

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

محمد احمد عواد

جامعة الانبار - كلية التربية للعلوم الصرفة

تاريخ القبول: 2008/9/10

تاريخ الاستلام: 2008/2/7

## الخلاصة

يتضمن البحث تحضير قاعدة شيف من التفاعل التكتيفي بين  $3 \times 3$ ، 4، 4 - رباعي امينو ثنائي الفينيل مع اورثوهيدروكسي بنزلدهايد بنسبة 4:1 مولار تكون هذه القاعدة رباعية الهيدروكسيد ثمانية المخالب والتركيب المحتمل لها موضح بشكل رقم (1) . عند تفاعل هذه القاعدة مع خلات النيكل الثنائية حصلنا على معقد ثنائي النواة وبنسبة 2:1 مولار  $[Ni_2L]$  كما موضح بالشكل رقم (2) . وقد لوحظ أيضا ارتباط الهالوجين مع ايونات العناصر وبشكل  $[MLX_2]$  لذلك يمكن الحصول على معقدات رباعية النواة عند استخدام ايونات النحاس الثنائي مع ايونات النيكل الثنائية ويكون  $[Ni_2LM_2X_4]$  حيث  $M = Ni, Cu$  و  $X = Cl, Br$  . وبشكل  $[Ni_2Cu_2Cl_4]$  . في معقدات ثنائية النواة تبدو قاعدة شيف متناسقة عن طريق مجموعة OH بعد فقدان البروتون وكذلك ذرات النتروجين لمجموعة الأزوميثان . بينما تناسق 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 .

كلمات مفتاحية: معقدات النيكل (II) ، النحاس (II) ، شيف ثمانية المخالب

## المقدمة

المتكونة تملك أهمية بايولوجية إضافة إلى التطبيقات الصناعية الكثيرة (3-4) . 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 (5-6) . 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

الفكرة الجديده للعمل لهذا البحث هو التحري عن أنواع مختلفة من قواعد شيف والمعقدات المتكونة و تثبت الشكل الخارجي ( الصيغة التركيبية ) (1) . قاعدة شيف المحضرة تحوي ذرات واهبة للإلكترونات وهي  $N - N$  و  $O - O$  لذلك تصبح ليكاند متعددة المخالب لكي تشكل معقدات أحادية أو متعددة النواة (2) . إضافة إلى ذلك من خواص هذا اليكاند والمعقدات

المحتمل الذي يمثل تركيب قاعدة شيف هذه  
موضح في شكل (1).

#### تحضير المعقدات

##### معقدات ثنائية النواة M2L

معقد النيكل الثنائي مع قاعدة شيف  
(Ni<sub>2</sub>L): إذابة 6,3 غم (0.01 ملي مول ) من  
قاعدة شيف المحضرة في 30 مل من الكحول  
الاثيلي الساخن ويضاف إليه محلول اخر وبشكل  
قطرات متكون من إذابة 4,96 غم (0.01 ملي  
مول ) من خلات النيكل الثنائية المذابة في 25 مل  
من الكحول الاثيلي 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 الاثيلي والايثر الكحولي ثم جففت  
البلورات بواسطة المجفف لعدة ساعات والشكل  
المحتمل لهذا المعقد يمثل بالشكل (2) .

##### معقدات رباعية النواة M2LM2X4

معقد النيكل والنحاس مع قاعدة شيف  
(Ni<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): إذابة قاعدة شيف في الكحول  
الاثيلي ومن ثم إضافة إليه محلول كلوريد أو  
بروميد النيكل وكلوريد أو بروميد النحاس المذابة  
في الكحول الاثيلي يسخن المزيج لمدة نصف  
ساعة بعد الغليان ثم يبرد إلى درجة حرارة  
المختبر وبعد إضافة الايثر البترولي حصلنا على  
بلورات خضراء اللون . تم فصلها وغسلها  
بواسطة الكحول المثيلي 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

بايولوجية كبيرة (7). إضافة إلى إن هناك أبحاث  
حول معقدات قواعد شيف ثنائية النواة (8). فكرة  
هذا العمل مع قواعد شيف للحصول على معقدات  
متعددة ايونات العناصر (9). حيث حضرت قاعدة  
شيف الجديدة والتركيب المحتمل موضح في الشكل  
(1). 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  
نقية . استخدم جهاز CHN لتحليل العناصر من  
النوع 1106 (Carlo -Erba) حيث استخدم  
محلول بفر القياسي في تعيين العناصر والحصول  
على محلول يكون PH له يساوي 4.5 (10).  
حيث استخدمنا خلات الصوديوم وحامض الخليك  
سجلت قياسات طيف الأشعة IR على جهاز  
Pye-Unicam SP-2000 لمدى يتراوح بين  
4000-200 cm<sup>-1</sup> 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 الاثيلي وأضيف إليه 4 مول من  
السلسالدهايد المذاب في 25 مل من الكحول  
الاثيلي 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 ترشيح  
المادة الصلبة ثم إعادة بلورتها بواسطة الكحول  
الاثيلي الساخن وباستعمال الايثر الكحولي ثم  
جففت في المجفف لعدة ساعات (1) والشكل

مستوي والجدول ( 2 ) 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 Enstitüsü. 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).
- 8- محمد احمد عواد - تحضير ودراسة معقدات النيكل الثنائي مع عدد من قواعد شيف - مجلة العلوم والهندسة المجلد 3/ العدد 1 ص 7-16 السنة 2005.
- 9- M.A. Awaad . Schiff bazlarinin Co (II) Ve Cu(II) kompleksleinin Ve

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 تتكوّن بنسبة 1:2 (Ni(II): قاعدة شيف ) . إما معقدات رباعية النواة فتكون النسبة المولارية تماثل 2:1 (CuCl<sub>2</sub>:Ni<sub>2</sub>L) .

طيف الأشعة تحت الحمراء IR

في جدول (2) الذي يوضح التذبذب الحاصل لقمة الامتصاص لمجموعة الايمين n (C=N) العائدة لقاعدة شيف الحرة حيث لاحظنا ان هناك إزاحة لهذه القمة عن موقعها عند تكوين معقدات ثنائية النواة مما يدل وبوضوح التناسق الحاصل بين العنصر واليكاند عن طريق ذرة النتروجين (11) . وكذلك الحال عند قمة امتصاص في تذبذب n(C-O) لذلك نلاحظ هناك فرق بين ما هو موجود في اليكاند الحر والمعقدات وظهرت حزم امتصاص جديدة عند 715-734Cm<sup>-1</sup> والبعض الأخر من الحزم الجديدة تظهر في 280-500Cm<sup>-1</sup> دليل في طيف IR للمعقدات التي لا تمثل طيف اليكاند حيث ليس من السهولة التحري عن تذبذبات n(M-O) و n(M-N) .

الخواص المغناطيسية

معقدات ثنائية النواة دايا مغناطيسية في الحالة الصلبة وتركيبه الخارجي مربع مستوي (Square- Planar) (12) . بينما نلاحظ ان معقدات رباعية النواة تكون بالنسبة للايون النيكل (II) بارا مغناطيسية والتركيب الخارجي يكون رباعي السطوح tetrahedral (13) ولكن ايون النحاس (II) يكون التركيب الخارجي له مربع

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 ) .

koordinasyon Sayilarinin  
tesbiti .F.F.A.U. Ankara  
(1986).  
10- R. Beltcher and A.J. Nutten,  
Quantitative Inorganic Analysis,  
Butterworth, London, p. 101  
(1970).  
11-F. Dibianca, G. Alonzo, H.T.  
Loguidla, G. Ruis and N. Bertaz,

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

Mohammed A. Awad

Emile:muh\_1956@yahoo.com

### Abstract

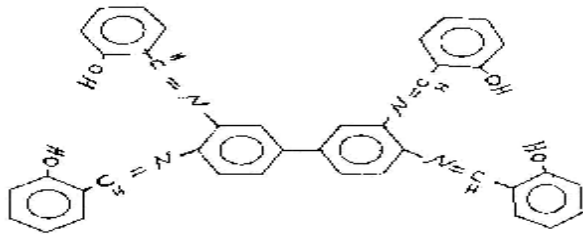
The reaction between 3,3',4,4'- tetraaminobiphenyl and o-hydroxy benzaldehyde in 1:4 molar ratio affords a novel tetrabasic octadentate Schiff base (Fig(1) ) . Its reaction with Ni(OAc)<sub>2</sub> in 1:2 molar ratio. Leads to the formation of dinuclear complexes of the general formula [Ni<sub>2</sub>L] and the latter. reacts with the metal halide MX<sub>2</sub> ( M= , Ni, Cu, X=Cl or Br ) in 1:2 molar ratio to form tetranuclear complexes of the general formula [ Ni<sub>2</sub>LM<sub>2</sub>X<sub>4</sub>], 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.

جدول (1) يبين الخواص الفيزيائية للمركبات والتحليل الدقيق للعناصر

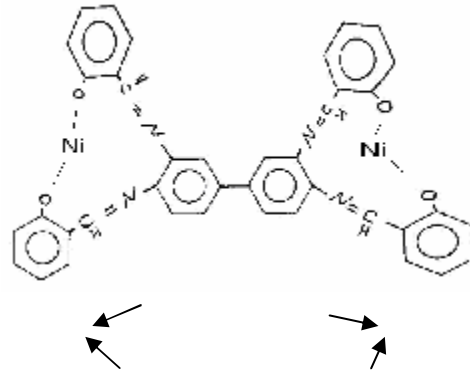
المركب	الصيغة	اللون	نسبة المنتج %	درجة الانصهار °C	تحليل العناصر							
					نظري				عملي			
					% C	% H	% N	% M	% C	% H	% N	% M
قاعدة شيف	$C_{40}H_{30}O_4N_4$	أصفر	89	161	75.3	4.7	8.8		76.2	4.8	8.9	
معقد رقم (1)	$[C_{40}H_{26}O_4N_4Ni_2]$	أحمر	63	136	64.3	3.6	7.6	15.9 Ni	64.6	3.5	7.5	15.8
معقد رقم (2)	$[C_{40}H_{26}O_4N_4Br_4Ni_4]$	جوزي	41	126	39.9	2.2	4.6	19.9 Ni	40.7	2.2	4.7	19.9
معقد رقم (3)	$[C_{40}H_{26}O_4N_4CL_4Ni_2Cu_2]$	أخضر	42	90	47.3	2.5	5.5	12.6Cu	47.2	2.6	5.5	12.5
معقد رقم (4)	$[C_{40}H_{26}O_4N_4Br_4Ni_2Cu_2]$	أحمر	41	60	40.2	2.1	4.8	9.9 Ni	40.3	2.2	7.7	9.8

جدول (2) يمثل بيانات طيف IR والخواص المغناطيسية

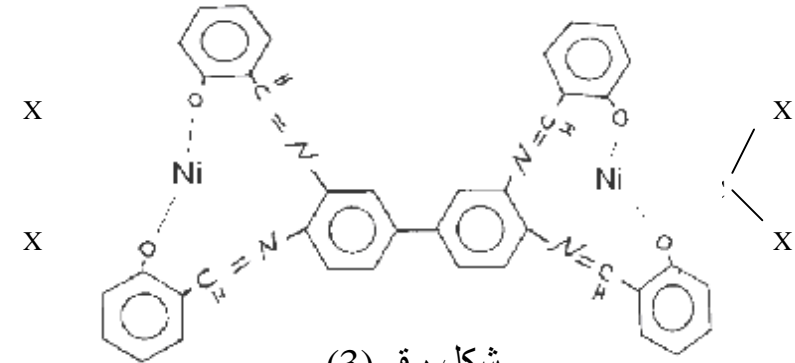
المركب	n(C=N)	n(C-O)	n(M-O-M')	الخواص المغناطيسية (B.M)
قاعدة شيف	1636	1290	-	-
معقد رقم (1)	1610	1300	-	Dia (دايا مغناطيسية)
معقد رقم (2)	1615	1312	732	4.14
معقد رقم (3)	1625	1326	727	1.91
معقد رقم (4)	1624	1304	728	1.89



شكل رقم (1)



شكل رقم (2)



شكل رقم (3)

