



دراسة معقدات النيكل (II) والنحاس (II) مع قاعدة شيف ثمانية المخالب

محمد احمد عواد

جامعة الانبار - كلية التربية للعلوم الصرفة

الخلاصة:

يتضمن البحث تحضير قاعدة شيف من التفاعل التكتيفي بين ٣،٣،٤،٤ - رباعي امينو ثنائي الفينيل مع اورثوهيدروكسي بنزلهيد بنسبة ٤:١ مولار تكون هذه القاعدة رباعية الهيدروكسيد ثمانية المخالب والتركيب المحتمل لها موضح بشكل رقم (١). عند تفاعل هذه القاعدة مع خلاص النيكل الثنائية حصلنا على معقد ثنائي النواة وبنسبة ٢:١ مولار [Ni2L] كما موضح بالشكل رقم (٢). وقد لوحظ أيضا ارتباط الهالوجين مع ايونات العناصر وبشكل [MLX2] لذلك يمكن الحصول على معقدات رباعية النواة عند استخدام ايونات النحاس الثنائي مع ايونات النيكل الثنائية ويكون [Ni2LM2X4] حيث (M = Ni, Cu) و (X = Cl, Br). وبشكل [Ni2Cu2Cl4]. في معقدات ثنائية النواة تبدو قاعدة شيف متناسقة عن طريق مجموعة OH بعد فقدان البروتون وكذلك ذرات النتروجين لمجموعة الأروميثان. بينما تتناسق معقدات رباعية النواة يحدث عن طريق المزدوجات الألكترونية الموجودة على ذرات الأوكسجين بشكل جزئي، تم تشخيص المركبات الكليتيه بواسطة التحليل الدقيق للعناصر ومطيافية الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية إضافة إلى قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات. وتم تحضير جميع المركبات في درجة حرارة الغرفة.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠٠٨/٢/٧
تاريخ القبول: ٢٠٠٨/٩/١٠
تاريخ النشر: ٢٠١٢ / ٠٦/١٤
DOI: 10.37652/juaps.2008.15580

الكلمات المفتاحية:

معقدات النيكل (II) ،
النحاس (II) ،
شيف ثمانية المخالب.

المقدمة

إلا إن اختيار قواعد شيف هذه في تكوين المركبات التناسقية تكون مهمة جدا في الكيمياء التناسقية وذلك للحصول على معقدات ذات مستوى عالي كونها أحادية النواة ولها فعالية بايولوجية كبيرة (٧). إضافة إلى إن هناك أبحاث حول معقدات قواعد شيف ثنائية النواة (٨). فكرة هذا العمل مع قواعد شيف للحصول على معقدات متعددة ايونات العناصر (٩). حيث حضرت قاعدة شيف الجديدة والتركيب المحتمل موضح في الشكل (١). إضافة إلى ذلك تمت دراسة المعقدات الثنائية والمعقدات رباعية النواة لكل من ايونات النيكل الثنائية والنحاس الثنائية.

طريقة العمل

تمت القياسات وتحليل العناصر في كلية العلوم / جامعة أنقرا. أن كل المواد الكيميائية المستخدمة مأخوذة من شركة FLUKA بصورة نقيه. استخدم جهاز CHN لتحليل العناصر من النوع (Carlo

الفكرة الجديد للعمل لهذا البحث هو التحري عن أنواع مختلفة من قواعد شيف والمعقدات المتكونة وتثبت الشكل الخارجي (الصيغة التركيبية) (١). قاعدة شيف المحضرة تحوي ذرات واهبة للالكترونات وهي N - N و O - O لذلك تصبح ليكاند متعددة المخالب لكي تشكل معقدات أحادية أو متعددة النواة (٢). إضافة إلى ذلك من خواص هذا اليكاند والمعقدات المتكونة تملك أهمية بايولوجية إضافة إلى التطبيقات الصناعية الكثيرة (٣-٤). بالرغم من الأبحاث المنشورة مؤخرا في الكيمياء الاعضوية التناسقية لقواعد شيف مع بعض ايونات العناصر الانتقالية وغير الانتقالية ومنها معقدات الفناديوم الرباعية والقصدير الرباعية والكوبلت الثنائية (٥-٦).

* Corresponding author at: Anbar University - College of Education for Pure Sciences, Iraq;

E-mail address: muh_1956@yahoo.com

معقدات رباعية النواة M2LM2X4

معقد النيكل والنحاس مع قاعدة شيف (Ni₂Cu₂Cl₄): إذابة قاعدة شيف في الكحول الايثيلي ومن ثم إضافة إليه محلول كلوريد أو بروميد النيكل وكلوريد أو بروميد النحاس المذابة في الكحول الايثيلي يسخن المزيج لمدة نصف ساعة بعد الغليان ثم يبرد إلى درجة حرارة المختبر وبعد إضافة الايثير البترولي حصلنا على بلورات خضراء اللون. تم فصلها وغسلها بواسطة الكحول الميثيلي وجففت بالهواء بدرجة حرارة الغرفة والشكل المحتمل لتركيب هذا المعقد يمثل بشكل (3).

النتائج والمناقشة

من خواص قاعدة شيف المحضرة أنها تكون معقدات ثنائية النواة ومعقدات رباعية النواة والجدول (1) يبين الخواص الفيزيائية والتحليل الدقيق للعناصر لكل من هذه المركبات بينما الجدول (2) يبين بيانات وقياسات طيف الأشعة IR وكذلك الخواص المغناطيسية لهذه المركبات. تبين من التحليل الدقيق للعناصر بان معقدات ثنائية النواة تتكون بنسبة 1:2 (Ni(II): قاعدة شيف). إما معقدات رباعية النواة فتكون النسبة المولية تماثل 1:2 (CuCl₂:Ni₂L).

طيف الأشعة تحت الحمراء IR

في جدول (2) الذي يوضح التذبذب الحاصل لقمة الامتصاص لمجموعة الايمين (C=N) ν العائدة لقاعدة شيف الحرة حيث لاحظنا ان هناك إزاحة لهذه القمة عن موقعها عند تكوين معقدات ثنائية النواة مما يدل وبوضوح التناقص الحاصل بين العنصر والبيكاند عن طريق ذرة النتروجين (11) . وكذلك الحال عند قمة امتصاص في تذبذب ν(C-O) لذلك نلاحظ هناك فرق بين ما هو موجود في البيكاند الحر والمعقدات وظهرت حزمات امتصاص جديدة عند 715-734Cm-1 والبعض الأخر من الحزم الجديدة تظهر في 1-280-500Cm-1 دليل

Erba) 1106- حيث استخدم محلول بفر القياسي في تعيين العناصر والحصول على محلول يكون PH له يساوي 4,5 (10). حيث استخدمنا خلاص الصوديوم وحامض الخليك. سجلت قياسات طيف الأشعة IR على جهاز Pye-Unicam SP-2000 لمدى يتراوح بين 4000-200 cm-1 أما البيانات المغناطيسية قد سجلت على جهاز Burk BM6 وجميع القياسات سجلت بدرجة حرارة المختبر.

تحضير قاعدة شيف: إذابة مول واحد من 3,3,4,4-رباعي أمينو ثنائي الفل في 25 مل من الكحول الايثيلي وأضيف إليه 4 مول من السلسالدهايد المذاب في 25 مل من الكحول الايثيلي ووضعت في دورق دائري سعت 250 مل واستمر التسخين والتحريك المغناطيسي لمدة ساعتان ثم برد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة حصلنا على راسب اصفر اللون وبعد ترشيق المادة الصلبة ثم إعادة بلورتها بواسطة الكحول الايثيلي الساخن وباستعمال الايثير الكحولي ثم جففت في المجفف لعدة ساعات (1) والشكل المحتمل الذي يمثل تركيب قاعدة شيف هذه موضح في شكل (1).

تحضير المعقدات

معقدات ثنائية النواة M2L

معقد النيكل الثنائي مع قاعدة شيف (Ni₂L): إذابة 6,3 غم (0,01 ملي مول) من قاعدة شيف المحضرة في 30 مل من الكحول الايثيلي الساخن ويضاف إليه محلول اخر وبشكل قطرات متكون من إذابة 4,96 غم (0,01 ملي مول) من خلاص النيكل الثنائية المذابة في 25 مل من الكحول الايثيلي الساخن في دورق مغلق يستمر التحريك لمدة نصف ساعة بعد الغليان وبعد تبريد المزيج إلى درجة حرارة المختبر حصلنا على راسب احمر تم ترشيحه ثم إعادة البلورة بواسطة الكحول الايثيلي والايثير الكحولي ثم جففت البلورات بواسطة المجفف لعدة ساعات والشكل المحتمل لهذا المعقد يمثل بالشكل (2) .

٨- محمد احمد عواد - تحضير ودراسة معقدات النيكل الثنائي مع

في طيف IR للمعقدات التي لا تمثل طيف اليكاند حيث ليس من

عدد من قواعد شيف - مجلة العلوم والهندسة المجلد ٣ / العدد ١

السهولة التحري عن تنديبات v(M-O) و (M-N) .

ص ٧-١٦ السنة ٢٠٠٥.

9- M.A. Awaad . Schiff bazlarinin Co (II) Ve Cu(II) kompleksleinin Ve koordinasyon Sayilarinin tesbiti .F.F.A.U. Ankara (1986).

10- R. Beltcher and A.J. Nutten, Quantitative Inoeganic Analysis, Butterworth, London, p. 101 (1970).

11-F. Dibianca, G. Alonzo, H.T. Loguidla, G. Ruis and N. Bertaz, J. Inorg. Nucl. Chem., 43,3001 (1981).

12- L, J . Stephan, D, W. Willis. coordination modes of polydentate Ligands . Inorg . chem . 23, 1509 – 1512 (1984) .

13 – P.D.W. Boyed , J. Hope , C.L. Raston and A.H. White , Aust , J. Chem. 43 (1990) .

الخواص المغناطيسية

معقدات ثنائية النواة دايا مغناطيسية في الحالة الصلبة

وتركيبه الخارجي مربع مستوي (Square-Planar) (١٢). بينما

نلاحظ ان معقدات رباعية النواة تكون بالنسبة لايون النيكل (II) بارا

مغناطيسية والتركيب الخارجي يكون رباعي السطوح tetrahedral

(١٣) ولكن ايون النحاس (II) يكون التركيبي الخارجي له مربع مستوي

والجول (٢) يبين قيم الخواص المغناطيسية للمعقدات المحضرة.

المصادر

1- M.A. Awaad An investigation of the complexes palladium (II) with polydentate organic Ligands, Doktora tezi , A.U. fen Bilimler Enstitusu. Ankara (1990).

2- M.R. Maurya, D.C. Antony, S. Gopinathan and V.G. puranik, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68,2847 (1995).

3- S.L. Brown, J. Sasuki, H. Kandori, A. Maeda, R. Needleman and J.K. Lanyi, J. Biol. Chem., 270,27122 (1995).

4- Vi.T. Deo, C. Gaspard, M. Mayer, G.N. Werner, S.N. Nguyen and R.J. Micholot, Eur. J. Med. Chem., 35,805 (2000).

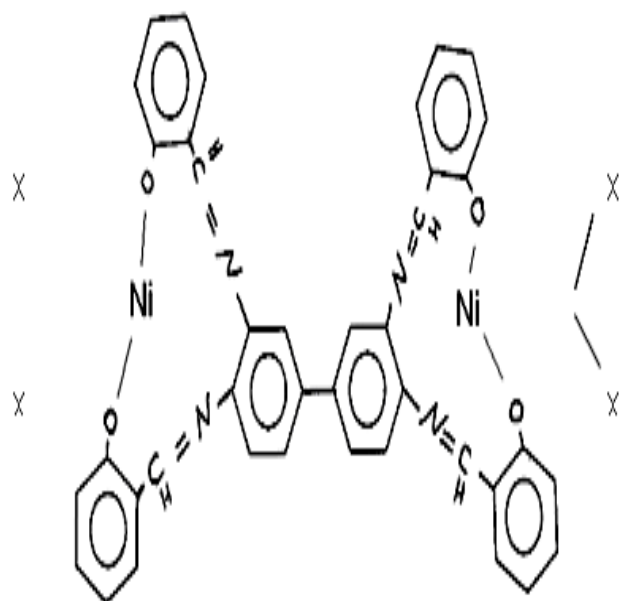
5- J. Costa pessoa and I. Cavaco, Inorg. Chim. Acta, 305,7 (2000); N.F. Choudhary, P.B. Hitchcock And G.J. Leigh, Inorg. Chim. Acta, 306,24 (2000).

6- N. Raman, A. Kulandaisamy, A. Shunmugsundaram and K. Jeyasubramanian, Transition Met. Chem., 26,131 (2001).

7- I.A. Mustafa and M.H. Taki and T.A.K. Al-Allaf, Asian J. Chem., 34A,79 (1995); N.V. Thakkar and S.Z. Bootwala, Indian J. Chem., 34A,370 (1998).

جدول (١) يبين الخواص الفيزيائية للمركبات والتحليل الدقيق للعناصر

المركب	الصيغة	اللون	نسبة المنتج %	تحليل العناصر								
				درجة الانصهار °C	نظري				عملي			
					% C	% H	% N	% M	% C	% H	% N	% M
معقد رقم (١)	[C ₄₀ H ₂₆ O ₄ N ₄ Ni ₂]	أصفر	٨٩	١٦١	٧٥,٣	٤,٧	٨,٨		٧٦,٢	٤,٨	٨,٩	
معقد رقم (٢)	[C ₄₀ H ₂₆ O ₄ N ₄ Br ₄ Ni ₄]	أحمر	٦٣	١٣٦	٦٤,٣	٣,٦	٧,٦	١٥,٩ Ni	٦٤,٦	٣,٥	٧,٥	١٥,٨
معقد رقم (٣)	[C ₄₀ H ₂₆ O ₄ N ₄ C ₄ L ₄ Ni ₂ Cu ₂]	أخضر	٤٢	٩٠	٤٧,٣	٢,٥	٥,٥	١٩,٩ Ni	٤٠,٧	٢,٢	٤,٧	١٩,٩

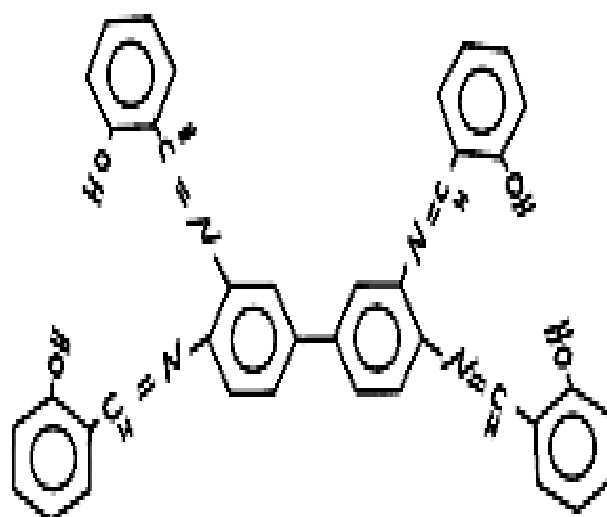


شكل رقم (٣)

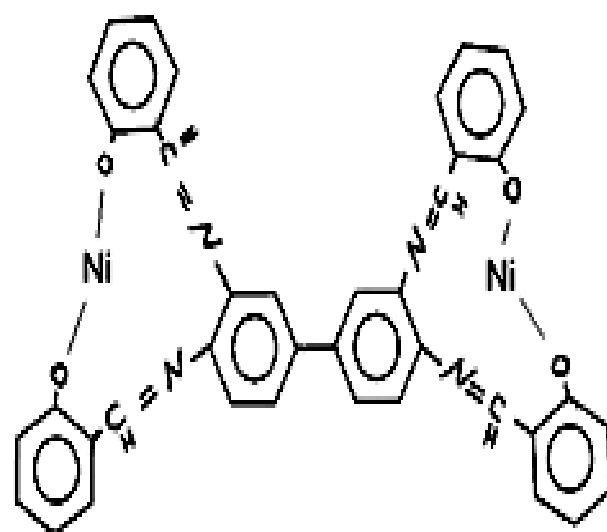
معدن رقم (٤)	[C ₄₀ H ₂₆ O ₄ N ₄ Br ₄ Ni ₂ Cu ₂]
أحمر	
٤١	
٦٠	
٤٠,٢	
٢,١	
٤,٨	
٩,٩ Ni	
٤٠,٣	
٢,٢	
٧,٧	
٩,٨	

جدول (٢) يمثل بيانات طيف IR والخواص المغناطيسية

المركب	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{O}-\text{M})$	الخواص المغناطيسية (B.M)
قاعدة شيف	١٦٣٦	١٢٩٠	-	-
معدن رقم (١)	١٦١٠	١٣٠٠	-	(دايا) مغناطيسية Dia
معدن رقم (٢)	١٦١٥	١٣١٢	٧٣٢	٤,١٤
معدن رقم (٣)	١٦٢٥	١٣٢٦	٧٢٧	١,٩١
معدن رقم (٤)	١٦٢٤	١٣٠٤	٧٢٨	١,٨٩



شكل رقم (١)



شكل رقم (٢)

Study of Ni(II) and Cu(II) complexes with Schiff base octadentated

Mohammed A. Awad

Emile:muh_1956@yahoo.com

Abstract

The reaction between 3,3',4,4'- tetraaminobiphenyl and o-hydroxy benzaldehyde in 1:4 molar ratio affords a novel tetrabasic octadentate Schiff base (Fig(1)) . Its reaction with Ni(OAc)₂ in 1:2 molar ratio. Leads to the formation of dinuclear complexes of the general formula [Ni₂L] and the latter. reacts with the metal halide MX₂ (M= Ni, Cu, X=Cl or Br) in 1:2 molar ratio to form tetranuclear complexes of the general formula [Ni₂LM₂X₄], M=Ni,Cu . The coordination of the Schiff base in the dinuclear complexes seems to occur via N- azomethine and the deprotonated OH groups , while the further coordination in the tetranuclear complexes seems to take place via the lone pair of electrons available on the oxygen atoms . The structural features of the chelates have been confirmed by elemental analysis , IR ,Uv -vis and magnetic measurement .The compounds have been prepared at the room lab Temperature.