Kirkuk University Journal - Scientific Studies , Vol 8, No.2, 2013
خنساء يوسف احمد

تحضير ودراسة معقدات قاعدة شف N, N– ثنائي(4 – هيدروكسي بنزالديهايد) بارا_فنيلين ثنائي ايمين مع عدد من العناصر الانتقالية

خنساء يوسف احمد
قسم الكيمياء، كلية العلوم . جامعة ديالى
kansa_yousif@yahoo.com

تاريخ استلام البحث: 2012 /3/26 تاريخ قبول النشر:2013/5/19

الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير ليكاند من نوع قاعدة شف، N, N – bis (4– hydroxy benzaldehyde) p– phenylene diimine وحضر الليكاند من تفاعل بارا– فنيلين ثنائي امين p–phenylene diamine مع 4–هيدروكسي بنزالديهايد 4– hydroxy benzaldehyde.

كما حضرت معقدات الليكاند من تفاعل الليكاند مع الاملاح الفلزية المناسبة والتي تحمل الصيغة العامة [M $(L)_2$ Cl_2] حيث $M = Fe^{+2}$, Co^{+2} اما بالنسبة لمعقد الكروم فيحمل الصيغة [M $(L)_2$ Cl_2]Cl حيث $M = Cr^{+3}$ L = N,N – ثنائي (4– هيدروكسي بنزالديهايد) بارا – فنيلين ثنائي امين اي ان نسبة الفلز والليكاند (2:1).

شخصت المعقدات المحضرة بتقنيات اطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية– المرئية وقياسات التوصيل المولاري والحساسية المغناطيسية والامتصاص الذري اللهبي .

بينت النتائج ان الليكاند ثنائي السن ويتناسق من خلال ذرتي نتروجين مجموعتي الازوميثين. وقد وجد ان الشكل الهندسي للمعقدات المحضرة هو ثماني السطوح .كما ان المعقدات تتبلمر من خلال مجاميع الهيدروكسيل

الكلمات الدالة: قاعدة شف ، 4– هيدروكسي بنزالديهايد ، العناصر الانتقالية ، معقدات ، ايمين

Synthesis and Spectroscopic studies of a Schiff Base Complexes N, N – bis (4- hydroxy benzaldehyde) p- phenylene diimine with some of transition metals

khansaa Yusuf Ahmed
Department of Chemistry, college of science- university of Diyala
Received date: 26/3/2012 Accepted date: 19/5/2013

Abstract

This research include synthesis of sciff base ligand N, N – bis (4- hydroxy benzaldehyde) p- phenylene diimine. The ligand was synthesized from reaction between p- phenylene diamine with 4-hydroxy benzalehyde .

The complexes were product of reaction of the ligand with metal salts which have the general formula [M $(L)_2$ $(Cl)_2$] When $M = Co^{+2}$, Fe^{+2}

But for Chromium complex the chemical formula is [$M(L)_2$ $(Cl)_2$]Cl $M = Cr^{+3}$

L = N,N – bis (4- hydroxyl benzaldehyde) p- phenylene diimine That means the metal to ligand ratio is (1 : 2). These complexes were characterized by technique of Infrared , UV-visible , Molar conductivity , Magnetic sensitivity & Atomic absorption .these studies were signed that the ligand is bidentate and coordinate by nitrogen atoms of azomethine groups , It was found that the have octahedral geometry.

Keywords : Schiff bases , 4- hydroxyl benzaldehyde , transition metals , complexes , immin

المقدمة

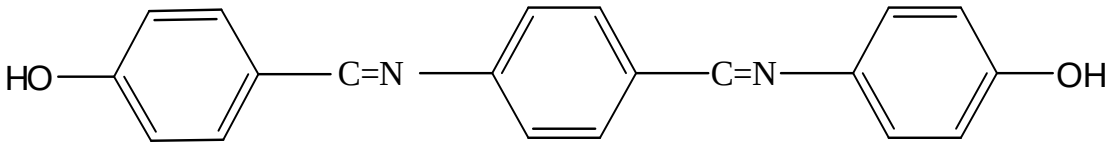
عرفت معقدات قواعد شف الفلزية قبل اكثر من 100 عام وتنشأ قابلية القواعد على تكوين معقدات فلزية من طبيعة المجاميع الفعالة وهي مجموعة الازوميثين التي يمكن ان تشارك بالمزدوج الالكتروني لذرة النتروجين في تكوين الاصرة التناسقية [1] اضافة الى احتواء بعض قواعد شف على مجاميع واهبة اخرى كالاوكسجين او الكبريت [2] وبذلك يمكن ان تسلك سلوك ليكاندات ثنائية السن (bidentate) او ثلاثية السن (tridentate) او رباعية السن (tetradentate) او متعددة السن (polydentate) متجانسة او غير متجانسة الذرات الواهبة .

لقواعد شف ومعقداتها الفلزية تطبيقات كثيرة فهي تمتلك خاصية نقل الاوكسجين حيث تكون مركبات كيليتية مستقرة مع العناصر الانتقالية الموجودة في الخلية. كما تتميز المعقدات الفلزية لقواعد شف باستخداماتها الدوائية الواسعة حيث تعمل كمضادات للبكتريا والفطريات [3] .

المواد وطرائق العمل

تحضير الليكاند:-

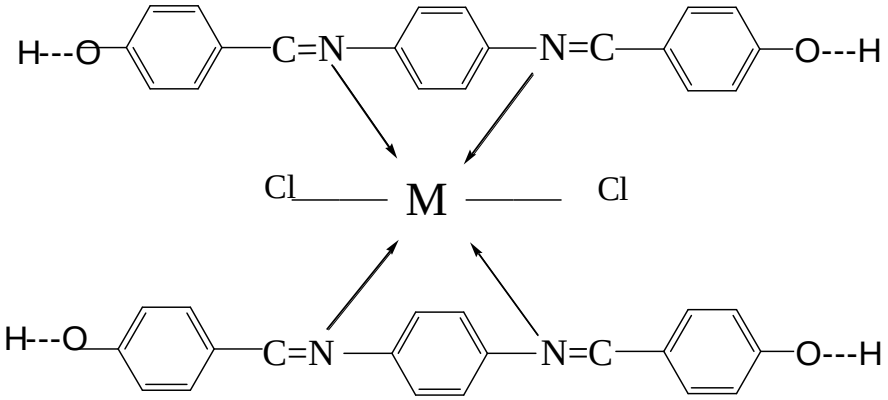
اذيب (1.08gm,0.01mole) من بارا- فنيلين ثنائي الامين في (15ml) من الايثانول واضيف الى محلول مكون من اذابة (2.44gm,0.02mole) 4- هيدروكسي بنزالديهايد في (15ml) من الايثانول فتكون الراسب بعد حوالي ¼ ساعة ثم فصل الراسب بالترشيح وجفف بتعرضه للهواء واعيد غسله بالايثانول الساخن والشكل رقم (1) يوضح تركيب الليكاند.



شكل رقم(1): يبين الصيغة التركيبية الليكند

تحضير معقدي الحديد والكوبلت:-

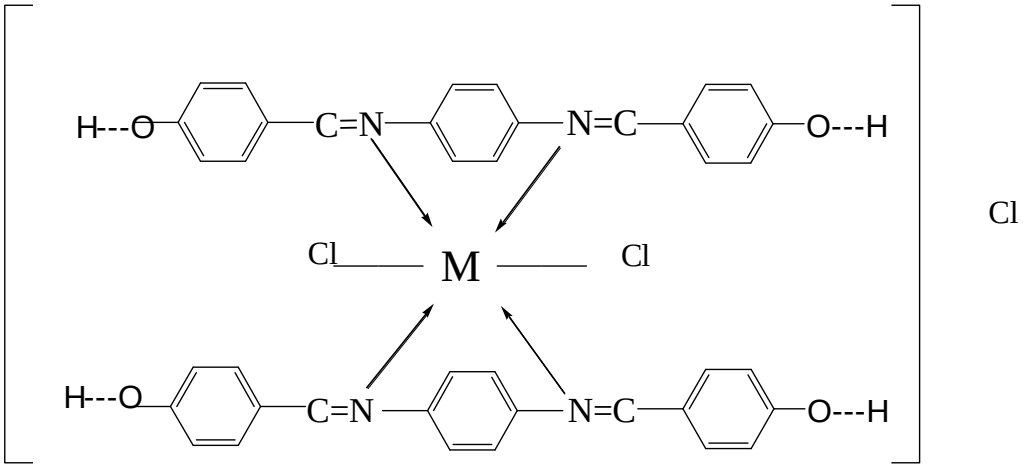
يضاف محلول (0.002mole) (0.162gm,0.237gm) من احد املاح العناصر الانتقالية (كلوريد الكوبلتوز $CoCl_2.6H_2O$ ، كلوريد الحديدوز $FeCl_2$) مع التحريك المستمر الى محلول ساخن يحتوي على (0.001mole) (0.316gm) من قاعدة شف المذابة في (30ml) من الايثانول ولغرض ضبط pH المحلول الى (8) يضاف (20ml) من محلول مائي يتكون من $NaHCO_3$ (5%w/v) بصورة تدريجية حتى يتكون راسب ذو لون (بني ، اسود) لمعقدي الكوبلت والحديد على التوالي بعد ذلك يتم ترشيح الراسب وغسله بالماء المقطر وتجفيفه تحت الضغط الجوي الاعتيادي وفي درجة حرارة الغرفة ثم يحفظ في مكان مظلم وجاف.[4] والشكل رقم (2) يبين الشكل الفراغي المقترح لمعقدي الحديد والكوبلت.



شكل رقم (2) يوضح الشكل الفراغي المقترح لمعقدي الحديد والكوبلت

تحضير معقد الكروم :-

حضر المعقد بأضافة(0.002mole) (0.266gm) من كلوريد الكروميك $CrCl_3.6H_2O$ الى محلول ساخن من قاعدة شف (0.001 mole) والمذابة في (30 ml) من الايثانول بعد ذلك يضاف تدريجيا (20 ml) من محلول $NaHCO_3$ تركيزه (5% w/v) لغرض ضبط pH المحلول الى (8) حتى يتكون راسب رمادي غامق ثم يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر ويجفف في درجة حرارة الغرفة ويحفظ في مكان مظلم وجاف.[4] والشكل رقم (3) يبين الشكل الفراغي المقترح لمعقد الكروم.



شكل رقم (3): يوضح الشكل الفراغي المقترح لمعقد الكروم

جدول رقم (1): يبين بعض خواص الليكاند ومعقداته

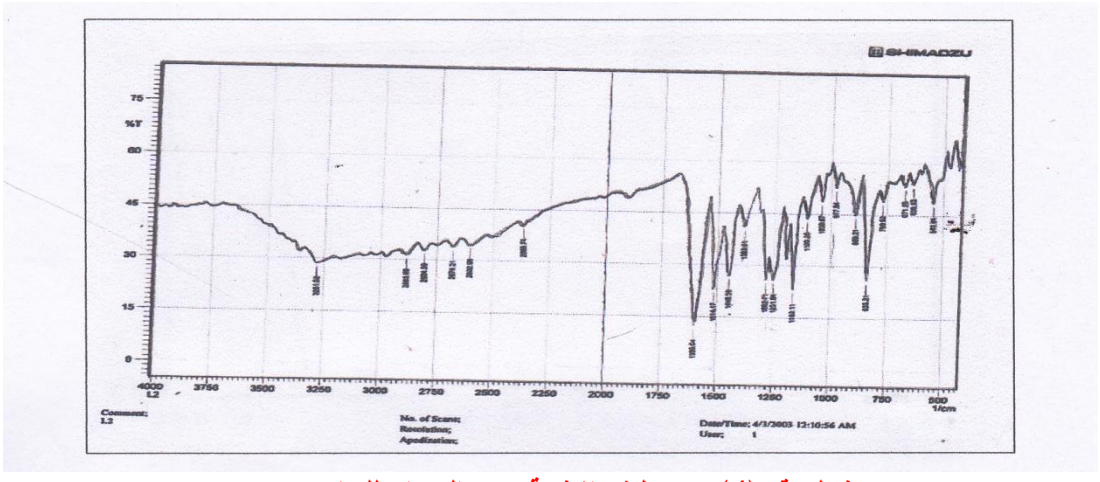
التسمية	نسبة المنتوج	اللون	درجة الانصهار C^0	الصيغة الجزيئية للمركب
N, N – bis (4– hydroxy benzaldehde) p– phenylene diimine	58	برتقالي	122	$C_{20}H_{16}N_2O_2$
Bis Dichloro (4– hydroxy benzaldehde) p– phenylene diiminato Iron (II)	67	اسود	>300 Decomp	$[Fe\ (C_{20}H_{16}N_2O_2)_2(Cl_2)]$
Bis Dichloro (4– hydroxy benzaldehde) p– phenylene diiminato Cobalt (II)	66	بني	>300 Decomp	$[Co(C_{20}H_{16}N_2O_2)_2\ (Cl_2)]$
Bis Trichloro (4– hydroxy benzaldehde) p– phenylene diiminato Chrom (II)	51	رمادي غامق	>300 Decomp	$[Cr\ (C_{20}H_{16}N_2O_2)_2\ (Cl_2)]Cl$

النتائج والمناقشة

اطياف الاشعة تحت الحمراء

طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند :-

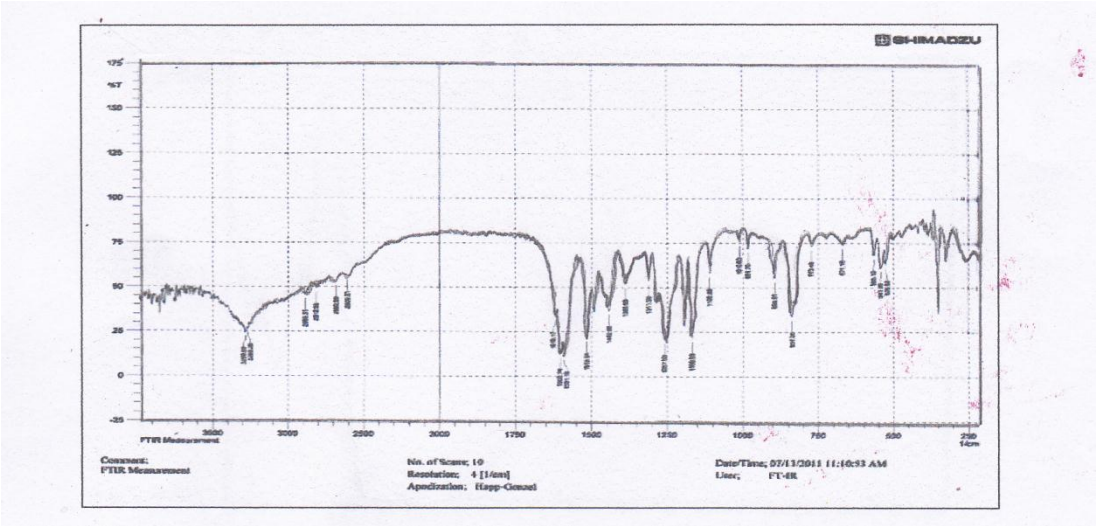
اظهر طيف IR لليكاند كما في الشكل رقم (4) حزمة امتصاص قوية عند ($1514.17cm^{-1}$) تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة (C=C) الاروماتية وكذلك حزمة امتصاص قوية عند ($1599.04cm^{-1}$) عائدة الى التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثين (C=N) كما ظهرت حزمة امتصاص قوية عند المنطقة ($1165.11cm^{-1}$) تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة (C–O) الفينولية.



شكل رقم (4) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند

طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد :-

عند ملاحظة طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد كما في الشكل (5) لوحظ هناك ازاحة للرحزمة الرئيسية لمجموعة (C=N) نحو تردد اوطأ بمقدار ($8cm^{-1}$) دلالة على تناسق الليكاند مع ايون الحديد من خلال ذرة النتروجين. كما اظهر طيف الامتصاص حزمة اخرى جديدة ($327.88cm^{-1}$) مما يدل على تناسق ذرة النتروجين مع الحديد وحزمة متوسطة الشدة عائدة للتردد الامتطاطي للاصرة (Fe–Cl) عند منطقة ($252cm^{-1}$) كما لوحظ ازاحة تردد الاصرة الفنيولية (C–O) نحو تردد الاعلى بمقدار ($3cm^{-1}$) .[5]



شكل رقم (5) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد

طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت :-

اظهر طيف الاشعة الحمر اء ان هناك ازاحة للحزمة الرئيسية لمجموعة (C=N) نحو تردد اوطأ بمقدار ($8cm^{-1}$) دلالة على تناسق الليكاند مع ايون الكوبلت من خلال ذرة النتروجين كما اظهر الامتصاص حزمة اخرى جديدة(331.73) مما يدل على تناسق ذرة النتروجين مع الكوبلت وحزمة عائدة للتردد الامتصاصي للاصرة (Co – Cl) عند منطقة ($^{-1}$ 258.cm).

طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكروم :-

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء ان هناك ازاحة للحزمة الرئيسية لمجموعة (C=N) نحو تردد اوطا بمقدااار ($3cm^{-1}$) دلالة على تناسق الليكاند مع ايون الكروم من خلال ذرة النتروجين وظهرت حزم جديد ($328cm^{-1}$) مما يدل عل تناسق ذرة النتروجين مع النيكل وحزمة عائدة للتردد الامتطاطي للاصرة (Cr–Cl) عند منطقة ($252cm^{-1}$) .[6]

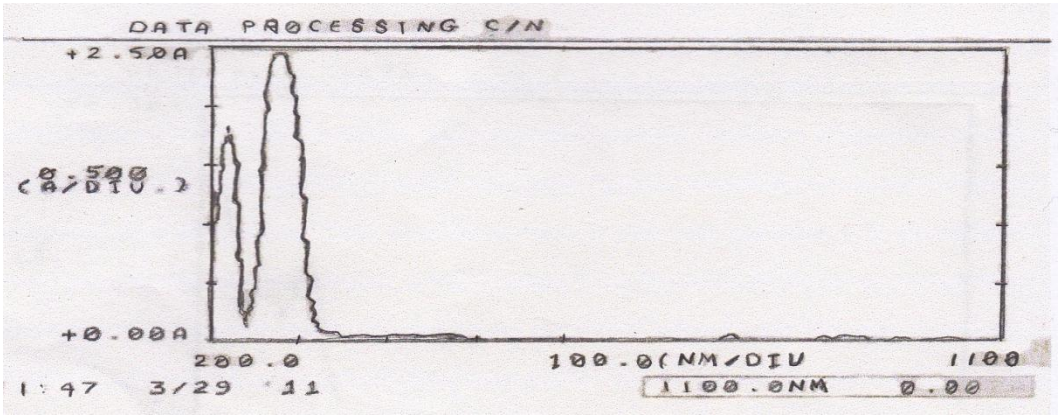
جدول رقم (2): يبين قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء

$cm^{-1}\beta$ (OH)	$cm^{-1}\nu$(C–O)	$cm^{-1}\nu$ (M–Cl)	$cm^{-1}\nu$ (M–N)	ν (C=N) cm^{-1}	المركب
1383	1105.25	----------	----------	1599.04	L
1388	1108.99	327.88	351.02	1591.16 1602.74	$[Fe(L)_2Cl_2]$
1390	1108.9	331.73	351.02	1591.16 1602.26	$[Co(L)_2Cl_2]$
1388	1083.92	329	352.95	1602.9 1591.15	$[Cr(L)_2Cl_2]Cl$

الاطياف الالكترونية

الطيف الالكتروني لليكاند :-

أظهر الطيف الالكتروني لليكاند المحضر الشكل رقم (6) حزمة اولى تظهرفي المنطقة (240nm) تعود الى الانتقال اللالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الفنيل في قاعدة شف. بينما تظهر الحزمة الثانية عند المنطقة (280nm) تعود الى الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجمعة الازوميثين (C=N) اما الحزمة الثالثة عند المنطقة (345nm) تعود الى الانتقال الالكتروني($\pi^* \rightarrow n$) لمجموعة الازوميثين.[7]



شكل رقم (6): يبين الطيف الالكتروني لليكاند

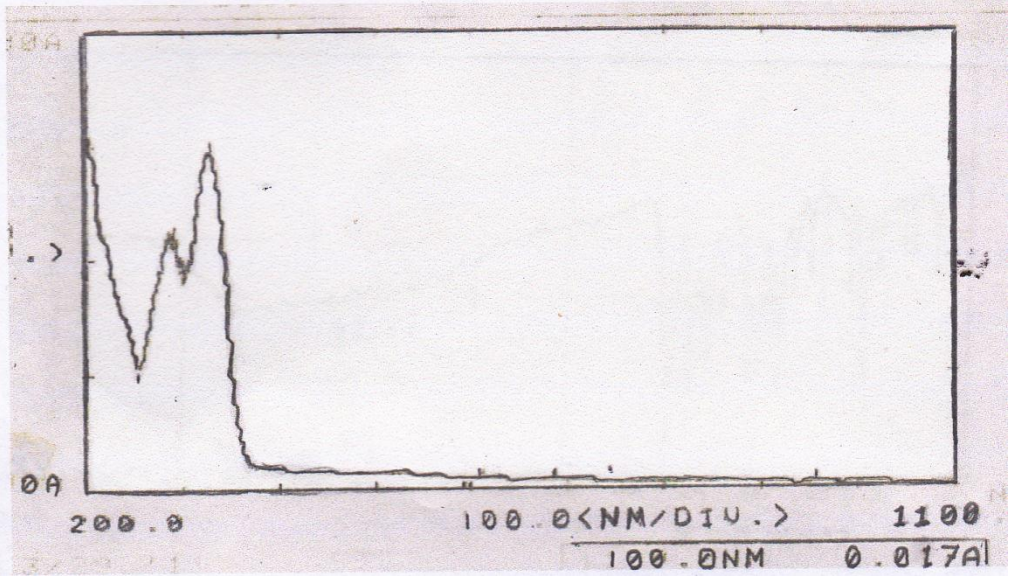
الطيف الالكتروني لمعقد الحديد :-

تعزى الامتصاصات في الاطياف الالكترونية للمعقد الى مجموعتين من الحزم الاولى تعود اساسا الى الليكاند وتظهر على شكل ثلاث حزم وهي الاولى تظهر عند الطول الموجي (254nm) وهي تابعة الى الانتقال الالكتروني($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الفنيل في اليكاند اما الحزمة الثانية فهي تظهر عند الطول الموجي (328nm) وهي تابعة الى الانتقال اللالكتروني($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة

الازوميثين (C=N) اما الحزمة الثالثة فتظهر عند الطول الموجي (325nm) وهي تعود الى الانتقال الالكتروني ($\pi^* \leftarrow n$) لمجموعة (C=N).

اما المجموعة الثانية من الحزم فتشمل قمة عند 585nm تعود الى طيف نقل الشحنة M→L كما اظهر المعقد قمتين عند 593nm ، 610nm تعودان الى الانتقال الالكتروني (d–d) نوع $^5T_2 g \rightarrow {}^5E g$

ان معقدات الحديد (II) ثمانية السطوح تظهر مثل هاتين القمتين كما ورد في الادبيات . [8]



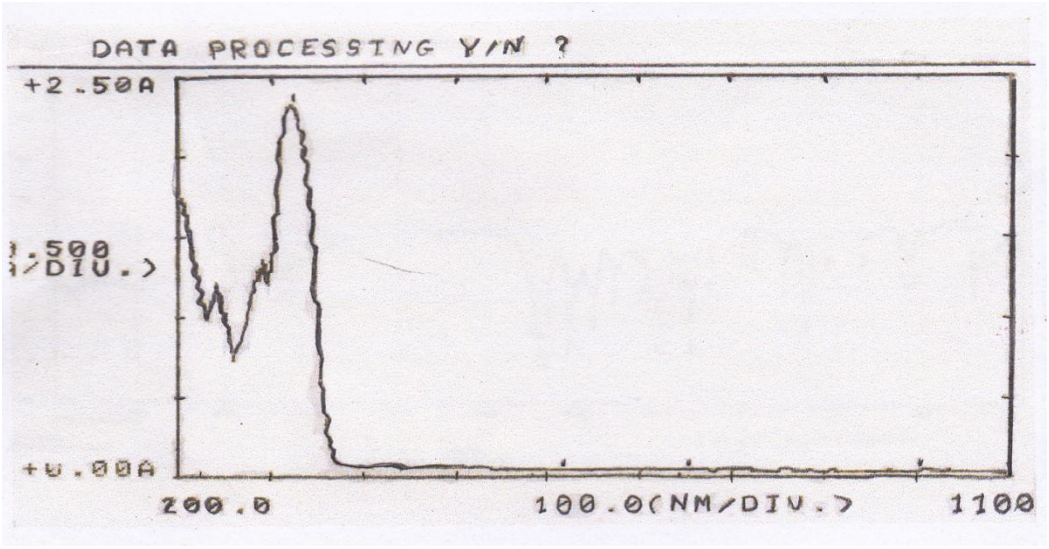
شكل رقم (7) يبين الطيف الالكتروني لمعقد الحديد

الطيف الالكتروني لمعقد الكوبلت :-

اظهر الطيف الالكتروني لمعقد الكوبلت شكل رقم (7) مجموعتين من الحزم الاولى تعود الى الليكاند وتظهر على شكل ثلاث حزم، الحزمة الاولى تظهر عند الطول الموجي (231nm) تعود الى الانتقال الالكتروني($\pi^* \leftarrow \pi$) لمجموعة الفنيل في الليكاند والحزمة الثانية عند (242nm) تعود الى الانتقال الالكتروني($\pi^* \leftarrow \pi$) لمجموعة الازوميثين في الليكاند والحزمة الثالثة عند (260nm) تابعة الى الانتقال الالكتروني ($\pi^* \leftarrow n$) لمجموعة الازوميثين.

اما المجموعة الثانية من الحزم فهي تشمل قمة عند 584nm تعود الى طيف نقل الشحنة في ايون الكوبلت الى الليكاند.

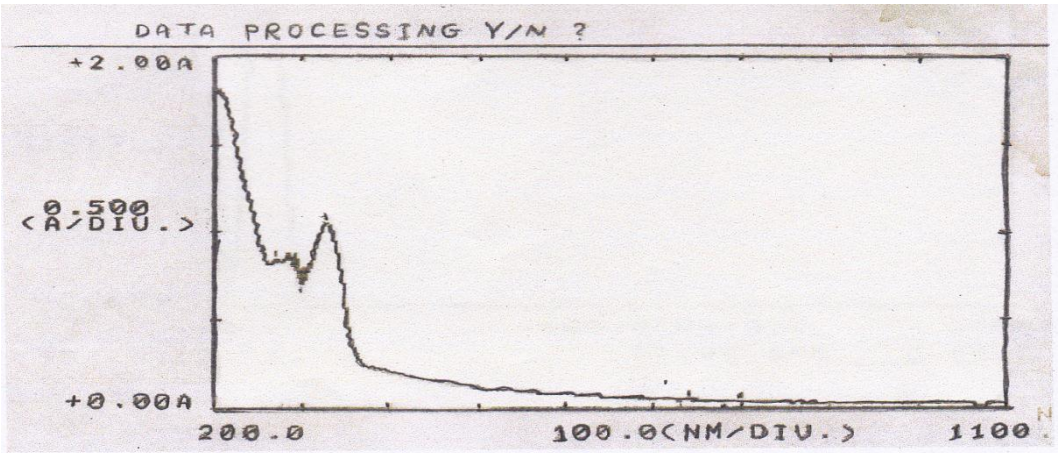
كما اظهر الطيف ثلاث قمم اخرى عند (616nm,)(744nm),(752nm) وهي انتقالات (d–d) . وقد بينت الادبيات ان معقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح تظهر مثل هذه القمم عند المواقع المذكورة. [9]



شكل رقم (8): يبين الطيف الالكتروني لمعقدالكوبلت

الطيف الالكتروني لمعقد الكروم :-

اظهر الطيف الالكتروني لمعقد الكروم شكل رقم (8) مجموعتين من الحزم الاولى تعود الى الليكاند وتظهر على شكل ثلاث حزم ،الحزمة الاولى تظهر عند الطول الموجي (227 nm) تعود الى الانتقال الالكتروني لمجموعة الفنيل في الليكاند والحزمة الثانية عند (239 nm) تعود الى الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الازوميثين في الليكاند والحزمة الثالثة عند (257 nm) (تابعة الى الانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الازوميثين . اما المجموعة الثانية من الحزم تشمل قمة تظهر عند 581nm تعزى الى طيف نقل الشحنة من ايون الكروم الى الليكاند . كما اظهر ثلاث حزم اخرى عند (614nm , 740 nm , 751 nm)تعزى الى الانتقالات الالكترونية (d-d) ، وقد ورد في الادبيات ان معقدات الكروم (III) ثمانية السطوح تظهر مثل هذه القمم . [10] ، والجدول رقم (3) يبين قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية.



شكل رقم (9): يبين الطيف الالكتروني لمعقد الكروم

جدول رقم (3): يبين قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية

المركب	حزم الامتصاص	تشخيص الانتقال	التركيب المقترح
L	240 280 345	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	
$[Fe(L)_2Cl_2)]$	585 593 610 254 328 325	C.T $^5T_2g \rightarrow {}^5Eg$ $^5T_2g \rightarrow {}^5Eg$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	O.h
$[Co(L)_2(Cl_2)]$	584 616 744 752 231 242 260	C.T $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_1g(P)$ $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4A_2g(F)$ $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_2g(F)$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	O.h
$[Cr(L)_2Cl_2]Cl$	581 614 740 754 296 270 327	C.T $^4A_2g(F) \rightarrow {}^4T_1g(F)$ $^4A_2g(F) \rightarrow {}^4T_1g(P)$ $^4A_2g(F) \rightarrow {}^4T_2g(F)$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	O.h

الحساسية المغناطيسية

المعقدات الثلاثة هي بارامغناطيسية فقد ظهر معقد الحديد عزما مغناطيسيا (4.96 B.M) وهو ضمن مدى ثماني السطوح ومقارب الى قيمة العزم النظري (4.89 B.M) الذي يعود الى وجود اربعة الكترونات منفردة ، اما معقد الكوبلت فان قيمة الحساسية المغناطيسية (3.3 B.M) هي القيمة المتوقعة لمعقد ثماني السطوح ، ولمعقد الكروم وجد ان قيمة العزم المغناطيسي العملي (3.2 B.M) وهي قريبة من القيمة النظرية لعزم البرم للكروم (3.87 B.M) وهذا يدل على ان المعقد سداسي التناسق وليس رباعي التناسق لانه في حالة رباعية التناسق يكون العزم المغناطيسي اكبر من عزم البرم نتيجة لوجود المساهمة الاوربيتالية . [11]

التوصيلية المولارية

تم قياس التوصيلية لمحاليل المعقدات المحضرة بالمذيب ثنائي مثيل فورماميد(DMF) عند تركيز 10^{-3} مولاري وفي درجة حرارة الغرفة وقد تبين ان معقدي الحديد والكوبلت غير موصلين ، اما معقد الكروم فهو موصل نتيجة لوجود ذرة كلور خارج الكرة التناسقية [12] .

الامتصاص الذري

ان النتائج المبينة في جدول (4) والخاصة بقيم الامتصاص الذري للمعقدات المحضرة تظهر اتفاق جيد بين المحسوب من الصيغة الكيميائية والقيم العملية حيث ان النسبة المئوية للحديد والكوبلت والكروم المحسوبة هي (7.3, 6.5,7.7) على التوالي لذلك فان تحليل الامتصاص الذري للفلزات في المعقدات وقيم الوزن الجزيئي هي في متفقة مع الصيغة الجزيئية المتقدمة لتلك المعقدات.[6]

جدول رقم (4): يبين قيم قياسات التوصيلية والمغناطيسية والامتصاص الذري للمعقدات المحضرة

تركيب المعقد	العزم المغناطيسي الفعال (B.M) μ_{eff}	التوصيلية المولارية $Ohm^{-1}.cm^2.mole^{-1}$	التركيب المقترح	نسبة الفلز%
$[Fe(L)_2Cl_2)]$	4.96	12	O.h	8.1
$[Co(L)_2(Cl_2)]$	3.3	26	O.h	8.4
$[Cr(L)_2Cl_2]Cl$	3.2	68	O.h	7.8

المصادر

1. Baumgrass.R., Weiwad.M., & Edman F., synthesis &characterization of Co II Sciff base complexes, J.Biol.Chem.,276,47914 (2001).
2. Pyngwey S.,Ibrahim.A.M.,Green.M.A.& Fanwick.P.E., synthesis & biological studies of some sciff base compounds & their Transition metal complexes, Polyhedron ,14,1097 (1995).
3. Li.Z.Y, Zhang.Y.L.,Xie.Z.Zhu, X.J.Gao,Z.T.Liu, structural& biological studies of some sciff bases and their Metal complexes Acta.Chim.Sinica , 60,917 (2002).
4. A.E. Sultan.,photo & spectro studies of tetradendate sciff bases complexes with vanadium V , mustansiriyah university , (2005) , Baghdad , iraq, 15-20
5. K.Nakamoto, "Infra-red & Raman Spectra of Inorganic& Coordination Compounds" , 4th ed , (1986), Wiley, Inter Science, New York.
6. E.H. Abdullah.., (1997), synthesis & spectrostudies of some metal complexes for sciff base Compound E-amino antipyrene, Ph.D.Thesis.Mustansiriyah University.
7. L.Mishra., A.Kumar. & R.P Singh.,synthesis & structural & biological studies of some sciff bases and their metal complexes ,31A,195-198 ,(1992), Indian.J.Chem.
8. A.B.P. Lever.,"Inorganic Spectroscopy", (1968) ,Elsevier Publishing Company ,London..
9. Patil.M.S. & Shah.J.R. ,the rapid synthesis of sciff bases without solvent under microwave, L VIII,944-947, (1981), J.Indian.Chem.Soc.
10. Sarojin.T & Ramach.A. ,synthesis;characterization & magnetic & thermal studies on some metal sciff bases complexes, 35A,940, (1996), Indian J.Chem.
11.J.Al-Niami. Synthesis & study of of compound derivatives of 1,3,4 Oxadiazole, mustansiriyah university, (2001), Baghdad , Iraq,(23-30).
12. A.M. Saade., A.M.Ihsan, (1988) "Inorganic& Coordination Chemistry" ,Baghdad university publishing, Arabic Version.