تحضير وتشخيص مركبات الانيلات واستخدام بعضها كليكاندات مع ايونات (Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2})

نهى سلمان صالح *
قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة الكوفة/ النجف الاشرف/ العراق
Nuha1974@yahoo.com

الخلاصة :
اشتمل البحث على تحضير ثلاث مركبات من الانيلات وتشخيصها وهي هكسان -2، 5- ثنائي (2- كلورو فنيل ايمين) يرمز له (HCI) والمركب الثاني : فنيل -2،1-ثنائي (2- برومو فنيل ايمين) يرمز له (PBI) اما المركب الثالث فنيل بروبيل -2،1- ثنائي(2- ايودو فنيل ايمين) يرمز له (PPI) وقد تم تحديد الظروف المثلى للمركبات المحضرة ومن ثم استخدامها كليكاندات مع الايونات لتكوين معقد وتحديد نسبة (الليكاند : فلز) بطريقتي جوب والنسبة المولية ,تم تشخيص المركبات الثلاثة مع معقداتها كافة بعدة وسائل تشخيصية منها (طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية, طيف الأشعة تحت الحمراء ، درجات الانصهار ، طريقة نترات الفضة)وبالرجوع للدراسات السابقة تم اقتراح الإشكال الهندسية للمعقدات المحضرة في هذا البحث .

Abstract:

This paper involved, synthesis of three anils compounds with three complexes from ligand (HCI) with ions (Cu^{+2} ,Co+2 ,Ni+2), the first compound hexan -2,5- di(2- chloro phenyl imine) (HCI), the second compound : phenyl – 1,2 – di(2- bromo propyl imine) is (PBI), third compound: phenyl propyl -1,2- di(2- iodo phenyl imine) is (PPI) .All compounds with their complexes were characterized by methods (UV–Vis, FTIR, melting points, silver nitrate methods). From the results, geometrical structures were proposed for prepared complexes as well as by the dependence on some previous studies.

المقدمة:

تمتاز الانلايت بأهميتها في كافة مجالات الكيمياء و خصوصا الطبية المضادة للبكتريا[1]والفطريات[2] ومجال الطب النووي والتشخيص والعلاج[3], وفعاليتها الفائقة ضد الاورام السرطانية[4] ، وقد تم استخدامها كمضادات فعلية حيوية ضد الانفلونزا[5] ، كعوامل كليتية للتعقيد مع العديد من ايونات عناصر الجدول الدوري[6] وفي مجال الكيمياء اللاعضوية للعناصر الانتقالية [9-6] ولها خاصية التفاعل مع السكريات لاستبدال ذرة الاوكسجين في الكلوكوز بمجموعة الامين.[10]وتعتمد استقرارية مركبات الانيل داخل معقداتها بشكل عام على عوامل عدة منها نوع التناسق فكلما زادت استقرارية المعقد كانت حالة التناسق من عدة مواقع [7,11] وبعضها يسلك سلوك أحادي و ثنائي,ثلاثي ومتعدد المخلب[15-12].

ويهدف البحث الحالي الى تحضير ثلاث مركبات عضوية من الانيل و استعمال واحدا منها في تحضير ثلاث معقدات لعناصر انتقالية ودراسة ظروف التعقيد.

2. المواد و طرائق العمل :

1.2 ملاحظة: 1 . تم استعمال المواد من شركة Merk, وFluka

2.اعيدت بلورة كل المركبات المحضرة باستخدام طريقة اعادة البلورة بمذيب الايثانول المطلق وعلى هذا الاساس كانت نتائج قياس طيف الاشعة (UV-Vis), وكذلك (FTIR) وكذلك (HNMR)

3.جهاز ال(HNMR) المستخدم أسمه: ^{1}H .NMR-spectrophotomer,EM 360,shimadzu,Japan.

4.جهاز ال(C.H.N): Elemental Analysis,E.A.G.E.R.-100,Carlo Erba strumentazione,Italy.

5. تم قياس درجات الانصهار بواسطة الجهاز Electro thermal 1A melting point apparatus

6.تم قياس طيف الFTIR بواسطة الجهاز FTIR-8400s SHIMADZU

2.2تحضير المركب (HCI) Hexan – 2,5 – di(2- chloro phenyl imine)

حضر بالاعتماد على البحوث والدراسات السابقة[16] من تفاعل 2،5- هكسان دايون (0.15) غم (0.013) مول مع (0.22) غم (0.0017) مول من اورثو كلوروانلين في دورق دائري القاعدة مزود بمكثف عاكس وبمذيب (75) مل ايثانول مطلق مع قطرتين من حامض الخليك الثلجي لتعجيل التفاعل وترك المذيب للتصعيد العكسي مدة (2) ساعة ثم رشح وأعيدت بلورته وذلك باستعمال(0.5) غم من المادة المحضرة في اقل كمية من مذيب الايثانول المطلق و بتسخينه مع التحريك المستمر ثم الترشيح وتركه ليجف وكانت نسبته المئوية 79% .

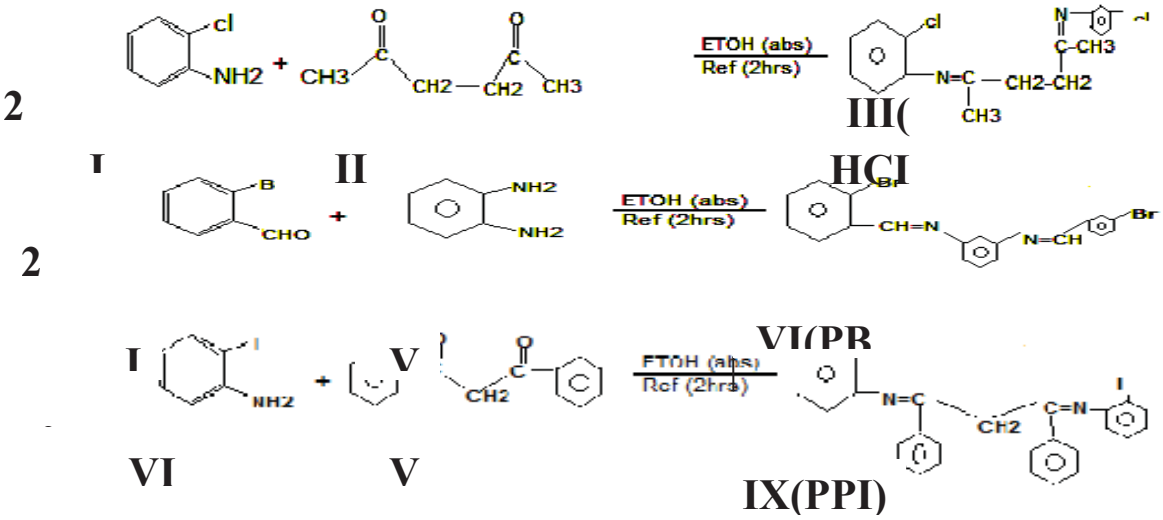
3.2 تحضير المركب (PBI):Phenyl -1,2- di (2- bromo phenyl imine)

حضر بنفس الطريقة اعلاه باستثناء الاستبدال بمادة اورثو فنيلين ثنائي الامين بوزن (1.1) غم (0.0102) مول بدلا من اورثو كلورو انيلين مع (2.5) غم (0.0135) مول من اورثوبروموبنزالدهايد .

4.2 تحضير المركب (PPI) : (Phenyl propyle -1,2 – di (2- iodo phenyl imine

أيضا حضر بنفس الطريقة أعلاه باستثناء مادة بنزويل ميثان بوزن (1.5) غم (0.0067) مول والمادة اورثوايودوانلين (3.2) غم (0.0221)مول.

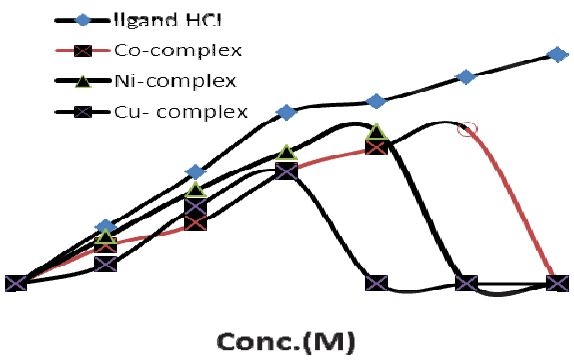
معادلات التحضير للمركبات الثلاثة :



5.2– تحضير معقدات الليكاند (HCI) مع ايونات (Cu+2, Ni+2, Co+2) ودراسة الظروف المثلى لتحضيرها:

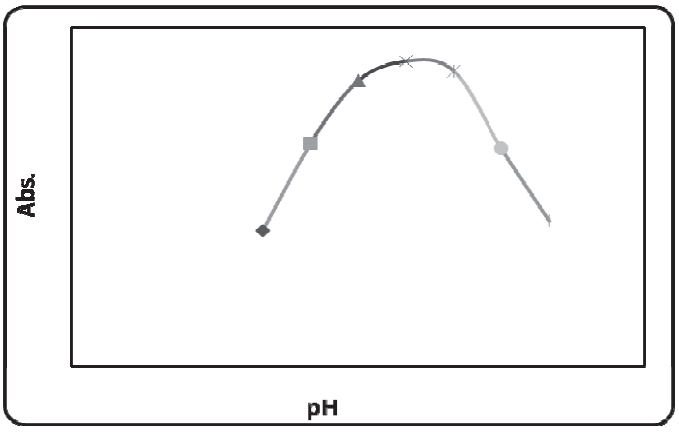
دراسة الظروف المثلى:

تم دراسة الظروف المثلى لتكوين المعقدات الثلاثة للعناصر المذكورة مع المركب (HCI)المستخدم كليكاند حيث تم عمل منحني معايرة لليكاند (HCI) بأخذ تراكيز متدرجة تراوحت بين ($1x10^{-2}$_$1x10^{-6}$) مولاري اي عشرة قراءات وهي: ($1x10^{-6}$,$1.5x10^{-6}$,$2x10^{-6}$,$1x10^{-5}$,$1.5x10^{-5}$,$1x10^{-4}$,$1.5x10^{-4}$,$1x10^{-3}$,$1.5x10^{-3}$,$1x10^{-2}$,$1.5x10^{-2}$)وكان افضل تركيز يمثل خطية علاقة لامبرت –بير هو($1x10^{-3}$)مولاري وكذلك الايونات كل ايون اخذنا له نفس التراكيز المتدرجة اعلاه ($1x10^{-2}$_$1x10^{-6}$) مولاري وكان افضل التراكيز هي : $3x10^{-4}$ x 10^{-4})مولاري على التوالي للايونات (Cu, Ni^{+2}, Co^{+2})وهي كالاتي:



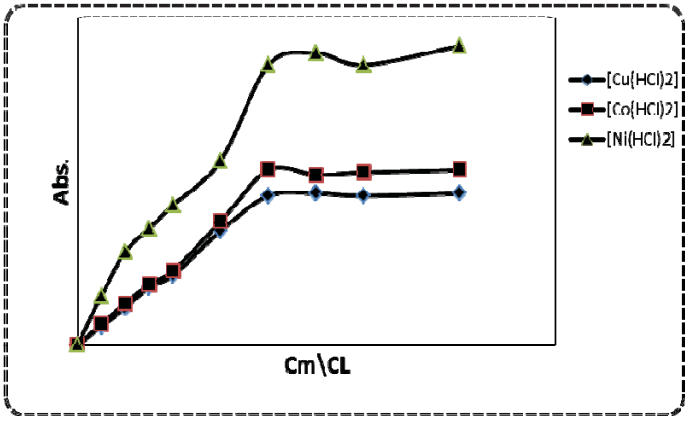
الشكل(1) :يبين منحني المعايرة لليكاندHCl والايونات الثلاثة

اما الدالة الحامضية فقد تم اخذ عدة دوال حامضية متدرجة تراوحت بين (PH= 4-11) وكانت امثلها في الوسط لمتعادل (PH=7) لتكوين المعقدات:



الشكل(2) يمثل امثل دالة حامضية للمعقدات

اما تحديد النسبة المولية للمعقدات الثلاثة فقد تمت حسب طريقة النسب المولية كالاتي :



الشكل (3) طريقة النسب المولية للمعقدات الثلاثة

بعد ان درست الظروف المثلى لتكوين المعقدات الثلاثة للعناصر المذكورة مع المركب(HCl) المستخدم كليكاند فقد وجد ان بعض التراكيز العالية اعطت رواسب واخرى واطئة فاعطت امتصاصيات واطئة جدا لهذا تم اخذ التراكيز التي تحقق خطية علاقة لامبرت - بير فقط دون انحرافات وهي (1×10^{-3}) مولاري كامثل تركيز لليكاند (HCl) اما تركيز الايونات فقد كانت امثلها (1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4}) مولاري للايونات (Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}) على التوالي وعند دالة حامضية (PH=7) بوسط متعادل لتعطي امثل المعقدات استقرارية وبحساسية واستجابة عالية .

وتم ايضا تحديد النسبة المولية للمعقدات الثلاثة مع الليكاند (HCI) قيد البحث بطريقتي النسبة المولية [16] وطريقة جوب فكانت نسبة (ليكاند : فلز) هي (1:2) أي نسبة ML2 .

النتائج والمناقشة :

بعد ان حضرت المركبات الثلاثة (HCI) , (PBI), (PPI)تم تشخيصها مع معقدات المركب الاول (HCI) فقط مع ايونات(Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}) بعدة وسائل تشخيصية ومنها (طيف الاشعة تحت الحمراء ، طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية ، قياس درجات الانصهار ، طريقة اضافة نترات الفضة لتشخيص اشكال المعقدات) وكانت النتائج كالاتي :

1. قياس درجات الانصهار :

تم قياس درجات الانصهار المركبات الثلاث المحضرة في هذا البحث ولا حظنا بان هناك فرق شاسع بين درجات انصهار المركبات أي الليكاندات ومعقداتها مع الايونات قيد الدراسة (Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}) في حالة الارتباط حيث كانت المعقدات ذات درجات انصهار عالية اعلى بكثير مما هو عليه لليكانداتها وهذا دليل استقراريتها في درجات الحرارة العالية[16-17]والجدول رقم (1) يبين النتائج .

2. طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية:

تم قياس الطول الموجي الاعظم (λMax) للمركبات الثلاثة المحضرة في البحث كليكاندات وتم قياس المعقدات الثلاثة ايضا ولوحظ حصول ازاحة حمراء Red shift واضحة جدا في الاطوال الموجية للمعقدات عما هو عليه لليكاند لوحده وهذا دليل اخر لتكوين المعقدات[16-17] نتيجة حصول تناسق بين مجموعة (C=N) وللايونات (Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}) وهذا مايؤكد الصيغ المقترحة للمعقدات الثلاث والمركبات الثلاث والجدول رقم (1) يوضح النتائج .

جدول رقم (1) : الاطوال الموجية ودرجات الانصهار للمركبات المحضرة :

compounds	λmax	M.P (c^o)
(HCI)	315	152
(PBI)	360	170
(PPI)	345	178
[Co(HCI)2]	495	198
[Ni(HCI)2]	488	215
[Cu(HCI)2]	475	238

3. طيف الاشعة تحت الحمراء :

تم تشخيص المركبات الثلاثة المحضرة وقد لوحظ ظهور حزم امتصاص واضحة وحادة الشدة عند تردد (1650-1630) سم-1تعود لمجموعة الازوميثين (-C=N-) للمركبات الثلاثة المتكونة والتي عانت من ازاحة واضحة وتغير شديد في شكل وشدة الحزمة نتيجة حصول تناسق في حالة المعقدات وذلك دليل اخر لتكوين المعقدات لليكاند (HCI) مع الايونات (Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}) وكذلك ظهور ترددات تعود للاصرة (M-N) في اطياف المعقدات نتيجة حصول التناسق والارتباط بين موقع (-C=N-) للازوميثين و ايون العنصر قيد الدراسة لتكوين الاصرة (M-N)ظهرت في المنطقة المحصورة بين (510-550) سم-1 من الطيف . والجدول رقم (2) يبين اهم حزم وترددات المجاميع الفعالة للمركبات ومعقداتها .

جدول رقم (2) حزم الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة ومعقداتها بوحدات (cm^{-1}) .

Compounds	ν (C=N)azomethine	ν(M-N) azomethinemetal	Other bonds
(HCI)	1650	-	(C-Cl):790
[Co(HCI)2]	1620	540	(C-Cl):788
[Ni(HCI)2]	1615	520	(C-Cl):788
[Cu(HCI)2]	1615	510	(C-Cl):785
(PBI)	1655	-	(C-Br):760
(PPI)	1640	-	(C-I):720

4 . تفسير طيف H^1NMR:

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي اشارة عند (0.939 δ)وهي اشارة منفردة Singletتعود الى مجموعة (CH_3) وهي(3H,singlet, δ 0.939),اما الاشارة عند(1.22δ)فهي تعود الى (CH2) اي(2H,1.22δ)اما الاشارة الثانية فهي تعود الى (CH2)الثانية في المركب (2H,1.487)و كذلك ظهور الاشارات المنفردة عند (7.31δ), و(7.69 δ) تعود الى بروتونات حلقتي البنزين .هذا بالنسبة الى المركب العضوي (HCI).

اما طيف المركب (PBI) فقد اظهر عدة اشارات في المنطقة المحصورة (7.07-6.41)δتعود الى حلقات البنزين الموجودة في المركب الى مجموعتي Azomethine قاعدة شف(CH=N)الموجودة في المركب وهي مجموعتي شف وليست واحدة فقد ظهرتا في (8.75) δ وكذلك (8.78)تعود الى بروتون مجموعة الازوميثين(CH=N) اما المركب (PPI)فقد اظهر طيفه اشارة عند 1.22δتعود الى بروتوني مجموعة(CH2)فيالمركب(2H,δ 1.22) اما الاشارات المحصورة (7.61-6.53)δتعود لحلقات البنزين في المركب.

جدول رقم (3) يظهر نتائج التحليل الدقيق للعناصر

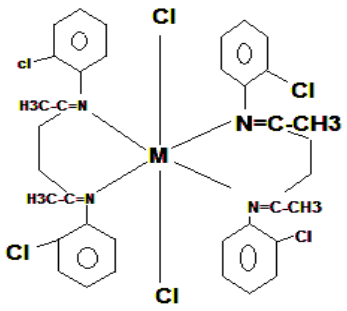
Compounds	%C		H%		N%	
	Found	calcu.	Found	calcu.	Found	calcu.
[HCI]	64.161	64.864	5.105	5.405	8.104	8.408
[Co(HCI)2]	59.014	59.916	4.213	4.993	7.046	7.766
[Ni(HCI)2]	59.331	59.751	4.329	4.979	7.032	7.745
[Cu(HCI)2]	59.103	59.504	4.114	4.958	7.096	7.713
[PBI]	54.101	54.228	3.102	3.167	6.100	6.334
[PPI]	48.219	48.813	3.131	3.389	4.321	4.745

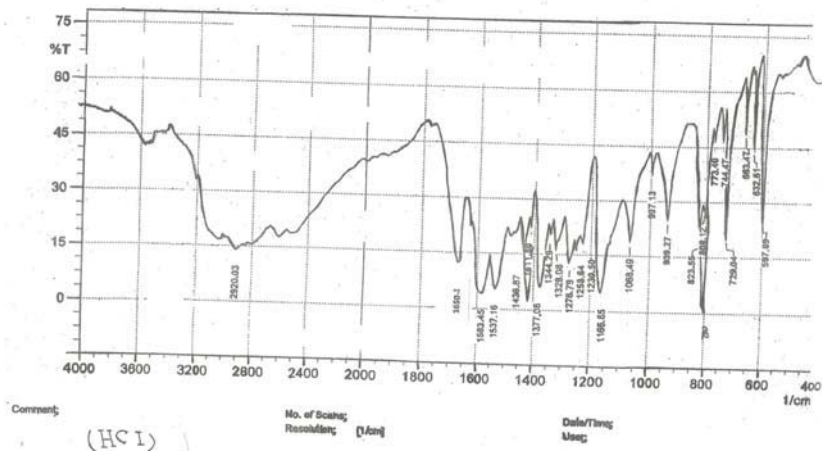
صيغة وشكل معقدات الليكاند (HCI) مع الايونات :

تم التوصل الى شكل المعقدات وصيغتها بالاعتماد على نتائج الدراسات السابقة [18,7-27]والدراسة الحالية ومن نتائج اطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والنسبة المولية للمعقدات التي اثبتت ان المعقدات بالصيغة ML2 ليكاند : فلز هي (1:2) وايضا تم اضافة محلول نترات الفضة الى محاليل المعقدات فقط لوحظ بقاء المحلول رائقا وعدم ظهور راسب او تعكر في المحلول مما يشير الى عدم وجود ايون الكلوريد خارج كرة التناسق كأيون مرافق حيث سيشغل ايوني الكلوريد موقعي تناسق في حين ستنشغل جزيئتا الليكاند المتناسقة مع ايون العنصر بنسبة (1:2) اربع مواقع تناسق لتكوين شكل ثماني السطوح والشكل الاتي يوضح ذلك :

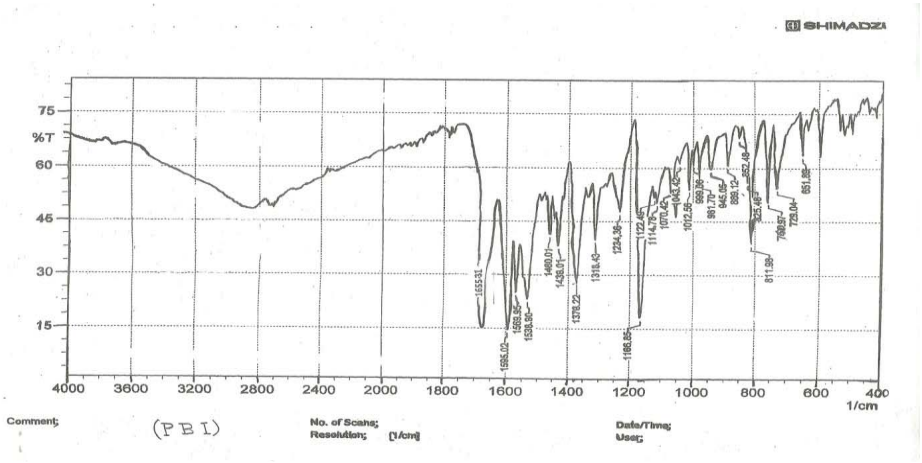
$[M(HCI)_2Cl_2]$

if M= (Co^{+2} ,Ni^{+2},Cu^{+2})

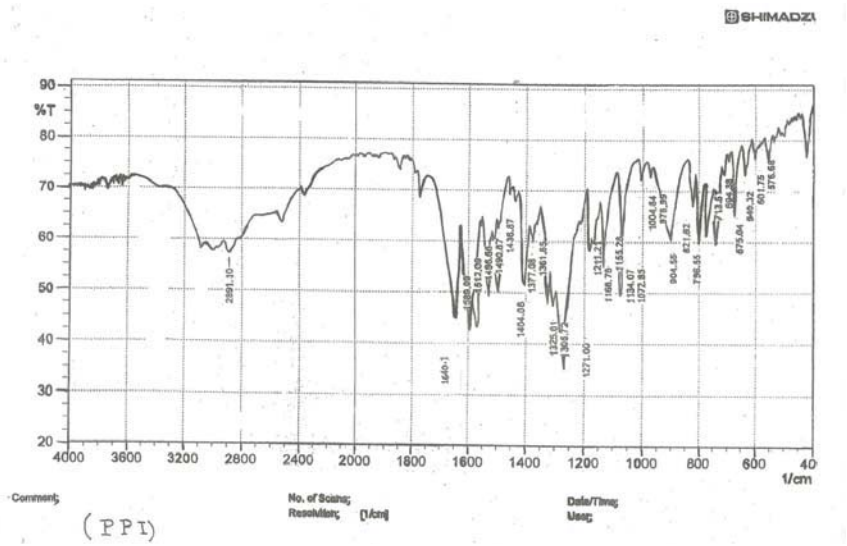




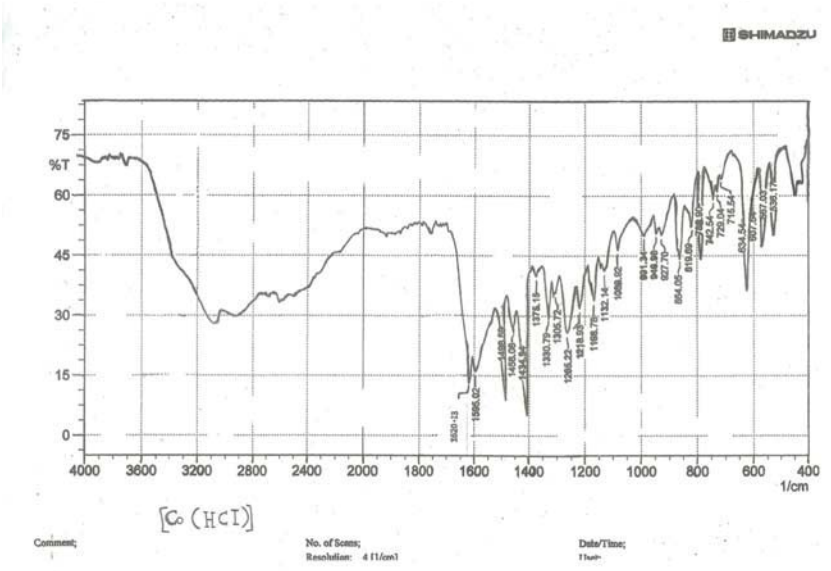
شكل (4) طيف FTIR للمركب{HCI}



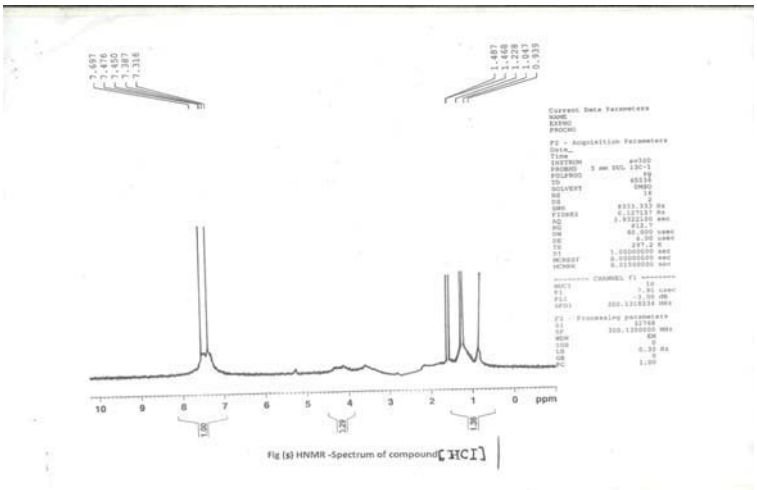
شكل (5) طيف FTIR للمركب{PBI}



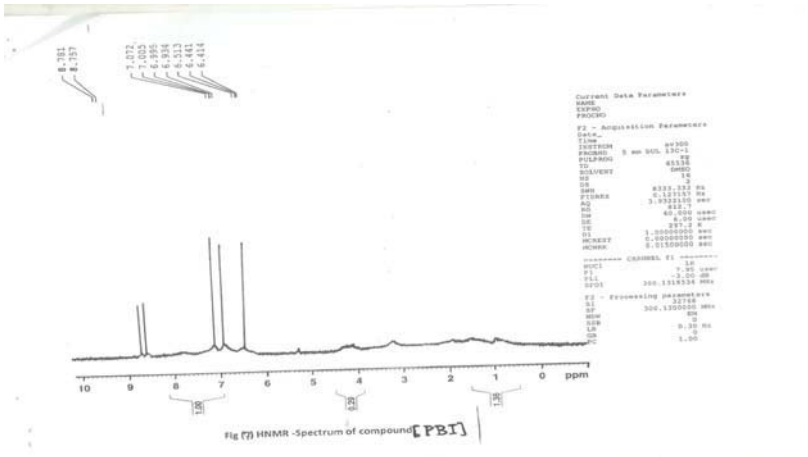
شكل (6) طيف FTIR للمركب [PPI]



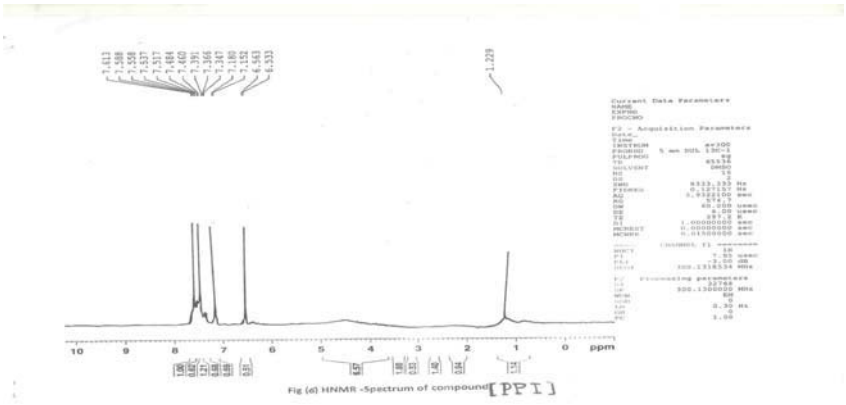
شكل (7) طيف FTIR للمركب[Co(Hcl)]



شكل (8) طيفHNMR للمركب [HCL]



شكل (9) طيفHNMR للمركب [PBI]



شكل (10) طيف HNMR للمركب [PPI]

REFERENCES:

1.Kumar.S, Oblennavar.K, Mohammed.S, Jagannath.C.,(2009), E-Journal of Chemistry, 6,S1,239-246.

2. pandey, O.P., seugupta, S.K., Dwived,A., J. of EJEAFCHE, V. 4(2), No. 886 (2005).

3.Hui, p., Zhang, L., Zhang, Z., Wang , Q.,Wang , F. , J, of chines chem . V. 47 , No . 535, (2000) .

4. Kuz'min, V.E, Lozitsky, V.P., Kamalov, G.L., Acta . Bio. Chemica . polonica, V. 47 (3) ,(2000) .

5. Lozytska, P., Kryzhanovsky , D., Mazepa, A., Gorodniuk, V.,J. of ARKIVOK , v. (XIV), No . 18, (2004) .

6.Pravin.S.,(2012), Archives.Applied.Science.Res.,4,2,846-851.

7. Nagham M. Al-Jamali, sammi R., J. of Al-Mustancyria Sci,. V.15, No.56-66, (2004).

8.Farnoush.F.,Mohammad.R, Rassoul.D, Siavash.R.,(2008),J.Sensors.,8,1645-1703.

9.Anitha.C,Sumath.S,Tharmara.P, Sheela.C(2011)., International.J.Inorg.Chem.,2011,8.

10. Nada S.R, M.Sc. Thesis, University of kufa, (2002).

11. A.D.M El-Dib, M.Sc,. thesis, University of Baghdad, Iraq, (1999) .

12. Bakker, M.S ., Siddiq, M.Y., Monshi, M.S., Taylor and Francis, V.33(7),(2003).

13. Saydam, S. , Alkan,C., Polish J. Chem. V. 75. No 29, (2001).

14. Martinez J. V., Ortaga, S.H., El- Saied, F.A., Acta. Cryst., E61, MI 593, (2005) .

15. Gupta, V.K., Prased , R., Kunar, A., Sensors, V 2 , No. 384, (2002).

16.Nagham M. Al-Jamali,J. of Babylon Sci., V 13, No .3 (2006) .

17. Karem, J.M.Sc. thesis, University of Baghdad, (2000)

18.Desousa,G., Martinez,J.V., Perz,G.E, Filgueira,A.L., J.of Braz. Chem. Soc.,V13(5), No.559, (2002).

19.Shaimaa,A.,M.Sc.Thesis,University of Baghdad,(2007).

20. Kilig, E., Atakal, O., Canel, E., Ali, Z., Cindaz. T.J. of Turk, Chem. V. 22, No. 387-391, (1998).

21. Saakiyou,I., Cuduz, N. , Gunduz, J. of Turk. Chem .,V.22,No. 392-405,(1998).