دراسة استخدام السلسالدهيد ومشتقات الكرومون كاليجاند مختلط لتحضير بعض المتراكبات

Studies Using Salicylaldehyde and Chromone Derivatives as Mixed Ligands in Preparation of some Complexes

مرعي ميلود العجيلي [*] عبد السلام علي الميهوب [**]

DOI: https://doi.org/10.54172/mjsc.v10i1.504

الملخص

لقد تم تحضير متراكبين مع ليجاند (متصلة) مختلط من أيوني المنجنيز (II) والكوبلت (II) مع ليجاند السلسالدهيد (Salicylaldehyde) (L^1) و 6- فورميل – 7 هيدروكسي –5- ميثوكسي -2 – ميثيل الكرومون (L^2) (6-formyl-7-hydroxy-5-methoxy-2-methylchromone) ، واستخدمت تقنيات معملية لفحص المتراكبين ، ومنها التحليل العنصري (C,H) والأشعة تحت الحمراء (Infrared spectrum; IR) والقياسات التوصيلية المولارية (Molar conductance measurements) . وقد بينت التحاليل العنصرية أن الصيغة الكيميائية لهذين المتراكبين هي $[ML^1L^2. m H_2O] – n H_2O$ حيث أن M تمثل أيوني المنجنيز أو الكوبلت ، و m و n تمثل عدد جزيئات الماء المرتبطة لأيون الفلز داخل وخارج محيط التناسق (Coordination sphere) على التوالي . ووضحت نتائج الأشعة تحت الحمراء أن الترابط بين أيون الفلز والليجاند المستخدمة قد تم بين مجموعتي الألدهيد والهيدروكسيل الموجودتين في الليجاند . كما أثبتت دراسة التوصيل المولاري أن المتراكبين مركبات غير إلكتروليتية .

[*] قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة قاريونس ، بنغازي .

[**] قسم الكيمياء والصيدلية ، كلية الصيدلة ، جامعة الفاتح ، طرابلس .

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

المختار للعلوم العدد العاشر 2003م

المقدمة

خلال العقدين الماضيين تمت دراسات مكثفة على متراكبات عناصر إنتقالية مع ليجاند عديدة ؛ لفهم العوامل التي تحدد ثباتية وسلوك هذه المتراكبات ، وقد تمت الدراسات على متراكبات تحتوي على ليجاند لها ذرات مانحة مختلفة (Bhattacharya,1981) وعدد من الدراسات أوضحت أن المتراكبات ذات الصيغة الكيميائية $[MAL]^{+n}$ ، حيث فيها L تمثل ليجاند يحتوي على O-O وهي مركبات أكثر ثباتاً (Patel et al,1985) وبالرغم من أن متراكبات الليجاند المختلطة مع العناصر الإنتقالية لفتت اهتمام الكثير من الكيميائيين ، إلا أنهم حصروا مقدرة ونشاط الليجاند لإحلال بعضها البعض . وازداد الاهتمام باستخدام العناصر الانتقالية في التناسق مع عدد كبير من الليجاند أدى إلى تطوير طرق واستخدام أنواع كثيرة من الليجاند وتقنيات عديدة لفحص التركيبات البنائية للمتراكبات .

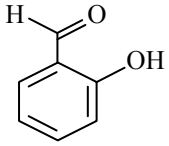
تستطيع مشتقات السليسالدهيد والكرومون تكوين متراكبات مع أيونات الفلزات ، حيث تعتبر الليجاند المستخدمة في تخليق المتراكبات ثنائية الملح ولها تطبيقات عديدة في مجال الكيمياء والطب (Jongebreur;1952) من هنا كان منطلقنا ، البحث ودراسة خواص بعض المتراكبات ذات الأهمية ، وقمنا بتخليق متراكبات لأيوني المنجنيز والكوبلت لإضافة ما يمكن إدراجه في هذا الخصوص . من أهم الدراسات التي تمت بخصوص الليجاند المختلط دراسة لمتراكبات أيونات الكوبلت (II) والنحاس (II) والخارصين (II) البالديوم (II) واليورانيوم (I) والسيزيوم (I) مع 3-بنزيل الكرومون و 3-أسيتو هيدرازون الكرومون بواسطة تقنيات معملية مختارة (Khatted and Soliman,1983) .

فقد تمت دراسة معملية للتعرف على التركيب الهندسي لمتراكبات المنجنيز (II) والحديد (III) والنحاس (II) مع ليجاند مختلط من السيلسالدهيد والثيوسيانات ، ووجد أن المتراكبات المتحصل عليها لها اللون الأحمر القاتم ، وفحصت بواسطة الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والأشعة السينية (X-Ray) التي أثبتت أن التركيب الهندسي هو ثماني الأسطح الهرمية (Octahedral) لمتراكبي المنجنيز والحديد ، بينما التركيب الهندسي لمتراكب النحاس هرمي المستوى (Square Pyrimidal) (Das,1963) .

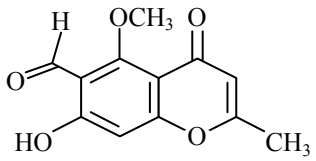
تم تحضير وفحص متراكبات لبعض أيونات الفلزات الانتقالية ثنائية التكافؤ مع ليجاند مختلط من أورثوفينيل ثنائي الأمين وحمض الأنثرانيليك والألنين وحمض الفيثاليك ، وذلك باستخدام تقنيات مختلفة وتبين من نتائج هذه التحاليل أن المتراكبات المحضرة توجد بنسب 1 : 1 : 1 (فلز : ليجاند : ليجاند) بالإضافة إلى معرفة

اتجاه التخلب والذي يحدث من خلال مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل والنيتروجين من المجاميع المختلفة التي تتكون منها هذه الليجاند (El-Ajaily et al 2002) .

وتم تخليق متراكبات لليجاند مختلط من حمض الفيثاليك والبنزوين مع أيونات العناصر الانتقالية وهي الكوبلت (II) و النيكل (II) والنحاس (II) . واستخدمت طرق تحليل معملية لدراسة المتراكبات المتحصل عليها ، مثل التحليل العنصري والأشعة تحت الحمراء والمطيافية الإلكترونية والقياسات التوصيلية المولارية ، وبالربط بين التقنيات المختلفة والمستعملة للدراسة ؛ بينت النتائج أن الصيغة الكيميائية للمتراكبات المحضرة هي $[ML^1L^2(OH) . (H_2O)] . n H_2O$ حيث M تمثل الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) ، أما L^1 تمثل حمض الفيثاليك و L^2 تمثل البنزوين و n= 7 أو 8 بالإضافة إلى ذلك تبين التحاليل أن الترابط في مثل هذه المتراكبات قد تم من خلال ذرات الأكسجين بمجاميع الكربوكسيل في حالة حمض الفيثاليك ومجموعات الكربونيل والهيدروكسيل في حالة البنزوين ، فضلاً عن ذلك أكدت أنها متراكبات ذات الشكل ثمان الأسطح وغير ألكتروليتية في طبيعتها (Maihub et al 2004) . والغرض الأساسي من هذه الدراسة هو تخليق وتفسير أوجه الترابط في المتراكبات المحضرة بين أيوني المنجنيز والكوبلت ، ولعل الأهمية في استخدام السليسالدهيد والكرومون هي القدرة العالية على الترابط مع أيونات الفلزات نظراً لاحتوائهما على مواقع ترابط فعالة .



L^1



L^2

المواد وطرائق التحضير

المواد والكواشف

المواد والكواشف المستخدمة في هذه الدراسة هي كيماويات معملية نقية وتشمل كلوريد المنجنيز ($MnCl_2.4H_2O$) كلوريد الكوبلت $CoCl_2.6H_2O$ وهيدروكسيد الأمونيوم والكحول الإيثيلي والسليسالدهيد (L^1) والكرومون (L^2) ، ومصدر هذه الكيماويات والكواشف من BDH و Aldrich فضلاً على أن الماء المستعمل في الدراسة تم تقطيره مرتين .

التحضير

وقد تم تخليق المتراكبين لأيوني المنجنيز والكوبلت مع الليجاند المختلط من السليسالدهيد والكرومون بنسبة (1 : 1 : 1) في المحاليل الكحولية ، فيمكن خلط محلول كحولي من ليجاند السليسالدهيد (0.01mole) مع ملح الفلز (0.01mole) وترك الخليط في حمام مائي لمدة الساعة مع التحريك المستمر ، وبإضافة قطرات من محلول الأمونيا (10%) وببطء مع التحريك حتى يصبح الخليط قاعدياً (pH~8) ، وعندها يتم انفصال المتراكب المطلوب .

عندئذ يتم إضافة الليجاند 6-فورميل-7- هيدروكسي-5- ميثوكسي-2- ميثيل الكرومون ، وفي نفس المذيب وبنفس الكيفية (0.01mole) للمخلوط الأول ويستمر التسخين على نفس الحمام المائي لمدة 3-4 ساعات . يتم فصل المتراكب بالترشيح ويغسل بالماء المقطر والكحول الإيثيلي الساخن عدة مرات ويجفف الناتج في مجفف باستعمال كلوريد الكالسيوم اللامائي وتم التحصل على 70% وزناً .

تمت الدراسة المعملية للمتراكبين المحضرين بواسطة التحليل العنصري لعنصري الكربون والهيدروجين والأشعة تحت الحمراء باستخدام أقراص بروميد البوتاسيوم (KBr) لتسجيل مطيافية الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز قياس المطيافية (Pye-Unicam SP -300 Spectrometer) . وتم أيضاً قياس التوصيل المولاري باستعمال تقنية (قنطرة التوصيل CM-IK-TOA) في مذيب (DMF) وهذه التحاليل قد تمت بالمعمل المتقدم للتحليل الكيميائي بجامعة الفاتح-طرابلس .

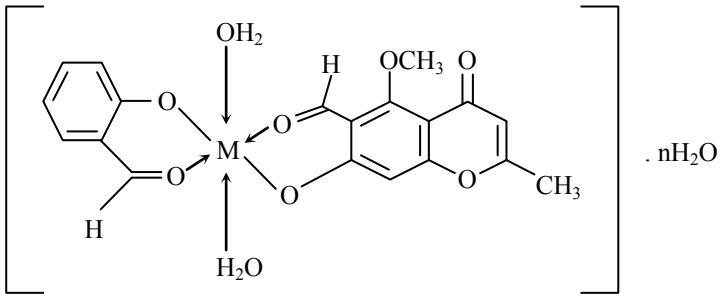
النتائج والمناقشة

قد حضر المتراكبان بتفاعل أيوني المنجنيز والكوبلت مع ليجاند السليسالدهيد و وليجاند 6-فورميل-7- هيدروكسي-5- ميثيل الكرومون ، حسب خطوات التحضير السابقة ، ويرجع السبب في تخليق هذا النوع من المتراكبات إلى الكيمياء الفراغية لليجاند المستعمل .

الجدول التالي يوضح النتائج العملية والنظرية للتحليل العنصري ، ووجد أن النتائج العملية إلى حد ما متوافقة مع الحسابات النظرية للمتراكبين ، وتوضح أن المحتويات توجد بنسبة 1:1:1 أي $[M:L^1:L^2]$ من ذلك تكون صيغتها الكيميائية :

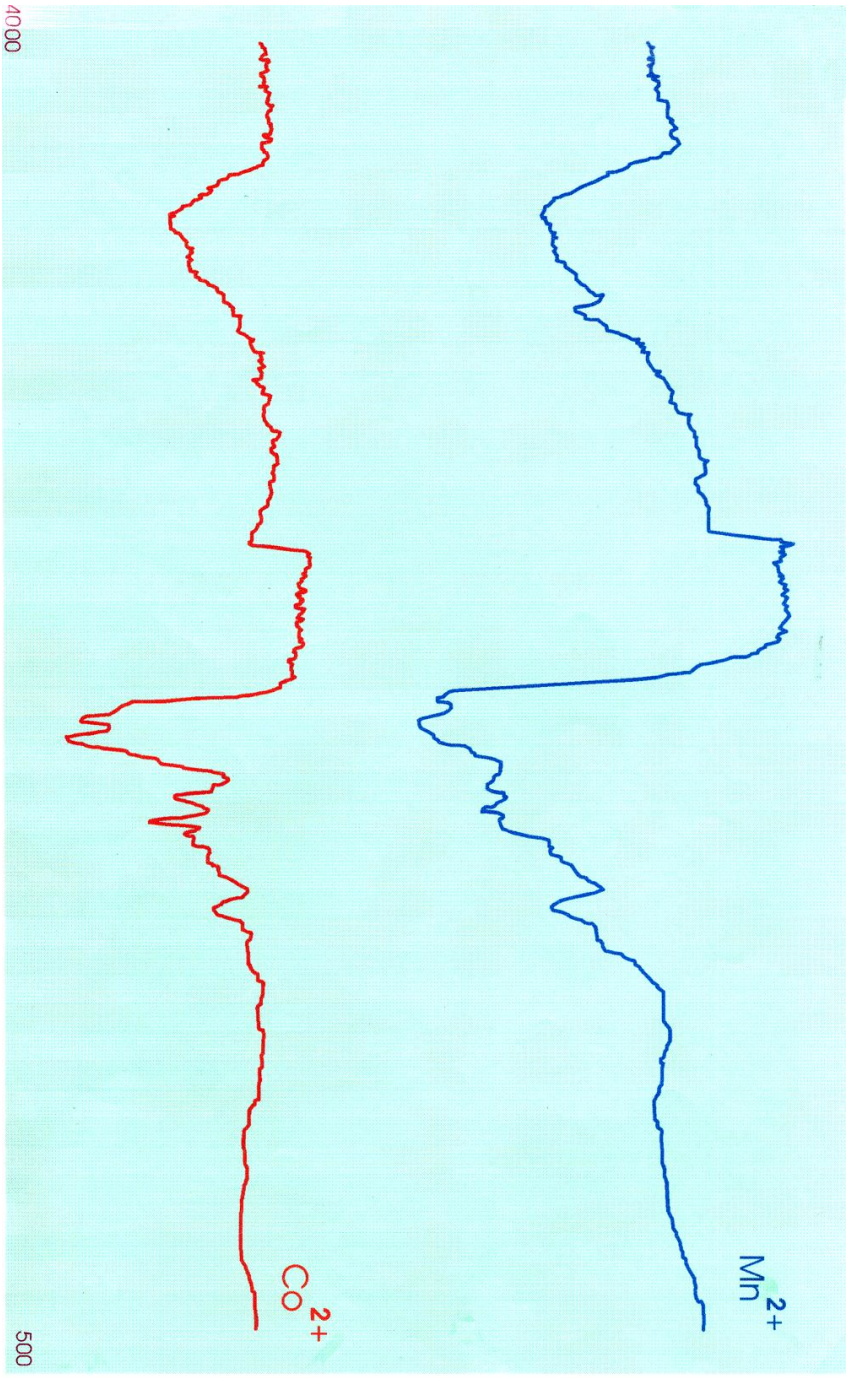
ويتضح من دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (انظر الشكل) وجود حزمة في المدى 1640-1600cm^{-1} وهي ترجع إلى ظهور مجموعة (C=O) لمجموعة الألدهيد (انظر الجدول) وتعتبر هذه الحزمة منخفضة مقارنة بنظيراتها في الليجاند الحر ، والتي تظهر عند 1663-1650cm^{-1} وهذا التغير في موقع الحزمة يبين دخول مجموعة الألدهيد في التخلب

(Chelation) مع أيون الفلز من خلال ذرة الأكسجين (El-Ajaily et .al 2002) وتوضح أطياف هذين المتراكبين ظهور حزمة في المدى cm^{-1} 3400-3200 ، وتعزى إلى وجود جزيئات من الماء بالمتراكبين (El-Rodi, 1989) و (Issa et al 1975) والدليل على دخول مجموعة الهيدوكسيل (OH) هو اختفاء $(OH)^{\delta}$ و $(OH)^{\nu}$ في المتراكبين مقارنة بالليجاند الحر والتي لها الحزم عند cm^{-1} 850 , 1350 على التوالي ، وتوضح القياسات التوصيلية المولارية للمتراكبين (بالجدول) أن المتراكبين مركبات غير ألكتروليتية (Issa et al 1975) . ومن هنا يؤكد أن المتراكبين قد تكونا بنسبة 1 : 1 : 1 أيضاً ، ويكون الترابط من خلال مجموعتي الألدهيد والهيدروكسيل بالليجاند كما هو موضح أدناه .



$M = Mn^{2+}, Co^{2+}; n = 2(Mn^{2+}), 6\ (Co^{2+})$

الصيغة البنائية المقترحة للمتراكبين المحضرين



الأشعة تحت الحمراء (CM^{-1}) لتراكيب Mn^{2+} و Co^{2+} مع ليجاند مختلط

جدول 1 نتائج التحليل العنصري والأشعة تحت الحمراء وقياسات التوصيل المولاري

الليجاند / المتراكبات	الوزن الجزيئي	%C		%H		IR(Cm^{-1})				MC!
Ligands/Complex	M.Wt	Calc	Found	Calc	Found	$^{\gamma}OH$	$^{\nu}C = O$	$^{\delta}OH$	$^{\nu}C - OH$	
L^1	122.13	68.85	68.83	4.91	4.91	3500	1633	1350	850	-
L^2	234	61.54	61.80	4.27	4.10	3500	1650	135	850	-
$[ML^1L^2.2H_2O].2H_2O$	481	47.40	48.32	4.57	4.24	3420	1640	-	-	2.1
$[CoL^1L^2.2H_2O].6H_2O$	557	40.93	40.53	5.38	4.24	3400	1600	-	-	2.5

M.Wt = Molecular Weight
Calc = القيمة الحسابية
Found = القيمة الفعلية (التجريبية)
IR = Infrared
MC = Molar Conductance (! = $Ohm^{-1}.Cm^2.Mol^{-1}$)

Studies Using Salcylaldehyde Chromone Derivatives as Mixed Ligands in Preparation of some Complexes

Suleiman O. Gadalla*

Abstract

Two mixed ligand complexes of salicyladehyde (L^1) and 6-Formyl-7-hydroxy-5-methoxy-2-methylchromone (L^2) have been prepared and characterized by using elemental analysis, molar conductance measurements and infrared spectroscopy. These complexes have the general chemical formula $[ML^1L^2 . 2H_2O] . n H_2O$ in a ratio of $M:L^1:L^2$ (1:1:1) , where M represent Mn(II) and Co (II) and m n=2 or 6 according to the suggested chemical structure of the complexes. The molar conductance indicate that the synthesized complexes are nonelectrolytic, whereas IR spectra display that the complexation takes place through the aldehydic group in position 6 and hydroxyl group in position 7 of the chromone moiety and the same functional groups of the salicylaldehyde moiety.

المراجع

K Bhattacharya; J. Sci., Ind. Res.; 40, 382 (1981).
P.J Patel, V.K. Patel and P. K. Bhattacharya; Indian J. Chem.; 21A, 590 (1985).
G. Jongebreur; Arch. Intern. Pharmacodyn; 90, 384 (1952).
M. A. Khatteb and M. S. Soliman; Transition Met. Chem; 8, 285 (1983).
M. M. Das, "Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds" Butter Worth, London (1963).
M. M. El-Ajaily and A.A. Maihub; Preparation and Spectroscopic Investigation of New mixed ligand Chelates; Jarash for Research and Studies, (2002). (Accepted for publication).
A.A. Maihub, M.M. El-Ajaily M.A. Abuzwida, H.F. Alamari and E.S Ahmed;
Experimental Studies on Cobalt, Nickel and Copper ions Octahedral Complexes with Mixed Ligands from Phthalic acid and Benzoin; National Academy for Scientific, Libya (2004) (Accepted for publication).
M. El-Rodi "Bull. Fac. Sci., Assiut University; 18, 77 (1989).
M. Issa, R. M. Issa and R. M. Awadallah; Egypt J. Chem; 18, 221 (1975).

* Horticulture Department, Faculty of Agriculture University of Omar ElMokhtar.