دراسات طيفية لبعض مشتقات الكومارين ومتراكباته مع بعض العناصر الانتقالية

إعداد
هدى محمد العمري

بحث مقدم لنيل درجة الماجستير في العلوم
كيمياء- كيمياء تحليلية

كلية التربية للأقسام العلمية
جامعة الملك عبد العزيز
جدة - المملكة العربية السعودية
ذوالقعدة 1430هـ - نوفمبر2009م

Spectroscopic Studies of some Coumarin Derivatives and some of their Transition Metal Complexes

By
Huda Mohammad Al-Amri

A thesis submitted for the requirements of the degree of Master of Science/ Chemistry

GIRLS COLLEGE OF EDUCATION
KING ABDUL-AZIZ UNIVERSITY – JEDDAH
Zul-Qaidah 1430H – November 2009G

قائمة المحتويات

نموذج إجازة الرسالة
شكر و تقدير ..... أ
المستخلص باللغة العربية ..... ب
المستخلص باللغة الانجليزية ..... ج
قائمة المحتويات ..... د
قائمة الأشكال..... ز
قائمة الجداول..... ل
قائمة الرموز و المصطلحات ..... ن

الفصل الأول: المقدمة 1
1-1 طيف التألق..... 1
1-1-1 المردود الكمي 5
1-1-2 العوامل المؤثرة على التألق..... 6
1-1-2-1 تأثير التركيب الجزيئي البنائي للمادة 6
1-1-2-2 تأثير الأكسجين 7
1-1-2-3 تأثير درجة الحرارة والمذيب 7
1-1-2-4 تأثير الرقم الهيدروجيني pH 8
1-1-2-5 تأثير التركيز 8
1-1-3 اضمحلال أو انطفاء التألق 9
1-2 مقدمة عن الكومارين 10
1-3 الدراسات السابقة 14
1-4 الهدف من البحث 44

الفصل الثاني: التجارب العملية
2-1 الكيماويات 45
2-2 الأجهزة 48
2-3 تحضير المتصلات العضوية المحتوية على قواعد شيف 51
2-3-1 تحضير 4- ميثيل-7- (ساليسليدين أمينو)كومارين، HL_1 51
2-3-2 تحضير N^2,N^1- ثنائي[8- (1- ايثيلدين)-7- هيدروكسي-H2- كرومين2- أون]إيثان-1،2- ثنائي أمين، H_2L_2 52
2-3-3 تحضير 8-{(*1E*)-1- [(2- أمينو فينيل) أمينو] إيثيل}2،7- ثنائي أوكسو- 8،7- ثنائي هيدرو-H2- كرومين- 8- أد ، HL_3 53
2-3-4 تحضير (*Z*)- 8- (1- (4- أمينو فينيل أمينو) إيثيليدين)- H2 - كرومين- 2،7(H8)- ثنائي أون ، HL_4 54

2-4 تحضير متراكبات العناصر الانتقالية مع قواعد شيف 55
2-4-1 تحضير متراكبات HL_1 55
2-4-2 تحضير متراكبات H_2L_2 55
2-4-3 تحضير متراكبات HL_3 56
2-4-4 تحضير متراكبات HL_4 56

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

3-1 طيف الأشعة تحت الحمراء 62
3-1-1 طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 7-أمينو-4- ميثيل كومارين 62
3-1-2 أطياف الأشعة تحت الحمراء للمتصل HL_1 ومتراكباته مع العناصر الانتقالية 63
3-1-3 طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 8- أسيتيل-7-هيدروكسي كومارين 65
3-1-4 أطياف الأشعة تحت الحمراء للمتصل H_2L_2 ومتراكباته مع العناصر الانتقالية 66
3-1-5 أطياف الأشعة تحت الحمراء للمتصلان HL_3 وHL_4 ومتراكباتهما مع العناصر الانتقالية 67
3-2 التحليل الحراري 78
3-2-1 التحليل الحراري للمتراكب $[Cd(L_1)_2(H_2O)_2]$ 78
3-2-2 التحليل الحراري للمتراكب $[Zn(L_3)_2].2H_2O$ 79
3-2-3 التحليل الحراري للمتراكب $[CdL_3OAc].H_2O$ 80
3-2-4 التحليل الحراري للمتراكب $[NiL_3Cl(H_2O)_2]$ 80
3-2-5 التحليل الحراري للمتراكب $[ZnHL_4(OAc)_2(H_2O)_2]$ 81
3-2-6 التحليل الحراري للمتراكب $[CdHL_4(OAc)_2].2H_2O$ 82
3-3 أطياف الامتصاص الإلكترونية..... 91
3-3-1 أطياف الامتصاص الإلكترونية للمتصل HL_1 ومتراكباته مع العناصر الانتقالية 91
3-3-2 أطياف الامتصاص الإلكترونية للمتصل H_2L_2 ومتراكباته مع العناصر الانتقالية 92
3-3-3 أطياف الامتصاص الإلكترونية للمتصل HL_3 ومتراكباته مع العناصر الانتقالية 93
3-3-4 أطياف الامتصاص الإلكترونية للمتصل HL_4 ومتراكباته مع العناصر الانتقالية 94
3-4 دراسة أطياف التألق 106
3-4-1 دراسة أطياف التألق للمركب 7- أمينو-4- ميثيل كومارين والمتصل HL_1 ومتراكباته مع العناصر الانتقالية 108
3-4-2 دراسة أطياف التألق للمركب 8- أسيتيل -7- هيدروكسي كومارين والمتصل H_2L_2 ومتراكباته مع العناصر الانتقالية..... 113
3-4-3 دراسة أطياف التألق للمتصل HL_3 ومتراكباته مع العناصر

الانتقالية..... 115
3-4-4 دراسة أطياف التألق للمتصل HL_4 ومتراكباته مع العناصر
الانتقالية..... 117
3-4-5 دراسة تأثير زيادة تركيز أيون الخارصين الثنائي في المحلول 119
3-4-6 دراسة تأثير وجود أيونات مع أيون الخارصين الثنائي
في المحلول 119
3-4-7 دراسة تأثير المذيب على طيف التألق..... 120
3-5 أطياف الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني 139
3-5-1 دراسات الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني لمتراكبات
النحاس المتناسقة 139
3-5-1-1 دراسات الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني للمتراكب
$[CuL_2]$ 141
3-5-1-2 دراسات الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني للمتراكب
$[CuL_3OAc]$ 143
3-5-1-3 دراسات الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني للمتراكب
$[CuHL_4(OAc)_2]$ 144
3-6 طيف الكتلة 149
3-7 طيف الرنين النووي المغناطيسي 155
3-7-1 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمتصل H_2L_2 155
3-7-2 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمتراكب $[ZnL_2]$ 156
3-7-3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمتصل HL_3 157
3-7-4 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمتراكبان $[Zn(L_3)_2].2H_2O$
و $[CdL_3OAc].H_2O$ 160
3-7-5 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمتصل HL_4 161
3-7-6 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمتراكب
$[ZnHL_4(OAc)(H_2O)_2]$ 161
المراجع 179

دراسات طيفية لبعض مشتقات الكومارين ومتراكباته مع بعض العناصر الانتقالية

إعداد
هدى محمد العمري

المستخلص

تم تحضير ودراسة خصائص متصلات شيف 4- ميثيل -7- (سليسليدين أمينو) كومارين، HL_1 و N^2,N^1- ثنائي[8-(1- إيثيلدين)-7- هيدروكسي-H2- كرومين2- أون]إيثان1،2- ثنائي أمين، H_2L_2 و 8-{(*1E*)-1- [(2- أمينو فينيل) أمينو] إيثيل}7،2- ثنائي أوكسو- 7،8- ثنائي هيدرو-*2H*- كرومين- 8- أد، HL_3 و (*Z*)-8- (1- (4- أمينو فينيل أمينو) إيثيليدين)-*H2*- كرومين- 2،7 (*H8*)- ثنائي أون ، HL_4 ومتراكباتها مع المعادن الثنائية [الخارصين (II)، الكادميوم (II)، النحاس (II)] بالنسبة للمتصل HL_1 و[الخارصين (II)، الكادميوم (II)، النحاس (II)، النيكل (II) والبلاديوم (II)] للمتصلات H_2L_2 و HL_3 و HL_4. وتم التوصل إلى تركيبها الكيميائي اعتمادا على التحليل العنصري والتوصيلية الكهربية والأشعة السينية للبلورة الواحدة وطيف الرنين النووي المغناطيسي ودراسات طيفية مختلفة، وقد أثبت التوصيل الكهربي انعدام التوصيلية الكهربية لجميع المتراكبات.

كما أوضحت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء أن المتصلات تتناسق مع ذرة المعدن من خلال ذرة النيتروجين للآزوميثين وذرة الأكسجين الفينولية، في حين أن مجموعة الكربونيل لا تدخل في تناسق مع ذرة المعدن. وساهمت بقية الدراسات في تحديد الأشكال الهندسية المختلفة للمتراكبات.

أوضحت دراسة طيف التألق أن المتصلات الأربعة تُظهر طيف انبعاث واضح في المنطقة الزرقاء، كما أن دخول هذه المتصلات في تناسق مع الخارصين الثنائي يعزز كثيرا من شدة انبعاث طيف التألق عنه في متصلات شيف، ويزاح طيف الانبعاث للمتصل HL_1 إلى طول موجي أعلى (المنطقة الزرقاء – الخضراء) عند اتصاله بالخارصين الثنائي. كذلك الكادميوم يزيد من شدة طيف الانبعاث التألقي عند ارتباطه بالمتصلات الأربعة.

على العكس من ذلك؛ فإن أيونات المعادن الثنائية [النحاس (II)، النيكل (II) والبلاديوم (II)] تسبب انطفاء التألق.

وبناء على نتائج الدراسة فإنه يمكن استخدام HL_1 كمجس لأيون الخارصين الثنائي كما يمكن استخدام HL_3 كصبغة ليزر ومجس لأيون الخارصين الثنائي في وجود أيونات أخرى إضافة إلى استخدامه في مجالات تطبيقية مختلفة مقارنة بـ 7-amino-4-methylcoumarin.

Spectroscopic Studies of some Coumarin Derivatives and some of their Transition Metal Complexes

by
Huda Mohammad Al-Amri

Abstract

The Schiff base ligands 4-methyl-7-(salicylidineamino) coumarin, HL_1, N^1,N^2-bis[8-(1-ethylidene)-7-hydroxy-2H-chromen-2-one] ethane-1,2-diamine, H_2L_2, 8-{(1*E*)-1-[(2-aminophenyl)iminio]ethyl}-2,7-dioxo-7,8-dihydro-2*H*-chromen-8-ide, HL_3 and (*Z*)-8-(1-(4-aminophenylamino) ethylidene)-2*H*-chromene-2,7(8*H*)-dione, HL_4 and their M(II) transition metal complexes, [M = Zn, Cd and Cu] for HL_1 and [M = Zn, Cd, Cu, Ni and Pd] for H_2L_2, HL_3 and HL_4 have been synthesized and characterized on the bases of elemental analysis, molar conductance, single- crystal X-ray diffraction study, nuclear magnetic resonance and a variety of spectral methods. The molar conductance value revealed that the chelates are nonelectrolytic in nature. IR spectra show that the Schiff base are coordinated to the metal ions via an azomethine nitrogen and phenolic oxygen while the lactone carbonyl does not participate in coordination. Other spectral studies such as NMR studies, UV/vis, mass spectra and ESR suggested the tentative structures for HL_1, H_2L_2, HL_3 and HL_4 complexes.

The fluorescence studies showed that the Schiff base ligands exhibited fluorescence emission at the blue region. Upon coordination with Zn(II) and Cd(II) an enhanced fluorescence intensity was obtained. However the coordination of Cu(II), Ni(II) and Pd(II) quenched the fluorescence intensity.

Based on the research we suggest that the Schiff base ligand HL_1 could be used as a potential Zn^{2+} sensor while HL_3 could be used as a laser dye in comparison to 7-amino-4-methylcoumarin. It's zinc complex could be used as a potential Zn^{2+} sensor even in the presence of other ions and as a photoactive material in many applications.

Summary

The thesis comprises three chapters. The first is concerned with the literature survey of the chemistry of coumarins and their fluorescence properties.

The second chapter is devoted to the experimental part. The synthesis of four chelating Schiff base compounds containing coumarin moiety HL_1, H_2L_2, HL_3 and HL_4 and their transition metal complexes namely Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pd(II). The analytical data of the ligands and their complexes are given.

The working procedure and the instruments used for characterization of the prepared compounds (Single crystal X-ray diffraction, IR, UV-visible, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ESR, mass spectra and fluorescence measurements) are also described.

The third chapter is concerned with the results and discussion and is divided into seven parts:

The first part deals with the infrared spectra of the Ligands, their metal complexes and the assignment of the position of the fundamental groups, mainly -OH, C=N and lacton (or keto) C=O.

The thermal studies including thermograveimetric analysis (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) of some hydrated metal complexes are given in the second part.

The third part is devoted to discuss the electronic absorption spectra of the organic ligands and their transition metal complexes. These studies revealed partially the tentative structure for the complexes as in the table at the end.

From the empirical formula and ^{1}H NMR studies of $[Zn(L_1)_2]$ and $[Cd(L_1)_2\,(H_2O)_2]$ complexes a tetrahedral geometry for the former and an octahedral geometry for later was suggested, while the electronic spectra for the $[\{Cu(L_1)_2\}_2]$ complex and single crystal X-ray diffraction and ESR studies are consistent with a penta coordinate symmetry.

$[ZnL_2]$ and $[CdL_2]$ complexes are proposed to have a tetrahedral geometry. The visible spectrum of the $[CuL_2]$ complex was typical for a square planar one. The diamagnetic $[NiL_2]$, $[PdL_2]$, $[CuL_3OAc]$, $[PdL_3Cl]$, $[CuHL_4(OAc)_2]$, $[PdHL_4Cl_2]$, complexes have a square planar geometry around the metal atoms.

$[NiL_3Cl(H_2O)_2]$, $[NiHL_4Cl_2(H_2O)_2]$, $[Zn(L_3)_2].2H_2O$ and $[ZnHL_4(OAc)_2(H_2O)_2]$ complexes have an octahedral geometry. The empirical formula for $[CdL_3OAc].H_2O$ and $[CdHL_4(OAc)_2].2H_2O$ are consistent with their tetrahedral geometry.

The fourth part is concerned with the fluorescence studies. The Schiff base ligands exhibited fluorescence emission at the blue region where HL_3 ligand shows maximum fluorescence compared to HL_1, H_2L_2 and HL_4 and even to the well-known laser dye 7-amino-4-methylcoumarin. However, the fluorescence intensity is enhanced in the presence of Zn^{+2} and Cd^{+2} in DMSO. Metal ion like Cu(II), Ni(II) and Pd(II) quench the fluorescence.

The fifth part is related to the ESR spectra for copper complexes. The data proved the monomeric structure and the square- planar geometry of $[CuL_2]$, $[CuL_3OAc]$ complexes and pseudo tetrahedral geometry for $[CuHL_4(OAc)_2]$.

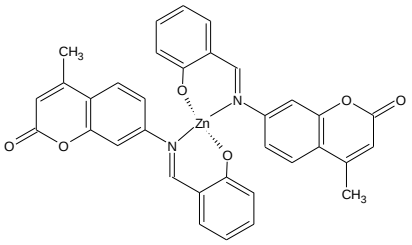
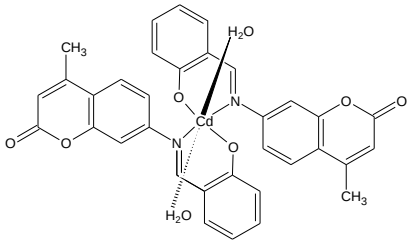
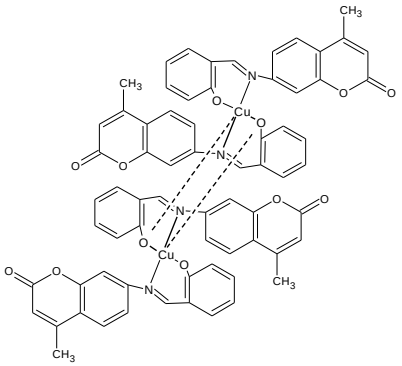
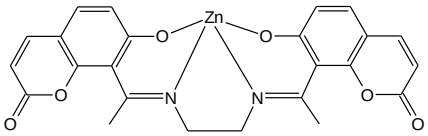
The sixth part deals with the mass spectral analysis which confirmed the proposed structure of the organic ligand H_2L_2, HL_3 and HL_4.

Finally the ^{1}H NMR and ^{13}C spectra of the organic ligands H_2L_2, HL_3 and HL_4 and some of their metal (II) complexes in DMSO d_6 were discussed in the seventh part. The spectra ensured the ligand and the complexes purity in solution and elucidated the differently positioned proton and carbon atoms.

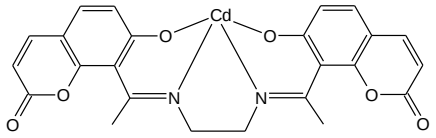
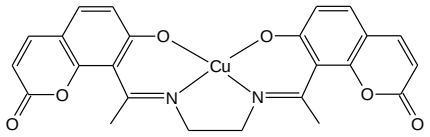
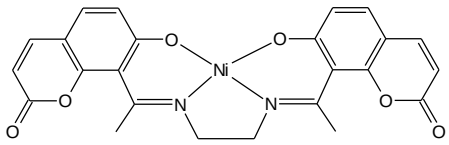
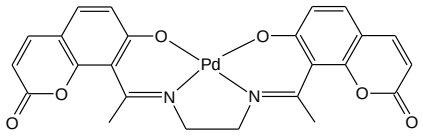
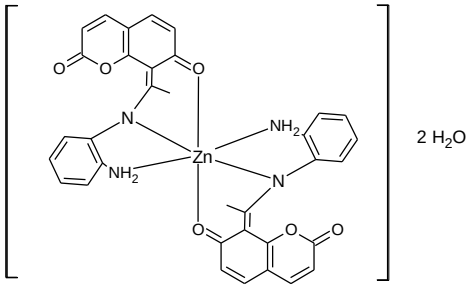
The thesis ended with a list of references used in the work (115). The data are collected in (17) tables and illustrated in (78) figures.

Representative structures of the transition metal complexes

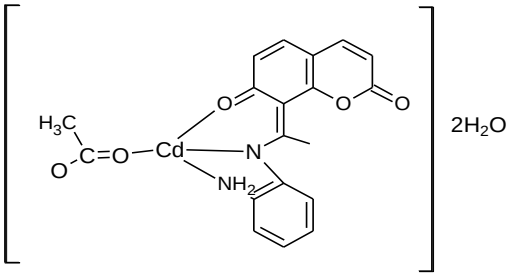
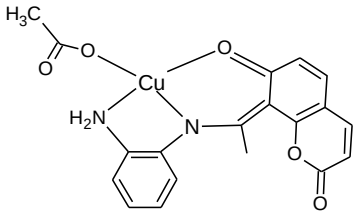
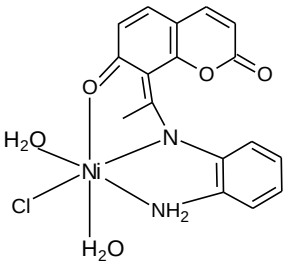
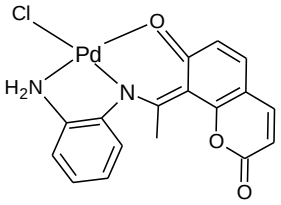
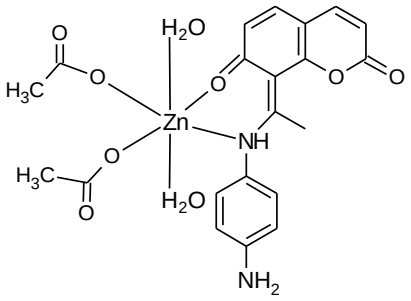
Complex	Formla	Structure

$[Zn(L_1)_2]$ Yellow	$C_{34}H_{24}N_2O_6Zn$	 Tetrahedral
$[Cd(L_1)_2(H_2O)_2]$ Yellow	$C_{34}H_{28}N_2O_8Cd$	 Octahedral
$[\{Cu(L_1)_2\}_2]$ Olive Green	$C_{68}H_{48}N_4O_{12}Cu_2$	 Distorted trigonal-bypyramidal
$[ZnL_2]$ Pale Yellow	$C_{24}H_{18}N_2O_6Zn$	 Tetrahedral

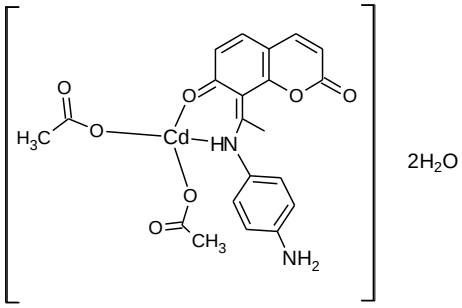
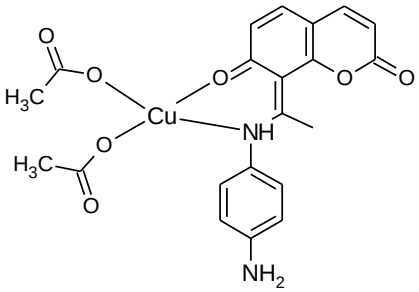
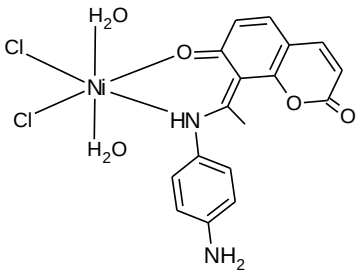
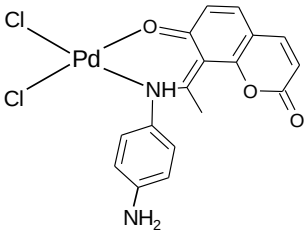
Complex	**Formla**	**Structure**

$[CdL_2]$ Yellow	$C_{24}H_{18}N_2O_6Cd$	 Tetrahedral
$[CuL_2]$	$C_{24}H_{18}N_2O_6Cu$ Pale red	 Square planar
$[NiL_2]$	$C_{24}H_{18}N_2O_6Ni$ Red	 Square planar
$[PdL_2]$	$C_{24}H_{18}N_2O_6Pd$ Green	 Square planar
$[Zn(L_3)_2].2H_2O$	$C_{34}H_{30}N_4O_8Zn$ Pale Yellow	 Octahedral

Complex	**Formla**	**Structure**

[CdL$_3$OAc].H$_2$O	$C_{19}H_{18}N_2O_6Cd$ Pale Yellow	 Tetrahedral
[CuL$_3$OAc]	$C_{19}H_{16}N_2O_5Cu$ Black-green	 Square planar
[NiL$_3$Cl(H$_2$O)$_2$]	$C_{17}H_{17}ClN_2O_5Ni$ Green	 Octahedral
[PdL$_3$Cl]	$C_{17}H_{13}ClN_2O_3Pd$ Green	 Square planar
[ZnHL$_4$(OAc)$_2$(H$_2$O)$_2$]	$C_{21}H_{24}N_2O_9$ Zn Pale Yellow	 Octahedral

	Formla	**Structure**

Complex		
$[CdHL_4(OAc)_2].2H_2O$	$C_{21}H_{24}N_2O_9Cd$ Green	 Tetrahedral
$[CuHL_4(OAc)_2]$	$C_{21}H_{20}N_2O_7Cu$ Brown	 Square planar
$[NiHL_4Cl_2(H_2O)_2]$	$C_{17}H_{18}Cl_2N_2O_5Ni$ Green	 Octahedral
$[PdHL_4Cl_2]$	$C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_3Pd$ Green	 Square planar

(لايوجد خاتمة-لايوجد ملخص عربي)