الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690

تخليق ودراسة طيفية لبعض قواعد شف الجديدة وبعض معقداتها المحضرة بالطريقة الاعتيادية وطريقة الأشعة المايكروووية

أحمد عباس خضير ساهر عبد الرضا علي حيدر عباس مهدي

جامعة ذي قار ـ كلية العلوم ـ قسم الكيمياء

الخلاصة

تتضمن الدراسة تحضير ليكاند مشتق من تفاعل (أورثو– فانلين) مع (1–3– ثنائي أمين –2– بروبانول) ، كما تم تحضير معقداتها مع بعض املاح العناصر الانتقالية (النحاس والنيكل والكوبلت) الثنائية ، وتم التحضير بطريقتين هما الطريقة الاعتيادية (طريقة التفاعل التكثيفي) و(طريقة الاشعة المايكروووية) والمقارنة بينهما من حيث الحصيلة وسرعة التحضير وكمية المذيب المستخدمة .وقد تم تشخيص الليكاندات المحضرة ومعقداتها بإستخدام تقنية التحليل الدقيق للعناصر وطيف الأشعة المرئية– فوق البنفسجية وطيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة . وبينت نتائج التشخيص أن هذه المعقدات ثمانية السطوح ترتبط فيها العناصر مع الليكاند من خلال ذرتي النايتروجين في C=N– والاوكسجين في OH ، وأن نسبة الارتباط بين الفلز والليكاند هي (1:1) .

الكلمات المفتاحية: معقدات قواعد شف ، طريقة الأشعة المايكروووية .

Synthesis and spectral study of some new Schiff bases and Some Metal Complexes by conventional and microwave method

*Ahmed A. Khudir *Saher A. Ali *Haider A. Mahdi

*Thi-Qar University - College of Science

Abstract

The present work include preparation of ligand (schiff base) derived from condensation reaction O-vanillin and with 1,3-diamino-2-propanol , was prepared by two different methods , the conventional heating and microwave methods , to give the following ligand:

L: N,N-bis (2-hydroxy -3- methoxy benzalidene 1,3-diamino-2- propanol).

As result the microwave assisted was remarkably successful with higher yield within less reaction time compared to conventional heating method. The ligand and its complexes have been characterized by elemental analysis , FTIR , UV-Vis , ^{1}HNMR and Mass Spectra. The data show that the complexes have composition of ML type. The coordination behavior of the metal ions towards to the investigated Schiff bases takes place through –C=N and OH groups and the spectral analysis indicate octahedral geometry for all complexes.

المقدمة

حُضرت قواعد شف لأول مرة من قبل العالم الألماني هوكو شف (Hugo Schiff) عام (1864)[1] وذلك من تكاثف الأمينات الأولية الاليفاتية أو الاروماتية وبعض الاحماض الامينية مع الالديهايدات والكيتونات الاليفاتية أو الاروماتية[2]، وهناك عوامل عدة يمكن أن تؤثر في تفاعل تحضير قاعدة شف منها الدالة الحامضية والتأثيرات الالكترونية والفراغية لمركب الكاربونيل والامين[3]. وقد حضرت قواعد شف بطرق مختلفة منها (طريقة التفاعل التكثيفي) **وهي الطريقة**

المشائعة في تحضير قواعد شف **وال**طريقة الأخرى هي بإستخدام (أشعة المايكروويف) **التي** أصبحت طريقة للبحوث بشكل مكثف منذ تطبيقها المبكر من قبل Gedye و Majetich في عام 1986 [5،4] . وبشكل سريع أصبحت تقنية لابد منها في التخليق السريع للمركبات اللاعضوية [6] والعضوية [7] ولاسيما في تحضير مختلف المركبات الحلقية [8] التي لها فعالية بايولوجية عالية [9] لما لهذه الطريقة من خصائص مهمة **حيث** تكون أزمنة التفاعل أقصر بشكل فائق مقارنة بالحرارة التقليدية **وارتفاع حصيلة التفاعل والنقاوة العالية مقارنةً بالطرق الاعتيادية**[10].

طريقة العمل:

تحضـــير المركـبات:

1- تحضير الليكاند:

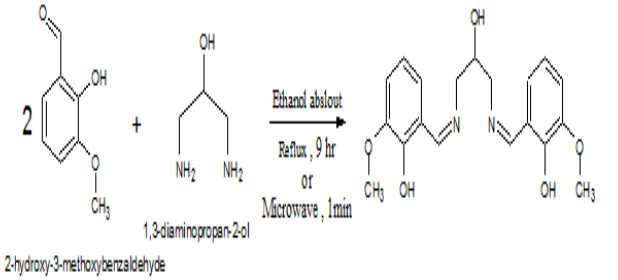
N,N-bis (2-hydroxy-3-methoxy benzalidene-1,3-diamino propan-2-ol)

a. بإستخدام الـ (Reflux):

في دورق دائري ثلاثي العنق سعة (50ml) مجهز بمكثف وسدادة وضع فيها (0.02mol ، 3.044gm) من O-Vanillin وأضيف إليه (25ml) ايثانول ثم حمض بقطرات من حامض الخليك الثلجي ثم أضيف إليه بالتدريج (0.01mol ، 0.9gm) من 1,3-diamino-2-propanol المذاب في (20ml) ايثانول وعمل للمزيج تقطير إرجاعي (Reflux) لمدة (9hr) وتمت متابعة التفاعل بإستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC). بعدها برد المحلول ورشح الراسب خلال ورقة الترشيح وترك ليجف ثم أعيدت بلورته بإستخدام الايثانول(11).

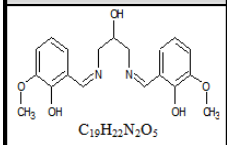
b. بإستخدام الـ (Microwave):

في وعاء سعة (250 ml) وضع (0.02mol , 1.52gm) من O-Vanillin أضيف إليه (10ml) إيثانول ثم أضيف إليه بالتدريج (0.01mol , 0.45gm) من الامين الثنائي 1,3-diamino-2-propanol المذاب في (5ml) إيثانول ، شعع المزيج في فرن المايكروويف مدة دقيقة واحدة عند 300W ،بعد ذلك ترك المحلول ليبرد وحصلنا على راسب اعيدت بلورته بإستخدام الايثانول[12].



N,N-bis (2-hydroxy-3-methoxy benzalidene-1,3-diamino propan-2-ol)

الجدول (1) يوضح بعض الصفات الفيزيائية والتراكيب الكيميائية لليكاند المحضر

الصيغة الجزيئية والتركيبية	Reflux				Microwave			
	اللون	وقت التفاعل (hr)	درجة الانصهار (C°)	الحصيلة (%)	اللون	وقت التفاعل (min)	درجة الانصهار (C°)	الحصيلة (%)
 $C_{19}H_{22}N_2O_5$	اصفر	9hr	127-128	85	اصفر	1min	128-129	96

2- تحضير معقدات العناصر الأنتقالية:

a. بإستخدام الـ (Reflux):

مزج (0.001mol) من الليكاند مع (0.001mol) من املاح كل من {Cu(CH3COO)2.H2O ، Ni(CH3COO)2.4H2O ، Co(NO3)2.6H2O} **في** (25ml) من الميثانول الساخن ، قطر المزيج إرجاعياً لمدة (3-5hr) . وقد تمت متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ثم رشح الراسب المتكون خلال ورقة ترشيح وترك ليجف ثم أُعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق(13) .

b. بإستخدام الـ (Microwave):

مزج (0.001mol) من الليكاند مع (0.001mol) من املاح كل من {Cu(CH3COO)2.H2O ، Ni(CH3COO)2.4H2O ، Co(NO3)2.6H2O} في (10ml) من الميثانول ، شُعع المزيج في فرن المايكروويف مدة دقيقة واحدة عند 300W . بعد ذلك ترك المحلول ليبرد وحصلنا على راسب اعيدت بلورته بإستخدام الايثانول المطلق(12).كما في الجدول رقم (2) .

الجدول (2) يوضح بعض الصفات الفيزيائية للمعقدات المحضرة

المعقد	Reflux			Microwave		
	الحصيلة (%)	درجة الانصهار (C°)	الحالة الفيزيائية	الحصيلة (%)	درجة الانصهار (C°)	الحالة الفيزيائية
Cu-L	78	275	مسحوق اخضر غامق	92	275	مسحوق اخضر غامق
Ni-L	73	218	شكل ورقي اخضر فاتح	80	217	شكل ورقي اخضر فاتح
Co-L	83	350	مسحوق بني فاتح	94	350	مسحوق بني فاتح

النتائج والمناقشة:

(1) التحليل الدقيق للعناصر Elemental microanalysis:

الجدول (3) يمثل النسب العملية والنظرية التي تم الحصول عليها لليكاند المحضر

الوزن الجزيئي(غم/مول) الصيغة الجزيئية	Reflux			Microwave		
	N% (العملي)	H% (العملي)	C% (العملي)	N% (العملي)	H% (العملي)	C% (العملي)
(Mw=358.39) $C_{19}H_{22}N_2O_5$	7.82 (7.89)	6.19 (6.18)	63.67 (63.91)	7.82 (7.85)	6.19 (6.17)	63.67 (63.71)

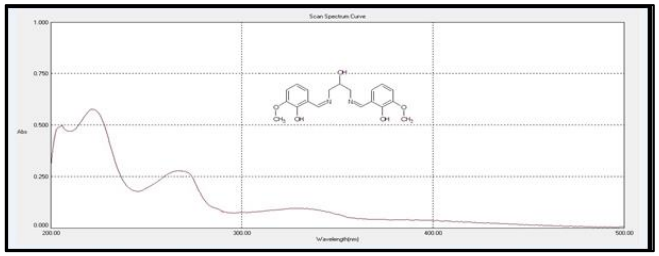
(2) الأطياف الالكترونية لليكاند المحضرومعقداته:

شُخص اليكاند المحضر ومعقداته بواسطة الاشعة فوق البنفسجية وبوجود الإيثانول كمذيب ومرجع وكما موضح بالأشكال **(1)** - **(4)** ، وإتضح إن طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند المحضر بالطريقة الاعتيادية (reflux) قد أظهر حزم إمتصاص عند (nm 334) و (267 nm , 222) تعود الاولى للإنتقال (**n–π***) والحزم الاخرى للإنتقال (**π–π***)[14] ، وأظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقدات المحضرة بالطريقة الاعتيادية (reflux) حزم إمتصاص تتراوح بين (nm 412 –351) وهذه الحزم تعزى الى نقل الشحنة من نوع (**M–L**) بين الفلز والليكاند مما يؤكد تكّون المعقدات[15]. هذا وكانت القيم التي أظهرها طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمركبات المحضرة بواسطة المايكروويف مطابقة بشكل كبير للقيم التي ظهرت في طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمركبات المحضر بالطريقة الاعتيادية. وكما موضح بالجدول (4) .

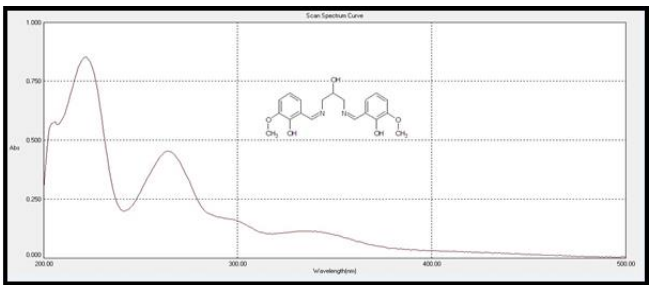
جدول (4) الاطوال الموجية وانواع الانتقالات لليكاند المحضر ومعقداته في الطيف الالكتروني

الرمز	Reflux		Microwave	
	λ (nm)	نوع الانتقال	λ (nm)	نوع الانتقال
L	222 , 267 , 334	π–π* , n–π*	222 , 264 , 334	π–π* , n–π*
Cu-L	232 , 281 , 371	π–π* , n–π* , M-L	234 , 282 , 371	π–π* , n–π* , M-L
Ni-L	229 , 271 , 351	π–π* , n–π* , M-L	225 , 269 , 351	π–π* , n–π* , M-L
Co-L	229 , 251 , 386	π–π* , n–π* , M-L	229 , 251 , 386	π–π* , n–π* , M-L

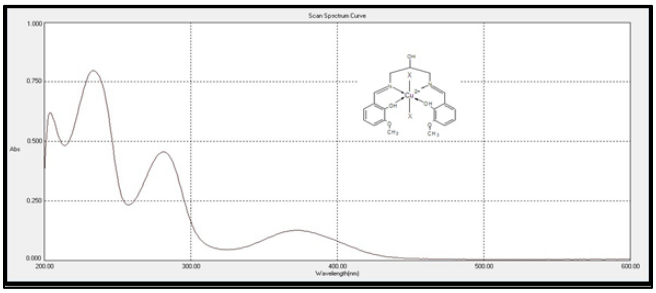
وفي مايلي أشكال طيف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية لليكاندات المحضرة ومعقداتها:



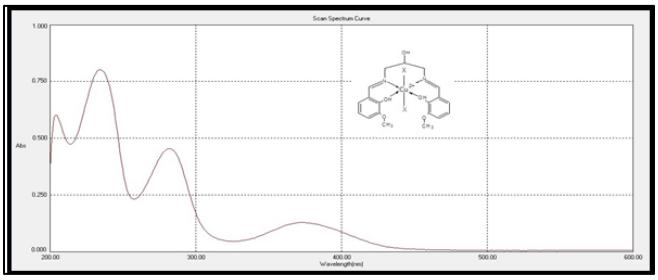
شكل (1) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند (L) – [Reflux]



شكل (2) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند (L) – [Microwave]



شكل (3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد (Cu–L) – [Reflux]



شكل (4) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد (Cu–L) – [Microwave]

(3) أطياف الأشعة تحت الحمراء (I.R):

الجدول رقم (**5**) والأشكال (**5**) – (**8**) تمثل مواقع امتصاص لليكاند المحضر ومعقداته إذ يمتلك هذا الليكاند حزم امتصاص مميزة في طيف الاشعة تحت الحمراء ضمن المدى الطيفي ($1637\ cm^{-1}$) وتعزى للتذبذب الامتطاطي للآصرة (C=N)[16] كما ويمتلك حزماً عند المدى ($3500–3334\ cm^{-1}$) تعود الى التذبذب الامتطاطي للآصرة (OH)[11] ، ومن جهة اخرى فأن هذا الليكاند تملك حزماً قوية ضمن المدى ($1525\ cm^{-1}$)[17] تعود الى التذبذب الامتطاطي للآصرة (C=C) التابعة للحلقات الاروماتية.وكذلك يحتوي على حزمة عند ($3045–3008\ cm^{-1}$)[18] تعود الى التذبذب الامتطاطي لمجموعة (C–H) الاروماتية ، كما تحتوي على حزمة عند (2835–2949) cm^{-1}[19] تعود الى التذبذب الامتطاطي لمجموعة (C–H) الاليفاتية. ويتميز طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند بوجود حزم قوية عند ($1253\ cm^{-1}$)[20] تعود الى التذبذب الامتطاطي للآصرة (C–O).أما المعقدات فقد تميزت أطيافها بحصول ازاحة في المدى الطيفي لكل الحزم التي كانت بارزة في اطياف الليكاند الذي حُضر منها، فقد حصلت ازاحة الى مدى اقل بالنسبة للتذبذب الامتطاطي لمجموعة (C=N)[16] من ($1637cm^{-1}$) الى ($1616cm^{-1}$) ، وكذلك لوحظ في طيف هذه المعقدات المحضرة إن حزم الامتصاص العائدة الى التذبذب الامتطاطي للآصرة (C–O) [20] أنها تزاح الى ترددات أقل مما يؤكد اشتراك مجموعة الهيدروكسيل في التناسق. وتميز طيف المعقدات بظهور حزم جديدة لم تكن موجودة في طيف الليكاند تعود إلى أهتزاز المط (M–N) ، (M–O) مما يؤكد حصول عملية التعقيد. وإن سبب ظهور حزم الامتصاص لهذا النوع من الاواصر في منطقة التردد الواطئ يعود إلى الكتلة الثقيلة نسبياً للذرة الفلزية حيث ظهرت هذه الحزم في المواقع ($530–599\ cm^{-1}$) و ($420–493\ cm^{-1}$)[21] تعود الى أهتزاز المط (M–N) ، (M–O) على التوالي. هذا وقد كانت قيم حزم الأمتصاص التي ظهرت في أطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات(الليكاند ومعقداته) المحضرة بالمايكروويف مطابقة بشكل كبير لقيم حزم الامتصاص المذكورة اعلاه التي حصلنا عليها للمركبات المحضرة بالطريقة الاعتيادية.

الجدول (5) يمثل أهم الحزم الظاهرة في أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند والمعقدات المحضرة بوحدات(cm^{-1})

الرمز	Reflux								Microwave							
	υ(OH)	υ(C=N)	υ(C=C)	υ(C-H) (Ar.)	υ(C-H) (Alipha.)	υ(C-O)	υ(M-N)	υ(M-O)	υ(OH)	υ(C=N)	υ(C=C)	υ(C-H) (Ar.)	υ(C-H) (Alipha.)	υ(C-O)	υ(M-N)	υ(M-O)
L_1	3334-3500(br)	1637 (s)	1525 (m)	3008 (w) 3045(w)	2835 (m) 2949 (m)	1253 (s)	-------	-------	3327 - 3475 (br)	1637 (s)	1521 (m)	3008 (w) 3045 (w)	2835 (m) 2949 (m)	1255 (s)	-------	-------
Cu-L1	3267-3483(br)	1622 (s)	1550 (s)	3055 (m)	2926 (m)	1244 (s)	563 (m)	462 (s)	3265 - 3483 (br)	1624 (s)	1550 (s)	3055 (m)	2927 (m)	1244 (s)	561 (m)	462 (m)
Ni-L1	3321-3489(br)	1624 (s)	1550 (s)	3047 (m)	2927 (m)	1240 (s)	530 (w)	459 (w)	3321-3489(br)	1624 (s)	1550 (m)	3047 (m)	2927 (m)	1240 (s)	530 (w)	459 (w)
Co-L1	3425(br)	1616 (s)	1546 (m)	3050 (w)	2931 (m)	1246 (s)	536 (w)	493 (w)	3424(br)	1616 (s)	1543 (m)	3050 (w)	2931 (m)	1246 (s)	536 (w)	493 (w)

(4) أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون:

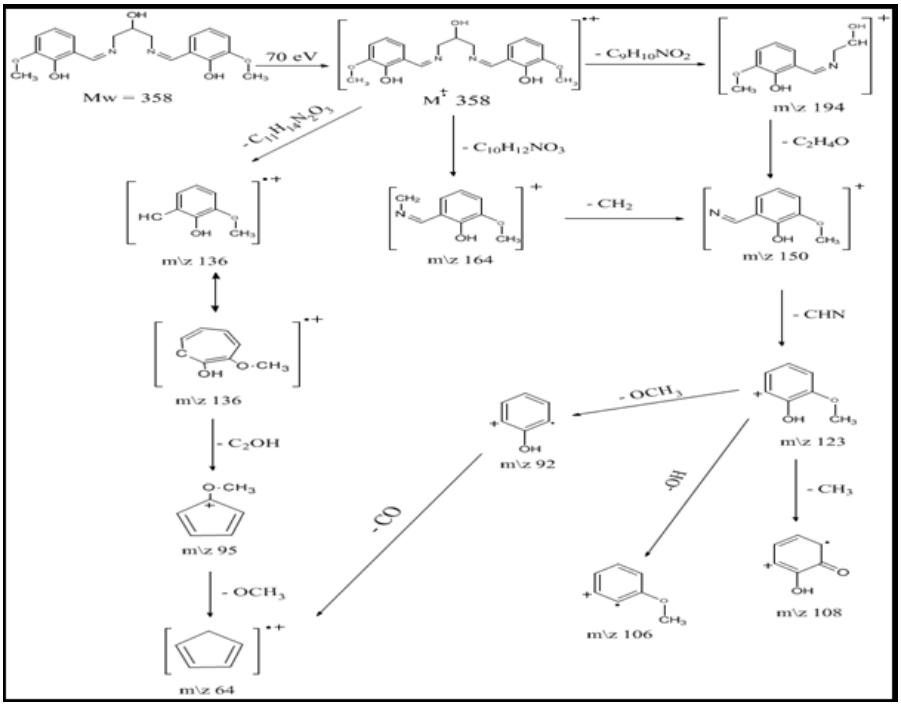
إن أطياف الرنين النووي المغناطيسي ^1H-NMR لليكاند [24,23,22] المحضر بالطريقتين (الاعتيادية والمايكروويف) موضحة في الاشكال (9)–(10) حيث تميز طيف الرنين النووي المغناطيسي بظهور حزم عند (4.20 – 3.54) جزء بالمليون تعزى الى بروتونات (OCH_3 ، CH_2 , CH)، وتميز الطيف بظهور حزمة عند (5.30) جزء بالمليون تعود الى بروتون (OH) الكحولية. وأظهرت الاطياف أشارة متعددة في الموقع (6.81–7.09) جزء بالمليون وهي تعزى لبروتونات الحلقات الاروماتية واختلاف الازاحة يعود إلى وجود مجاميع معوضة على الحلقات الاروماتية حيث يحتوي الليكاند على مجاميع (OCH_3 ، OH) ذات التأثير الميزوميري الدافع مما يجعل البروتونات المجاورة ذات كثافة إلكترونية عالية وإزاحة كيميائية أقل. كما تميز الطيف بظهور أشارة احادية في الموقع (8.56) جزء بالمليون عائدة إلى بروتون مجموعة الازوميثين (HC=N–) وأظهرت الأطياف حزمة عند (13.81) جزء بالمليون تعزى الى بروتون مجموعة (OH) الفينولية.

(5) طيف الكتلة:

الأشكال من (11) الى (14) توضح اطياف الكتلة لليكاند ومعقداته المحضرة بالطريقتين (الاعتيادية والمايكروويف) ويلاحظ من خلالها التطابق الكبير بين أطياف المركبات المحضرة بكلتا الطريقتين.

1- طيف الكتلة لليكاند:

تميز طيف الكتلة لليكاند بظهور الايون الجزيئي (M+.) عند (m/z 358) كما أظهر الطيف ايونات جزئيةعند (m/z 77) تعود الى حلقه البنزين كما تميز الطيف بظهور حزم أخرى m\z (194, 164,150,136,123,106) تعود الى (, .+[C10H12NO3], .+[C9H10NO2]) .+[C8H8NO2] , .+[C8H8O2], .+[C7H7O2], .+[C7H6O]



مسار أنشطارات طيف الكتلة لليكاند (L)

٢- طيف الكتلة للمعقد (Cu –L):

أظهر طيف الكتلة للمعقد الأيون الجزيئي $[Cu(L)(CH_3COO)_2]^{+}$ (M^{+}) عند (**m/z540**) كما لوحظ في الطيف الايونات **m/z (481,422)** عائدة الى خروج جذر الخلات على التوالي ($[Cu\ (L)(CH_3COO)]^{+}$, $[Cu\ (L)]^{+}$) .

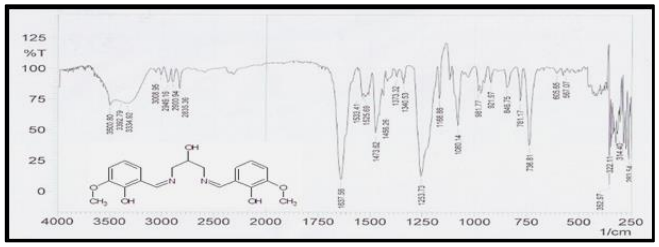
3- طيف الكتلة للمعقد (Ni –L):

أظهر طيف الكتلة للمعقد الأيون الجزيئي [Ni(L)(CH3COO)2].+ (M.+) عند (m/z 535) كما لوحظ في الطيف الايونات m/z (476,417) عائدة الى خروج جذر الخلات على التوالي(+ .[Ni (L)] , + .[Ni (L)(CH 3COO)]).

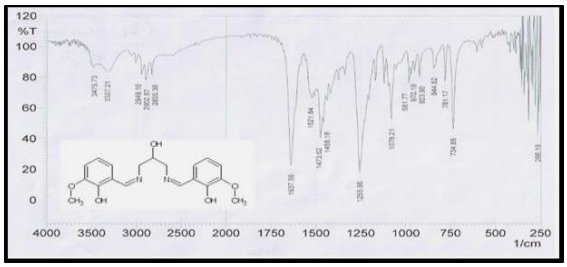
4- طيف الكتلة للمعقد (Co –L):

أظهر طيف الكتلة للمعقد الأيون الجزيئي [Co(L)(NO3)2].+ (M.+) عند (m/z 541) كما لوحظ في الطيف

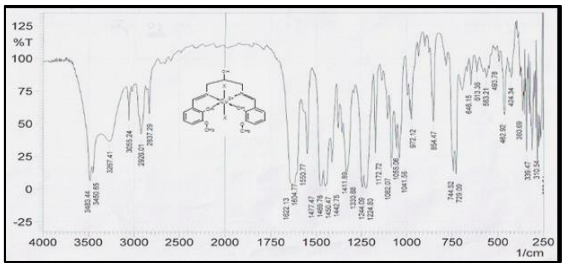
الايونات m/z (417 , 479) عائدة الى خروج جذر النترات على التوالي (+ .[Co (L)], +, [Co (L)(NO3)]).



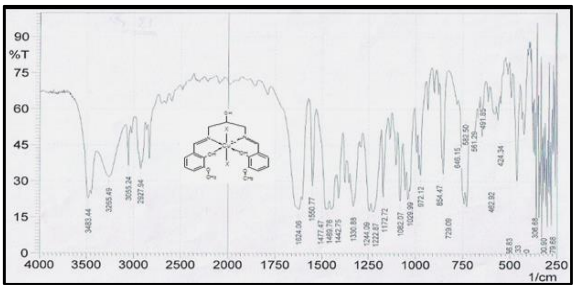
الشكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند - [Reflux] في قرص بروميد البوتاسيوم



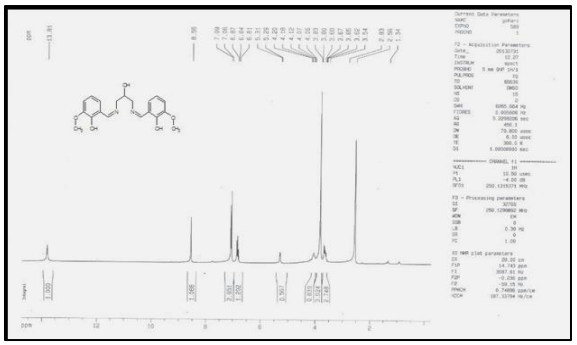
الشكل (6) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند [Microwave] في قرص بروميد البوتاسيوم



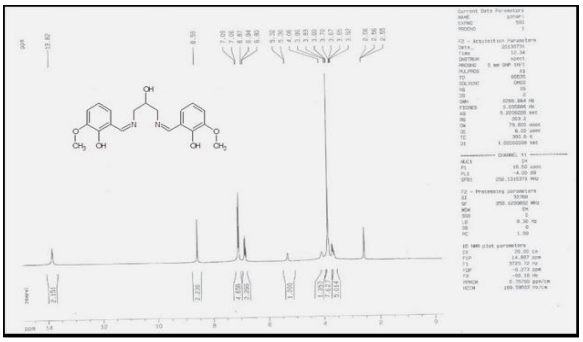
الشكل (7) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (Cu–L) – [Reflux] في قرص يوديد السيزيوم



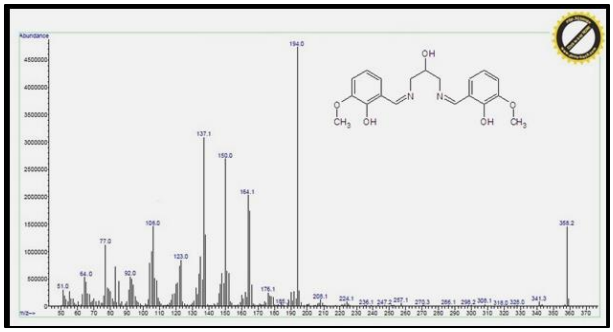
الشكل(8) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (Cu–L) – [Microwave] في قرص يوديد السيزيوم



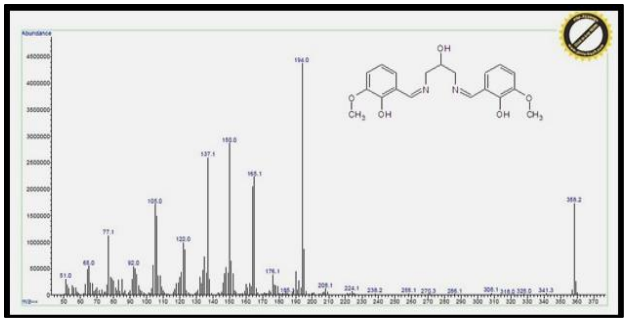
الشكل (9) طيف الرنين النووي المغناطيسي (1H–NMR) لليكاند – [Reflux]



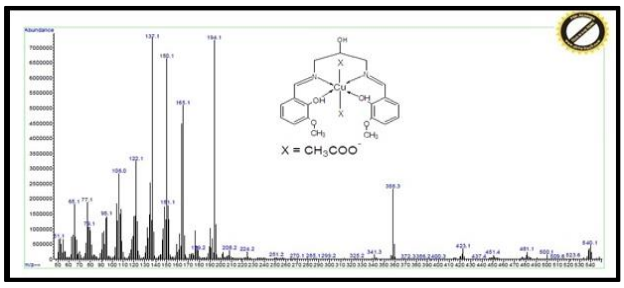
الشكل (10) طيف الرنين النووي المغناطيسي (1H–NMR) لليكاند – [Microwave]



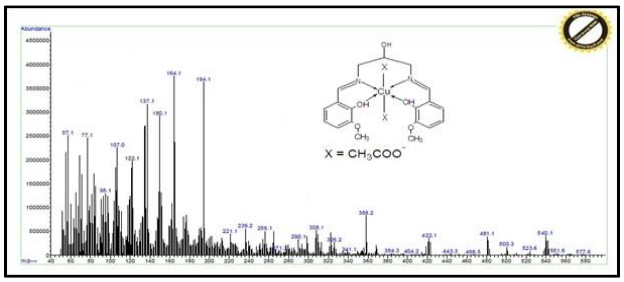
الشكل (11) : يوضح طيف الكتلة لليكاند L –[Reflux]



الشكل (12) : يوضح طيف الكتلة لليكاند L –[Microwave]



الشكل (13) : يوضح طيف الكتلة للمعقد Cu–L – [Reflux]



الشكل (14) : يوضح طيف الكتلة للمعقد Cu–L – [Microwave]

المصادر :

1. Cozzi, P. G.; ***"Chem. Soc. Rev."***, **2004**, 33, 410.
2. M . Katyal and Y . Dutt, *"Analytical applications of hydrazones"* , **Vol**(22), **(1975)**.
3. Raman,N. and Dhaveethu Raja, A series of copper complexes of mixed ligands with Schiff bases.**"*Indian J. of chem.*"**,Vol **(46)**,pp1611-1614 **(2007) .**
4. Gedye R, Smith F, Westaway K, Ali H, Baldisera L, Laberge L, Roussel J. *"Tetrahedron Lett."* 27**(3)**: 279 – 282**(1986)**.
5. Giguerre RJ, Bray TL, Duncan SM, Majetich G. *"Tetrahedron Lett."* 27**(41)**: 4945-4948**(1986)**.
6. Vanetsev AS, Makshina EV, Oleynikov NN, Tret'yakou YD Romanovskii BV. Doklady Akademii Nauk 405(2): 204-207(2005).
7. Sha YW, Wang Y, Ge J, Wang X. "Chin. J. Org. Chem." 21: 102(2001).
8. Abdellatif M, Salabeldin M, Alphy K. "J. Heterocycl. Chem." 45: 307-310(2008).
9. Tinh DV, Stadlbauer W. "J. Heterocycl. Chem". 45: 821-830(2008).
10. M. Gupta, S. Paul and R. Gupta, Acta Chim. Slov. 56, 749, (2009).
11. S. W. Qurban. "DJ PS", Vol(7), No(2), pp.24-102 (2011).
12. A. P. Mishra , A. Tiwari and R. K. Jain,. "Adv. Mat. Lett.", 3(3), 213-219(2012).
13. Afaq jabar kadhum MSc, Thesis,univ. of Kufa (2006) .
14. A. A. Irzoqi."J.Tikrit for pure science",Vol(16),PP.129-135,(2011).
15. S. Saydam and C. Alkan ;"Inorganic Chem.;" Vol(75), PP.29-33, (2001).
16. M. J. Mahmoud, A.T. Numan and O. B. Al-Obaidi.. " J. Al-Nahrain Uni. Sci. ", Vol.16 (1), March, pp,28-36 (2013).
17. D. Sakthilatha and R. Rajavel., "Chem Sci Trans.", 2(3), 711-726(2013).
18. M. S. Muter; "J. of university of anbar for pure science": Vol(4),NO(3),(2010) .
19. Sie-Tiong Ha, Lay-Khoon Ong, Yip-Foo Win, Teck-Ming Koh and Guan-Yeow Yeap ; "Molbank" pp.2-3(2008).
20. S. R. Kelode and P. R. Mandlik. "JOCPR" , 4(9):4181-4184 (2012).
21. Ebenezer. R , Sheela. C. D , Tharmaraj. P and Kodimunthiri. D. "IJETPS", Vol(1), 5 – 11, (2013) .
22. M. M. H. Khalil, E. H. Ismail, G. G. Mohamed, E. M. Zayed, A. Badr; "OJIC" Vol(2);pp 13-21;(2012).
23. E. A.Musad, K.M. L.Rai, K. Byrappa; "Int J Biomed Sci"; 6(1); PP:45-48;(2010).
24. A. RANA, N. PAREKH, H. DABHI, D. BHOI and N. KUMARI. " E-Journal of Chemistry"; 8(4), PP:1820-1831(2011).