

تحضير ودراسة ومعالجة نظرية لمعادن قواعد شف للـ ((Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) مع صوديوم [N- (2- هيدروكسي نفتولدين) كلايسين ايمينو]

غازي محمد عبد **

باسم ابراهيم مهدي*

استلام البحث 31، اذار، 2011

قبول النشر 3، شباط، 2012

الخلاصة :

حضرت قاعدة شف (NaHL) الجديدة من مفاعلة ملح الحامض الاميني الكلايسين مع 2- هيدروكسي نفتولديهايد، شخص الليكاند باستخدام الطرائق الطيفية المتوافرة، (الاشعة تحت الحمراء (IR) والاشعة 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 الاشعة فوق البنفسجية، تحليل العناصر باستخدام تقنية الامتصاص الذري، العزوم المغناطيسية، التوصيلية المولارية). وقد تبين من النتائج ان لمعادن الليكاند (NaHL) نسبة مولية هي (1:2) ليكاند:فلز.

الكلمات المفتاحية :- N-(2-هيدروكسي نفتولدين) كلايسين ايمينو ، المعقدات الفلزية ، قاعدة شف.

المقدمة :

الكلايسين مع الالديهيدات الاروماتية المعوضة بمجموعة هيدروكسيل في موقع اورثو ، وقد أخذت الليكاند المحضرة أهمية كبيرة نتيجة لاملاكها ثلاث ذرات مانحة (NON)، ثلاثية السن ذات الفعالية البايولوجية الكبيرة، كما تم تحضير معقدات جديدة من هذا المشتق (قاعدة شف) مع أيونات ثنائية الشحنة لفلزات السلسلة الانتقالية الأولى ذات الأهمية البايولوجية [(Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)].

المواد والاجهزة :

الكلايسين مجهز من شركة (Riedel-dehaen)، 2- هيدروكسي-1- نفتلديهايد، كحول ايثيلي مطلق، ثنائي مثيل سلفوكسيد، ثنائي اثيل ايثر، ميثانول، وحامض الخليك، مجهزة من شركة (BDH)، خلاص الكوبلت، خلاص النيكل، خلاص النحاس، وخلاص الزنك، مجهزة من شركة (Fluka).

الاجهزة المستخدمة Instrumentation

1- جهاز قياس أطيايف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء

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

2- جهاز قياس أطيايف الاشعة 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)

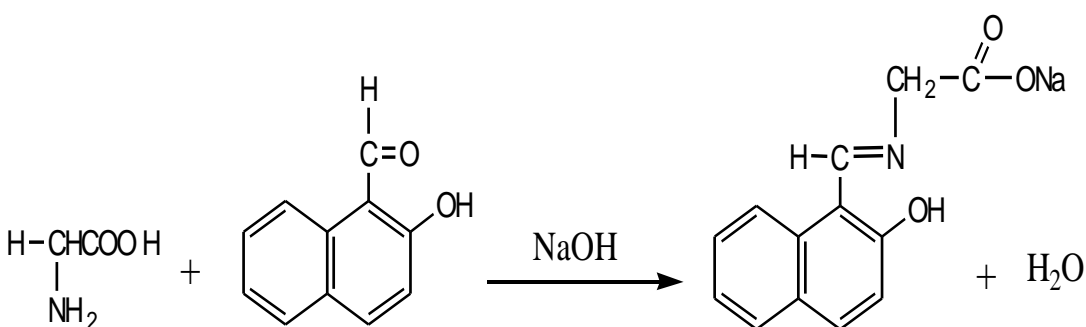
ان لقواعد شف ومعقداتها أهمية، اذ جلبت إنتباه الباحثين والعلماء لوجودها طبيعياً في الكثير من المسارات الايضية وعمليات تكوين السموم في الفطريات؛ لذلك سجلوا الكثير من الاستخدامات الدوائية لها بوصفها مضادات للبكتريا والفطريات، فضلاً عن ذلك فان بعضاً من قواعد شف لها أهمية بايولوجية اذ تؤدي دوراً كبيراً في الفعاليات الحيوية، كما في تفاعلات النقل الانزيمي لمجموعة الايمين (enzymatic transmutation reactions) من حامض اميني في تكوين ارتباط اميني مع الديهايد أو كيتون، ولها أيضاً فعالية ضد مرض السرطان [1]. تصنف قواعد شف استناداً الى عدد المواقع المانحة فتكون أحادية السن عندما تمتلك الجزيئة ذرة نتروجين واحدة، وتكون ذات استقرار واطي نسبياً، اما قواعد شف ثنائية السن فتعتمد 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 تشتق 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] ونظراً للتنوع الكبير للفعالية البايولوجية الذي تبديه الأحماض الامينية ومشتقاتها عن طريق وجود مجموعتي الكاربوكسيل والأمين، فقد تضمن البحث تحضير قواعد شف بوصفها مشتقات للحامض الاميني

* جامعة بغداد - كلية العلوم. Basimibrahim_2004@yahoo.com

** وزارة العلوم والتكنولوجيا - دائرة بحوث الكيمياء وفيزياء المواد - بغداد - العراق - ص ب 765 Ghazi_M74@yahoo.com

Sodium[N-(2-hydroxynaphthalidene)
Glycine imino]

يذاب (0.75g, 10mmol) من الحامض الاميني الكلايسين 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 (1.72g, 10mmol) من 2-هيدروكسي-1-نفثالديهايد المذاب في 20 مل من الايثانول وبعد دقيقتين من انتهاء الاضافة ييخر 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 وبنسبة (71%) وانصهر بـ $^{\circ}\text{C}$ (272-275).



Glycine 2-hydroxy naphthaldehyde

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 من المعقد وبنسبة (78%) وأنصهر بـ $^{\circ}\text{C}$ (290 dec).

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

Sodium[N, N`-bis ((2-hydroxynaphthalidene) glycine imino) المعقد Copperate(II).Dihydrate بالطريقة السابقة نفسها وبالنسب المولية نفسها باستعمال (0.99g, 5mmol) من خلاص النيكل $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و (2.69g, 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 (51%) وأنصهر بـ $^{\circ}\text{C}$ (224-229).

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
Distillation7-جهاز حاسوب مزود ببرنامج حسابي
Hyper Chem.

تحضير المركبات :

تحضير الليكاند : صوديوم [N-(2- هيدروكسي
نفثالدين) كلايسين ايمينو] (L_1)

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

Sodium[N, N`-bis ((2-hydroxynaphthalidene) glycineimino) Cobaltate(II).Dihydrate
أضيف محلول يحتوي على (1.24 g 5mmol) من خلاص 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 (2.69 g, 10 mmol) 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 بني من المعقد وبنسبة (53%) وانصهر بـ $^{\circ}\text{C}$ (235-258).

تحضير معقد النيكل الثنائي- $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2]$
 $1.5\text{H}_2\text{O}$

Sodium[N, N`-bis ((2-hydroxynaphthalidene) glycine imino)Nickelate (II).(1.5)Hydrate
المعقد بالطريقة السابقة نفسها وبالنسب المولية نفسها باستعمال (1.24g, 5mmol) من خلاص النيكل $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و (2.69g, 10mmol)

جدول رقم (1): الخصائص الفيزيائية للبيكاند والمعدّات المحضرة.

الرمز	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي (gm/mol)	%الفلز الانتقالي		%النتروجين		الماء % المشبكي
			نظري	عملي	نظري	عملي	
(NaHL)	$C_{13}H_{10}O_2NNa \cdot H_2O$	269.05	-	-	5.2 0	4.3 2	6.7
C ₁	$C_{26}H_{18}O_6N_2CoNa_2 \cdot 2H_2O$	595.09	9.9	9.13	2.3 5	1.9 4	6.0
C ₂	$C_{26}H_{18}O_6N_2NiNa_2 \cdot 1.5H_2O$	585.87	10.0 2	9.67	2.3 8	2.1 2	4.6
C ₃	$C_{26}H_{18}O_6N_2CuNa_2 \cdot 2H_2O$	599.7	10.5 9	9.84	2.3 3	1.8 7	6.0
C ₄	$C_{13}H_{15}O_6NZn$	346.44	18.8 6	18.2 3	4.0 4	3.6 7	-

الاطياف الالكترونية

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

اطياف امتصاص المعقدات

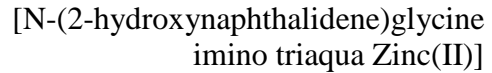
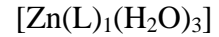
1- معقد ايون الكوبلت الثنائي

أظهر المعقد قمتي امتصاص عند (522 , 672)nm تعود الى الانتقالات الالكترونية بالفلز نفسه (d-d) العائد الى الانتقال ${}^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4T_{1g(P)}(v_3)$ ، ${}^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4A_{2g(F)}(v_2)$ بحسب مخطط (Tanabe Sugano)، واما القمة عند (397)nm تعود الى انتقال الشحنة (C.T) بينما القمم عند (373 , 314) nm تعود الى الانتقال الالكتروني للبيكاند، 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 (4.89) B.M.

2- معقد ايون النيكل الثنائي

أظهر قمتي امتصاص عند (487 , 691)nm تعود الى الانتقالات الالكترونية بالفلز نفسه (d-d) العائدة الى الانتقال ${}^4A_{2g(F)} \rightarrow {}^3T_{1g(P)}(v_3)$ ، ${}^4A_{2g(F)} \rightarrow {}^3T_{1g(F)}(v_2)$ وقمة تقع عند (403)nm تعود الى انتقال الشحنة (C.T) والقمم عند (301 , 249) nm تعود الى الانتقالات الالكترونية للبيكاند، 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 (3.11) B.M. ويعود السبب في هذا الانخفاض في قيم العزم المغناطيسي لمعقد النيكل نتيجة حدوث اقتران جزئي بين ذرة الفلز مع

تحضير معقد الخارصين الثنائي



حضر المعقد بالطريقة السابقة نفسها وبالنسب المولية نفسها باستعمال (1.09g, 5mmol) من خلات النيكل (CH₃CO₂)₂Ni.4H₂O و (2.69g, 10mmol) من الليكاند (NaHL) المذاب في (5 مل) من المذيب نفسه الذي يحتوي على (20 mmol) من (0.8 g, 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 (48%) وانصهر بـ (320 dec).

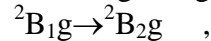
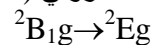
النتائج والمناقشة :

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 كدال (Kjeldahal method) [5] التي تستند في مرحلتها النهائية الى التسحيح غير المباشر لمحلول الامونيا الناتج من المادة النتروجينية الأصلية، وباستخدام جهاز Mactokjeldahal nitrogen digestion and distillation يوضح الجدول رقم (1) النسب المئوية للفلز المركزي وكمية النتروجين العملية والنظرية والنسب المئوية للماء الشبكي للبيكاندات والمعدّات 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 للمعدّات المحضرة عند تركيز (10⁻³ M) في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) وفي درجة حرارة المختبر، وذلك لتحديد 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 (C₄) والقسم الاخر من المعقدات تسلك سلوك المركبات غير المتعادلة فهي الكترونية وموصلة بنسبة 1:2 وكما في المعقدات (C₁, C₂, C₃). تم ايجاد الصيغة التركيبية للمعدّات باستخدام طريقة النسب المولية (Molar ratio method) [7] التي تبين أن النسبة المولارية هي (1:2) ليكاند:فلز للمعدّات [C₃, C₂, C₁]، وبنسبة (1:1) للمعقد [C₄].

إن طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (NaHL)، قد أظهر حزمة متوسطة وعريضة كانت محصورة ما بين $3450-3250\text{cm}^{-1}$ ، ناتجة من التردد الامتطاطي (Stretching vibration) للاصرتين $\nu(\text{O-H})$ و $\nu(\text{N-H})$ ، 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 إلى الاهتزاز الامتطاطي لجزيئات الماء الشبكي (Lattice water) (امتدادات مجموعة الهيدروكسيل مضادة التماثل والمتماثلة). قد يصنف الماء في الاملاح اللاعضوية بشكل ماء شبكي أو ماء متناسق، ولكن لا يوجد تحديد واضح يفصل بينهما، ويشير مصطلح ماء شبكي إلى ارتباط جزيئات الماء في الشبكة البلورية بواسطة اواصر هيدروجينية ضعيفة مع الايون السالب أو اواصر ضعيفة مع الفلز أو عن طريق كلا النوعين من الاواصر. ويشير مصطلح ماء متناسق إلى كون جزيئات الماء مرتبطة مع الفلز عن طريق اواصر تساهمية جزيئاً، 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 الاطيف 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 $1640-1620\text{cm}^{-1}$ تعود إلى التردد الامتطاطي لمجموعة الكربونيل (C=O) إذ جاء في الدراسة التي قام بها (Heinert) أن المنطقة ما بين $1700-1400\text{cm}^{-1}$ 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 $1730-1700\text{cm}^{-1}$ إلى المواقع $1680-1600\text{cm}^{-1}$ في هذه المركبات يعزى إلى وجود الاواصر الهيدروجينية الضمنية [13]، مما يؤكد أن قاعدة شف المحضرة (NaHL) في الحالة الصلبة تكون بصيغ توتومرية تتحول من كيتو أمين إلى فينول إيمين وهذه الحالة تعطي دليلاً على نقاوة المركبات المحضرة [14].

ذرة اخرى مشابهة لها فضلا عن حالات التخفيف المغناطيسي الناشئة من وجود جزيئة الليكاند [11].

3- معقد ايون النحاس الثنائي
اظهر قمة امتصاص عند 618nm تعود للانتقال الالكتروني (d-d) المتضمن الانتقالات



حيث تتفق هذه النتائج المستحصلة مع معقدات النحاس (II) سداسية التناسق ذات الشكل الثماني السطوح [10]، وقم عند $243, 311, 376\text{nm}$ تعود إلى الانتقالات الالكترونية لليكاند [9].

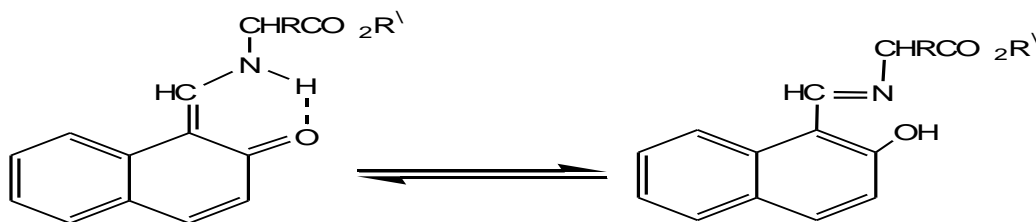
4- معقد ايون الخارصين الثنائي

لقد اظهر قمة عند 382nm تعود إلى انتقال الشحنة (C.T) وكذلك وجود القمم عند $240, 314, 345\text{nm}$ تعود إلى الانتقالات الالكترونية لليكاند [9].

جدول رقم (2): الاطيف الالكترونية والقياسات المغناطيسية لمعدتات الليكاند (L) عند 298K

رمز المعقد	λ_{max} (nm)	ν (cm^{-1})	نوع الانتقال	العزم المغناطيسي (B.M)	الشكل الهندسي المقترح
C ₁	247	40485.8	Ligand C.T ${}^4T_{1g(F)}$ $\rightarrow {}^3T_{1g(P)}(V_3)$ ${}^4T_{1g(F)}$ $\rightarrow {}^4A_{2g(F)}(V_2)$	4.89	O.h
	314	31847.1			
	373	26809.6			
	397	25188.9			
	522	19157			
	672	14880.9			
C ₂	249	40160.6	Ligand C.T ${}^4A_{2g(F)}$ $\rightarrow {}^3T_{1g(P)}(V_3)$ ${}^4A_{2g(F)}$ $\rightarrow {}^3T_{1g(F)}(V_2)$	3.11	O.h
	301	33222.5			
	403	24813.8			
	483	20703.9			
	691	14471.7			
C ₃	243	42735	Ligand ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	1.97	O.h
	311	32154.3			
	376	26595.7			
	618	16181.2			
C ₄	240	41666.6	Ligand C.T	0	O.h
	314	31847.1			
	345	28985.5			
	382	26178			

أطيف الأشعة تحت الحمراء I.R



الصيغ التوتومرية لليكاندات في الحالة الصلبة

الأصرة (M-OH₂) من نوع (Wagging) [17]. وكذلك اظهرت أطيف المعقدات حزمًا قوية عند 1620-1596 cm⁻¹ 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]، التي ظهرت بنحو (488-485cm⁻¹)، وكذلك تم التأكد من مشاركة ذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل (OH) بظهور حزم تابعة لارتباط (M-O) [20]، عند التردد (418-400) cm⁻¹ في المعقدات.

كذلك اظهر طيف الليكاند (L₁) حزمة امتصاص عند (1548 cm⁻¹) تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة (C=C) [15] الأروماتية. ومن ملاحظة طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند (NaHL)، (C₃, C₂, C₁) تظهر حزمة متوسطة وعريضة محصورة بين (3363-3217) cm⁻¹ ناتجة من التردد الامتطاطي لجزيئات الماء الشبكي [16]، اما في حالة المعقد (C₄) فتعود الحزمة السابقة إلى ماء التناسق. ويدعم ذلك هو ظهور حزمتين في طيف المعقد (C₄)، الأولى عند التردد (835 cm⁻¹) وتعود إلى اهتزاز الأصرة (M-OH₂) اهتزاز من نوع (Rocking). أما الحزمة الثانية فعند التردد (655 cm⁻¹) تعود إلى اهتزاز

جدول رقم (3) مواقع الامتصاص الرئيسية لأطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الاول (L) ومعقداته.

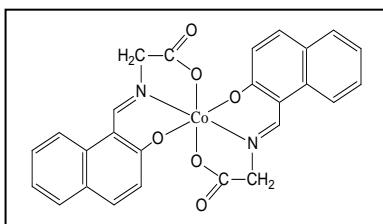
symp.	v O-H	v C=O	v C=N	v C=C	v C-O phe.	v COO ⁻ sym.	v M-OH ₂ roc.	v M-OH ₂ wag.	v M-N	v M-O
(NaHL)	3437	1620	-	1548	1490	1408	-	-	-	-
C ₁	3363	-	1597	-	1500	1404	-	-	480	401
C ₂	3337	1625	1603	1548	1505	1405	-	-	488	418
C ₃	3355	1630	1600	-	1490	1404	-	-	485	400
C ₄	3355	-	1627	1550	1510	1395	835	655	486	416

ذرة (C=N) وذرة (O) مجموعة (OH)، وذرة (O) لمجموعة (COOH)؛ ولذلك 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 الى حين الوصول الى الشكل الهندسي لتوازني 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

التراكيب المقترحة والمعالجة النظرية للمركبات المحضرة

استناداً الى الدراسات التحليلية والطيفية والخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تم إجراؤها 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 لنظرية 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 (O₃N₃O⁻) (Tridentate Ligand)، عن طريق الذرات المانحة (ONO)، وتمتلك هذه الليكاندات شحنتين سالبتين الاولى ناتجة من فقدان الجزيئة لبروتون مجموعة الهيدروكسيل التي تمثل موقع اورثو الى مجموعة الأزوميثين والاخرى من فقدان الجزيئة لايون الصوديوم المرتبط مجموعة كاربوكسيل للحامض الاميني. وتتناسق جميع الليكاندات المحضرة مع الايونات الفلزية عن طريق ذرة (N) مجموعة

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

واستناداً الى النتائج العملية التحليلية للمعقدات المحضرة تم اجراء الدراسة النظرية وباستخدام برنامج (Hyper Chem) فبعد 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 الاتية:

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

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 $\text{Na}_2[\text{M}(\text{L})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

المحضرة جميعها ذات شكل ثماني السطوح (Octahedral) وتكون على نوعين:

أ- المعقدات الثمانية السطوح من نوع

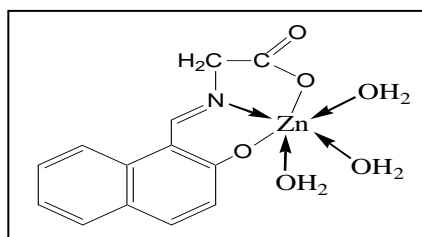


يحل الليكاند محل كل الجزئيات المرتبطة مع الايون الفلزّي وبذلك يشغل الليكاندين ستة مواقع تناسقية حول الايون الفلزّي الثنائي الشحنة الموجبة لتعطي معقداً سداسي التناسق وبذلك يمكن أن نتوقع الصيغة التركيبية للمعقدات (C_3 ، C_2 ، C_1) حيث تتكون حلقتان مستقرتان خماسية وسداسية.

ب- المعقدات الثمانية السطوح من نوع



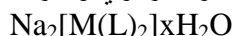
في هذا النوع من المعقدات يحل ليكاند واحد ثلاثي السن مع ثلاث جزئيات ماء محل كل الجزئيات

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

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

Complexes	Semi-empirical (PM3)			
	ΔH_f kcal/mol	Point group	Dipole moment (Debye)	ΔH_r kcal/mol
C_1	-515.329	C_1	4.547	-456.575
C_2	-483.462	C_1	3.991	-8.674
C_3	-259.287	C_1	12.621	+245.048
C_4	-178.158	C_1	8.99	+374.134

جدول رقم (5): اطوال الاواصر بين الفلز المركزي والذرات المانحة للمعقدات ثمانية السطوح من نوع



Complexes	Bond Length (Å°)							
	$\text{C}=\text{N}_{(1)}$	$\text{M}-\text{N}_{(1)}$	$\text{M}-\text{O}_{(1)}$	$\text{M}-\text{Ocar}_{(1)}$	$\text{C}=\text{N}_{(2)}$	$\text{M}-\text{N}_{(2)}$	$\text{M}-\text{O}_{(2)}$	$\text{M}-\text{Ocar}_{(2)}$
C_1	1.4276	1.8679	1.9284	1.9188	1.4023	1.8862	1.8922	1.9088
C_2	1.3582	1.8737	1.8471	1.8594	1.3553	1.8738	1.8470	1.8600
C_3	1.4479	1.9121	1.8665	1.8549	1.4057	1.8739	1.8739	1.8550

- pyrrolyl-, salicylyl- and pyridyl-derived cephalaxins". *J. of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 19(1): 85–90.
- 7- Suresh M.S. and Prakash, V. 2010. "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. 2002. "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.* 76:907-914.
- 9- Heinert, D. and Martell, A.E. 1962. " Racemic Titanium (IV) Complexes of Salicyliden amino acids," *J. Am. Chem. Soc.*, 84: 3257.
- 10- Sutton, D., 1968. "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes", First Edition, McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., New York.
- 11- Osowole, A.A. Kolawole, G.A. Kempe, R. and Fagade, O.E. 2009. "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.* 39(3):165–174.
- 12- Nakamoto, K. 1996. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Comp" Fourth Edition John Wiley and Sons, New York.
- 13- Heinert, D. and Martell, A.E. 1977. "Model studies of pyridoxal Schiff's bases. Coplanarity and intramolecular hydrogen bonding". *J. Am. Chem. Soc.*, 20(1):176-178.
- 14- Salman, S.R. Lindon, J.C. and Farrant, R.D. 1993. "Tautomerism in 2-hydroxy-1-naphthaldehyde Schiff bases in solution and the solid state investigated using ¹³C NMR
- المصادر :
- 1-Osowole, A.A. Kolawole, G.A. and Fagade, O.E. 2008. "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*. 61(7):1046–1055.
- 2-Chohan, Z.H. and Kausar, S. 2000. "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*. 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* 27. 609-612.
- 4-Agarwal R.K. Prasad, S. and Gahlot, N. 2004. "Synthesis, spectral and thermal properties of some penta-coordinated complexes of oxovanadium(IV) derived from thiosemicarbazones of 4-aminoantipyrine". *Turkish Journal of Chemistry*. 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. 2008. "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*. 27(4): 1141–1149.
- 6- Chohan, Z.H. H. Pervez, H. Khan, K.M. Rauf, A. Maharvi, G.M. and Supuran, C.T. 2004. "Antifungal cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of furanyl-thiophenyl-,

- studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate Schiff base ligands". *Transition Metal Chemistry*. 24(4):414–420.
- 19- Singh B. Mishra H. 1986. "Complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) cadmium(II) and dioxouranium(VI) with thiophene-2-aldehyde thiosemicarbazones". *J. Indian Chemical Society*. 63:692–694.
- 20- Chakravarty, A.R. Nreddy, A.P. Santra, B.K. and Thomas, A.M. 2002. "Copper Complexes as chemical nucleases". *J. Indian. Chem. Sci.*, 114(4) :391-401.
- spectroscopy". *Mag. Res. Chem.*, 31(11): 991-884.
- 15- Silverstein, R.M. Bassler, G.C. and Movril, T.C. 1981. "Spectroscopic identification of Organic Compounds". 4th edn; New York; Wiley.
- 16- Lucchesi, P.J. and Glasson, W.A. 1956. "Infrared Investigation of Bound Hydrates" *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 134748.
- 17- Shukla, P.R. Singh, V.K. Jaiswal, A.M. and Narain, J. 1983. "Metal Complexes of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), with N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-L-amino acids". *J. Indian. Chem. Soc.*, 60: 321-327.
- 18- Tumer M. Koksal H. Sener MK. Serin S. 1999. "Antimicrobial activity

Preparation, Study and Theoretical Treatment of Co(II) Ni(II) Cu(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes with Sodium [N-(hydroxyl naphtholidine) Glycine imino].

*Basim Ibrahim Mehdi**

*Ghazi Mohamed Abd***

* College of Science \ Baghdad University,

** Ministry of Science & Technology

Abstract:

A new Schiff base (NaHL) has been prepared from the reaction between the salt of amino acid glycine with 2-hydroxy naphthaldehyde. 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.