مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (31) العدد (3) 2009
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (31) No. (3) 2009

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

الدكتور عبد المجيد البلخي*
الدكتور محمد الكربولي**

(تاريخ الإيداع 11 / 1 / 2009. قُبِل للنشر في 20 / 12 /2009)

□ ملخّص □

يهدف البحث إلى تحضير قاعدة شيف من التفاعل التكثيفي بين 3،3َ 4،4َ – رباعي امينو ثنائي الفنيل مع اورثوهدروكسي بنزألدهيد بنسبة 4:1 مول. تكون هذه القاعدة رباعية الهدروكسيد ثمانية المخالب (أو ثمانية الأسنان). وقد حصلنا عند تفاعل هذه القاعدة مع خلات النيكل الثنائي $Ni(OAC)_2$ أو خلات النحاس الثنائي $Cu(OAC)_2$؛ على معقد ثنائي النواة وبنسبة 2:1 مول (Ni_2L)،أو (Cu_2L) . وقد لوحظ أيضا ارتباط الهالوجين مع ايونات العناصر وبشكل (MX_2). لذلك يمكن الحصول على معقدات رباعية النواة عند استخدام ايونات النحاس الثنائي مع ايونات النيكل الثنائي ويكون ($M_2LM_2X_4$) حيث(M = Ni ,Cu و X= Cl,Br). وبشكل ($Ni_2LCu_2Cl_4$) . تظهر قاعدة شيف أن التساند(أو التناسق) في المعقدات ثنائية النواة، يتم عن طريق المجموعة OH و ذرات الآزوت . بينما يحدث التساند في المعقدات رباعية النواة عن طريق الزوج الأيوني الإلكتروني الموجود على ذرات الأكسجين . تم تشخيص هذه المعقدات بواسطة التحليل الدقيق للعناصر ومطيافية الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية إضافة إلى قياس التأثرية المغناطيسية للمعقدات . وتم تحضير جميع المركبات عند درجة حرارة الغرفة .

الكلمات المفتاحية: المعقد– التساند(أو التناسق)– قواعد شيف– المرتبطة ثمانية الأسنان أو المخالب– أحادي وثنائي ورباعي النوى– أيونات النحاس والنيكل(II).

* أستاذ – الكيمياء اللاعضوية – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – دمشق – سورية.
** أستاذ – الكيمياء اللاعضوية – قسم الكيمياء – جامعة الأنبار – رمادي – العراق .

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (31) العدد (3) 2009
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (31) No. (3) 2009

Preparation and Study the Complexes of Nickel (II) and Copper (II) with Octadentate Schiff Base.

Dr. Abdelmajid Balkhi*
Dr. Muhammed Al-Kerboly**

(Received 11 / 1 / 2009. Accepted 20 / 12 /2009)

□ ABSTRACT □

The reaction between 3,3',4,4' tetra amino bi phenyl and o-hydroxy Benzaldehyde in 1:4 molar ratio affords a novel tetrabasic octadentate Schiff base. its reaction with Ni $(OAc)_2$ or $Cu(OAc)_2$ in 1:2 molar ratio. Leads to the formation of dinuclear complexes of the general formula (Ni_2L) and the latter. reacts with the metal halide MX_2 (M=, Ni, Cu, X=Cl or Br) in 1:2 molar ratio to form tetranuclear complexes of the general formula ($M_2LM_2X_4$).

The coordination of the Schiff base in the dinuclear complexes seems to occur via N- azomethine followed by deprotonation of the 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 in lab Temperature.

Key Word: Complexe, Coordination, Ligande, Schiff base, Octadentate, Dinuclear Ni(II), Cu(II).

*Professor, inorganic chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Damascus University, Damascus, Syria
**Professor, inorganic chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Education, Al-Anbar University, Ramadi, Iraq.

مقدمة:

تعتمد فكرة البحث على تحضير بعض المعقدات و التثبت من الشكل الخارجي، والتحري عن أنواع مختلفة من قواعد شيف والمعقدات المتكونة [1] . تحتوي قاعدة شيف المحضرة على ذرات مانحة للإلكترونات وهي: N – N و N– O، تشكل مرتبطات متعددة المخالب أومتعددة الأسنان لكي تشكل معقدات أحادية أو متعددة النواة[2] .يضاف إلى ذلك أن خواص هذه المرتبطات والمعقدات المتكونة، تتمتع بأهمية بيولوجية وتطبيقات صناعية كثيرة [3–4] . على الرغم من الأبحاث المنشورة مؤخرا" في الكيمياء اللاعضوية التساندية لقواعد شيف مع أيونات بعض العناصر الانتقالية وغير الانتقالية، مثل معقدات الفناديوم الرباعي والقصدير الرباعي والكوبلت الثنائي [5–6]؛ إلا إن إختيار قواعد شيف هذه لتكوين المركبات التساندية يعد مهما" جدا" في الكيمياء التساندية للحصول على معقدات عالية المستوى كونها أحادية النواة وتتميز بفعالية بيولوجية كبيرة [7]. تم الإعتماد هنا على الأبحاث المدروسة حول معقدات قواعد شيف ثنائية النواة [8]؛لتحضير المعقدات متعددة ايونات العناصر [9]. حيث حضرنا قاعدة شيف الجديدة مع وضع التصور المنطقي للتركيب المحتمل. إضافة إلى ذلك قمنا بدراسة المعقدات الثنائية والمعقدات رباعية النواة لكل من ايونات النيكل والنحاس الثنائية .

أهمية البحث وأهدافه:

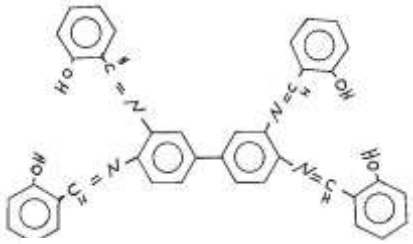
تتجلى أهمية البحث بتحضير معقدات جديدة متعددة النوى(أومتعددة الأيونات المعدنية) من النوع ثماني المخالب أو الأسنان ، إذ تتميز بكونها عالية المستوى لكونها متعددة النوى ويمكن أن تكون ذات فعالية بيولوجية جيدة على غرار غيرها من المعقدات المعروفة.

طرائق البحث ومواده:

استخدمنا المواد الكيمياوية من شركة FLUKA بصورة نقية ،كما استخدمنا جهاز CHN لتحليل العناصر من النوع 1106 (Carlo –Erba) اعتمادا" على محلول (بفر) قياسي لتعيين العناصر في pH 4.5 [10]. باستخدام خلات الصوديوم وحمض الخل . هذا وقد سجلنا قياسات طيف الأشعة IR بالاعتماد على جهاز Pye-Unicam SP-2000 في مجال يتراوح بين Cm^{-1} 4000-200. أما البيانات المغناطيسية فقد سجلناها بالاعتماد على جهاز Burk BM6. تجدر الإشارة إلى أن جميع القياسات قد سجلت عند درجة حرارة المختبر.

تحضير قاعدة شيف

أذبنا مولا" واحدا" من 3,3َ,4,4َ– رباعي أمينو ثنائي الفنيل في 25 مل من الغول الإثيلي وأضفنا إليه 4 مولا" من السلسالدهايد المذاب في 25 مل من الغول الاثيلي، ووضعت في دورق بسعة 250 مل مع التسخين والتحريك المغناطيسي لمدة ساعتين، ثم بردنا المحلول إلى درجة حرارة المخبر ،حيث حصلنا على راسب أصفر اللون تم ترشيحه و إعادة بلورته بواسطة الغول الإثيلي الساخن. وباستعمال الإيثر الغولي تم تجفيفه في المجفف لعدة ساعات. وضعنا التصور المحتمل للشكل الذي يمثل تركيب قاعدة شيف، كما هو موضح في الشكل (1).



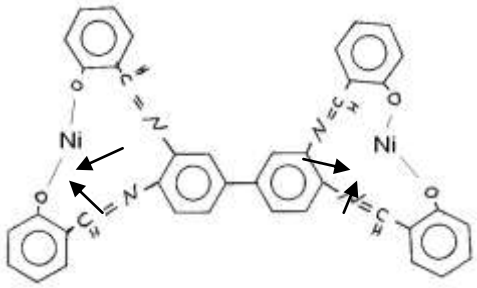
الشكل (1) تركيب قاعدة شيف

تحضير المعقدات:

1-المعقدات ثنائية النواة M_2L

معقد النيكل الثنائي مع قاعدة شيف (Ni_2L)

أذبنا 6,3 غراما" من قاعدة شيف المحضرة في 30 مل من الغول الإثيلي الساخن وأضفنا إليه محلول آخر على شكل قطرات، يتكون من إذابة 4,96 غراما" من خلات النيكل الثنائي المذابة في 25 مل من الغول الإثيلي الساخن في دورق مغلق. استمر التحريك لمدة نصف ساعة بعد الغليان. حصلنا وبعد تبريد المزيج إلى درجة حرارة المخبر؛على راسب احمر تم ترشيحه و إعادة البلورة بواسطة الغول الأثيلي والإيثر الغولي، ثم جففت البلورات بالمجفف لعدة ساعات. يمثل الشكل (2) التصور المحتمل لهذا المعقد، كما يوضح الجدول(1) بعض الخصائص الفيزيائية لهذا المعقد بصيغته الموافقة رقم (1)$C_{40}H_{26}O_4N_4Ni_2$ والتحليل العنصري للعناصر فيها .



الشكل (2)

2- معقدات رباعية النواة $M_2LM_2X_4$:

معقد النيكل والنحاس مع قاعدة شيف ($Ni_2LCu_2Cl_4$)

نرمز هنا إلى X بمرتبطة الهالوجين Clأو Br وإلى M بالمعدن(إما النحاس أو النيكل أو كليهما) وإلى L بقاعدة أو مرتبطة شيف $C_{40}H_{30}O_4N_4$.

أذبنا الكمية الملائمة من مسحوق قاعدة شيف المحضرة آنفا"(2 مول) في 15 مل من الغول الإيثيلي النقي، ثم أضفنا إليه المزيج الناتج من إذابة(4 مول) من كلوريد أو بروميد النيكل الثنائي من جهة أولى وكلوريد أو بروميد النحاس الثنائي من جهة ثانية في الغول الميثيلي.سخنا المزيج حتى الغليان وترك بعد ذلك لمدة نصف ساعة. برد المزيج حتى درجة حرارة المخبر.أضفنا الإيثر وترك حتى تمام عملية البلورة، فحصلنا على بلورات خضراء

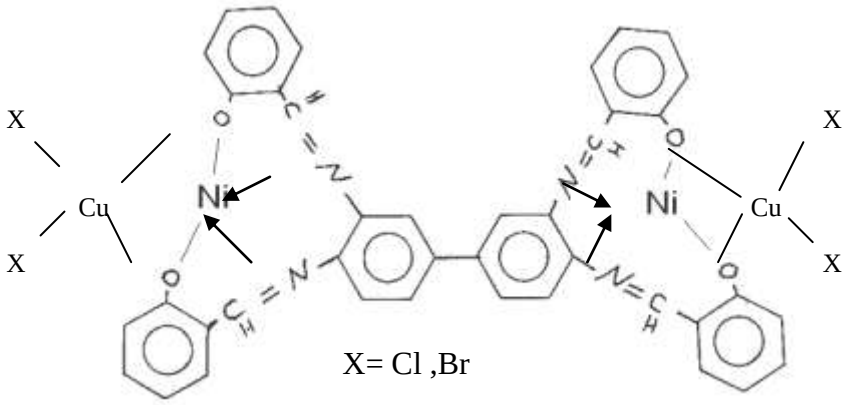
تم فصلها وغسلها بالغول الميثيلي ثم تركت البلورات تجف في الهواء عند درجة حرارة المخبر حصلنا وفقا" لنوع الأملاح المضافة على مجموعة من المعقدات التالية:

معقد رقم (2): $C_{40}H_{26}O_4N_4Br_4Ni_4$ أو

معقد رقم (3) $C_{40}H_{26}O_4N_4Cl_4Ni_2Cu_2$

معقد رقم (4) $C_{40}H_{26}O_4N_4Br_4Ni_2Cu_2$

يبين الشكل(3) البنية الهندسية المتوقعة لهذا النوع من المعقدات رباعية النوى، كما يوضح الجدول(1) بعض الخصائص الفيزيائية لهذه المعقدات والتحليل العنصري للعناصر فيها .



الشكل (3)البنية الهندسية المتوقعة للمعقدات رباعية النوى

النتائج والمناقشة:

تتصف قواعد شيف المحضرة بقدرتها على تكوين معقدات ثنائية النواة ومعقدات رباعية النواة، وقد لخصت الخواص الفيزيائية والتحليل الدقيق للعناصر لكل من هذه المركبات في الجدول(1) بينما يبين الجدول (2) 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) . أما في المعقدات رباعية النوى؛ فتكون النسبة المولارية 2:1 (Cu_2Cl_4:Ni_2L) .

طيف الأشعة تحت الحمراء IR

لخصت نتائج طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء في الجدول (2)، الذي يوضح الإهتزازات الحاصلة لقمة الامتصاص لمجموعة الأمين ν (C=N) العائدة لقاعدة شيف الحرة، حيث لاحظنا وجود إزاحة في هذه القمة عن موقعها عند تكوين معقدات ثنائية النواة؛ مما يدل وبوضوح على التساند الحاصل بين العنصر والمرتبطة عن طريق ذرة الآزوت [11] . كما يوضح هذا الجدول الإهتزازات الحاصلة عند قمة الإمتصاص للمجموعة ν(C-O) و δ(O-H) الممتصة لقاعدة شيف الحرة بعد تكوينها المعقدات المنسوبة إلى مجموعة الفينوليك OH وهذا

التدوير يقود إلى إنزياح المجموعة ν(C-O) . نلاحظ بوضوح الفرق بين ما هو موجود في المرتبطة الحرة والمعقدات:امتصاص جديد عند $715\text{-}734 Cm^{-1}$ في المعقدات رباعية النوى للتساند الثلاثي للفينوليك والأكسجين. و تظهر بعض الحزم الجديدة عند $280\text{-}500 Cm^{-1}$ كدليل في طيف IR للمعقدات التي لا تظهر طيف المرتبطة، حيث يتعذر التحري عن تذبذبات ν(M-O) و ν(M-N) بسهولة.

الخواص المغناطيسية

يمكن اعتماد الدراسة المغناطيسية للتنبؤ بالبنية الهندسية، إضافة إلى دراسة أشعة X على البلورة الأحادية أو مسحوق المعقد المدروس، وقد تعذرت هذه الدراسة علينا في الوقت الحالي.

بينت دراستنا المغناطيسية التجريبية، أن معقدات النيكل ثنائية النوى في الحالة الصلبة من الشكل Ni_2L، ذات مغناطيسية عكسية، أي أن العزم المغناطيسي لهذا المعقد يكون معدوما". وهذا يتطابق تماما" مع القيمة المحسوبة للعزم المغناطيسي من العلاقة : $M = n(n+2)^{½}$ (حيث يشير n إلى عدد الإلكترونات العزباءعلى اساس أن مساهمة العزوم المداريةL مقيدة)، وهذا يتوافق بدوره مع افتراض أن البنية الهندسية المتوقعة هي من الشكل المربع المستوي (Square- Planar) [12]. حيث يتزاوج الإلكترونان الأعزبان الموجدان أصلا" في كل أيون حر من أيونات النيكل d^8، ويحصل هذا التزاوج في المدار dxy في البنية المربعة المستوية بفعل حقل المرتبطة الناتجة عن قواعد شيف. نستنتج إذا" أن إنعدام العزم المغناطيسي يقود حتما" إلى البنية الهندسية لمثل هذا النوع من المعقدات المربعة المستوية. بالمقابل لاحظنا أن المعقدات رباعية النوى والتي تحتوي أيونات النيكل الثنائي هي بارا مغناطيسية أو مغناطيسية طردية على شكل رباعي وجوه tetra hedral [13] . ولكن يقع ايون النحاس (II) ضمن البنية المربعة المستوية. ويبين الجدول (2) قيم العزوم المغناطيسية التجريبية والتي تتوافق مع القيم المحسوبة على أساس السبين الوحيد من العلاقة السابقة ،وبعض صفات المعقدات المحضرة.

الاستنتاجات والتوصيات:

لقد توصلنا فعلا" إلى إمكانية تحضير المعقدات متعددة النوى والتي تم عزلها والتحقق من صيغها والتعرف على خصائصها الكيميائية والفيزيائية ، باستخدام أجهزة القياس الملائمة والمتوفرة، حيث بيِّنا أن المعقدات ثنائية النوى (Ni_2L) تتكون بنسبة 2 مولا" من النيكل الثنائي إلى 1 مولا" من قاعدة شيف، وأن المعقدات رباعية النوى ($Cu_2Cl_4{:}Ni_2L$) تتكون بنسبة 1 مولا" إلى 2 مولا".

كما حددنا البنى الهندسية لكل المعقدات اعتمادا" على النتائج المغناطيسية التي تمت مقارنتها مع النتائج المحسوبة على أساس السبين الوحيد .

يمكن لاحقا"و بالتعاون مع الباحثين في مجال الكيمياء الحيوية دراسة هذا النوع من المعقدات لتبيان الفعالية البيولوجية .

الجدول (1) يبين الخواص الفيزيائية للمركبات والتحليل الدقيق للعناصر

المركب	الصيغة	اللون	نسبة المنتوج %	درجة الانصهار ºc	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	12.6 Cu	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

الجدول (2) يمثل بيانات طيف IR والخواص المغناطيسية

المركب	ν(C=N) تردد الاهتزاز	ν(C-O)تردد الاهتزاز	ν(M-O-M) تردد الاهتزاز	الصفات والعزم المغناطيسي مقدرة بواحدة المغنتون بور(B.M)
قاعدة شيف	1636	1290	–	–
معقد رقم (1)	1610	1300	–	(ديامغناطيسية أومغناطيسية عكسية)Dia
معقد رقم (2)	1615	1312	732	4.14
معقد رقم (3)	1625	1326	727	1.91
معقد رقم (4)	1624	1304	728	1.89

المراجع:

1- AWAAD, M.A. *An investigation of the complexes palladium (II) with polydentate organic Ligands*, Doktora tezi , A.U. fen Bilimler Enstitusu. Ankara ,1990,540.

2- MAURYA, M.R.; ANTONY,D. C.; GOPINATHAN, S. ; PURANIK, V.G. Bull. Chem. Soc, Vol.68,2995,2847 .

3- BROWN,S.L.; SASUKI, J.; KANDORI, H.; MAEDA,A.; NEEDLEMAN, R.; LANYI,J.K, J. Biol. Chem,Vol. 270,1995,27122.

4- DEO, V.T.; GASPAR,D. C.; MAYER ,M.; WEMER, G.N.; NGUYEN, S.N.; MICHOLOT, R.J. Eur. J. Med. Chem,Vol. 35,2000,805.
5- PESSOA,C.J.; CAVACO, I. Inorg. Chim. Acta,Vol.305, 2000,7.
6- RAMAN, N.; KULANDAISAMY, A.; SHUNMUGSUNDARAM, A.; JEYASUBRAMANIAN, K. Transition Met. Chem, Vol. 26, 2001,131.
7- MUSTAFA, I.A.; TAKI, M.H. ; AL-ALLAF, T.A.K. Asian J. Chem, Vol.34A,1995, 79 .
8- عواد، محمد احمد ، تحضير ودراسة معقدات النيكل الثنائي مع عدد من قواعد شيف، مجلة العلوم والهندسة المجلد 3/ العدد 1، 2005، ص 7-16.
9- AWAAD, M.A. *Schiff bazlarinin Co (II) Ve Cu(II) kompleksleinin Ve koordinasyon Sayilarinin tesbiti* .F.F.A.U. Ankara ,1986,340.
10- BELTCHER, R.; NUTTEN,A.J. *Quantitative Inoeganic Analysis*, Butterworth, London,1970, 101.
11- DIBIANCA, F.; ALONZO, G.; LONGUIDLA, H.T.; RUIS, G.; BERTAZ, N. J. Inorg. Nucl. Chem,Vol. 43,1981,3001.
12- LOEB , J .; STEPHAN, D.; WILLIS, W. *coordination modes of poliden tate Ligands* . Inorg . chem,Vol. 23 ,1984,1509 – 1512.
13 – BOYED, P.D.W.; HOPE, J. ; RASTON, C.L. ; WHITE, A.H. Aust , J. chem., Vol.43,1990,23-24 .