

تحضير وتوصيف معقدات عضوية معدنية لمعدني الكوبالت والنحاس لمرتبطة حاوية على حلقات غير متجانسة

د. خالد خيرى الزبر

الملخص

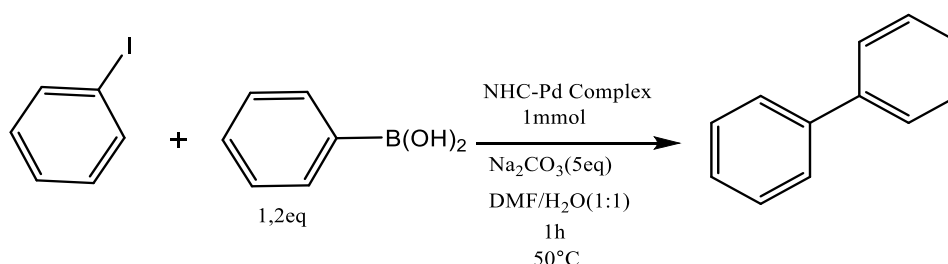
حضرت المعقدات العضوية المعدنية لمعدني الكوبالت والنحاس انطلاقاً من مرتبطة عضوية حاوية على حلقات غير متجانسة المحضرة لدينا في بحث سابق. تم تحضير المعقدين الأول والثاني بتفاعل كلوريد الكوبالت اللامائي وكلوريد النحاس اللامائي ($\text{CoCl}_2, \text{CuCl}_2$) مع المرتبطة $\text{N',N}-(1,2\text{-بنزن})$ بيس(1-بيريدين 2-يل) إيتان إيمين (PhPE) وبينت دراسة الناقلية ان المركبات غير كهربية، أثبتت بنى جميع المعقدات المحضرة من خلال المعطيات الطيفية لأجهزة التحليل التالية: FT-IR، UV-VIS .

الكلمات المفتاحية: إيتان إيمين ، PhPE ، مركبات حلقة غير متجانسة.

جامعة الفرات – كلية العلوم

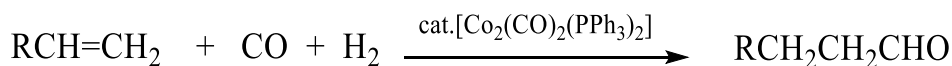
I. المقدمة:

ان المعقدات العضوية المعدنية التي تحوي حلقات غير متجانسة دورا كبيرا في العديد من المجالات ، نتيجة لوجود ذرات غير متجانسة في مركبات كيميائية طبيعية ترتبط مع المعدن عن طريق هذه الذرات، ومن خلال دراسة خصائص هذه المركبات الفيزيائية والكيميائية وجد أن لها تطبيقات واسعة في مجال الاصطناع العضوي والصناعة [1-2] وتطوير المواد الدوائية كمضادات للأورام [3-6] ، ومن هنا كان التوجه في بحثنا هذا نحو تحضير ودراسة معقدات عضوية معدنية انطلاقاً من مرتبطات حاوية على حلقات غير متجانسة ولاسيما البيريدين [7]



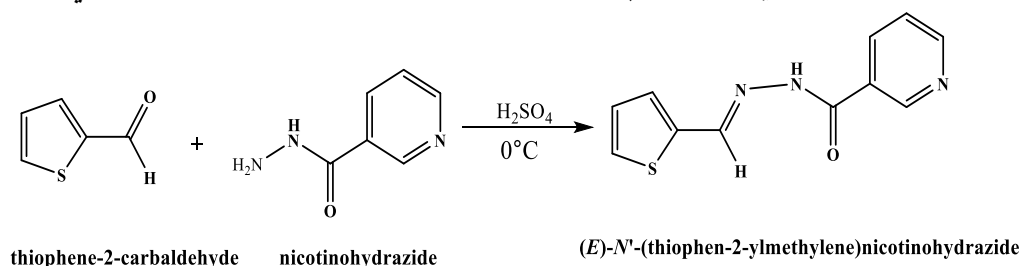
المخطط-1 - استخدام معقد عضوي معدني كحفاز في تشكل الرابطة C-C

يمكن الحصول على المركبات الالدهيدية وذلك بوجود حفازات من معقدات عضوية معدنية كما في التفاعل الآتي [8]:



المخطط-2 - استخدام معقدات عضوية معدنية كحفازات اكسدة

تمتلك مشتقات البيريدين تطبيقات تحليلية وحفزية وكذلك تطبيقات بيولوجية، قام كل من T. Chandrasekaran ورفاقه بتحضير المرتبطة (TCNH) وذلك بالتكاثف ما بين الثيوفين-2-كاربألدهيد وهيدرازين نيكوتيك (nicotinic acid hydrazide) وفق المخطط الآتي [9-16]:

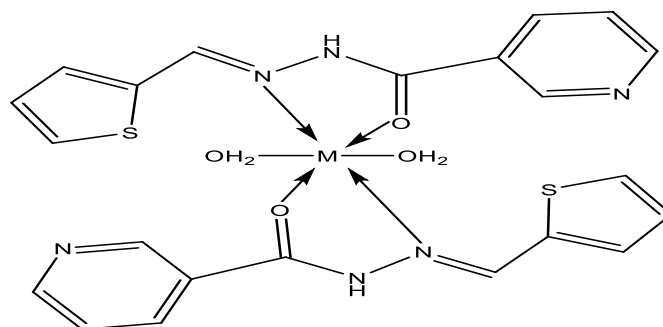


المخطط-3 - طريقة تحضير المرتبطة TCNH

حضرت المعقدات المعدنية للمرتبطة السابقة مع الشوارد المعدنية الاتية:

Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) وذلك بنسبة مولية 1:2 مرتبطة - معدن . يوضح الشكل

الآتي بنية المعقدات المحضرة:



الشكل - 1- الصيغ المقترحة للمعقدات المعدنية للمرتبطة TCNH

M= Zn(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II)

II. هدف البحث

يهدف هذا البحث الى:

1- تحضير المعقدات العضوية المعدنية لمعدني Cu(II), Co(II) للمرتبطة (PhPE) المحضرة في عمل سابق [17].

2- دراسة بنية جميع المعقدات المحضرة من خلال المعطيات الطيفية لأجهزة التحليل UV-Vis, FT-IR.

III. المواد والأجهزة المستخدمة:

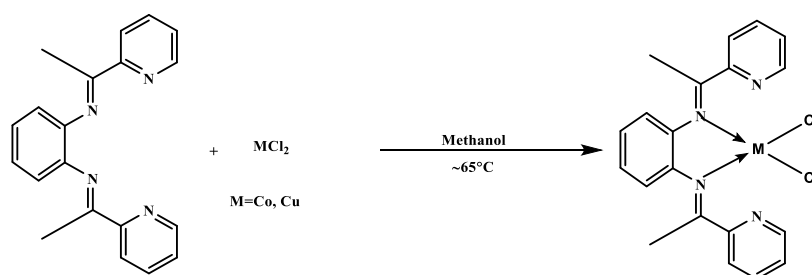
قيست درجات الانصهار لجميع المعقدات المحضرة بطريقة الأنبوب الشعري من خلال جهاز Electrothermal، بينما سجلت أطياف FT-IR على مطياف جهاز الامتصاص تحت الاحمر (FT-IR-4100) حيث يمكن استخدامه لإجراء عمليات المسح الطيفي في المجال $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$ باستخدام أقراص KBr. كما سجلت أطياف الامتصاص الالكتروني للمركبات باستخدام جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis انتاج شركة (optizen 2120 UV) (وجميع الأجهزة السابقة موجودة في جامعة البعث).

المواد المستخدمة:

بنزن 1،2-ثنائي امينو البنزن، كلوريد الكوبالت اللامائي، كلوريد النحاس اللامائي حمض الازوت، نترات الفضة، استيل بيريدين ، ميثانول ،ايتانول وجميعها من إنتاج شركتي Merck و BDH الالمانيتين.

IV. القسم العملي:

1. تحضير المعقدين المعدنيين للمرتبطة (PhPE):



أ- تحضير معقد الكوبالت:

نضع في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (50 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.6283gr, 2mmol من المرتبطة PhPE في 15ml ميثانول نقي (باعتباره محل جيد للمواد الأولية وقطبي) عند درجة حرارة حوالي 65°C حتى الانحلال الكامل للمرتبطة في الميثانول ثم يُضاف (0.259gr, 2mmol من كلوريد الكوبالت اللامائي CoCl₂ ويترك مزيج التفاعل لمدة 20 ساعة كاملة عند درجة الحرارة السابقة نفسها فتشكل راسب بلون بني ، يفصل الراسب بالترشيح ويغسل بالميثانول ثم يجفف بثنائي إيثيل إيتير . حيث كان وزن الراسب المتشكل (0.3225gr)، وبلغ مردود التفاعل 51.32%، وكانت درجة الانصهار >350°C

ب- تحضير معقد النحاس:

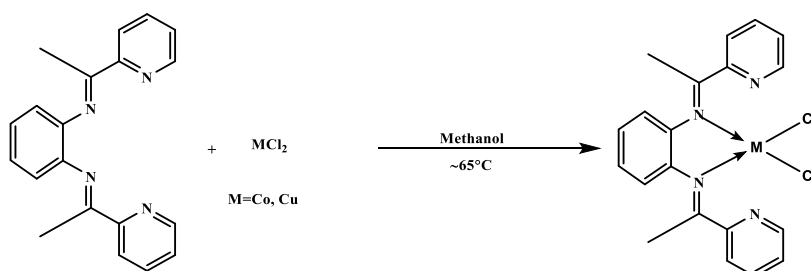
في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (50 ml) مزودة بمبرد عكوس ومحرك مغناطيسي (0.2689gr, 2mmol من CuCl₂ في 20mL ميثانول نقي وترك المزيج حتى الانحلال الكامل لكلوريد النحاس عند درجة الحرارة 65°C لمدة ساعتين بعدها أُضيف (0.628gr, 1.5mmol من المرتبطة PhPE بعدها ترك مزيج التفاعل عند درجة الحرارة السابقة نفسها وبعد حوالي نصف ساعة تشكل راسب بلون اخضر فاتح، فُصل الراسب وغسل بالميثانول وجُفف بثنائي إيثيل إيتير . بلغ وزن الراسب المتشكل (0.372gr) ومردود التفاعل 78.98%، اما درجة الانصهار كانت >370°C.

جدول 1- بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

رموز المركبات	Mol.W g/mol	اللون Color	المردود Yield %	MP °C
PhPE	314.39	أصفر	76.0	191-192
Co(PhPE)Cl ₂	444.23	بني	51.32	>350°C
Cu(PhPE)Cl ₂	448.84	اخضر فاتح	78.98	>370°C

V. النتائج والمناقشة:

حضرت المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة PhPE وفق المعادلة العامة الآتية:

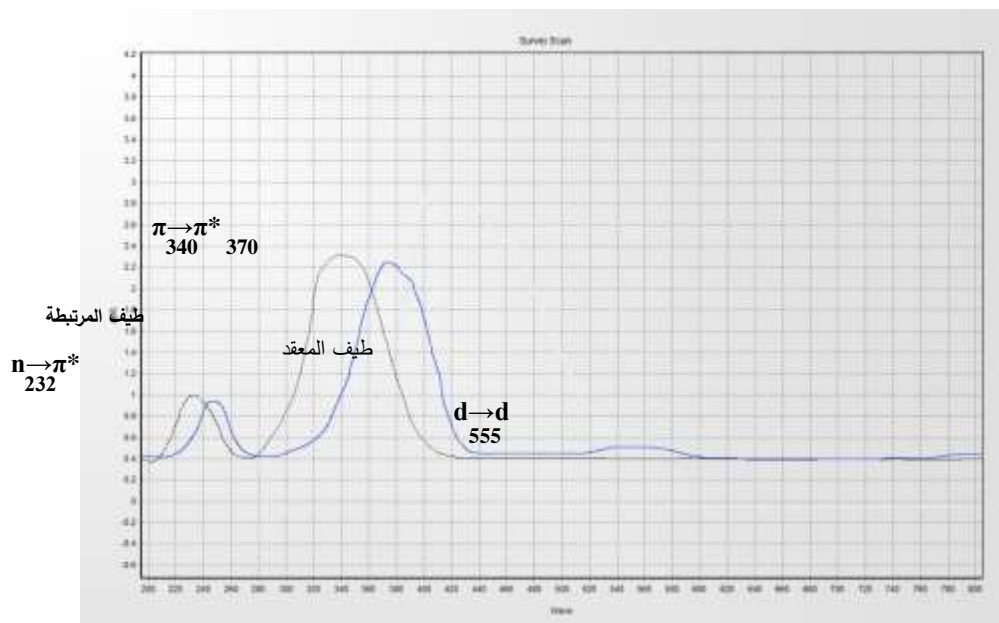


المخطط-4- المعادلة العامة لتحضير معقدات المرتبطة PhPE

1- معقد الكوبالت

أ- طيف UV-Vis:

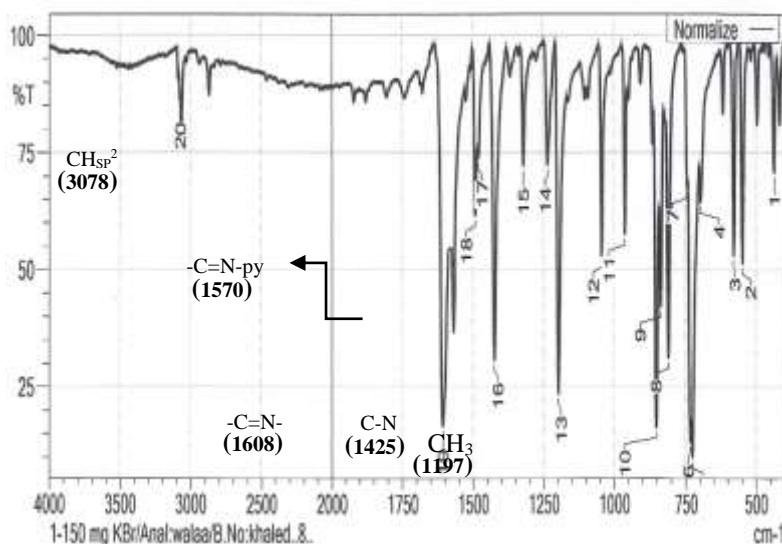
سُجل طيف UV-Vis للمرتبطة والمعقد في محلول من الايثانول بتركيز (0.0001M) في خلية من الكوارتز عرضها (10 mm) في المجال (200-800 nm). من الشكل (3) يلاحظ في طيف UV-Vis حزمتي امتصاص تعبر عن الانتقالات الإلكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الجمل العطرية في المركب وكذلك الانتقالات ($\pi^* \rightarrow n$) بسبب وجود ذرة الازوت في المرتبطة PhPE. وعند مقارنة طيفي المرتبطة والمعقد نلاحظ ظهور قمم امتصاص جديدة في المجال المرئي (555 nm) تعود للانتقالات الإلكترونية d-d لذرة المعدن، وكذلك نلاحظ انزياح القمة التابعة للانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) نحو الأطوال الموجية الأعلى وذلك بسبب تشكل المعقد.



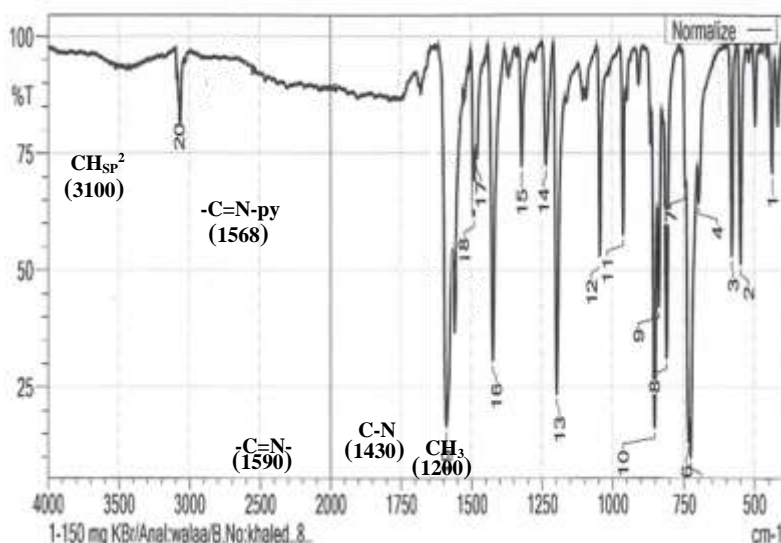
الشكل - 2 - الطيف الإلكتروني للمعقد Co(PhPE)Cl_2 في المجال المرئي وفوق البنفسجي

ب- طيف FT-IR

عند مقارنة طيف تحت الأحمر FT-IR للمعقد Co(PhPE)Cl_2 مع طيف FT-IR للمرتبطة PhPE. في الشكل (4,3) حيث نشاهد انزياح في عصابة الامتصاص للزمرة اليمينية (من 1608 cm^{-1} في المرتبطة إلى 1590 cm^{-1} في المعقد) وهذا يدل على منح الزوج الإلكتروني الحر على ذرة الأزوت إلى المعدن أثناء تشكل المعقد كما نلاحظ ظهور عصابة امتصاص عند حوالي 1568 cm^{-1} وهي عائدة لامتصاص الزمرة اليمينية في حلقة البيريدين ولم نلاحظ انزياح واضح لهذه العصابة في طيف المعقد وهذا مؤشر على عدم تساند ذرة الأزوت في حلقة البيريدين.



الشكل - 3 - طيف ماتحت الحمراء IR للمرتبطة PhPE



الشكل 4 - الطيف تحت الحمراء FT-IR للمعقد Co(PhPE)Cl_2

جدول 2 - حزم امتصاص طيف تحت الحمراء والزمير المميزة للمرتبطة PhPE

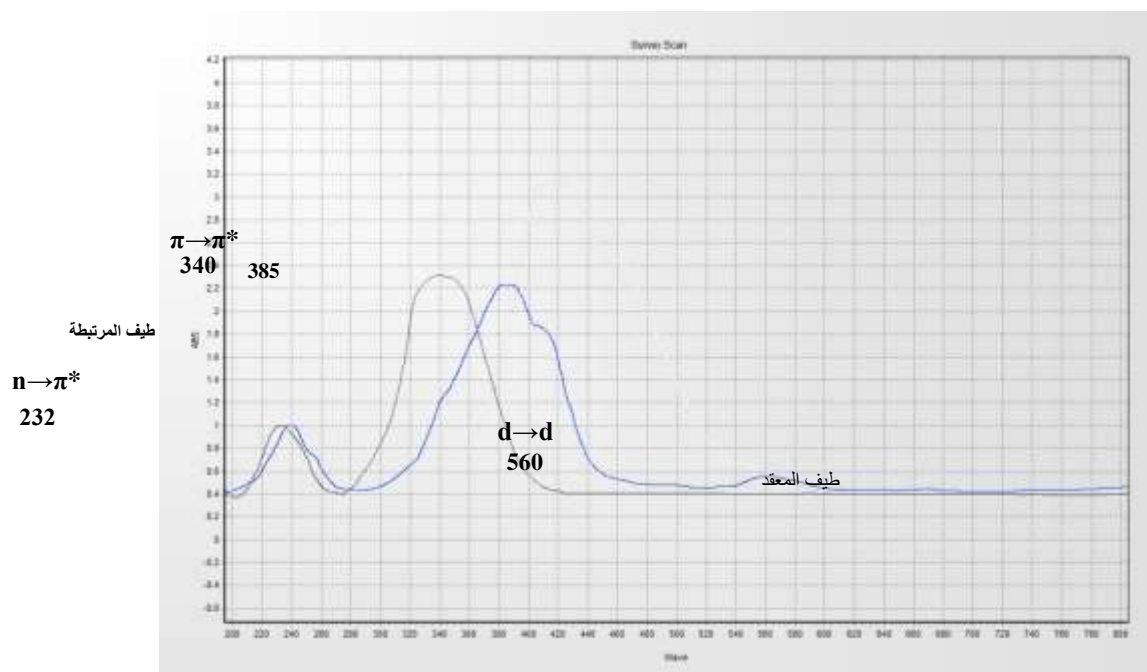
والمعقد Co(PhPE)Cl_2

المرتبطة		المعقد	
الزمرة	حزمة الامتصاص (cm^{-1})	الزمرة	حزمة الامتصاص (cm^{-1})
CH_{sp^2}	3078	CH_{sp^2}	3100
-C=N-	1608	-C=N-	1590
C-N	1425	C-N	1430
CH_3	1197	CH_3	1200
-C=N-py	1570	-C=N-py	1568

2- معقد النحاس

أ. طيف UV-Vis:

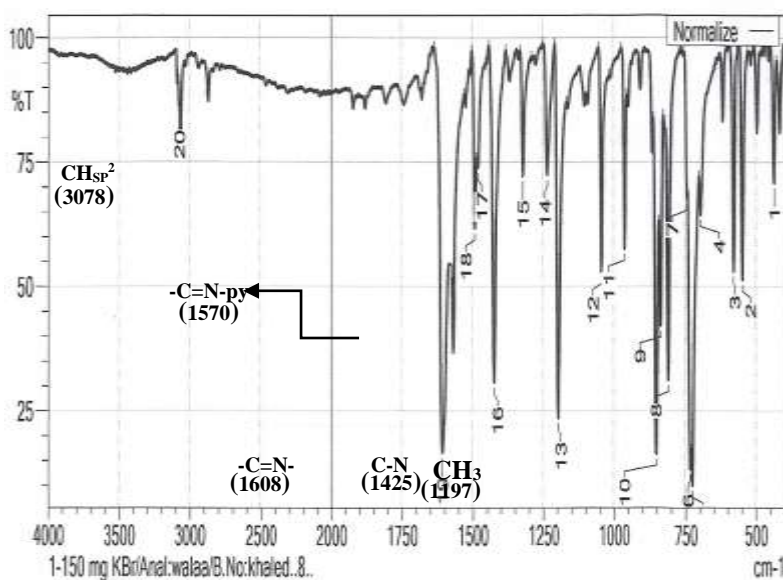
في طيف UV-Vis للمعقد المتشكل من تفاعل ملح كلوريد النحاس (CoCl_2) مع المرتبطة (PhPE) بنسبة مول من الملح المعدني مع مول من المرتبطة، نلاحظ ظهور قمم امتصاص جديدة في المجال المرئي تعود للانتقالات الإلكترونية d-d لذرة المعدن، في الشكل (5) وعند مقارنة طيفي المرتبطة وكذلك المعقد نلاحظ انزياح القمة التابعة للانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) نحو الأطوال الموجية الأعلى وذلك بسبب تشكل المعقد.



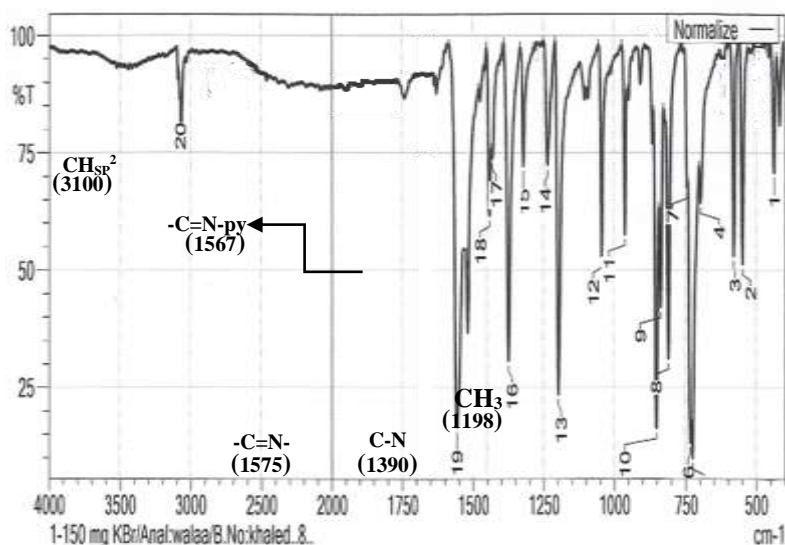
الشكل -5- الطيف الإلكتروني للمعقد Cu (PhPE)Cl_2 في المجال المرئي وفوق البنفسجي

ب- طيف FT-IR

في الشكلين (6،7) عند مقارنة طيف تحت الأحمر FT-IR للمعقد Cu (PhPE)Cl_2 مع طيف FT-IR للمرتبطة PhPE نلاحظ إنزياح في عصابة الامتصاص للزمرة اليمينية (1608 cm^{-1} في المرتبطة إلى 1575 cm^{-1} في المعقد) وهذا يدل على ارتباط الزمرة اليمينية وتشكل المعقد، وبشكل مشابه لما سبق لم نلاحظ انزياح واضح في زمرة اليمين لحلقة البيريدين وهذا دليل على عدم تساند ذرة الازوت في حلقة البيريدين.



الشكل - 6 - طيف ماتحت الحمراء FT-IR للمرتبطة PhPE



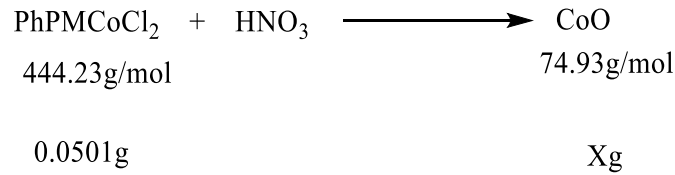
الشكل 7 - الطيف تحت الحمراء FT-IR للمعقد Cu (PhPE)Cl_2

جدول 3 - حزم امتصاص طيف تحت الحمراء والزمرة المميزة للمرتبطة PhPE والمعقد Cu (PhPE)Cl_2

المرتبطة		المعقد	
الزمرة	حزمة الامتصاص (cm^{-1})	الزمرة	حزمة الامتصاص (cm^{-1})
CH_{sp^2}	3080	CH_{sp^2}	3100
-C=N-	1608	-C=N-	1575
C-N	1425	C-N	1390
CH_3	1197	CH_3	1198
-C=N-py	1570	-C=N-py	1567

3- تحديد المحتوى المعدني لمعقدات المرتبطة PhPE

نظرا لعدم وجود تجهيزات التحليل العنصري الكمي وكذلك عدم توفر كاشف لمعدن النحاس في تقنية الامتصاص الذري عمدنا الى الطريقة التي اعتمدها Chernyaev في تعيين المحتوى المعدني لمعقدات النحاس وهي طريقة معتمدة لدى الباحثين في كيمياء المعقدات وكانت النتائج جيدة حسب هذه الطريقة ونورد فيما يلي نتائج التحليل:



$$\text{X} = 0.0084\text{g}$$

وهي عبارة عن القيمة النظرية لأوكسيد الكوبالت، ومنها يتم حساب نسبة الكوبالت وفق الآتي:

74.93g/mol من CoO تحتوي على 59 g/mol من معدن الكوبالت

0.0084g تحتوي على Y g من معدن الكوبالت

$$\text{ومنه } Y = 0.0066\text{g}$$

إذا النسبة المئوية لكوبالت (النظرية):

$$\text{Co}\% = \frac{0.0066}{0.0501} \times 100 = 13.17\%$$

أما النسبة العملية يتم تعيينها وذلك باخذ 0.0501g من المعقد في بوتقة و تهضيم المركب بواسطة حمض الازوت المركز ووضعها في المرمدة عند درجة الحرارة 800°C لمدة ساعتين فكان وزن الناتج 0.0079g وهي عبارة عن النسبة العملية لأوكسيد الكوبالت في المعقد وبطريقة مشابهة لما سبق يمكن حساب كمية الكوبالت العملية:

74.93g/mol من CoO تحتوي على 59 g/mol من معدن الكوبالت

0.0079g تحتوي على Y g من معدن الكوبالت

ومنه Y = 0.0062g: وهي عبارة عن كمية الكوبالت الموجودة في المعقد، إذا النسبة المئوية العملية للبالاديوم

$$\text{Co}\% = \frac{0.0062}{0.0501} \times 100 = 12.37\%$$

نلاحظ ان هناك تقارب بين النسبة العملية والنظرية وهذا يؤكد ان نسبة الارتباط (1:1). وباعتماد الطريقة السابقة من اجل تحديد نسبة ارتباط النحاس

ان النسبة المئوية النظرية للنحاس:

$$\text{Cu}\% = \frac{64}{448.84} \times 100 = 14.25\%$$

ان النسبة المئوية العملية للنحاس كانت 13.99%:

نلاحظ ان هناك تقارب بين النسبة العملية والنظرية وهذا يؤكد ان نسبة الارتباط (1:1)

4- الكشف عن أيونات الكلور خارج كرة التساند

حضر محلول من نترات الفضة بتركيز 0.001M في الإيثانول، كما تم تحضير محاليل للمعقدات السابقة بنفس التركيز وعند إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة الى محلول المعقدات لم نلاحظ تشكل عكر او راسب وهذا دليل ان المقعد لا يحوي على ايونات كلور خارج كرة التساند.

5- الكشف عن ايونات الكلور داخل كرة التساند

اخذ 0.01g من كل من المعقدات المحضرة وتم التهضيم بواسطة حمض الازوت المركز وبعد إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة السابق لاحظنا تشكل عكر ابيض وهذا دليل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية.

6- قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحاليل المعقدات للمرتبطة PhPE

تمت دراسة الناقلية المولية باستخدام محل ثنائي ميثيل سلفوكسيد وذلك من اجل دراسة ثبات المعقدات مع الزمن، وكذلك اثبات ان المعقدات غير كهربية

جدول -4- قيم الناقلية خلال أزمنة مختلفة وقيمة pH للمعقد Co (PhPE)Cl_2

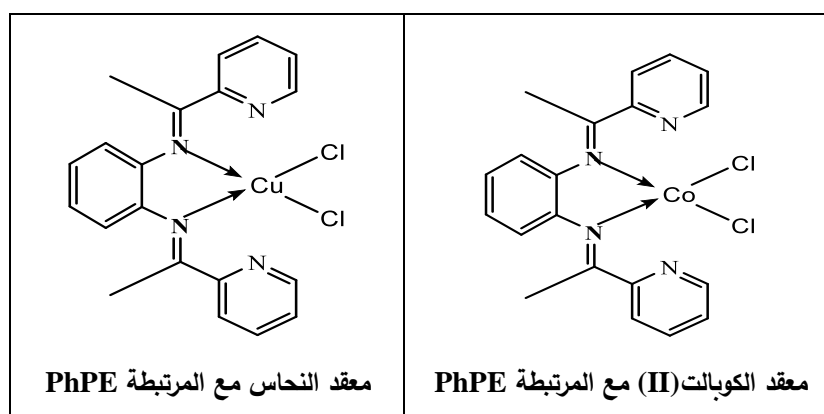
complex	Co (PhPE)Cl ₂						
الزمن t (min)	15	30	45	60	120	240	24(h)
الناقلية (μs)	11.9	12.8	16.1	17.7	14.7	15	11.2
pH	8.22	8.25	8.44	8.68	8.11	7.98	8.15
درجة الحرارة (°C)	20	23	24	25	26	27	26

جدول - 1- قيم الناقلية خلال أزمنة مختلفة وقيمة pH للمعقد Cu (PhPE)Cl₂

complex	Cu (PhPE)Cl ₂						
الزمن t (min)	15	30	45	60	120	240	24(h)
الناقلية (μs)	22.3	34.2	35.3	33.19	30	23.45	34.33
pH	7.71	7.83	7.76	7.55	7.88	7.45	8.70
درجة الحرارة (°C)	23	24	24	25	24	23	24

تدل قيم الناقلية في الجدول السابق على أن المعقدات غير كهربية

مما سبق يمكن ان نستنتج ان الشكل الفراغي للمعقدات المحضرة ذات بنية مربع مستوي كما في الشكل 8.



الشكل - 8 - البنية الفراغية المقترحة لمعقدات المرتبطة PhPE مع الكوبالت والنحاس

7- النتائج والتوصيات:

- 1- تم تحضير المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطتين PhPE لمعدني الكوبالت والنحاس.
- 2- أثبتت بنى المعقدات المحضرة بالاعتماد على الطرائق المطيافية المتاحة.
- 3- المعقدات المحضرة ذات بنية فراغية لمربع مستوي.

نوصي استقصاء الفوائد المحتملة لهذه المعقدات في مجال التطبيق كحفازات في الصناعات العضوية والدوائية أو في مجال الكيمياء التحليلية بالإضافة إلى متابعة البحث للحصول على معقدات عضوية معدنية لهذا النوع من المرتبطات مع أيونات معدنية مختلفة.

المراجع

- [1] N. Kaur, "Metal catalysts: Applications in higher-membered N-heterocycles synthesis," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 12, no. 1, pp. 9–45, 2015, doi: 10.1007/s13738-014-0451-5.
- [2] J. K. Nørskov, *fundamental concepts in heterogeneous catalysis*, vol. 91. 2017.
- [3] M. J. Al-Jeboori, H. H. Al-Tawel, and R. M. Ahmad, "New metal complexes of N2S2 tetradentate ligands: Synthesis and spectral studies," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 363, no. 6, pp. 1301–1305, 2010, doi: 10.1016/j.ica.2009.11.040.
- [4] A. Aupoix, B. Pégot, and G. Vo-Thanh, "Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation," *Tetrahedron*, vol. 66, no. 6, pp. 1352–1356, 2010, doi: 10.1016/j.tet.2009.11.110.
- [5] L. A. Berben, D. C. Craig, C. Gimbert-suriñach, A. Robinson, K. H. Sugiyarto, and S. B. Colbran, "Palladium (II) complexes of imidazolin-2-ylidene N- heterocyclic carbene ligands with redox-active dimethoxyphenyl or (hydro) quinonyl substituents," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 370, no. 1, pp. 374–381, 2011, doi: 10.1016/j.ica.2011.02.007.
- [6] G. Bertrand, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, and G. Bertrand, "Stable Cyclic Carbenes Stable Cyclic Carbenes and Related Species beyond Diaminocarbenes Angewandte," *Angew. Chem. Int. Ed*, pp. 8810–8849, 2010, doi: 10.1002/anie.201000165.
- [7] P. A. Ak *et al.*, "Perimidin-2-ylidene rhodium (I) complexes ; unexpected halogen exchange and catalytic activities in transfer hydrogenation reaction," *J. Organomet. Chem.*, vol. 765, pp. 23–30, 2014, doi: 10.1016/j.jorganchem.2014.04.033.
- [8] M. A. Iqbal, R. A. Haque, S. F. Nasri, and A. M. S. A. Majid, "Potential of silver against human colon cancer : (synthesis , characterization and crystal structures of xylyl (Ortho , meta , & Para) linked bis - benzimidazolium salts and Ag (I) -NHC complexes : In vitro anticancer studies)," *Chem. Cent. J.*, pp. 1–17, 2013.
- [9] M. Kumanova, B. Clement, U. Mrowietz, I. Suhrkamp, and P. J. Morrison, "The Pharmacokinetics of Fumaric Acid Esters Reveal Their In Vivo Effects," *Trends Pharmacol. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1016/j.tips.2017.11.002.
- [10] A. A. Kurokhtina and A. F. Schmidt, "Suzuki reaction: Mechanistic

- multiplicity versus exclusive homogeneous or exclusive heterogeneous catalysis,” *Arkivoc*, vol. 2009, no. 11, pp. 185–203, 2009, doi: 10.3998/ark.5550190.0010.b17.
- [11] H. S. Lamba, S. Narwal, G. Singh, and D. Rishika, “Synthesis of Novel Imidazole Compounds and Evaluation of Their Antimicrobial Activity,” *Indo Glob. J. Pharm. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 147–156, 2012.
- [12] A. Lauria, R. Bonsignore, A. Terenzi, A. Spinello, and F. Giannici, “Supporting Information for Nickel (II), copper (II) and zinc (II) metallo-intercalators: structural details of the DNA-binding by a combined experimental and computational investigation,” *Electron. Suppl. Mater.*, no. ii, 2014.
- [13] M. N. Zafar, A. H. Atif, M. F. Nazar, S. H. Sumrra, Gul-E-Saba, and R. Paracha, “Pyridine and related ligands in transition metal homogeneous catalysis,” *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya*, vol. 42, no. 1, pp. 1–18, 2016, doi: 10.1134/S1070328416010097.
- [14] S. P. Argent *et al.*, “Coordination chemistry of tetradentate N-donor ligands containing two pyrazolyl-pyridine units separated by a 1,8-naphthyl spacer: Dodecanuclear and tetranuclear coordination cages and cyclic helicates,” *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 10, pp. 3905–3919, 2006, doi: 10.1021/ic060157d.
- [15] M. D. Ward, C. A. Hunter, and N. H. Williams, “Coordination Cages Based on Bis(pyrazolylpyridine) Ligands: Structures, Dynamic Behavior, Guest Binding, and Catalysis,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 9, pp. 2073–2082, 2018, doi: 10.1021/acs.accounts.8b00261.
- [16] Q. Wang, H. Chai, and Z. Yu, “Acceptorless Dehydrogenation of N-Heterocycles and Secondary Alcohols by Ru(II)-NNC Complexes Bearing a Pyrazoyl-indolyl-pyridine Ligand,” *Organometallics*, vol. 37, no. 4, pp. 584–591, 2018, doi: 10.1021/acs.organomet.7b00902.
- [17] (N2E2) خ. ا. ر. م. م. الخضر، “اصطناع وتوصيف ثلاث مركبات عضوية حاوية على ذرات غير متجانسة E.coli، ودراسة نشاطها على جرثومة 2017, vol. 2.

Preparation and characterization of Organometallic Complexes of metal Cobalt and Copper for ligand containing heteroatoms

Dr.Khalid Alzobar

Abstract

Organometallic Complexes of Cobalt and Copper metals were prepared from organic compounds containing heteroatoms atoms The first and second complexes were prepared by reaction anhydrous Cobalt and Copper chloride ($\text{CoCl}_2, \text{CuCl}_2$) with the ligand $[\text{N}, \text{N}'\text{-(1,2-benzene)bis(1-(pyridin-2-yl) ethanimine)}]$

(PhPE).

Conductivity studies show that the compounds are non-electrolytes. The molecular complexes have determinate by spectroscopy methods FT-IR, UV-VIS.

.Key words: PhPE, ethanimine, heterocyclic compounds