التحضيرات والدراسة الطيفية لمتراكبات جديدة من مركب [8– (2– آزوكربوكسي فينيل) –6– فورميل –7– هيدروكسي –5– ميثوكسي –2– ميثيل الكرومون مع أيونات اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV)]

[8– (2– carboxyphenylazo) –6– formyl –7– hydroxy –5– methoxy –2– methylchromone with La (III) and Th (IV)]

مرعي ميلود العجيلي[1] عبد السلام علي الميهوب[2]

DOI: https://doi.org/10.54172/mjsc.v7i1.415

الملخص

لقد تم تحضير متراكبات من مركب 8– (2– آزوكربوكسي فينيل) –6– فورميل –7– هيدروكسي –5– ميثوكسي –2– ميثيل الكرومون ، وأيونات اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV) ، وتمت دراسة هذه المركبات وتفحصها طيفيا باستخدام تقنيات منها التحليل العنصري والأشعة تحت الحمراء والتوصيل المولاري . وقد أثبت أن الصيغ الكيميائية لهذه المركبات تتمثل في $ML_2Xm.\ NH_2O$ ، حيث أن M تمثل أيونات اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV) . أما X فهي تمثل HO^- أو H_2O و m = 1 – 2 و n = 6 أو 8 ، بينما L تمثل الليجاند (المتصلة Ligand) المستعمل .

وفي هذه الدراسة تحدد أطياف تحت الحمراء الترابط الموجود خلال مجموعة الألدهيد في الموقع السادس ومجموعة الهيدروكسيل في الموقع السابع . بينما مواقع كل من مجموعتي COOH و – N = N – لا تتغير أثناء التراكب . ويحدد التوصيل المولاري (molar conductivity) أن هذين المتراكبين مركبات غير إلكتروليتية .

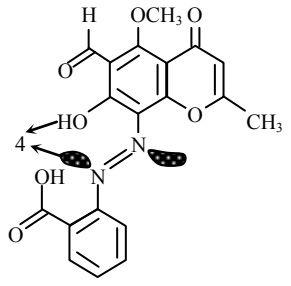
[1] قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة قاريونس ، بنغازي – ليبيا .

[2] قسم الكيمياء الصيدلية ، كلية الصيدلة ، جامعة قاريونس ، بنغازي – ليبيا .

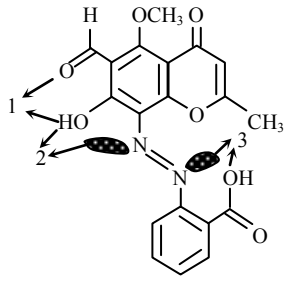
© للمؤلف (المؤلفون)، يخضع هذا المقال لسياسة الوصول المفتوح ويتم توزيعه بموجب شروط ترخيص إسناد المشاع الإبداعي CC BY–NC 4.0

المقدمة

مشـــــــــــتقات هيدروكســـــــــــي الكرومـــون تســـتطيع تكـــوين متراكبـــات مـــع أيونـــات الفلـــزات الانتقاليـــة . فقـــد وجـــد أن مركب 8- (2- آزوكربوكسي فينيل) -6- فورميل -7- هيدروكســـي -5- ميثوكســـي -2- ميثيـــل الكرومـــون يتناســـق كليجانـــد (كمتصـــلة) مـــع أيونـــات الفلـــزات مـــن خـــلال مجموعـــات الهيدروكسيل والألدهيد تحت الظروف العادية لتعطي متراكـب آزوكربوكسـي فينيـل -6- فورميـل -7- هيدروكسـي -5- ميثوكسـي -2- ميثيـل كرومـون الفلـز . ويوضـح (المخطـط 1) مسـار التكثيـف المتشـابه لهـذه المتراكبـات . واسـتنادا علـى اسـتغلال كيمياء تحضير مثل هذا النوع من المتراكبات المهمة في التطبيقات العملية في مجال الكيمياء ، وكذلك في المجالات الطبية (1) ، قمنا بتحضير متراكبات من أيونات اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV) مع الليجاند المذكور سابقا التي تتميز بنهايات تخلب محددة وأشكال مختلفة (انظر التركيبات أ ، ب) .



التركيب (أ)



التركيب (ب)

فقد تمت دراسة متراكبات من أيونات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) مع قواعد شيف للكرومون (Chromone Schiff bases) المشـــــتقة مـــــن الأنيلـــــين في الموقـــــع أورثو وفحصها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء [2] . وتتضـمن الدراسـة المطيافيـة ، صـبغات آزو الكرومـون ومتراكبـات لـبعض أيونـات الفلـزات الانتقالية [3] . ومن أهم الدراسات التي أجريت دراســـة Khattab و Soliman [4] لمتراكبـــات أيونات ؛ Ce(IV), U(VI), Pd(II), Zn(II), Cu(II), Co(II) مع 3- بنزويل الكرومون و 3- أسيتو هيدرازون الكرومون بواسطة التقنيات الطيفية المختارة .

والهدف من هذا البحث – استنادا على المبادئ والحقائق التي تم التحصل عليها – هو تحضير أوجه الترابط في متراكبات بعض أيونات الفلزات مثل أيونات اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV) وتفسيرها ، آخذين في الاعتبار قدرة الكرومون كاليجاند على الترابط مع أيونات الفلزات المختلفة في حالات

وتحت ظروف مختلفة ، وإمكانية لمحاولة تحضير متراكبات مشتقات الكرومون مع أيونات الفلزات .

المواد وطرق البحث

كل الكيماويات والمذيبات المستخدمة في هذا البحث من مصادرها ذات نقاوة عالية (Aldrich, BDH) فضلا على أن الماء المستعمل مقطر مرتين (double distilled) .

وقد تم تحضير ليجاند [8- (2- آزوكربوكسي فينيل) -6- فورميل -7- هيدروكسي -5- ميثوكسي -2- ميثيل الكرومون] بواسطة تفاعل آزو الأمين مع 6- فورميل -7- هيدروكسي -5- ميثوكسي -2- ميثيل الكرومون [5 ، 6] ، وبالحصول على الليجاند المطلوب يمكن تفاعله مع أيونات الفلزات (بنسبة 2 : 1) في المحاليل الكحولية للحصول على المتراكبات المناظرة .

فيمكن خلط محلول كحولي من الليجاند (0.02 mol) مع ملح الفلز (0.01 mol) وترك الخليط في حمام مائي لمدة نصف ساعة مع التحريك المستمر . وبإضافة قطرات من محلول الأمونيا (10%) ببطء مع التحريك المستمر حتى يصبح الخليط قاعدي (pH = 6 – 8) ، عندها يتم انفصال بلورات المتراكب المطلوب . وبعد التأكد من تمام الترسيب لمعظم المادة الصلبة ، تقام عملية الفصل وتغسل المادة المتحصل عليها بالماء المقطر عدة مرات ، ثم بالكحول الإيثيلي الساخن . وتم تجفيف المتراكب في مجفف باستعمال كلوريد الكالسيوم (اللامائي) .

تمت دراسة المتراكبين اللذين تم الحصول عليهما بواسطة التحليل العنصري ومطيافية الأشعة تحت الحمراء وفحصها ، حيث استخدمت أقراص بروميد البوتاسيوم في تسجيل مطيافية الأشعة تحت الحمراء بواسطة جهاز قياس المطيافية (Pye – Unicam SP – 300 Spectrometer) . وتم أيضا قياس التوصيلية المولارية (molar conductivity) باستخدام تقنية "قنطرة التوصيل (CM – IK – TOA)" في مذيب ثنائي ميثيل الفورماميد (Dimethylformamide; DMF) .

النتائج والمناقشة

حضر المتراكبان بتفاعل مركب [8- (2- آزوكربوكسي فينيل) -6- فورميل -7- هيدروكسي -5- ميثوكسي -2- ميثيل الكرومون] كليجاند مع أيونات اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV) في أملاحها التي تمثلها الصيغ $La(NO_3)_3 . 6 H_2O$ و $Th(NO_3)_4 . 5 H_2O$. والسبب في تكون مثل هذا النوع من المتراكبات يرجع إلى الكيمياء الفراغية (Stereochemistry) لهذا الليجاند . وبوجود المتشاكلات الفراغية (Stereoisomers) لليجاند ، فإحداها يتم التراكب بينهما وبين الأيونات المدرجة . وقد تم الحصول على المتراكبين حسب (المخطط – 1) تحت ظروف قاعدية محكمة ، وكلا المتراكبين يترسب عند مزج الكميات المتفاعلة بنسب محددة . وكلا المتراكبين غير ذائبين في الماء والكحول

الإيثيلي .

فقد أجريت التحاليل القياسية لهذين المتراكبين مثل التحليل العنصري (C, H, N) ، حيث كانت النتائج العملية والنظرية لمتراكبي اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV) مع الليجاند المدرج متطابقة . وقياسات التوصيل المولاري للمتراكبين المذكورين (8.8 و 7.4 على التوالي) تؤكد أنهما مركبات غير إلكتروليتية [7] . ومن قياسات مطيافية الأشعة تحت الحمراء والتي تعتمد عمليا على طبيعة الليجاند وأيونات الفلزات تتضح الكيفية التي تم بها الترابط في المتراكبين بين الليجاند والأيونات ، (انظر الجدول – 1) .

ومن النتائج الموضحة (الجدول 1) تكون الصيغة الكيميائية للمتراكبين هي ML_2Xm . nH_2O . حيث M تمثل أيونات اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV) ، وتمثل X = HO^- أو H_2O و m = 1 – 2 و n = 6 أو 8 ، بينما L تمثل الليجاند المستعمل . وتؤكد المعلومات أن التفاعل بين أيونات الفلزات والليجاند يكون بنسبة (M : L أي 2 : 1) .

ومن دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء المدونة للمتراكبين في منطقة cm^{-1} 4000 – 500 ، كما هو موضح في الشكل 1 ، يتضح وجود حزمة عريضة عند cm^{-1} 3480 لمتراكب أيون اللانثانيوم (III) مع الليجاند ، وحزمة عريضة أخرى عند cm^{-1} 3450 لمتراكب أيون الثوريوم (IV) مع نفس الليجاند ، وظهور هاتين الحزمتين يؤكد وجود جزيئات الماء [8] . وهذه النتيجة تحققت بواسطة التحليل العنصري لهذين المتراكبين . وأطياف الأشعة تحت الحمراء لنفس المتراكبين توضح اختفاء حزمتي cm^{-} 1120) δ OH (1080 cm^{-1}) ν C – OH [1] في الليجاند ، هذا يؤكد إزاحة البروتون من مجموعة الهيدروكسيل الفينولية ، والتي أصبحت أنيون (O^-) داخلة في التخلب [9] . وظهور حزم جديدة عند cm^{-} 468 و cm^{-1} 588 على التوالي ترجع إلى الترابط بين أيونات الفلزات والأكسجين (M – O) كطرف للترابط [10] .

الحزمة عند cm^{-1} 1654 لليجاند الحر تعزى إلى وجود مجموعة الكربونيل (C = O) في مجموعة الفورميل (CHO) في الموقع السادس من حلقة الكرومون [10] . وهذه الحزمة تختفي من موقعها في المتراكبين مقارنة بالليجاند الحر ، وهذا يقترح دخول مجموعة الكربونيل في الترابط مع الأيونات المعنية .

وفي الوقت نفسه نلاحظ من الأطياف أنه في المتراكبين لا يحدث تغيير في امتصاص حزم مجاميع الآزو (N = N) مقارنة مع الليجاند الحر . وهذا يعني أن مجموعة الآزو غير متضمنة في الترابط (أي التخلب) ، في الوقت الذي نعتبرها طرفا من ضمن أطراف الليجاند غير الفعالة مقارنة بالمجاميع الوظيفية الأخرى .

جدول 1 التحليل العنصري وأطياف الأشعة تحت الحمراء والتوصيلية المولارية لمتراكبي 8- (2- آزوكربوكسي فينيل) -6- فورميل -7- هيدروكسي -5- ميثوكسي -2- ميثيل الكرومون مع أيونات اللانثانيوم (III) والثوريوم (IV)

متراكب / ليجاند	C%		H%		N%		ν OH	δ OH	ν C – OH	ν C = O (CHO)	ν C = O (COOH)	ν N = N	ν M – O	Ω^{-1} Cm^2 mol^{-1}
	calc.	found	calc.	found	calc.	found								
L	61.0	61.2	3.95	4.2	7.9	7.4	3685	1120	1080	1654	1702	1433	-	-
LaL_2OH . 6 H_2O	44.4	43.6	3.8	3.4	5.4	4.8	3480	*	*	*	1725	1485	468	8.80
$ThL_2(OH)_2$. 8 H_2O	38.9	38.7	3.70	3.3	4.7	4.5	3450	*	*	*	1725	1492	588	7.40

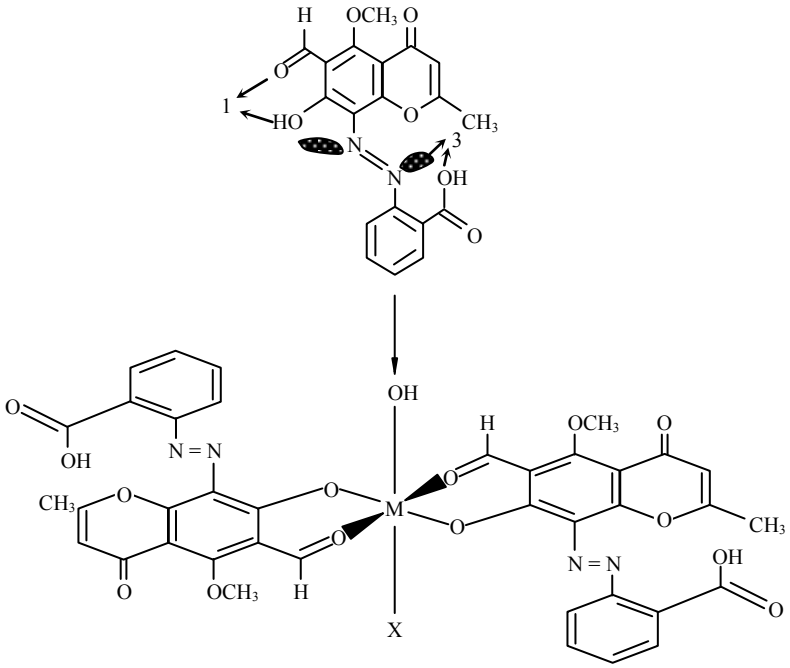
L = 8– (2– carboxyphenylazo) –6– formyl –7– hydroxy –5– methoxy –2– methylchromone

* = The bands have been disappeared

ومن طيف الأشعة تحت الحمراء لليجاند الحر يتضح وجود حزمة عند $1702\ cm^{-1}$ والتي ترجع إلى ظهور تردد اهتزازي لمجموعة الكربوكسيل (COOH) ، وهذه الحزمة لا تتغير في أطياف المتراكبين . وهذا يؤكد عدم مساهمة مجموعة الكربوكسيل في الترابط .

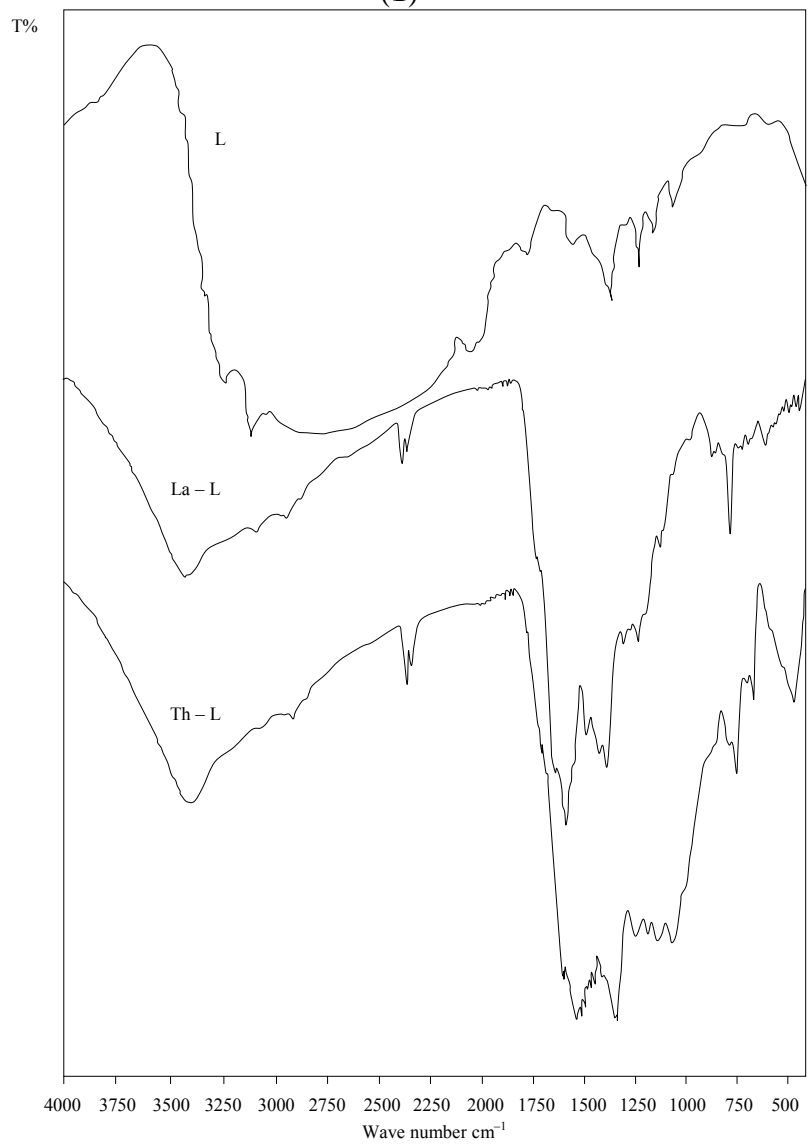
نستنتج من التحليل العنصري ومطيافية الأشعة تحت الحمراء والتوصيلية المولارية أن الترابط لصبغة آزو الكرومون مع الأيونات المعنية يأخذ اتجاها واحدا للتراكب ، وهو من خلال مجموعة الكربونيل (C = O) في مجموعة الفورميل (CHO) في الموقع السادس ، وأنيون الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل في الموقع السابع . حيث تسلك صبغة آزو الكرمون عامة مسلكا رباعي المنح ثنائي القاعدية في متراكباته . والمتراكبات المقترحة يمكن توضيحها في المخطط (1) .

والترابط في المتراكبين يوضح تطابقا ثابتا ، وهو تكون حلقة سداسية بين الليجاند وأيون الفلز ، خاصة من خلال تفسير الأطياف لمجموعتي الألدهيد والهيدروكسيل . فقد أوضحت هذه الأطياف أن التناسق يحدث مع هذه المجموعات وليس مع غيرها .



M = La (III) or Th (IV) and X = OH^- or H_2O

المخطط (1)



شكل 1 أطياف الأشعة تحت الحمراء لليجاند والمتراكبات

L, $LaL_2Xm \cdot 6\ H_2O$, $ThL_2Xm \cdot 8\ H_2O$ [X = OH^- or H_2O]

Synthesis and Spectroscopic Investigation of New Complexes of [8– (2– carboxyphenylazo) –6– formyl –7– hydroxy –5– methoxy –2– methylchromone with La (III) and Th (IV)]

M. M. El-Agaili* **A. A. EL-Maihoub**

Abstract

New complexes of La (III) and Th (IV) ions with 8– (2– carboxyphenylazo) –6– formyl –7– hydroxy –5– methoxy –2– methylchromone (L) have been synthesized and investigated by elemental analysis and IR. Spectroscopy. The complexes of the general chemical formula $ML_2Xm\ .\ nH_2O$, where M; La (III) and Th (IV), $X = OH^-$ or H_2O, m = 1 – 2, n = 6 or 8 and L = ligand have been synthesized. The IR spectra indicate that the complication occurs through the aldehydic group in position six and hydroxyl group in position seven, while the position of CO_2H and N = N groups did not change during the complexation. The molar conductance indicate that the prepared complexes are non–electrolytic.

المراجع

G. Jongebreur, Arch. Intern. Pharamacodyn., 90, 384 (1952).

A. Abd–ElGaber, A. M. A. Hassan, M. El–Shabasy and A. M. El–Roudi, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 22, 1265 (1991).

Y. M. Issa, A. L. El–Ansary, O. E. Sherif and M. M. El–Ajaily, Transition met. Chem., 22, 441–446 (1997)

M. A. Khattab and M. S. Soliman, Transition met. Chem., 8, 285 (1983).

Vogels, Textbook of practical organic chemistry, 5th Edit., Longmans, London (1989).

Schonberg, N. Badran and A. Starowsky, J. Chem. Soc., 75, 4992 (1953).

M. Issa, Issa, R. M. and Awadallah, R. M., Egypt. J. Cem., 18, 221 (1975).

M. El–Roudi, Bull. Fac. Sci; Assiut university, 18, 77 (1989).

Nakamoto, "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds" John Wiley, New York (1970).

J. A. Faniran, K. S. Patel and L. O. Nelson, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 77, 81 (1976).

* Chemistry Dept. Fac. Of science Garyounis Univ. Benghazi–Libya.