

تحضير ودراسة ومعالجة نظرية لمعقدات قواعد شف للـ ((Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) مع صوديوم [N-(سالسليدين) L-ألانين ايمينو]
Preparation, Study and Theoretical Treatment of Co(II) Ni(II) Cu(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes with Sodium [N-(salicylidine) L-alanine imino]

غازي محمد عبد * د. باسم ابراهيم مهدي**
* وزارة العلوم والتكنولوجيا – دائرة بحوث المواد – بغداد – العراق – ص ب 765
** وزارة التعليم العالي والبحث العلمي – جامعة بغداد – كلية العلوم.
Basimibrahim_2004@yahoo.com Ghazi_M74@yahoo.com

الخلاصة :

حضرت قاعدة شف (NaHL) الجديدة من مفاعلة ملح الحامض الاميني ألانين مع السالسليدهايد ، شخص الليكاند باستخدام الطرائق الطيفية المتوافرة ، (الأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV- Vis.))، وتبين ان قاعدة شف المحضرة ثلاثية السن عن طريق الذرات المانحة (ONO). و حضرت معقدات العناصر من تفاعل القاعدة (NaHL) مع أملاح العناصر المستخدمة وهي ((Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))، وقد اعتمدت في التحقق من صيغ المعقدات (تقنيات مطيافية ما تحت الحمراء، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية، تحليل العناصر باستخدام تقنية الامتصاص الذري، العزوم المغناطيسية، التوصيلية المولارية). وقد تبين من النتائج ان لمعقدات الليكاند (NaHL)نسبة مولية هي (1:2) ليكاند:فلز.
مفاتيح الكلمات :- N - (سالسليدين) L-ألانين ايمينو ، المعقدات الفلزية ، قاعدة شف.

Summary

Anew Schiff base (NaHL) has been prepared from the reaction between the salt of amino acid Alanine with Salicylaldehyde. By tridentate Schiff base of (ONO), donors were characterized by using U.V and spectrophotometer techniques.

Complexes of Co(II) Ni(II) Cu(II) and Zn(II) ion with the ligand have been prepared, these complexes were identified by infrared, electronic spectral data, elemental analysis, magnetic moments, and molar conductivity measurements. It is concluded from the elemental analysis that all the complexes have (1:2) [metal:ligand] molar ratios, octahedral, with the exception to Zn(II) complex which have (1:1)[metal:ligand] molar ratio.

Keywords:- Sodium[N-(salicylidine) L-alanine imino] , Metal complexes , Schiff base.

المقدمة :

ان لقواعد شف ومعقداتها أهمية، حيث جلبت إنتباه الباحثين والعلماء لوجودها طبيعياً في الكثير من المسارات الايضية وعمليات تكوين السموم في الفطريات؛ لذلك سجلوا الكثير من الاستخدامات الدوائية لها بوصفها مضادات للبكتريا والفطريات، فضلاً عن ذلك فان بعضاً من قواعد شف لها اهمية بايولوجية حيث تلعب دوراً كبيراً في الفعاليات الحيوية، كما في تفاعلات النقل الانزيمي لمجموعة الايمين (enzymatic transmutation reactions) من حامض اميني في تكوين ارتباط ايمينو مع الديهايد أو كيتون، ولها أيضاً فعالية ضد مرض السرطان[1].

تصنف قواعد شف ($\text{C}=\text{N}$) استناداً الى عدد المواقع المانحة فتكون أحادية السن عندما تمتلك الجزيئة ذرة نتروجين واحدة، وتكون ذات استقرار واطي نسبياً، اما قواعد شف ثنائية السن تعتمد على نوع الذرات المانحة فيما اذا كانت (N-N) او (N-O) [2]. وتم تحضير العديد من قواعد شف ثلاثية السن التي تمتلك المجاميع المانحة (NNN) او (ONO) او (NNS) او (NSO) [3] حيث تشنق هذه القواعد من ليكاندات ثنائية السن المتشابهة باضافة مجموعة اخرى مانحة مثل مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين أو الثايول. وكذلك توجد قواعد شف رباعية السن، وخماسية السن، وسداسية السن، وأنواع اخرى [4].

نظراً للتنوع الكبير للفعالية البايولوجية الذي تبديه الأحماض الامينية ومشتقاتها عن طريق وجود مجموعتي الكربوكسيل والأمين، فقد تضمن البحث تحضير قواعد شيف بوصفها مشتقات للحامض الاميني الكلايسين مع الالديهيدات الاروماتية المعوضة بمجموعة هيدروكسيل في موقع اورثو ، وقد أخذت الليكاند المحضرة أهمية كبيرة نتيجة لامتلاكها ثلاث ذرات مانحة (NON)، ثلاثية السن ذات الفعالية البيولوجية الكبيرة، كما تم تحضير معقدات جديدة من هذا المشتق (قاعدة شيف) مع أيونات ثنائية الشحنة لفلزات السلسلة الانتقالية الأولى ذات الأهمية البيولوجية [(Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)].

الجزء العملي :

المواد والاجهزة :

الأنين مجهز من شركة (Riedel-dehaen)، السالسدليهايد، كحول اثيلي مطلق، ثنائي ميثيل سلفوكسيد، ثنائي اثيل ايثر، ميثانول، وحامض الخليك، مجهزة من شركة (BDH)، خلاص الكوبلت، خلاص النيكل، خلاص النحاس، و خلاص الزنك، مجهزة من شركة (Fluka).

الاجهزة المستخدمة Instrumentation

1- جهاز قياس أطياف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء

FT-IR-8400[Forier Transform Infrared Spectrophotometer Shimadzu]-Japan

2- جهاز قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية

UV-160 [UV-Visible-Recorder Spectrophotometer Shimadzu]

3- جهاز قياس الحساسية المغناطيسية

Magnetic Susceptibility Balance of Bruke Magnet B.M.6, England

4- جهاز تحليل العناصر(الامتصاص الذري)

Atomic Absorption Shimadzu 750-Flame / Japan

5- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية

Capacitor Analyzer and Resistance Bridge Type CRB3 / England

6- جهاز كدال

Macto Kjeldahal Nitrogen Digestion and Distillation

Hyper Chem.

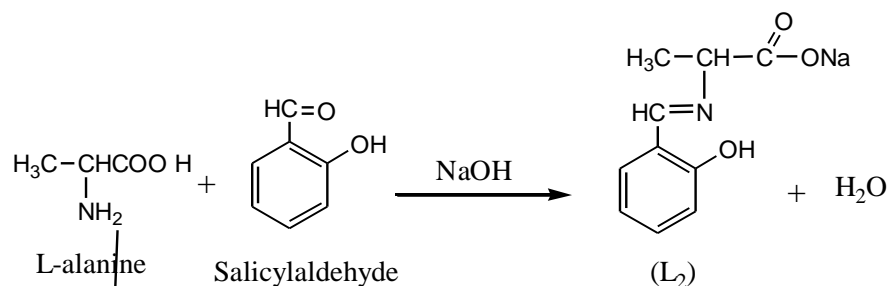
7-جهاز حاسوب مزود ببرنامح حسابي

تحضير المركبات :

تحضير الليكاند : 2- صوديوم -N-(سالسدلين)-L-الانين ايمينو]

Sodium[N-(salicylidine) L-alanine imino]

يذاب (0.89g, 10mmol) من الحامض الاميني ألانين في مزيج مكون من (0.4g, 10mmol) من هيدروكسيد الصوديوم و 30 مل من الميثانول، ويترك المحلول مع الرج المستمر الى ان يصبح متجانساً ويضاف اليه تدريجياً (1.22g, 10mmol) من سالسدليهايد المذاب في 20 مل من الايثانول وبعد دقيقتين من انتهاء الاضافة يبخر 20% من حجم المحلول الكلي، ثم نضيف 1 مل من حامض الخليك ويترك المحلول ساعتين، يرشح الراسب ويغسل بالايثانول ويجفف وتعاد بلورته بالميثانول الساخن حيث تم الحصول على راسب اصفر شاحب وبنسبة (52%) وانصهر بـ °C (255-258).



تحضير معقد الكوبلت الثنائي $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^2)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sodium[N,N'-bis((salicylidene)-L-alanine imino) Cobaltate(II)].Hydrate

أضيف محلول يحتوي على (1.24 g 5mmol) من خلات الكوبلت $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ المذابة بأقل كمية من الكحول الايثيلي الساخن، الى (2.33 g, 10 mmol) من الليكاند (NaHL) المذاب في (5 مل) من المذيب نفسه الذي يحتوي على (20 mmol) من NaOH، بعد عملية الإضافة يرج المحلول لمدة (15) ساعة ومن ثم يرشح ويغسل الناتج بالايثانول وإعادة بلورته بمزيج من الايثانول والميثانول بنسبة (50%)، حيث تم الحصول على راسب قهوائي من المعقد وبنسبة (48%) وانصهر بـ $230-233$ °C).

تحضير معقد النيكل الثنائي $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L}^2)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sodium[N,N'-bis((salicylidene)-L-alanine imino) Nickelate(II)].Hydrate

حضر المعقد بنفس الطريقة أعلاه وبنفس النسب المولية باستعمال (1.24g, 5mmol) من خلات النيكل $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و (2.33g, 10mmol) من الليكاند (NaHL) المذاب في (5 مل) من المذيب نفسه الذي يحتوي على (0.8 g, 20 mmol) من NaOH، بعد عملية الإضافة يرج المحلول لمدة (15) ساعة ومن ثم يرشح ويغسل الناتج بالايثانول وإعادة بلورته بمزيج من الايثانول والميثانول بنسبة (50%)، حيث تم الحصول على راسب اخضر فاتح من المعقد وبنسبة (72%) وأنصهر بـ 310 °C dec).

تحضير معقد النحاس الثنائي $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Sodium[N,N'-bis((salicylidene)-L-alanine imino) Copperate(II)].Trihydrate

حضر المعقد بنفس الطريقة أعلاه وبنفس النسب المولية باستعمال (0.99g, 5mmol) من خلات النيكل $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و (2.33g, 10mmol) من الليكاند (NaHL) المذاب في (5 مل) من المذيب نفسه الذي يحتوي على (0.8 g, 20 mmol) من NaOH، بعد عملية الإضافة يرج المحلول لمدة (15) ساعة ومن ثم يرشح ويغسل الناتج بالايثانول وإعادة بلورته بمزيج من الايثانول والميثانول بنسبة (50%)، حيث تم الحصول على راسب اخضر فاتح من المعقد وبنسبة (60%) وأنصهر بـ $280-284$ °C).

تحضير معقد الخارصين الثنائي $[\text{Zn}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_3]$

[N-(salicylidene)-L-alanine imino triaqua] Zinck(II)

حضر المعقد بنفس الطريقة أعلاه وبنفس النسب المولية باستعمال (1.09g, 5mmol) من خلات النيكل $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و (2.33g, 10mmol) من الليكاند (NaHL) المذاب في (5 مل) من المذيب نفسه الذي يحتوي على (0.8 g, 20 mmol) من NaOH، بعد عملية الإضافة يرج المحلول لمدة (15) ساعة ومن ثم يرشح ويغسل الناتج بالايثانول وإعادة بلورته بمزيج من الايثانول والميثانول بنسبة (50%)، حيث تم الحصول على راسب اصفر شاحب من المعقد وبنسبة (67%) وانصهر بـ 340 dec).

النتائج والمناقشة :-

تم تحديد نسبة الفلز في المعقد عن طريق التحليل الكمي للعناصر باستخدام تقنية الامتصاص الذري (Atomic absorption)، وكانت النتائج المستحصلة عملياً متوافقة مع تلك القيم النظرية المحسوبة. كما تم قياس محتوى النتروجين بطريقة كلدال (Kjeldahal method) [5] والتي تستند في مرحلتها النهائية على التسحيح غير المباشر لمحلول الامونيا الناتج من المادة النتروجينية الأصلية، وباستخدام جهاز Mactokjeldahal nitrogen digestion and distillation ويوضح الجدول رقم (1) النسب المئوية للفلز المركزي وكمية النتروجين العملية والنظرية والنسب المئوية للماء الشبكي لليكاندات والمعقدات المحضرة، وكانت هذه النتائج متوافقة مع القيم النظرية. وتم تعيين نسبة وعدد جزيئات الماء للمركبات المحضرة باستخدام طريقة التطاير (Volatilization Method).

في هذا البحث تم قياس التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة عند تركيز 10^{-3} M في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) وفي درجة حرارة المختبر، وذلك لغرض تحديد الصفة الالكترونية لها كونها أيونية أو متعادلة [6] وقد تبين من قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية ان قسماً من هذه المعقدات غير موصلة أو ضعيفة التوصيلية في المحلول كما في المعقد (C_4) والقسم الاخر من المعقدات تسلك سلوك المركبات غير المتعادلة فهي الكرونية وموصلة بنسبة 1:2 وكما في المعقدات $(\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3)$.

تم ايجاد الصيغة التركيبية للمعقدات باستخدام طريقة النسب المولية (Molar ratio method) [7] التي تبين أن النسبة المولية هي (1:2) ليكاند:فلز للمعقدات $[C_1, C_2, C_3]$ ، ونسبة (1:1) للمعقد $[C_4]$.

الاطياف الالكترونية:-

في دراستنا هذه أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية جدول رقم (2) ، لليكاند (NaHL) المذاب في الايثانول المطلق إلى وضوح حزمة الانتقال الإلكتروني ($\pi-\pi^*$) لمجموعة البنزينويد [8] عند المدى (238)nm، فضلاً عن ظهور حزم امتصاص قوية لليكاند تعود الى الصورة التوتومرية فينول إيمين عند المدى (336)nm، وكذلك ظهور حزم امتصاص ضعيفة لليكاند تعود الى الصورة التوتومرية كيتو أمين عند المدى (362)nm، وهذا يدل على ان صورة الفينول إيمين أكثر وجوداً من صورة الكيتو أمين [9].

اطياف امتصاص المعقدات :-

1- معقد ايون الكوبلت الثنائي

أظهر المعقد قمتي امتصاص عند (511 , 714)nm تعود الى الانتقالات الالكترونية بالفلز نفسه (d-d) العائد الى الانتقال ${}^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4T_{1g(P)}(V_3)$, ${}^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4A_{2g(F)}(V_2)$ حسب مخطط (Tanabe Sugano)، بينما القمم عند (245 , 328 , 378)nm تعود الى الانتقال الإلكتروني لليكاند، وإن القيم أعلاه جاءت متفقة مع ما ورد في الأدبيات [10] أن تناسق أيون الكوبلت في المعقدات المحضرة يكون بترتيب ثماني السطوح عالي البرم، وهذا ما يتفق مع الحساسية المغناطيسية التي تم قياسها للمعقد أعلاه والبالغة (4.83) B.M.

2- معقد ايون النيكل الثنائي

أظهر قمتي امتصاص عند (487 , 728)nm تعود الى الانتقالات الالكترونية بالفلز نفسه (d-d) العائدة الى الانتقال ${}^4A_{2g(F)} \rightarrow {}^3T_{1g(P)}(V_3)$, ${}^4A_{2g(F)} \rightarrow {}^3T_{1g(F)}(V_2)$

والقمم عند (234 , 331 , 363)nm تعود الى الانتقالات الالكترونية لليكاند، جاءت هذه القيم متفقة مع ما ورد في الأدبيات [10] بأن تناسق ايون النيكل في المعقد المحضر يكون بترتيب ثماني السطوح عالي البرم، وهذا ما يتفق أيضاً مع الحساسية المغناطيسية المقاسة لهذه المعقدات (3.07) B.M.

3- معقد ايون النحاس الثنائي

أظهر قمة امتصاص عند (678)nm تعود للانتقال الإلكتروني (d-d) المتضمن الانتقالات ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ حيث تتفق هذه النتائج المستحصلة مع معقدات النحاس (II) سداسية التناسق ذات الشكل الثماني السطوح [10]، وقمم عند (242 , 334 , 365)nm تعود الى الانتقالات الالكترونية لليكاند [9].

4- معقد ايون الخارصين الثنائي

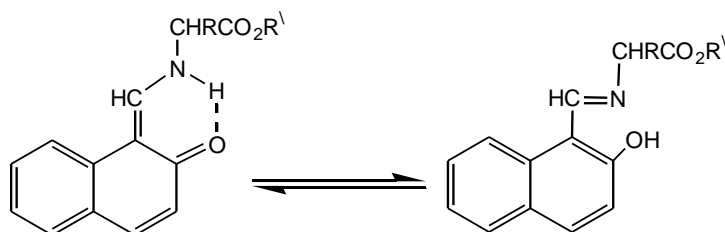
وجود القمم عند (223 , 258, 360)nm تعود الى الانتقالات الالكترونية لليكاند [9].

اطياف الأشعة تحت الحمراء I.R :-

إن طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (NaHL)، قد أظهر حزمة متوسطة وعريضة كانت محصورة ما بين $3386-3085\text{cm}^{-1}$ ، ناتجة من التردد الامتطاطي (Stretching vibration) للاصرتين $\nu(\text{N-H})$ و $\nu(\text{O-H})$ ، وتشير المصادر [11] إلى أن تداخل حزم الامتصاص العائدة لمجموعتي (OH) و (NH) يعطي امتصاصاً عريضاً ضمن المدى $3600-3000\text{cm}^{-1}$. وتعود أيضاً الى الاهتزاز الامتطاطي لجزيئات الماء الشبكي (Lattice water) (امتدادات مجموعة الهيدروكسيل مضادة التماثل والمتماثلة). قد يصنف الماء في الاملاح اللاعضوية بشكل ماء شبكي او ماء متناسق، ولكنه لا يوجد تحديد واضح يفصل بينهما، ويشير مصطلح ماء شبكي الى ارتباط جزيئات الماء في الشبكة البلورية بواسطة اواصر هيدروجينية ضعيفة مع الايون السالب أو اواصر ضعيفة مع الفلز او عن طريق كلا النوعين من الاواصر. ويشير مصطلح ماء متناسق الى كون جزيئات الماء مرتبطة مع الفلز عن طريق اواصر تساهمية جزيئياً، ومع إن مسافات وزوايا الاصرة الناتجة من دراسات الأشعة السينية وحيود النيوترون تهيء معلومات مباشرة عن التناسق الهندسي لجزيئة الماء في الشبكة البلورية، لكن دراسات الاطياف التذبذبية مفيدة أيضاً لهذا الغرض [12].

لقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-I.R) جدول رقم (3)، لليكاند (NaHL) المحضر حزمة امتصاص قوية ضمن المدى (1650-1643) cm^{-1} تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة الكربونيل (C=O) حيث جاء في الدراسة التي قام بها (Heinert) أن المنطقة ما بين (1700-1400) cm^{-1} يتوقع فيها ظهور الحزم المتسببة عن التردد الامتطاطي الناتج من دمج اهتزازات مجموعتي الـ (C=N) و (C=O)، وان الإزاحة الحمراء لمجموعة الكربونيل عن موقعها عند التردد (1730-1700) cm^{-1} الى المواقع (1680-1600) cm^{-1} في هذه

المركبات يعزى الى وجود الاواصر الهيدروجينية الضمنية [13]، مما يؤكد أن قاعدة شيف المحضرة (NaHL) في الحالة الصلبة تكون بصيغ توتومرية تتحول من كيتو أمين الى فينول إيمين وهذه الحالة تعطي دليلاً على نقاوة المركبات المحضرة [14].



الصيغ التوتومرية لليكاندات في الحالة الصلبة

وكذلك اظهر طيف الليكاند (L_1) حزمة امتصاص عند (1510 cm^{-1}) تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة ($C=C$) [15] الاروماتية. ومن ملاحظة طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند (NaHL)، (C_3, C_2, C_1) تظهر حزمة متوسطة وعريضة محصورة بين ($3456-3255\text{ cm}^{-1}$) ناتجة من التردد الامتطاطي لجزيئات الماء الشبكي [16]، اما في حالة المعقد (C_4) فتعود الحزمة أعلاه إلى ماء التناسق. و يدعم ذلك هو ظهور حزمتين في طيف المعقد (C_4)، الأولى عند التردد (856 cm^{-1}) وتعود إلى اهتزاز الأصرة ($M-OH_2$) اهتزاز من نوع (Rocking). أما الحزمة الثانية فعند التردد (700 cm^{-1}) تعود إلى اهتزاز الأصرة ($M-OH_2$) من نوع (Wagging) [17]. وكذلك اظهرت أطيف المعقدات حزمًا قوية عند ($1627-1600$) تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة الأزوميثين ($C=N$) [18]، والذي يدعم ذلك مشاركة ذرة النتروجين لمجموعة ($C=N$) عن طريق ظهور حزم عائدة لارتباط ($M-N$) [19]، والتي ظهرت بحدود ($524-440\text{ cm}^{-1}$)، وكذلك تم التاكيد من مشاركة ذرة الاوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل (OH) بظهور حزم تابعة لارتباط ($M-O$) [20]، عند التردد ($400-370\text{ cm}^{-1}$) في المعقدات.

التركيب المقترحة والمعالجة النظرية للمركبات المحضرة

استناداً الى الدراسات التحليلية والطيفية والخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تم إجراءها على المركبات المحضرة في بحثنا هذا والمتضمنة (قياس الامتصاص الذري، وتقدير محتوى النتروجين، وتحديد نسبة (ليكاند: فلز)، والقياسات الطيفية والمتضمنة أطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية- المرئية، والقياسات المغناطيسية) تم الاعتماد على النتائج العملية المشار إليها في أعلاه في المعالجات النظرية التي تم حسابها باستخدام برنامج (Hyper chem.) على جهاز الحاسوب، ومن جملة النتائج العملية والنظرية أمكن استنتاج التراكيب المقترحة للمركبات المحضرة وكما يأتي:

أولاً: الليكاندات.

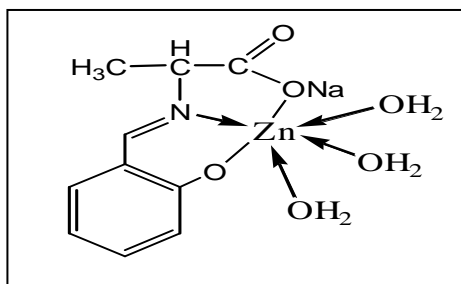
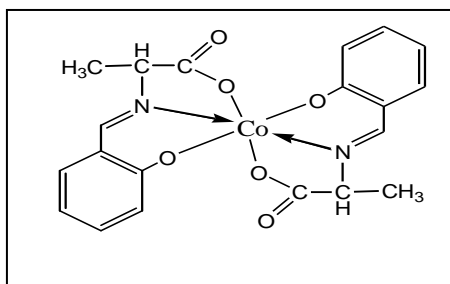
من النتائج العملية والنظرية تم الاستنتاج ان الليكاندات المحضرة (NaHL):- تسلك جميعها كليكاندات كيليتية ثلاثية السن (O, N, O^- -Tridentate Ligand)، عن طريق الذرات المانحة (ONO)، وتمتلك هذه الليكاندات شحنتين سالبتين الاولى ناتجة من فقدان الجزيئة لبروتون مجموعة الهيدروكسيل التي تمثل موقع اورثو بالنسبة الى مجموعة الازوميثين والآخرى من فقدان الجزيئة لايون الصوديوم المرتبط بمجموعة كاربوكسيل للحامض الاميني. وتتناسق جميع الليكاندات المحضرة مع الايونات الفلزية عن طريق ذرة (N) مجموعة ($C=N$) وذرة (O) مجموعة (OH)، وذرة (O) لمجموعة (COOH)؛ وعليه فان الليكاندات جميعها تعمل بشكل ثلاثي السن. وهذا الاستنتاج العملي الاخير جاء مطابقاً للدراسة النظرية التي اجريت باستخدام برنامج (Hyper chem) على جهاز الحاسوب حيث تم حساب الشكل الهندسي التوازني الامثل لليكاندات باحدى طرائق ميكانيك الكم وهي طريقة (Geometry optimization) التي تعطي الشكل الهندسي الفراغي للمنظومة الكيميائية ولكرات حسابية متعددة لحين الوصول الى الشكل الهندسي التوازني الصحيح. وباستخدام الحسابات التقريبية شبه التجريبية (Semi-empirical methods) ودالة (PM3) (Parameterization method versions) وقد امكن حساب حرارة التكوين (ΔH_f) (Enthalpy of formation) والتمائل الصحيح (Point group) وعزم ثنائي القطب (Dipole moment).

ثانياً: المعقدات.

في ضوء ما ورد من النتائج العملية والنظرية للمعقدات المحضرة والتي ورد ذكرها في أعلاه، يمكن الاستنتاج ان التراكيب المقترحة للمعقدات المحضرة جميعها ذات شكل ثماني السطوح (Octahedral) وتكون على نوعين:

أ- المعقدات الثمانية السطوح من نوع $\text{Na}_2[\text{M}(\text{L})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ يحل الليكاند محل كل الجزئيات المرتبطة مع الايون الفلزي وبذلك يشغل الليكاندين ستة مواقع تناسقية حول الايون الفلزي الثنائي الشحنة الموجبة لتعطي معقداً سداسي التناسق. وبذلك يمكن أن نتوقع الصيغة التركيبية للمعقدات (C_3 , C_2 , C_1) حيث تتكون حلقتان مستقرتان خماسية وسداسية.

ب- المعقدات الثمانية السطوح من نوع $[\text{M}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3]$ في هذا النوع من المعقدات يحل ليكاند واحد ثلاثي السن مع ثلاث جزئيات ماء محل كل الجزئيات المرتبطة مع الايون الفلزي ثنائي الشحنة الموجبة لتعطي معقداً سداسي التناسق متعادل الشحنة وهذه الصيغة التركيبية المقترحة تتفق مع المعقد (C_4).



معقد الكوبلت الثنائي $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

معقد الخارصين الثنائي $[\text{Zn}(\text{L})_1(\text{H}_2\text{O})_3]$

واستناداً الى النتائج العملية التحليلية للمعقدات المحضرة تم اجراء الدراسة النظرية وباستخدام برنامج (Hyper Chem) فيعد حساب الشكل الهندسي الامثل للمعقدات المحضرة وباستخدام الحسابات التقريبية شبه التجريبية تم حساب حرارة التكوين (ΔH_f)، والتماثل وعزم ثنائي القطب للمعقدات، كما تم حساب حرارة التفاعل (ΔH_r) (Enthalpy of reaction)، من المعادلة التالية:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f \text{ Complex} - (\Delta H_f \text{ Ion} - \Delta H_f \text{ Ligand})$$

والجدول رقم (4) يوضح قيم حرارة التفاعل وحرارة التكوين وبعض الخصائص الاخرى للمعقدات، وتم تحديد اطوال الاواصر بين الفلز المركزي والمجاميع المتناسقة والجدول رقم (5) يوضح اطوال الاواصر للمعقدات ثمانية السطوح من نوع $\text{Na}_2[\text{M}(\text{L})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

References

- 1- Osowole, A.A. Kolawole, G.A. and Fagade, O.E. "Synthesis, characterization and biological studies on unsymmetrical Schiff-base complexes of nickel(II), copper(II) and zinc(II) and adducts with 2,2'-dipyridine and 1,10-phenanthroline". Journal of Coordination Chemistry. 2008. 61(7):1046–1055.
- 2- Chohan, Z.H. and Kausar, S. "Synthesis, characterization and biological properties of tridentate NNO, NNS and NNN donor thiazole-derived furanyl, thiophenyl and pyrrolyl Schiff bases and their Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) metal chelates". Metal-Based Drugs. 2000. 7(1) 17–22.
- 3- Temel, H. and Hosgoren, H. "New Cu(II), Mn(III), Ni(II) and Zn(II) complexes with chiral quadridentate Schiff base". Transition Metal Chemistry. 2002. 27. 609-612.
- 4- Agarwal R.K. Prasad, S. and Gahlot, N. "Synthesis, spectral and thermal properties of some penta-coordinated complexes of oxovanadium(IV) derived from thiosemicarbazones of 4-aminoantipyrine". Turkish Journal of Chemistry. 2004. 28(6):691–702.
- 5- Chan, M.H.E. Crouse, K.A. Tahir, M.I.M. Rosli, Umar-Tsafe, R.N. and Cowley, A.R. "Synthesis and characterization of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes of benzyl N-[1-(thiophen- 2-yl)ethylidene] hydrazine carbodithioate and benzyl N-[1-(thiophen-3-yl)ethylidene] hydrazine carbodithioate and the X-ray crystal structure of

- bisbenzyl N-[1-(thiophen-2-yl)ethylidene] hydrazine carbodithioatenickel(II)". Polyhedron. 2008. 27(4): 1141–1149.
- 6- Chohan, Z.H. H. Pervez, H. Khan, K.M. Rauf, A. Maharvi, G.M. and Supuran, C.T. "Antifungal cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of furanyl-thiophenyl-, pyrrolyl-, salicylyl- and pyridyl-derived cephalaxins". J. of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. 2004. 19(1): 85–90.
 - 7- Suresh M.S. and Prakash, V. "Preparation, characterization and microbiological studies of Cr⁺³, Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺² and Cd⁺² chelates of Schiff base derived from vanillin and anthranilic acid". Int. J. Phys. Sci. (In Press).
 - 8- Sonmez, M. and Sekerci, M. "Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) Schiff base Complexes from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-on with Salicylaldehyde". Polish.J.chem. 2002. 76:907-914.
 - 9- Heinert, D. and Martell, A.E. " Racemic Titanium (IV) Complexes of Salicyliden amino acids," J. Am. Chem. Soc., 1962. 84: 3257.
 - 10- Sutton, D., "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes", First Edition, McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., New York. 1968.
 - 11- Osowole, A.A. Kolawole, G.A. Kempe, R. and Fagade, O.E. "Spectroscopic, magnetic and biological studies on some metal(II) complexes of 3-(4,6-Dimethyl-2-Pyrimidinylamino)-1-Phenyl-2-Butenone and their adducts with 2,2-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline". Synth. and Reac. in Inorg. Metal-Org. and Nano-Metal Chemi. 2009. 39(3):165–174.
 - 12- Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Comp" Fourth Edition John Wiley and Sons, New York. 1996.
 - 13- Heinert, D. and Martell, A.E. "Model studies of pyridoxal Schiff's bases. Coplanarity and intramolecular hydrogen bonding". J. Am. Chem. Soc., 1977. 20(1):176-178.
 - 14- Salman, S.R. Lindon, J.C. and Farrant, R.D. "Tautomerism in 2-hydroxy-1-naphthaldehyde Schiff bases in solution and the solid state investigated using ¹³C NMR spectroscopy". Mag. Res. Chem., 1993. 31(11): 991-884.
 - 15- Silverstein, R.M. Bassler, G.C. and Morrill, T.C. "Spectroscopic identification of Organic Compounds". 4th edn; New York; Wiley. 1981.
 - 16- Lucchesi, P.J. and Glasson, W.A. " Infrared Investigation of Bound Hydrates" J. Am. Chem. Soc., 1956. 78, 134748.
 - 17- Shukla, P.R. Singh, V.K. Jaiswal, A.M. and Narain, J. "Metal Complexes of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), with N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-L-amino acids". J. Indian. Chem. Soc., 1983. 60: 321-327.
 - 18- Tumer M. Koksall H. Sener MK. Serin S. "Antimicrobial activity studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate Schiff base ligands". Transition Metal Chemistry. 1999. 24(4):414–420.
 - 19- Singh B. Mishra H. "Complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) cadmium(II) and dioxouranium(VI) with thiophene-2-aldehyde thiosemicarbazones". J. Indian Chemical Society. 1986. 63:692–694.
 - 20- Chakravarty, A.R. Nreddy, A.P. Santra, B.K. and Thomas, A.M. "Copper Complexes as chemical nucleases". J. Indian. Chem. Sci., 2002. 114(4) :391-401.

جدول رقم (1): الخصائص الفيزيائية لليكاند والمعدت المحضرة.

الرمز	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي (gm/mol)	% الفلز الانتقالي		% النتروجين		% الماء الشبكي
			نظري	عملي	نظري	عملي	
(NaHL)	C ₁₀ H ₁₀ O ₃ NNa-H ₂ O	233.01	-	-	6.0	5.49	7.7
C ₁	C ₂₀ H ₁₈ O ₆ N ₂ CoNa ₂ -H ₂ O	505.03	11.66	10.76	2.77	2.36	3.5
C ₂	C ₂₀ H ₁₈ O ₆ N ₂ NiNa ₂ -H ₂ O	504.81	11.63	10.93	2.77	2.11	3.5
C ₃	C ₂₀ H ₁₈ O ₆ N ₂ CuNa ₂ -3H ₂ O	545.64	11.64	10.82	2.56	1.89	9.8
C ₄	C ₁₀ H ₁₅ O ₆ NZn	310.41	21.05	20.41	4.51	3.81	-

جدول رقم (2): الاطياف الالكترونية والقياسات المغناطيسية لمعدت الليكاند (L) عند (298K)

رمز المعدد	λ_{max} (nm)	ν (cm ⁻¹)	نوع الانتقال	العزم المغناطيسي (B.M)	الشكل الهندسي المقترح
C ₁	245	40816.3	Ligand } ${}^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4T_{1g(P)}$ (ν_3) ${}^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4A_{2g(F)}$ (ν_2)	4.83	O.h
	328	30487.8			
	378	26455			
	511	19569.4			
	714	14005.6			
C ₂	234	42735	Ligand } ${}^3A_{2g(F)} \rightarrow {}^3T_{1g(P)}$ (ν_3) ${}^3A_{2g(F)} \rightarrow {}^3T_{1g(F)}$ (ν_2)	3.07	O.h
	331	30211.4			
	363	27548.2			
	487	20533.8			
	728	13736.2			
C ₃	242	41323.3	Ligand } ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	2.24	O.h
	334	29940.1			
	365	27397.2			
	678	14749.2			
C ₄	223	44843	Ligand	0	O.h
	258	38759.6			
	360	27777.7			

جدول رقم (3) مواقع الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الاول (L) ومعقداته.

symp.	ν O-H	ν C=O	ν C=N	ν C=C	ν C-O phe.	ν COO ⁻ sym.	ν M- OH ₂ roc.	ν M-OH ₂ wag.	ν M-N	ν M-O
(NaHL)	3386	1640	-	1540	1510	1410	-	-	-	-
C ₁	3445	1650	1627	1535	-	1400	-	-	524	400
C ₂	3400	1643	1600	1550	-	1398	-	-	440	370
C ₃	3433	1643	1597	-	-	1396	-	-	490	385
C ₄	3456	-	1620	-	-	1396	856	700	-	393

جدول رقم (4): بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة باستخدام دالة (PM3) شبة التقريبية

Complexes	Semi-empirical (PM3)			
	ΔH_f kcal/mol	Point group	Dipole moment (Debye)	ΔH_r kcal/mol
C ₁	-556.61	C ₁	5.445	-536.209
C ₂	-517.091	C ₁	0.389	-80.709
C ₃	-313.25	C ₁	1.232	+52.741
C ₄	-198.197	C ₁	3.667	+334.924

جدول رقم (5): اطوال الاواصر بين الفلز المركزي والذرات المانحة للمعقدات ثمانية السطوح من نوع Na₂[M(L)₂].xH₂O

Complexes	Bond Length (A°)							
	C=N ₍₁₎	M-N ₍₁₎	M-O ₍₁₎	M- Ocar ₍₁₎	C=N ₍₂₎	M-N ₍₂₎	M-O ₍₂₎	M- Ocar ₍₂₎
C ₁	1.4358	1.8788	1.9267	1.9029	1.3727	1.8923	1.9037	1.9121
C ₂	1.3637	1.8753	1.8467	1.8597	1.3638	1.8753	1.8466	1.8597
C ₃	1.3772	1.8847	1.8969	1.8875	1.3815	1.8877	1.9342	1.9200