تحضير وتشخيص معقدات جديدة للكوبلت (II) والنيكل (II) مع ليكاندات جديدة من نوع الفا– هيدروكسي– بيتا– امينو كاربونيل

مشعل وليد ابراهيم

قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(تاريخ الاستلام: ١٦ / ٤ / ٢٠٠٩ ---- **تاريخ القبول:** ٢١ / ٢ / ٢٠١٠)

الملخص

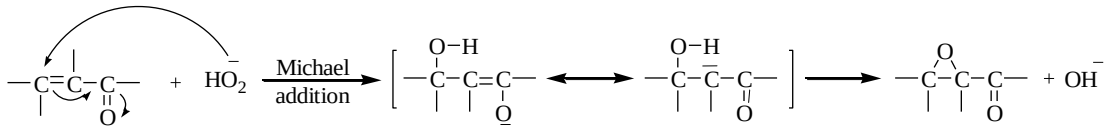
حضرت معقدات جديدة لايونات Ni (II) و Co (II) مع ليكند ثنائي السن من نوع (Dmah)
1-Aryl-3-phenyl-3-(5-Chlorobenzotriazole-1-yl)-2-hydroxy-1-propanone
ومشتقاتها واقترحت الصيغ الاتية للمعقدات NO_3 $[M(HLn)_2(NO_3)]$ و $[M(L_n)_2(H_2O)_2]$ وتم تحضيرها عن طريق تفاعل نترات الكوبلت والنيكل مع محلول الليكند في وسط متعادل وقاعدي على التوالي حيث أن M=Ni(II) , Co(II) بينما
HL_1=1,3diphenyl-3-(5-Chlorobenzotriazole-1-yl)-2-hydroxy-1-propanone
HL_2=1-(4-Chlorophenyl)-3-phenyl-3-(5-Chlorobenzotriazole-1-yl)-2-hydroxy-1-propanone
HL_3=1-(4Methylphenyl)-3-(5-Chlorobenzotriazole-1-yl)-2-hydroxy-1-propanone
وأن n = 1 , 2 , 3 وأن L_1 , L_2 , L_3 هي نفس الليكاندات أعلى مزال منها البروتون .

وشخصت هذه المعقدات الناتجة بوساطة تحليل نسبة الفلز ومطياف الاشعة تحت الحمراء والاطياف الالكترونية والقياسات المغناطيسية فضلا عن قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية واستنادا الى ذلك اقترحت صيغ المعقدات المحضرة إذ يرتبط فيها الليكاند (Dmah) بشكل ثنائي السن من خلال ذرتي الاوكسجين مع الأيون الفلزي وان المعقدات المحضرة كانت سداسية التناسق وذات شكل ثماني السطوح .

واستناداً إلى ذلك أقترحت صيغ المعقدات المحضرة .

المقدمة

تعد الجالكونات نموذجا لمركبات الفا – بيتا الكيتونية غير المشبعة التي تدخل تفاعلات اضافة الكتروفيلية والنيوكليوفيلية [1] مثل اضافة مايكل وكليزن وتفاعلات تكوين الايبوكسيدات خير مثال على ذلك



كما ان هناك طرق عدة لتحضير ايبوكسيدات الجالكون [4-9] . ولايبوكسيدات الجالكون تفاعلات عدة خصوصا مع الامينات مثل (5–كلورو بنزوترايازول) والذي يعد واحد من اهم المركبات الحلقية غير المتجانسة وله تطبيقات رئيسية مثل منع تأكل النحاس او مخاليط النحاس . أدخلت شركة Ciba Geigy مشتقات البنزوترايازول تحت الاسم التجاري (Trinvin-p) . والتي لها مجال تطبيقي بامتصاصها الاشعة فوق البنفسجية (U.V) لتثبيت البلاستك ومواد عضوية اخرى تجاه تعيين تغيير اللون [11,10] . وكذلك تستخدم كمستحلب مثبت في الافلام الفوتوغرافية وفي تحضير الاواصر البيبتيدية التي تؤثر في شكل فعالية الاستر . ولها أيضاً بعض التطبيقات الحياتية [12] منها كعامل ضد نمو الاحياء المجهرية اذا دخلت في التركيب الجزيئي الكيميائي مع ايبوكسيد الجالكون ولهذا السبب فان النطاق الذي يعمل به تفاعل البنزوترايازول وايبوكسيدات الجالكون استخدمت كليكاندات كليتية او مخلبية لمجموعات من ايونات فلزية ولم تكن محضرة سابقا وهذا زيد اهتمامنا للمباشرة بالبحث والدراسات الحالية معلوماتها تصف لنا تحضير وتشخيص هذا النوع من الليكاندات والتركيب الجزيئي والذي يعتبر النواة الاساسية في تحضير الليكاندات [3,2] التي اعتمد عليها التحضير وكما موضح ادناه .

الكيميائي لها والخواص التناسقية للمعقدات الفلزية وفعاليتها البايولوجية وطريقة التفاعل موضحة في الشكل (١) .

وقد حضر العالم ماليكارجون معقدات النيكل (II) لمشتقاتع الجالكون مثل معقدات النيكل لـ ٣ – (فنيل) – ١ – (٢ ٥ – هيدروكسي – نفثيل) – ٢ – بروبين – ١ – ون [13]

كما قام العالم بالايندافار وجماعته بتحضير بعض من معقدات الكوبلت ، النيكل ، والنحاس الثنائية الموجبة مع بعض من مركبات ٢ ٥ – هيدروكسي جالكون وقد حصل على معقدات ذات صيغة عامة ML2 ذي بنية ثماني السطوح عالي البرم [14]

وقام العالم راو [15] وجماعته بتحضير بعض من مشتقات الجالكونات وأيوناتها الفلزية مثل الكوبلت ، النيكل ، النحاس ، الخارصين والكادميوم الثنائية الموجبة حيث قام بتحضير الليكاندات ٣ – (٢ – بيريديل) – ١ – (٢ – هيدروكسي فنيل) – ٢ – بروبين – ١ – ون (PHPO)

وكذلك الليكاند ٣ – (٣ ، ٤ ثنائي ميثوكسي فنيل) – ١ – (٢ – هيدروكسي فنيل) – ٢ – بروبين – ١ – ون (DMPHPO) وقد تم الحصول على معقدات ذات صيغة عامة [ML2] بنسبة مولارية ١ :

ISSN:1813 –

٢ (فلـــز : ليكانـــد) . والليكانـــد ٣ – (١ – نفثيـــل) – ١ – (٢ – هيدروكسـي فنيـل) – ٢ بـروبين – ١ – ون (NHPO) وكـان اسـلوب تناسـق الليكانـد PHPO ثلاثـي السـن بشـحنة سـالبة ليعطـي معقـدات ثمانيـة السطوح مـع الكوبلـت (II) والنيكـل (II) بينمـا كـان سـلوك نفس الليكانـد مـع النحـاس ، الخارصـين والكـادميوم الثنائيـة الموجبـة ثنـائي السـن بينمـا كـان سـلوك الليكانـدين NHPO و DMPHPO ثنـائي السـن مـع جميـع الفلـزات وأعطـى الليكانـدين الآخـرين معقـدات المربـع المستوي مـع Ni (II) و Cu (II) بينمـا كانـت معقـدات الخارصـين والكادميوم ذات بنية رباعية السطوح .

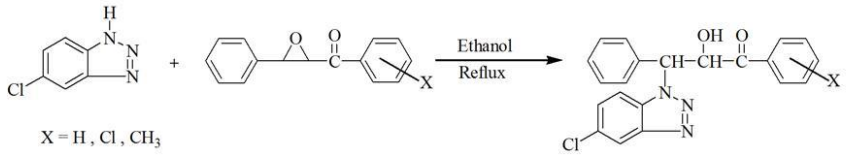
الجزء العملي

المـواد المسـتخدمة مجهـزة مـن شـركة فلوكـا (Fluka) او شـركة بـي.دي.اج (BDH) ، حللـت العناصـر الفلزيـة باسـتخدام الطرائـق الترسيبية [16] . اما قياس طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) فقد تم بجهاز (Bruker Tensor 27) بمدى (cm^{-1} 4000-400) باستخدام قـرص KBr ، وتمـت قياسـات العـزم المغناطيسـي بطريقـة فـراداي وبجهـاز (Bruker BM6) ، وقـيس الطيـف الالكترونـي بجهـاز (Shimadzu U.V-Visible) موديل (Japan) Koyoto 160 بمدى (nm 1000-200) وباستخدام الـ (DMF) مذيبا ، اما قياسات التوصـيلية المولاريـة فقـد تمـت بتركيـز (10^{-3}) مـولاري باسـتخدام (DMF) عند درجة حرارة الغرفة (٢٥° م) وباستخدام جهاز LF-42 Conductivity bridge .

تحضير الليكاند

حضر الليكاند على وفق الطريقة الاتية [17] .

اخذت كمية (0.01 mole , 1.5gm) من 5–كلورو بنزوترايازول واضيف الى محلول ايبوكسيد الجالكون (0.01 mole , 2.24 gm) المذابـة في (50 ml) من الايثانول . وتم تصـعيد المزيج في حمام ثلجي لمدة ٢٤ ساعة حتى ظهر راسب مستقر تم ترشيحه واعادة بلورتـه بالايثـانول المطلـق لاعطـاء ليكانـد بنسـبة تحضـير ٧٠ % .



الشكل(١) : تحضير وتركيب الليكاند (Dmah)= L ومشتقاتها

الليكاندات L2 ، L3 تم تحضيرها بنفس الطريقة أعلاه

تحضير المعقدات

١. **الوسط المتعادل** [M = Ni (II) , Co (II)] $M(HL_n)_2(NO_3)]NO_3$

حضرت معقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) وذلك بمزج (0.25 gm , 1 mmole) من ملح النيكل أو الكوبلت $M(NO_3)_2.6H2O$ المذاب في (10 ml) ايثانول مع (0.6 gm , 0.5 mmole) من الليكاند (Dmah) المذاب في (15 ml) ايثانول . وبعد اجراء التصعيد الحراري للمزيج لمدة (٣ ساعات) تكون الراسب المطلوب ، بعد ذلك تم ترشيح وغسل الراسب بالبنزين والهكسان .

٢. **الوسط القاعدي** $[Co(L_n)_2(H_2O)_2]$

حضرت معقدات الكوبلت (II) من مزج (0.25 gm , 1 mmole) من ملح الكوبلت $Co(NO_3)_2.6H2O$ المذاب في (10 ml) ايثانول مع (0.6 gm , 0.5 mmole) من الليكاندات (Dmah) المذاب في (15 ml) ايثانول تقريبا مع تسخين وتدفئة المحاليل على حمام مائي تم اضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5 مولاري) للمزيج الى ان أصبحت الدالة الحامضية (PH) = ٨ – ٩ تقريبا حرك المزيج على حمام مائي لمدة نصف ساعة بعدها تم التاكد من الترسيب التام باضافة قطرتين من محلول هيدروكسيد الصوديوم عندها يبرد المحلول وتم ترشيح الراسب ثم غسل البنزين والهكسان ، الجدول (١) يوضح عدد من الصفات الفيزياوية لهذه المعقدات .

النتائج و المناقشة

الموصلية الكهربائية وأطياف الأشعة تحت الحمراء

من خـلال قيـاس الموصـلية الكهربائيـة للمعقدات اتضـح بـأن جميعها موصـلة وبنسـبة (1:1) ومبـين ذلـك فـي الجـدول (٣) . ولقـد عـززت اطيـاف الاشـعة تحـت الحمـراء وجـوب ارتبـاط الليكانـدات مـن خـلال الجهات التناسقية الممكنة لهذه الليكاندات . فقد تبين بان الليكاند يرتبط بشكل ليكاند ثنائي السن من خلال مقارنة قيم المط الاهتزازي لاصرتي C = O و C – O وهي على التوالي (cm^{-1} 1185 , 1690) حيث انخفضت هذه القيم الى (cm^{-1} 1605-1680) و (1169-1179 cm^{-1}) للاصرتين المذكورتين في جميع المعقدات مما يدل على تناسق الليكاند من خلال ذرتي الاوكسجين [18] ، وتظهر مجموعة النترات عند تناسقها ثلاث حزم تعود الى التردد الامتطاطي لاصرة N – O (ν_5 , ν_1 , ν_2) وعندما يكون الفرق بين الحزم ذات التردد العالي (ν_1 – ν_5) بحدود cm^{-1} 186 فيكون الارتباط حينئذ بشكل ثنائي السن كيليتي [19] أي من خـلال ذرتـي الاوكسـجين لقـد اظهـرت المعقـدات التـي حضرت في الوسط المتعادل والحاوية على مجموعة النترات نوعين من الارتباط [15,20] ايوني في المدى (cm^{-1} 1385-1380) وثلاث حزم اخرى تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة NO في المواقع (cm^{-1} 1492-1385) و (cm^{-1} 1305-1212) و (1030-874

(cm^{-1}) تعود الترددات المتماثلة (ν_{sNO3}) و غير المتماثلة (ν_{asNO3}) و ν NO (ν_2 , ν_1 , ν_5) على التوالي ، ولقد لوحظ ان الفرق ($\nu_1 - \nu_5$) هو cm^{-1} 186 مما يعزز ارتباط مجموعة النترات بشكل ليكاند ثنائي السن وهذا ماجاء مطابقا مع النتائج التي تم الحصول عليها من قياس التوصيل الكهربائي لهذه المعقدات [18] .

اما المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي فلم تظهر أي من هذه الحزم مما يدل على عدم وجود مجموعة النترات في المعقدات كما أيدت اطياف IR تناسق جزيئات الماء[21] في الوسط القاعدي من خلال حزمة امتصاص عريضة وضعيفة في المدى (3427-3630 cm^{-1}) بالاضافة الى ظهور حزمة ضعيفة في المنطقة (530-570 cm^{-1}) عزيت الى $M - OH_2$ وهي متفقة مع ما نشر من بحوث [22 , 23] ، كما اظهرت المعقدات حزم امتصاص جديدة [10, 11] بلغت حوالي (cm^{-1} 466-650) تعود الى ν M – O ولم تظهر في اطياف الليكند والتي تعطي قوة اضافية بالتشخيص في كلا نوعي المعقدات ولوحظ التردد الامتطاطي لاصرة N – N في المنطقة المحصورة بين (cm^{-1} 970-983) لليكاند الحر وفي طيف المعقدات لم تزاح هذه الحزمة وهذا يؤكد عدم حدوث تناسق عن طريق ذرة النتروجين .

القياسات المغناطيسية والطيف الالكتروني .

١. معقدات الكوبلت (II) .

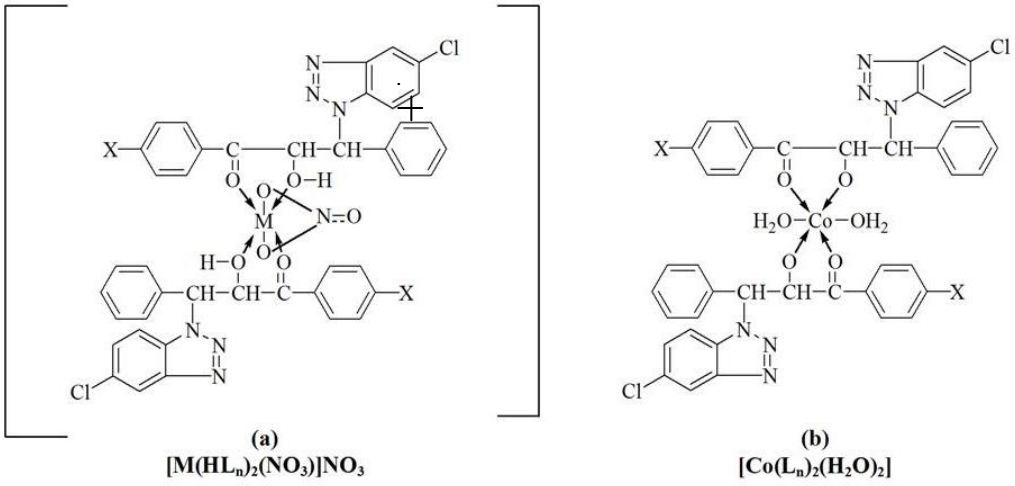
ان قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) هي (3.4,3.3,3.0) عالية البرم (1.7 , 1.9 , 2.4) واطئة البرم على التوالي [24] .

اما الطيف الالكتروني لمعقدات الكوبلت (II) فكان ν_1 (9861 – 11765 cm^{-1}) أما ν_2 (cm^{-1} 10162 – 12836) و ν_3 (15060 – 15698 cm^{-1}) وكما موضح في الجدول (٣) وهذا متفق مع ما منشور في الكتب والأدبيات حيث أن ν_1 (cm^{-1} 7000-10000) و ν_2 (cm^{-1} 11000-16000) و ν_3 (cm^{-1} 17000-22000) وتقع ضمن الانتقالات ($^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4T_{2g(F)}(\nu_1)$) و ($^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4A_{2g(F)}(\nu_2)$) و ($^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4T_{1g(P)}(\nu_3)$) على التوالي وهذا يدل على التركيب ثماني السطوح للمعقدات الذي جاء قريبا من نتائج دراسات سابقة [10 , 11 , 25] .

٢. معقدات النيكل (II) .

ان قيم العزم المغناطيسي لمعقدي النيكل (II) (7 , 8) هي (2.6 , 2.7) عالية البرم على التوالي [24] .

اما الطيف الالكتروني لمعقدي النيكل (II) [26 , 27] فكان ν_1 (cm^{-1} 9852 – 10142) ، ν_2 (cm^{-1} 15220) و ν_3 (23148 – 25000 cm^{-1}) وكما موضح في الجدول (٣) وهذا متفق مع ما منشور في الكتب والأدبيات حيث أن ν_1 (cm^{-1} 7000-11000) و ν_2 (cm^{-1} 12000-20000) و ν_3 (cm^{-1} 21000-28000) ، وتقع ضمن الانتقالات ($^3A_{2g(F)} \rightarrow {}^3T_{2g(F)}(\nu_1)$) و ($^3A_{2g(F)} \rightarrow {}^3T_{1g(F)}(\nu_2)$) و($^3A_{1g(F)} \rightarrow {}^3T_{1g(P)}(\nu_3)$) على التوالي وهذا يدل على التركيب الثماني السطوح لهذه المعقدات والذي جاء متفقا مع نتائج بحوث سابقة [28 , 29] . من خلال هذه النتائج نقترح الصيغة العامة المتوقعة لهذه المعقدات وكما في الشكل (٢) .



الشكل (٢) التركيب المقترح لمعقدات الوسط المتعادل (a) والوسط القاعدي (b) اذ ان
M = Ni (II) , Co (II) ; X = H , CH3 , Cl ; L = Dmah ligand

الجدول (١) يوضح عددا من الصفات الفيزيائية لليكاندات والمعقدات المحضرة .

التسلسل	المعقدات	اللون	درجة الانصهار(0م)	%الناتج	نسبة الفلز % المحسوبة نظريا (عمليا)
L_1	X=H	أصفر فاتح	93	75	.....
L_2	X=Cl	أبيض	125	85	.....
L_3	$X=CH_3$	أبيض	85	85	.....
1	$[Co(HL_1)_2(NO_3)]NO_3$	بني محمر	234	86	(7.0) 6.28
2	$[Co(HL_2)_2(NO_3)]NO_3$	بني محمر	266	82	(7.19) 6.11
3	$[Co(HL_3)_2(NO_3)]NO_3$	بني	243	78	(6.65) 5.86
4	$[Co(L_1)_2(H_2O)_2]$	اخضرمصفر	210	89	(7.70) 6.95
5	$[Co(L_2)_2(H_2O)_2]$	اخضرغامق	220	81	(7.73) 6.72
6	$[Co(L_3)_2(H_2O)_2]$	أصفر	267	75	(7.12) 6.42
7	$[Ni(HL_1)_2(NO_3)]NO_3$	اخضر فاتح	185	78	(6.5) 6.26
8	$[Ni(HL_2)_2(NO_3)]NO_3$	أصفر فاتح	174	67	(6.25) 6.07

الجدول (٢) أهم قمم امتصاص معقدات الليكاند (DMAh) في المنطقة تحت الحمراء (سم $^{-١}$)

رقم المركب	ν C – O phen	ν C = O	ν C – N	ν OH(ph)	ν NO_3, $\nu_s NO_3$, $\nu_{as} NO_3$, νNO	ν M – O	$P_r H_2O$,$P_w H_2O$,M-OH_2
L_1	1185	1624	1440	3050-3150	.....	.....	.....
L_2	1180	1650	1441	3350	.....	.....	.....
L_3	1184	1665	1445	3350	.....	.....	.....
1	1169	1604	1443	2925,3426	1385,1413, 1228,875	468,520, 702	.....
2	1176	1590	1448	2926,3428	1384,1399, 1215,983	466,540, 641	.....
3	1178	1605	1448	2923,3424	1380,1384, 1179,873	467,559, 641	.....
4	1179	1597	1447	2926,3443	.....	469,558, 642	787,642, 530
5	1177	1598	1442	2927,3427	.....	529,570, 694	792,645, 550
6	1180	1605	1448	2922,3440	.....	523,558, 641	786,641, 570
7	1175	1590	1449	2924,3424	1380.1400, 1212,998	470,538, 642	.....
8	1179	1601	1447	2926,3398	1380.1385, 1214,874	474,565, 650	.....

الجدول (٣) قيم العزم المغناطيسي والطيف الالكتروني والتوصيل المولاري للمعقدات المحضرة

رقم المركب	U.V λ max (nm) of (L)	μeff B.M (25 ^{0}C)	التوصيل المولاري اوم$^{-1}$.سم^2.مول$^{-1}$ Λ DMF (10^{-3} M)	d-d transition cm-1	C.T cm^{-1} charge transfer
L_1	217	.....	.....	.....	.....
L_2	255	.....	.....	.....	.....
L_3	257	.....	.....	.....	.....
1	.....	1.92	70	11765,12836,15060	30211,35087
2	.....	3.41	112	9861,10235,11806	29145,32467
3	.....	3.34	89	9862,10204,11792	29069,35587
4	.....	2.9	58	9861,10162,11723	29940,27037
5	.....	1.75	57	10214,15698	29239,31746
6	.....	2.41	39	10235,10893	28818,36900
7	.....	2.7	72	10142,15220,23148	30303,36900
8	.....	2.64	65	9852,10224,25000	

المصادر

1. E. L. Gall , F. T. Boulletet and J. Hamelin , Synthetic Communications , 29 (2) , 57-3651 (1999) .
2. Z. W. anenburg and Terwiel , Tetrahedron , Lett., 935, (1970) .
3. Temple , J. Org. Chem., 35,1275 (1970) .
4. S. A. Said, "M. Sc. Thesis, University of Mosul" Mosul , Iraq , (1998) .
5. B. L. Verma and M. M. Bokadia , J. Indian Chem. Soc. , 42 (6) , 399 , (1965) .
6. C. N. Khanduani , K. K. Satpathy and L. P. Nayak , J. Chem. Soc. , Perkin. Trans. , 2 , K 328 , (1974) .
7. A. L. Laumstark and D. B. Harden , J. Org. Chem. , 58 , 7615 , (1993) .
8. N. C. Yang and R. A. Finnegan , J. Amer. Chem. Soc., 80, 5845 , (1958) .
9. M. Lymdsay and K. Barry Old , Tetrahedron Lett. , 2809(1977) .
10. P. K. Patel and P. D. Patel , E-J. of Chem. , 6(2) , 475-480 , (2009) .
11. H. S. Patel and K. K. Oza , E-J. of Chem. , 6(2) , 371-376 , (2009) .
12. M. Prasad Alex and K. K. Aravindakshan , E-J. of Chem. , 6 (2) , 449-458 , (2009) .
13. K. G. MALLIKARJUN . , E. J. Chem. , 1(2) , 105-109 , (2009) .
14. M. Palaniandarar and C. Natarajan . , Aust. J. of Chem. , (2008) .
15. T. S. RAO , K. L. REDDY and P. LINGAIAH . , proc. Indian Acad. Sci. (chem. Sci.) 100(5) , 363-373 , (1980) .
16. A. I. Vogel (1981) , "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" Longman Inc., New York , 4th ed. , 461-470 .
17. A. Neubaver , G. Litkei , and R. Bognar , Tetrahedron, 28 , 3241-3250, (1972) .
18. K. Nakamoto ,(1970) "Infrared Spectra of Organic and Coordination Compounds" 2ed ed., Wiley – Interscience , New York .
19. G. A. Wilkinson, R. D. Gillard and J.A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry" , Pergamon Press Oxford , England , 1st ed., 2 , 355-437 , (1987) .
20. B. M. Gatehouse , S. E. Livingston and R. S Nyholm , J. Indian Chem. Soc., 38 , 422 (1980) .
21. J. Fujita , K. Nakamoto and M. Kabayashi , J. Amer. Chem. Soc., 78, 3963 (1956) .
22. I. Gamo , Bull. Chem. Soc. Japan. , 34, 760, 1430 (1961) .
23. T. A. Kabanos and J. M. Tsangaris , J. Coord. Chem.,1389(1984) .
24. I. J. Sallomi , (1986) , " Coordination Chemistry " , Arabic version , Mosul University Press p130-132.
25. A. B. P. Lever , J. Chem. Edu. , 45, 711. (1968) .
26. M. N. Hughes and K. J. Rutt , J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1311 (1972) .
27. I. Nakagawa and T. Shimanouchi , Spectro Chimica Acta, 20, 429 (1964) .
28. E. T. Duff , M. N. Hughes and K. J. Rutt, Inorg. Chim. Acta, 6, 408 (1972) .
29. A. B. P. Lever (1984), "Inorganic Electronic Spectroscopy" , 2nd ed., Elsevier, New York .

Synthesis and Characterization of New Complexes of Cobalt (II) and Nickel (II) With New Ligands α-Hydroxy-β-amino carbonyl .

M. W. Ibrahim
Department of Chemistry, College of Education , Mosul University , Mosul , Iraq
(**Received:** 16 / 4 / 2009 ---- **Accepted:** 21 / 2 / 2010)

Abstract
New complexes of Co (II) and Ni (II) where synthesized using new bi dentate ligands . 1-Aryl-3-phenyl-3-(5-Chlorobenzotriazole-1-yl)-2-hydroxy-1-propanone . These complexes have been prepared and then characterized by metal content analysis , spectral (IR and U.V-Visible) , magnetic data and conductivity measurements .
The ligands have been acted as bidentate with Co (II) and Ni (II) ions complexes were hexacoordinate with octahedral geometries .