

اصطناع وتوصيف المشتق الإستيري لثنائي ايتيل بيريدين 6.2-ثنائي كربوكسيل ثنائي الوظيفة وتحضير معقداته مع الكوبالت(II) والنحاس(II)

ايناس يوسف*، وردة خليل**، عبد الهادي دله***

الملخص

تم في هذا البحث تحضير مشتق إستيري لثنائي ايتيل بيريدين 6.2-ثنائي كربوكسيلات (المرتبطة E) بمردود (71%) باستخدام تفاعل الأسترة المباشرة بين الايتانول وحمض بيريدين 6.2-ثنائي الكربوكسيل. استخدمت المرتبطة (E) لاصطناع معقدين لكل من الكوبالت Co(II) بمردود 57% وللنحاس Cu(II) بمردود 53%. تمت تنقية المركبات المحضرة بالبلورة، وحددت بنية المركبات المصنعة باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة FT-IR, ¹HNMR, UV-Vis

الكلمات المفتاحية: حمض بيريدين 6.2-ثنائي الكربوكسيل، الأسترة المباشرة، مرتبطات متعددة السن، معقدات الكوبالت، معقدات النحاس.

* طالبة دكتوراه: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

** أستاذ مساعد- الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم-جامعة البعث- حمص- سوريا

*** أستاذ مساعد- الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم-جامعة البعث- حمص- سوريا

Synthesis and characterization of the esteric derivative of dicarboxylic acid and preparation of its complexes with Co(II) and Cu(II)

E. Yousef*, W.Khalil**, A.Dalla***

Abstract

In this paper an esteric derivative of 2,6-diethyl dicarboxylate pyridine (E) have been synthesized with yield 71% by using direct esterification between pyridine-2,6- dicarboxylic acid and ethanol. Two complexes of Co(II) and Cu(II) from compound (E) have been synthesized with yield 57% for Co complex and 53% for Cu. The prepared compounds were purified by crystallization. The molecular structures have determinate by available spectroscopy methods FT-IR, ¹HNMR, UV-Vis.

Keywords: *pyridine-2,6-dicarboxylic acid, esterification reaction, multi-donated Ligands, Co(II), Cu(II) complexes.*

*) PhD student: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath university, Syria

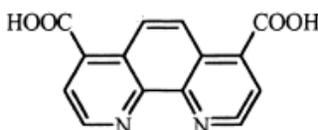
***) Assistant Prof Organic chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, Syria

****) Assistant Prof Inorganic chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, Syria

I- مقدمة:

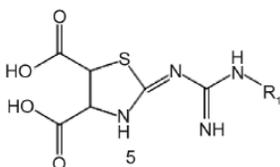
تشكل الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها صنفاً واسعاً من المركبات الكيميائية الهامة وخاصة ثنائية الوظيفة منها وذلك بسبب استعمالها المتعددة. فقد أصبحت المركبات ومشتقاتها محط اهتمام العلماء على مدى سنوات عديدة وذلك لقدرتها على تشكيل معقدات معدنية ثابتة مع معظم المعادن الانتقالية إضافة إلى تطبيقاتها الحيوية الواسعة [1].

استخدمت الحموض الكربوكسيلية للحلقات المتكاثفة المتغايرة مثل المركب (1) في تحضير مرتببات عضوية لاصطناع معقدات تملك تطبيقات واسعة في مجالات عديدة [2]



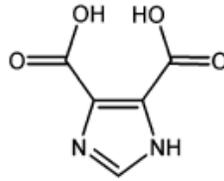
المركب (1)

تبدي مشتقات الحموض الكربوكسيلية ثنائية الوظيفة خصائص مضادة للبكتيريا والفطريات ولذلك فهي مركبات انطلق هامة لتحضير معقدات معدنية ذات أهمية تطبيقية [3].



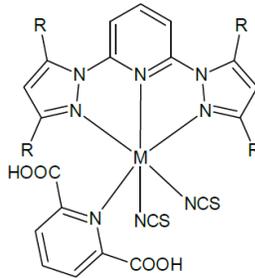
المركب (2)

واستخدمت كذلك المركبات الحلقية المتغايرة ثنائية الكربوكسيل في تحضير مركبات ذات أهمية دوائية مثل المركب (3) الذي استخدم في تحضير مركبات ذات خصائص مضادة لمرض السل [4].



المركب(3)

استخدمت مشتقات الحموض الكربوكسيلية كمرتبطات لتحضير معقدات هامة ذات خصائص متنوعة مثل صناعة السبائك[5] كما استخدمت المعقدات العضوية المعدنية (مرتبطة وأيون معدني) في تشخيص الأمراض[6] وفي معالجة الأورام السرطانية[7]. كما تلعب معقدات الحموض الكربوكسيلية ثنائية الوظيفة دوراً في التفاعلات التي تحتاج إلى وساطة حيث تم تحضير المعقد المبين في الشكل أدناه(المركب4) والذي استخدم كحفّاز في إحدى التفاعلات الكيميائية[8].



المركب(4)

انطلاقاً مما سبق ولأهمية هذه المعقدات تم اختيار اصطناع معقدات للكوبالت والنحاس انطلاقاً من مشتقات الحموض الكربوكسيلية ثنائية الوظيفة.

II- هدف البحث: اصطناع وتوصيف مرتبطة عضوية وبعض معقداتها مع معادن الكوبالت والنحاس وتوصيفها بالطرائق الطيفية المناسبة.

III- المواد وطرائق البحث:

III-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

قيست درجات الانصهار لجميع المركبات التي تم الحصول عليها بطريقة الأنبوب الشعري على جهاز Melting Point، وسُجّلت أطياف FT-IR باستخدام مطياف تحت الأحمر (FT/IR-spectrum-4100)، بينما سُجّلت أطياف $^1\text{H-NMR}$ للمركبات على

جهاز الطنين النووي المغناطيسي نموذج Bruker 400MHz، وسُجّلت أطياف الامتصاص الجزيئي للمركبات على جهاز الامتصاص الجزيئي (UV-Vis Spectrophotometer) إنتاج شركة HITACHI موديل U-1900. جميع المواد المستخدمة في هذه الدراسة من شركتي MERCK و BDH .

III-2- القسّم العملي:

III-2-1- تحضير المرتبطة ثنائي ايتيل بيريدين 6.2-ثنائي كربوكسيلات (E):

2,6-diethyl dicarboxylate pyridine (E)

تجهز حوجلة مصنفة سعة 50ml مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس في حمام زيتي ويوضع فيها (1.67gr, 0.01mol) من حمض بيريدين 6,2-ثنائي كربوكسيل مع (0.11gr) من الأمبرلست 15 و 15ml ايتانول (نسبة مولية 1:2، ايتانول:حمض) ثم يتم غلي المزيج لمدة 6 ساعات عند درجة الحرارة (78.3°C) ، يبرد المزيج إلى درجة حرارة الغرفة ثم يُستخلص الإستر الثنائي ويُبخّر المذيب لينتشر راسب أبيض ويجفف الناتج، بلغ المرودود (71%) (1.56gr, 0.007mol) ودرجة انصهاره (45-47°C) .

III-2-2- اصطناع المعقدات المعدنية للمرتبطة (E):

1-اصطناع معقد الكوبالت مع المرتبطة (E):

تجهز حوجلة مصنفة ذات فتحتين سعة 50ml مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس وقمع تنقيط في حمام زيتي ، ويوضع فيها 10ml ايتانول (95%) و (0.223gr) 1mmol من المرتبطة المصطنعة في المرحلة السابقة مع (0.080 gr, 2mmol) هيدروكسيد الصوديوم وتغلى لمدة نصف ساعة، حضر محلول كلوريد الكوبالت (II) المائية بإضافة (0.238gr, 1mmol) من كلوريد الكوبالت (II) المائية $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ في (10ml) ايتانول في أرلينة سعة 10ml حيث يتم إضافته بالتنقيط إلى المزيج السابق ولمدة ساعة مع التحريك والتسخين المستمر عند درجة الحرارة (78.3°C)، ويستمر تحريك مزيج التفاعل لمدة 8 ساعات إضافية بعد الانتهاء من الإضافة مع المحافظة على درجة الحرارة السابقة، بعد ذلك يتم إيقاف التسخين ويبرد مزيج التفاعل لدرجة حرارة الغرفة، ويرشح الناتج لفصل الراسب البني. نقي الراسب بغسله بالماء المقطر ويجفف

اصطناع وتوصيف المشتق الإستيري من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة وتحضير معقداته مع الكوبالت(II) والنحاس(II)

الناجح. فكان المرود (57%) (0.21gr, 0.57mmol)، ودرجة انصهاره (280-282°C).

2- اصطناع معقد النحاس مع المرتبطة (E):

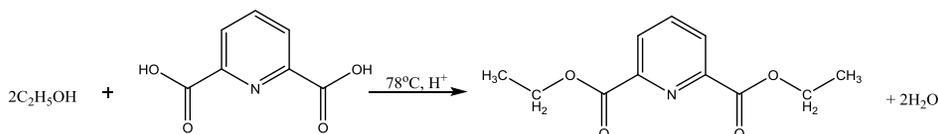
لتحضير المعقد المعدني لمعدن النحاس فقد تم استخدام كلوريد النحاس (II) المائية $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بإضافة (1mmol, 0.085gr) منه وبنفس الطريقة السابقة حيث تم الحصول على راسب ذو لون رمادي وبمرود (53%) (0.17gr, 0.53mmol) ودرجة انصهار (310-312°C).

IV – النتائج والمناقشة:

أولاً: تحضير المرتبطة (E) ومعقداتها العضوية المعدنية لأملح Cu(II) و Co(II) :

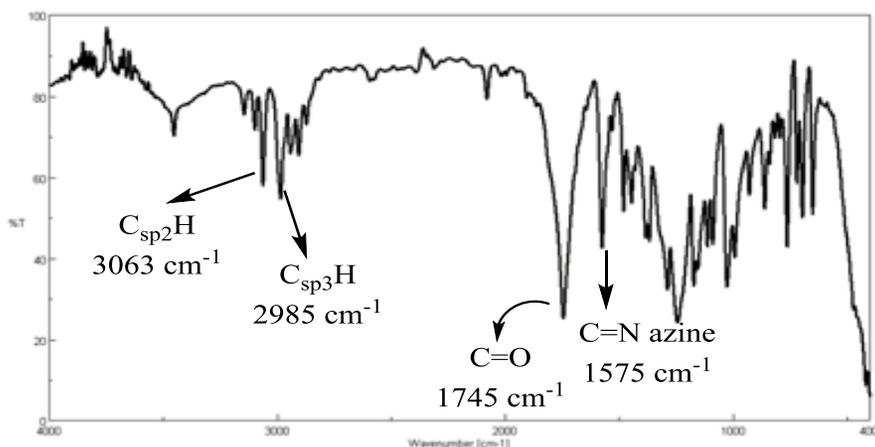
المرحلة الأولى: تحضير المرتبطة ثنائي إيثيل بيريدين 6.2-ثنائي كربوكسيلات (المرتبطة (E) :

تم تحضير المرتبطة ثنائي إيثيل بيريدين 6.2-ثنائي كربوكسيلات (المرتبطة (E) وفق تفاعل الأسترة المباشرة في وسط حمضي وفق المخطط الآتي: [9]



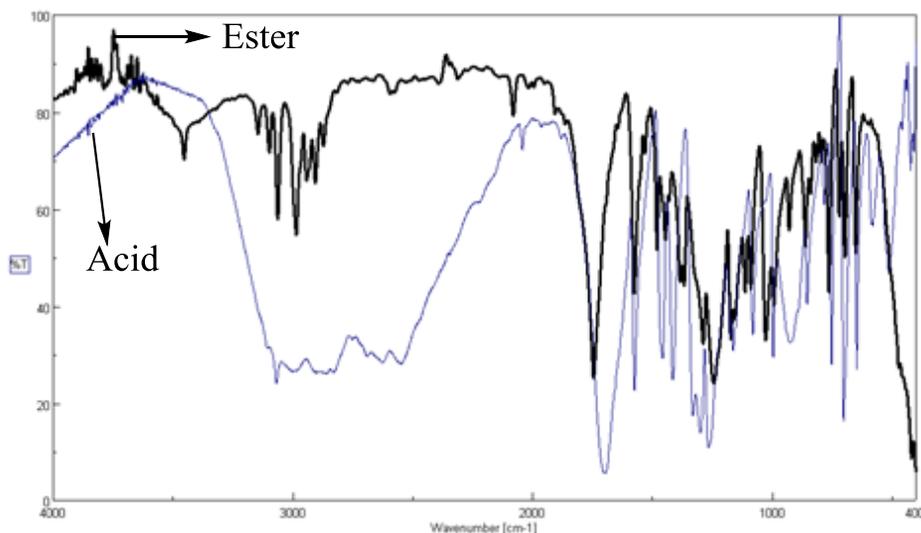
المخطط-1: تحضير المرتبطة E

تم إثبات بنية الناتج من خلال معطيات أجهزة التحليل المطيافيات FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ إذ أشارت معطيات طيف FT-IR إلى تشكل المركب المطلوب من خلال ظهور عصابة امتصاص عند التواتر $\nu = 1745 \text{ cm}^{-1}$ والعائدة لامتطاط الرابطة (C=O)، وعصابة امتصاص عند $\nu = 1242 \text{ cm}^{-1}$ والعائدة لامتطاط الرابطة (C-O) (الشكل-1).



الشكل-1 طيف FT-IR في المرتبطة E

وللتأكد من تشكل المركب تمت مقارنة طيفي المركب المصنع مع الحمض الكربوكسيلي بإجراء تراكب للطيفين. يلاحظ وجود اختلاف بين مركب البدء والمركب الناتج حيث يظهر بوضوح اختفاء امتصاص الزمرة COOH.

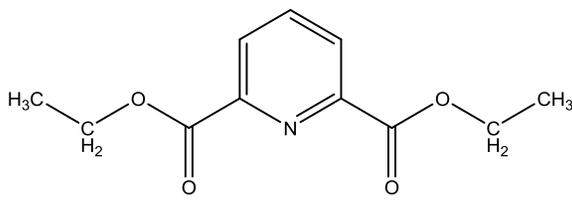


الشكل-2 طيف التراكب لكل من الحمض الكربوكسيلي والايستر الناتج

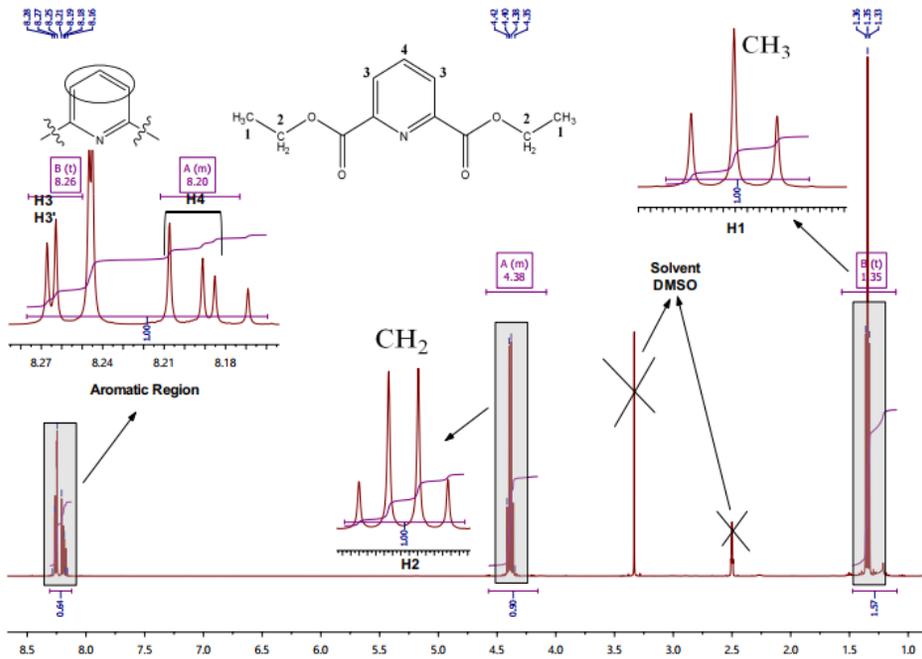
اصطناع وتوصيف المشتق الإستيري من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة وتحضير معقداته مع الكوبالت(II) والنحاس(II)

يظهر في الطيف امتطاط لكل من الروابط الإيترية والعطرية. ونبين أهم الامتصاصات في هذا الطيف في الجدول التالي:

الجدول-1 أهم امتصاصات طيف الأشعة ماتحت الحمراء للمرتبطة E

			
C _{sp3} -H	C=O	C-O	الزمرة الوظيفية
2985	1745	1242	الامتطاط الموافق cm ⁻¹

وهذا ما أكدته معطيات طيف الطنين النووي المغناطيسي إذ أظهر طيف الطنين النووي البروتوني (¹H-NMR) ثلاث مجموعات بروتونية تعود إلى 13بروتون، الأولى تظهر عند الانزياح الكيميائي (1.33ppm) وهي إشارة ثلاثية والثانية عند(4.42ppm) وهاتين الاشارتين تعبران عن البروتونات الأليفاتية في المركب المحضر، كما نلاحظ مجموعة القمم الظاهرة في المجال [8.08-8.31] والتي تعود لبروتونات الحلقة العطرية في المرتبطة.



الشكل-3 طيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة E في مذيب DMSO المديتر

ويُوضح الجدول-2 قيم انزياحات قمم البروتونات في الطيف.

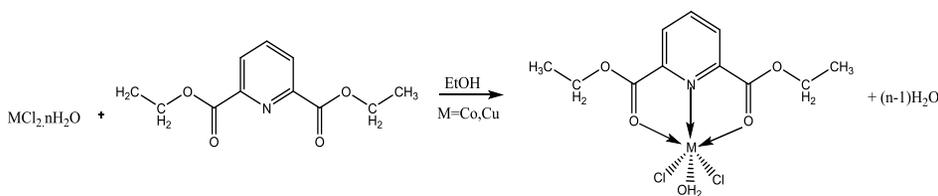
اصطناع وتوصيف المشتق الإستيري من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة وتحضير معقداته مع الكوبالت(II) والنحاس(II)

الجدول-2 أهم الانزياحات الكيميائية δ_H للمركب E

نوع ذرة الهيدروجين	الانزياح الكيميائي	No
أليفاتية	1.35 (t, J = 1.35, 3H)	1,`1
أليفاتية	4.46 – 4.30 (q, J=4.38, 2H)	2,`2
عطرية	8.31 – 8.08 (m, 3H)	3,`3,4

المرحلة الثانية: اصطناع المعقدات المعدنية للمرتبطة (E) بنسبة مولية (1:1) (معدن: مرتبطة):

تم تشكيل المعقدات المعدنية للمرتبطة (E) بتساندها مع كل من أيوني الكوبالت والنحاس باستخدام كلوريدات المعدن المائية وبنسبة مولية (1:1) (معدن: مرتبطة) وفق التفاعل الآتي:



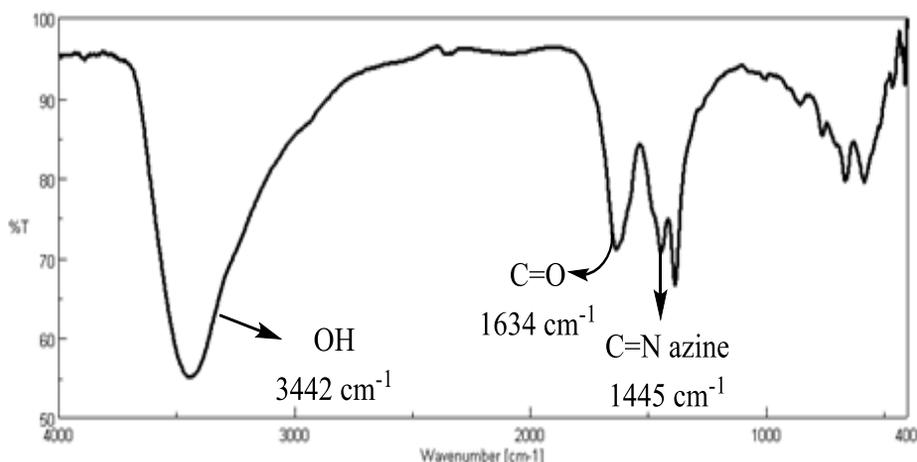
المخطط-2: تشكيل معقدات المرتبطة E مع معدني الكوبالت والنحاس

تشير معطيات جهاز FT-IR لمعدد الكوبالت إلى أن عصابة الامتصاص العائدة لامتطاط الرابطة C=O قد انزاحت من $\nu=1745\text{cm}^{-1}$ في المرتبطة الحرة إلى عصابة امتصاص في المعدد عند $\nu=1634\text{cm}^{-1}$ وهذا يشير إلى أن مجموعة الكربونيل قد

شاركت في تشكيل رابطة مع الأيون المعدني وانزياح عصابة الامتصاص العائدة لمجموعة $(C=N)_{azine}$ من $\nu=1575\text{cm}^{-1}$ في المرتبطة (E) إلى $\nu=1445\text{cm}^{-1}$ مما يدل على تساند المرتبطة بالمعدن عن طريق ذرة النتروجين العائدة لزمرة $(C=N)_{azine}$.

أما بالنسبة لمعقد النحاس فقد ظهرت انزياحات متماثلة حيث انزاحت عصابة الامتصاص العائدة لامتطاط الرابطة $C=O$ إلى $\nu=1625\text{cm}^{-1}$ كما انزاحت عصابة الامتصاص العائدة لمجموعة $(C=N)_{azine}$ إلى $\nu=1450\text{cm}^{-1}$.

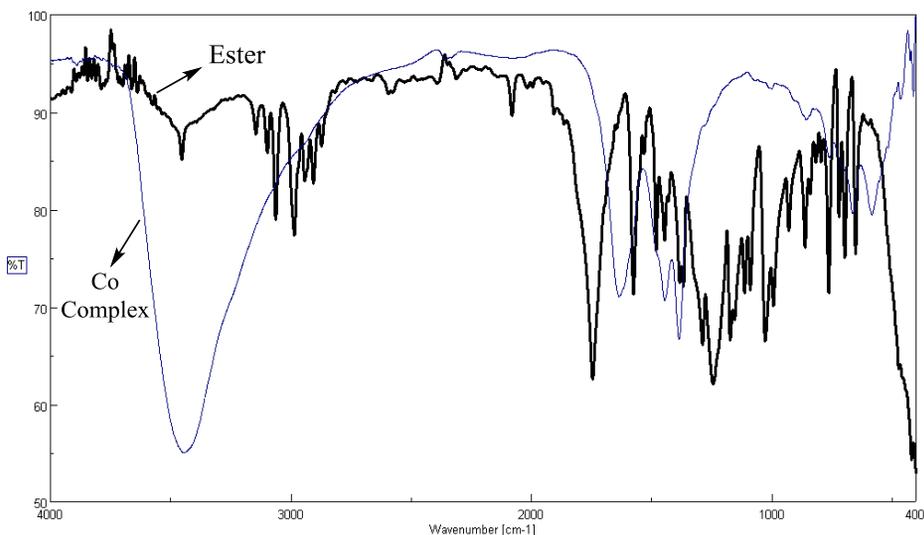
ويبين الشكل-3 والشكل-4 طيف FT-IR لكل من معقد الكوبالت والنحاس مع المرتبطة (E).



الشكل-4 طيف FT-IR لمعقد الكوبالت

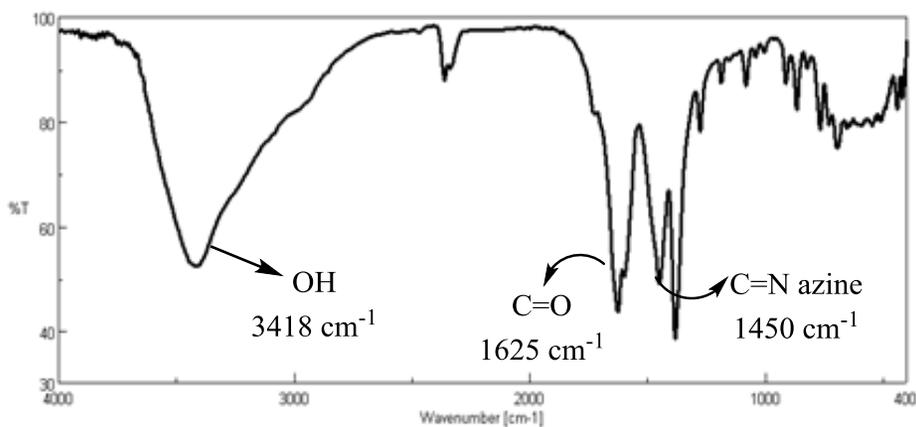
والشكل التالي يوضح طيف التراكب لكل من المرتبطة ومعقد الكوبالت، حيث يوضح طيف التراكب انزياح واضح للزمرة الكربونيلية بمقدار حوالي 110cm^{-1} وهذا دلالة على تشكل المعقد المطلوب.

اصطناع وتوصيف المشتق الإستيري من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة وتحضير معقداته مع الكوبالت(II) والنحاس(II)



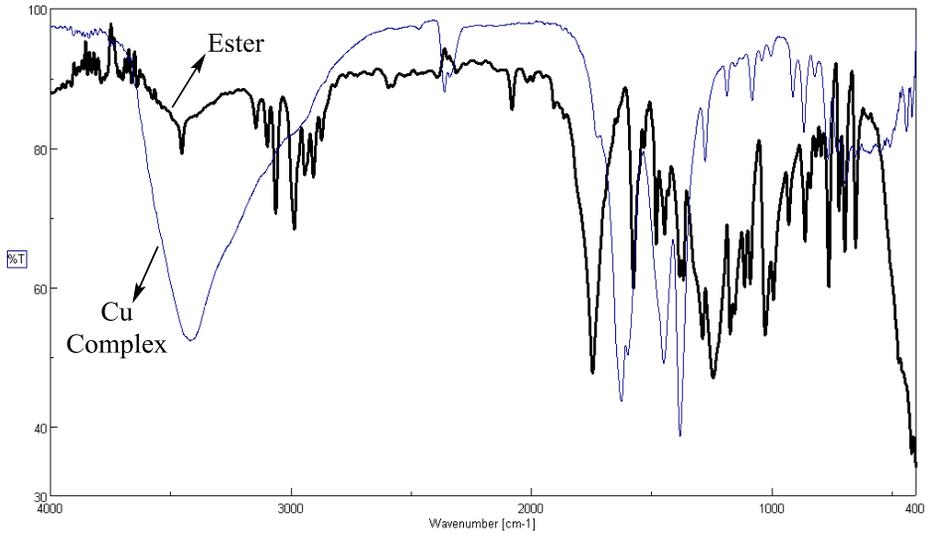
الشكل-5 طيف التراكب لكل من الاستر ومعقد Co الناتج

كما يوضح الشكل التالي طيف الاشعة ما تحت الحمراء لمعقد النحاس مع أهم الزمر المميزة.



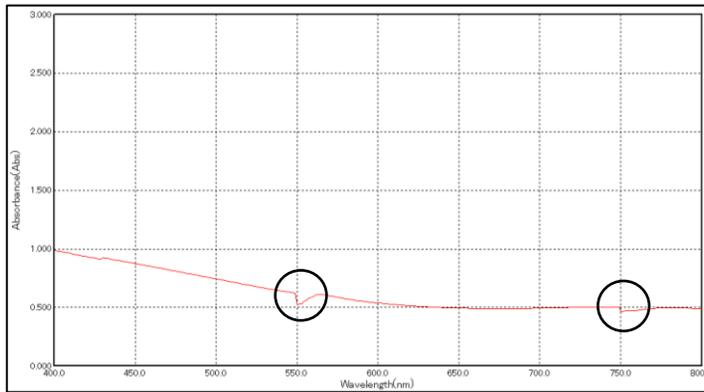
الشكل-6 طيف FT-IR لمعقد النحاس

والشكل التالي أيضاً يوضح تراكب طيف الاستر مع معقد النحاس الناتج وأيضاً نلاحظ انزياح واضح للزمرة الكربونيلية بمقدار 120 cm^{-1} أيضاً هذا دلالة على تشكل معقد النحاس الناتج.



الشكل-7 طيف التراكب لكل من الاستر ومعقد Cu الناتج

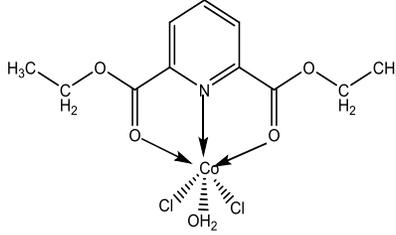
يظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية في المجال المرئي UV-Vis لمعقد Co(II) قمتين، (الشكل-8).



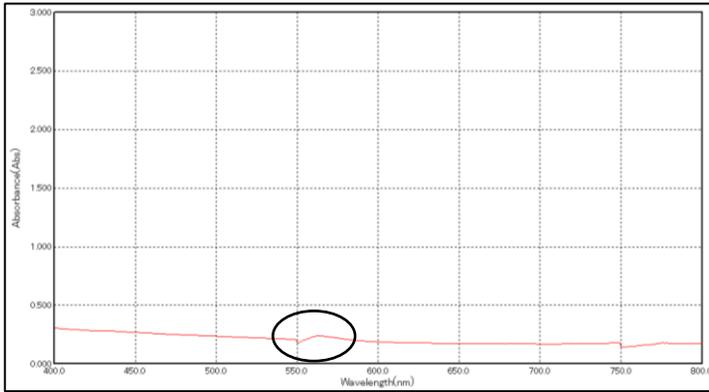
الشكل-8 طيف (UV-Vis) لمعقد الكوبالت في الماء المقطر

اصطناع وتوصيف المشتق الإستيري من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة وتحضير معقداته مع الكوبالت(II) والنحاس(II)

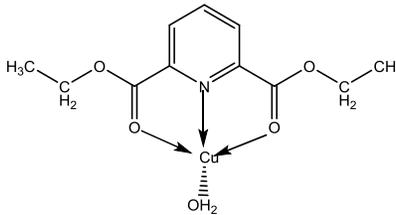
الأولى عند 430nm والعائدة إلى الانتقال ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ والثانية عند 564nm والعائدة إلى الانتقال ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ وتشير مواقع عصابات الامتصاص الإلكترونية لهذا المعقد البني إلى احتمال أن يكون للمعقد بنية ثمانية وجوه [9].



أما في طيف UV-Vis لمعقد Cu(II) فيلاحظ ظهور عصابة عريضة عند 563nm والتي يمكن أن تكون ناتجة عن الانتقالات d-d (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$) لمعقدات النحاس المربعة المستوية [10]، (الشكل-9).



الشكل-9 طيف (UV-Vis) لمعقد النحاس في الماء المقطر



V- الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- حُضِر المركب E انطلاقاً من حمض بيريدين 6.2-ثنائي الكربوكسيل مع الايتانول بتفاعل الأسترة المباشرة وبمردود 71%.
- 2- تم تشكيل معقدان للمركب E مع الكوبالت (II) والنحاس (II) بمردود 57% لمعقد الكوبالت و 53% لمعقد النحاس.
- 3- حددت بنية المركبات الناتجة بالاعتماد على المعطيات الطيفية المتوفرة.
- 4- نفترض دراسة بنية المركبات المحضرة باستخدام X-Ray .

المراجع:

- [1] Hemlata T, Sukirti K, Ramasamy T, Nature and Position of Functional Group on Thiopurine Substrates Influence Activity of Xanthine Oxidase Enzymatic Reaction Pathways of 6-Mercaptopurine and 2-Mercaptopurine Are Different. (2007) *biochemistry*; 170:177-72.
- [2] Schwarz.O, Loyen.D, Jockusch.S & TDürr.H, Preparation and application of new ruthenium(II) polypyridyl complexes as sensitizers for nanocrystalline TiO₂. (2000) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; PP.91-98.
- [3] Dabholkar.V & Parab.S, Microwave-assisted Heterocyclic Dicarboxylic Acids as Potential Antifungal and Antibacterial Drugs. (2011) *Indian J. Pharm. Sci*, PP.199-207.
- [4] Dinca˘.M, Harris.T.V, Iavarone.A & Long.J, Synthesis and characterization of the cubic coordination cluster [Co^{III}₆Co^{II}₂(IBT)₁₂]¹⁴⁻ (H₃IBT=4,5-bis(tetrazol-5-yl)imidazole). (2008) *Journal of Molecular Structure*, PP.139-143.
- [5] J. R. Fulton, A. W. Holland, D. J. Fox, and R. G. Bergman, "Formation , Reactivity , and Properties of Nondative Late Transition Metal - Oxygen and - Nitrogen Bonds,(2002) vol. 35, no. 1, pp. 44–56.
- [6] D. Sunil, A. M. Isloor, and K. S. R. Pai, "In vivo anticancer and histopathology studies of Schiff bases on Ehrlich ascitic carcinoma cells," (2013), *Arab. J. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 25–33.
- [7] T. N. Chhowala and K. R. Desai, "Synthesis of Cu(II) and Ni(II) Azo Complex Dyes , their Application on Silk Fabrics and Screening for Antibacterial Activity," vol. 4, no. 2, pp. 901–905, 2015.
- [8] Rita T, Valentina O, Graziella V, Biotin-8-hydroxyquinoline conjugates and their metal complexes: exploring the chemical properties and the antioxidant activity. (2016) *Polyhedron*; 1:18-16.
- [9] Vadavi.R, et al, Crystal structure of nonadentate tricompartamental ligand derived from pyridine-2,6-dicarboxylic acid: Spectroscopic, electrochemical and thermal investigations of its transition metal(II) complexes. (2011) *spectrochimia acta part A* 79; 348-355.
- [10]- Golchoubian.H, Nazari.O & Kariuki.B, A new copper(II) complex of unsymmetrical tetradentate ligand generated in situ:

synthesis and molecular structure, (2010) *Inorganica Chimica Acta*, V363, pp.2673-2676.

اصطناع وتوصيف المشتق الإستيري من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة وتحضير معقداته مع الكوبالت(II) والنحاس(II)
