

تحضير وتشخيص عدد من معقدات العناصر الانتقالية
الحاوية على ليكاندات جديدة من مشتقات الثايويوريا ومعقدات
الإضافة مع عدد من القواعد النايتروجينية أحادية وثنائية السن

لمى احمد مبارك

قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة الموصل

تاريخ الاستلام تاريخ القبول
2006/2/28 2006/5/10

ABSTRACT

A new complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) are synthesized with new bidentate ligand 1-(6-nitro-2-pyridyl)-3-ethylenethiourea (npe) and in some cases mixed with (2,2' biperidyl) (L_1) and (4-methylperidyl) (L_2) as bi and monodentate ligands. These complexes have been characterized by means of micro analysis (N&M), molar conductance measurements, magnetic measurements I.R, and electronic spectral studies.

الخلاصة

حضرت معقدات لايونات العناصر الانتقالية Zn(II), Cu(II) , Ni(II), Co(II) مع ليكاند جديد من النوع 1-(6-nitro-2-pyridyl)-3-ethylenethiourea (npe) وتمزج احيانا مع ليكاندات احادية السن وثنائية السن من النوع 2,2'biperidyl (L_1) والنوع 4-methylperidyl (L_2) على التوالي.

وشخصت هذه المعقدات الناتجة بواسطة التحليل الذري للفلز وكذلك كمية النتروجين فقط ومطياف الاشعة تحت الحمراء والاطياف الالكترونية والقياسات المغناطيسية، فضلاً عن قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية، وقد اقترحت الصيغ الاتية للمعقدات $[M(npe)_2(L_2)_2]Cl_2$, $[M(npe)_2L_1]Cl_2$, $[M(npe)_2Cl_2]$ ويتوقع ان يتناسق الليكاند (npe) في المعقدات عن طريق النتروجين والكبريت.

لقد اهتم العلماء بدراسة ليكنادات الثايويوريا والثايوامايد وذلك لأهميتها الطبية والصيدلانية⁽¹⁻⁴⁾، فهي تستخدم بوصفها مواداً حافظة ومستحضرات لمعالجة مرض السيل ومضادات لعدوى البكتيريا، ويزيد وجود الأيونات الفلزية مثل Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) من فعاليتها بوصفها مضادات لحمى الأنفلونزا فضلاً عن استخدامها علاجاً مسكناً للآلام القرحة ومثبطاً لنمو الخلايا السرطانية في الجلد ودواءً طارداً لديدان الأمعاء، كما ان لعدد من مشتقات الثايويوريا خواصاً مخدرة فضلاً عن أهميتها المختلفة من الناحيتين الزراعية والصناعية⁽⁵⁻⁷⁾.

شاندرام وساعده حضروا معقدات للعناصر Cu(II) و Ni(II), Co(II), Mn(II) باستخدام ليكند رباعي السن محتوي على الاسيتامايد، وقد شخصت هذه المعقدات بالطرق المختلفة واطهرت بانها تحمل الصيغة $[M(L)X_2]$ و $[M(L)]X_2$ حيث $L = 1,3,9,11\text{-tetraazo-}4,8,12,16\text{-tetraoxo-}2,6,10,14\text{-tetrathiocyclohexadecane}$ ⁽⁸⁾

وبناء على ذلك فقد قمنا في هذا البحث بتحضير عدد من معقدات هذه المواد مع العناصر الانتقالية ودراستها مستخدمين الليكند الموضح في الشكل (1).

الجزء العملي:

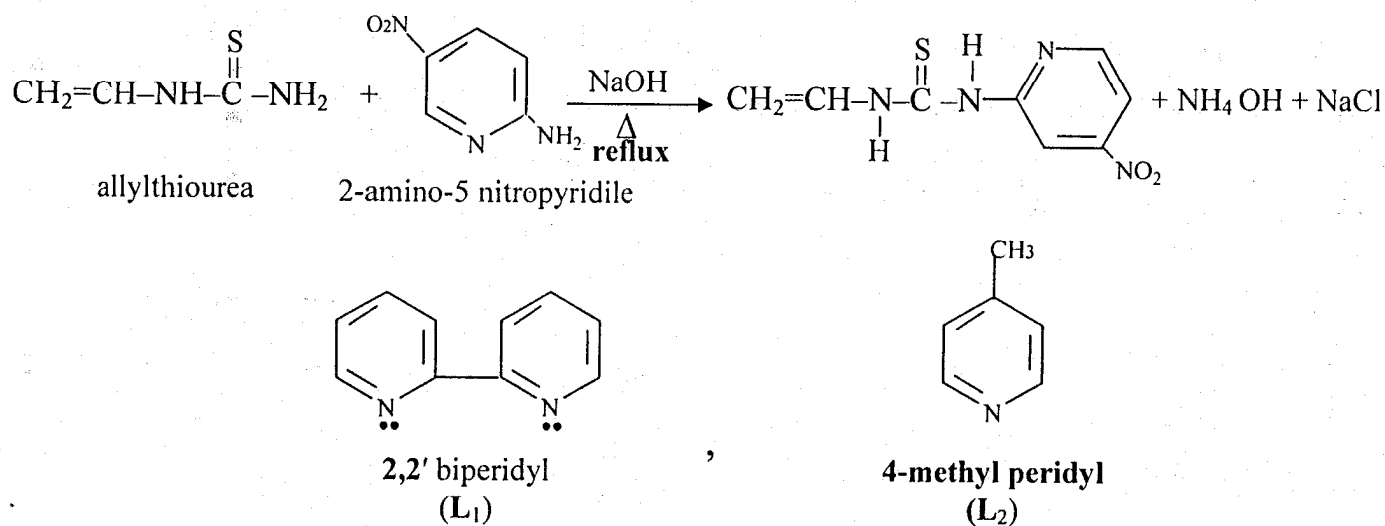
المواد المستخدمة مجهزة من شركة (BDH, Aldrich or Fluka)، حلت العناصر الفلزية باستخدام تقنية الامتصاص الذري (Atomic Absorption) بجهاز (Pye Unicam SP9 atomic absorption spectrophotometer, PHILPS)، وقدر النروجين باستخدام طريقة كلدال، اما قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) فقد تم بجهاز (Bruker, Tensor 27) بمدى $(400-4000\text{ cm}^{-1})$ مستخدمين قرص KBr و احياناً CsI، وتمت قياسات العزم المغناطيسي بطريقة فراداي بجهاز (Bruker BM6)، وقيس الطيف الالكتروني بجهاز (Shimadzu U.V-Vis) موديل 160 Koyoto (Japan) بمدى $(200-1100\text{nm})$ وباستخدام الـ (DMF) مذيباً، أما قياسات التوصيلية المولارية فقد تمت بتركيز (10^{-3}M) باستخدام (DMF) عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام جهاز (digital conductivity meter), model 4070 (Jenway).

تحضير الليكاند

حضر الليكاند على وفق الطريقة الآتية⁽⁹⁾:

تم مزج (3.58g, 0.03 mol) من 2-امينو-5-نايتروبريديين مع (5.81g, 0.05 mol) من اليل ثايويوريا وبنسبة مولية (1.6:1) واضيف اليه محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (7.14%) ورُج المزيج بقوة، ثم سخن التفاعل بدرجة (110-120°C) تسخيناً تصعيدياً مدة اربع ساعات وبرد بعد ذلك عند درجة (65°C) وحمض التفاعل عند هذه الدرجة الحرارية بإضافة حامض الهيدروكلوريك المركز قطرة قطرة الى حين تغير لون ورقة عباد الشمس الازرق الى الاحمر. برد المحلول في حمام ثلجي حتى ظهر راسب مستقر، ورشح بقمع (بخنر) وكانت نسبة التحضير 86% Yield.

الشكل (1) : تحضير وتركيب الليكاند (npe) و (L₁) و (L₂)



تحضير المعقدات

1- تحضير المعقدات [M(npe)₂X₂]

[Cl = X ; Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)=M]

حضر معقد الكوبلت من مزج (0.24 g, 1.0 mmol) من الليكاند (npe) المذاب في (15 cm³ EtOH) مع (0.12g, 0.5 mmol) من ملح CoCl₂.6H₂O المذاب (15 cm³ EtOH)، وبعد إجراء تصعيد حراري مدة (6 ساعات) تكون راسب، رشح وغسل باستخدام الايثانول الساخن، وبطريقة مشابهة حضرت معقدات Zn(II), Cu(II), Ni(II) باستخدام (0.119 g, 0.5 mmol) من NiCl₂.2H₂O و (0.092 g, 0.54 mmol) من CuCl₂.2H₂O و (0.068 g, 0.49 mmol) من ZnCl₂.2H₂O، ويتضح عدد من الصفات الفيزيائية لهذه المعقدات في الجدول (1).

حضرت معقد الكوبلت من تفاعل (0.13 g, 1.0 mmol) من المعقد $[Co(npe)_2X_2]$ مذاباً في (15 cm³ EtOH) مع (0.039g, 1.0 mmol) من الليكاند L₁ المذاب في (15 cm³ EtOH)، واجري التصعيد الحراري له مدة (6 ساعات)، اذ تكون الراسب، رُشَّح وغسل بالايثانول الساخن، وبطريقة مشابهة حضرت معقدات Zn(II), Cu(II), Ni(II) وباستخدام (0.039 g, 1.0 mmol) لكل واحد منها على التوالي.

3- تحضير المعقدات $[M(npe)_2(L_2)_2]Cl_2$

حضرت معقد الكوبلت من تفاعل (0.13 g, 1.0 mmol) من المعقد $[Co(npe)_2X_2]$ مذاباً في (15 cm³ EtOH) مع (0.5g, 2.0mmol) من الليكاند L₂ مذاباً في (15 cm³ EtOH)، وبعد إجراء تصعيد حراري مدة (6 ساعات) تكون راسب، رُشَّح وغسل بالايثانول الساخن، وبطريقة مشابهة حضرت معقدات Zn(II), Cu(II), Ni(II) وباستخدام (0.13 g, 2.0 mmol) لكل واحد منها على التوالي.

اعيدت بلورة الرواسب باستخدام الايثانول المطلق، وتوضح الصفات الفيزيائية للمعقدات الناتجة في الجدول (1).

النتائج والمناقشة

لقد تم الحصول على نوعين من المعقدات النوع الاول (10,7,4,1) كانت غير موصلة، اما باقي المعقدات فقد كانت موصلة بنسبة (1:2) والمبينة في الجدول (3). وفي طيف الاشعة تحت الحمراء لم يظهر الليكاند npe أي تغير في موقع الحزمة ν (N-H) التي ظهرت في حدود (3350 cm⁻¹) مما يدل على عدم اشتراكها في التناسق، ان حزم الامتصاص ν (C=S) التي ظهرت في حدود (919 cm⁻¹) في الليكاند ظهرت في المعقدات منحرفة إلى طول موجي اقل في حدود (30-100 cm⁻¹) دلالة على اشتراكها في التناسق فضلاً عن ظهور اربع حزم جديدة في المواقع (1580 ~) و (1280 ~) و (760 ~) و (1430 ~) تعود الى الحزم [ν(C-N)+δ(N-H)] و [δ(N-H)] و Thioamid (I) و Thioamid (II) على التوالي والمبينة في الجدول (2)^(10,8). اما المعقدات فقد اظهرت حزمة امتصاص جديدة بلغت حوالي (410-415 cm⁻¹) تعود الى امتصاص ν (M-S) وحزمة امتصاص حوالي (500 cm⁻¹) تعود إلى ν (M-N) والمبينة في الجدول (2)، التي تعطي قوة اضافية بالتشخيص في كلا نوعي المعقدات⁽¹¹⁾.

قياسات المغناطيسية والطيف الالكتروني:

1- معقدات الكوبلت (II)

ان قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) ذوات الأرقام (2,1) هي (4.72,4.62,4.02)B.M على التوالي، اما الطيف الالكتروني لمعقدات الكوبلت (II) فكان $(7000-10000 \text{ cm}^{-1})$ و $(11000-16000 \text{ cm}^{-1})$ و $(17000-22000 \text{ cm}^{-1})$ والمبينة في الجدول (3)، وتقع ضمن الانتقالات $(^3A_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)(v_1))$ و $(^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(p)(v_3))$ و $(^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)(v_2))$ على التوالي وهذا يدل على التركيب ثماني السطوح للمعقدات الذي جاء قريباً من نتائج دراسات سابقة (13,12).

2- معقدات النيكل (II)

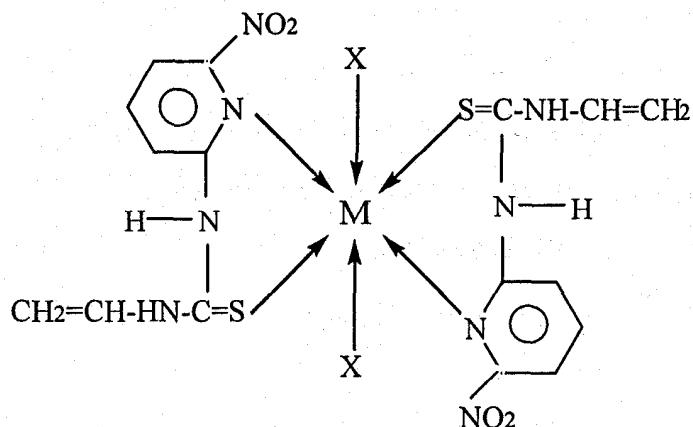
ان قيم العزم المغناطيسي لمعقدات النيكل (II) ذوات الأرقام (6,5,4) هي (3.2,2.89,2.86)B.M على التوالي، اما الطيف الالكتروني لمعقدات النيكل (II) فكان $(7000-11000 \text{ cm}^{-1})$ و $(12000-20000 \text{ cm}^{-1})$ و $(21000-28000 \text{ cm}^{-1})$ والمبينة في الجدول (3)، وتقع ضمن الانتقالات $(^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)(v_1))$ و $(^3T_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)(v_2))$ و $(^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(p)(v_3))$ على التوالي وهذا يدل على التركيب الثماني السطوح الذي جاء متفقاً مع نتائج بحوث سابقة (15,14).

3- معقدات النحاس (II)

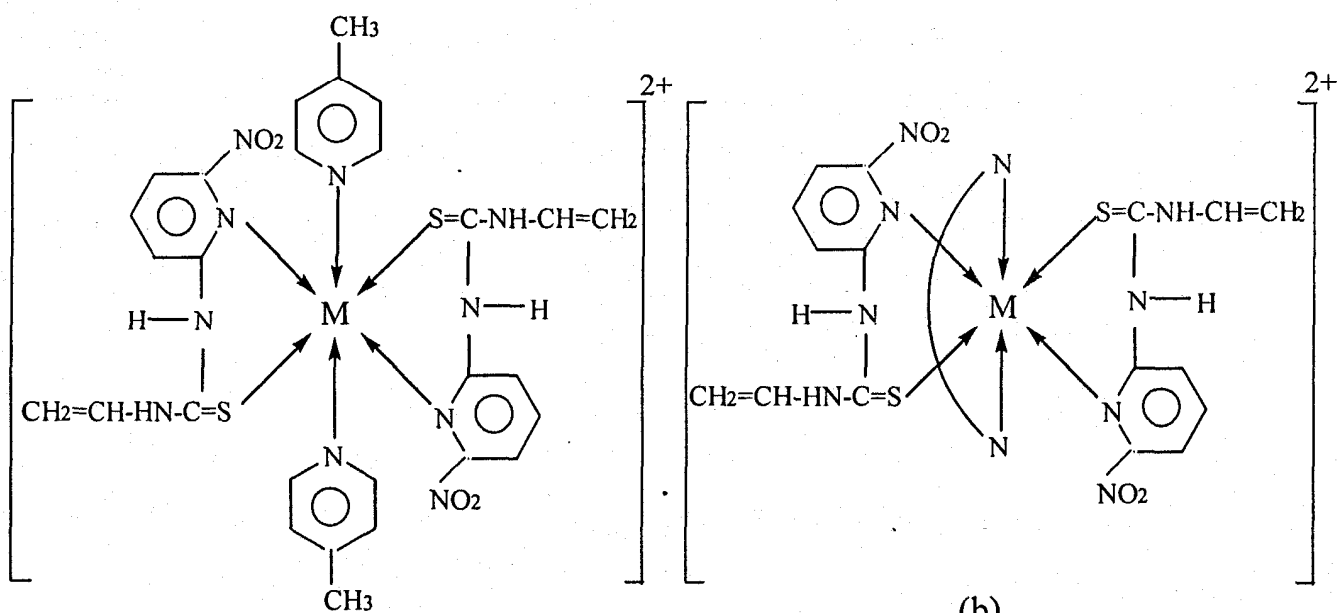
ان قيم العزم المغناطيسي لمعقدات النحاس (II) ذوات الأرقام (9,8,7) هي (1.87,2.0,1.98)B.M على التوالي، اما الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس (II) فكان $(16130-20000 \text{ cm}^{-1})$ والمبينة في الجدول (3)، وتقع ضمن الانتقالات $(^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}(v_1))$ و $(^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}(v_2))$ و $(^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g(v_3))$ على التوالي وهذا يدل على بنية ثماني السطوح وقد أيدت ذلك البحوث (17,16).

4- معقدات الخارصين (II)

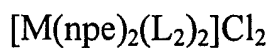
ان معقدات الخارصين لم تظهر أي طيف الكتروني ولكن قيم العزم المغناطيسي أظهرت كونها دايمغناطيسية كما هو متوقع لمعقدات الخارصين (19,18). وقد توصلنا من خلال هذه النتائج إلى الصيغة العامة المتوقعة لهذه المعقدات وتوضح طريقة ارتباطها بالليكاندات في الشكل (2).



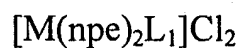
(a)



(c)



(b)



الشكل (2): التركيب المقترح للمعقدات

إذ إن : $M = Cu(II), Ni(II), Co(II)$ و $Zn(II)$

npe = 1-(6-nitro-2-pyridyl)-3-ethylenethiourea

$L_1 = 2,2'$ biperidyl

$L_2 = 4$ -methyl peridyl

الجدول (1): يوضح عدداً من الصفات الفيزيائية للمعدنات المحضرة

No.	Compound	Color	m.p. °C	yield %	Found (Calc) (%)	
					N	MI
1	[Co(npe) ₂ Cl ₂]	Black	152	87.0	20.79(21.50)	11.12 (11.31)
2	[Co(npe) ₂ L ₁]Cl ₂	Black	120	82.0	23.21(23.06)	9.66 (9.70)
3	[Co(npe) ₂ (L ₂) ₂]Cl ₂	Black-Green	134	78.0	21.17(21.57)	8.85 (9.07)
4	[Ni(npe) ₂ Cl ₂]	Dark Green	320	85.0	20.95(21.51)	10.95 (11.27)
5	[Ni(npe) ₂ L ₁]Cl ₂	Green	168	81.0	23.17(23.07)	9.58 (9.67)
6	[Ni(npe) ₂ (L ₂) ₂]Cl ₂	Pale green	174	83.0	21.13(21.57)	8.89 (9.04)
7	[Cu(npe) ₂ Cl ₂]	Dark- Brown	130	75.0	21.41 (21.31)	11.94 (12.09)
8	[Cu(npe) ₂ L ₁]Cl ₂	Brown	70	77.0	20.2 (20.54)	9.12 (9.32)
9	[Cu(npe) ₂ (L ₂) ₂]Cl ₂	Brown-red	83	79.0	19.13 (19.34)	8.67 (8.77)
10	[Zn(npe) ₂ Cl ₂]	Gray	185	79.0	21.08 (21.24)	12.16 (12.39)
11	[Zn(npe) ₂ L ₁]Cl ₂	Gray	110	80	22.57 (22.82)	10.44 (10.65)
12	[Zn(npe) ₂ (L ₂) ₂]Cl ₂	Gray	133	78	21.43 (21.35)	9.89 (9.97)

الجدول (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لحزم عناصر المعقدات (سم⁻¹)

No.	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\delta(\text{C}-\text{N})-\delta(\text{N}-\text{H})$	$\delta(\text{N}-\text{H})$	Thioamid (I)	Phioamid (II)	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$
The ligand	1620 _{mw}	919 _w	3350 _w	1589	1276	763	1469	----	----
1	1588 _m	885 _s	3352 _w	1579	1286	757	1431	501 _w	415 _w
2	1590 _{mw}	880 _s	3355 _s	1579	1250	757	1425	498 _{mb}	413 _m
3	1612 _w	828 _s	3348 _w	1577	1290	761	1421	500 _w	412 _w
4	1602 _{mb}	838 _s	3355 _m	1579	1288	763	1421	492 _{wb}	413 _w
5	1598 _w	822 _s	3348 _{wb}	1577	1282	767	1436	490 _w	415 _w
6	1595 _{mw}	845 _m	3349 _{mb}	1598	1290	779	1436	495 _m	414 _m
7	1608 _s	877 _m	3352 _w	1575	1290	779	1436	491 _w	411 _w
8	1627 _s	856 _m	3346 _{wb}	1575	1290	775	1436	494 _w	414 _m
9	1597 _s	879 _s	3350 _m	1589	1276	763	1421	493 _m	413 _m
10	1623 _s	867 _m	3351 _w	1592	1278	773	1424	497 _m	412 _m
11	1598 _s	864 _m	3348 _m	1582	1291	759	1429	496 _w	410 _w
12	1604 _s	855 _m	3349 _m	1585	1293	762	1431	494 _m	413 _m

S = Strong, b = Broad, m = Medium, w = Weak

الجدول (3): قيم العزم المغناطيسي والطفيف الالكتروني للمعدنات

No	M _{eff} , B.M. (25°C)	Molar conductans (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	d-d transition cm ⁻¹	CF cm ⁻¹ charge-transfer
1	4.02	19.5	15350,18590,19800	27397,31347
2	4.62	145	13540,18780,21500	32258,35211
3	4.72	158	11421,13889,15974	32258,34482
4	2.86	13.3	10384,15898,23278	30769,31055
5	2.89	137.0	10124,14814,21929	30303,37037
6	3.2	140	11222,15625,24015	27777,30769
7	1.98	16.1	16330,19780	27027,30303
8	2.0	149	13520,15689	29850,31250
9	1.87	152	14730,18970	27027
10	----	9.2	----	32697
11	----	130.0	----	37549
12	----	131.0	----	40144

المصادر

- 1- A. A. S. Alwan, Y. Z. Abou, Iraqi Drug Guide 1S, Ed, 144, (1990).
- 2- S. M. Patil, V. G. Shike and V. R. Lokhond, Indian J.Pharm. Sci., 229, (1987).
- 3- J. Mollin, K. P. Kova, Z. Odlerora Z. Sinderlar, Chem. Pap. 43, 35, Chem abs. 111:49299d, (1989).
- 4- N. Jordena and A. Aloni InCl, 75, 5, (1985), Abs.104.395y (1986).
- 5- S. Tadashi; Kojima and N. Osumi, JPAPPI, 87, 112, Chem Abs.111: 1148849, (1989).
- 6- F. Saleem. Eur. Pot. Appl. Ep. 336, 888, (1988), Chem Abs. 112:157885, (1990).
- 7- M. Akio and K. Osamu., Sumitamo Chemical Co. Ltd Jpn, 63, 280, 053, (1987), Chem. Abs. 111:77660, (1989).
- 8- S. Chandra, L. K. Gupta, Spectro Chimica Acta, part A, 2767, (2004).
- 9- P. R. Singh, D. S. Guta and K. S. Bajpai, "Experimental Organic Chemistry", Mc Graw-Hill publishing company limited, I, 142, (1980).
- 10- T. A. K., AL-Allaf, N. H., Buttrus, P. B., Hitchcock, Asian J. Chem., 15, 187-197, (1997).
- 11- L. Stoicescu, M. Negoiu, V. Garcu, R. Georgesu and A. Suidel, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 31(4), 599-612, (2001).
- 12- V. S. Shrirastave, C. P. Bhasin and G. C. Saxena, J. Indian Chem. Soci., LXII, 865, (1986).
- 13- S. Randhawa, B. S. Panna and S. L. Chopra, J. Indian Chem. Soci., LX, 122, (1983).
- 14- I. A., Mustafa and B. Kh., AL-Asa'ady, National. J. Chem., 13, 65-72, (2004).
- 15- D. K. Dwived, R. K. Shukla and B. K. Shukla, Asian J. Chem., 2, 286, (1990).
- 16- P. Comba, T. W. Hambley, P. and D. T. Richens, J. Chem. Soc. DaltonTrans., 533-539, (1996).
- 17- A. B. P., Lever, Inorganic electronic spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, (1968).
- 18- T. K. Nakamoto and J. Hidaka, Inorg. Chem, 33, 538, (1994).
- 19- R. K. Parihari, R. K. Patel and R. N. Patel, Oriental J. Chem., 15, 397, (1999).