

تحضير وتشخيص بعض معقدات النحاس (II) مع ليكاندات قواعد شف جديدة

مروه محمود عبدالله¹، حسن احمد محمد²، هالة محمد غريب³

^{1,3}قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة كركوك، كركوك، العراق.

²قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كركوك، كركوك، العراق.

¹marwamahmoud113@yahoo.com, ²hassan@uokirkuk.edu.iq, ³alzahwi@uokirkuk.edu.iq

الملخص

يتضمن هذا البحث تحضير معقدات محضرة من فلز النحاس(II)، مع ليكاندات قواعد شف وهي:

L₁ (benzylideneamino)pyrimidin-2(1H)-one),

L₂(Z)-4-((2-hydroxybenzylidene)amino)pyrimidin-2(1H)-one),

L₃ [4,4'-((1E,1'E)-pentane-2,4-diylidenebis(azanylylidene))bis(pyrimidin-2(1H)-one)]

حُضرت الليكاندات من تفاعل تكاثف لكل من ألبنزالديهايد، ألسالساالديهايد والأسيتايل-أسيتون مع الساييتوسين على

التوالي. تم تحليل وتشخيص هذه المركبات بواسطة تحليل العناصر، التوصيلية المولارية، قياسات الحساسية المغناطيسية،

طيف الرنين النووي المغناطيسي، طيف الأشعة تحت-الحمراء، الأطياف الألكترونية. المعقدات المحضرة صنفتم إلى قسمين

وهي :

1. [CuL₁Cl₂] , [CuL₂Cl₂] , [CuL₃Cl₂]

2. [Cu(L₁)₂Cl₂] , [Cu(L₂)₂Cl₂] , [Cu(L₃)₂Cl₂]

بينت القيم المنخفضة للتوصيلية المولارية في ثنائي مثل سلفوكسايد بان المعقدات المحضرة غير الكتروليتية ومن قياسات

الحساسية المغناطيسية والاطياف الألكترونية بان المعقدات المحضرة من النوع (1) أعطت اشكال مربع مستوي لمعقدات

النحاس، أما معقدات النوع (2) فأعطت اشكال ثمانية السطوح.

الكلمات الدالة: تشخيص معقدات نحاس؛ ليكاندات قواعد شف؛ طيف الرنين النووي.

DOI: 10.32894/kujss.2021.167893

Synthesis and Characterization of Some Copper (II) Complexes with New Schiff Bases Ligands

Marwa Mahmoud Abdullah¹, Hassan Ahmed Mohammed², Halla Mohamed Garib³

^{1,3} Department of Chemistry, Collage of Science, Kirkuk University, Kirkuk, Iraq.

²Department of Chemistry, Collage of Pure Science, Kirkuk University, Kirkuk, Iraq.

¹marwamahmoud113@yahoo.com, ²hassan@uokirkuk.edu.iq, ³alzahwi@uokirkuk.edu.iq

Abstract

The present work include preparation of some transition metal complexes Cu(II) with Schiff base ligands L₁ (benzylideneamino)pyrimidin-2(1H)-one) L, L₂(Z)-4-((2-hydroxybenzylidene)amino)pyrimidin-2(1H)-one) L2 and L₃ 4,4'-((1E,1'E)-pentane-2,4-diyldenebis(azanylylidene))bis(pyrimidin-2(1H)-one) (pdp). The ligands were prepared from condensation reaction of the benzaldehyde, Salicylaldehyde and Acetylacetone with cytosine respectively. These compounds were characterized by elemental analysis, molar conductivity; magnetic susceptibility measurements, NMR spectroscopy for ligand, electronic and infrared spectroscopy.

These complexes were classified into two classes:

1-[CuL₁Cl₂] , [CuL₂Cl₂] , [CuL₃Cl₂]

2-[Cu(L₂)₂Cl₂] , [Cu(L₂)₂Cl₂] , [Cu(L₃)₂Cl₂]

Low conductance value showed that all the prepared complexes are non – electrolyte and the magnetic susceptibility measurements, electronic spectroscopy showed that all the prepared complexes of Type (1) have a square planar geometry for copper complexes, the complexes of Type (2) have an octahedral geometry.

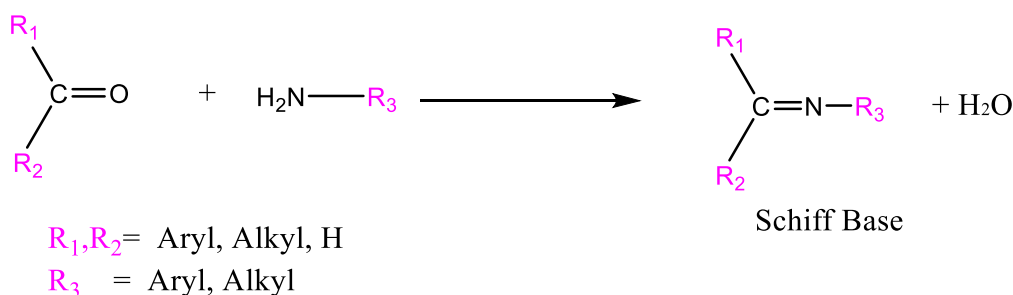
Keywords: Characterization of Copper complexes; Schiff bases Ligands; NMR spectroscopy

DOI: 10.32894/kujss.2021.167893

1. المقدمة:

قواعد شف هي مركبات عضوية نيتروجينية مناظرة للألدهيدات والكيونات اذا استبدلت مجموعة carbonyl بمجموعة الأزوميثين (-CH=NR) (Substituted azomethine) [1] ويطلق عليها ايضا تسمية مجموعة إيمين imine وسميت نسبة الى الباحث الكيميائي هوجو شف (Hogo Schiff) عام 1864م عن طريق مفاعلة الالديهيدات "الكيونات" مع امينات اولية [2].

والمعادلة العامة لتفاعل قواعد الشف تكون عبارة عن تكاثف الألدهيدات (الكيون) مع الأمين الأولي وكالاتي:



ويعتمد تسمية قواعد شف على نوع المجاميع او الذرات المرتبطة (R_3, R_2, R_1) إذا كانت اليفاتية او اروماتية، حيث تكون قواعد شف الأليفاتية اقل استقرارا وتتجه اكثر نحو عمليات البلمرة (Polymerization)، اما الأروماتية فتكون مستقرة اكثر بسبب وجود ظاهرة الرنين المتعاقب (Conjugated Resonance) بين الالكترونات المزدوجة على ذرة النيتروجين والواصر المزدوجة في الحلقة الاروماتية $R_1R_2N=CH-Ar$ [3] وتعتبر قواعد شف عوامل كليتيبة جيدة مع العناصر الانتقالية وغير الانتقالية [4]. واغلب قواعد شف تكون ذات استقرار حراري عالي [5] وتؤدي الى استقرار المعقدات التناسقية [6]. وازدادت اهمية قواعد شف لدخولها في تطبيقات عديدة [7] منها تطبيقات طبية مثلا مضادات للبكتيريا [8] مضادات للسرطان [9] مضاد للفطريات [10].

2. الجزء العملي:

2.1 تحضير الليكاندات:

2.1.1 تحضير L₁ [(Z)-4(benzylideneamino)pyrimidin-2(1H)-one]

تم مزج (0.22g,0.002mol) من مادة السايكوسين المذاب في (10ml) من الإيثانول الساخن، مع (0.21g,0.002mol) من البنزالديهيد في دورق دائري سعته (50ml)، و وضع مع المزيج بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد، وسخن المزيج لمدة (20) دقيقة وبدرجة حرارية (55م) لغرض المجانسة، بعدها تم اجريت عملية التصعيد للتفاعل باستعمال حمام زيتي (زيت البارافين) بدرجة حرارة (90°C) ولمدة 24 ساعة، بعدها تم تبخير المحلول الى ربع الحجم الأصلي وترك حتى اتمام عملية الترسيب، ثم رشح الراسب وغسل لعدة مرات بالبتروليوم ايثر وترك ليجف، وكانت نسبة الناتج (70%).

2.1.2 تحضير L₂ [(Z)-4((2-hydroxy benzylidene)amino)pyrimidin-2(1H)-one]

تم مزج كميات متساوية من مادة السايكوسين (0.22g,0.002mol) المذاب في (10ml) من الإيثانول الساخن مع (0.244g,0.002mol) من اورثوهيدروكسي بنزالديهيد، و اضيف له قطرات من حامض الخليك الثلجي في دورق سعته (50ml) وتم تحريك المزيج لمدة 20 دقيقة لغرض المجانسة، بعدها تم اجراء التفاعل بعملية التصعيد الحراري لمدة (25) ساعة، بعدها تم تبريد الناتج المتكون وتبخيره للتخلص من كمية الايثانول المتبقي، وبعد اتمام عملية الترسيب غسل الراسب بالبتروليوم ايثر وجفف بالفرن الحراري، وتم التأكد من التفاعل بإجراء طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) وكانت نسبة الناتج (90%).

2.1.3 تحضير L₃ [(Pentane-2,4-diylidene)bis(azaneylylidene) bis(pyrimidin-2(1H)-one)]

تم مزج (0.22g,0.002mol) من مادة السايكوسين المذاب في (15ml) من الإيثانول الساخن، مع (0.1g,0.001mol) اسيتايل اسيتون المذاب في كمية من الايثانول، وتم تحريك المزيج لمدة (10) دقائق لغرض المجانسة و ثم اضيف له قطرات من حمض الخليك الثلجي لغرض البرتنة، وتم اجراء عملية التفاعل بواسطة التصعيد على حمام زيتي

لمدة (25) ساعة وتم الحصول على الناتج المترسب من خلال التجفيف والغسل لعدة مرات بالبتروليوم ايثر وتم اعادة بلورة الراسب بمزيج مكون من مذيبيين (Ethanol+DMF) [11]. وكانت نسبة الراسب (70%).

2.2 تحضير المعقدات:

2.2.1 تحضير المعقد $[Cu(L_1)Cl_2]$:

يذاب (0.2g,0.001mol) من الليكاند L_1 المحضر مسبقاً بكمية من الايثانول المطلق في بيكر سعته (100ml)، واضيف له وبشكل تدريجي (0.238g,0.001mol) من كلوريد النحاس ذو اللون الازرق ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) المذاب في (15ml) من الايثانول الساخن، تم مجانسة المزيج و صعد لمدة ساعتين ونصف، وبعدها لوحظ تكون راسب ذو لون اخضر غامق، تم ترشيح وغسل الراسب لعدة مرات بالبتروليوم ايثر وترك ليجف وتم الحصول على ناتج نقي وذات نسبة مئوية (85%) و ذو درجة انصهار ($210^\circ - 213^\circ$) مئوية.

2.2.2 تحضير معقد $[Cu(L_1)_2Cl_2]$:

أذيب (0.4g,0.002mol) من الليكاند L_1 في كمية من الإيثانول المطلق في بيكر ذو سعة (100ml)، واضيف له ببطئ (0.238g,0.001mol) من كلوريد النحاس ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) المذاب في (15ml) من الإيثانول الساخن حيث لوحظ تغير اللون من (الازرق الى بنفسجي ثم اخضر فاتح)، وتم اجراء التفاعل بواسطة التصعيد على حمام مائي لمدة (4) ساعات، تكون خلالها راسب تم تبريده وترشيحه تحت الضغط المخلخل وترك ليجف، وكانت النسبة المئوية للناتج (89%) و ذو درجة انصهار ($243^\circ - 246^\circ$) مئوية.

2.2.3 تحضير معقد $[Cu(L_2)Cl_2]$:

أذيب (0.21g,0.001mol) من الليكاند L_2 بالإيثانول الساخن ويضاف له بشكل تدريجي (0.238g,0.001mol) من كلوريد النحاس ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) المذاب في (10ml) من الايثانول، وبعد مجانسة المزيج يتم اجراء عملية التصعيد للتفاعل ولمدة ساعتين حتى يلاحظ تغيير اللون وتكوين الراسب، تم ترشيح هذا الراسب وغسل عدة مرات بالبتروليوم ايثر وترك ليجف، وكانت النسبة المئوية له (65%) وذو لون قهوائي وذو درجة انصهار (تقحم 199°).

2.2.4 تحضير معقد $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]$:

أذيب (0.42g,0.002mol) من الليكاند L_2 بـ (20ml) من الإيثانول الساخن ويضاف له بشكل تدريجي ومع التحريك المستمر (0.238g,0.001 mol) من كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) المذاب في (10ml) من الإيثانول، وترك المزيج ليتفاعل بطريقة التصعيد لمدة (4) ساعات ونصف حيث تغير لون المزيج من الأزرق الفاتح الى البنفسجي، تم غسل الراشح بالبنتروليوم ايثر وترك ليجف، وتم حساب النسبة المئوية له وكانت (75%) و ذو درجة انصهار (266–270).

2.2.5 تحضير معقد $[\text{Cu}(\text{L}_3) \text{Cl}_2]$:

يذاب (0.286g,0.001mol) من L_3 بالإيثانول الساخن، ويضاف له بشكل تدريجي مع التحريك المستمر (0.238g,0.001mol) من ملح كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) المذاب في 10ml من الإيثانول الساخن، واجري التفاعل بعملية التصعيد ولمدة ساعتين ونصف، حيث تغير اللون من الأزرق الى الأخضر، برد المحلول الى ربع حجمه الاصلي وترك ليجف وتم حساب النسبة المئوية له وكانت (70%) وذو درجة انصهار (290°C).

2.2.6 تحضير معقد $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$:

يذاب (0.572 g,0.002mol) من الليكاند، في (25ml) من الإيثانول، ويضاف له بشكل تدريجي مع التحريك المستمر (0.2386g,0.0014mol) من ملح كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) المذاب في (15ml) من الإيثانول الساخن، واجري التفاعل بعملية التصعيد على حمام زيتي ولمدة (4) ساعات، تم بعدها تبخير المزيج الى ربع حجمه الاصلي وترك ليجف بدرجة حرارة المختبر ليعطي راسب ذو لون أزرق غامق، وتم حساب النسبة المئوية له وكانت (77%) وذو درجة انصهار ($199-200^\circ \text{C}$).

3. النتائج والمناقشة:

حضرت قواعد شف من مفاعلة السايروسين مع كل من البنزالديهايد والسالسالديهايد والاستايل استون ثم تم مفاعلة قواد شف مع فلز النحاس الثنائي وبنسبة (1:1) . (1:2) على التوالي الجدول 1. قيست التوصيلية الكهربائية للمعقدات عند تركيز (10^{-3} مولاري) في مذيب داي مثيل سلفوكسايد بعد السماح للمحلول أن يكون في حالة توازن في 25°C . وقد تبين

من نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية أنها تتفق مع الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة [12]، إذ وُجد أن معظم المعقدات المحضرة تقع ضمن مدى ($9-16 \text{ cm}^2\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}$) أي ان المعقدات ذات سلوك متعادل (غير الكتروليتي) [13] الجدول

.1

جدول 1: الخواص الفيزيائية، والتحليل الدقيق للعناصر لليكاندات و المعقدات المُحضرة.

ت	الصيغة المتوقعة للمعقد	اللون Colour	درجة الانصهار او التفكك °C	التوصيلية Λ $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	Yield %	Calc.(Found)% نظرياً (عملياً)		
						C	H	H
	L ₁			-	67%	66.32 (67.30)	4.55 (4.45)	21.09 (21.11)
	L ₂			-	90.5%	61.39 (61.30)	4.22 (4.20)	19.53 (19.52)
	L ₃			-	70%	53.85 (52.83)	3.87 (3.81)	26.91 (26.90)
1	[Cu(L ₁)Cl ₂]	اخضر غامق	210- 213	15	85%	41.33 (40.30)	3.47 (3.47)	12.05 (12.1)
2	[Cu(L ₁) ₂ Cl ₂]	اخضر فاتح	-243 246	14	65%	50.42 (50.41)	3.86 (3.82)	15.34 (15.30)
3	[Cu(L ₂)Cl ₂]	جوزي	199 _d	9	70%	56.30 (56)	4 (4.01)	17.01 (17.01)
4	[Cu(L ₂) ₂ Cl ₂]	بنفسجي	266- 270	16	89%	30 (31.1)	3.68 (3.68)	19.98 (18.55)
5	[Cu(L ₃)Cl ₂]	اخضر غامق	290	18	75%	49 (50)	3.99 (3.98)	15.12 (15)
6	[Cu(L ₃) ₂ Cl ₂]	ازرق غامق	199- 200	13.3	77%	65 (65)	4.75 (4.75)	22 (22.12)

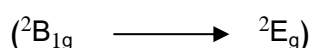
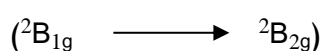
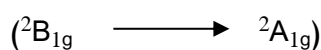
3.1 قياسات الحساسية المغناطيسية :Magnetic Susceptibility Measurements

يتم استخدام قياس الحساسية المغناطيسية على نطاق واسع في دراسة المعقدات الأنتقالية الفلزية وتشخيصها [14]، ويمكن حساب قيمة الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة (25C^0) وايضا حساب قيمة معامل التصحيح (D) الدايمغناطيسية للذرات في الجذور اللاعضوية والجزئيات العضوية باستخدام ثابت باسكال، وقد اظهرت معقدات النحاس الثنائي المحضرة (3-1)، (6-4) قيم عزم مغناطيسي تتراوح بين (1.2 - 1.3)، (1.98 - 1.96) وهذه

القيم تتفق مع معقدات النحاس الثنائية ذات الشكل المربع المستوي وثمانية السطوح على التوالي [15]. وارتقاها لمعقدات ثمانية السطوح يرجع الى اقتران برم - اوربیتال [9]، ويبين الجدول 2 نتائج قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة في درجة حرارة المختبر والتي كانت (25°C).

3.2 قياسات الأطياف الإلكترونية Electronic Spectra Measurements:

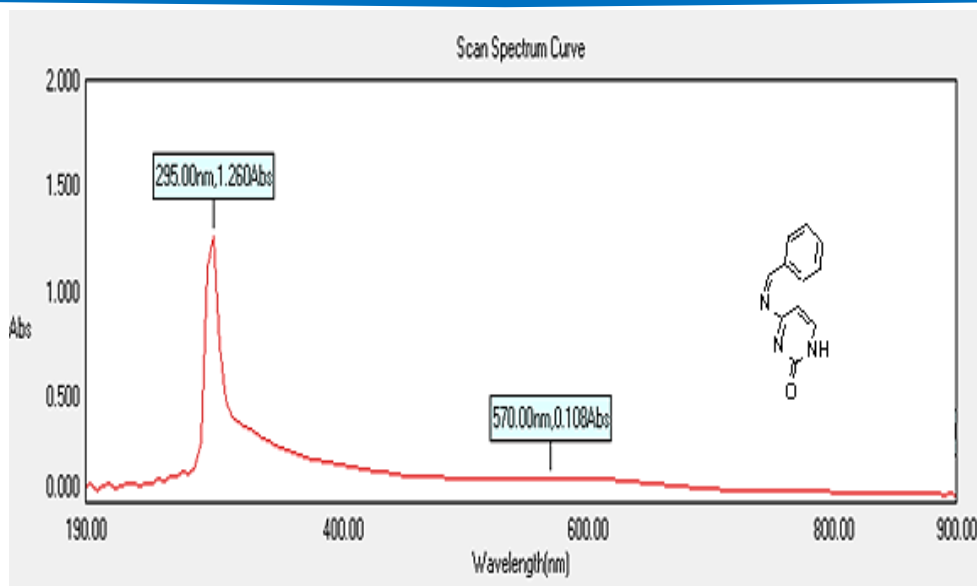
تكون اغلب العناصر الانتقالية ذات الوان مميزة لذلك فهي تُظهر امتصاصات ذات اطوال موجية محددة، تكون معقدات النحاس (II) ذوات الترتيب المربع المستوي فتظهر نوعين من الانتقالات الالكترونية هما (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$)، (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$) [6]، وتظهر هذه الانتقالات عادة في المنطقة المحصورة ما بين (500 - 625 نانومتر) وكذلك يمكن ان تظهر معقدات النحاس (II) ذوات الشكل المربع المستوي حزمة عريضة عند (606 - 680 نانومتر) [13] ويعزى ذلك إلى تجمع الانتقالات الإلكترونية (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$)، (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$) على شكل حزمة واحدة وذلك لتقارب موقعيهما [2]. أما الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس (II) ثمانية السطوح فقد أظهر وجود حزمة امتصاص واحدة عريضة تعزى إلى تجمع انتقاليين او ثلاثة انتقالات في المنطقة الواقعة تحت (666 نانومتر) [10].



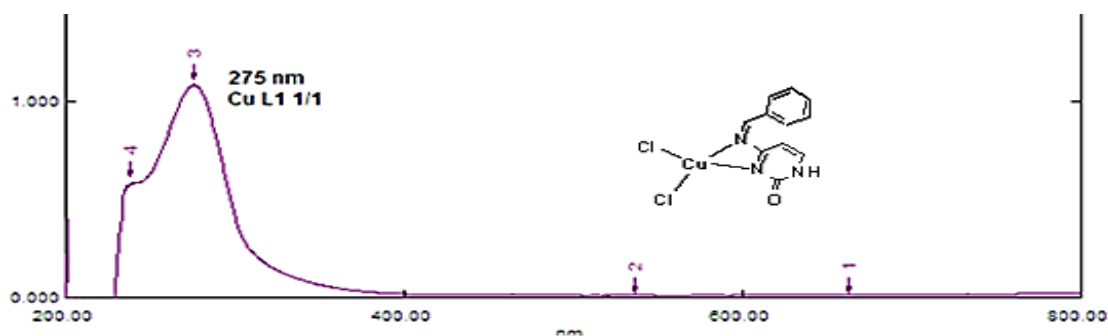
إن الطيف الالكتروني لمعقد النحاس (II) رباعي التناسق أظهر وجود حزمتي امتصاص عند (538 - 636 نانومتر) ، (662 - 710 نانومتر) تعزى الى الانتقالات الالكترونية ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ ، ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ على التوالي الجدول 2، وتتفق هذه القيم مع معقدات النحاس (II) رباعية التناسق ذوات الشكل المربع المستوي [16]. في حين اظهرت القياسات الطيفية لمعقدات النحاس (II) سداسية التناسق المحضرة حزمة امتصاص واسعة عند المنطقة (575 - 678 نانومتر) تعزى الى الانتقال الالكتروني ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ كما في الجدول 2 وهي تتفق مع ما نشر في هذا الخصوص [16].

جدول 2: قيم حزم الاطيف الالكترونية (nm) لليكاندات ومعقدات النحاس (II).

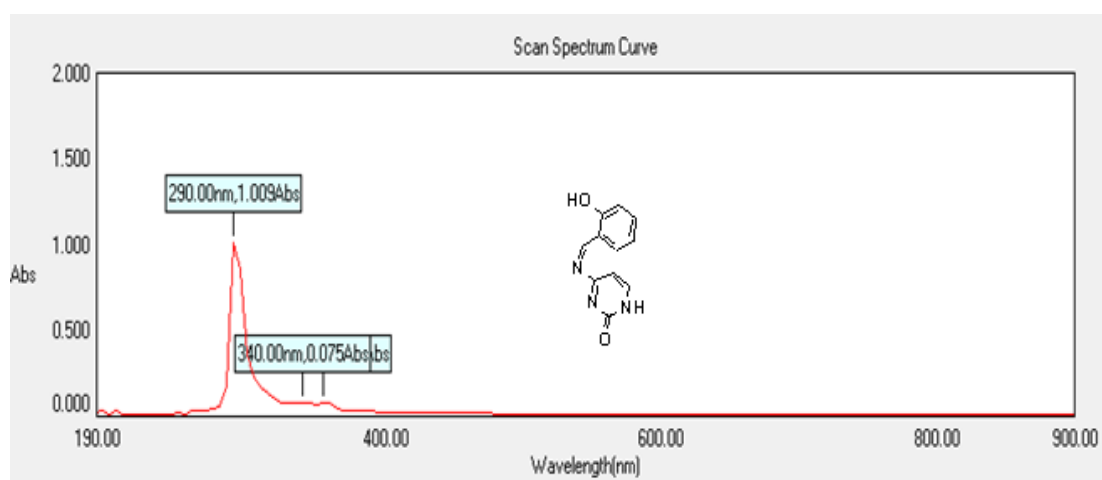
Compound	Formula	أطول الموجي (nm)	نوع الانتقال	العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M)	الشكل المتوقع
L ₁	C ₁₁ H ₉ N ₃ O	296	$\pi \rightarrow \pi^*$	-	-
		570	$n \rightarrow \pi^*$		
L ₂	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂	290	$\pi \rightarrow \pi^*$	-	-
		340	$n \rightarrow \pi^*$		
		354	$n \rightarrow \pi^*$		
L ₃	C ₁₃ H ₁₄ N ₆ O ₂	235	$n \rightarrow \sigma^*$	-	-
		320-532	$\pi \rightarrow \pi^*$		
1	[CuL ₁ Cl ₂]	237	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.3	مربع مستوي
		275	$n \rightarrow \pi^*$		
		538	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$		
		662	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$		
2	[CuL ₂ Cl ₂]	236	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.2	مربع مستوي
		273	$n \rightarrow \pi^*$		
		636	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$		
		685	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$		
3	[CuL ₃ Cl ₂]	225	$n \rightarrow \sigma^*$	1.3	مربع مستوي
		315-530	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		655	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$		
4	[Cu(L ₁) ₂ Cl ₂]	290	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.9	ثمانى السطوح
		340	$n \rightarrow \pi^*$		
		610-575	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$		
5	[Cu(L ₂) ₂ Cl ₂]	236	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.9	ثمانى السطوح
		277	$n \rightarrow \pi^*$		
		678	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$		
6	[Cu(L ₃) ₂ Cl ₂]	245	$n \rightarrow \sigma^*$	1.8	ثمانى السطوح
		532-295	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		600	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$		



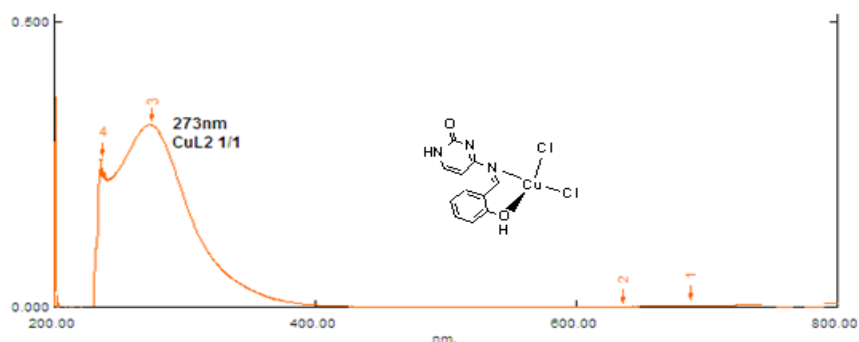
شكل 1: طيف الإلكترونى لليكاند L.



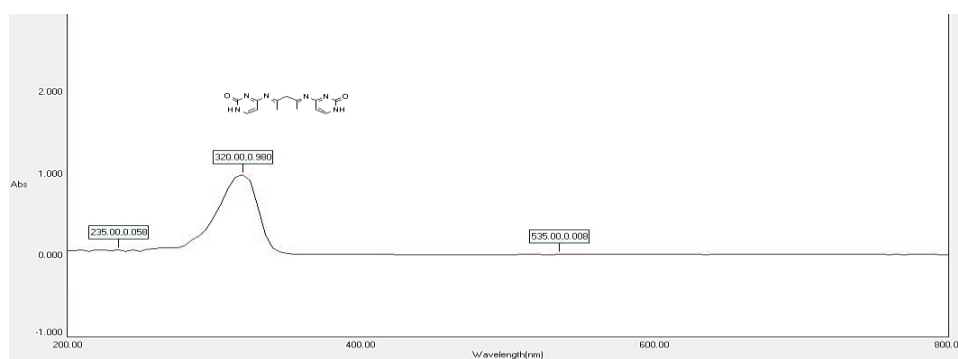
شكل 2: طيف الالكتروني للمعقد $[Cu(L_1)Cl_2]$.



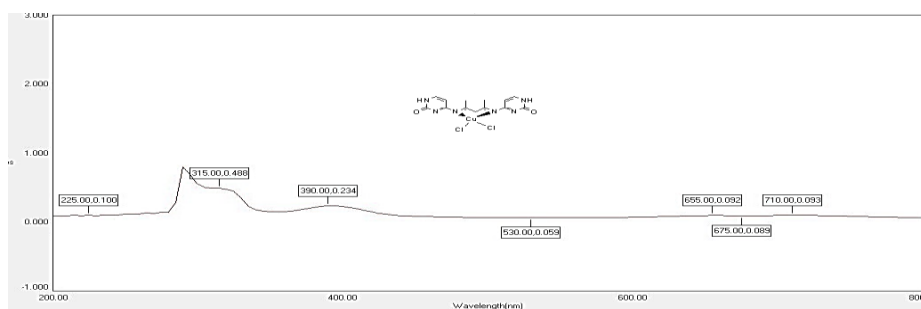
شكل 3: طيف الالكتروني لليكاند L2.



شكل 4: طيف الالكتروني للمعقد $[Cu(L_2)_1Cl_2]$.



شكل 5: طيف الالكتروني للليكاند (pdp).



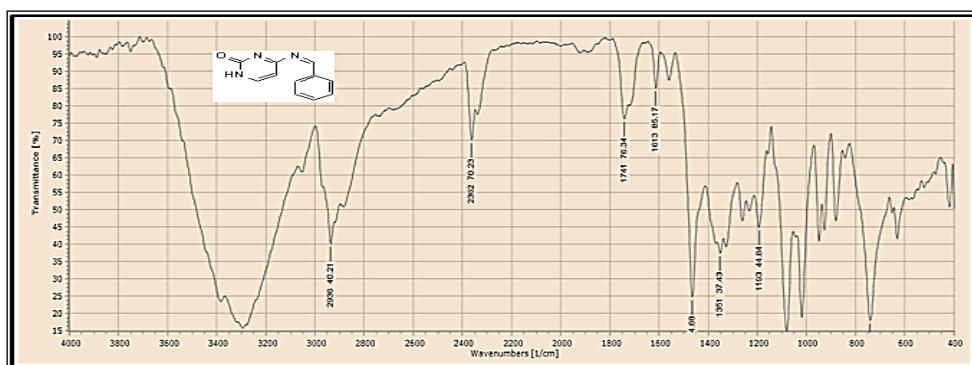
شكل 6: طيف الالكتروني للمعقد $[Cu(L_3)Cl_2]$.

3.3 اطيف الاشعة تحت الحمراء (FT_IR):

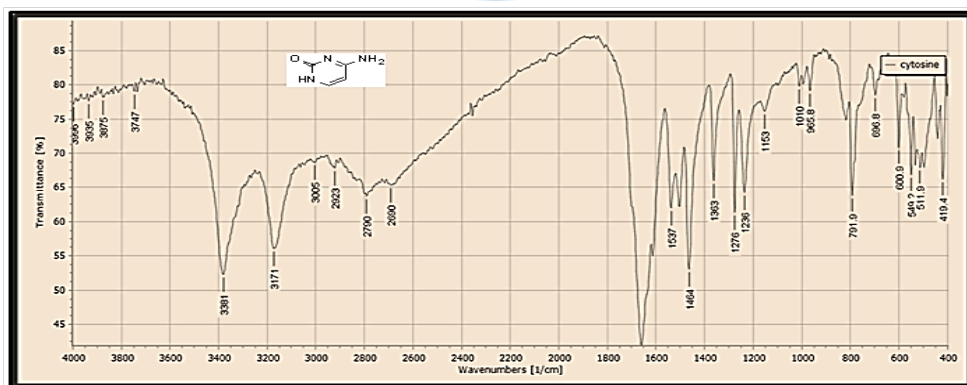
ان دراسة وتشخيص هذه الاطيف تؤدي الى معرفة تراكيب الليكاندات والمعقدات و حزم الأمتصاص للمجاميع الفعالة، وفي أثناء عملية التناسق في المعقدات ترتبط الليكاندات بالذرة المركزية والتي تكون عادة فلزاً وتنشأ أواصر تناسقية جديدة

ثابتة بينهما، وهذا يؤدي إلى تغير التركيب الإلكتروني والمستوى الطاقوي والتماثل في الليكاندات وبالتالي في الأطياف الاهتزازية ومن اهم العوامل التي تؤثر في اهتزاز المط للمعقدات والليكاندات هي طبيعة المجاميع الفعالة إذا كانت على ذرة النتروجين او الكربون [17]، وحالة المركب الفيزيائية والأواصر الهيدروجينية وكذلك التركيب والتناظر في جزيئة المعقد، ومدى قوة الاواصر التناسقية والتداخلات مع محيط الجزيئة الخارجي مثل المذيب او الأيونات والجزيئات خارج كالكرة التناسقية فتؤدي جميع هذه العوامل الى التأثير على طيف الاهتزاز الامتطاطي للمعقدات.

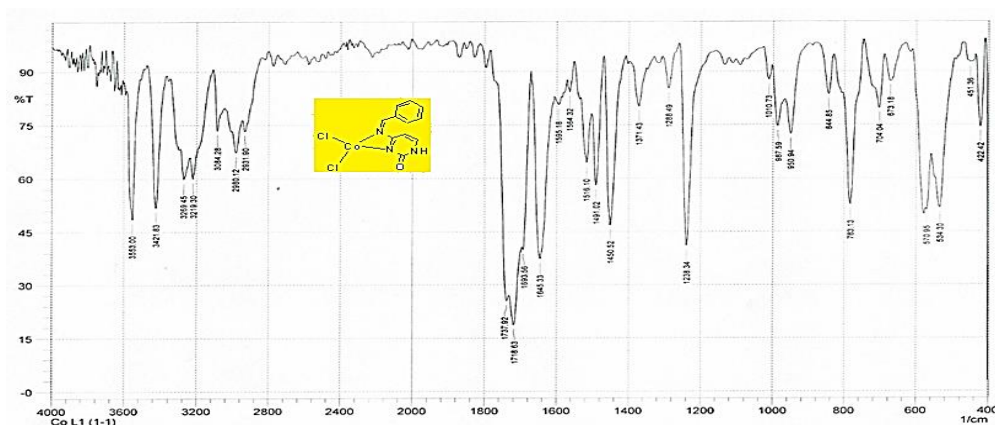
ويوضح الشكل 7 عدة حزم اساسية لليكاند (L_1) ومنها تردد الحزمة لمجموعة C=N عند (1554.89cm^{-1})، ومجموعة NH bend عند تردد (1617.06 cm^{-1})، ومجموعة C=C أروماتية عند (1570 cm^{-1})، ومجموعة C-H أليفاتية عند (2982.40 cm^{-1})، وايضاً حزمة مط C-H اروماتية عند (3050 cm^{-1})، [18] وتمت مقارنتها مع الحزم الأساسية للمركب الأساس (السايتوسين) الموضحة بالشكل 8. ظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المُحضرة من الليكاند الأول L_1 عند ترددات تتراوح بين (1615cm^{-1} – 1649) وهي ترددات انزاحت نحو قيمة أقل مما كانت عليه في تردد الأيمين في الليكاند L_1 حيث كانت ذو تردد (1613cm^{-1})، أما الليكاند الثاني L_2 فظهر تردد مط للإيمين بقيمة (1616 cm^{-1}) أما لمُعقداته المُحضرة فإنزاحت ترددات الإيمين نحو قيم تراوحت بين ($1616\text{–}1649\text{ cm}^{-1}$)، والليكاند الثالث L_3 فظهر تردد مط لمجموعة الأيمين قيمة (1608 cm^{-1}) ولمُعقداته المُحضرة فظهر في طيف الأشعة تحت-أحمر قيم ترددات للإيمين حزم تتراوح بين ($1610\text{ –} 1589\text{ cm}^{-1}$) [19] وهي انزاحت ايضاً نحو ترددات أقل، وعلى الجدول 3 وهذا يثبت أن جميع الفلزات ارتبطت بالليكاند عن طريق النتروجين في مجموعة الأيزوميثين (C=N) [2].



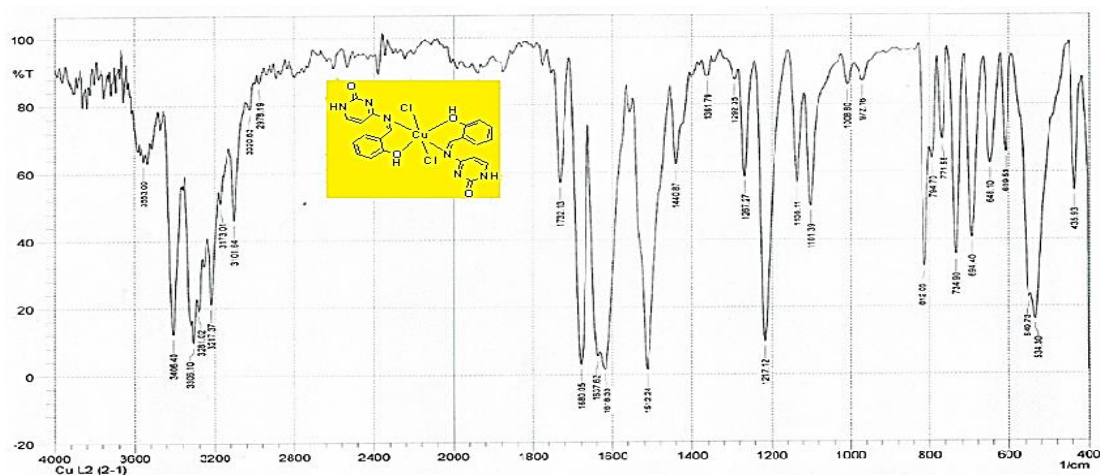
شكل 7: طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند .bap



شكل 8: طيف الأشعة تحت الحمراء للسايتوسين.



شكل 9: طيف الأشعة تحت الحمراء لمُعقد [Cu(L₁)Cl₂].



شكل 10: طيف الأشعة تحت الحمراء لمُعقد [Cu(L₂)₂Cl₂].

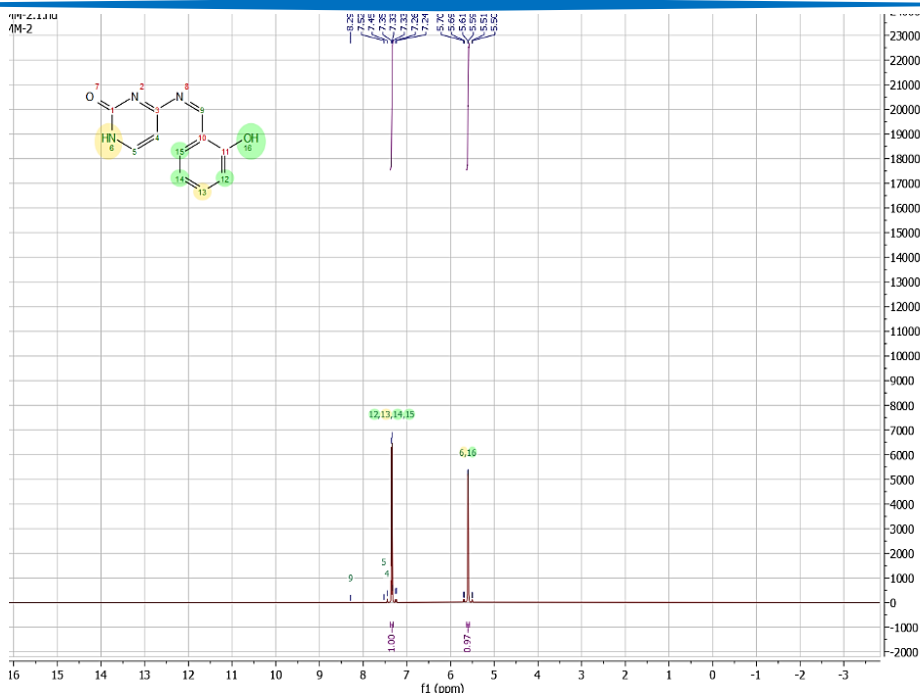
جدول 3: قيم ترددات طيف الأشعة تحت الحمراء المميزة لليكاندات والمُعقدات المحضرة.

No.	$\nu(\text{C}=\text{N})$ Iso- methine	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Arom.	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Alip	$\nu(\text{C}-\text{H})$ Arom.	$\nu(\text{C}-\text{H})$ Alip.	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
L ₁	1613	1460	-	3050	2936	1690	-
[Cu(L ₁)Cl ₂]	1635	1440	-	3024	2883	1637	437
[Cu(L ₁) ₂ Cl ₂]	1650	1440	-	3155	2879	1645	428
L ₂	1616	1453	-	3050	2821	1667	-
[Cu(L ₂)Cl ₂]	1580	1400	-	3128	2924	1675	424
[Cu(L ₂) ₂ Cl ₂]	1576	1440	-	3101	2978	1683	435
L ₃	1608	-	1652	-	2720	1715	452
[Cu(L ₃)Cl ₂]	1593	-	1650	-	2760	1690	434
[Cu(L ₃) ₂ Cl ₂]	1525	-	1660	-	2660	1698	480

3.5 أطياف الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance Spectra

إن أطياف الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لليكاندين L₁ و L₂ المحضرة موضحة في الشكلين 11 و 13، حيث أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي لبروتون الليكاند L₁ إشارة عند (3.25ppm) تعزى الى البروتون عند الموقع 4 وكذلك إشارة عند (5.56-5.67ppm) تعزى الى ثلاثة بروتونات عند المواقع (12 و 13 و 14) كما ظهرت إشارة متعددة عند (7.05-7.33ppm) تعزى الى البروتونين عند الموقع (5 و 6) وكذلك إشارة عند (7.4-7.5ppm) تعزى الى بروتونين عند الموقع (11 و 15) كما أظهر إشارة عند (10.5ppm) تعزى الى بروتون مجموعة اليمين (H-C=N) عند الموقع 9. كما بين طيف الرنين المغناطيسي ¹³C-NMR اشارات عديدة عند δ_c (172,165,157.30,143.15,129.70,128.19,119.12,92.99,88.15) موضحة بالشكل 12.

اما الليكاند L₂ فقد أظهر اشارتين عند (5.3-5.61ppm) تعزى الى البروتونات العائدة للمجموعة (O-H) و (N-H) عند الموقعين (6 و 16) كما أظهر الطيف إشارة متعددة عند (7.24, 7.35) تعود الى اربعة بروتونات عند المواقع



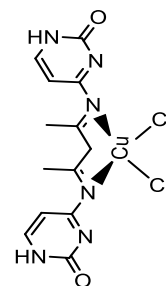
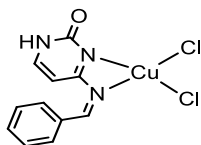
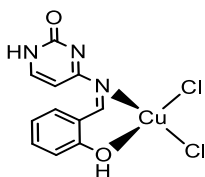
شكل 13: طيف الرنين النووي المغناطيسي لبروتون الليكاند (L₂).

4. الاستنتاجات:

أولاً- نستنتج من الدراسات الكيميائية والفيزيائية والطيفية المختلفة التي اجريت على ان المعقدات المحضرة الناتجة من تفاعل الليكاندات L₁, L₂, L₃ مع Cu(II)، ان الليكاندات المحضرة L₁, L₃ في هذا البحث تسلك سلوك ثنائي السن وتتاسق مع الايونات من خلال ذرتي نيتروجين مجموعة اليمين، اما L₂ فانه يسلك سلوك رباعي السن ونظرا لكون المعقدات المحضرة متعادلة كما اتضح من قياسات التوصيلية المولارية الكهربائية فان ايونات الكلوريد تقع داخل الكرة التناسقية حيث ترتبط مباشرة مع الايونات الفلزية، ومن قياسات الحساسية المغناطيسية والاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة فقد تبين ان معقدات النحاس ثنائي التكافؤ رباعية التناسق تتخذ شكل مربع مستوي اما المعقدات سداسية التناسق فتعطي شكل ثماني السطوح وثمانى السطوح المشوه على التوالي يمكن توضيح اشكال وبنيات المعقدات حسب الاتي:-

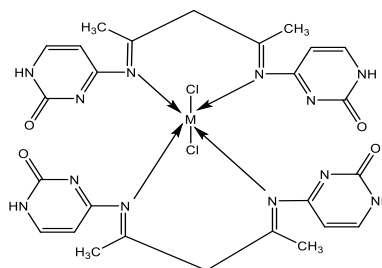
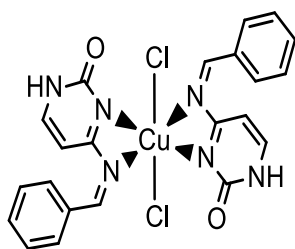
4.1 المعقدات المحضرة من اليكاند L₁, L₂, L₃ رباعية التناسق:

تكون ذات بنية مربع مستوي لمعقدات Cu(II) المحضرة، حسب ما موضح ادناه:



4.2 المعقدات المحضرة من الليكاند L_1 , L_2 , L_3 سداسية التناسق:

تكون ذات بنية ثمانية السطوح المشوهة لمعقدات Cu(II) المحضرة، حسب ما موضح ادناه:



المصادر

- [1] A. Kajal, S. Bala, S. Kamboj, N. Sharma, and V. Saini, "*Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore*", Journal of Catalysts, 2013, 1 (2013).
- [2] Y. Xu, Y. Shi, F. Lei, and L. Dai, "*A novel and green cellulose-based Schiff base-Cu (II) complex and its excellent antibacterial activity*", Carbohydr. Polym., 230(Ii), 115671, (2020).
- [3] F. S. Kamounah, S. R. Salman, and A. A. K. Mahmoud, "*Substitution and solvent effect of some substituted hydroxy schiff bases*", Spectroscopy Letters, 31(7), 1557 (1998).
- [4] J. J. M. Sivasankaran Nair , D. Arish, "*Synthesis, characterization and biological studies on some metal complexes with Schiff base ligand containing pyrazolone moiety*", Journal of Saudi Chemical Society, 20, 591 (2016).

- [5] M. K.-E.-Z. and M. M. A. Sadia Afrin Dalia, Farhana Afsan, Md. Saddam Hossain, Md. Nuruzzaman Khan, CM Zakaria, "A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application", International Journal of Chemical Studies., 6(3), 2859 (2018).
- [6] B. H. Al-Zaidi, M. M. Hasson, and A. H. Ismail, "New complexes of chelating Schiffbase: Synthesis, spectral investigation, antimicrobial, and thermal behavior studies", Journal of Applied Pharmaceutical Science, 9(4), 45 (2019).
- [7] M. Rezaeivala, "Synthesis, characterization and crystal structure determination of a new Zn(II) Schiff base complex derived from condensation of a new asymmetrical tripodal amine, 3-((4-aminobutyl) (pyridin-2-ylmethyl)amino)propan-1-ol and 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde", Journal of Saudi Chemical Society., 21, 420 (2017).
- [8] K. Kadiravansivasamy, S .Sivajiganesan, T. Periyathambi, V. Nandhakumar, S. Chidhambram and R. Manimekalai , "Synthesis and Characterization of Schiff Base CoII, NiII and CuII Complexes Derived from 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde and 2-Picolylamine", Modern Chemistry & Applications, 05(01), (2016).
- [9] R. B. Sumathi and M. B. Halli, "Metal (II) complexes derived from naphthofuran-2-carbohydrazide and diacetylmonoxime schiff base: Synthesis, spectroscopic, electrochemical, and biological investigation", Bioinorganic Chemistry and Applications, 2014, 1 (2014).
- [10] J. Saranya, S. Jone Kirubavathy, S. Chitra, A. Zarrouk, K. Kalpana, K. Lavanya, B. Ravikiran., "Tetradentate Schiff Base Complexes of Transition Metals for Antimicrobial Activity", Arabian Journal for Science and Engineering, 45(6), 4683 (2020).



- [11] S. M. Anush, B. Vishalakshi, B. Kalluraya, and N. Manju, "*Synthesis of pyrazole-based Schiff bases of Chitosan: Evaluation of antimicrobial activity*", International Journal of Biological Macromolecules., 119, 446 (2018).
- [12] G. Cerchiaro, G. A. Micke, M. F. M. Tavares, and A. M. da Costa Ferreira, "*Kinetic studies of carbohydrate oxidation catalyzed by novel isatin-Schiff base copper(II) complexes*", Journal of Molecular Catalysis, 221(1–2), 29 (2004).
- [13] T. Rosu, E. Pahontu, C. Maxim, R. Georgescu, N. Stanica, and A. Gulea, "*Some new Cu(II) complexes containing an on donor Schiff base: Synthesis, characterization and antibacterial activity*", Polyhedron, 30(1), 154 (2011).
- [14] B. Cristóvão, "*Spectral, thermal and magnetic properties of Cu(II) and Ni(II) complexes with Schiff base ligands*", Journal of the Serbian Chemical Society, 76(12), 1639 (2011).
- [15] A. A. S. Al-Hamdani, A. M. Balkhi, A. Falah, and S. A. Shaker, "*New Azo-Schiff base derived with Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes: Preparation, spectroscopic investigation, structural studies and biological activity*", Journal of the Chilean Chemical Society, 60(1), 2774 (2015).
- [16] R. A. W. Aysegul Golcu, Mehmet Tumer, Havva Demirelli, "*Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity*", Inorganica Chim. Acta 358, 358, 1785 (2005).
- [17] J. L. P. Ahmet Karahan, Sedat Karabulut, Hakan Dal, Raif Kurtaran, "*Experimental and theoretical investigation of a novel mononuclear copper(II) azido compound with tridentate (NNO) Schiff Base*", Journal of Molecular Structur., 1093, 1 (2015).



- [18] H. A. Mohammed and N. I. Taha, "*Microwave Preparation and Spectroscopic Investigation of Binuclear Schiff Base Metal Complexes Derived from 2,6-Diaminopyridine with Salicylaldehyde*", International Journal of Organic Chemistry, 07(04), 412 (2017).
- [19] B. A. Emad Yousif, Ahmed Majeed , Khulood Al-Sammarae , Nadia Salih , Jumat Salimon and A, "*Metal complexes of Schiff base: Preparation, characterization and antibacterial activity*", Arabian Journal of Chemistry, 10, 1639 (2017).