

الخلاصة

تتضمن الدراسة تحضير ليكاند (1Z,6Z)-4,5-dihydro -3H-2,6-benzodiazonin-4-ol مشتق من تفاعل (فتالديهايد) مع (1-3-ثنائي أمين -2-بروبانول)، كما تم تحضير معقداتها مع بعض املاح العناصر الانتقالية (النحاس والنيكل والكوبلت و الكروم) الثنائية. وشخصت الليكاندات ومعقداتها باستخدام تقنيات التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) ومطيافيات الأشعة تحت الحمراء (IR) والرنين النووي المغناطيسي للبروتون (1H-NMR) ومطيافية الكتلة وكانت النتائج مطابقة لما هو متوقع عمليا: وتم تعيين الشكل الفراغي للمعقدات المحضرة وكما يلي:-

1- معقدات الكوبلت والكروم الثلاثية ثمانية السطوح.

2- معقدات النيكل الثنائية رباعية السطوح.

الكلمات المفتاحية: معقدات قواعد شف

Synthesis, Spectroscopic Studies of Some Transition Metal Complexes of Schiff Bases Derived from Diamine Compounds

Fatima F. Hassan

Saher A. Ali

Thi-Qar University - College of Science

Abstract

The present work include preparation of three ligands (Schiff base) by condensation of (Phthaldialdehyde) with (1,3-diamino-2-propanol) to give ligands (L)

L: (1Z,6Z)-4,5-dihydro -3H-2,6-benzodiazonin-4-ol

To characterize the structure of prepared ligands and their complexes, elemental analysis (C.H.N), Infrared Spectroscopy (IR), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H-NMR), Mass Spectra and Molar conductivity techniques were applied. The results showed that:

1- The complexes of [Co(III) and Cr(III)] for ligand have shown octahedral configuration.

2- Complexes of [Ni(II)] with ligands have shown tetrahedral configuration.

Keywords: Schiff base complexes

الاليفاتية أو الاروماتية وبعض الاحماض الامينية مع الالديهايدات والكتيونات الاليفاتية أو الاروماتية(2)، هناك طرق عدة لتحضير قواعد شف ومن العوامل التي تؤثر في تفاعل تحضير قاعدة شف الدالة

المقدمة

حضرت قواعد شف لأول مرة من قبل العالم الألماني هوغو شف (Hugo Schiff) عام (1864)(1) وذلك من تكاثف الأمينات الأولية

(2) تحضير معقدات العناصر الأنتقالية:

تم استخدام الطريقة العامة الآتية في تحضير المعقدات مع الليكاند (L_1) بنسبة (1:1) (فلز : ليكاند) وكما يلي:- أستخدم دورق دائري سعة 100ml يحتوي على (0.1gm-0.001mol) من الليكاند (L_1) المذاب في 25ml من الايثانول، وأضيف له مع التحريك المستمر الأوزان المدرجة في الجدول (2-3) من أملاح الفلزات المستخدمة في تحضير المعقدات والمذابة في 15ml من الايثانول. وثم وضع بعض قطرات من هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) وقطر المزيج ارجاعياً وقد تم متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ثم رشح الراسب خلال ورقة الترشيح وترك ليجف ثم أعيدت بلورته التفاعلات باستخدام الايثانول استيت للحصول على المعقد المطلوب بالوزن والنسبة المئوية⁽⁷⁾.

جدول (1): الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات L1

الرقم	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	الألوان	درجات الانصهار (C°)	الحصيلة (%)
1	$C_{11}H_{12}N_2O$	188	بني غامق	(179-181)	73
2	$[CO(L_1)_2C_2]Cl$	540	اسود	(221-222)	68
3	$[Cr(L_1)_2C_2]Cl$	533	اصفر فاتح	(126-129)	67
4	$[Ni(L_1)(SO_4)]$	342	اخضر	(262-263)	65

النتائج والمناقشة:**(1) التحليل الدقيق للعناصر**

الجدول (2) يمثل النسب العملية والنظرية التي تم الحصول عليها لليكاند المحضر

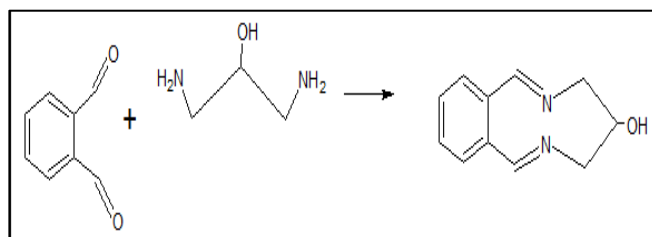
المركب	العملي			النظري		
	N %	H %	C %	N %	H %	C %
$C_{11}H_{12}N_2O$	14.926	6.55	70.265	14.88	6.43	70.19

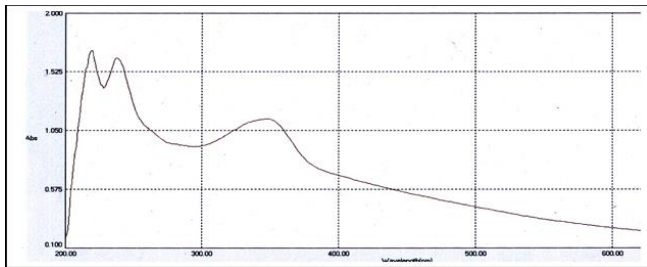
الحامضية و التأثيرات الالكترونية والفراغية لمركب الكربونيل والأمين (3). أن أكثر الطرق شيوعاً للحصول على قواعد شف هي طريقه التفاعل التكتيفي بين مركبات الكربونيل (الديهيدرات او الكيتونات) الاليفاتية أو الاروماتية مع الأمينات الأولية (الاليفاتية أو الاروماتية) وباستخدام التقطير الارجاعي مع وجود مذيب مناسب ولمده من الزمن واكتشفت لأول مرة من قبل العالم شف وسميت القواعد الناتجة بقواعد شف وفيها يحفز التفاعل بوجود قطرات من حامض معدني مثل (HCl) او حامض عضوي مثل (CH_3COOH) وغالباً ما يحصل التفاعل بالتقطير الارجاعي (4) ($Reflux$) لمركبات الكربونيل مع الأمين ودرست ميكانيكيه التفاعل من قبل العديد من الباحثين وقد فسرت على ان الحامض يهب بروتون لمجموعة الكربونيل لتكوين ايون الكربونيم الذي يضاف إلى الأمين فيما بعد بخطوه سريعة جداً والخطوة المحددة للسرعة هي خطوه إزالة البروتون ($Deprotonation$) من المركب الوسطي لتكوين الكربينول أمين والذي يكون غير مستقر سرعان ما يفقد جزيئه ماء لتكوين الايمين (5) .

طريقة العمل:**تحضير المركبات:****(1) تحضير الليكاند:**

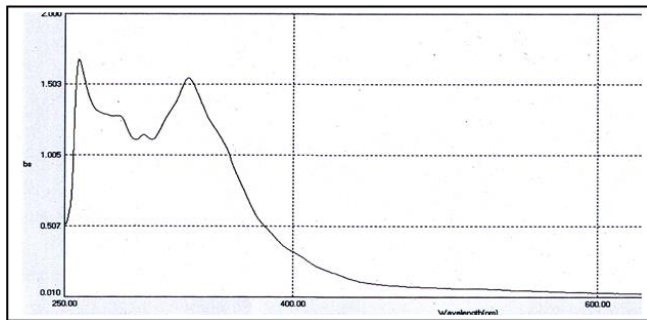
(1Z,6Z)-4,5-dihydro -3H-2,6-benzodiazonin-4-ol

في دورق مخروطي سعة 100ml مجهز بمكثف وسدادة تم إذابة (0.1mol-1.3gm) من (فتالديهيد) المذاب في 25ml من ايثانول ثم أضيف إليه بالتدريج (0.1mol-0.9gm) من (٣,١)ثنائيامين ٢بروبانول) المذاب في 25ml من الايثانول وضع بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي وعمل للمزيج تقطير ارجاعي ($Reflux$) لمدة (4hr) وبدرجة حرارة ($60C^\circ$) وتم متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ثم برد المحلول ورشح الراسب خلال ورقة الترشيح وترك ليجف ثم أعيد تبلور باستخدام الايثانول المطلق⁽⁶⁾ وكانت حصيلة التفاعل (73%).

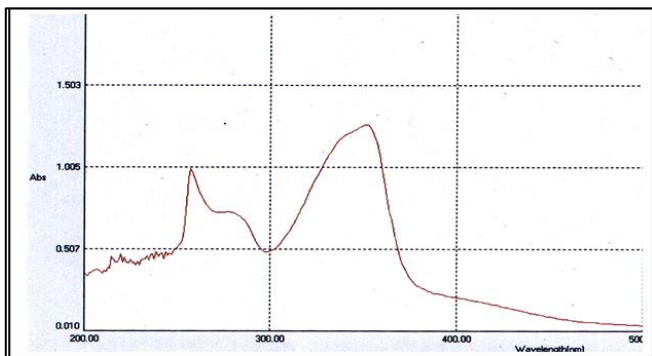




شكل (2): طيف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية للمعقد
[Co(L1)2Cl2]Cl



شكل (3): طيف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية للمعقد
[Cr(L1)2Cl2]Cl



شكل (4): طيف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية
للمعقد [Ni(L1)(SO4)]

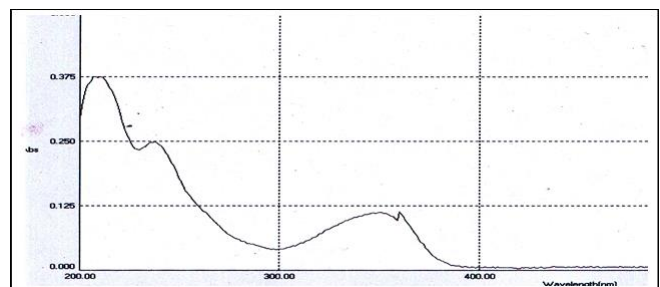
(2) الأطياف الإلكترونية لليكاند المحضر ومعقداته:

شُخص اليكاند المحضر ومعقداته بواسطة الأشعة فوق البنفسجية وبوجود الإيثانول كمذيب ومرجع وكما موضح بالأشكال (1) - (4) ، أظهر اليكاند (L1) ومعقداتها (7-9) حزم امتصاص عند (225-257) و(222nm) و(357-225nm) تعود الأولى للانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) والحزم الأخرى للانتقال ($n \rightarrow \pi^*$) و أظهر طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للمعقدات المحضرة حزم امتصاص تتراوح بين (300nm) وهذه الحزم تعزى إلى نقل الشحنة من نوع (M-L) بين الفلز والليكاند وهناك حزم أخرى عائدة الى ($d-d^*$) مما يؤكد تكون المعقدات وتمت دراسة المحاليل لليكاندات والمعقدات الصلبة المذابة في الإيثانول كما أتضح جلياً أن هذه المعقدات جميعاً قد أظهرت امتصاصاً عند أطوال موجية أعلى مما هو عليه في اليكاند الحرة ونحن نتفق في نتائجنا هذه مع ما ورد في الأدبيات (10-12) في حصول إزاحة حمراء لمعقدات هذا النوع من اليكاندات العضوية وكما هي مبينة بالجدول (3).

جدول (3) الأطوال الموجية وأنواع الانتقالات لليكاند المحضر ومعقداته في الطيف الإلكتروني

الرقم	المركبات	الطول الموجي الأعظم	الانتقالات الإلكترونية	الشكل الهندسي
1	$C_{11}H_{11}N_2O$	357,257,225,222	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	—
2	$[Co(L_1)_2Cl_2]Cl$	347,238,220,296	$\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow d^*$, $n \rightarrow \pi^*$	ثنائي السطوح
3	$[Cr(L_1)_2Cl_2]Cl$	301,259,300,214	$\pi \rightarrow \pi^*$, $M \rightarrow L$, $n \rightarrow \pi^*$	ثنائي السطوح
4	$[Ni(L_1)(SO_4)]$	492,360,350,238	$\pi \rightarrow \pi^*$, $M \rightarrow L$, $n \rightarrow \pi^*$	رباعي السطوح

وفيما يلي أشكال طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لليكاندات المحضرة ومعقداتها

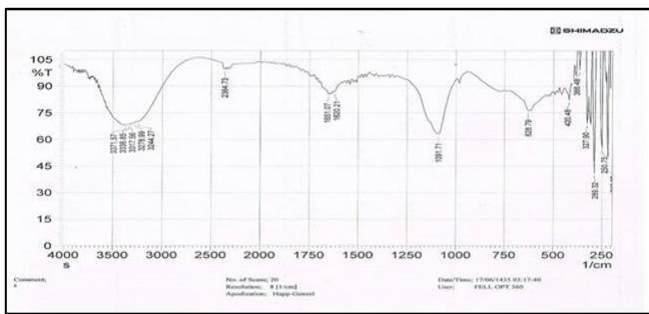
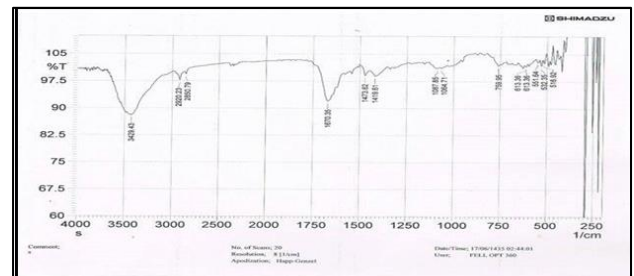


شكل (1): طيف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية لليكاند
(C11H12N2O)

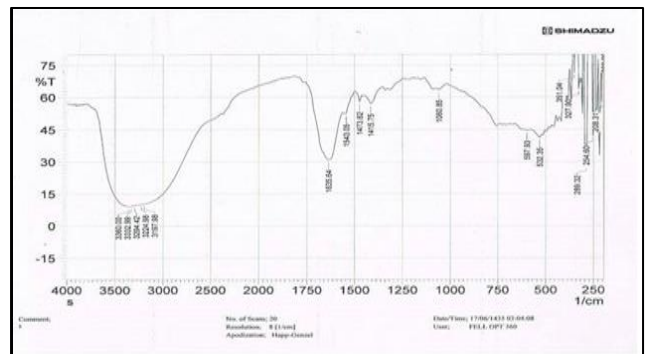
(3) أطيف الأشعة تحت الحمراء

جدول (4): حزم امتصاص المنطقة تحت الحمراء للليكاند ($C_{11}H_{12}N_2O$) ومعقداتها المحضرة بوحدهات (cm^{-1})

المركبات	O-H	C-H _{sp}	C-H _{al}	C=N	C=C	C-O C-N	C-O C-N (متعدد)	M-N	M-O	M-Cl
$C_{11}H_{12}N_2O$	3429	3050	2920 2850	1670	1473	1419 1319	1087 1064	—	—	—
$[Co(L_1)_2Cl]Cl$	3429 3375	3064	2939 2839	1624	1591	1473	1070	667	420	254
$[Cr(L_1)_2Cl]Cl$	3360 3332	3059	2931 2850	1635	1543	1473	1060	597	532	289
$[Ni(L_1)(SO_4)]$	3371 3336 3317	3061	2841	1651	1550	1438 1375	1091 1012	628	420	—

شكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cr(L_1)_2Cl]Cl$ شكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni(L_1)(SO_4)]$ شكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء للليكاند ($C_{11}H_{12}N_2O$)(4) أطيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H-NMR

أن طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H-NMR للليكاند المحضرة (L_1) موضحة في الشكل (10) وتتنطبق مع المركبات حيث تميز طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للليكاند الأول (L_1) بظهور إشارة منفردة عند (2.510-2.503) جزء بالمليون وهي تعزى إلى وجود مجموعة (CH_2) وظهر إشارة أخرى منفردة عند (3.339) جزء بالمليون وهي تعزى إلى وجود مجموعة (CH) وظهر إشارة أخرى منفردة عند (5.783) جزء بالمليون وهي تعزى إلى وجود مجموعة الهيدروكسيل وظهر إشارات متعددة عند (8.035-7.520) جزء بالمليون وهي تعزى إلى بروتونات الحلقة الأورماتية (13-14) وظهر إشارة عند (8.956) جزء بالمليون فتعزى إلى تأثير بروتونات الأروميتين (15).

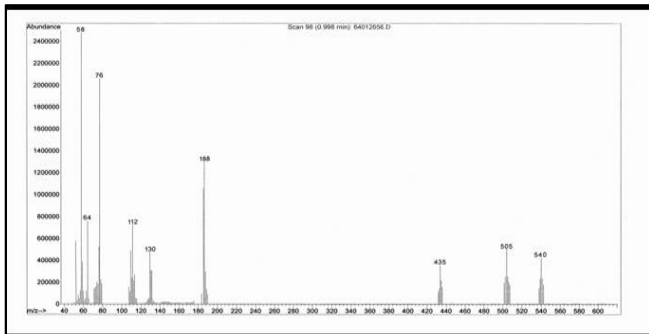
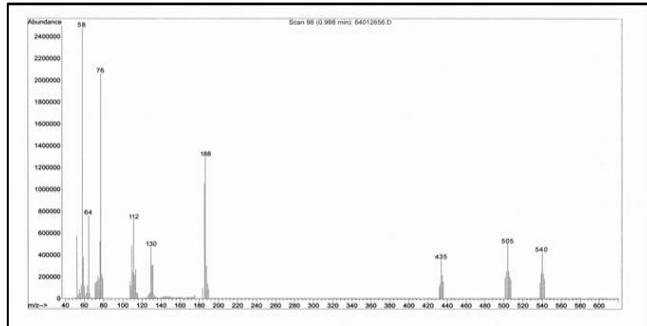
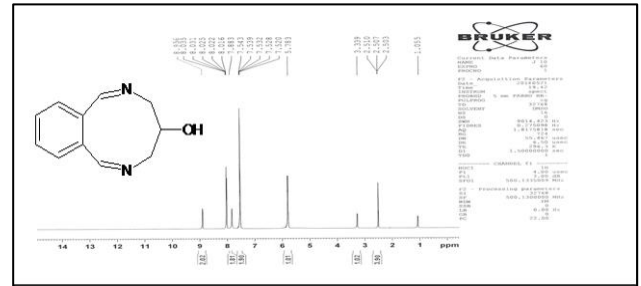
شكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co(L_1)_2Cl]Cl$ 

3- طيف الكتلة للمعقد $[Cr(L_1)_2Cl_2]Cl$

اظهر طيف الكتلة للمعقد الايون الجزيئي (M^+) عند $(M/e) 533$ كم لوحظ عدد من الايونات عند $(M/e) 498, 463, 428$ عائدة إلى خروج ذرات الكلور على التوالي . . $[Cr(L_1)_2Cl_2]^+$, $[Cr(L_1)_2Cl]^+$, $[Cr(L_1)_2]^+$

4- طيف الكتلة للمعقد $[Ni(L_1)(SO_4)]$

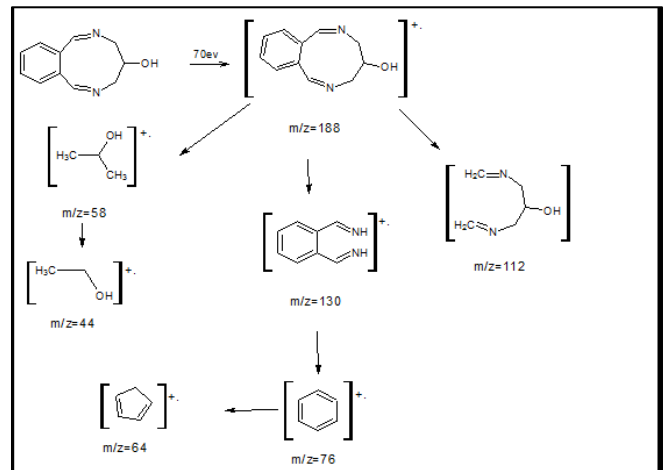
اظهر طيف الكتلة للمعقد الايون الجزيئي (M^+) عند $(M/e) 342$ كما لوحظ ايون عند $(M/e) 246$ عائد إلى خروج جزيئة الكبريتات $[Ni(L_1)]$

شكل (6): طيف الكتلة للليكاند $(C_{11}H_{12}N_2O)$ شكل (7): طيف الكتلة للمعقد $[Co(L_1)_2Cl_2]Cl$ شكل (5): طيف الرنين النووي المغناطيسي للليكاند $(C_{11}H_{12}N_2O)$

(5) طيف الكتلة:

1- طيف الكتلة للليكاند:

تميز طيف الكتلة للليكاند الثاني بظهور ذرة الايون الجزيئي (M^+) عند $(M/e) 188$. كما تميز الطيف بظهور حزم أخرى عند $(M/e) 130, 112, 76, 64, 58, 44$ تعود إلى $[C_6H_4]^+$, $[C_5H_4]^+$, $[C_3H_6O]^+$, $[C_2H_4O]^+$, $[C_8H_6N_2]^+$, $[C_5H_8N_2O]^+$

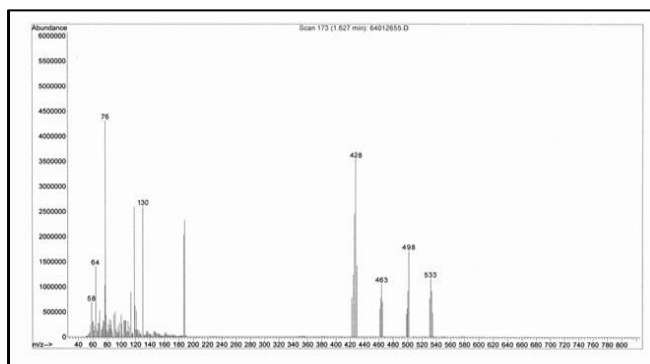
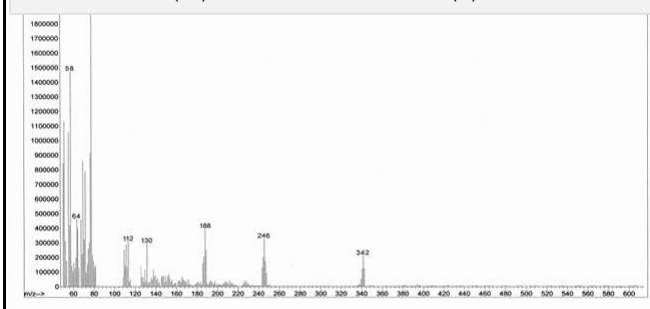


مسار أنشطارات طيف الكتلة للليكاند (L)

2- طيف الكتلة للمعقد $[Co(L_1)_2Cl_2]Cl$

اظهر طيف الكتلة للمعقد الايون الجزيئي (M^+) عند $(M/e) 540$ كما لوحظ عدد من الايونات عند $(M/e) 505, 470, 435$ عائدة إلى خروج ذرات الكلور على التوالي . $[Co(L_1)_2Cl_2]^+$, $[Co(L_1)_2Cl]^+$, $[Co(L_1)_2]^+$

- 9- E. Ispir, S. Torog˘lu , A. Kayraldız,"Syntheses, characterization, antimicrobial and genotoxic activities of new Schiff bases and their complexes", Vol 10, pp 953-960,(2008).
- 10 - H.A.M.Saleh, A.A.Al-Kad Humi and N.A.Fakhri ; The Journal of The College of Education, Salahaddin University, Vol 2, pp 124,(1990).
- 11- V.Michaylova , B.Evtmova and D.Nonova ; Anal.Chem.Acta., Vol 207, pp 373,(1988).
- 12- Khalid J.K.Al-Adely, Ph .D.Thesis University of Baghdad, (2000).
- 13- J.F.M.dasilva,S.J.Garden,A.C.Pinto and J.Braz,Chem.Soc, Vol 12 , pp 1-105,(2001).
- 14- A. Huang, J.J.Kodanko, L.E.Overman and J.Am. Chem,Sco , Vol 126, pp 14043-4053,(2004).
- 15- R.R. Kamble, B.S. Sudha and D.G. Bhadregowda, J.Serb, Chem.Soc, Vol 73, pp 131-138,(2008).

شكل (8): طيف الكتلة للمعقد $[Cr(L_1)_2Cl_2]$ شكل (9): طيف الكتلة للمعقد $[Ni(L_1)(SO_4)]$

المصادر: References

- 1- H. S. Al – Anssary, MSc. Thesis, Univ. of Basrah, (2011).
- 2- H. Schiff , Ann , 131 (1864) Citedim , R. W. Layer , *Chem. Rev.* Vol (63) ,pp. 489 , (1963).
- 3-Raman,N.andDhaveethu Raja, A series of copper complexes of mixed ligands with Schiff bases. *Indian J. of chem.* ,Vol (46)pp1611-1614 (2007).
- 4- Mohamed G G .synthesis, characterization and biological activity of bis(phenylamine) Schiff base liqands and their metal complezes,*Spectrochim. Acta A* Vol(64),pp 188 (2006).
- 5- M.R. Maurya, S.J.J. Titinchi and S.Chand ;"J.Mol. Catal. (A). Chem.;" Vol(193),pp165- 176, (2003).
- 6- Suresh, M.S and Prakash, *International J. of Current Research*, Vol 3, pp 3 (2011).
- 7- Kavita Rathore ,Rajivkr.Singh and H.B.Singh*E-*J.of Chem.*,(2010).
- 8- Al.Mukhtar and I. A- Mustafa, "Inorganic and coordination chemistry ", Arabic version, Univ.of Mousl, (1988).