

تحضير وتشخيص معقدات كلابية جديدة لأيونات النحاس (II) والنيكل (II) والكوبلت (II) والخاصين (II) مع قاعدة شف جديدة ثلاثية المخلب (N2O)

أ.م.د. سامي وحيد راضي
الجامعة التكنولوجية

الخلاصة:

يتضمن البحث تحضير قاعدة شف جديدة ثلاثية المخلب (N2O) احادية الشحنة السالبة [1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetylacetylidene -5-(2,3-dimethyl benzylidene) pyrazolone PDADBP] وذلك من تفاعل (4 - amino antipyrine) مع (acetyl acetone) في الخطوة الأولى يعقبها تكاثف الناتج مع (2,3 - dymethyl aniline). شخصت هذه الليكاند بالوسائل التحليلية والطيفية المتاحة مثل التحليل العنصري الدقيق ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، وحضرت له اربعة معقدات كيليتية جديدة مع ايونات Co,Ni,Cu,Zn الثنائية الموجبة، شخصت هذه المعقدات باستخدام مطيافية الامتصاص الذري للهبى ومطيافية الاشعة تحت الحمراء، ومطيافية الاشعة فوق البنفسجية المرئية والتوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية. بينت هذه الدراسات ان المعقدات جميعها احادية النواة لا تمتلك الصفة الايونية وان لها البنية الهندسية ثمانية السطوح.

المقدمة:

في العديد من المجالات الصناعية والطبية فضلاً عن دخولها في كافة فروع الكيمياء الاكاديمية منها والتطبيقية⁽⁷⁻¹⁴⁾. ان هذا التنوع في الذرات المانحة من العسرة الى اليسرة قد اعطى لهذه الليكاندات القابلية للارتباط والتناسق مع اغلب العناصر الانتقالية وغير الانتقالية^(15,16). لقد درست قواعد شف ومعقداتها الفلزية المحضرة من (4 - amino antipyrine) بشكل موسع وذلك بسبب اهميتها وتطبيقاتها الواسعة في المجالات الحياتية والتحليلية والطبية العلاجية، كما درست صفاتها كمضادات فطرية وبكتيرية وكمضادات للحساسية والالتهابات⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. تم في هذا البحث تحضير قاعدة شف جديدة من (4 - amino antipyrine) و (acetyl acetone) وحضرت اربعة من المعقدات الكيليتية الجديدة لها وتم تشخيص كل من الليكاند المحضر ومعقداته ودراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية لها.

يكتسب تحضير المعقدات الفلزية اهتماماً متزايداً في وقتنا الحاضر لأهميتها في كافة مجالات الحياة الصناعية والطبية والبيولوجية. ان التأثير بين الايون الفلزى والليكاند والذي هو الاساس في تكوين المعقدات الفلزية يكون محكوماً بالشكل الهندسي والترتيب الفراغي لليكاند الداخلى في عملية التعقيد اضافة الى حجم الليكاند ونوع الذرات المانحة وقابلية الاجزاء الحاملة للذرات المانحة على الحركة والدوران والتي تعتبر جميعها عوامل مهمة لارتباط الليكاند مع الايون الفلزى وتكوين الغلاف التناسقي له^(1,2). لقد عرفت قواعد شف منذ عام 1860⁽³⁻⁶⁾ ودرست معقداتها الفلزية بشكل موسع منذ ذلك الحين وذلك للسهولة النسبية لتحضير هذه الليكاندات وتعدد انواعها (من احادية الى سداسية او سباعية المخلب) والاستقرارية العالية لمعقداتها وتنوع ذراتها المانحة (N,O,S) اضافة الى استخداماتها

العملي:

Point Apparatus، سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء باستخدام Shimadzu FTIR 8400s Spectrophotometer في اقراص بروميد البوتاسيوم سجلت اطياف الامتصاص الذري للهبى باستخدام جهاز Shimadzu Flame Atomic Absorption

استخدمت المذيبات والمواد الكيمياوية المجهزة من شركات (BDH, Merck, Sigma,) بدون أي عمليات تنقية اضافية، تم قياس درجات الانصهار باستخدام SteuartDigital Electrothermal Melting

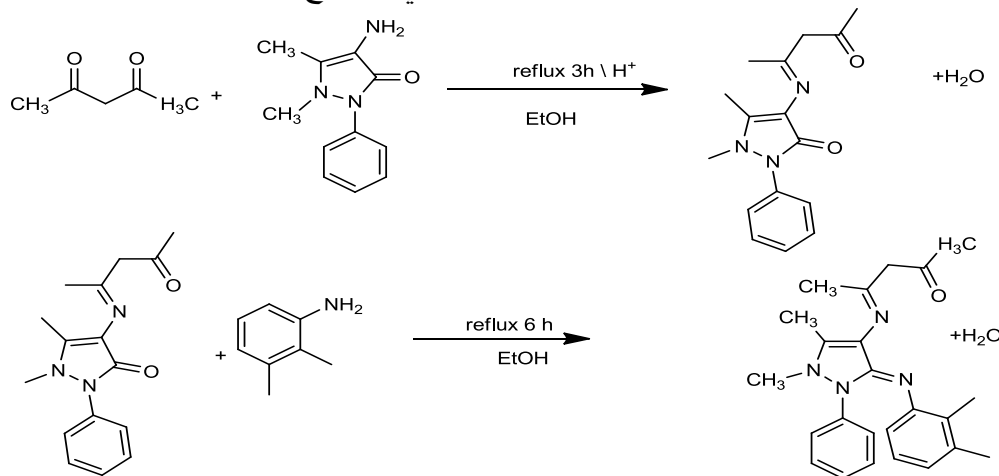
لمحاليل المعقدات الصلبة بتركيز (1×10^{-3} M) في درجة حرارة المختبر باستخدام جهاز WTW Inolab Digital Conductivity Meter.720 قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات الصلبة باستخدام جهاز Balance Magnetic Susceptibility, Model MSB-MKI

Spectrophotometer 6800 سجل التحليل العنصري الدقيق باستخدام جهاز C.H.N.S Euro Elemental Analyser 3000 سجلت اطيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية في مذيب DMF باستخدام جهاز Shimadzu UV-Vis. Spectrophotometer Double Beam UV-1800 قيست التوصيلية المولارية

تحضير الليكاند:

CaCl_2 . النسبة المئوية للناتج % 86.3 ودرجة الانصهار (124 C^0) درجة مئوية. في حين تضمنت الخطوة الثانية تكثيف المركب الناتج من الخطوة الاولى مع (2,3 - dymethyl aniline) حيث اذيب (2.85 g) من ناتج الخطوة الاولى في (30 ml) ايثانول واذيف اليه محلول (1.21 g) من الامين المذاب في (10 ml) ايثانول وصعد المزيج ارجاعياً لمدة (6hr) 6ساعات (20)، بخر المذيب بالمبخر الدوار وغسل الناتج بالايثر ثم الهكسان واعيدت بلورته من الايثانول. النسبة المئوية للناتج % 71 درجة الانصهار ($189-188 \text{ C}^0$) درجة مئوية والمخطط الاتي يوضح عملية التحضير:

حضرت قاعدة شف الجديدة بخطوتين تضمنت الاولى تكاثف (4 - amino antipyrine) مع (acetyl acetone) حيث مزج محلول (2.03 g) من (4-amino antipyrine) (0.01 mole) في (25 ml) من الايثانول الساخن (60 C^0) مع محلول (1.1 ml) من (acetyl acetone) في (25 ml) من الايثانول الساخن (60 C^0) وصعد المزيج لمدة (3 hr) ثلاث ساعات بعد اضافة قطرات من حامض الخليك. بخر المذيب بالمبخر الدوار، غسل الناتج بالايثر البارد واعيدت بلورته من الايثانول وجفف فوق



مخطط تحضير الليكاند

المذاب في (5 ml) من الميثانول وصعد المزيج لمدة ساعتين. بخر المذيب للحصول على المعقدات الفلزية. اعيد بلورة كل منها من الميثانول. والجدول رقم (1) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لليكاند ومعقداته المحضرة:

تحضير المعقدات:

حضرت جميع المعقدات بنفس الطريقة حيث اذيب (1 ml mole) من الليكاند (0.3885 g) في (10 ml) من الميثانول ومزج مع محلول (0.5 ml mole) من كلوريد الفلزات [Zn (II), Co (II), Cu (II)] (كلاً على حدة)

جدول رقم (1) بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لليكاند ومعقداته المحضرة

المركب	الصيغة التركيبية	m.p. C°	النسبة المنوية للنتاج	اللون	Found (Calc.) %				M%
					C	H	N	O	
L	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O	188-189	71	Orange	74.31 (74.20)	7.19 (7.26)	14.45 (14.42)	4.05 (4.12)	--
[CoL ₂].3H ₂ O	C ₄₈ H ₆₀ N ₈ O ₅ Co	221-223	66	Brown	64.84 (64.92)	6.88 (6.81)	12.94 (12.62)	9.14 (9.01)	6.20 (6.64)
[NiL ₂].2H ₂ O	C ₄₈ H ₅₈ N ₈ O ₄ Ni	238-239	69	Reddish Black	66.41 (66.29)	6.69 (6.72)	12.94 (12.88)	7.44 (7.36)	6.52 (6.75)
[CuL ₂].2H ₂ O	C ₄₈ H ₅₈ N ₈ O ₄ Cu	245-246	71	Reddish Brown	65.85 (65.92)	6.55 (6.68)	13.03 (12.81)	7.35 (7.32)	7.22 (7.27)
[ZnL ₂].3H ₂ O	C ₄₈ H ₆₀ N ₈ O ₅ Zn	212	57	Orange	64.45 (64.46)	6.79 (6.76)	12.59 (12.53)	8.99 (8.94)	7.18 (7.31)

النتائج والمناقشة:

بينت نتائج التحليل العنصري الدقيق وتحاليل الامتصاص الذري اللهي تطابقا كبيرا بين القيم النظرية والقيم المحسوبة مما يؤيد صحة الصيغ المقترحة لليكاند و للمعقدات الكيليتية .

اطياف الاشعة تحت الحمراء:

ان اطياف الاشعة تحت الحمراء لمعقدات نفس الليكاند تكون متشابهة جدا عاده باستثناء بعض الاختلافات البسيطة في مواقع بعض الحزم وهذا دليل على تشابه البنى التركيبية لهذه المعقدات، ويلجأ عادة الى مقارنة طيف الليكاند مع اطياف معقداته وملاحظة التغييرات الحاصلة لتعيين المواقع المحتملة لحصول التناسق⁽²¹⁾.
اظهر طيف الليكاند حزمتين قويتين عند (1614 and 1672 cm⁻¹) على التوالي تعودان الى مجاميع الأزوميثين، وقد ازيحت هاتين القمتين الى اعداد موجية اوطأ في المعقدات الكيليتية ويمكن ان يعزى ذلك الى اشتراك المزدوج

الاطياف الالكترونية:

بصورة عامة لا يمكن الاعتماد على الاطياف الالكترونية للمعقدات لوحدها لتحديد تراكيب تلك المعقدات ، ولكنها تعتبر دليلا مهما يمكن ان يساهم

الالكتروني غير المشترك لذرة النيتروجين في عملية التناسق مع الايون الفلزي ، ان القمة الضعيفة عند (3354 cm⁻¹) في طيف الليكاند هي دليل على وجود التآصر الهيدروجيني الضمني بين مجاميع الازو ميثين و(O-H) الصيغة الأينولية للأسيتايل اسيتون⁽²²⁻²⁵⁾. كما أظهر طيف الليكاند حزمة ضعيفة اخرى عند (1024 cm⁻¹) تعود الى الاصرة (C-O) والتي عانت من تغير واضح في الشكل والشدة وازيحت نحو اعداد موجية اوطأ في اطياف المعقدات دلالة على اشتراكها في عملية التناسق⁽²⁶⁾.

ان ظهور قمة عريضة عند - 3200 (3500 cm⁻¹) في اطياف المعقدات وعدم وجودها في طيف الليكاند هو دليل على دخول جزيئات الماء في التناسق⁽²⁷⁾. كما ان ظهور حزم جديدة في اطياف المعقدات بين 400 - 600 cm⁻¹ (1) يمكن ان تعزى الى تكوين اواصر M-N و M-O^(28 ، 29). والجدول رقم (2) يوضح اهم الحزم الظاهرة في اطياف الليكاند ومعقداته.

بالاشتراك مع الادلة الاخرى في معرفة بنية تلك المعقدات⁽³⁰⁾.

أظهر طيف الليكاند في مذيب DMF حزمتين قويتين عند (205 and 351 nm) نم تعود الاولى الى انتقالات (π - π*) للحلقات الأروماتية في

عملية التناسق^(34,35) يفترض ظهور انتقالات d-d عند اطوال موجية اكبر من (400) nm ولكن عدم ظهورها في المعقدات قيد الدرس قد يعود الى ضعف شدتها النسبية⁽³²⁾.

الحساسية المغناطيسية ان المعقدات المحضرة هي معقدات ثمانية السطوح احادية النواة^(38,39). أما معقد الخارصين فقد كان دايامغناطيسي وهذا يعود الى الترتيب الالكتروني للأيون الفلزي^{d¹⁰} والذي لا يمتلك الكترونات منفردة⁽³⁹⁾.

ارتباط جزيئين من الليكاند في صيغته الأيونية بعد فقدانه لبروتون مجموعة الهيدروكسيل واشتراك ذرتي نيتروجين مجموعتي الأزوميثين كليهما في عملية التناسق:

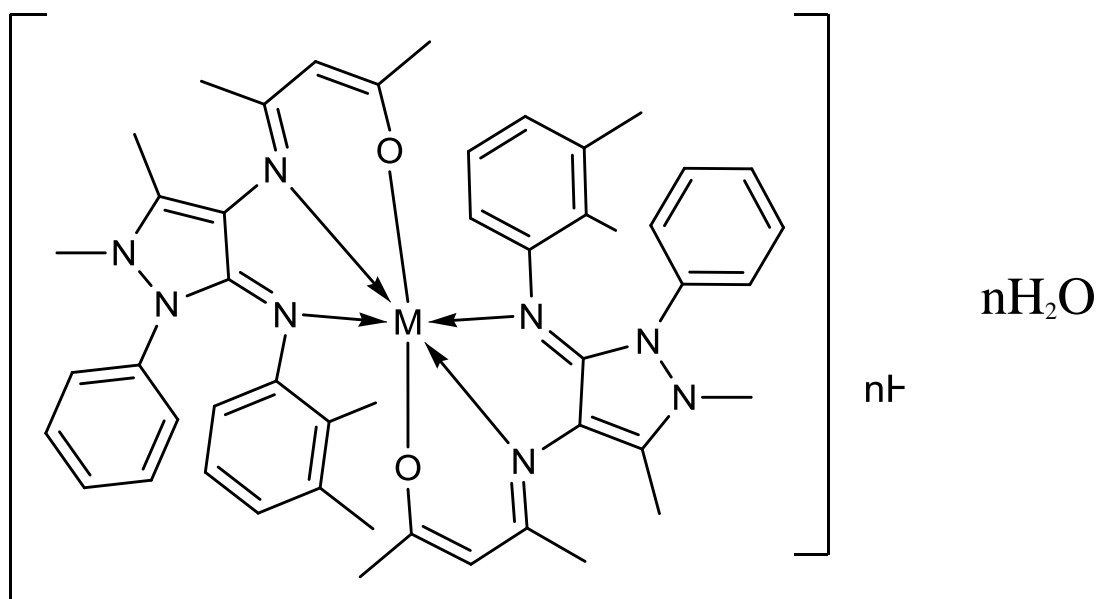
حين تعود الثانية الى انتقالات ($n-\pi^*$) لمجموعة الأزوميثين⁽³¹⁻³³⁾ وقد عانت هذه الحزم من إزاحات حمراء في اطياف المعقدات نتيجة اشتراك المزدوج الالكتروني لذرة النيتروجين في

قياسات التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية:

بينت قياسات التوصيلية المولارية ان جميع المعقدات هي معقدات لا أيونية متعادلة وهذا ما يتفق مع الصيغة المقترحة للمعقدات $[ML_2]nH_2O$ ^(36,37)، في حين بينت قياسات

الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات:

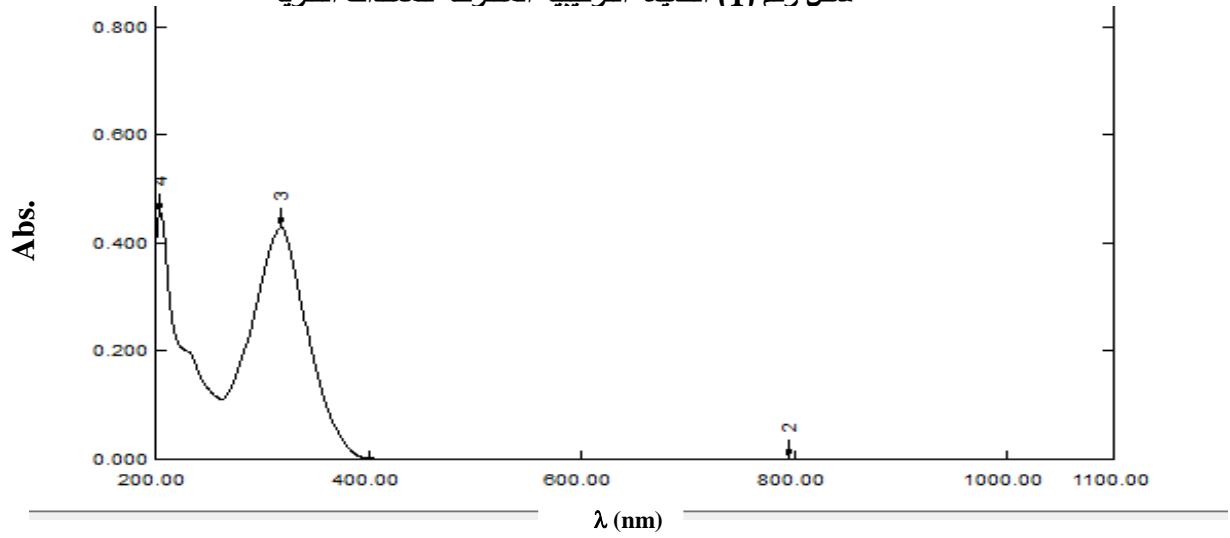
بناءً على ما تقدم وبلاستناد الى المعلومات المتوفرة في الادبيات والبحوث السابقة يمكن اقتراح الاشكال الثمانية السطوح لمعقدات ايونات Co, Ni, Cu, Zn الثنائية الموجبة بعد



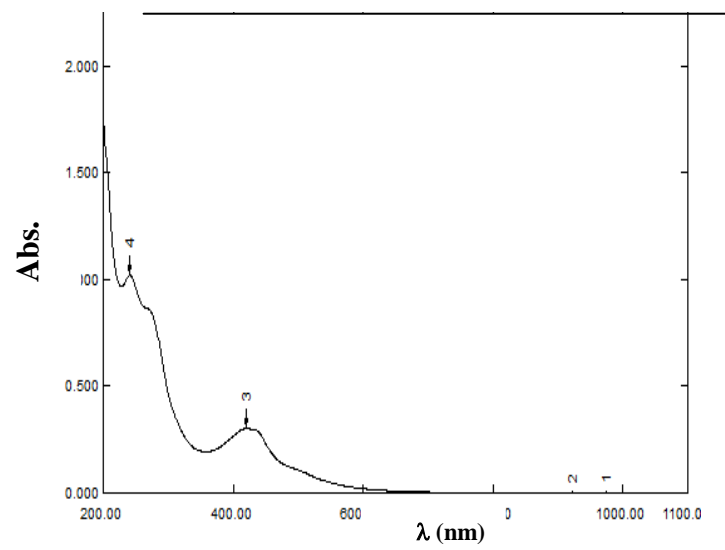
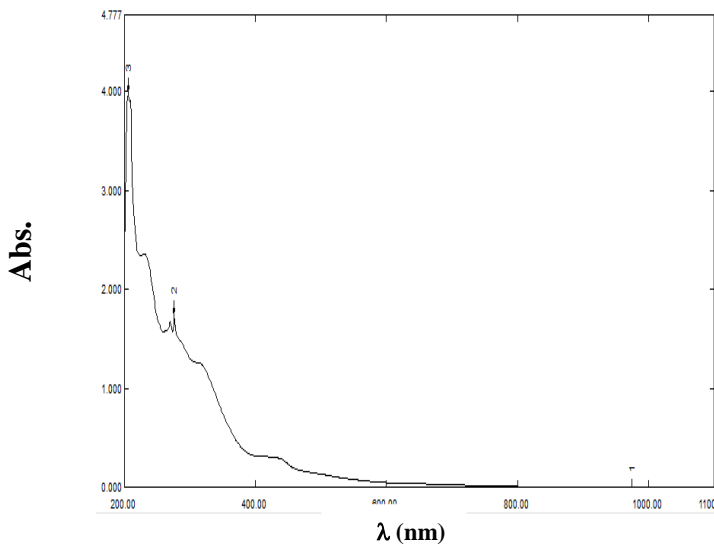
M = Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II)

M=Zn or Co n=3 , M=Cu or Ni n=2

شكل رقم (1) الصيغة التركيبية المقترحة للمعدنات الفلزية

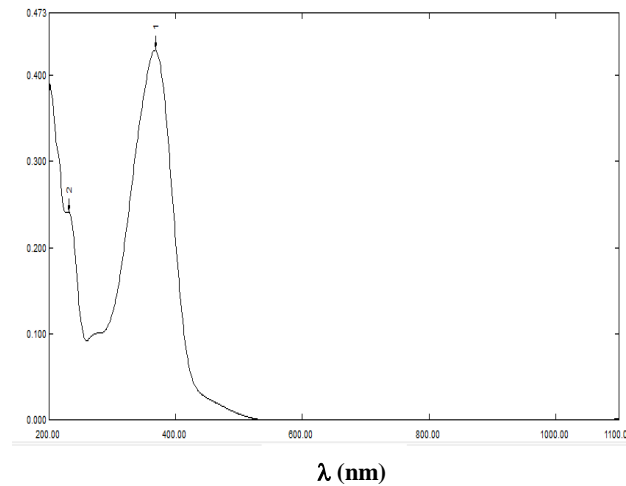
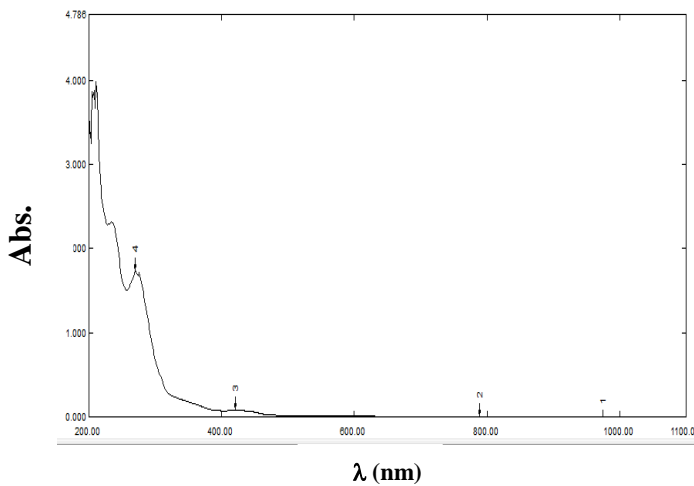


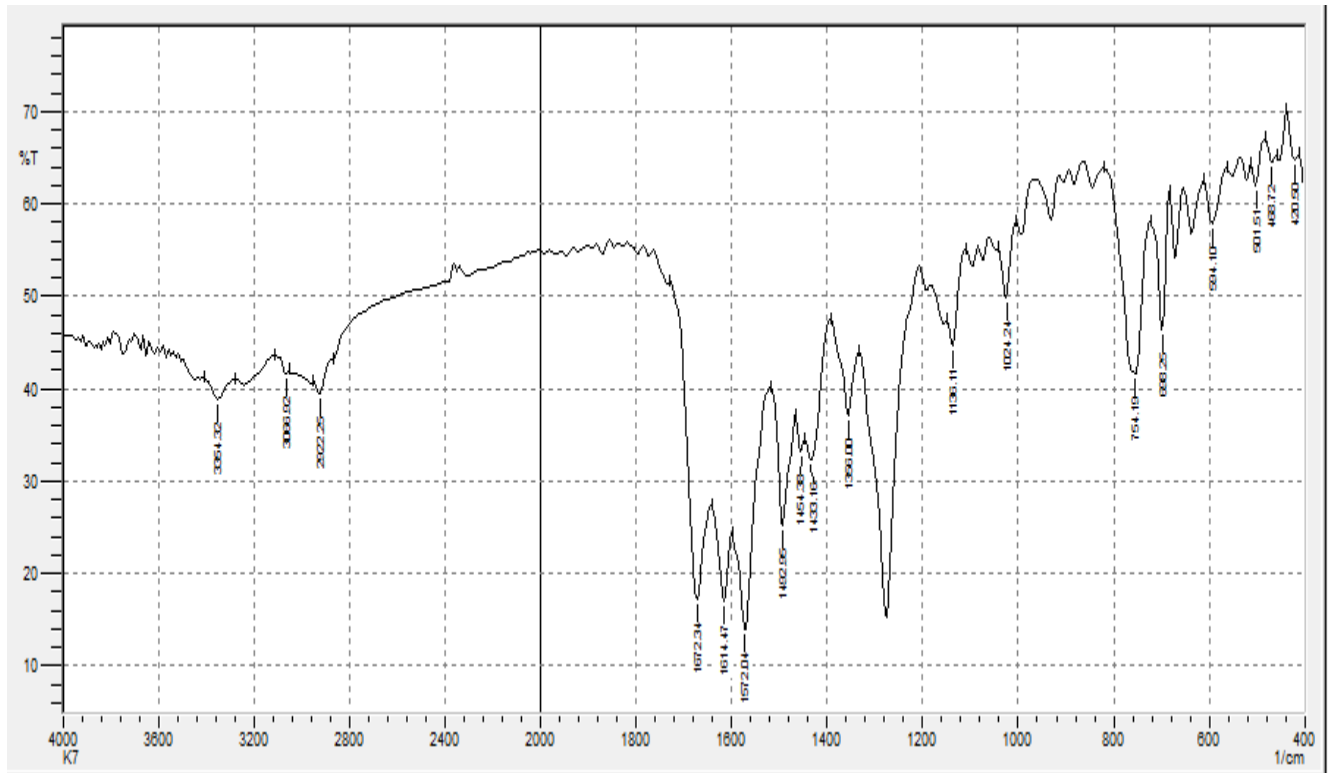
شكل رقم (2) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند



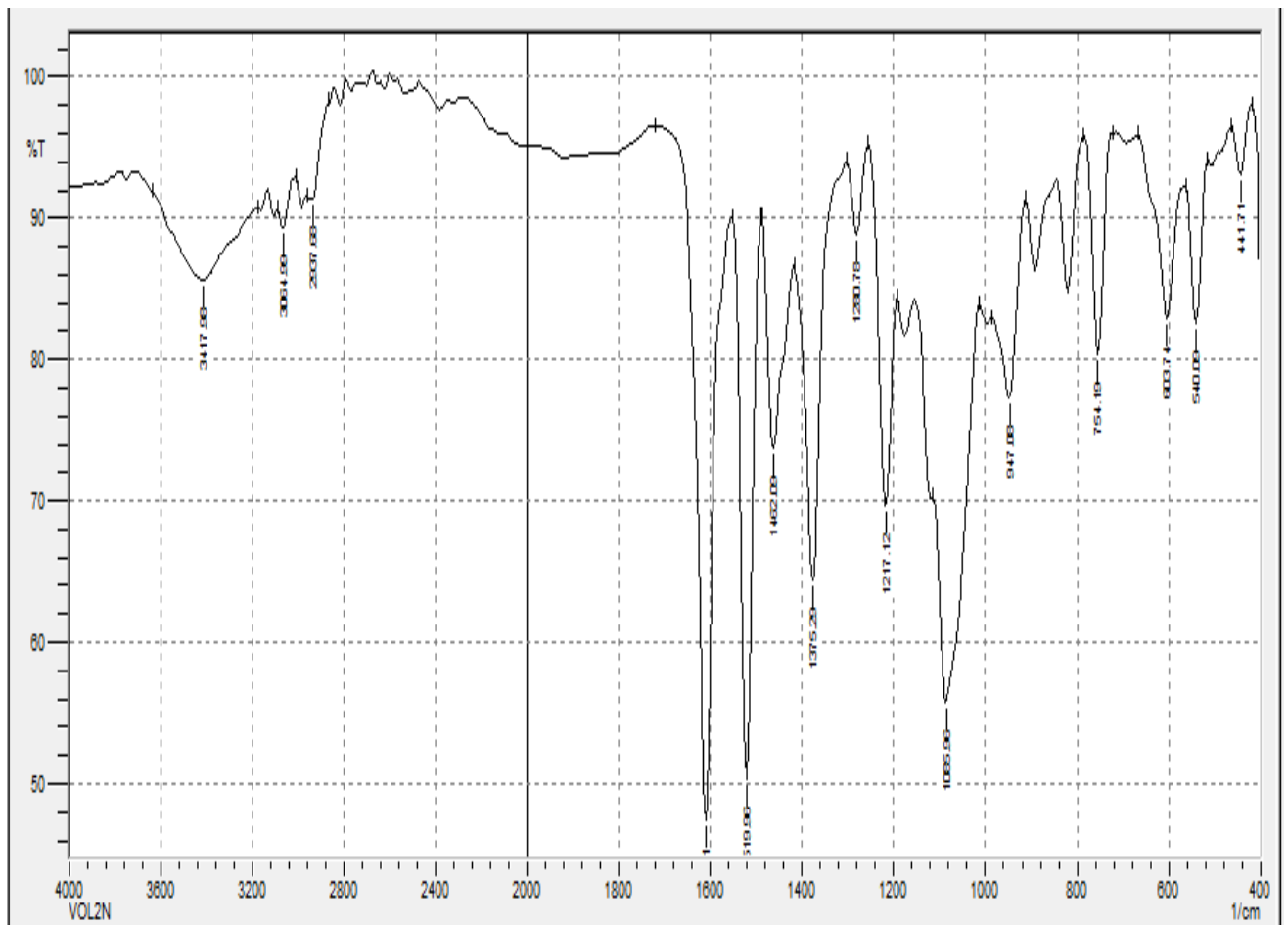
شكل رقم (4) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدنالكوبلت

شكل رقم (3) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدن النحاس

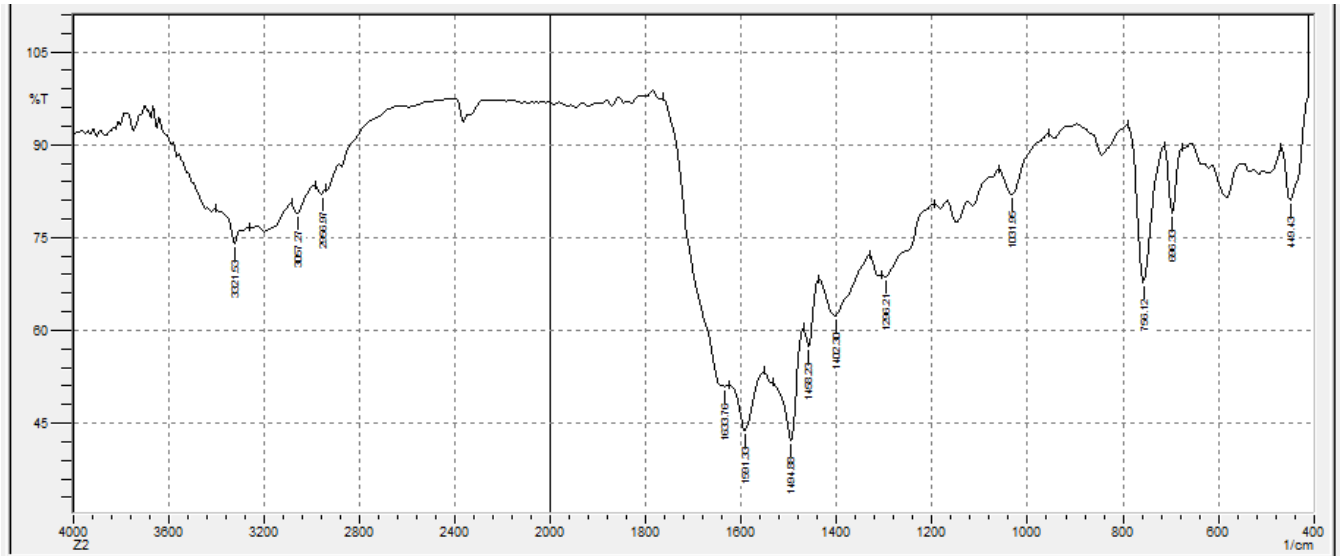




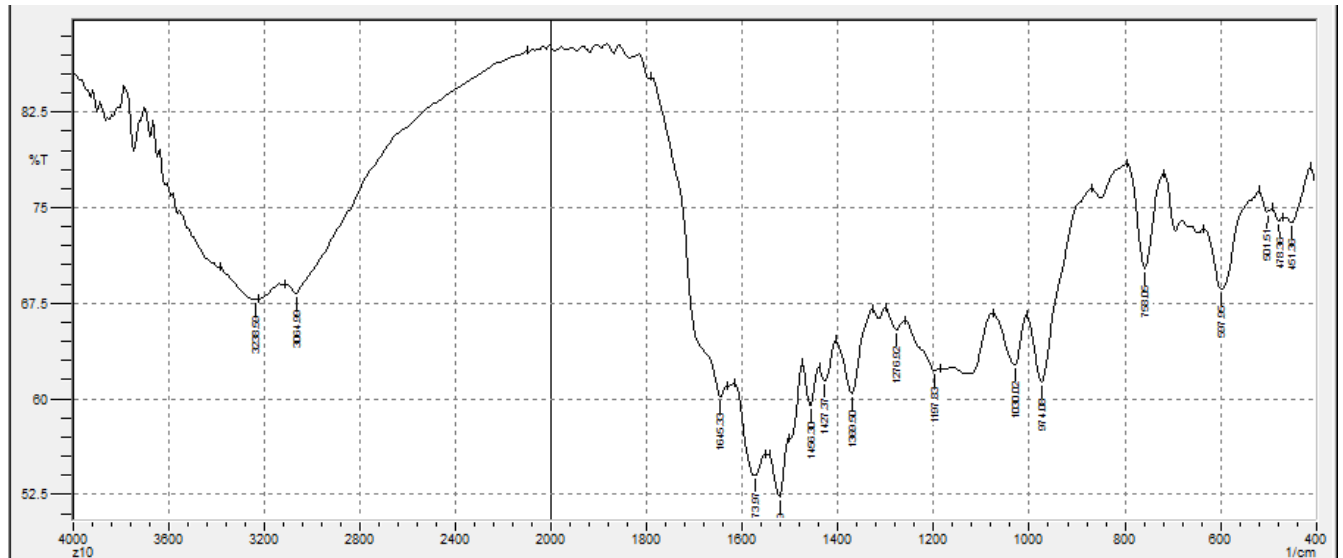
شكل رقم (7) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند



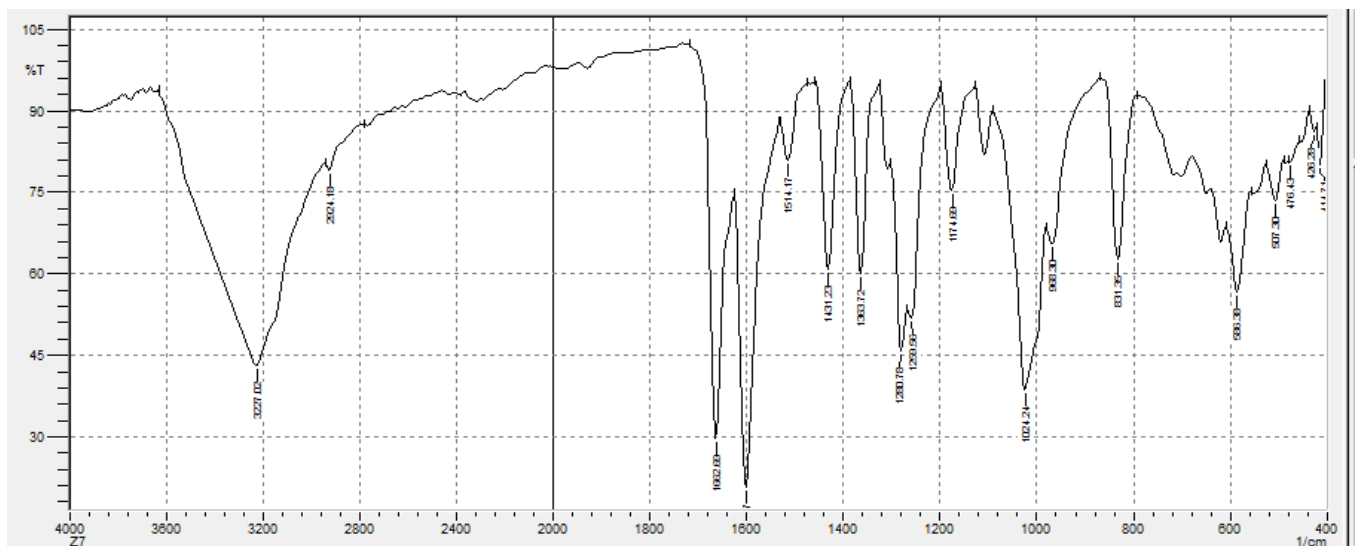
شكل رقم (8) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعدن النيكل



شكل رقم (9) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس



شكل رقم (10) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الخارصين



جدول رقم(2) الترددات الاهتزازية للمجاميع الفعالة في اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته

Compound	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$ Ar.	$\nu(\text{C-H})$ Alph.	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
L	3354w.	3066 w	2922 w	1672s 1614s	1024w	---	---
[CoL(H ₂ O) ₂]	3227br	3064 w	2924 w	1662s 1600s	1024s	507 w	476 w
[NiL(H ₂ O) ₂]	3414br	3061 w	2926 w	1610s 1519s	1031 m	504 w	443 w
[CuL(H ₂ O) ₂]	3321br	3057 w	2931 w	1633 m 1591 m	1085s	490 w	449 w
[ZnL(H ₂ O) ₂]	3228br	3064 w	2925 w	1645m 1573m	1030 m	478 w	423w

w = weak, m = medium, s = strong, br = broad

جدول رقم (3) الاطياف الالكترونية والتوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة

Compound	Absorption bands (nm)	Transition	Conductivity S. cm ² .mol ⁻¹	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M})$
L	205 319	($\pi - \pi^*$) (n-- π^*)	--	--
[CoL(H ₂ O) ₂]	422	MLCT	9.22	4.87
[NiL(H ₂ O) ₂]	425	MLCT	8.68	2.87
[CuL(H ₂ O) ₂]	376	MLCT	11.58	1.74
[ZnL(H ₂ O) ₂]	371	MLCT	12.71	Dia

Abstract :

New mono basic tridentate schiff base [1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetylacetylidene -5-(2,3-dimethyl benzylidene) pyrazolone PDADBP] have been synthesized via condensation of 4-amino antipyrine with acetyl acetone and condensation the product with 2,3-dimethyl aniline.

The new ligand was characterized using C.H.N. and FTIR spectroscopy. New four chelate complexes was synthesized with Co, Ni, Cu and Zn divalent ions, all complexes was characterized by Uv-Vis, FTIR and FAA spectroscopy and molar conductivity with magnetic susceptibility. All these studies shows

that all complexes were mononuclear, non-electrolyte complexes and they

have the octahedron geometry.

References

- 1- J.A. Bis, O.L. McLaughlin, P. Vishweshwar, M.J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* 6(2006) 2648.
- 2- ParthaPratimChakrabarty, Debabrat aBiswas, 'Santiago García-Granda, 'AtishDipankar Jana ' SandipSaha ,*Polyhedron* 35(2012)108-115.
- 3- S.R.Collinson, D.E. Fenton, *Coord.Chem.Rev.* 148(1996)19.
- 4- M.Calligaris, L. Randaccio, in: G. Wilkinson(Ed.), *Comprehensive coordination chemistry, vol.2, Pergamon Press., Oxford, 1987, p.715.*
- 5- R.E.Winepenny, *Chem.Soc.Rev.* 27(1998)447.
- 6- G. Saha, K. K.Sarkar, T.K.Mondal, C. Sinha, *Inorg.Chimicaacta,* 387(2012)240-247.
- 7- C. Qian, C. Zhu, T. Huang, J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1,* 14 (1998) 2131.
- 8- K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, J. *Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 310.
- 9- V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genet, J. *Organomet. Chem.* 567 (1998) 163.
- 10- N. Hoshino, *Coord. Chem. Rev.* 174 (1998) 77.
- 11- L. Canali, D.C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 85.
- 12- X. Lin, D.M.J. Doble, A.J. Blake, C. Harrison, C. Wilson, M. Schröder, J. *Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9476.
- 13- P. Mayer, T.I.A. Gerber, B. Buyambo, A. Abrahams, *Polyhedron* 28(2009) 1174-1178.
- 14- Y.P.Tian, C.Y.duan, C.Y. Zhao, X.Z. You, T.C.W.Mak, Z.Zhang, *Inorg.Chem.* 36(1997) 1247.
- 15- M.M.Omar, G.G.Mohamed, A.A.Ibrahim, *Spectrochimica Acta Part A* 37(2009)358.
- 16- S.Chandra, D.Jain, A.K.Sharma, P.Sharma, *Molecules* 14(2009)174-190.
- 17- N.Raman, S.Sobha, *Spectrochim. Acta A* 78(2011)888-898.
- 18- N.Raman, S.Subha, *Inorg.Chem.Commun.*(2012).
- 19- G.G.Mohamed, M.M.Omar, A.A.Ibrahim, *Eur.J.Med.Chem.* 44(2009)4801-4812.
- 20- N.Raman, S.Sobha, *Spectrochimica Acta A* 93(2012)250-259.
- 21- G.Kumar, S.Devi, R. Johari, *E.J.Chem.* 9(4),(2012)2255-2260.
- 22- T.Ruso, M.Negoiu, S.Pasulescu, E.Pahontu, D.Poirier, A.Gulea, *Eur.J.Med.Chem.* 45(2010)774-781.

- 23- M.H.Habibi,M.Mikhak,SpectroChemica Acta A(2012)Accepted Manuscript.
- 24- T.Sedaghat, M.Naseh, H.R.Khavasi, H.Motamedi, Polyhedron 33(2012)435-440.
- 25- E.Gunger, S.Celen, D.Azaz, H.Kara, SpectroChimica Acta A 94(2012)216-221.
- 26- M.S.Suresh,V.Prakash, Int.J.Phys.Sci. 5(9),(2010)1443-1449.
- 27- R.K.Mohapatra,S.Ghosh, P.Naik, S.K.Mishra, A.Mahapatra, D.C.Dash, J.Kor.Chem.Soc. 56(1),(2012)62-67.
- 28- N.K.Kar, M.K.Singh, R.A.Lal, Arab.J.Chem. 5(2012)67-72.
- 29- B.Samanta, J.Chakraborty, C.R.Chudhury, S.K. Dey, S.R.Batten, P.Jensen, G.P.A.Yap, S.Mitra, Struct.Chem. 18(2007)33-41.
- 30- M.F.R.Fouda, M.M.Abd-Elzاهر, M.M.E.Shakdofa, F.A.Alsaid, M.I.Ayad, A.S.Al-Tabl, Trans.Met.Chem. 33(2008)219-228.
- 31- K.Mohammedi, S.M.Rastegari, SpectroChimica Acta A (2012) Accepted Manuscript.
- 32- S.Belgi, Z.Kilic,Z.Hayvali, T.Hocelek, S.Safran,J.Chem.Sci. 121(6),(2009)989-1001.
- 33- S.B.Ade, M.N.Deshpande, D.G.Kolhatkar, S.M.Bhagat, J.Chem.Pharm.Res. 4(1),(2012)105-111.
- 34- A.J.M.Xavier,M.Thakur, J.M.Marie, J.Chem.Pharm.Res. 4(2),(2012)986-990.
- 35- C.Anitha, C.D.Sheela, P.Tharmaraj, S.Sumathi, SpectroChimica Acta A 96(2012)493-500.
- 36- S.Chandra, D.Jain, A.K.Sharma, P.Sharma, Molecules,14(2009)174-190.
- 37- N.Raman, L.Mitu, A.Sakthivel, M.S.S.Pandi, J.Iran.Chem.Soc.,4(2009)738-748.
- 38- N.Raman,S.Ravichandran, C.Thangaraja, J.Chem.Soc.,116(4),(2004)215-219.
- 39- M.Thomas, A.Kulandiasamy, A.Manohar, Int.J.Chem.Tech.Res., 4(1),(2012)247-257.