

تحضير ودراسة بعض المعقدات الفلزية لقاعدة شف جديدة مشتقة من تكاثف بارا N,N – ثنائي مثيل امينو بنزليدهايد و 6-امينو بيورين

حسن شميران محمد

قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة القادسية

e-mail: shawket21@yahoo.com

Abstract

The research includes preparation of a new Schiff base ligand derived from condensation reaction of 6-amino purine with para-N,N-dimethyl amino benzaldehyde with reflux for 30 minutes with hiting . Four complexes of a new ligand were prepared in alcoholic at pH=8. The new ligand and it's complexes of the metal ions; Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} were prepared and characterized by infra-red (FT.IR) and Uv-visible spectroscopy, atomic absorption, (C.H.N) analysis, magnetic susceptibility, molar conductivity measurements and chloride ion content. All complexes were found to have the formula $[M(L)_2Cl_2]$. The 1:2 (M:L) complexes showed octahedral geometry around metal ions .The molar conductance data revealed that the complexes were non-electrolytes. IR spectra showed that the ligand was coordinated to the metal ions through the imine N and imidazole N.

الخلاصة

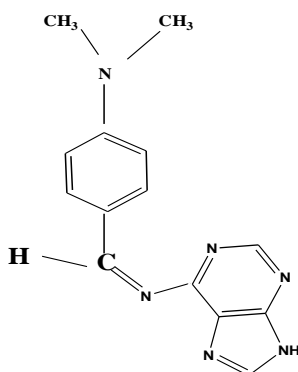
تضمن البحث تحضير ليكاند جديد من قواعد شف بتكاثف بارا N,N – ثنائي مثيل امينو بنزليدهايد و 6-امينو بيورين وبالتصعيد العكسي مع التسخين لمدة نصف ساعة، كما حضرت اربعة معقدات لليكاند قاعدة شف في محلول كحولي pH=8. الليكاند ومعقداته لا يونات فلزات: الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II)، والخاصين (II)، شخضت باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء وكذلك مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية والامتصاص الذري والتحليل الدقيق للعناصر والحساسية المغناطيسية وقياسات التوصيل المولاري ومحتوى ايون الكلوريد بطريقة مور، كل المعقدات وجدت بان لها الصيغة $[M(L)_2Cl_2]$ وان المعقدات المحضرة ثمانية السطوح. كما بينت قياسات التوصيل المولاري بان المعقدات المحضرة غير ايونية، كذلك دراسات مطيافية الاشعة تحت الحمراء بينت بان الليكاند يتناسق مع الايونات الفلزية عن طريق ذرة النتروجين لمجموعة الامين وذرة نتروجين حلقة الايميدازول في البيورين .

Key Words: Para-N,N-Dimethyl Amino Benzaldehyde, Amino Purine, Schiff Base

المقدمة

مركبات الامين نوع من قواعد شف تنتج من تفاعل تكثيفي بين الديهايد اروماتي وامين اولي، وتحتوي على المجموعة الفعالة (C=N) [3-1]. ومن الامثلة على قواعد شف مادة الرود وبسين المهمة في عملية الرؤيا البصرية تتكون من تفاعل تكثيفي بين فيتامين (A) وجزيئة بروتين الاوبسين [4].

تتميز قاعدة شف المشتقة من تكاثف 2-فيوريل كلايوكسيل (2-furyl glyoxal) و 2-امينو بريدين (2-amino pyridine) بفعاليتها ضد مرض سرطان الدم اذ تتميز بتوقيفها لانقسام الخلايا السرطانية [6,5]، كما تعد قواعد شف من الليكاندات المهمة في تكوين العديد من المعقدات التناسقية [8,7] من خلال منحها الالكترونات الى العناصر والايونات الفلزية. اما قواعد شف المشتقة من اورثو او ميتا اوبارا ميثوكسي فينايل ازو سا ليسا لديهايد مع الامينات الاروماتية ذات مجاميع السلفا، تستخدم كمبيدات للاعشاب الضارة [9]. كما وجد ان عددا من معقدات قواعد شف المشتقة من البنزو ثيازول لها فعالية ضد بعض الفطريات لاسيما مع معقد الخاصين (II) [11,10]، كما لوحظ هناك دور مهم لعدد من المعقدات الفلزية في حماية الانزيمات من تأثير اشعة كما عند تعرض الانزيمات لهذا الاشعاع [8]، ونظرا للاهمية الصيدلانية والتحليلية والصناعية والزراعية لقواعد شيف ومعقداتها [13-10]، حضرت قاعدة شف الجديدة من تكاثف بارا (N,N) ثنائي مثيل امينو بنزليدهايد و 6-امينو بيورين كما في الشكل 1 وتحضير ودراسة بعض المعقدات لها للكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والخاصين (II)، فضلا عن ان مادة 6-امينو بيورين تتميز بدور مهم في بناء جسم الانسان وان لها معقدات ذات فعالية ضد الاورام وقد جربت على انواع عديدة من الحيوانات المصابة بالسرطان [11,2].



الشكل 1: قاعدة شف المحضرة المشتقة من تكاتف بارا N,N-ثنائي مثيل امينو بنزليدهايد و 6-امينو بيورين

الجزء العملي

الاجهزة المستخدمة والمواد الكيميائية

تم قياس درجات الانصهار للمركبات المحضرة بجهاز Electrothermel Melting point GOWLANDS فيما تم تقدير نسب العناصر الكربون ، الهيدروجين ، النتروجين لليكاند والمعدقات المحضرة باستعمال جهاز E.A.300,Eur- Vector2003 في جامعة اهل البيت بالاردن . وقيست اطيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة باستخدام المطياف FTIR-8400-Shimadzu,Single Beam path laser وباستخدام قرص بروميد البوتاسيوم ضمن المدى (4000-400) سم⁻¹ فيما درست اطيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية باستخدام المطياف U.V. Visible Spectrophotometer (Shimadzu) في مذيب ثنائي مثيل فورمايد، وعينت قياسات الحساسية المغناطيسية باستخدام ميزان الحساسية من نوع Balance-Magnetic Susceptibility Model MSB-MKI وتم القياس في درجة حرارة الغرفة. اما نسبة الفلز في المعدقات عينت باستخدام مطياف الامتصاص الذري اللهب Shimadzu flame atomic absorption Model 6809 ولقياس التوصيلية المولارية استخدم جهاز pH-meter HANNA باستخدام مذيب ثنائي مثيل فورمايد وعند تركيز 1×10^{-3} مولاري ، واستخدام طريقة مور لتقدير الكلور بعد هضم العينات بحامض النتريك ، جميع المواد الكيميائية المستخدمة هي من شركة فلوكا Fluka .

تحضير الليكاند

تم تحضير الليكاند (قاعدة شف) بإذابة (0.5g, 0.002mole) من ٦-امينو بيورين في ١٠ مليلتر من الكحول المطلق ثم اضيف اليه محلول مكون من ٢٠ مل كحول مطلق مذابة فيه ٠,٥ غرام من بارا N,N-ثنائي مثيل امينو بنزليدهايد مع بعض القطرات من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم سخن المحلول الناتج لمدة نصف ساعة باستخدام التصعيد العكسي ، ترك المحلول لمدة ساعة ثم رشح واخذ الرايب ، ثم جفف الليكاند في الهواء وبمنتوج ٧٠% ودرجة انصهار 249م° .

تحضير المعدقات

حضر معقد الكوبلت (II) باضافة (0.5g, 0.0008mole) من الليكاند مذابة في ١٠ مليلتر من الكحول الايثيلي الى محلول متكون من (0.098g, 0.0004mole) من CoCl₂.6H₂O مذابة في ١٠ مليلتر كحول و ١٠ مليلتر من محلول بفر من NH₄Cl والامونيا له pH=8 فتغير اللون بعد الاضافة وبعد ربع ساعة من التحريك للمحلول ترك ليتكون راسب وردي من المعد ، رشح ثم جفف. بنفس الطريقة حضرت المعدقات النيكل والنحاس والخرصين و باستعمال الاملاح الاتية ZnCl₂, CuCl₂.2H₂O , NiCl₂.6H₂O

النتائج والمناقشة

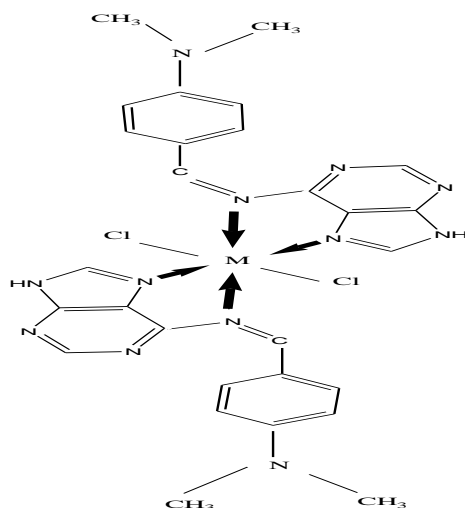
التوصيلية الكهربائية المولارية: قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعدقات المحضرة باستخدام المذيب ثنائي مثيل فورمايد ($1 \times 10^{-3} \text{M DMF}$) ولوحظ بانها منخفضة كما في الجدول 1 اذ تراوحت ما بين ($17-10 \text{ S.cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) الذي يعني انها غير ايونية .

أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra: من خلال اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعدقاته المحضرة وقيم الامتصاص المدونة في الجدول (2)، يلاحظ ان بعض الحزم المتميزة في طيف الليكاند الشكل (2) ظهور حزمة قوية عريضة عند (3350) سم $^{-1}$ تعود لـ $\nu(\text{N—H})$ [15,14] وحزمة اخرى عند (3150) سم $^{-1}$ تعود الى $\nu(\text{C—H})$ (الاروماتية واخرى عند (2900) سم $^{-1}$ لـ $\nu(\text{C—H})$ الاليفاتية [13] كما لوحظ حزمة امتصاص عند (1580) سم $^{-1}$ للمجموعة $\nu(\text{C=N})$ الاليفاتية [14,13,10] وحزمة عند (1620) للمجموعة $\nu(\text{C=N})$ لحقة الاليفاتية [12] كما لوحظت بعض الحزم عند (934) سم $^{-1}$ ، (750) سم $^{-1}$ تعود لحقة البنزين [13]. وقد لوحظ ان بعض هذه الحزم تغيرت في الشكل والشدة والموقع في اطياف المعدقات ومنها امتصاص مجموعة الاليمين حيث ازيج نحو تردد اوطا بمقدار ($20-7$) سم $^{-1}$ [14,9]. كما لوحظ تغير امتصاص مجموعة $\nu(\text{C=N})$ لحقة الاليفاتية في البيورين حيث ازيجت نحو تردد اوطا بمقدار ($8-26$) سم $^{-1}$ [15,12] كما لوحظ ظهور حزم جديدة عند ($446-420$) سم $^{-1}$ تعود لحزم امتصاص imine $\nu(\text{M—N})$ [16,10] وحزمة عند ($484-470$) سم $^{-1}$ تعود لامتصاص imidazole ring $\nu(\text{M—N})$ [15]. من خلال هذه النتائج يتبين ان الليكاند ثنائي السن Bidentate يتناسق من خلال نتروجين مجموعة الاليمين ونتروجين مجموعة (C=N) لحقة الاليفاتية في البيورين.

الأطياف الإلكترونية Electronic spectra: اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (uv-vis) لليكاند المحضر الشكل 4 حزمة امتصاص قوية عند (33557) سم $^{-1}$ تمثل الانتقال الإلكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ وحزمة ضعيفة عند (29498) سم $^{-1}$ تعود للانتقال الإلكتروني $n \rightarrow \pi^*$ واخرى عند (23809) سم $^{-1}$ تعود للانتقال الإلكتروني $n \rightarrow \pi^*$ [18,17]. اما اطياف المعدقات فقد اظهر طيف معدق الكوبلت (II) الشكل (5) حزمة امتصاص عند (34129) سم $^{-1}$ تعزى الى انتقال الشحنة C.T، وحزمة امتصاص عند (18115) سم $^{-1}$ تعود للانتقال الإلكتروني ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ ويمثل ν_3 ، وحزمة عند (14285) سم $^{-1}$ تعود الى الانتقال الإلكتروني ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2\text{g}$ ويمثل ν_2 ، كما في المعدقات ثمانية السطوح عالية البرم [17,15]، كما اظهر معدق الكوبلت (II) عزما مغناطيسيا فعالا (4.96 BM) متفقا مع قيم العزم المغناطيسي الفعال لكثير من معدقات الكوبلت (II) ثمانية السطوح عالية البرم [19-17]. اظهر معدق النيكل (II) حزمة امتصاص عند (26732) سم $^{-1}$ تعود الى الانتقال الإلكتروني ${}^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow {}^3\text{A}_2\text{g}(\text{F})$ ويمثل ν_3 ، وحزمة عند (18273) سم $^{-1}$ تعود الى الانتقال الإلكتروني ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2\text{g}(\text{F})$ ويمثل ν_2 ، كما وجد العزم المغناطيسي الفعال (2.82 B.M.) وهذه القيمة تقع ضمن المدى الملاحظ للعزم المغناطيسية المقاسة لكثير من معدقات النيكل (II) ثمانية السطوح عالية البرم [20,17].

معدق النحاس (II) اظهر حزمة امتصاص عند (32419) سم $^{-1}$ تعود الى انتقال الشحنة C.T، كما اظهر حزمة متوسطة عند (16225) سم $^{-1}$ تعزى للانتقال الإلكتروني $\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ ، كما اظهر عزما مغناطيسيا فعالا (1.82 B.M.) وهذه الانتقالات الإلكترونية والعزم المغناطيسي الفعال تتفق مع معدقات النحاس (II) ذات الشكل ثنائي السطوح [20,12]. اظهر طيف معدق الخارصين (II) حزمة امتصاص عند (33816) سم $^{-1}$ تعود للمجال الليكاندي وحزمة امتصاص عند (31507) سم $^{-1}$ تعود الى انتقال الشحنة C.T مما يدل على حصول التناسق بين الليكاند وايون الخارصين (II) [8,4].

يبين الجدول 1 بعض الخواص الفيزيائية والتحليل الدقيق العنصري (CHN) والامتصاص الذري للفلزات في المعدقات وتقدير الكلور بطريقة مور حيث كانت النتائج بين النظري والعملي متقاربة، ومن كل النتائج اعلاه يمكن اقتراح الشكل الثماني السطوح لمعدقات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والخارصين (II) كما في الشكل 6.



الشكل 6: الصيغة التركيبية المقترحة للمعقدات المحضرة M= Co(II) ,Ni (I I) ,Cu(II) ,Zn (II)

الجدول 1: نتائج التحاليل الكمية للعناصر وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة

Empirical formula	m.p.(C°)	Λ_m (S.cm ² .mol ⁻¹)in DMF(10 ⁻³)	Colour	Found (calc.)%				
				C	H	N	Metal	Cl
C ₁₄ H ₁₄ N ₆	249		اصفر غامق	63.09 63.14	5.31 5.26	31.50 31.54		
Co C ₂₈ H ₂₈ N ₁₂ Cl ₂	265	17	وردي	51.23 50.76	4.81 4.22	25.08 25.36	8.12 8.89	11.15 10.70
Ni C ₂₈ H ₂₈ N ₁₂ Cl ₂	254	12	بنفسجي مسود	51.54 50.78	4.89 4.22	25.13 25.36	7.18 8.86	11.25 10.70
Cu C ₂₈ H ₂₈ N ₁₂ Cl ₂	272	10	اخضر غامق	50.91 50.41	5.32 4.19	26.24 25.18	8.91 9.52	9.15 10.62
Zn C ₂₈ H ₂₈ N ₁₂ Cl ₂	263	15	ابيض	50.78 50.27	5.33 4.18	25.16 25.11	8.26 9.77	11.22 10.60

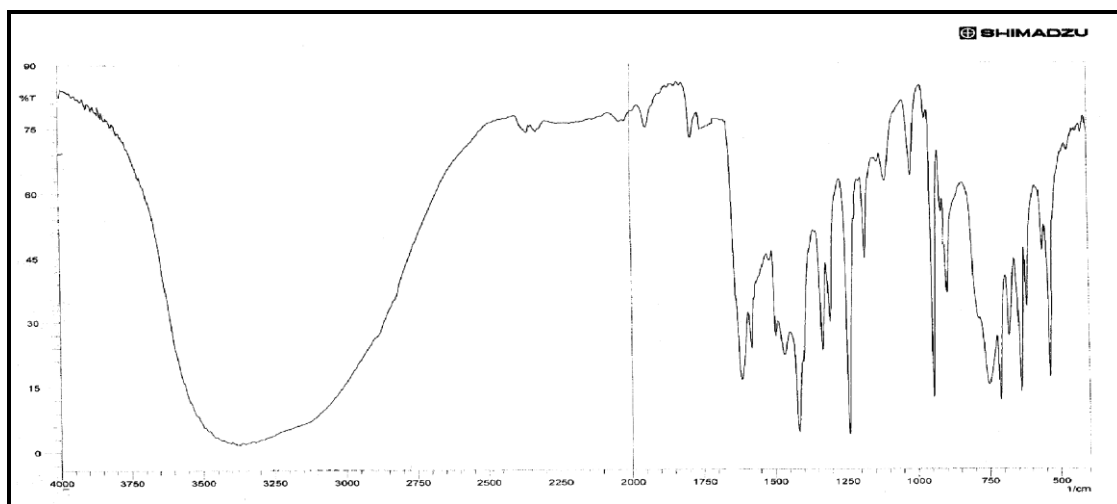
الجدول 2: الترددات المميزة للاشعة تحت الحمراء (cm⁻¹) لليكاند (L) ومعقداته المحضرة باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم

Compounds	ν (C=N)imidazole ring	ν (C=N)imine	ν (M-N)imidazole ring	ν (M-N)imine
	Ligand (L)	2016m	1580m	
[Co L ₂ Cl ₂]	1600s	1570m	475m	440w
[Ni L ₂ Cl ₂]	1610s	1573m	470w	446w
[CuL ₂] Cl ₂	1594m	1567s	484w	434m
[ZnL ₂ Cl ₂]	6121m	1560m	480m	420w

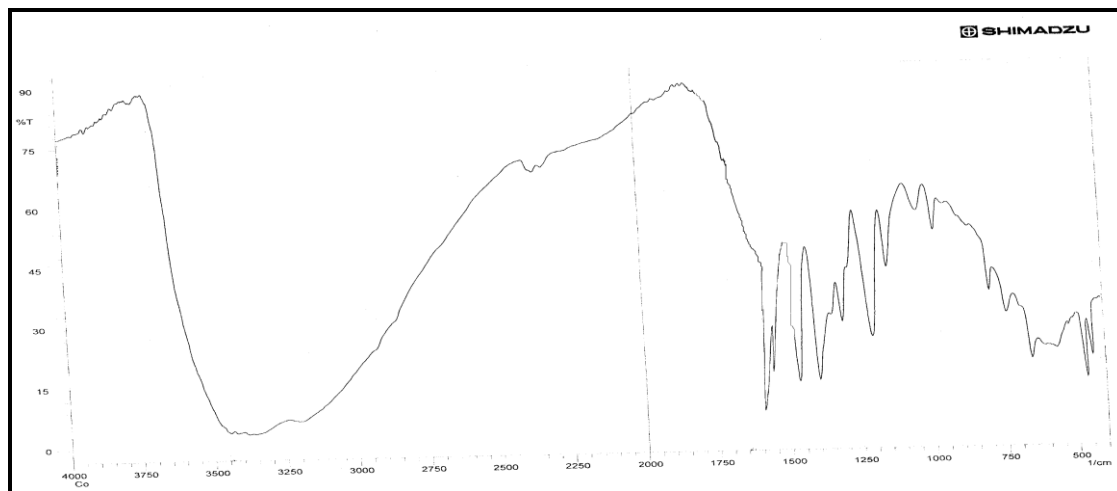
s =strong ,m=medium w=weak

الجدول 3: يبين حزم امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (L) ومعقداته المحضرة، بتركيز (10^{-3}) مولاري وباستعمال مذيب DMF وبدرجة حرارة الغرفة

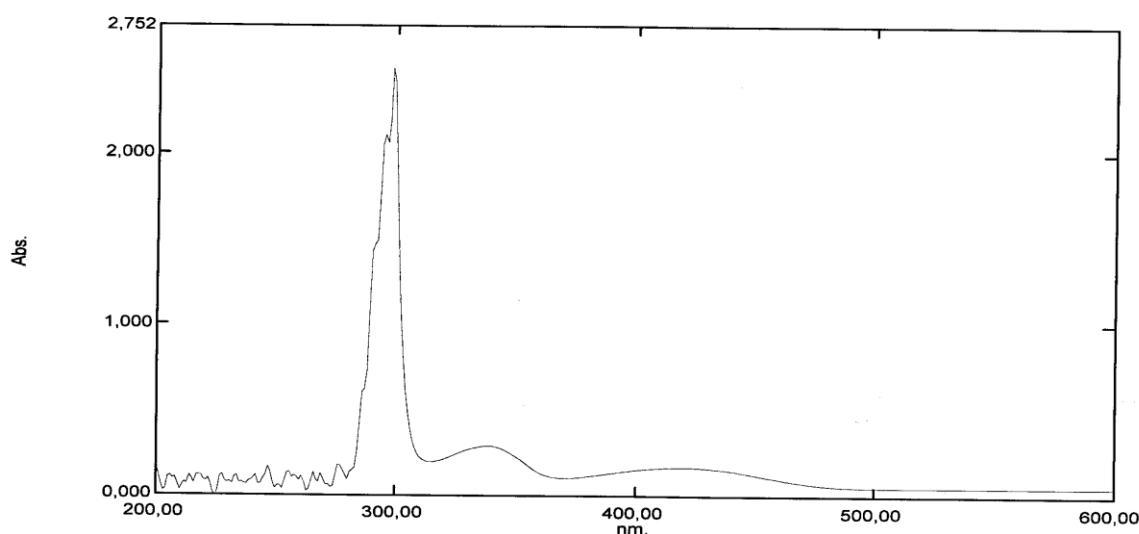
العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M})$	الانتقال الإلكتروني	حزمة الامتصاص cm^{-1}	المركب
	$\pi \rightarrow \pi^*$	33557	L الليكاند
	$n \rightarrow \pi^*$	29498	
	$n \rightarrow \pi^*$	23809	
4.96	(C.T)	34129	[Co(L) ₂ Cl ₂]
	$^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})$	18115	
	$^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4A_{2g}$	14285	
2.87	$^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$	26732	[Ni(L) ₂ Cl ₂]
	$A_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3T_{1g}(\text{F})$	18273	
1.8	(C.T)	32419	[Cu(L) ₂ Cl ₂]
	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	16225	
Dai	مجال ليكاندي	33816	[Zn(L) ₂ Cl ₂]
	انتقال شحنة (C.T)	31507	



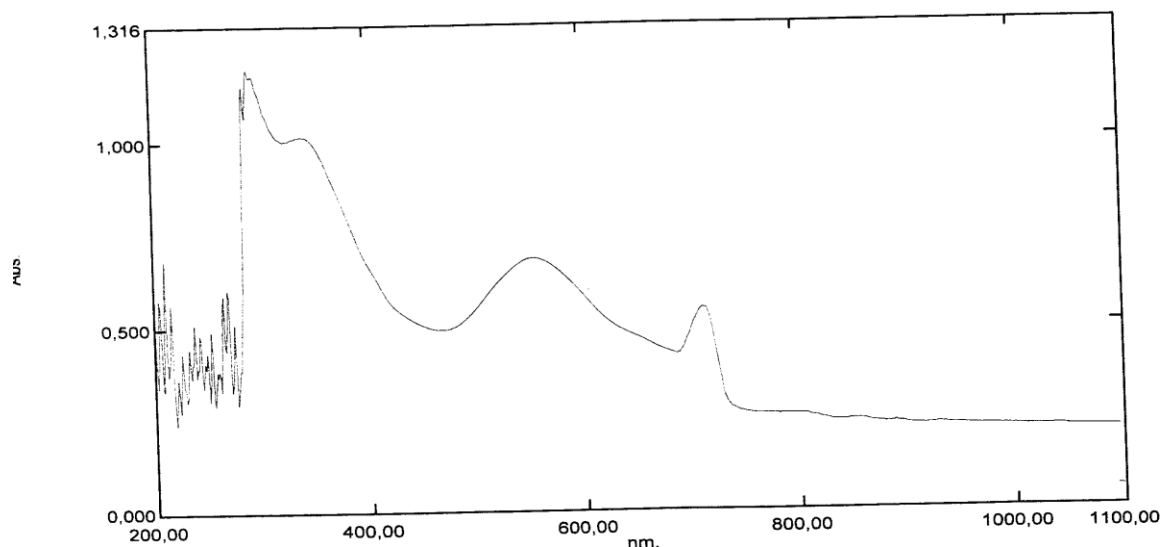
الشكل 2: طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L)



الشكل 3: طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II)



الشكل 4: طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند المحضر (L)

الشكل 5: طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد الكوبلت [CoL₂Cl₂](II)

References

- 1) Shalin K, Durga N, and Saxena P. *Journal of Scientific and Industrial Research*. (2009), 68, 181–187.
- 2) Aliya H N and Adamn H. *J Bajopas*. (2010), 3, 9–15.
- 3) Naser E E. Ph. D.Thesis. University Sains, Malaysia. (2009).
- 4) Sallomi I J, Al –Obaydi A A, and Dawood Z. *J Edu. Sci*. (2000), 43, 28–37.
- 5) Mitra A S and Rao S. *J Indian Chem. Soc*. (1978), 55,420.
- 6) Shrvastava V S, Bhsin C P, and Saxena G G. *J Indian Chem. Soc*. (1986), 63, 865.
- 7) Al –Tayy Z. Ph .D.Thesis. Mosul University . (1998).
- ٨) ميثاق سعيد محمد. رسالة ماجستير، كلية التربية للبنات، جامعة الكوفة. (٢٠٠٥).
- 9) Raman N, Ravichandran S, and Thangaraja C. *J Chem. Sci*. (2004), 116, 215-219 .
- 10)Sohrab E and Lotf-Ali S. *J Int. Electrochem. Sci*. (2009), 4, 846–854.
- 11)Wong W K, Guo J P,Cheah KW, and Lo W K. *J Inorg. Chim. Acta*. (2004), 32, 357-371.
- 12)Shayma A S, Sadia M, and Mohean E. *J Aust. Basic Appl. Sci*. (2009), 3, 3337 -3340.

- 13) Hamid K and Mryam D. *J Inorg. Organo. Polym.* (2011), 21, 541 –546.
- 14) Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*. 3rd Edition. John Wiley and Sons, New York. (1997).
- 15) Shayma A S ,Sadia M, and Mohean E. *J Sains Mal.* (2010), 39, 957–962.
- 16) Nursen S, Seza A, and Elif L. *J Sci.* (2003), 16, 283 –288.
- 17) Bulent K and Ramazan G. *J Turk. Chem.* (2008), 32, 9 –17.
- 18) Isabel C, Joao C, Teresa M, and Fatima M. *J Eur. Inog. Chem.* (2005), 732–744.
- 19) العبيدي، نجاه جواد، رضا ابراهيم واحمد حسين اسماعيل. *المجلة القطرية للكيمياء*. (2002)، ٧، ٣٤٩-٣٦٢
- 20) Mandon D, Machkour A, Gootz S, and Welter R. *J Inorg.* (2002), 41, 5364-5372.