.

ان عملية التكثيف[٧] بين مجموعة الامين في الاحماض الامينية ومجموعة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات صعبة الحصول بسبب تاثير ايون زويتر وان محاولة العلماء الحصول على معقدات قواعد شيف لفلزات ثنائية التكافؤ وباستخدام ٣-اسيتايل بريدين والحامض الاميني وبطريقة التحضير الموضعي لم تنجح عند استخدام كلوريدات الفلزات لان الدالة الحامضية كانت منخفضة pH=(1.8-4.0) ولكن عند استخدام خلات الفلزات ارتفعت الدالة الحامضية pH=(5-6.6) .

ولاحظ الباحثون امكانية الحصول على قاعدة شيف بالتحضير الموضعي[8,7] وتمكن العالم (Sharma)[9] وجماعته من تحضير معقدات لـZn(II),Cu(II),Co(II) مع N– ساليسالديمينواسيد الاحماض الامينية المستخدمة هي الكلايسين و L– الانين ،L--فينايل الانين ومن اجراء القياسات تبين ان قواعد شيف تسلك بشكل ثلاثي السن (O,N,O) .

في هذا البحث تم التركيز على تكوين قواعد شيف جديدة من تفاعل تكثيفي بين الحامض الاميني ليوسين و ٣-اسيتايل بريدين و ٤-اسيتايل بريدين واسيتواسيتانليد ، ودراسة معقداتها الأحادية والثنائية مع Co(II) ، Ni(II) ، Cu(II)، Zn(II) ، Cd(II) .

الجزء العملي

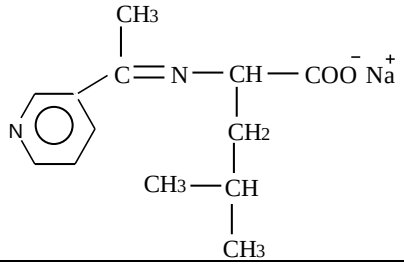
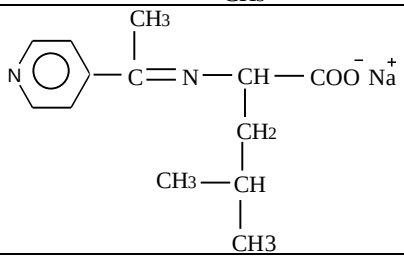
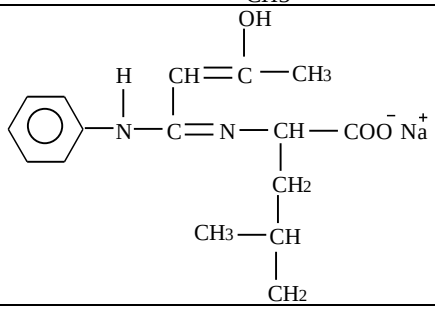
تحضير أملاح قواعد شيف

١- صوديوم -٣-اسيتايل بريدين ليوسين ايمين

1- Sodium-3-acetylpyridine Leucineimine

تمزج نسب متساوية من الحامض الاميني ليوسين (0.01 مول ، 1.31 غم) مع ٣-اسيتايل بريدين (0.01 مول ، 1.21 غم) في (٢٠ سم^3) من ٥٠% ايثانول بوجود خلات الصوديوم (0.01 مول ، 0.82 غم) ويسخن المزيج عند درجة حرارة (٥٠^{o}م) بوجود مكثف (تسخين تحت التصعيد) ولمدة (٢٠) دقيقة ثم يبرد وتقاس الدالة الحامضية ثم يبخر المحلول الى ٤/١ حجمه الأصلي ويضاف الايثانول بكمية (١٠ سم^3) لحين ملاحظة تكون راسب ويترك الى اليوم التالي لإتمام عملية الترسيب، يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بكميات قليلة من الايثانول (٥ سم^3) في كل مرة ويجفف تحت الضغط المخلخل ، وبالطريقة نفسها أعلاه ، يتم تحضير الليكاند الثاني ٤-اسيتايل بريدين(0.01 مول، 1.21 غم) والليكاند الثالث اسيتواسيتانليد (0.01 مول، 1.77غم)، المدرجة في الجدول رقم (١) و(٢).

الجدول (١): أسماء وتراكيب ومختصرات أملاح قواعد شيف.

رمز الليكاند	الصيغة التركيبية	المركبات
NaL_1		Sodium-3-acetylpyridine Leucineimine
NaL_2		Sodium-4-acetylpyridine Leucineimine
$NaHL_3$		Sodium acetoacetanilide Leucineimine

الجدول (٢): يوضح الصيغة الوضعية والتحليل الدقيق للعناصر والنسب المئوية وبعض الخواص الفيزياوية لليكاندات المحضرة.

رقم الليكاند	رمز الليكاند	الصيغة الوضعية	اللون	درجة الانصهار °C	pH	النسبة المئوية %	التحليل الدقيق للعناصر		
							C%	H%	N%
١	NaL_1	$C_{13}H_{17}N_2O_2Na$	ابيض لماع	232	7.8	89.8	60.93 (60.61)	6.64 (6.32)	10.93 (10.71)
٢	NaL_2	$C_{13}H_{17}N_2O_2Na$	ابيض لماع	٢٣٦	7.7	83.9	60.93 (60.74)	6.64 (6.41)	10.93 (10.78)
٣	$NaHL_3$	$C_{16}H_{21}O_3N_2Na$	ابيض لماع	٢٤٢	7.2	80.1	61.53 (61.4)	6.73 (6.52)	8.97 (8.66

تحضير المعقدات

تحضير المعقد رقم (١) $[Co(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$

يمزج نسب متساوية من الحامض الاميني ليوسين (0.01 مول ، 1.31 غم) مع ٣- اسيتايل بريدين (0.01 مول ، 1.21 غم) في (٢٠ سم^3) من ٥٠% ايثانول وبوجود خلات الكوبلت المائية (0.01 مول ، 2.49 غم) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ ، يصعد المزيج عند درجة حرارة (٥٠ °م) ولمدة ساعتين ، ثم يبرد لدرجة حرارة المختبر وتقاس الدالة الحامضية ويبخر المحلول إلى ٤/١ حجمه الأصلي ويضاف الايثانول بكمية (٢٠ سم^3) ويترك حتى اليوم التالي للحصول على الناتج بشكل راسب وردي ، يرشح ويغسل الراسب بالايثانول ثم بالايثر الكحولي ويجفف تحت الضغط المخلخل ،وباستخدام الطريقة الواردة أعلاه يتم تحضير بقية المعقدات في الجدول (٣).

تم مقارنة المركبات الناتجة من هذه الطريقة مع المركبات الناتجة باستخدام طريقة ثانية وذلك بمفاعلة كلوريدات الفلزات المائية مع أملاح الليكاندات المحضرة ولبعض المعقدات وكما يلي:

يذاب (0.01 مول ، 2.56 غم) من قاعدة شيف (NaL_1) بأقل كمية ممكنة من الايثانول الساخن ويضاف اليها (0.02 مول، 1.64 غم) من خلات الصوديوم ثم يضاف بشكل قطرات متتابعة مع الرج (0.01 مول ، 2.38 غم) من محلول كلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2.6H_2O$) مذاباً ايضا بأقل كمية ممكنة من الايثانول، يصعد المزيج عند درجة حرارة (٥٠ °م) لمدة (١٥) دقيقة ، ثم يترك ليبرد ، اذ يتكون راسب وردي، يفصل

الراسب بالترشيح ويغسل عدة مرات بالايثانول ويجفف تحت الضغط المخلخل . لقد استخدمت الطريقة الثانية هذه لتحضير ثلاثة معقدات بمعدل معقد من كل مجموعة وكانت النتيجة دائما الحصول على المعقد المحضر نفسه بالطريقة الأولى.

ولغرض تحديد وجود جزيئات ماء التبلور وعددها ، فقد تم تسخين وزن معين من المعقدات المحضرة ولمدة (٣) ساعات في فرن التجفيف وعند درجة (١٨٠ °م) ثم يوزن المعقد ويلاحظ فرق الوزن (أن وجد) ويستنتج من ذلك عدد جزيئات ماء التبلور، أن العملية بحد ذاتها قد تكون غير دقيقة وتقريبية إلا أنها وبالإمكانيات المتوفرة أفضل من الاستنتاج نظرياً.

تحليل المعقدات

تمت عملية تحليل المعقدات على مرحلتين:

المرحلة الأولى: وتشمل تحليل العناصر (الكاربون والهيدروجين والنتروجين) للمعقدات المحضرة جميعاً وفضلاً عن الليكاندات المحضرة وذلك باستخدام جهاز تحليل العناصر الدقيق Elementral analyzer model 1106 والمجهز من الشركة الايطالية Carlo Erba Stramentazion.

المرحلة الثانية: تضمنت تقدير كل من الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والزنك (II) والكادميوم(II) لبعض المعقدات بطريقة طيفية وذلك باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري PYE Unicam SPg Atomic Absorption Spectrophotometer .

بعد هضم المعقدات بحامض الهيدروكلوريك [١٠] (HCl) ومن ثم اكمال الحجم المطلوب بماء خال من التأين (Deionzied water) وقد حضرت المعقدات بتراكيز تقع ضمن حدود تراكيز النماذج القياسية المتوافقة مع المدى الخطي للمنحني المعياري للعناصر المقاسة.

القياسات الفيزياوية

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز قياس التوصيلية PCM3(Jenway)conductivity ، تم القياس عند تركيز (10^{-3} مول) بعد السماح للمحلول ان يكون في حالة اتزان حراري وبدرجة حرارة (٢٥ °م) وباستخدام الميثانول كمذيب فضلا عن ذلك قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (٢٥ °م) باستخدام طريقة فراداي(Faraday Method) ، وباستخدام جهاز من نوع (Brucker B.M.6).

قيست الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام مذيب الميثانول ضمن المدى ($9100-50000cm^{-1}$) باستخدام جهاز ShimadzuU.V.-Vis Recording U.V.-160 Spectrophotometer .

كما تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة فضلا عن أطياف الليكاندات باستخدام جهاز Perkin Elmer 580 Infrared spectrophotometer ضمن المنطقة المحصورة ما بين (٤٠٠-٤٠٠٠) سم$^{-1}$ بدلالة العدد الموجي.

النتائج والمناقشة

قياس طيف الأشعة تحت الحمراء:

المعقدات ثابتة في درجة حرارة الغرفة . جميع المعقدات غير ذائبة بالماء ولكن لها القابلية على الذوبان في مذيب الميثانول.

نلاحظ في بحثنا هذا ظهور التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثان في المنطقة(١٦١٧-١٦٢٢ سم$^{-1}$) وعند ارتباطها مع الفلز تزاح إلى ترددات اوطأ مما يشير إلى تناسق مجموعة الازوميثان مع الايونات الفلزية[١١] ظهر التردد الامتطاطي لمجموعة (C-O) الاينولية في الليكاند الثالث عند (١٢٢٩ سم$^{-1}$) وعند الارتباط مع الفلز أزيح إلى تردد اوطا مما يدل على فقدان البروتون وتناسق الأوكسجين بشكل ايون سالب[١١] تظهر حزمتا التردد الامتطاطي والانحنائي لمجموعة (O-H) في الليكاند الثالث في المنطقة (٣٢٢٠-٣٣٣٠ سم$^{-1}$) بشكل حزمة واسعة والمنطقة (١٣٠٠-١٣٩٠ سم$^{-1}$) على التوالي حيث يعود المدى الواسع لحزمة التردد الامتطاطي إلى وجود الأواصر الهيدروجينية الضمنية. ومن خلال تكوين المعقدات فقد تم فقدان بروتون مجموعة (O-H) الاينولية مما يؤدي إلى فقدان هاتين الحزمتين من أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات[١٢] المحضرة. كما لوحظ التردد الامتطاطي لمجموعة (NH) في طيف الليكاند الثالث عند (٣٠٨٠ سم$^{-1}$) وعند تكوين المعقدات ظهرت حزمة (NH) في الموقع نفسه تقريباً مما يدل على عدم حدوث تناسق بين ذرة نتروجين لمجموعة NH مع الفلزات وهذا متفق مع ما أشير إليه في البحث[١٣] ، جدول رقم (٦،٥) .

أما حزمة الامتطاط التماثلية (COO^-) في الليكاندات المحضرة ظهرت عند (١٣٥٢-١٣٦٩ سم$^{-1}$) وحزمة الامتطاط اللاتماثلية عند (١٥٧٠-١٥٩٠ سم$^{-1}$) وعند الارتباط مع ايونات الفلزات أزيحت حزمة الامتطاط التماثلي إلى تردد اعلى (١٣٧٢-١٤١٠ سم$^{-1}$) بينما أزيحت حزمة الامتطاط اللاتماثلي في هذه المعقدات إلى منطقة اوطا[١٤] (١٥٤٠-١٥٨٦ سم$^{-1}$) ، ويعد الفرق في قيم ترددات الامتطاط التماثلي واللاتماثلي لـ (COO^-) مشخصا لسلوك مجموعة الكاربوكسيل فقيمة ΔV لايون الكاربوكسيل المرتبط بشكل احادي السن مساوي لـ (١٥٠-١٨٠ سم$^{-1}$) وبشكل ثنائي السن مساوية لاقل من (١٢٠ سم$^{-1}$) ومن قيمة ΔV المبينة في الجدول (٦) (١٤٨-١٨٦ سم$^{-1}$) يتضح ان ايون الكاربوكسيل يرتبط بشكل أحادي السن دائما بعد فقدان البروتون. اما مجموعة الخلات المتبقية من خلات الفلزات عند تكوين المعقدات فقد تتصرف كمجاميع ثنائية السن. أن وجود مجموعة الكاربوكسيل (COO^-) يجعل عملية تشخيص مجموعة الخلات التابعة للفلزات أمراً صعباً للغاية حيث يتوقع ظهورها في مواقع قريبة من بعضها. عليه فقد تم استنباط نوع التناسق في مجموعة الخلات عن طريق تكملة الأعداد التناسقية لفلزات المعقدات المحضرة.

حدد الباحث (Gamo)[15] حزم التارجح في المعقدات المائية عند (٦٥٠-٨٨٠ سم$^{-1}$) للاملاح اللاعضوية للماء المتناسق . كذلك اوضح بعض الباحثين [١٦] ان وجود ماء التبلور يشخص بظهور حزمة عريضة وضعيفة تشمل المدى (٣٢٠٠-٣٦٠٠ سم$^{-1}$) وعند وجود ماء تناسق اضافة لماء تبلور فان ماء التناسق يعطي حزمة قوية عند المنطقة (٣٤٠٠-٣٤٤٠ سم$^{-1}$) المطبوعة على الحزمة العريضة انفة الذكر، والجدول (٦) يظهر

تفاصيل ونوع جزيئات الماء الموجودة في المعقدات حيث يلاحظ وجود حزمة عريضة وضعيفة في غالبية المعقدات بينما يتميز القسم الاخر بوجود حزمة حادة وقوية في المنطقة (٣٤٠٠-٣٤٥٠ سم$^{-١}$) وتمثل υ (H_2O) إضافة إلى حزمة أخرى ضعيفة عند (٨٢٢-٨٧٥ سم$^{-١}$) وتمثل R(H_2O).

اما حزمة امتصاص الاصرة (M – N) فقد لوحظت في جميع المعقدات في المنطقة (٤١٥-٤٣٦ سم$^{-١}$) وتتفق هذه القيم مع ما ذكره (Nakamoto)[17] في هذا المجال أما حزمة امتصاص أصرة (M – O) فقد ظهرت في المنطقة (٤٤٧-٤٧١ سم$^{-١}$) مؤكدة بذلك ارتباط ايونات الفلزات مع قواعد شيف عن طريق ذرة الأوكسجين . كما في الجداول (٦،٥).

القياسات المغناطيسية والاطياف الالكترونية:

معقدات الكوبلت (II) :

أظهرت معقدات الكوبلت (II) احادية النوى رقم (٢،١) قيماً للعزوم المغناطيسية (5.12-4.97 B.M) وهذه القيم تتفق بشكل عام مع معقدات الكوبلت ثمانية السطوح[١٨] عالية البرم، انظر الجدول (٤). كما تم قياس الأطياف الالكترونية لهذين المعقدين ولوحظ ان المعقد (٢،١) أعطى حزمة منقسمة عند(١٨٥٨٠-٢١١٨٦ سم$^{-١}$) وحزمة اخرى عند (٩٦٦٦ - ٩٦١٨ سم$^{-١}$) والأولى ممكن أن تعود الى$^4T_1g(p)(\upsilon_3) \leftarrow {}^4T_1g(F)$ والثانية تعود الى $^4T_2g(F)(\upsilon_1) \longleftarrow {}^4T_1g(F)$ في شكل ثماني السطوح حول الكوبلت(II)[19].اما تردد (υ_2) فيظهر في المدى (١١٠٠٠-١٦٠٠٠ سم$^{-١}$) تعود الى الانتقال $^4A_2g(F) \longleftarrow {}^4T_1g(F)$ وتكون حزمة (υ_2) ضعيفة نسبياً بالمقارنة مع (υ_1 وυ_3) وذلك لكونها تتضمن انتقال الكترونين من الحالة المستقرة $t_2g^5\ eg^2$ الى الحالة المثارة $t_2g^3\ eg^4$.

اما معقد الكوبلت (II) ثنائي النوى رقم (٣) اعطى عزماً مغناطيسياً (2.45B.M) لكل ايون الكوبلت (II) وهذه تعود الى شكل المربع المستوي حول الكوبلت(II) ، حيث أن معقدات الكوبلت ذات الشكل المربع المستوي تكون القيمة العملية للعزم المغناطيسي لها (2.20-2.70)[20]، أما قياس الطيف الالكتروني لهذا المعقد فقد أعطى حزمة امتصاص عند ١٦٦٢٠ سم$^{-١}$ والتي قد تعود إلى الانتقال $^2A_1g \longrightarrow {}^2E_1g$ في ترتيب المربع المستوي[٢١]. وحزمة ثانية في بعض الأحيان غير موجودة عند (١٠٨٠-١١٤٠٠ سم$^{-١}$) تعود إلى الانتقال (dxy ← dyz) ، الجدول رقم (٤).

معقدات النيكل (II)

تكون القيمة العملية لمعقدات النيكل (II)[22] رباعي السطوح (3.0-4.0 B.M) ، إذ أن هذه القيمة تميل إلى الارتفاع إلى (3.5-4.0 B.M) عندما يكون الشكل رباعي السطوح منتظم وتميل هذه القيمة الى الانخفاض عندما يكون الشكل رباعي السطوح مشوه(3.0-3.5 B.M) . حيث أعطت معقدات النيكل (II) أحادية النوى رقم (٤،٥،٦) قيماً للعزوم المغناطيسية تراوحت بين (3.85-3.67B.M) وهذه القيم تتفق بشكل عام مع معقدات النيكل رباعي السطوح[٢٣].

وقد تم قياس الأطياف الالكترونية لمعقدات النيكل (II) المحضرة ولوحظ أنها تعطي حزمة عند (١٤٥٦٦، ١٣٨٨١،٩٩٧٣ سم$^{-١}$) وهذه قد تعود إلى$^3A_2(F)$ (υ_2) ← $^3T_1(F)$ و $^3T_1(p)$ (υ_3) ← $^3T_1(F)$ في ترتيب رباعي السطوح حول النيكل (II) .الجدول رقم (٤).

معقدات النحاس (II)

أظهرت معقدات النحاس (II) ثنائية النوى رقم (٨،٧) قيماً للعزوم المغناطيسية تراوحت بين (1.3-1.21 B.M) لكل ايون نحاس (II) اذ تمتلك ترتيب رباعي التناسق ، ان الوضع الفراغي للجزيئة سوف يولد نوعاً من التداخلات المضادة للفيرومغناطيسية والتي بدورها تؤثر في قيمة العزم المغناطيسي مسببة انخفاض قيمته[٢٤].

أما الأطياف الالكترونية لمعقدات النحاس (II) ثنائية النوى رقم (٨،٧) فانها تعطي حزمة امتصاص بحدود (١٦٧٣٠-١٧٩٣٩ سم$^{-١}$) وحزم امتصاص اخرى بحدود (٢٤١٥٠،٢٧٣٨٨ سم-١) تابعة الى (υ_3) العائدة الى (υ_1) واضافة الى ذلك فان قسماً منها يمثل حزم انتقال الشحنة (C.T) . وان هذه الحزم تتفق بشكل عام مع معقدات النحاس (II) رباعية التناسق[٢٥] ذوات الشكل المربع المستوي ، بينما معقد النحاس أحادي النوى رقم (٩) أعطى قيمة عزم مغناطيسي (1.83 B.M) وهذه القيمة تشير إلى ترتيب المربع المستوي للنحاس (II)[٢٤].

الطيف الالكتروني لهذا المعقد يظهر نوعان من الانتقالات الالكترونية من خلال طيفها$^2Eg \longleftarrow {}^2B_1g$, $^2A_1g \longleftarrow {}^2B_1g$ وقد ظهرت حزمتي الامتصاص للمعقد رقم (٩) عند (١٧٧٥٥، ١٦٣٤١ سم$^{-١}$) أن ظهور الحزمتان في هذا الموقع يعود إلى ترتيب المربع المستوي حول النحاس (II)[٢٦].الجدول رقم (٤).

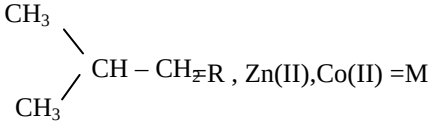
التوصيلية الكهربائية المولارية:

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية عند تركيز ($10^{-٣}$ مولاري) في محلول الميثانول بعد السماح للمحلول أن يكون في حالة اتزان حراري عند درجة حرارة (٢٥°م) وظهر أن المعقدات المحضرة جميعها غير موصلة (مركبات متعادلة) اذ تراوحت قيم التوصيلية الكهربائية لها ما بين (١٦-٣٣ سم^{٢}.اوم$^{-١}$.مول$^{-١}$) جدول رقم (٣).

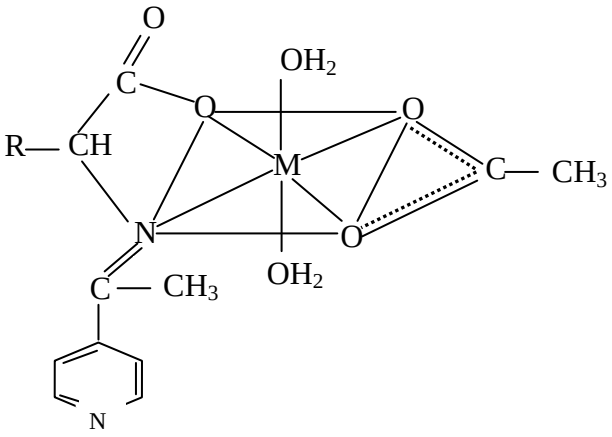
استناداً إلى نتائج القياسات الفيزيائية الواردة آنفا ، يمكن اقتراح تراكيب المعقدات المحضرة أحادية وثنائية النوى المتجانسة كالاتي:

١- معقدات احادية النوى.

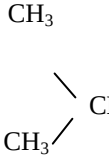
a- التراكيب المتوقعة لمعقدات من نوع $[ML(CH_3COO)(H_2O)_2]$ اذ يرجح ترتيب سداسي التناسق وبترتيب ثماني السطوح إذ أن



L_2= L_1=L المعقدات رقم (١،٢،١٠،١١).

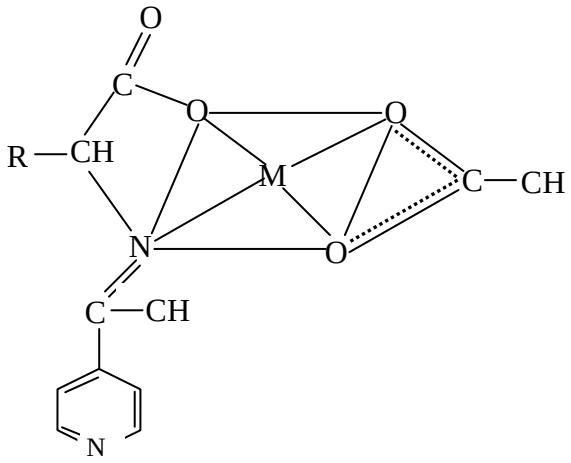


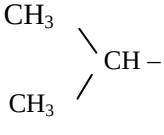
b- معقدات من نوع $[ML(H_2O)]$ و $[ML(CH_3COO)]H_2O$ إذ أن الترتيب المقترح هو المربع المستوي حول الايون الفلزي حيث ان



=R , Cd(II) =M

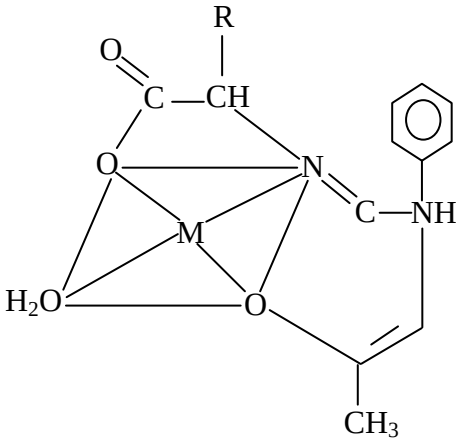
المعقد رقم (١٣،١٤) .



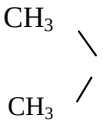


=R , Cd(II),Cu(II) =M

L_3=L المعقد رقم (٩،١٥).

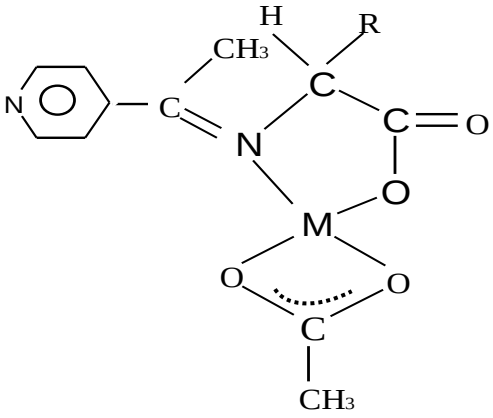


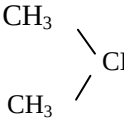
c- معقدات من نوع $[ML(H_2O)]$ و $[ML(CH_3COO)]H_2O$ إذ يرجح ترتيب رباعي السطوح.



حيث ان R=$CH - CH_2$, Ni(II) = M

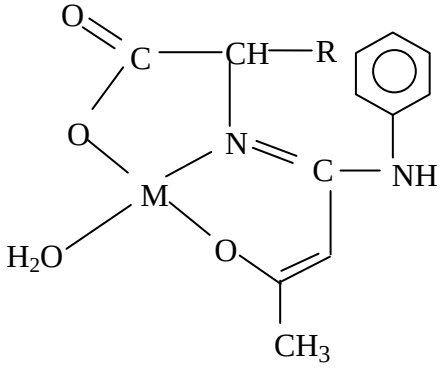
المعقد رقم (٤،٥) ، L_1=L_2=L





حيث ان R=$CH - CH_2$, Zn(II),Ni(II) =M

المعقدات رقم (٦،١٢) L_3=L

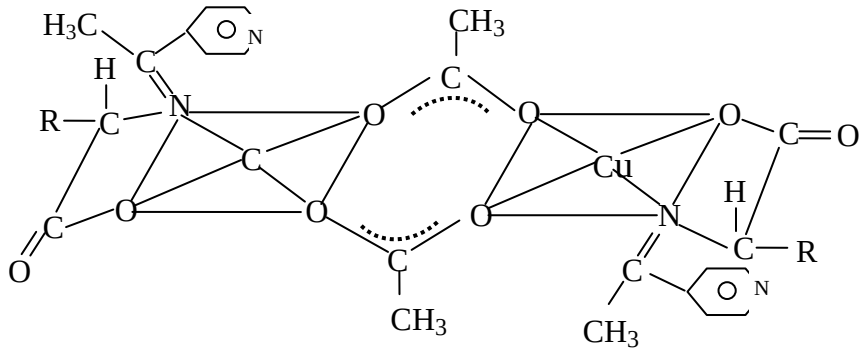


٢- معقدات ثنائية النوى المتجانسة

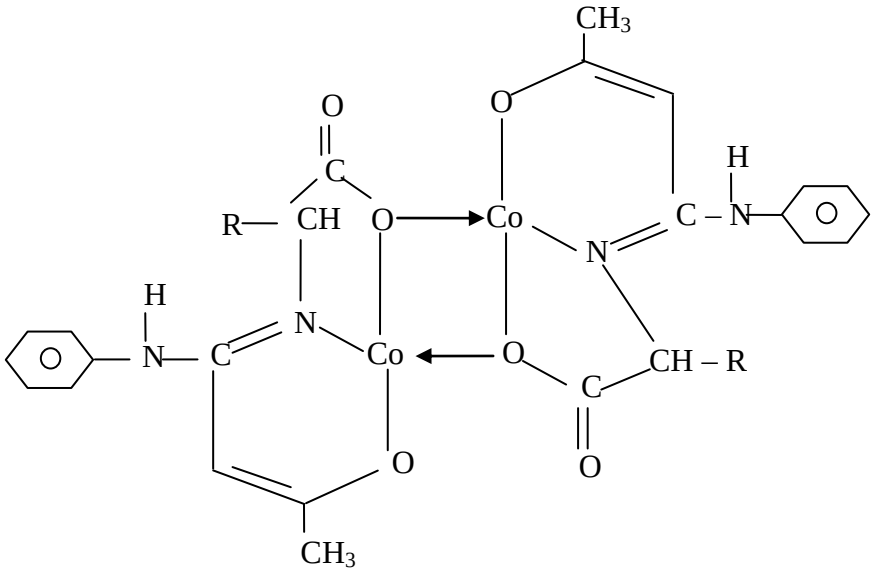
a- التركيب المقترح للمعقد $[Cu_2(L)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$ هو المربع المستوي حول الايون الفلزي.

$L_2=L_1=L$

رقم المعقد (٨،٧)



b- معقدات الكوبلت (II) رقم (٣) بصيغة $[Co_2(L_3)_2].2H_2O$ إذ أن الترتيب المقترح هو المربع المستوي حول الايون الفلزي.



أذن من هذه الدراسة نستطيع الاستنتاج أن الليكاند الاول والثاني يمثل ليكاند ثنائي السن من خلال نتروجين الازوميثان وأوكسجين مجموعة الكاربوكسيل، أما الليكاند الثالث فيمثل ليكاند ثلاثي السن من خلال نتروجين الازوميثان وأوكسجين مجموعة الكاربوكسيل وأوكسجين مجموعة الاينول وبالنتيجة نحصل على الاشكال وتراكيب المعقدات المقترحة السابقة

الجدول (٣): الصيغة الوضعية وقيم التحليل الدقيق للعناصر والنسب المئوية للنواتج مع بعض الخواص الفيزياوية للمعقدات المحضرة

رقم المعقد	الصيغة الوضعية للمركب	اللون	درجة الانصهار °م	pH	النسبة المئوية للناتج%	النسبة المئوية للفلز%	التوصيلية الكهربائية المولارية سم^{2}.اوم$^{-1}$.مول$^{-1}$	التحليل الدقيق للعناصر		
								C%	H%	N%
١	$[Co(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	وردي	190*	5.05	68.3	15.23 (14.89)	23	48.78 (48.31)	5.96 (5.70)	7.23 (7.02)
٢	$[Co\ (L_2)(CH_3COO)\ (H_2O)_2]$	وردي	184*	5.10	77.9		25	48.78 (48.56)	5.96 (5.65)	7.23 (7.10)
٣	$[Co_2\ (L_3)_2].2H_2O$	وردي	182*	4.9	69.1	16.14 (16.11)	20	52.61 (52.49)	6.02 (5.96)	7.67 (7.5)
٤	$[Ni(L_1)(CH_3COO)].H_2O$	ازرق	290*	4.71	69.0	16.74 (15.58)	19	48.81 (48.56)	5.96 (5.7)	7.91 (7.82)
٥	$[Ni(L_2)(CH_3COO)].H_2O$	ازرق	285*	4.75	83.8		16.5	48.81 (48.65)	5.96 (5.82)	7.91 (7.73)
٦	$[Ni(L_3)(H_2O)]$	ازرق فاتح	272*	4.94	92.1	16.09 (15.92)	16.0	52.64 (52.41)	6.03 (5.92)	7.67 (7.73)
٧	$[Cu_2(L_1)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$	ازرق غامق	208	4.53	84.8	17.01 (16.82)	21	48.18 (48.33)	5.88 (5.92)	7.49 (7.32)
٨	$[Cu_2(L_2)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$	ازرق غامق	204	4.87	93		23	48.18 (48.37)	5.88 (5.97)	7.49 (7.27)
٩	$[Cu(L_3)(H_2O)]$	رصاصي	217	4.35	81	17.19 (17.05)	16.5	51.95 (51.10)	5.95 (6.07)	7.57 (7.37)
١٠	$[Zn(L_1)(CH_3COO)\ (H_2O)_2]$	ابيض	275	5.01	87.6		26.5	47.95 (47.71)	5.86 (5.39)	7.11 (6.98)
١١	$[Zn(L_2)(CH_3COO)\ (H_2O)_2]$	ابيض	272*	5.03	85.2	16.61 (16.29)	28	47.95 (47.85)	5.86 (5.7)	7.11 (7.03)
١٢	$[Zn(L_3)(H_2O)]$	ابيض	274*	5.07	89.4	17.6 (17.47)	30	51.7 (52.62)	5.92 (5.71)	7.53 (7.44)
١٣	$[Cd(L_1)(CH_3COO)].H_2O$	ابيض	255	5.53	77.1	26.6 (24.63)	33	42.61 (42.83)	5.2 (5.42)	6.62 (6.52)
١٤	$[Cd(L_2)(CH_3COO)].H_2O$	ابيض	268*	5.3	76.1		27	42.61 (42.79)	5.2 (5.47)	6.62 (6.22)
١٥	$[Cd(L_3)(H_2O)]$	ابيض	240*	5.37	73.1	26.86 (25.71)	27	45.88 (45.58)	5.25 (5.45)	6.69 (6.91)

* = درجة تفكك المركب

الجدول (٤): القياسات المغناطيسية والأطياف الالكترونية للمعقدات

رقم المعقد	μ_{eff} (B.M)	الاطياف الالكترونية (cm^{-1})	الهيئة
١	4.97	9666,18580,21052	Oh
٢	5.12	9618,18579,21186	Oh
٣	2.45	16620,15700,23985	Sq.PI
٤	3.81	14566,27311,34660	Td
٥	3.67	9973,14337,33283	Td
٦	3.85	13881,29427,34992	Td
٧	1.21	17939,27388	Sq.PI
٨	1.3	16730,24150,38841	Sq.PI
٩	1.83	16341,17755,31455	Sq.PI

Oh = octahedral , Sq.PI=Sequare planer , Td=tetrahedral

الجدول (٥): أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات (cm^{-1})

	υ(C=N)	υ(C-O)	التردد الامتطاطي υ(O-H)	التردد الانحنائي δ(O-H)	υ NH	υ(COO)sym	υ(COO) asy
L_1	$1617_{(S)}$					$1352_{(m)}$	$1570_{(S)}$
L_2	$1622_{(S)}$					$1360_{(m)}$	$1590_{(m)}$
L_3	$1621_{(S)}$	$1229_{(m)}$	$(3220\text{-}3330)_{(b)}$	$(1300\text{-}1390)_{(b)}$	$3080_{(w)}$	$1369_{(S)}$	$1588_{(S)}$

S= قوية (strong)

m = متوسطة القوة(medium)

w = ضعيفة (weak)

الجدول (٦): اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات

رقم المعقد	υ (C=N)	υ (C-O)	υ (COO^-) sym.	υ (COO^-) asy.	ΔV	υ(M-N)	υ(M-O)	υH_2O	R(H_2O)
1	$1592_{(m)}$		$1381_{(w)}$	$1543_{(w)}$	162	$426_{(m)}$	$452_{(S)}$	$3450_{(S)}$	$832_{(w)}$
2	$1597_{(m)}$		$1373_{(w)}$	$1540_{(w)}$	167	$436_{(S)}$	$463_{(S)}$	$3440_{(S)}$	$841_{(w)}$
3	$1588_{(S)}$	$1210_{(w)}$	$1402_{(m)}$	$1550_{(w)}$	148	$421_{(m)}$	$447_{(m)}$	$(3310\text{-}3610)_{(w)}$	---
4	$1579_{(S)}$		$1388_{(vw)}$	$1548_{(w)}$	160	$423_{(S)}$	$464_{(w)}$	$(3255\text{-}3610)_{(w)}$	---
5	$1596_{(w)}$		$1377_{(w)}$	$1547_{(w)}$	170	$422_{(S)}$	$455_{(m)}$	$(3220\text{-}3600)_{(w)}$	---
6	$1597_{(S)}$	$1193_{(m)}$	$1385_{(vw)}$	$1542_{(w)}$	157	$423_{(m)}$	$461_{(w)}$	$3420_{(S)}$	$832_{(m)}$
7	$1602_{(S)}$		$1407_{(vw)}$	$1569_{(vw)}$	162	$425_{(m)}$	$455_{(m)}$	$(3220\text{-}3580)_{(w)}$	---
8	$1604_{(S)}$		$1380_{(m)}$	$1543_{(w)}$	163	$427_{(S)}$	$460_{(m)}$	$(3240\text{-}3590)_{(w)}$	---
9	$1598_{(m)}$	$1182_{(m)}$	$1382_{(w)}$	$1548_{(w)}$	166	$425_{(m)}$	$465_{(w)}$	$3440_{(S)}$	$875_{(w)}$
10	$1598_{(w)}$		$1400_{(w)}$	$1577_{(w)}$	177	$423_{(S)}$	$452_{(vw)}$	$3400_{(S)}$	$865_{(w)}$
11	$1601_{(m)}$		$1390_{(vw)}$	$1542_{(w)}$	152	$415_{(m)}$	$471_{(w)}$	$3420_{(S)}$	$856_{(w)}$
12	$1569_{(S)}$	$1206_{(w)}$	$1385_{(m)}$	$1545_{(w)}$	160	$421_{(m)}$	$460_{(vw)}$	$3420_{(S)}$	$837_{(m)}$
13	$1593_{(m)}$		$1372_{(w)}$	$1542_{(w)}$	170	$425_{(S)}$	$450_{(w)}$	$(3230\text{-}3590)_{(w)}$	---
14	$1603_{(m)}$		$1410_{(w)}$	$1572_{(w)}$	162	$423_{(m)}$	$463_{(w)}$	$(3250\text{-}3610)_{(w)}$	---
15	$1593_{(S)}$	$1191_{(w)}$	$1400_{(w)}$	$1586_{(m)}$	186	$427_{(w)}$	$457_{(vw)}$	$3410_{(S)}$	$822_{(w)}$

S = قوية (strong)

m = توسطة القوة(medium)

w = ضعيفة (weak)

vw = ضعيفة جدا (very weak)

المصادر

1- Z.H. Chohan, M.A. Farooq and M.S. Iqbal, Metal. Based. Drugs.7, (2000),133.
2- S. Dayagi and Degani, "The Chemistry of Carbon-Nitrogen double bond", Ed.S.Patai-Wiley-Inter science, New York, 64,(1970),2.
3- J.C.Wu, N. Tang, W. S.Liu, M.Y. Tan and A. S. C. Chan, Chin. Chem. Lett., 12,(2001),757.
4- A.Ciobanu, F.Zalaru, C. Zalaru, F Dumitrascus and C.Draghici, Acta Chim. Slov.,50,(2003),441.
5- Vi-T. Deo, C. Gaspard, M Mayer, G.H. Werner, S.N. Nguyen and R.J. Michelot, Eur .J. Med. Chem.,(2000), 35.
6- F.Bedioui,Coord.Chem.Rev.,39,(1995),144.
7- N.A. Nawar, A.M. Shallaby, N.M. Hosney and M. M. Mostafa, Transition Metal Chem.,26,(2001).180.
8- K. Sharma, R. N. Handa, S. N. Dubey, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 26(7), (1996),1219-30.
9- P.K. Sharma, A.K. Sen, K. Singh, S.N. Dubey, J. Indian Chem. Soc., 74(6), (1997), 446-447.
10- M.M.Dawod,F.I.Khalili,Polyhedron,8,(1989),21.
11- B. Bepin, B. Mahapatra, S.M. Mahapatra, S.K. Pujari and A. Chiranjeevi, J. Indian Chem.Soc.,59,(1982),988.
12- M.F Iskender, S.E. Zayan, M.A .Khlifa and L. Ei. Sayed , J. Inorg. Nucl. Chem., 36,(1974),551.
13- K.Dey,S.Ray,P.K.Bhattacharyya,A.Gangopadh,K.K.Bhasin and R.D. Verma, J.Indian Chem.Soc.,62,(1985),809.
14- R.C.Das,M.K.Mishra and S.K.Mohanty, J. Indian Chem. Soc., 57, (1980), 667.
15- I.Gamo,Bull.Chem.Soc.,34,(1961),760,1430.
16- T.A. Kabanos and J.M. Tsangaris, J. Coord. Chem., 13, (1984).89.
17- K. Nakamoto "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds" 5th Ed., Wiley-Inter Science Publication, New York,part B,(1997),42.
18- K. Thompson, N. Bridson and Lqurence, Inorg. Chem. , 33, (1994), 54.
19- D. Nicholls," The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel" , Pergamon press,Oxford,1st Ed., (1973),1155.
20- F.A. Cotton and Wilkinson," Advanced Inorganic Chemistry" 5th Ed., Wiley –Inter - Science, New York, (1988) .
21- A.E. Martel," Coordination Chemistry" Vannostrans Reinhold, New York,(1971),1.
22- K.S. Patel and P.O. Ikekwere ,J. Inorg. Nucl. Chem., 43, (1981).51.
23- I.A.Mustafa and B. K h. AL-Asa'ady .Nation. J. Chem., 13,(2004),65-72.
24- T.A. Kabanos and J.M. Tsangaris, J. Coord. Chem., 13, (1984),89.
25- G.E.Manoussakis and C.A. Bolos, Inorg. Chim. Acta Bioinorg. Chem., 108, (1985),215.
26- P. Comba, P. Hifenhaus, T.W. Hambley and D.T. Richens, J. Chem. Soc. Dalton Trans.,(1996),533-539 .

Preparation and characterization of new Schiff base complexes with Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II) and Cd(II) metal ions

Thana Y. Yousif

Department of chemistry, College of Science, University of Mosul, Iraq

(Received / / 2007, Accepted / / 2008)

Abstract

A new complexes have been prepared of some transition metal ions (Co(II),Ni(II),Cu(II)) and some non transition metal ions (Zn(II),Cd(II)) with a number of Schiff bases obtained from the condensation of some amino acids (leucine) and (3-acetyl pyridine, 4-acetyl pyridine, acetoacetaanilide). All the prepared complexes have been characterized by elemental analysis, molar conductance, magnetic susceptibility infrared and electronic spectral studies. The complexes were classified as:

A-mononuclear complexes.

1- Complexes with the formula $[ML(CH_3COO)(H_2O)_2]$.

2- Complexes with the formula $[ML(CH_3COO)]H_2O$ and $[ML(H_2O)]$.

B-Di nuclear complexes.

1- Complexes with the formula $[M_2(L)_2(CH_3COO)_2]\ .2H_2O$

2- Complexes with the formula $[M_2(L)_2].2H_2O$

M= Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II)Cd(II).

These studies revealed the action of first and second ligands as neutralbidentate and the third ligands as tridentate ligands in all complexes prepared , formed complexes with tetra-coordinated (tetrahedral or square planer) and hexa-coordinated (octahedral) structure and that all the prepared complexes were non electrolyte.