تخليق ودراسة طيفية لبعض معقدات الكوبلت والنحاس المشتقة من قواعد شف للساليسالدهيد والاحماض الامينية

مؤيد حسن محمد[1] خولة سلمان عبد الرسول[2] يوسف شافي جبر الجوراني[1]

1- قسم الكيمياء البيئية البحرية – مركز علوم البحار

2- قسم الكيمياء الصيدلانية والعقاقير والنباتات الطبية – كلية الصيدلة – جامعة البصرة

ISSN –1817 –2695

((الاستلام 2009/9/1 ، القبول 2009/11/9))

الخلاصة

تم في هذه الدراسة تحضير قاعدتي شف L_1 , L_2 من تكثيف المركب 2-هيدروكسي بنزالدهيد مع الحامضين الامينيين كلايسين والميثونين .كما حضرت اربعة معقدات تناسقية (C_3,C_2,C_1,C_4) لهذه القواعد المحضرة مع الكوبلت والنحاس.شخصت قواعد شف المحضرة ومعقداتها باستخدام تقنيات مختلفة وهي الخواص الفيزيائية والتوصيلية المولارية وتحليل العناصر CHN وحساب نسبة الكوبلت والنحاس بالطرق الوزنية بالاضافة الى مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ومطيافية تحت الحمراء . دلت النتائج ان ليكاندي قاعدة شف ترتبطان بشكل ثلاثي السن من خلال ذرة نيتروجين مجموعة الازوميثين وذرتي الاوكسجين لمجموعة الكاربوكسيل في الحامض الاميني والفينوكسيد في الساليسالديهايد و ان معقدات الكوبلت تأخذ العدد التناسقي السداسي بينما معقدات النحاس تاخذ العدد التناسقي الرباعي.

Synthesis And Spectroscopic Study of Some Complexes of Cobalt And Copper Derived From Schiff Base Of Salicylaldehyde And Amino Acids

Muayad H.Mohammed[1] Khawla S.Abd Al-Rassol[2] Yousif Sh.J.Al-Jorany[1]

1-Dept.Chem.& Marine Poll.,Marine Science Center

2-Dept.Pharma.Chem.And the Chem.of Nat.Products,College of Pharmacy,Basrah University

المقدمة

تعد قواعد شف ذات اهمية كبيرة في مجال الكيمياء التناسقية حيث انها تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات [1] .ويعد العالم شف Schiff هو اول من حضر مركبات قواعد شف { الايمين } عن طريق تفاعل التكثيف للالديهايد او الكيتون مع الامينات الاولية [2] .هناك عدة عوامل تؤثر في تفاعل تحضير قواعد شف مثل الدالة الحامضية والتأثيرات الاليكترونية والفراغية للمركب المحتوي على الكاربونيل والامين [3] ، ولما كان الامين قاعدة فأنه غالبا" ما يبرتن في المحيط الحامضي ولهذا فأنه لايستطيع ان يعمل كنيوكليوفيل والتفاعل يمكن ان يكون بطيئا" او لايحدث في بعض الحالات ، اضافة الى ذلك فان التفاعل يمكن ان يعاق في المحيط القاعدي الشديد بسبب عدم توفر البروتونات التي تعمل على تحفيز انتزاع مجموعة الهيدروكسيل من الكاربونيل – امين الذي يكون غير مستقر. وبشكل عام فان تفاعل الالديهايد مع الامين يكون اسرع من الكيتون بسبب كون مركز تفاعل الالديهايد اقل اعاقة

مقارنة مع الكيتون بالاضافة الى ان ذرة كاربون الكاربينول في الكيتون تهب كثافتها الاليكترونية مما يجعلها اقل شحنة مقارنة بالالديهايد [5,4] .

لقد حظيت قواعد شف باهتمام كبير ولاسيما في استخدامها كليكاندات تناسقية مع فلزات مختلفة لتكوين المعقدات التناسقية،ان هذه الليكاندات قد تكون احادية وثنائية وثلاثية الى متعددة السن اعتمادا" على تركيب كل من الامين والالديهايد او الكيتون وطبيعة المعوضات الموجودة على هذه المركبات.وتمتاز هذه المعقدات عادة باستقراريتها العالية تجاه الحرارة والعوامل المؤكسدة والمختزلة والحوامض القوية والفينولات والحوامض اللاعضوية [6] .وقد استخدمت هذه المعقدات في مجالات كثيرة كمثبطات للنمو البكتيري والفطري [7] وكعوامل مساعدة في تفاعلات فتح الحلقة المنتقاة فراغيا"وكمحفزات في تفاعلات اضافة مجموعة الهيدروكسيل الى الفينول وكذلك تفاعلات التحفيز غير المتناظرة كما في تفاعلات ديلز الدر [9,8].يهدف البحث الحالي الى تخليق قاعدتي شف ($HOPhCHNCH_2COO^-$ Na^+) و($HOPhCHN(COO^-Na^+)CH_2CH_2SCH_3$) ودراسة خواصها الطيفية وقابليتها في تكوين المعقدات الفلزية.

الجزء العملي

1- المواد الكيمياوية :

جهزت المواد الكيمياوية من الشركات المدرجة ازاء كل مادة وكما يلي:

- 2- هيدروكسي بنزالدهيد (سالسيالديهايد) و الايثانول وثايوسيانات الامونيوم والبيريدين من شركة Merck .
- كلوريد الزئبقيك وحامض الهيدركلوريك وخلات الصوديوم من شركة BDH .
- الكلايسين والميثونين وكلوريد الكوبلت وكلوريد النحاس من شركة Fluka .

2- الاجهزة المستخدمة:

- جهاز قياس نقطة الانصهار Melting Point Apparatus .

استعمل جهاز من شركة Kallenkamp لقياس نقطة انصهار الليكاندات والمعقدات المحضرة.

- جهاز تحليل العناصر الدقيق Elemental Analysis .

استخدم جهاز من نوع (Euro Vector EA 300 A Italy) في جامعة آل البيت في الاردن لحساب نسبة كل من الكاربون والهيدروجين والنيتروجين لليكاندات المحضرة.

- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية Conductivity Apparatus .

استعمل جهاز من نوع (Jenway PCM3 coductivity meter) في كلية التربية في جامعة البصرة لقياس التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة.

- مطياف تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer .

استعمل جهاز من نوع (Fourer Transform Infrared Spectrophotometer) في الشركة العامة للصناعات البيتروكيمياوية في البصرة لقياس اطياف تحت الحمراء لليكاندات والمعقدات المحضرة وباستخدام اقراص بروميد البوتاسيوم (KBr).

- جهاز قياس الاطياف المرئية وفوق البنفسجية – Ultraviolet Visible Spectrophotometer .

تمت القياسات الطيفية جميعها باستخدام مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية من شركة Philips موديل PU 8670 Vis/NIR Spectrophotometer في مركز علوم البحار في جامعة البصرة.

3- طرق العمل:

- تحضير قاعدة شف (L_1) (صوديوم كلايسين ساليسالديهايد ايمين) (Sodium Glycine Salicyaldehyde imine) [8] .

تم مزج (0.01 مول ، 0.75 غم) من الكلايسين المذاب في 30 مل ماء مقطر مع (0.01 مول ، 1.22 غم) من 2- هيدروكسي بنزالدهيد (ساليسالديهايد) المذاب في 30 مل من الايثانول بوجود(0.01 مول ، 0.82 غم) من خلات الصوديوم.ثم قطر المزيج ارجاعيا لمدة 45 دقيقة.ثم بخر المحلول الى ربع الحجم الاصلي وترك عند درجة حرارة المختبر ليترسب ثم رشح وغسل عدة مرات بالايثانول وجفف تحت الضغط المخلخل .كما توضح المعادلة التالية التفاعل الرئيسي لتحضير قاعدة شف L_1 :

$$HOPhCHO + H_2NCH_2COOH \xrightarrow{CH_3COO^-Na^+} HOPhCHNCH_2COO^-Na^+$$

L_1

- تحضير قاعدة شف (L_2) (صوديوم ميثونين ساليسالديهايد ايمين) (Sodium Methionine Salicyaldehyde imine) [8] .

في دورق مكور ثلاثي العنق سعة 250 مل مجهز بمكثف وضع(0.01 مول ، 1.492 غم) من الميثونين المذاب في 40 مل من مزيج بنسبة (25 – 75)% ماء وايثانول ثم مزج مع(0.01 مول ،1.22 غم) من 2- هيدروكسي بنزالدهيد (ساليسالديهايد) المذاب في 40 مل من الايثانول بوجود(0.01 مول ، 0.82 غم) من خلات الصوديوم ثم قطر المزيج ارجاعيا لمدة ساعة واحدة.بعدها برد المحلول ورشح الراسب وغسل بالايثانول البارد وجفف تحت الضغط المخلخل ووزن الراسب.وتوضح المعادلة التالية التفاعل الرئيسي لتحضير قاعدة شف L_2 :

$$HOPhCHO + CH_3SCH_2CH_2CHNH_2COOH \xrightarrow{CH_3COO^-Na^+} HOPhCHN(COO^-Na^+)CH_2CH_2SCH_3$$

L_2

- تحضير معقدات قواعد شف Preparation of Schiff Bases Complexes [9] .

في دورق مكور ثلاثي العنق مجهز بمكثف وضع عدد مولات مناسبة من ملح قاعدة شف المذاب في 20 مل ايثانول ساخن ثم اضيف اليه عدد مولات مناسب من كلوريد الفلز المذاب في 20 مل من نفس المذيب ثم تقطير المزيج ارجاعيا لفترة زمنية وكما مبين في الجدول (1) بعدها برد المحلول ورشحت البلورات المتكونة وغسلت بالايثانول البارد لعدة مرات وجفف تحت الضغط المخلخل وكما موضح في الجدول (1).

الجدول (1) الظروف المثلى لتحضير معقدات قواعد شف

المعقد	رمز المعقد	عدد مولات الليكاند		عدد مولات كلوريد الفلز		مدة التفاعل (ساعة)
		L_1	L_2	كلوريد الكوبلت II	كلوريد النحاسيك II	
$Na_2[Co(L_1)_2]$	C_1	0.02	–	0.01	–	2
$Na_2[Co(L_2)_2]$	C_2	–	0.02	0,01	–	3
$[Cu(L_1)(H_2O)]$	C_3	0.01	–	–	0.01	2
$[Cu(L_2)(H_2O)]$	C_4	–	0.01	–	0.01	2.5

- تحليل العناصر :

ان كمية الكوبلت والنحاس تم تقديرهما بالطرق الوزنية وذلك بمعادلة المعقدات المحضرة بإضافة كمية معينة من حامض النتريك المركز الى وزن معلوم من المعقد و التسخين حيث تتصاعد عندها ابخرة بيضاء.

أ- **تعيين نسبة فلز الكوبلت [10] .**

1-حضر محلول كلوريد الزئبقيك من اذابة 5.4 غم من كلوريد الزئبقيك في 100 مل ماء مقطر.

2-حضر محلول ثايوسيانات الامونيوم من اذابة 6 غم من ثايوسيانات الامونيوم في 100 مل ماء مقطر.

3-حضر محلول كلوريد الزئبقيك مع محلول ثايوسيانات الامونيوم عن طريق اخذ 1 مل من محلول كلوريد الزئبقيك ومحلول ثايوسيانات الامونيوم ويكمل الى 100 مل ماء مقطر.ثم يؤخذ المعقد المهضوم ويخفف بالماء المقطر الى 25 مل مع التحريك المستمر لحين الحصول على راسب ازرق غامق.يترك الراسب ليستقر عند درجة حرارة المختبر ويرشح الراسب المتكون ويغسل بالماء البارد ويجفف عند 100 ^{o}م ثم يوزن على شكل معقد $Co[Hg(SCN)_4]$ وتحسب نسبة الكوبلت باستخدام العامل الوزني .

ب- تعيين نسبة فلز النحاس [10] .

1- حضر محلول ثايوسيانات الامونيوم مع البيريدين بإذابة 0.3 غم من ثايوسيانات الامونيوم و0.3 غم بيريدين والمكمل الى 100 مل بماء مقطر.

2- حضر محلول الايثانول مع البيريدين من مزج 10 مل ايثانول مع بضع قطرات بيريدين.

3- حضر محلول الايثر الجاف مع البيريدين من مزج 10 مل من الايثر الجاف مع بضع قطرات من البيريدين.ثم يؤخذ المعقد المهضوم ويخفف بالماء المقطر الى 25 مل ويضاف له البيريدين على شكل قطرات وبكمية 2 مل لحين الحصول على لون ازرق ثم يضاف مسحوق ثايوسيانات الامونيوم بمقدار 5 غم مع التحريك بقوة حيث يلاحظ تكون راسب اخضر من $[Cu(C_5H_5N)_2](SCN)_2$. بعدها يرشح ويغسل الراسب بالمحلول (3,2,1) لعدة مرات ثم يجفف الراسب ويوزن وتحسب نسبة النحاس بطريقة العامل الوزني.

النتائج والمناقشة

- تحليل العناصر والخواص الفيزيائية.

تم تقدير نسب عناصر كل من الهيدروجين والكاربون والنيتروجين بواسطة جهاز تحليل العناصر CHN لاملاح قواعد شف ومعقداتها بالاضافة الى ذلك فانه تم ايضا حساب نسبة العناصر , Cu(II) Co(II) في المعقدات المحضرة باستخدام الطرائق الترسيبية وقد وجد ان النتائج العملية مطابقة الى حد ما للنتائج النظرية وهذا مايؤكد صحة التراكيب الكيميائية المقترحة ويوضح الجدول (2) نتائج تحليل العناصر وبعض الخواص الفيزيائية المقاسة لاملاح قواعد شف ومعقداتها.

الجدول (2) نتائج تحليل العناصر وبعض الخواص الفيزيائية لقواعد شف ومعقداتها المحضرة

المركب	C% نظري (عملي)	H% نظري (عملي)	N% نظري (عملي)	Co% نظري (عملي)	Cu% نظري (عملي)	اللون	درجة الانصهار (°م)	الحصيلة (%)
L_1	53.73 (53.94)	3.98 (3.80)	6.96 (6.73)	–	–	اصفر	130-132	85
L_2	52.36 (52.01)	5.09 (5.16)	5.09 (4.99)	–	–	اصفر مخضر	172-174	82
$Na_2[Co(L_1)_2]$	47.05 (46.91)	3.05 (3.26)	6.10 (6.34)	12.85 (12.70)	–	احمر	340-342	75
$Na_2[Co(L_2)_2]$	47.44 (46.99)	4.28 (4.57)	4.61 (4.53)	9.71 (9.88)	–	احمر	>400	72
$[Cu(L_1)(H_2O)]$	41.78 (41.60)	3.48 (3.33)	5.41 (5.67)	–	24.56 (25.01)	ازرق	232-234	80
$[Cu(L_2)(H_2O)]$	43.30 (42.97)	4.51 (4.84)	4.21 (4.01)	–	19.09 (20.00)	ازرق	274-276	78

– التوصيلية الكهربائية المولارية.

قيست التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة وذلك بتحضير تركيز 0.001 مولاري من كل معقد ناتج من اذابة وزن معين منه في 30 مل من مذيب DMF وقياس التوصيلية الكهربائية له. واستخدمت المعادلتين التاليتين لحساب التوصيلية المولارية[12,11] :

$$L=G\times A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث:

A= ثابت الخلية

G=التوصيلية المقاسة بوحدة ohm^{-1}

L=التوصيلية النوعية بوحدة $ohm^{-1}.cm^{-1}$

$$\Lambda = 1000 \times L / C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

حيث:

Λ = التوصيلية المولارية بوحدة $ohm^{-1}.cm^{-1}$ / M

C = التركيز المولاري (0.001 M)

وقد بينت النتائج الموضحة في الجدول (3) ان معقدات الكوبلت المحضرة تكون موصلة مما يدل انها معقدات اليكتروليتية حيث اظهرت قيم عالية نسبيا" للتوصيلية وعلى العكس من ذلك فان معقدات النحاس اظهرت قيم واطئة للتوصيلية الكهربائية في المحلول وهذا ما يؤكد صحة التراكيب الكيميائية المقترحة للمعقدات المحضرة.

الجدول (3) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة

صيغة المعقد	رمز المعقد	ثابت الخلية (cm^{-1})	التوصيلية المولارية ($ohm^{-1}.cm^{-1}$) / $M_{\circ}$
$Na_2[Co(L_1)_2]$	C_1	1.1	238
$Na_2[Co(L_2)_2]$	C_2	1.1	221
$[Cu(L_1)(H_2O)]$	C_3	1.1	17
$[Cu(L_2)(H_2O)]$	C_4	1.1	15

- الاطياف الاليكترونية.

تم تشخيص ليكاندات قواعد شف المحضرة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية وكما هو موضح في الشكلين (1) و (2) اذ يلاحظ وجود حزمتين تعودان الى الانتقالات الاليكترونية من نوع $\pi^* - \pi$ وقد ظهرت الحزمة الاولى في المدى (260 – 264) نم والحزمة الثانية عند (301 – 307) نم وهذه الحزم عموما" قوية.اما بالنسبة للمعقدات المحضرة فقد تميزت اطيافها المبينة في الاشكال (3) – (6) بظهور ثلاث حزم امتصاص،اثنتان من هذه الحزم تعود الى الليكاند وهي عائدة للانتقالات الاليكترونية $\pi^* - \pi$ لمجموعة الازوميثين اما الحزمة الثالثة فقد ظهرت عند المدى (357 – 362) نم وهي تعود الى انتقال الشحنة من نوع (M – L) بين الفلز والليكاند وهو اشارة الى تكوين تآصر بين الفلز والليكاند [13] وكما موضح في الجدول (4).

الجدول (4) مواقع امتصاص الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية لقواعد شف ومعقداتها المحضرة

نوع الحزمة	رمز المركب والطول الموجي					
	Λ L_1 (nm)	Λ L_2 (nm)	Λ C_1 (nm)	Λ C_2 (nm)	Λ C_3 (nm)	Λ C_4 (nm)
$\pi - \pi^*$	260 307	264 301	270 300	273 302	268 264	267 291
M – L	-	-	362	358	357	358

- اطياف تحت الحمراء.

سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء لقواعد شف ومعقداتها المحضرة في المدى (400 – 4000) سم$^{-1}$ ودرست مواقع الجهات التناسقية في جزيئات الليكاندات وتكوين الاواصر بين الفلز والليكاند وذلك بمقارنة اطياف تحت الحمراء لليكاندات الحرة ومعقداتها وكما يلي:

1- الاهتزاز الاتساعي لمجموعة الازوميثين (C=N):

يظهر هذا الاهتزاز عموما" في المنطقة الطيفية (1590 – 1680) سم$^{-1}$ عندما ترتبط مجموعة الازوميثين بذرة هيدروجين او مجموعة الكيل او اريل أي ان طبيعة المعوضات تحدد موقع هذا التردد.وفي دراستنا الحالية ظهر اهتزاز مجموعة الازوميثين لليكاندي قواعد شف L_2,L_1 في المنطقة 1666 سم$^{-1}$ و 1660 سم$^{-1}$ على التوالي.اما عندما ترتبط هذه الليكاندات مع الايونات الفلزية فان هدا التردد او الاهتزاز يزاح الى قيم اوطأ وهذا دلالة على ارتباط مجموعة الازوميثين مع الفلز والذي يتفق مع ما نشر في الادبيات [15,14] وكما موضح في الاشكال (7) – (12).

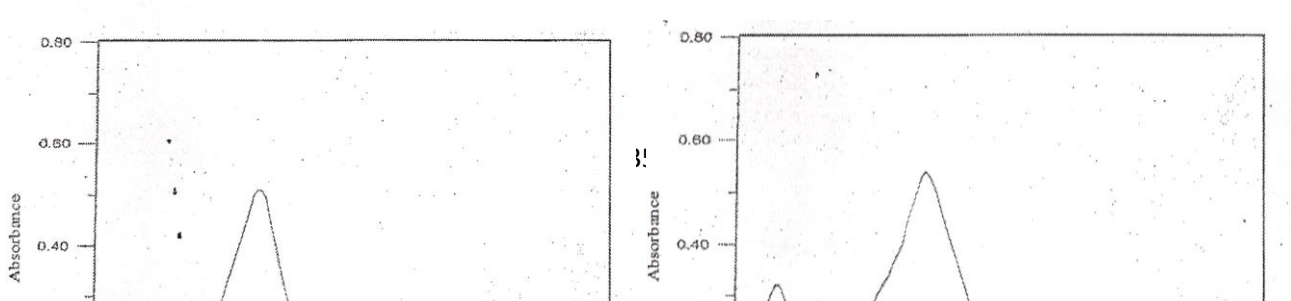
2- الاهتزاز الاتساعي لمجموعة الهيدروكسيل (OH):

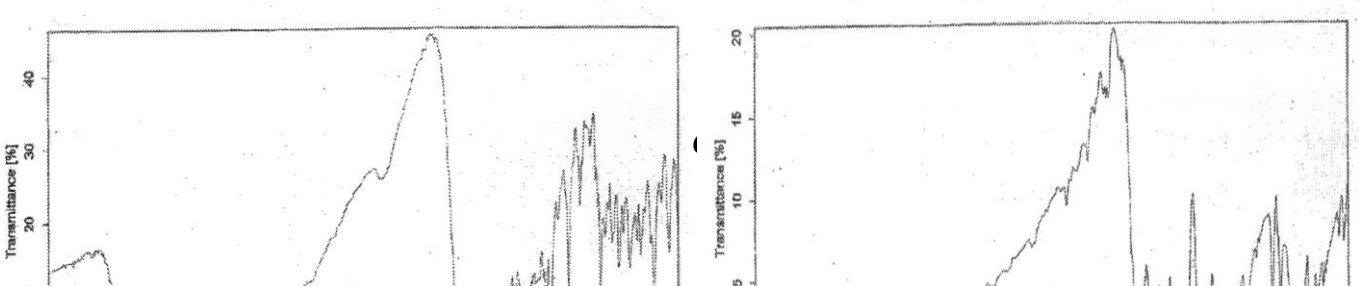
يلاحظ في الاطياف المبينة في الشكلين (7) و (8) ظهور حزمة عريضة عند 3400 سم$^{-1}$ تعود الى الاهتزاز الاتساعي للآصرة O – H لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية في ليكاندات قواعد شف والتي قد تكون مشتركة في تآصر هيدروجيني كما يلاحظ ظهور حزمة عند 1370 سم$^{-1}$ و 1337 سم$^{-1}$ تعود الى انحناء مجموعة الهيدروكسيل في الليكاندين L_2,L_1 على التوالي.اما عند تكوين المعقدات فسوف يفقد بروتون من مجموعة الهيدروكسيل مما يؤدي الى اختفاء هاتين الحزمتين من اطياف معقدات الكوبلت C_2,C_1 اما بالنسبة لمعقدات النحاس C_4,C_3 فتوجد بعض التداخلات بسبب وجود جزيئات الماء ضمن تركيب المعقدات [16].

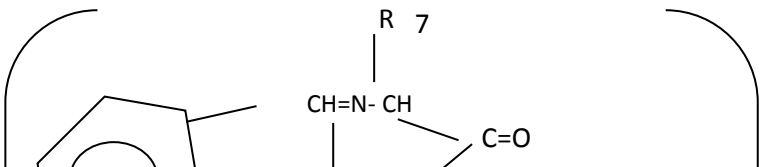
3- الاهتزاز الاتساعي للآصرة C-S-C:

ان الاهتزاز الاتساعي للآصرة C – S – C يظهر عند 633 سم$^{-1}$ وكما هو موضح في الاطياف وان موقع هذا التردد لم يتغير في طيف الاشعة تحت الحمراء مما يدل على عدم مشاركتها في التناسق مع الفلز [14].

ومن خلال ما تقدم يمكن ان نستنتج ان الشكل الهندسي لمعقدات الكوبلت هو ثماني السطوح بينما في معقدات النحاس يكون الشكل الهندسي هو المربع المستوي وكما هو موضح في الشكل (13).




Transmittance [%]
40
30
20
Transmittance [%]
20
15
10


R
7
CH=N- CH
C=O

المصادر

1- G.Wilkinson,R.D.Gillard and J.A.Mcleverty,*Comperehensive Coordination Chemistry*,1st Ed.,Pergamon Press,Oxford,England,Vol.π,p716(1987).

2- H.Schiff,*New Derivatives of Primary Amines,Am.chem.*,p.131(1864).

3- M.A.Taher,M.T.El-Haly and T.M.Hussian,*Polish J.Chem*.,75,79(2001).

4- F.Duns,*J.Am.chem.Soc*.,108,630(1986).

5- M.R.Maurya,S.J.Titinchi and S.Chand,*J.Mol.Catal.(A).chem*.,193,165(2003)

6- A.Ligtenbary,R.Hage and B.L.Feringa,*Coord.chem.Rev*.,237,89(2003).

7- X.H.Lu,Q.H.Xia,H.J.Zhan and H.X.Yuon,*J.Mol.Catal.(A).chem*.,250,62(2006).

8- P.Singn,S.S.Das and B.P.Baranwa,*Tran.Met.chem*.,22,164(1997).

9- M.R.Maury,A.K.Chandrakar and S.Chand,*J.Mol.Catal.(A).chem*.,263,227(2007).

10- A.I.Vogel,*A Textbook of Quantitative Inorganic Chemistry*,3rd Ed.John Wiely,p.479,529(1971).

11- M.D.Al-Sabti,Y.Al-Obaidi and D.Al-Ani,*Iraqi J.chem.*,26,667(2000).

12- G.Vastage,E.Szocs and E.Kolman,J.*Pure and Applied chem.*.,73,1861(2001).

13-S.Saydam and C.Alkan,*Inorganic Chem*.,75,29(2001).

14- R.M.Silverstein,G.C.Bassler and T.C.Moorril,Spectrometric *Identification of Organic Compounds*, John Wiley,NewYork(1974)

15- I.J.Sallomi and A.J.Alshaheen,*Tran. Met.chem*.,19,275(1994).

16- K.Nakamoto,*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*,3rd Ed.,John Wiley and Sons,NewYork(1997).

ABSTRACT

Tow Schiff Bases L_1&L_2 have been prepared in this study by condension of 2-hydroxybenzaldehyde with amino acids glysin and methonien.Moreover,four coordination complexes (C_1,C_2,C_3,C_4) have been prepared with Cobalt and Copper.The prepared Schiff bases and their complexes were identified by physical properties,molar conductivity,CHN analysis,U.V – visible spectra,IR spectra techneques , and the ratio of Co and Cu were calculated by gravimetric method. By using different identification techneques the two prepared Schiff bases are shown to coordinate in tridentate form through nitrogen atom of azomethen group and two oxygen atoms from carboxyl group in amino acid and phenoxide in salicylaldehyde.This study showed that cobalt and copper complexes are octahedral and tetrahedral respectively .