مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية المجلد 19 (3) 2006

تحضير وتشخيص معقدات حامض الاثيرانيلك مع بعض الايونات الفلزية

تغريد هاشم النور، احسان احمد الدوهان، اسامة عبد المجيد
قسم الكيمياء، كلية التربية- ابن الهيثم ، جامعة بغداد

الخلاصة

في هذا البحث تم تحضير وتشخيص معقدات حامض الانثرانيلك ($C_6H_7NO_2$) مع الايونات الفلزية الاتية:-

[Fe (III), Hg(II), Fe(II), Pd(II)]

وقد تمت دراستها بالطرائق الاتية:-

الاستقراية الحرارية (درجات الانصهار والتفكك) والتوصيلية المولارية واطياف الاشعة تحت الحمراء والمرئية- فوق البنفسجية والتحليل الدقيق لعناصر (الكاربون والهيدروجين والنتروجين) كما تم قياس الخاصية المغناطسية لهذه المعقدات ولذلكم فقد اعطيت هذه المعقدات الصيغ العامة الاتية:-

اولا- $M(C_2H_6NO_2)_2$ حيث ان M =[Hg(II), Fe(II), Pd(II)]

ثانيا- $M(C_7H_6NO_2)_3$ حيث [Fe(III)]

المقدمة

تعد الاحماض الامينية الوحدات الاساسية البنائية للبروتينيات كما توجد احماض امينية غير بروتينية ولكنها تؤدي دورا كبيرا في العمليات الحياتية داخل الجسم (1) وتعمل كمولدات

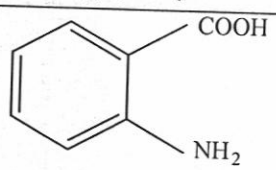
للهرمونات مثل الثايروكسين والادرينالين وكما تؤدي دورا حيويا (2) في عدد من العمليات الحياتية المختلفة من خلال تناسقها مع الايونات الفلزية فالفيرودكسين والوبريدوكسين عبارة عن فضائل ناقلة للالكترونات تحتوي على ايون Fe(II) و Fe(III) والكبريت الى جانب الاحماض الامينية (3).

تناولت العديد من الدراسات الحديثة اهتماما كبيرا بمعقدات البلاديوم الثنائي Pd(II) مع الاحماض الامينية ومشتقاتها لما لهذه المعقدات افعال ضديدة للسرطان (1,4). حيث حضر Menobue (5) وجماعته معقدات البلاديوم الثنائي مع مشتق الحامض الاميني الكلايسين واقترح له شكل المربع المستوي ذو الصيغة $Na_2[Ts\ gly\text{-}N_2O)_2]$ وكما حضر الباحث Appleton (4) معقدات البلاديوم الثنائي مع احماض امينية مختلفة لها الصيغة $[NH_3^+(CH_2)_nCOO^-]$ حيث n = 1-3 .

ويعد حامض الانثرانيلك A(Anthranilic Acid) من الاحماض الامينية المتعادلة ونظرا لاحتوائها على اكثر من مركز قاعدي وكما مبين في صيغته التركيبة (6).

حضرت معقدات حامض الانثرانيلك لأول مرة مع املاح النحاس (II) (6) واملاح النيكل (II) (7) واملاح الكوبلت (8) والمنغنيز (9) وذلك بمفاعلة ملح الصوديوم لحامض الانثرانيلك مع املاح هذه العناصر وكما تم تحضير معقدات مختلطة لهل الصيغة العامة $M(acac)AL_n$. حيث ان A حامض الانثرانيلك ، n تتراوح من (0-2) L = ماء او بريدين، اما (acac) فيمثل (Acetylacetonate) (10) كما تم تحضير المعقد الذي له الصيغة (11) $[MQAnH_2O]$ حيث Q تمثل (8-hydroxy quinoline).

ونظرا لأهمية املاح ومشتقات املاح الحوامض الامينية وكما بينت الدرسات كأدوية خاصة في علاج التشنج العضلي وكمثبط سريع لافراز الحامض الاميني في المعدة وكمضادات لحالات الكآبة وكموسعة للقناة الهضمية (1-12). فقد تم في هذا البحث تحضير وتشخيص معقدات فلزية لحامض الانثرانيلك مع بعض الايونات الفلزية.

الاسماء العلمية	الصيغة التركيبية
Anthranilic acid Orthobenzoic acid 2- Aminobenzoic acid	 الصيغة الجزيئية $C_7H_7NO_2$

وهو عبارة عن بلورة بيضاء، ذائب بالماء، درجة انصهاره (146–147) م°. لمعقداته فوائد وقي التخليق الحياتي وفي تحضير الكثير من المستحضرات الطبية مثل Triptycene (13) وفي تحضير صبغة الانديكو حيث يعتبر هذا التفاعل كشف عن حامض الانثرانيلك.

المواد وطرائق العمل

المواد الكيميائية: ان جميع المواد المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة (A.R. Grad) واستخدمت بصورة مباشرة والمذيبات مجهزة من قبل شركات مختلفة.

الاجهزة

- **مطياف الاشعة تحت الحمراء** (infrared-Spectra) نوع Py unicam Sp-300 infrared spectro photo meter وباستخدام اقراص بروميد البوتاسيوم (KBr) وبمدى (400–4000) سم$^{-1}$.
- **مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية نوع** shimadzau Uv-visible spectrophometer-160 (Japan) واستخدمت خلية من الكوارتز بسمك (1 سم) لغرض تسجيل اطيف المعقدات.
- **درجات الانصهار:** تم قياس درجات الانصهار لكل من اليكاند ومعقداته المحضرة باستخدام جهاز Stuart melting point apparatus

- **التوصيلية المولارية Molar conductivity** : تم قياس التوصيلية الورية لليكاند ومعقداته المحضرة باستخدام جهاز Philips pw-digital meter conductivity في مذيب (DMF) وبتركيز 10^{-3} وبدرجة حرارة المختبر.

التحليل الدقيق للعناصر والقياسات المغناطيسية:

تمت هذه القياسات في جامعة الموصل ،كلية العلوم ،قسم الكيمياء وباستخدام الاجهزة الاتية:

- تعيين نسب كل من N,H,C في جهاز (C.H.N) Analyser, Type 1106 carlo frbq
- الخواص المغناطسية في جهاز Brucker B.M.6 بطريقة فراداي وبوحدات بورمغناتون (B.M).

اما قابلية ذوبان الليكاند والمعقدات المحضرة قد تم استخدام بعض المذيبات المعروفة النقية التي تم استخدامها مباشرة وبدون اعادة تنقية لها والتي تضم:-

الماء المقطر، الايثانول، الميثانول، الكلوروفورم، رابع كلوريد الكاربون (CCl_4) ، ثنائي كلوروميثان، الاسيتون، ثنائي مثيل فورم امايد (DMF) وثنائي مثيل سلفوكساید DMSO .

المواد الكيميائية المستخدمة:

الليكاند (حامض الانثرانيلك ومختصرة الكيميائي A المجهزة من شركة BDH اما الاملاح الفلزية ($HgCl_2$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $7H_2O$,$PdCl_2$) فقد جهزت من شركة Merck Fluka.

طريق العمل

تم تحضير المعقدات حسب الطريقة العامة (14) الاتية في التحضير وذلك باذابة 0.137 غم (1 ملي مول) من حامض الانثرانيلك (A) في الماء المقطر المضاف اليه 0.04 غم (1 ملي مول) من محلول هيدروكسيد الصوديوم للحصول على ملح الليكاند والذي تم مفاعلته مع ايونات العناصر الفليزية وحسب النسب المولية الاتية:

(2:1) فلز ملح اليكاند مع الايونات Fe(II), Pd(II), Hg(II)

(3:1) فلز ملح الليكاند مع الايون Fe(III) .

حرك المزيج بصورة مستمرة لحين ظهور بلورات بيضاء اللون باستثناء معقد الحديد II بني فاتح والحديد III بني غامق والبلاديوم البرتقالي اللون فصلت بالترشيح وتم غسلها بالماء المقطر وتركت لتجف بدرجة حرارة المختبر.

النتائج والمناقشة

المعقدات المحضرة عبارة عن مواد صلبة بلورية اغلبها غير ملون باستثناء معقد الحديد (II) البني الفاتح والحديد (III) البني الغامق والبلاديوم (II).

الجدول (1) يبين بعض الخواص الفيزيائية (اللون، درجات الانصهار والتفكك، التوصيل الكهربائي).

- **الذوبانية Solubility:** تم اختبار قابلية ذوبان الليكاند (حامض الانثرانيلك) ومعقداته في المذيبات الاتية (الماء المقطر، الايثانول، الميثانول، الاسيتون، البنزين،رابع كلوريد الكاربون، ثنائي كلورومیثان ، DMSO, DMF) وتبين ان المعقدات المحضرة كانت غير ذائبة في جميع المذيبات المستعملة باستثناء مذيب DMF، DMSO .

- **التوصيلية المولارية Molar Conductivity :** قيست التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة بمذيب DMF وبتركيز 10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة المختبر والنتائج كما مبينة بالجدول (1) ان المعقدات المحضرة غير الكتروليتيه (Non-electrolyte) حيث النتائج متطابقة كما ورد في الأدبيات في ان المعقدات تعد غير الكتروليتية أذا كانت قيم التوصيلية المولارية اقل من 15 اوم$^{-1}$.سم^{2} .مول$^{-1}$ في مذيب DMF وبتركيز 10^{-3} مولاري (15,16).

- **الاستقرارية الحرارية Thermal stability** : تم تسجيل درجات الانصهار والتفكك والتي يبين ان المعقدات تتفكك ما بين (200-312)م° حيث تشير ان المعقدات ذات استقرارية حرارية جيدة لانه معظمها يتفكك اكثر اكثر من 100م° (15).

- **التحليل الدقيق للعناصر Eleemental analysis** : الجدول (1) بين نتاج التحليل الدقيق للعناصر عمليا ونظريا والتي كانت متقاربة فيما بينها.

- **الخواص المغناطيسية Magnetic Measurements** : الجدول (2) يبين نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات الانثرانيلك مع بعض ايونات العناصر الانتقالية وعدد الالكترونات المنفردة والتي اتضح ان جميع المعقدات المحضرة ذات خواص دايامغناطيسية باستثناء المعقدين $Fe(C_7H_6NO_2)_2$ و $Fe(C_7H_6NO_2)_3$ حيث تم تسجيل μ_{eff} العملي ومقارنته مع μ_S (العزم البرمي المحسوب نظريا) وكذلك μ_{S+L} (العزم البرمي والاوربتالي المحسوب نظريا) وكانت النتائج مقاربة لما ورد في الأدبيات حيث اظهر المعقد Fe(III) ذو الشكل ثماني السطوح بار امغناطسية وبذا يكون الشكل ثماني السطوح (17) وكما ان معقد البلاديوم ذو الصبغة $Pd(C_7H_6NO_2)_2$ ذو اللون البرتقالي والذي اظهر صفة الدايامغناطيسية تتفق نتيجته مع العديد من معقدات البلاديوم (II) نتيجة المربع المستوي (18).

- **الدراسات الطيفية Spectral Studies:**

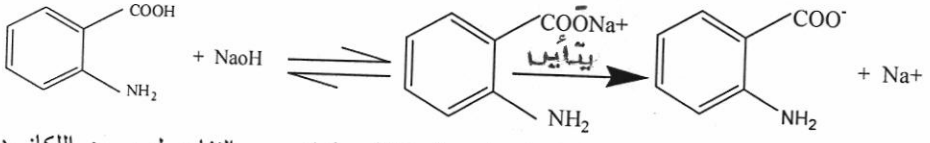
أ. **اطياف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية UV- Visible Spectra:** تم تسجيل الأطياف الالكترونية للكاند ومعقداته الفلزية المحضرة في مذيب (DMF) وبتركيز (10^{-3}) مولاري ما بين (200-1000) نانومتر حيث ظهرت قمة امتصاص عند (271) نانومتر (36832)سم$^{-1}$ تعود إلى الانتقال الالكتروني ($n \leftarrow \pi^*$) وبامتصاصية مولية (ε) مساوية الى (1574) لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ وعند مقارنته مع اطياف المعقدات المحضرة بينت اختلاف في شكل القمم او ظهور قمم جديدة مع اختلاف في قيم الامتصاصية المولارية والجدول (3) يبين قيم الطول الموجي λ_{nm} والامتصاصية المولارية ε_{max} (لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$).

ب- أطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectra: تم تسجيل أطياف الأشعة الحمراء للكاند الحر ومعقداته المحضرة على شكل قرص (kBr) وبمدى (400-4000) سم$^{-1}$ في الجدول (4).

النتائج متطابقة لما ورد في الأبيات ظهور انحراف واضح في القمة العائدة H——N من نوع التذبذب الامتطاطي في الطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات نحو التردد الأعلى وكذلك انحراف القمة التابعة الى ($-\bar{O}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) λ غير المتناظر نحو الذبذبة الأعلى مما يدل على ارتباط الفلز يتم عبر النتروجين في مجموعة الأمين والأوكسجين في مجموعة الكاربوكسيل وكما أن ظهور قمة جديدة لم تكن ظاهرة في طيف اللكاند الحر فقد ظهرت أطياف المعقدات بمدى (342-360)سم$^{-1}$ و (415-500)سم$^{-1}$ التابعة إلى (M ← $\bar{N}$) و (M——O) على التوالي (19).

النتائج

- ان ملح الصوديوم لحامض الانثرانيلك يتأين في الماء ويتفاعل كلكاند ثنائي السن (Bidentate ligand) وفق المعادلة الاتية:-



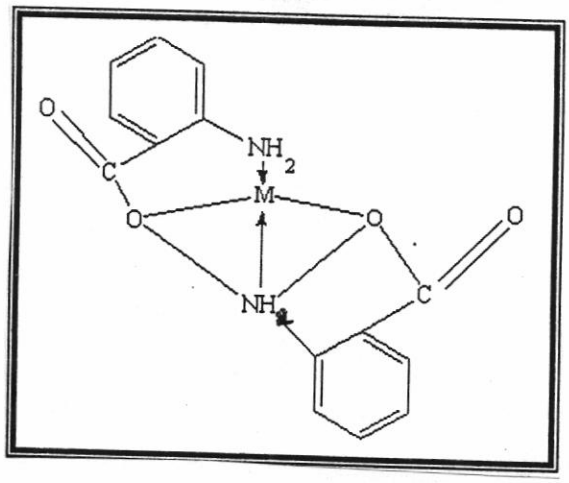
واكدت نتائج التحليل الدقيق للعناصر والخواص المغناطيسية ان سير التفاعل بين اللكاند واملاح الفلزات المحضرة كانت بنفس النسب المولية المذكورة في طريقة العمل مع الاستفادة من الدراسات الطيفية في تأكيد الإشكال الفراغية المقترحة.

- تم تسمية المعقدات المحضرة باتباع قواعد التسمية المقرة من قبل الاتحاد الدولي للكيميـــاء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) وكوا موضح بالجدول ادناه.

Nomenclature	المختصرة	Complex	ت
Bis(Anthranilicato)Palladium	$A_2Pd(II)$	$Pd\ (C_7H_6NO_2)_2$	1
Bis(Anthranilicato)Iron (II)	$A_2\ Fe(II)$	$Fe\ (C_7H_6NO_2)_2$	2
Tris(Anthranilicato)Iron (III)	$A_3\ Fe(III)$	$Fe\ (C_7H_6NO_2)_3$	3
Bis(Anthranilicato)Mercury(II)	$A_2\ Hg(II)$	$Hg(C_7H_6NO_2)_2$	4

- **الاشكال المقترحة:**

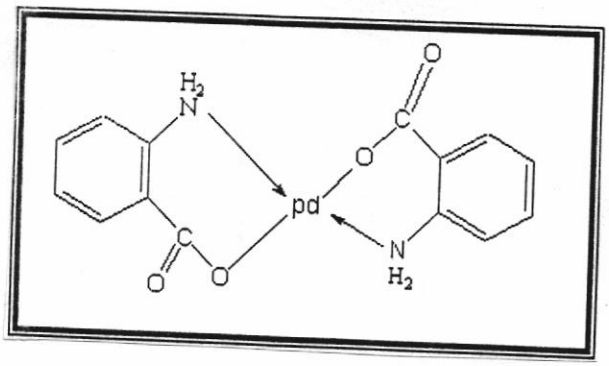
- الشكل الرباعي السطوح للمعقدات الرباعية التناسق المحضرة في هذا البحث



$$M(C_7H_6NO_2)_2$$

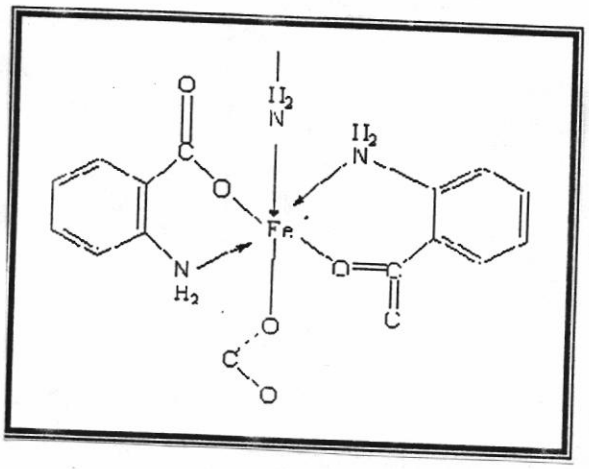
$$M^{+2}= Fe^{+2}\ ,\ Hg^{+2}$$

- المعقد البلاديوم (II) $Pd(C_7H_6NO_2)_2$ (Sq. Plan)



مربع مستوي

- معقد الحديد (III) $Fe\ (C_7H_6NO_2)_3$



ثماني السطوح

References

1. Geoffry, Zubay (2001). Biochemistry, 3ed. Wm. C. Brown Publishers.
2. الراوي، انيس مالك، شاكر نصيف لطيف (1988). "موجز الكيمياء الحياتية" جامعة بغداد/ كلية التربية للبنات.
3. الجنابي، منذر يوسف (1990). "الكيمياء اللاعضوية والحياة" جامعة بغداد/ كلية التربيـــة (ابن الهيثم) (ص 257,260).
4. Appleton, T. G. ; Bailey, A. J.; Bed Good, D. R. and Hall, J.(1994). Inorgchem., 33, 217-226.
5. Manbue, I.; Saladini, M. and Sola, M.(1990). Chem., 29, 1293-1295.
6. Svatos, G. F. ; Curran, C. and Quagliano, J. V. (1955). J. Am. Chem. Soc., 77 :6156.
7. Allaa, K. (1985). MS.C. Synthesic cgmplexes of transition metals with amino acid. Thesis, Baghdad University.
8. Livingstone, S.E. (1956). J. Chem. Soc., 1042.
9. Inomata, T. and Moriwaki, T, (1973). Bull. Chem. Soc. Japan, 46 :1148- 1154.
10. Aggarwal, R. C. ; Rashmi, B. and Prasad, R. L. (1983). Indian J. Chem. Sect. A, 22a., 7, 568-71.
11. Aggarwal, R. C. ; Rai, R. A. and Rao, T. R. (1983). Indian J. Chem. Sect.A, 22a, 3, 255-6.
12. Mirsa, S. N. (1996). Indian, J. Al. Chem., 35,761.
13. Louis, F. ; Fieser, Kenethl; Williamson (1985). Organic experiments, Fif. Ed. PP(246-249).
14. Coudrate,A. and Kazuo, Nakamoto(1965).J.Chem. Phys. Vol 42, No.7
15. Sen, Dn; Mizushima, S.; Curran, and Quagliano, J. V. (1955). J. Am. Chem. Sos., 77, 211.
16. Sears,R.G.; Lester L.R.and Dawson, (1956). J. Phys. Chem., 60, 1433.
17. Nyholm, R. S. (1958). Record. Chem. Progr., 19, 45.
18. Vadde, R.; Jagannatha, S. S.; Samu, S. and Puri, L. (1984). Trans. Met. Chem., 9, 103.
19. Nakamoto, (1997). Infred spectro of inorganic and coordination compounds, 17th Ed; Wiley Interscience, New York.

جدول (1) يبين الاوزان الجزيئية، التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) (العملي والنظري)، الصيغة الجزيئية، الوان المعقدات، درجات التفكك وقيم التوصيلية الكهربائية المولارية للكاند والمعقدات المحضرة بتركيز (10^{-3} مولاري في مذيب DMF) وبدرجة حرارة المختبر.

التسلسل	الصيغة الجزيئية للمعقدات Formula	الوزن الجزيئي Mw. t	اللون Color	درجة التفكك والانصهار C°	Elemental Analysis عملي (نظري)			التوصل الكهربائي المولاري (Λ) مول$^{-1}$. اوم$^{-1}$. سم^{2}
	Ligand ($C_7H_6NO_2$)	137.4	ابيض	147 C°	%C	%H	%N	2.64
1	$Pd(C_7H_6NO_2)_2$	379.2	برتقالي	300 Dec.	43.00(44.30)	3.05(3.18)	7.22(7.38)	7.70
2	$Fe(C_7H_6NO_2)_2$	328.6	بني فاتح	245 Dec.	51.06(51.12)	2.81(3.68)	7.11(8.52)	8.83
3	$Fe\ (C_7H_6NO_2)_3$	466	بني غامق	250 Dec.	53.11(54.52)	3.11(3.808)	7.95(9.04)	9.82
4	$Hg\ (C_7H_6NO_2)_2$	473.4	ابيض	210 Dec.	35.11(35.48)	2.07(2.56)	4.96(5.91)	6.00

Dec:Decomposition

جدول (2) الخواص المغناطيسية والاشكال المقترحة للمعقدات المحضرة عند درجة حـــرارة 298 كلفن.

ت	Complex	μ_{eff} علميا	μs Spin Only	μ_{spin+L}	عدد الالكترونات المنفردة	الاشكال المقترحة
1	$Pd(C_7H_6NO_2)_2$	دايا مغناطيسي	0.0	0.0	0.0	مربع مستويSq.p
2	$Fe(C_7H_6NO_2)_2$	4.96	4.89	5.48	4	رباعي السطوح T.h
3	$Fe(C_7H_6NO_2)_3$	4.18	4.18	5.91	5	ثماني السطوح O.h
4	$Hg(C_7H_6NO_2)_2$	دايا مغناطيسي	0.0	0.0	0.0	رباعي السطوح T.h

جدول(3) قيم الأطوال الموجية λ_{nm} والامتصاصية المولارية ε_{max} (لتر.مـــول$^{-1}$. ســـم$^{-1}$) للمعقدات في مذيب DMF وبتركيز (10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة المختبر.

ت	Compounds	λ_{nm}	ABS	Wave Number Cm^{-1}	ε_{max} (لتر.مول$^{-1}$. سم$^{-1}$)
1	Ligand $C_7H_7NO_2$	271.5	1.574	36832.41	1547
2	$Pd(C_7H_7NO_2)_2$	231 278	0.56 0.91	43290.04 35971.22	560 910
3	$Fe(C_7H_7NO_2)_2$	236 280 299	0.500 0.441 0.345	42972.88 35014.28 33444.81	500 441 345
4	$Fe(C_7H_7NO_2)_3$	242 286	1.02 0.88	41922.31 34602.07	1020 880
5	$Hg(C_7H_7NO_2)_2$	236	0.420	42972.88	420

جدول (4) الامتصاصات المسجلة للمجاميع الفعالة لملح حامض الانثرانيلك ومعقداته المحضرة للاطياف بالاشعة تحت الحمراء IR ضمن المدى (400-4000) سم$^{-1}$.

$\nu(NH_2)$	ν(N-H)	νco	$\nu(—C—\bar{O})_{asym}$	$\nu(—C—\bar{O})_{sym}$	ν(M-N)	ν(M-O)	$\Delta\nu$ $\nu(—C—\bar{O})_{asym}$ $\nu(—C—\bar{O})_{sym}$	Complexes	ت
3380	3320	1630	1600	1400	-	-	200	Ligand $C_7H_7NO_2$	1
3405sh	3327vb	1620sh	1605ms	1265 ws	344	460	340	$Pd(C_7H_7NO_2)_2$	2
3428mb	3332b	1610sh	1592mb	1242s	342	500	350	$Fe(C_7H_7NO_2)_2$	3
3500mb	3327b	1632sh	1618s	1246m	351	488	372	$Fe(C_7H_7NO_2)_3$	4
3382b	3420s	1636sh	1625s	1244m	360	440	381	$Hg(C_7H_7NO_2)_2$	5

IBN AL- HAITHAM J. FOR PURE & APPL. SCI. VOL.19(3) 2006

Syntesis and Characterization of Complexes Anthranilic Acid With Some Metal Ions

T. H. Al-Noor, I. A. Al-Dohan, I.Abd-Al-Magide
Department of Chemistry, College of Education, Ibn Al-Haithiam University of Baghdad.

Abstract

The research includes attempts to prepare anthranilic acid ($C_7H_7NO_2$) complexes with some metals: [Pd (II), Fe(II), and Fe (III)] which have been characterized by using:

Thermal stability (melting point, decomposition poit), molar conductivity, IR, UV-visible spectra, elemental analysis (C-H-N) and magnetic properties. The general formula has been given for the prepared complexes:-

- $M(C_2H_6NO_2)_2$ Where M= [Pd(II), Fe(II), Hg(II)]
- $M(C_7H_6NO_2)_3$ Where M= [Fe(III)]