



جامعة الموصل  
كلية العلوم

تحضير وتشخيص عدد من معقدات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى  
والخارصين مع ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت والقواعد النايتروجينية

رسالة تقدمت بها الطالبة

أسماء باسم علي الوتار

الى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل وهي جزء من متطلبات نيل

درجة الماجستير في اختصاص

الكيمياء/ الكيمياء اللاعضوية

باشراف

الأستاذ المساعد الدكتور محمد جاسم محمد

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ


هُوَ الَّذِي جَعَلَ الشَّمْسُ ضِيَاءً وَالْقَمَرَ نُورًا وَقَدَرَهُ مَنَازِلَ  
لِتَعْلَمُوا عَدَدَ السِّنِّينَ وَالْحِسَابَ مَا خَلَقَ اللَّهُ ذَلِكَ إِلَّا بِالْحَقِّ يُفَصِّلُ  
الآيَاتِ لِقَوْمٍ يَعْلَمُونَ

صدق الله العظيم

سورة يونس الآية (٥)


### إقرار المشرف

أشهد بأن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء/ كلية العلوم/  
جامعة الموصل، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء.

  
التوقيع :  
المشرف: أ.م.د. محمد جاسم محمد  
التاريخ : ٢٠١٧/٥/١٠

### إقرار المقوم اللغوي

أشهد بأن هذه الرسالة الموسومة بـ " تحضير وتشخيص عدد من معقدات عناصر  
السلسلة الانتقالية الأولى والخاصين مع ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت والنايتروجين"، قد تمت  
مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت  
الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة اللغة والأسلوب وصحة التعبير.

  
التوقيع :  
الاسم : د. رمضان عمر علي  
التاريخ : ٢٠١٧ / ٦ / ٢

### إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا

بناءً على التوصيات المقدمة من قبل المشرف والمقوم اللغوي، أرحش هذه الرسالة  
للمناقشة.

التوقيع :  
الاسم :  
رئيس لجنة الدراسات العليا  
التاريخ : ٢٠١٧ / /

### إقرار رئيس القسم

بناءً على التوصيات التي قدمت من قبل رئيس لجنة الدراسات العليا ، أرحش هذه  
الرسالة للمناقشة.

التوقيع :  
الاسم : ا.م.د. زينة عبدالمنعم الجوادي  
رئيس القسم  
التاريخ : ٢٠١٧ / /

### قرار لجنة المناقشة

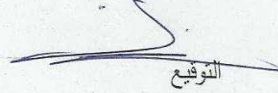
نشهد باننا اعضاء لجنة المناقشة قد اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة (تحضير وتشخيص عدد من معقدات عناصر السلسلة الانتقالية الاولى والخارصين مع ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت والنايتروجين) وناقشنا الطالبة "اسماء باسم علي الوتار" في محتوياتها وفيما له علاقة بها بتاريخ 2017/8/20 وانها جديرة للنيل شهادة الماجستير في اختصاص علوم الكيمياء/ الكيمياء اللاعضوية.



التوقيع

أ.م.د. حكمت علي محمد

عضو



التوقيع

أ.د. سعد عز الدين محمد المختار

رئيس اللجنة



التوقيع

أ.م.د. محمد جاسم محمد

عضو (المشرف)



التوقيع

أ.م.د. خنساء شاكر نعمة الله النعمة

عضو

### قرار مجلس الكلية

اجتمع مجلس كلية العلوم بجلسته ( ) المنعقدة بتاريخ / / 2017 وقرر التوصية

بمنحها شهادة الماجستير في اختصاص علوم الكيمياء/ الكيمياء اللاعضوية.

عميد الكلية

التاريخ: / / 2017

مقرر مجلس الكلية

التاريخ: / / 2017

## شكر وتقدير

لا يسعني وقد انتهت من اعداد رسالتي إلا أن اشكر الله تعالى الذي أعانني ووفقني لانمامها وعن فانا بالجميل والامشان أقدم مخلص شكري وتقديري الى أسناذي الفاضل الدكتور محمد جاسر محمد على ما أولاني به من رعاية وكرم في الخلق والعلم فهو لم ينوان لحظة في تقدير توجيهاته العلمية القيمة وآرائه السديدة ومناجسته المستمرة .

كما أقدم شكري الجزيل الى عمادة كلية العلوم والى رئاسة قسم الكيمياء ومنشئيه من تدريسين أفاضل وموظفين أكابر وإلى زملائي وزميلاتي من طلبة الدراسات العليا .

كما يطيب لي أن أقدم باصدق مشاعر الشكر والامشان الى النبع الذي بذل نفسه من اجلي والذي أولني الى كتابة هذه الكلمات والذي العزيز والغالي والى التي حملتني والشمعة التي أذارت طريقي والدتي الحنون، والى رفاق عمري وهجته حياتي إخواني الاعزاء لكل ما بذلوه من دعم ومساندة طيلة فترة الدراسة والبحث فلهم مني كل الحب والاعتزاز .

ولا يفوتني ان أبدي عميق شكري وامثاني للست نور الهدى في قسم الكيمياء لما ابدته من تعاون ومساعدة في اجراء عدد من القياسات وأقدم بالشكر والتقدير الى الدكتور رمضان عمس علي من كلية التربية للعلوم الانسانية - قسم اللغة العربية لتقويمه الأطروحة لغويًا .

ومن الوفاء أن أذكر زملائي وزميلاتي في مخبر نخوت اللاعضوية واطح بالذكر الست سماء عدنان وسر سبهان فلهم مني كل الحب والاحترام .

أسماء

## المخلص

تتضمن الرسالة تحضير وتشخيص ودراسة أربعة وثمانون معقدا جديدا لعدد من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى [Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)] فضلا عن Zn(II) مع ليكاندي ثنائي الثايو كارباميت 4-أمينوبنزين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم (Na4-ABdtc) و 4-أنتي بايرين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم (Na4-APdtc) وقد صنفت المعقدات المحضرة الى .:

**A- المعقدات ذوات الصيغة [M(4-APdtc)<sub>2</sub>] و [M(4-ABdtc)<sub>2</sub>]**

حيث  $Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2} = M$

**B- المعقدات ذوات الصيغة [M(4-APdtc)<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub>] و [M(4-ABdtc)<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub>]**

حيث إن  $Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2} = M$  .:

( 3,5-lut ) , ( 2, 2 bipy ) , ( iso eqi ) , ( en ) , ( 1,10 -Phe ) , ( γ-Pic ) , ( Py ) =L

( 2, 2 bipy ) , ( en ) , ( 1,10 -Phen ) = L عند 1 = n

( iso eqi ) , ( 3,5-lut ) , ( γ-Pic ) , ( Py ) = L عند 2 = n

**C - المعقدات ذوات الصيغة [ R<sub>4</sub>N ] [ Ni(4-ABdtc)<sub>3</sub> ] و [ R<sub>4</sub>N ] [ Ni(4-APdtc)<sub>3</sub> ]**

حيث  $C_2H_5 , CH_3 = R$

تم دراسة وتشخيص المعقدات المحضرة باستخدام قياسات الحساسية المغناطيسية والاطياف الالكترونية واطياف الاشعة تحت الحمراء حيث دلت هذه القياسات على ان تتاسق المعقدات من نوع A رباعي بشكل رباعي السطوح ،اما المعقدات من نوع B,C كان التتاسق سداسي بشكل ثماني السطوح ، كما تم استخدام الامتصاص الذري لتحديد نسبة الفلز في المعقدات المحضرة ، كما تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية حيث دلت هذه القياسات على ان المعقدات من نوع A,B كانت غير موصلة في حين المعقدات من نوع C كانت موصلة بنسبة 1:1

## فائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	الرقم
<b>الفصل الأول : المقدمة</b>		
1	الليكاندات الحاوية على الكبريت والنيتروجين	1.1
16	بعض معقدات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مع ليكاندات ثنائي الثايوكارباميت	2.1
16	معقدات الحديد (Fe)	1.2.1
20	معقدات الكوبلت (Co)	2.2.1
28	معقدات النيكل (Ni)	3.2.1
41	معقدات النحاس (Cu)	4.2.1
48	معقدات الزنك (Zn)	5.2.1
54	الهدف من البحث	6.2.1
<b>الفصل الثاني : الجزء العملي</b>		
56	تحضير الليكاندات	1.2
56	تحضير 4-أمينو بنزين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم	1.1.2
57	تحضير 4-أنتي بايرين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم	2.1.2
58	تحضير المعقدات	2.2
58	تحضير المعقدات من نوع $[M(4-APdtC)_2]$ و $[M(4-ABDtC)_2]$	1.2.2
59	تحضير المعقدات من نوع $[M(4-APdtC)_2(L)_n]$ و $[M(4-ABDtC)_2(L)_n]$	2.2.2
59	تحضير المعقدات من نوع $[R_4N][Ni(4-APdtC)_3]$ و $[R_4N][Ni(4-ABDtC)_3]$	3.2.2

الصفحة	العنوان	الرقم
68	تحليل المعقدات	2.2
68	الامتصاص الذري	1.2.2
69	القياسات الفيزيائية	3.2
69	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	1.3.2
69	قياسات الحساسية المغناطيسية	2.3.2
69	قياسات الأطياف الإلكترونية	3.3.2
70	قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء	4.3.2
70	قياسات التفكك والانصهار	5.3.2
<b>الفصل الثالث : النتائج والمناقشة</b>		
71	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	1.3
75	القياسات المغناطيسية	2.3
83	الأطياف الإلكترونية	3.3
92	الأشعة تحت الحمراء	4.3
100	الامتصاص الذري	5.3
101	الاستنتاج	
106- 119	المصادر	
	الملحق	
	ملخص البحث باللغة الانكليزية	

## فائمة المراجع

الرقم	العنوان	الصفحة
1	مشتقات الاحماض الكبريتية والمركبات المشابهة	6
2	يوضح الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لليكاندات المحضرة	58
3	الصيغ الوضعية للمركبات المحضرة	60
4	بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة والنسبة المئوية للفلز ونسبة النواتج	62
5	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ( $10^{-3}M$ ) لأنواع متعددة من الإلكتروليتات في مذيبات مختلفة	73
6	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ( $سم^2 اوم^{-1} مول^{-1}$ ) عند تركيز ( $10^{-3}M$ ) للمعقدات المحضرة	74
7	نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات الحديد(II)	79
8	نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات الكوبلت(II)	80
9	نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات النيكل(II)	81
10	نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات النحاس(II)	82
11	الطيف الإلكتروني ( $سم^{-1}$ ) لمعقدات الحديد(II) رباعية التناسق (رباعي السطوح) باستخدام مذيب (DMF)	84
12	الطيف الإلكتروني ( $سم^{-1}$ ) لمعقدات الحديد(II) سداسية التناسق (ثمانية السطوح) باستخدام مذيب (DMF)	85

86	الطيف الإلكتروني (سم <sup>-1</sup> ) لمعقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق (رباعي السطوح) باستخدام مذيب (DMF)	13
87	الطيف الإلكتروني (سم <sup>-1</sup> ) لمعقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق (ثماني السطوح) باستخدام مذيب (DMF)	14
88	الطيف الإلكتروني (سم <sup>-1</sup> ) لمعقدات النيكل (II) رباعية التناسق (رباعي السطوح) باستخدام مذيب (DMF)	15
89	الطيف الإلكتروني (سم <sup>-1</sup> ) لمعقدات النيكل (II) سداسية التناسق (ثماني السطوح) أطياف باستخدام مذيب (DMF)	16
90	الطيف الإلكتروني (سم <sup>-1</sup> ) لمعقدات النحاس (II) رباعية التناسق (رباعي السطوح) باستخدام مذيب (DMF)	17
91	الطيف الإلكتروني (سم <sup>-1</sup> ) لمعقدات النحاس (II) سداسية التناسق (ثماني السطوح) أطياف باستخدام مذيب (DMF)	18
96	اهتزازات مط المجاميع (C-N)، (C-S)، (M-S)، (M-N)	19

## فائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	الرقم
2	التراكيب الريزونانسية لمعقدات ثنائي الثايوكاريميت	1
2	التراكيب الريزونانسية لمعقدات الزانثيت	2
3	التراكيب الريزونانسية المتوقعة لـ (tds)	3
4	عدد من مشتقات مركبات البس (ثايوفوسفورايل) ثنائي الكبريت	4
5	أنواع تفاعلات مركبات بس (ثايوفوسفورايل) ثنائي الكبريت ومشتقاتها مع الفلزات	5
8	ثنائي أثيل ثنائي زانثوجين	6
8	الليكاندات المستخدمة في تحضير معقدات النحاس	7
9	التركيب البلوري للمعقد $[Cd(S_2CN(C_4H_9)_2)_2(2,2'-Bipy)]$	8
10	التركيب البلوري للمعقد $[(CH_3)_2Sn(i-prOCS_2)_2]$	9
10	التركيب البلوري للمعقد $[ph_3Sn(SCO_2Me)]$	10a
11	التركيب البلوري للمعقد $[ph_3Sn(SCO_2(i-pr))]$	10b
11	التركيب البلوري للمعقد $[Cd(Py)_2(S_2CO_n-Bu)_2]$	11
12	التركيب البلوري للمعقد $[ph_2TL(S_2COMe)]$	12
12	التركيب البلوري للمعقد $[Au_2(^nBu-xanthate)_2]$	13
13	التركيب البلوري للمعقد $[MeBi(S_2COMe)_2]$	14

الصفحة	العنوان	الرقم
14	التركيب البلوري لمعقدات البلاتينوم [Pd (AMDTC) <sub>2</sub> ]	15
15	التركيب البلوري لـ [M(S <sub>2</sub> Pi-Bu <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	16
16	الشكل الهندسي للمعقد [Pd(Me-Xanthate) <sub>2</sub> ]	17
17	المعقد [FeCl{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ]	18
18	المعقد [Fe(Pyrrdtc) <sub>3</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	19
19	التركيب البلوري للمعقد [Fe(S <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	20
22	المعقد [Co(RR`C=NNHCS <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ][Cl <sub>2</sub> ]	21
22	المعقد [Co(S <sub>2</sub> CNRR') <sub>3</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	22
23	التركيب الفراغي للمعقد [Co{PhNC(S)SMe} <sub>3</sub> ]	23
23	المعقد [Ag{Co(S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	24
24	المعقد [Co(S <sub>2</sub> CNC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	25a
25	المعقد [Co(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	25b
25	المعقد [Zn(Rdtc) <sub>2</sub> CoCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	26a
25	المعقد [Zn(Rdtc) <sub>2</sub> CoCl <sub>2</sub> ]	26b
27	يوضح التتاسق الرباعي للكوبلت مع الليكاند	27
27	يوضح التتاسق السداسي للكوبلت مع الليكاند	28
28	يوضح التتاسق الرباعي للكوبلت في المعقدات المحضرة	29
29	الأيون [Ni(n-Bu <sub>2</sub> dtc) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	30

30	$[\text{Ni}(\text{}^n\text{Bu}_2\text{dtc})_3]\text{Br}$ المعقد	31
30	$[\text{Ni}(\text{RR}'\text{C}=\text{NNHCS}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ المعقد	32
31	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3][\text{BF}_4]$ المعقد	33
32	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNRR}')(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ المعقد	34a
32	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNRR}')(\text{Ph}_2\text{Pch}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)][\text{BF}_4]$ المعقد	34b
33	التركيب البلوري للمعقد $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{L}]$	35
33	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNC}_8\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ المعقد	36a
33	المعقد $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]$	36b
34	المعقد $[\text{Ni}_3\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{NCS}_2\text{CH}_3\}_2\text{Cl}_4]$	37
35	التركيب الجزيئي للمعقد $[\text{Ni}(\text{bz}^i\text{prdtc})(\text{cyclam})]\text{BPh}_4.\text{CHCl}_3$	38
36	التركيب المقترح للمعقدات ذوات الصيغة $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{triphos}(\text{II}))]\text{X}$	39
37	التركيب البلوري للأيون الموجب $[\text{Ni}(\text{i-pr}_2\text{dtc})(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NMe})]^+$	40
38	التركيب البلوري للأيون الموجب $[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{dtc})(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NMe})]^+$	41
38	التركيب البلوري للأيون الموجب $[\text{Ni}(\text{i-prxan})(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NMe})]^+$	42
39	التركيب البلوري للمعقد $[\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2]$	43a
39	التركيب البلوري للمعقد $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$	43b
39	التركيب البلوري للمعقد $[\text{Ni}\{(\text{EtO})_2\text{PS}_2\}_2]$	43c

39	[Ni(i-Bu <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] المعقد البلوري	43d
40	[Ni(2,2'Bipy)(i-Bu <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] المعقد البلوري	43e
42	[Cu(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] المعقد	44
42	[Cu(R <sub>2</sub> DTC) <sub>2</sub> ] المعقد	45
43	[Cu(Pyrrrol dtc) <sub>2</sub> ] المعقد	46
44	[Cu(ddtc) <sub>2</sub> ] تركيب المعقد	47
44	[Cu bis(2,2'-dipyridyl)dtc] التركيب البلوري للمعقد	48
45	[Cu(S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] المعقد	49a
45	[Cu(S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] المعقد	49b
46	[(WSe <sub>4</sub> )(Et <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> Cu) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> المعقد	50a
46	[(WSe <sub>4</sub> )(Me <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> Cu) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> المعقد	50b
47	[Cu(S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] المعقد	51a
48	[Cu(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] المعقد	51b
49	[Zn(II)(Et <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> )] المعقد	52a
49	[Zn(II)(Me <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> )] المعقد	52b
50	[Zn(bipy){S <sub>2</sub> CN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] المعقد	53a
50	[Zn(Phen){S <sub>2</sub> CN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> المعقد	53b
52	المعقد بس (٤، ٤-بايريديل) ثنائي ثايوكارباميت الخارصين (II)	54
53	التركيب البلوري للمعقدين [Ni{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> و [Zn{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	55
53	التركيب البلوري للمعقدين [Cu{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> و [Cu{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> [ClO <sub>4</sub> ]	56

71	الخواص النموذجية للالكتروليتات في المحاليل المائية	57
90	انقسام $^2E_g$ و $^2T_{2g}$ في النحاس الثنائي	58
101	المعقدات (1,9,17,27,35,43,51,59,69,77) الرباعية السطوح	59
102- 104	المعقدات سداسية التناسق $[M(L_n)L_n^-]$	60a, b,c,d
105	يوضح معقدات النيكل ( 25 ، 26 ، 67 ، 68 ) سداسية التناسق	61

الفصل الأول

المقدمة

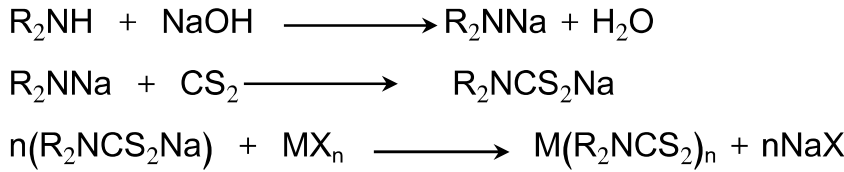
*Introduction*

## الفصل الأول

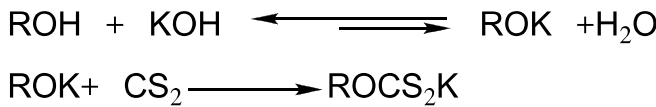
## المقدمة

## 1.1: الليكاندات الحاوية على الكبريت والنايتروجين

من أهم الليكاندات الحاوية على الكبريت كذرة مانحة هي الليكاندات من النوع 1,1-ثنائي ثايوليت و 2,1-ثنائي ثايوليت ( $(R_2C_2S_2)^{(1)}$ ). وتنتمي مركبات كل من الزانثيت ( $S_2COR = Xant$ ) والثنائي ثايوفوسفيت ( $S_2P(OR)_2 = dtp$ ) وثنائي ثايوكارباميت ( $S_2CNR_2 = dtc$ ) الى الصنف الأول (1,1-ثنائي ثايوليت). أن الأهمية التجارية والفعالية الحيوية الواسعة للثنائي ثايوكارباميت ومعقداته مع العناصر الانتقالية وغير الانتقالية أدى الى جذب الباحثين نحو دراسته كيميائياً ومعرفة خواصه<sup>(2,48,50)</sup>. يتم تحضير ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت عن طريق مفاعلة الأمين الأولي أو الثانوي مع ثنائي كبريتيد الكاربون ( $CS_2$ ) بوجود قاعدة مثل هيدروكسيد الأمونيوم ( $NH_4OH$ ) أو هيدروكسيد الصوديوم ( $NaOH$ ). المعادلة العامة لتحضير ثنائي ثايوكارباميت ومعقداته يمكن توضيحها بطريقة التبادل المزدوج (Metathetical):



أما ليكاندات الزانثيت فيتم تحضيرها بمفاعلة هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم مع الكحول المناسب لتكوين الألكوكسيد تعقبها إضافة كواشف باحثة عن النواة (إضافة نيوكلوфильية) لأيون الألكوكسيد إلى ثنائي كبريتيد الكاربون<sup>(3)</sup>.

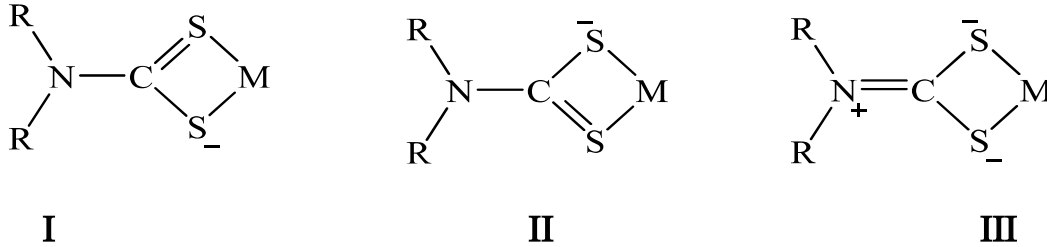


تعد أيونات الثنائي ثايوكارباميت ( $R_1R_2NCS_2^-$ ) من القواعد اللينة وهي إحدى الليكاندات الكيليتية المهمة في الكيمياء التناسقية<sup>(4,5,69,77)</sup>. وتسلك في الغالب سلوك ليكاندات ثنائية السن وقد تكون بشكل متماثل أو غيرمتماثل أي مشاركة تأصيرية غير متساوية لذرتي الكبريت للمجموعة نفسها فضلاً عن أن القوة الكلية لذرات الكبريت المرتبطة مع الفلز تعتمد على المعوضات ( $R_1$  و  $R_2$ ) إذ يساعد وجود مجموعة دافعة للإلكترونات مثل الأثيل على استقرار النواتج في معقدات ثنائي الثايوكارباميت، وعلى الرغم من سلوك ليكاندات ثنائي الثايوكارباميت بشكل ثنائي السن في غالبية المعقدات المحضرة إلا أن سلوكها بشكل

## المقدمة Introduction

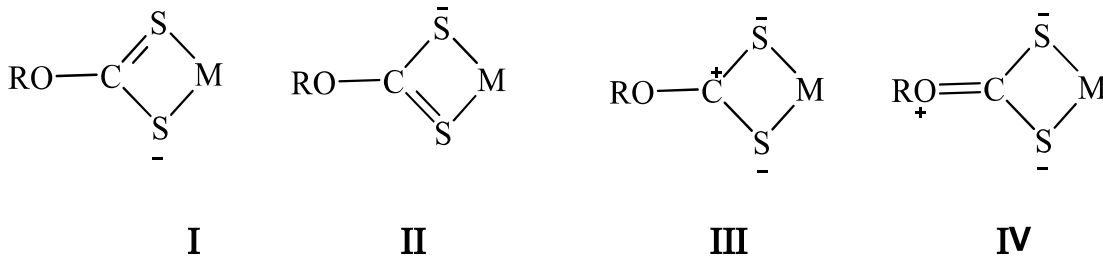
أحادي السن مشخص أيضاً وغالباً مايكون الدافع لهذا السلوك هو الإعاقة الفراغية حول ذرة الفلز المركزي<sup>(6)</sup>.

التركيب الريزونانسية لمعقدات ثنائي الثايوكاربيمت موضحة بالشكل ( 1 ):



الشكل ( 1 ): التركيب الريزونانسية لمعقدات ثنائي الثايوكاربيمت

أما التركيب الريزونانسية لمعقدات الزانثيت موضحة بالشكل ( 2 ):



الشكل ( 2 ) التركيب الريزونانسية لمعقدات الزانثيت

إن مساهمة الشكل الريزونانسي (III) في المعقدات كان موضع دراسة العديد من الباحثين ، ففي طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الثنائي ثايوكاربيمت ظهرت خواص الأصرة المزدوجة بين الكاربون والنتروجين<sup>(7-9)</sup>.

شخصت هذه التركيب باستخدام تقنية الأشعة السينية (X-Ray) ووجد بأن احتمال إسهام التركيب الريزونانسي (III) في معقدات ثنائي ثايوكاربيمت مقارنة مع الزانثيت يرجع إلى القابلية الكبيرة لتحرير الإلكترونات للمجموعة (NR<sub>2</sub>) مقارنة مع المجموعة (OR) وعليه فإن لذرتي الكبريت مع الثنائي ثايوكاربيمت الفة الكترونية واطئة وقابلية كبيرة على منح الالكترونات مقارنة مع ذرتي كبريت للزانثيت<sup>(7,10)</sup>. و الأصرة فوسفور-كبريت; فلها قليل من خواص الأصرة المزدوجة في معقدات الثنائي ثايوفوسفيت<sup>(11)</sup>.

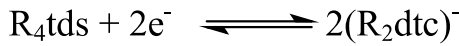
أما مركبات الثايورام ثنائي الكبريتيد إحدى أهم مركبات ثنائي الكبريتيد المعروفة ولها الصيغة [RR'NC(S)S]<sub>2</sub> إذ R' = R = الكيل أو فنيل وتسمى رباعي الكيل أو أريل ثايورام ثنائي الكبريتيد (R<sub>4</sub>tds) إذ تشتمل هذه المركبات من كبريتيدات الثايورام

## المقدمة Introduction

والتي تعرف باسم بس (N,N-ثنائي الكيل ثايوكاربامويل) كبريتيدات bis(N,N-dialkyl) thiocarbamoyl sulfide والتي صيغتها  $[R_2NC(S)S_nC(S)NR_2]$  وهي أسترات الثايوكاربامويل لحوامض ثنائي ثايوكارباميك وعندما تكون  $(2 = n)$  فإنها تعرف كما موضح أعلاه برباعي الكيل أو أريل ثايورام ثنائي الكبريتيد ( $R_4tds$ ).

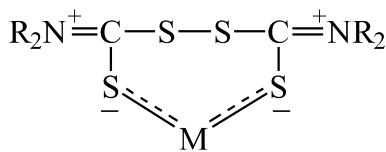
تمتاز هذه المركبات كغيرها من المركبات الحاوية على الكبريت بفاعلية بايولوجية، إذ تعزى هذه الفعالية لمركبات رباعي الكيل ثايورام ثنائي الكبريتيد ( $R_4tds$ )<sup>(12)</sup> بالدرجة الأساس الى عاملين مهمين هما:

1. قابليتها على إشغال مواقع ملائمة في مركبات أو خلايا مستقبلة.
2. قابليتها على القيام بتفاعلات عكسية (أكسدة-اختزال) عند توفر الجهود المناسبة إذ تكون عملية الاتزان بين مركبات الثايورام ثنائي الكبريتيد ومركبات ثنائي ثايوكارباميت كما في المعادلة الآتية:

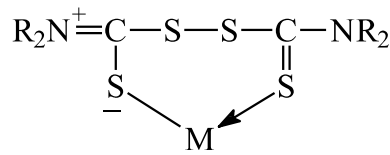


وتعد ليكاندات الثايورام ثنائي الكبريتيد هي الوحيدة ضمن ليكاندات الثايوليتو القادرة على تكوين ليكاندات كليتيية (الأيون السالب لثنائي ثايوكارباميت) عن طريق كسر الأصرة (S-S) بعملية الاختزال، لذا فإن هذا النوع من التفاعلات يكون ملائما جدا لاستقرار الفلزات في حالات تأكسدية عالية ولاسيما أن ليكاندات ثنائي الثايوكارباميت لها القابلية على نشر الشحنة الموجبة من الفلز الى السطح الخارجي لكل المعقد<sup>(13,14)</sup>.

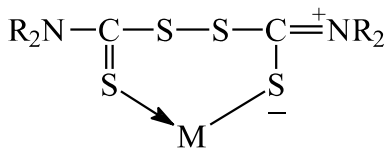
ومن حيث التناسق تمتاز هذه الليكاندات بأنها تتناسق مع عدد من الفلزات الانتقالية كليكاندات ثنائية السن مخليية من خلال ذرتي الكبريت وتكون التراكيب الريزونانسية المتوقعة كما في الشكل التالي إذ يكون (Ia) هو الأكثر إسهاما<sup>(15)</sup>.



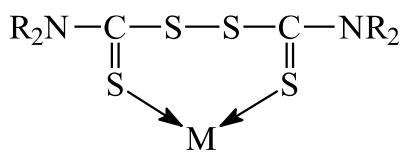
(Ia)



(Ib)



(Ic)

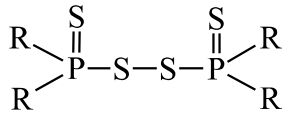


(Id)

الشكل ( 3 ) : التراكيب الريزونانسية المتوقعة لـ (tds)

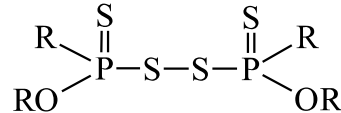
## المقدمة Introduction

أما المركبات التي تمتلك الهيكل  $(RO)_2P(S)S-S(S)P(OR)_2$  [R] = مجموعة الكيل أو أريل] فهي نواتج أكسدة للأحماض المرادفة من ثنائي ثايوفسفوز وتسمى هذه المركبات ثنائي الكبريتيد أو ثنائي الكبريت وعلى هذا الأساس يمكن لهذه المركبات أن توجد في الأدبيات تحت أكثر من مسمى ، وعموماً يمكن تسمية المركبات ذات الهيكل في أعلاه: بس (ثايوفسفورايل) ثنائي الكبريت أو بس(فوسفوروثايوايل) ثنائي الكبريت. ويلاحظ أن هذه الفصيلة من المركبات تشبه مركبات الثايورام ثنائي الكبريت باحتوائها على المجموعة الفعالة  $-S-S-$  التي تقرر خواصها الكيميائية ومع ذلك قد يكون السلوك الكيميائي لكلا النوعين مختلفا تجاه الأنواع المختلفة من الفلزات وأيونات الفلزات، وتجدر الإشارة إلى أن مركبات الـ بس (ثايوفسفورايل) ثنائي الكبريت تنتمي إلى مجموعة من المركبات تختلف في المعوضات الموجودة على ذرتي الفسفور (فضلا عن الهيكل في أعلاه) تلاحظ النوعيات الموضحة بالشكل (4) <sup>(16)</sup>.



bis(thiophosphinyl) disulfide

or bis(phosphinothioyl) disulfide



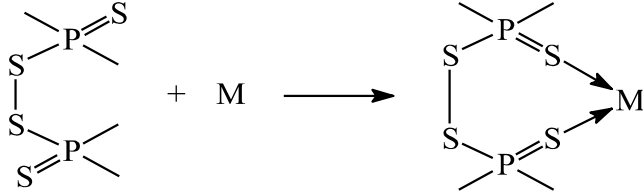
bis(thiophosphonyl) disulfide

or bis(phosphonothioyl)

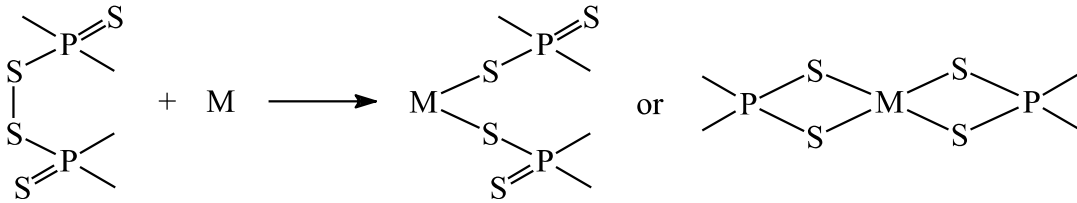
الشكل ( 4 ) : عدد من مشتقات مركبات البس (ثايوفسفورايل) ثنائي الكبريت

ويمكن للمركبات المذكورة آنفاً التي تمتلك الهيكل  $(RO)_2P(S)S-S(S)P(RO)_2$  أن تسهم في التفاعلات الآتية:

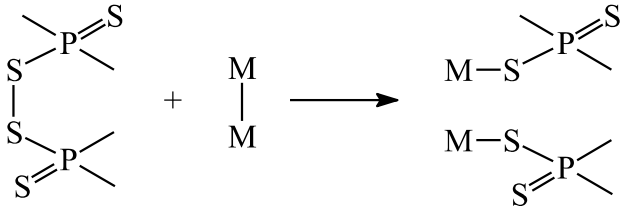
أ- تكوين مركبات إضافة عن طريق تكوين حلقة مخلبية (Chelation) Adduct formation



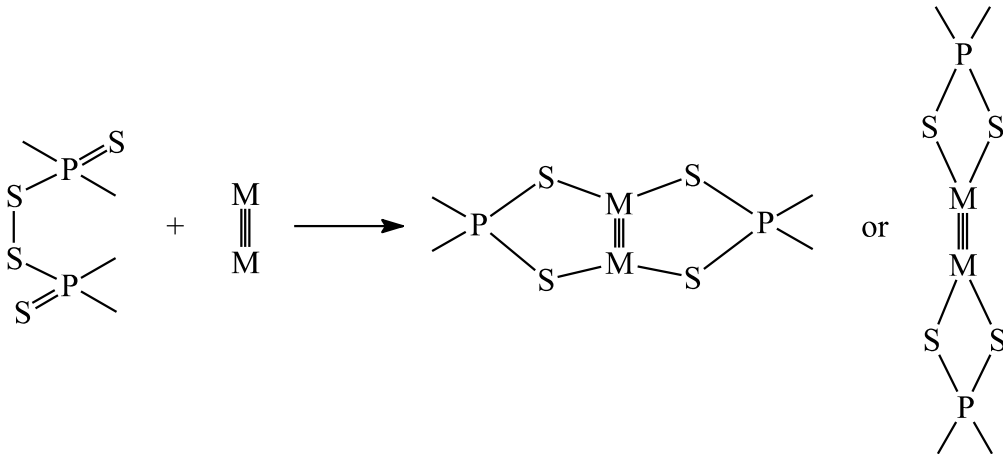
ب- إدخال الفلز (Metal insertion) التي تتضمن كسرا متجانسا للأصرة S-S وإضافة بالأكسدة للفلز.



ج- إعادة توزيع (Redistribution) بين أواصر M-M و S-S وتتضمن كسرا متجانسا للأصرتين S-S و M-M ثم أكسدة الفلز.



د- عملية إضافة إلى فلز- فلز متعدد الأواصر (Addition to metal-metal multiple bonds)



الشكل ( 5 ): انواع تفاعلات مركبات بس (ثايوفوسفورايل) ثنائي الكبريت ومشتقاتها مع الفلزات

والجدول التالي يوضح مشتقات الاحماض الكبريتية والمركبات المشابهة لها

الصيغة	التركيب	الاسم
$R_2NCS_2^-$		Dithiocarbamate الثنائي ثايوكارباميت
$R_2NCS_2H$		Dithiocarbamic acid حامض الثنائي ثايوكاربميك
$ROCS_2^-$		Xanthate الزانثيت
$ROCS_2H$		Xanthic acid حامض الزانثيك
$RSCS_2^-$		Trithioxanthate تراي ثايو زانثيت
$RCS_2^-$		Dithiocarboxylate ثنائي ثايو كربوكسيليت
$RNCS_2^{-2}$		Dithiocarbimate ثنائي ثايوكاربميت
$CS_3^{-2}$		Trithiocarbonate ثلاثي ثايو كربونيت
$RCS_3H$		Trithiocarbamic acid حامض ثلاثي ثايو كربميت
$R_4N_2C_2S_4$		Thiuram disulphides ثايورام ثنائي الكبريت
$R_2O_2C_2S_4$		Dixanthogens ثنائي زانثوجين
$R_2PS_2$		Dithiophosphate ثنائي ثايو فوسفونيت
$(RO)_2PS_2$		Dithiophosphate ثنائي ثايو فوسفيت
$R_2AsS_2$		Dithioarsinate ثنائي ثايو ارسينات
$(RO)_2AsS_2$		Dithioarsenate ثنائي ثايو ارسينيت

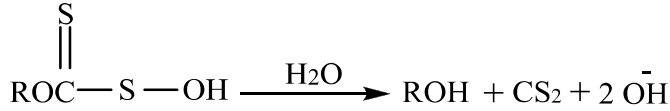
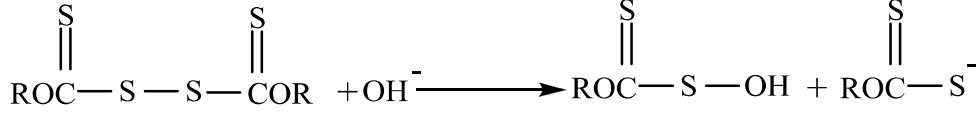
جدول (١) : مشتقات الاحماض الكبريتية والمركبات المشابهة



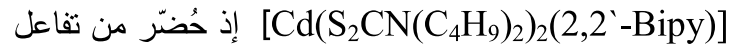


## المقدمة Introduction

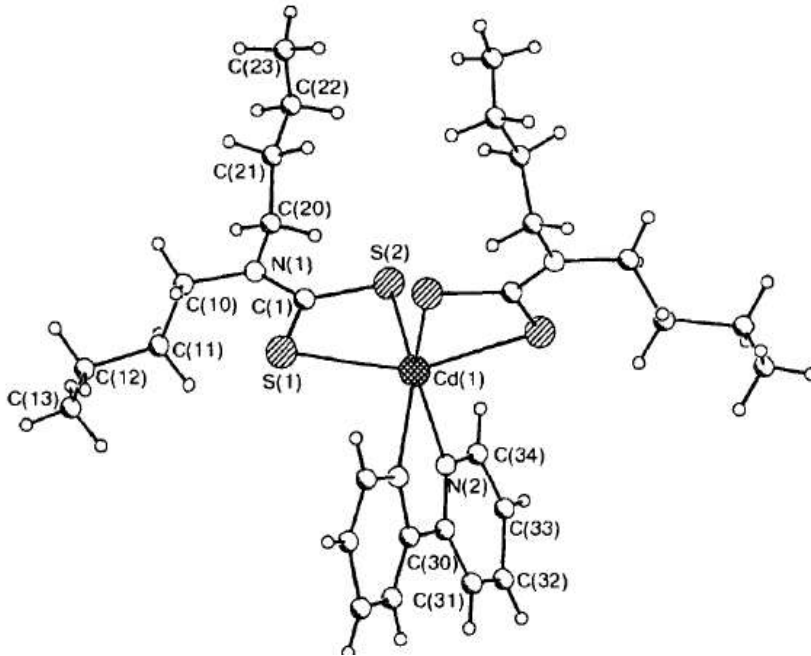
وقد وجد من مفاعلة أيون الزانثيت مع بيروكسيد الهيدروجين أن ذرات الكبريت يزيحها الأوكسجين لتكوين أحادي ثايوكاربونيت المقابل الذي بدوره يتأكسد حالاً إلى ثنائي كبريتيد الكربون<sup>(29,30)</sup> وعند pH عالية يحدث تفكك لمحلول أثيل زانثوجين كما في المعادلة التالية:



تمكن إيفانجينكو (Ivan chenko) وجماعته<sup>(31)</sup> من تحضير معدن الإضافة



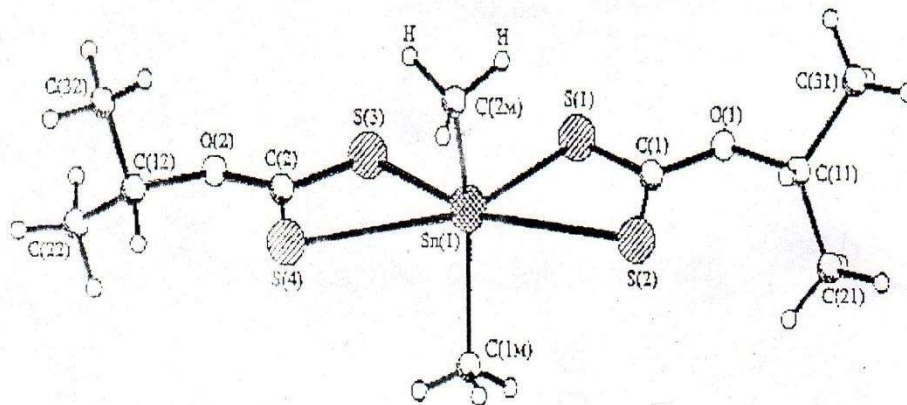
مع Cadmium(II)bis-(di-butyldithiocarbamates) مع 2,2'-ثنائي برديل (2,2'-Bipy) فضلاً عن دراسة المعدن باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction) واتضح أن المعدن يمتلك شكل ثماني السطوح المشوه (distorted octahedral)، الشكل (8).



الشكل (8): التركيب البلوري للمعدن  $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2(2,2'\text{-Bipy})]$

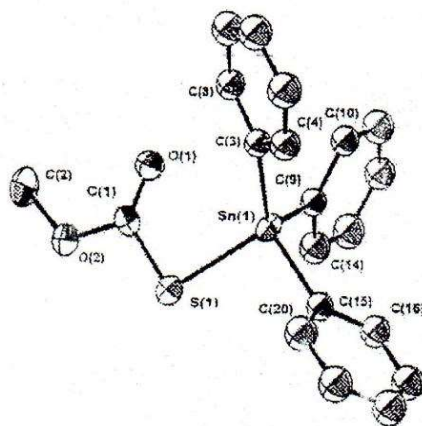
## المقدمة Introduction

تمكن ليونوفا (Leonova) ومساعدوه<sup>(32)</sup> من إيجاد طريقة متقنة ومدروسة لتحضير المعقد  $[(CH_3)_2Sn(i-prOCS_2)_2]$  في الماء ، وقد شخص المعقد باستخدام (X-Ray) وكانت الكرة التناسقية لذرة القصدير تشمل أربع ذرات كبريت لليكاندات الزانثيت ثنائية التناسق الحلقية وذرتي كاربون مثيلية ، وكان العدد التناسقي لـ Sn هو (6) .

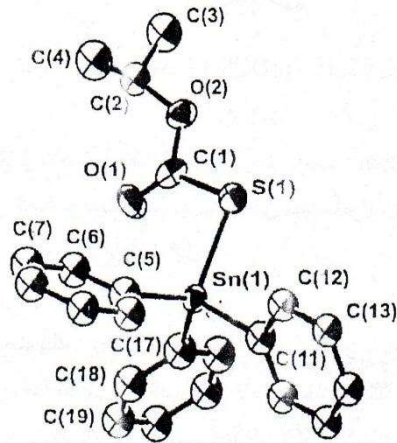


الشكل ( 9 ) : التركيب البلوري للمعقد  $[(CH_3)_2Sn(i-prOCS_2)_2]$

كما حضر ينك (Yang) ومساعدوه<sup>(33)</sup> عدداً من مشتقات أحادي الزانثيت للقصدير بواسطة تفاعل ملح الصوديوم لأحادي حامض الثايوكاربونيك مع كلوريد القصدير العضوي لإعطاء المركبات  $[ph_3Sn(SCO_2R)]$  ، إذ  $[i - Pr, Me= R]$  وقد شخصت المركبات بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (Infraed spectrum) فضلاً عن دراسة التركيب البلوري بواسطة (X - Ray) إذ وجد أن التناسق حول القصدير في كلا المركبين هو رباعي السطوح المشوه (distorted tetrahedron) كما موضح في الشكلين (10 a) و (10 b) .



الشكل (10 a) : التركيب البلوري للمعقد  $[ph_3Sn(SCO_2Me)]$



الشكل (10b): التركيب البلوري للمعقد  $[ph_3Sn(SCO_2(i-pr))]$

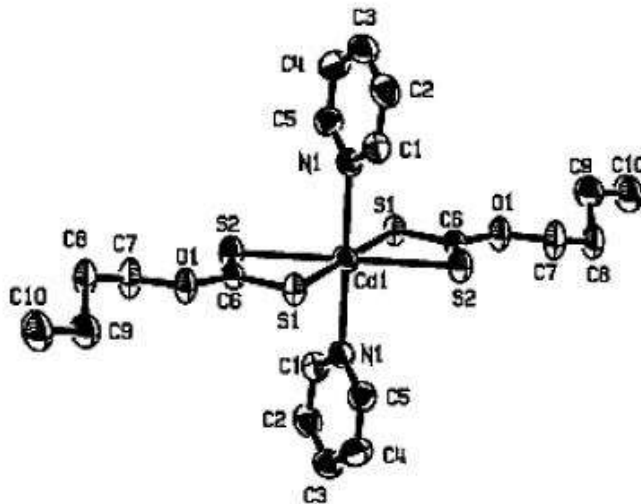
وقد حضّر جينج (Jiang) ومساعدوه<sup>(34)</sup> المعقد

$[Cd(C_5H_5N)_2(S_2CO-n-C_4H_9)_2]$  من إضافة البيريدين الى  $[Cd(S_2CO-n-C_4H_9)_2]$  وتمت دراسة

خواصه بطيف الأشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للعناصر (Atomic absorption)

(C.H.N) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1H$ NMR وحيود الأشعة السينية واتضح أن لهذا

المعقد بنية ثماني السطوح، الشكل ( 11 ).



الشكل ( 11 ): التركيب البلوري للمعقد  $[Cd(Py)_2(S_2CO_n-Bu)_2]$

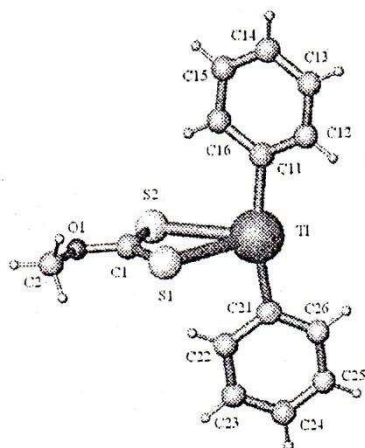
كما استطاع كاساس (Casas) ومساعدوه<sup>(35)</sup> تحضير سلسلة من المعقدات للزانتيت ذات الصيغة

$[ph_2TL(S_2COR)]^+$  حيث (R= Me, CH<sub>2</sub>ph, i-pr, Et) وقد تم تحضيرها من تفاعل (KS<sub>2</sub>COR)

مع (ph<sub>2</sub>TLBr) ، وتمت دراستها بتقنية الأشعة السينية ، وقد لوحظ ارتباط مجموعة الزانتيت مع الأيون

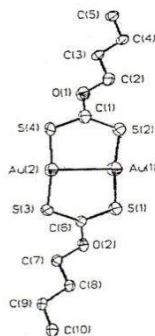
المركزي الثاليوم (III) بشكل ثنائي السن وظهر المركب بشكل رباعي السطوح المشوه كما موضح في

الشكل ( 12 ) .



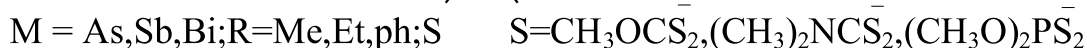
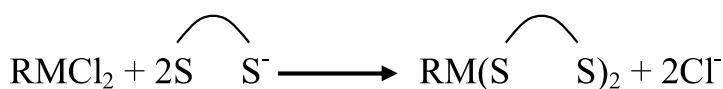
الشكل ( 12 ) : التركيب البلوري للمعقد  $[ph_2TL(S_2COMe)]$

وفي دراسة أخرى حضر محمد (Mohammed) ومساعدوه<sup>(36)</sup> معقدات جديدة للزانتثيت بصيغة  $[Au_2(ET-xanthate)_2]$  و  $[Au_2(^nBu-xanthate)_2]$  من تفاعل  $Au(THT)Cl$  إذ (Tetrahydrothiophene=THT) مع أملاح الزانتثيت للبتواسيوم وتمت دراستها بتقنية الأشعة السينية والطرائق الطيفية الأخرى ، وقد ظهر المعقد بشكل دايمر كما في الشكل ( 13 ) .

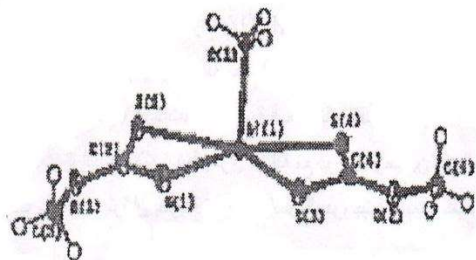


الشكل ( 13 ) : التركيب البلوري للمعقد  $[Au_2(^nBu-xanthate)_2]$

كما حضر جان (Jain)<sup>(37)</sup> سلسلة من المركبات التناسقية لمركبات عناصر المجموعة الخامسة مع المركبات العضوية على وفق المعادلات الآتية :



وتم دراسة هذه المركبات بالتحليل الدقيق للعناصر والتقنيات الطيفية وكذلك حيود الأشعة السينية للبلورة المنفردة للمركب  $[MeBi(S_2COMe)_2]$  وظهر أن جزيئتي الزانتثيت تتناسقان بشكل ثنائي السن عن طريق ذرتي الكبريت لتعطي شكل الهرم المربع بوجود مجموعة المثل العضوية في قمة الهرم كما في الشكل ( 14 ) .



الشكل ( 14 ) : التركيب البلوري للمعقد  $[MeBi(S_2COMe)_2]$

كما أوضح الباحث دالاسكي (Dilsky) ومساعدته<sup>(38)</sup> أن تفاعل المركب  $Et_4N[W(CO)_5Cl]$  مع ثنائي ثايوبنزويد الصوديوم ، أثيل زانثيث الصوديوم أو مركبات مختلفة من ثنائي ثايوكارميت تعطي مركبات مماثلة ذات الصيغة العامة :  $Et_4N[W(CO)_4(SSCX)]$  حيث  $N(H)t-, NEt_2, Coph=X$  والتي تحتوي بصورة عامة على الليكاند ثنائي الكبريت الكيليتي ، وقد تم تشخيص اثنين منهما ( $X = Nph_2, N(H)t-Bu$ ) بتقنية حيود الأشعة السينية وظهر أن ذرة التتستن ( $W$ ) تستقر في مركز الترتيب ثنائي السطوح المنحرف قليلاً محاطاً بليكاند واحد من ثنائي الكبريت ثنائي السن بصورة متناظرة وأربع مجاميع من الكربونيل ، وعند تفاعل المركبات الناتجة مع ثلاثي فوسفين  $(PPh_3)$  أو ثلاثي ميثيل فوسفين  $(PMe_3)$  في الدرجات الحرارية العالية يعطي مركب ثلاثي الكربونيل  $[Et_4N[W(CO)_3(PMe_3)(SSCX)]$  ، وفي إحدى الحالات أصبح ليكاند الزانثيث يتناسق بشكل أحادي السن ليعطي المركب الثاني  $[Et_4N[W(CO)_4(PMe_3)(SC(S)OEt)]$  .

كما تمكن كوشايك (Kaushik) وجماعته<sup>(39)</sup> من تحضير بعض معقدات  $Pt(IV)$  من النوع  $[Pt(L)_2Cl_2]$  إذ أن  $L =$  مورفولين ثنائي ثايوكارميت ( $L^1$ ) ، أثيلين ثنائي ثايوكارميت ( $L^2$ ) ،  $N$ -مethyl سايكلووهسكايل) ثنائي ثايوكارميت ( $L^3$ ) و  $N$ -أثيل سايكلووهسكايل) ثنائي ثايوكارميت ( $L^4$ ) وقد شخّصت هذه المعقدات المتكونة بواسطة التوصيلية المولارية وطيف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الإلكترونية وطيف الرنين النووي المغناطيسي ( $^{13}CNMR, ^1HNMR$ ) .

كما تمكن مولكواديز (Melquiades) وجماعته<sup>(40)</sup> من تركيز خامات الفلزات الثقيلة في الماء مع بايولدين ثنائي ثايوكارميت الأمونيوم ( $Apdte$ )، وقد استخدمت هذه المركبات من قبل العديد من الباحثين كعاملاً مرسباً ولكن بتراكيز مختلفة.

## المقدمة Introduction

واستطاع سجنيدر (Schneider) وجماعته<sup>(41)</sup> من تطوير طريقة حديثة وسهلة وانتقائية لتحويل (mono, bis and tris-aminosiloxanes) إلى مايمائته (bis and tris-dithiocarbamate)، كما حضر العالم إيفانوف (Ivanov) وجماعته<sup>(42)</sup> المعقد الأيسومري N,N-سايكلو-بنتامثيلين ثنائي ثايوكاربيت (PmDTc) كادميوم  $[Cd_2\{S_2CN(C_2H_5)_4\}]$  وتم تشخيصه ودراسته باستخدام تقنيات الرنين المغناطيسي (N<sup>15</sup>, d<sup>1</sup>, <sup>13</sup>C/MAS-NMR) والأشعة السينية (single X-Ray). وذلك باستخدام الهدرته الألكيلية مع ثنائي كبريتيد الكاربون في أل THF.

قام جيلين (Gielen) وجماعته<sup>(43)</sup> بتحضير ستة معقدات من Pd(II) ثنائي ثايوكاربيت ذوات الصيغة العامة  $[Pd(AMDTc)_2]$ ، إذ إن:

HAMDTc=aminedithiocarbamic acid

Pd(II)piperidinedithiocarbamate (1)

Pd(II)4-methylpiperidinedithiocarbamate (2)

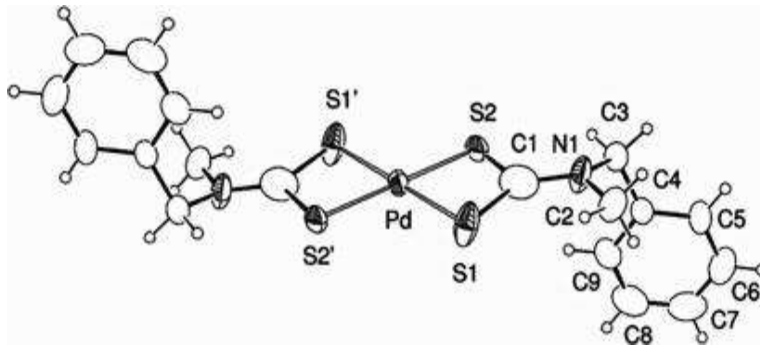
Pd(II)N-methylbenzylidithiocarbamate (3)

Pd(II)dibenzylidithiocarbamate (4)

Pd(II)dicyclo N-methyldithiocarbamate (5)

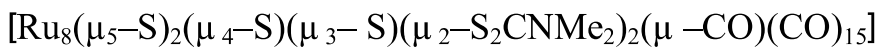
Pd(II)N-cyclohexyl N-methylpiperidinedithiocarbamate (6)

شخصت هذه المعقدات بواسطة التحليل الدقيق للعناصر وطيف الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>H، <sup>13</sup>C NMR)، وطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، فضلاً عن الأشعة السينية (X-Ray)، إذ أظهرت هذه الدراسات عن ترتيب المربع المستوي المشوه حول البلاديوم كما موضح بالشكل (15).



الشكل (15) يوضح التركيب البلوري لمعقدات البلاديوم  $[Pd(AMDTc)_2]$

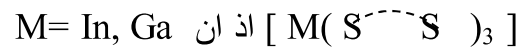
لقد تمكن هوكرث (Hogarath) ومساعدوه<sup>(44)</sup> من تحضير معقدات ثنائي ثايوكاربيت وذلك بتسخين  $Cis-[Ru(S_2CNMe_2)_2(CO)_2]$  و  $[Ru_3(CO)_{12}]$  في الزابيلين ليكون المركب:



الناجم من كسر أصرة كاربون - كبريت مزدوجة لاثنين من ليكاندات الثنائي ثايوكاربيت .

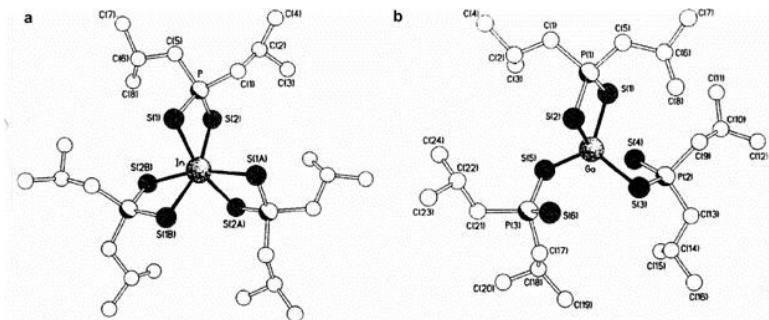
## المقدمة Introduction

كما قام جوشال وجاين (Ghoshal and Jain)<sup>(45)</sup> بدراسة معقدات ثنائي الثايوليت للأنديموم الثلاثي In (III) والجاليوم الثلاثي Ga(III) إذ تم تحضير معقدات ذوات الصيغة

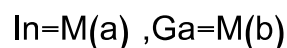


$R_2AsS_2^-$ ,  $(RO)_2PS_2^-$  و  $R_2NCS_2^-$ ,  $ROCS_2^-$ ,  $RCS_2^- = S^{\cdot\cdot}S$  من تفاعلات هاليدات الفلز مع الأمونيوم أو أملاح الفلز القلوية في المحاليل غير المائية قليلة الحامضية، وقد شخّصت المعقدات المحضرة بتقنية الأشعة السينية Single crystal X-ray والرنين النووي المغناطيسي (NMR).

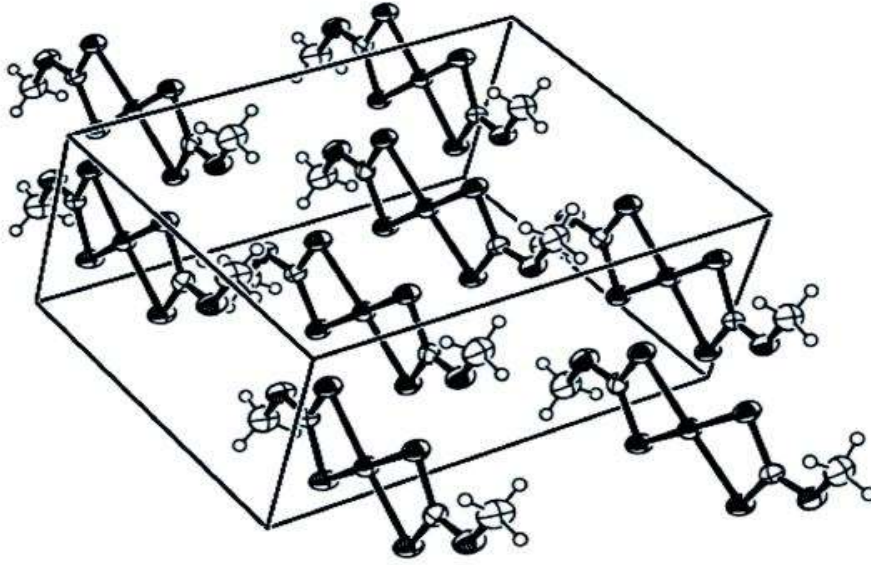
وقد وجد أن المعقدات سداسية التناسق تمتلك شكل ثماني السطوح المشوه كما موضح في الشكلين (16 a) و (16 b).



الشكل ( 16 ) : التركيب البلوري لـ  $[M(S_2Pi-Bu_2)_3]$



وقد قام شاه زادي (Shahzadi) ومساعدوه<sup>(46)</sup> بتحضير المعقد  $[Pd(\text{Me-Xanthate})_2]$  وشخص بواسطة التحليل الدقيق للعناصر وطيف الأشعة تحت الحمراء IR، وطيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{HNMR}$  وحيود الأشعة السينية X-Ray ومن البيانات المستحصلة من طيف الرنين النووي المغناطيسي أظهرت أن المعقد يتخذ شكل مربع مستوي مشوه، الشكل (17) يظهر الشكل الهندسي للمعقد  $[pd(\text{Me-Xanthate})_2]$ .



الشكل ( 17 ) : الشكل الهندسي للمعقد  $[Pd(Me-Xanthate)_2]$

## 2.1: بعض معقدات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مع ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت

### 1.2.1 معقدات الحديد (Fe) :

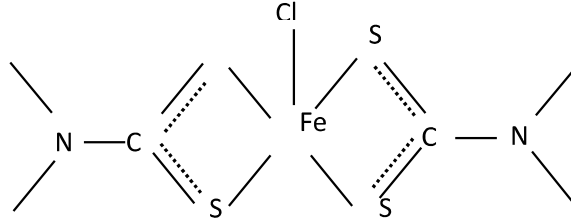
يعتبر الحديد أول عنصر في الزمرة (VIII)<sup>(47,49)</sup> الثلاثية ويقع فوق الريثينيوم والأوزميوم وهو ثاني أكثر الفلزات انتشاراً بعد الألمنيوم وهو رابع أكثر العناصر انتشاراً في قشرة الأرض .

وخامات الحديد الرئيسية هي هيماتايت  $(Fe_2O_3)$ (Hematite) ، ماغناتايت  $(Fe_3O_4)$ (Magnetite) ، ليمونايت  $(FeO(OH))$ (Limonite) وسيدرايت  $(FeCO_3)$ (Siderite) .

تميل الاستقرار النسبية لمعقدات الحديد نحو الزيادة وذلك بارتفاع حالات الأكسدة<sup>(47)</sup> ، وأعلى حالات الأكسدة المعروفة هي (VI) ولكنها نادرة الحدوث وقليلة الأهمية. وتعد حالة الأكسدة (II) بصورة عامة حالة اختزال فيما يخص الحديد وأغلب المعقدات تكون ثمانية السطوح عالية البرم، فضلاً عن امتلاك بعض منها بنية رباعية السطوح. كما يعد الحديد (III) مشابهاً إلكترونياً للمغنيز (II) حيث يمتلك أيونه الحر الترتيب الإلكتروني في الحالة المستقرة  $(3d^5)^{(51)(52)}$  لذلك فإن القيمة المتوقعة للعزم المغناطيسي تكون قريبة من قيمة البرم فقط (5.92 بورمغاطون) وغير متأثرة بتغير درجة الحرارة وذلك لأن تيرم الاستقرار هو  $(^6A_1g)$  ومعقدات الحديد (III) ثمانية السطوح واطئة البرم  $(t_2g^5)$  فيكون تيرم الحالة المستقرة لها هو  $(^2T_2g)$  المنحل أوريبتالياً (Orbitally Degenerated) وعليه فإن قيمة العزم المغناطيسي تكون أعلى من قيمة العزم المغناطيسي برم فقط لإلكترون واحد (1.73B.M) وهي بحدود (2.30B.M) بدرجة حرارة الغرفة وتكون متغيرة بتغير درجة الحرارة<sup>(52)</sup>.

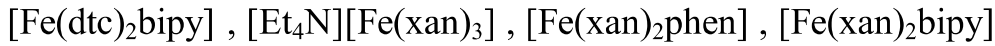
## المقدمة Introduction

تمكن كل من مارتن ووايت (Martin and White)<sup>(53)</sup> بتحضير عدداً من المعقدات ذوات الصيغة :  $[FeX(S_2CNR_2)_2]$  حيث  $[X = Cl \text{ أو } Br]$  ، مجموعة الكيل  $(R=)$  وكانت القيمة المغناطيسية لهذه المعقدات تقع في المدى (3.88 – 4.05 B.M) وهذا يدل على تهجين  $(dsp^3)$  لأيون الحديد (III) ووجوده بشكل أحادي الجزيئة في الحالتين الصلبة والسائلة كما في الشكل ( 18 ) .



الشكل ( 18 ) : المعقد  $[FeCl\{S_2CN(CH_2CH_3)_2\}_2]$

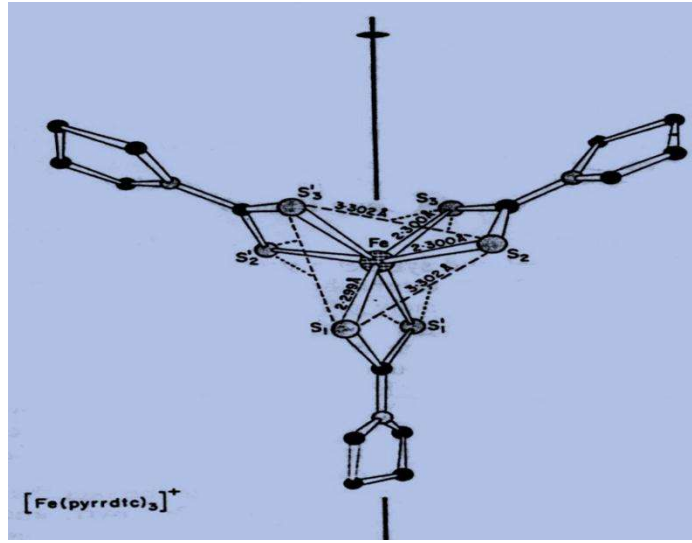
كما تمكن كل من هوليه و مورفي (Holah and Murphy)<sup>(54)</sup> من تحضير معقدات الحديد (II) ذوات الصيغ:



حيث أظهرت صفات مغناطيسية عالية البرم ، والطيف الالكتروني أظهر التناسق السداسي لها .

كذلك قام العالمان اديت وكال (Audette and Quail)<sup>(55)</sup> بدراسة القيم المغناطيسية لمعقدات الحديد (IV) عندما يكون بشكل رباعي السطوح حيث تعتمد قيم العزم المغناطيسي على البرم فقط وعندما تكون هناك مساهمة اورتاليية تكون قيمتها (2.83 B.M) اضافة الى قيم البرم نلاحظ أن قيم العزم المغناطيسي تكون (2.72 B.M) . ويلاحظ أن قيم العزم المغناطيسي للحالات التي درست تكون أكبر أو مساوية لحالة البرم فقط، لذلك فإن احتمال المساهمة الأوربتاليية مع البرم بشكل مدمج تكون في الأغلب بعيدة الاحتمال .

كما تمكن الباحثان لبار وجونز (Labar&Jones)<sup>(56)</sup> من تحضير المعقد  $[Fe(Pyrdtc)_3]ClO_4$  tris(pyrrolidyl)dithiocarbamate)iron (IV) perchlorate وإمكانية دراسته بتقنية الاشعة السينية (X-ray) وكما موضح بالشكل ( 19 ) .



الشكل ( 19 ) : يوضح التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Fe}(\text{Pyrrdtc})_3]\text{ClO}_4$

كما لاحظ ايسمان (Eisman) ومساعدوه<sup>(57)</sup> عند تحضير معقدات الحديد مع الثنائي ثايوكارباميت أن قيمة العزم المغناطيسي للمعقد  $[\text{Fe}(\text{pyrrolidine dtc})_3]$  وسط بين البرم الحر والبرم المزدوج ، وهذه الخاصية تتأثر بتغير درجة الحرارة وكذلك نوعية المذيب ، إذ لاحظ في حالة المذيبات غير القطبية مثل نايترينزين تنحرف حالة توازن البرم إلى واطئ البرم ، ولكن في حالة المذيبات التي تكون أواصر هيدروجينية مثل  $(\text{H}_2\text{O}, \text{CHCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$  تراجح إلى عالي البرم.

وتمكن ليبولدت وكوبيوس (Leipoldt and Coppeus)<sup>(58)</sup> من عزل المعقد  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$

وأظهر شكل ثماني السطوح مشوه وذو عزم مغناطيسي متأثر بدرجة الحرارة ، في حالة البرم الحر (عالي البرم) كانت قيمة العزم المغناطيسي له (4.3 B.M) في درجة حرارة الغرفة ( $297\text{K}^\circ$ ) ، وفي حالة البرم المزدوج (واطئ البرم) كانت قيمة العزم المغناطيسي (2.2 B.M) في درجة ( $79\text{K}^\circ$ ).

ولاحظ ماركوتريكانو (Marcotrigiano) ومساعدوه<sup>(59)</sup> عند تحضير معقدات الحديد (III) مع ثنائي ثايوكارباميت أن قيمة العزم المغناطيسي للمعقدات  $[\text{Fe}(\text{Pipdtc})_3]$  و  $[\text{Fe}(\text{Timdtc})_3]$  و  $[\text{Fe}(\text{CH}_3 - \text{Pzdtc})_3]$  هي (3.87, 4.03, 4.01 B.M) على التوالي ، وهذا يوضح التوازن بين حالات البرم العالي ( ${}^6\text{A}_1$ ) والبرم الواطئ ( ${}^2\text{T}_2$ ) حيث

Pipdtc = Piperidine – dithiocarbamate

Timdtc = Thiomorpholine – 4 – dithiocarbamate

$\text{CH}_3 - \text{Pzdtc} = \text{N} - \text{methyl piperazine} - 4 - \text{dithiocarbamate}$

وقد أظهر الطيف الإلكتروني للحديد (III) في المعقد  $[\text{Fe}(\text{pzdtc})_3].2\text{H}_2\text{O}$ <sup>(60,61)</sup> حيث (Piperaziae =pz) ، عزم امتصاص بحُدود ( $15150\text{cm}^{-1}$ ) و ( $26660\text{cm}^{-1}(\text{sh})$ ) و ( $21880\text{cm}^{-1}(\text{sh})$ ) وهذه متفقة مع معقدات ثمانية السطوح للحديد (III).

## المقدمة Introduction

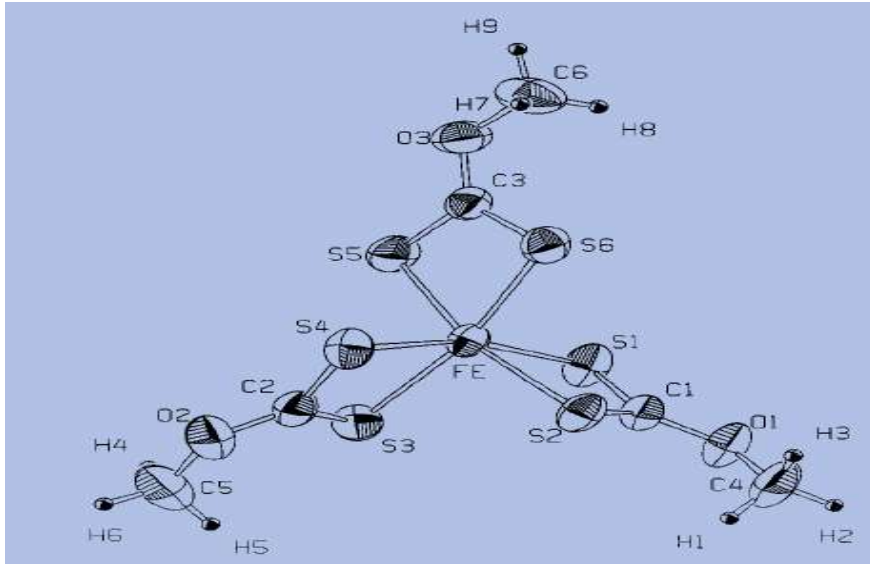
كما أظهر عزمًا مغناطيسيا (5.1 B.M) في درجة حرارة الغرفة وهذه القيمة توضح حالتي ( ${}^2T_2, {}^6A_1$ ) في التوازن الحراري.

كما لاحظ بريور (Brewer) ومساعدوه<sup>(62)</sup> عند تحضير معقدات  $[Fe(dtc)_3]$  بأن حالة البرم هي حالة وسطية بين البرم الحر (عالي البرم) والبرم المزدوج (واطي البرم) .

كما تمكن الباحث بولا (Paola) وجماعته<sup>(63)</sup> من أكسدة Fe(III) لمعقد الدايتاويوكارباميت  $[Fe(S_2CNR_2)_3]$  إذ ان (Et ، CH<sub>2</sub>Ph = R) مع اليود، وأعطى المعقد  $[Fe(S_2CNR_2)_3]^+$  إذ يكون الحديد في حالة تأكسد (IV) .

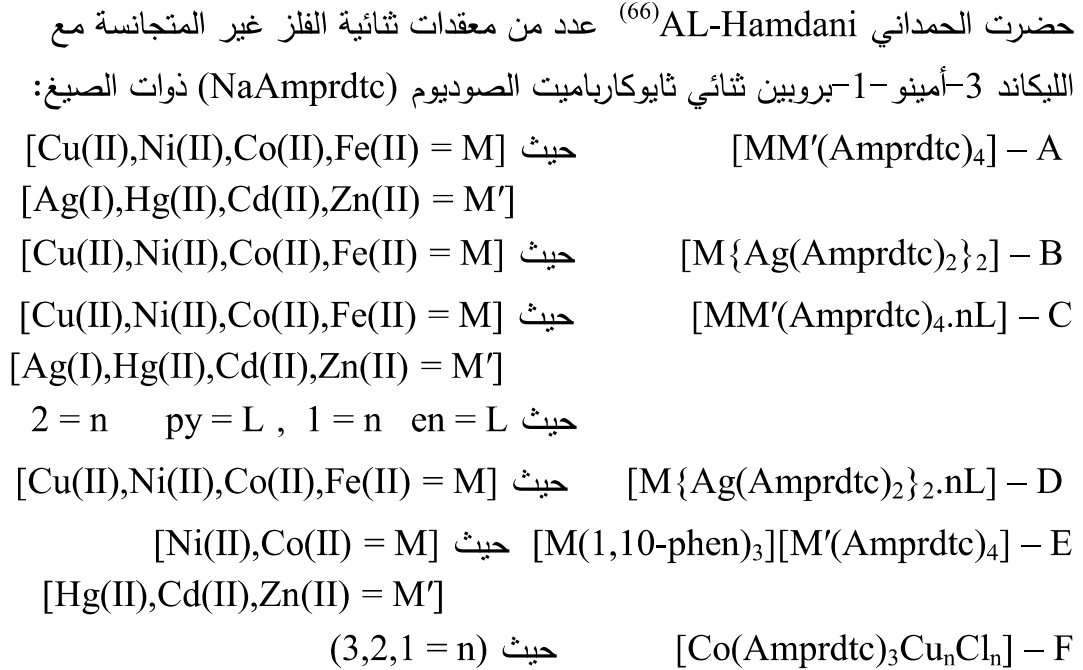
كما حضر كلارد (Gillard) ومساعدوه<sup>(64)</sup> المعقدات  $[Fe^{(IV)}(S_2CNR_2)_3]^+$  مع أملاح سالبة كبيرة تحوي على الأيونات ( $PF_6^-$  و  $ClO_4^-$ ) إذ ان (R=cyclohexyl ، Pr ، Et ، (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) وقد تمت دراسة القيم المغناطيسية للمعقدات وأعطت قيما تراوحت بين (3.20-3.40 B.M) .

أما المعقد tris(O-methyl)dithiocarbonato iron (III)  $[Fe(S_2COCH_3)_3]$  فقد تمت دراسة التركيب البلوري والجزيئي له من قبل تيتسوزو (Tetsuzo)<sup>(65)</sup> إذ يمتلك ثلاث طيات لمحور الدوران الذي يمر من خلال ذرة الحديد، حيث إن ذرة الحديد تتناسق مع 6 ذرات كبريت في شكل ثماني السطوح المشوه، الشكل (20) وأن أطوال الأواصر الست Fe-S تتراوح بمدى من (2.299-2.319 Å) .



الشكل ( 20 ) : التركيب البلوري للمعقد  $[Fe(S_2COCH_3)_3]$

## المقدمة Introduction



ودرست الخصائص الفيزيائية لتلك المعقدات والتي دلت على اتخاذ شكل مربع مستوي في المعقدات  
 (B,A) في حين اتخذت المعقدات (F,E,D,C) شكل ثماني السطوح ، كذلك دلت قياسات التوصيلية  
 الكهربائية المولارية لهذه المعقدات على أنها غير إلكتروليزية باستثناء ( E ) إذ تبين أنها إلكتروليزية بنسبة  
 (1:1).

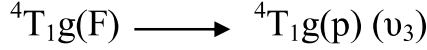
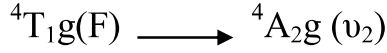
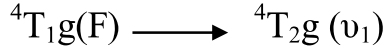
## 2.2.1: معقدات الكوبلت (Co)

موقع الكوبلت في الجدول الدوري هو بين الحديد والنيكل في الدورة الرابعة وفوق الروديوم  
 (Rhodium) والإيريديوم (Iridium) في الزمرة التاسعة، يظهر حالة تأكسد عالية ولكن أقل ميلا من  
 الحديد وحالة (+3) هي أعلى حالات تأكسده<sup>(67)</sup>.  
 يوجد الكوبلت دائما في الطبيعة مصاحبا للنيكل ، وأن معادن الكوبلت الأكثر أهمية هي (CoAsS  
 . Cobaltite , CoAs<sub>2</sub> Smaltite)

وله حالات التأكسد (I,II,III) والأعداد التناسقية الشائعة هي (4,6) ونقل استقرارية معقدات الكوبلت  
 بزيادة حالة تأكسده<sup>(48)</sup> ، وتعد حالتا التأكسد (II,III) أكثرها استقراراً وأهمية<sup>(50)</sup>  
 يمتلك أيون الكوبلت (II) الترتيب الإلكتروني (3d<sup>7</sup>) ويعطي مجال ثماني السطوح نفسه معقدات عالية  
 البرم وقيم العزم المغناطيسي لها تتراوح ما بين ( 4.70 B.M - 5.21) كما يعطي الكوبلت (II) معقدات  
 رباعية السطوح وقيمة العزم المغناطيسي لها تتراوح بين  
 (4.80-4.26 B.M).

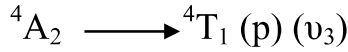
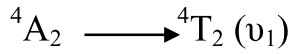
## المقدمة Introduction

يظهر طيف معقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح عالية البرم ثلاث حزم امتصاص مسموحة برماً وهي:



وتظهر هذه الانتقالات بحدود (1000-7000 سم<sup>-1</sup>) و (12000-16000 سم<sup>-1</sup>) و (17000-22000 سم<sup>-1</sup>) على التوالي<sup>(52)</sup>.

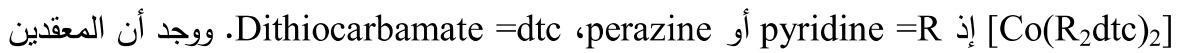
ومن المتوقع أن معقدات الكوبلت (II) رباعية السطوح تعطي ثلاث حزم امتصاص أيضاً ( $v_3, v_2, v_1$ ) وتعزى إلى الانتقالات المسموحة برماً:



إن حزمة ( $v_1$ ) تكون واطئة الطاقة فلا تظهر عادة، أما حزمتي ( $v_3, v_2$ ) فتظهران في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمنطقة المرئية على التوالي حيث تظهر حزم ( $v_3, v_2$ ) بحدود (4600-7780 سم<sup>-1</sup>) و (13250-16600 سم<sup>-1</sup>) على التوالي<sup>(52)</sup>.

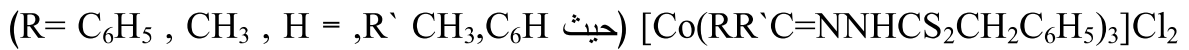
يرتبط الكوبلت (II) مع ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت ومشتقاتها مكونا معقدات غير مستقرة، إذ يتم أكسدة فلز الكوبلت (II) الى الكوبلت (III) وحتى في ظروف تجريبية خالية من الأوكسجين، فمثلا عند مفاعلة المحلول المائي للكوبلت (II) مع المحلول المائي لليكاند (NaEt<sub>2</sub>dtc) يتكون المعقد ذو الصيغة [Co(Et<sub>2</sub>dtc)<sub>3</sub>] والذي يكون فيه الكوبلت بحالة التأكسد (III)<sup>(70)</sup>.

تمكن ماركوتريجانو (Marcotrigiano) ومساعدوه<sup>(71)</sup> من تحضير معقدات الكوبلت (II) من نوع



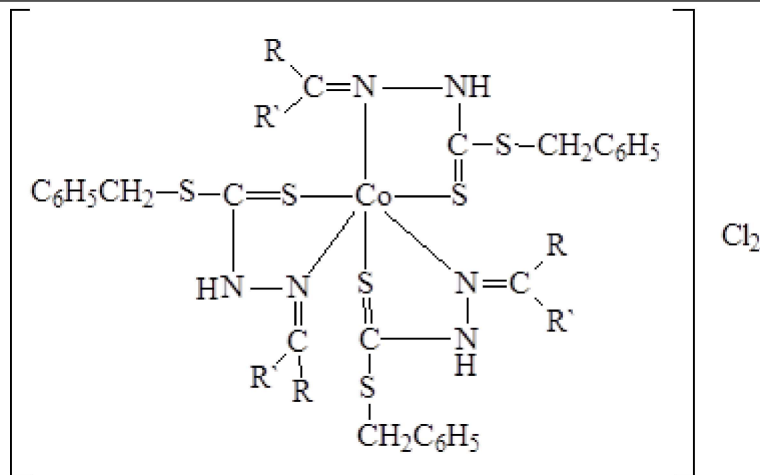
غير موصلين للكهربائية ويحتويان على حلقة رباعية المخل (Four-membered chelating ring) بارامغناطيسية، ووجد من ناحية أخرى أن كلا المعقدين يقاومان الاكسدة لوجود مجموعة R كبيرة.

كما حضر تارافدر (Tarafder) ومساعدوه<sup>(72)</sup> المعقد ذو الصيغة



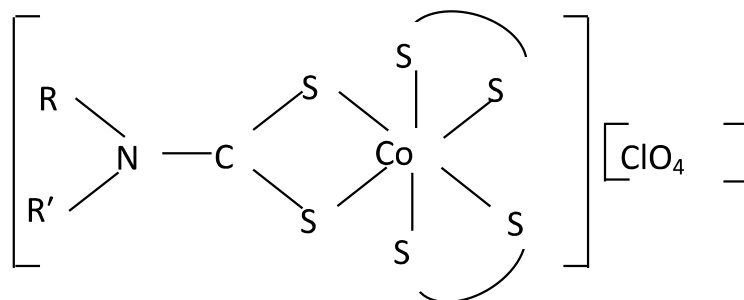
وأعطت القياسات المغناطيسية والطيفية دليلاً على ترتيب ثماني السطوح، كما هو موضح في الشكل رقم

( 21 ).



الشكل ( 21 ) : المعقد  $[Co(RR'C=NNHCS_2CH_2C_6H_5)_3]Cl_2$

وقد استطاع الباحث باربير (Barbier) <sup>(73)</sup> ومساعدوه من تحضير معقدات للكوبلت (IV) تريس ثنائي ثايوكارباميت ذات الصيغة  $[Co(S_2CNRR')_3][ClO_4]$  حيث  $[R = R' = Me, Et, CH_2Ph$  أو  $R = Me, R' = Ph$  أو  $R', R = (CH_2)_4]$  عن طريق أكسدة الكوبلت (III) في جزيئة  $[Co(S_2CNRR')_3]$  بـ  $Fe(ClO_4)_3$  إذ أثبتت القياسات المغناطيسية والطيفية إن هذه النوعية من المعقدات واطئة البرم وقيم المغناطيسية تراوحت بين (2.70-2.22 B.M) حيث تشير بعض القيم المرتفعة إلى نسبة مساهمة أوربيتالية عالية ويكون ترتيب المعقدات بشكل ثماني السطوح كما هو موضح في الشكل ( 22 ).



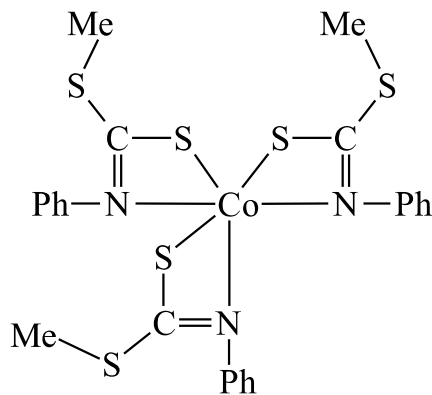
شكل ( 22 )

المعقد  $[Co(S_2CNRR')_3][ClO_4]$

كما حضر سكالبرت (Schulbert) <sup>(74)</sup> ومساعدوه المعقد  $[Co(PhNC(S)SMe)_3]$  وذلك بمفاعلة الليكاند (N-Phenyl-S-methyl dithiocarbamate)  $PhN(H)C(S)SMe$  مع ملح الكوبلت (II) في محيط قاعدي إذ يفقد الليكاند بروتون (N-H) ليتناسق مع الفلز بشكل ليكاند ثنائي السن أحادي

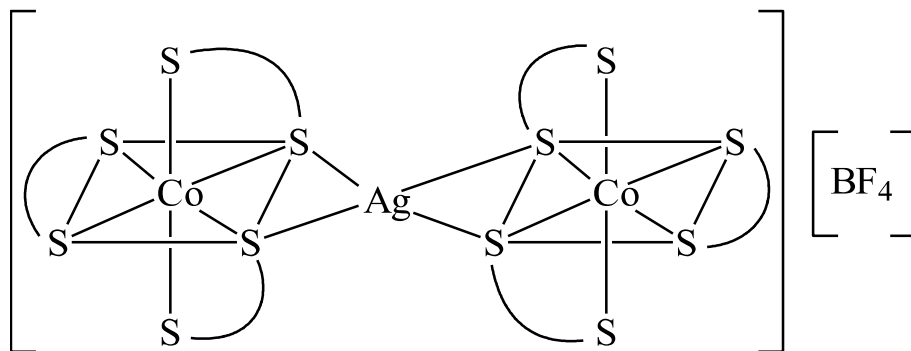
## المقدمة Introduction

الشحنة السالبة متصل بأيون الفلز عن طريق ذرتي كبريت و نيتروجين ويتأكسد الكوبلت الثنائي الى الكوبلت الثلاثي كما موضح في الشكل ( 23 ):



الشكل ( 23 ) : التركيب الفراغي للمعقد  $[Co\{PhNC(S)SMe\}_3]$

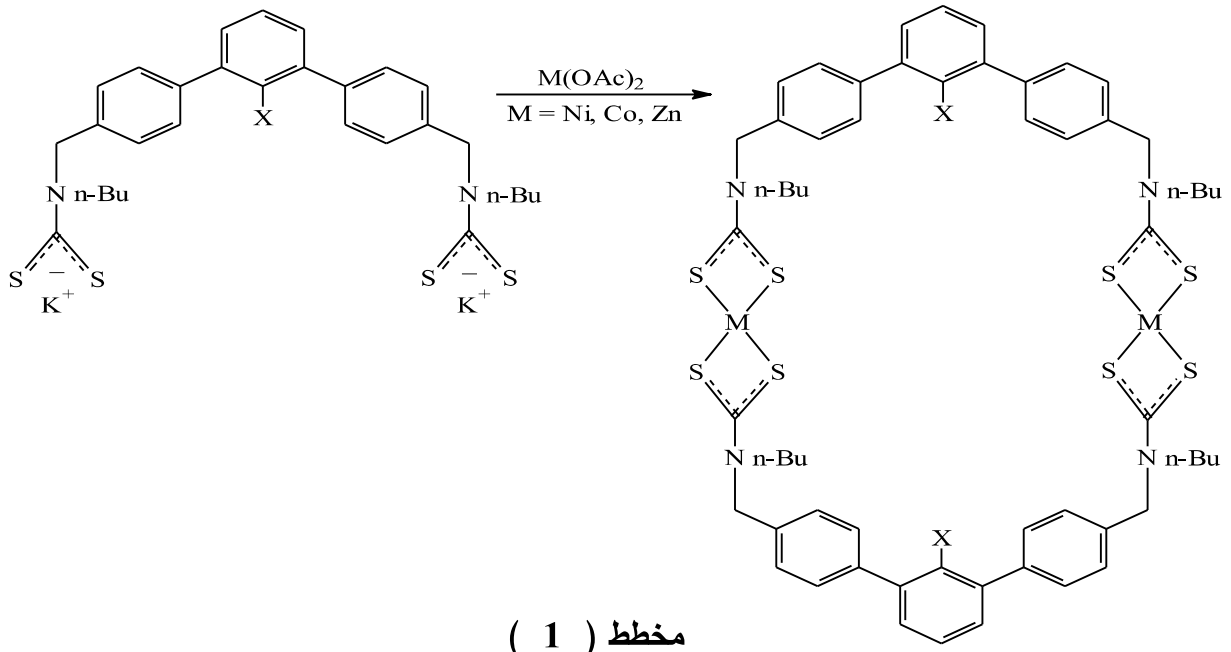
كما حُضِرَ بوند ( Bond ) ومساعدوه <sup>(75)</sup> معقدات ثنائية النوى للكوبلت (III) لثنائي ثايوكارباميت وذات الصيغة  $[Ag\{Co(S_2CNR_2)_3\}_2][BF_4]$  من مفاعلة  $[Co(S_2CNR_2)_3]$  مع  $(AgBF_4)$  وتمت دراسة خواصها المغناطيسية والطيفية بالإضافة الى الأشعة السينية (X-ray) اذ وجد من خلال تركيب ثنائي ثايوكارباميت حول أيون الكوبلت (III) أنها تمتلك تركيب ثماني السطوح، كما هو موضح في الشكل ( 24 ) .



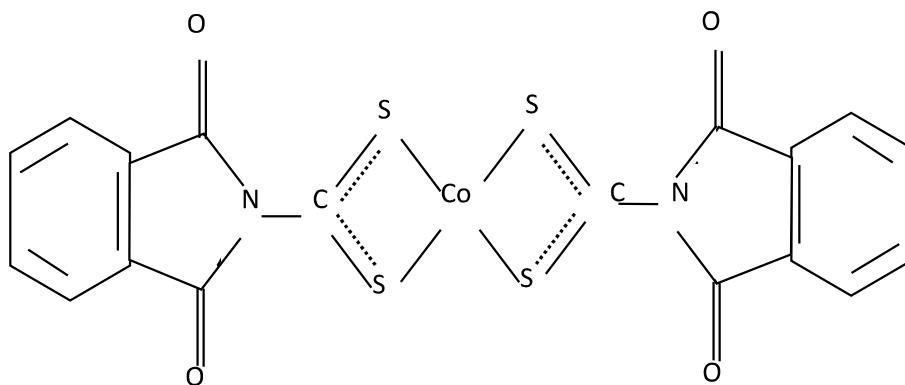
الشكل ( 24 ) : المعقد  $[Ag\{Co(S_2CNR_2)_3\}_2][BF_4]$

## المقدمة Introduction

وقد تم الحصول<sup>(76)</sup> على معقدات ثنائية النوى المتجانسة المحتوية على ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت ذات الحلقات كبيرة الحجم بحيث تتجمع مع أيونات الفلزات المختلفة مثل  $\text{Co(II)}$  أو  $\text{Ni(II)}$  وغيرها لتكون معقدات ذات حلقات كبيرة الحجم كما في المخطط الآتي:

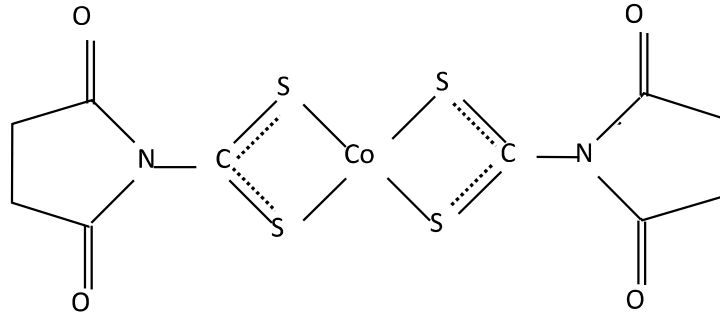


لقد تمكن الباحث سيدقي (Siddiqi) ومساعدته<sup>(77)</sup> من تحضير عدد من المعقدات لبعض أيونات الفلزات الانتقالية  $[\text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Fe(II)}]$  الحاوية على ليكاندات السكساناميد وفثالמיד ثنائي ثايوكارباميت وتمت دراسة خواص هذه المعقدات من خلال القياسات المغناطيسية والطيفية إذ أعطى معقد الكوبلت (II) ترتيب رباعي السطوح مشوه كما هو موضح في الشكلين (25 a) و (25b)



الشكل ( 25 a )

المعقد  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNC}_8\text{H}_4\text{O}_2)_2]$

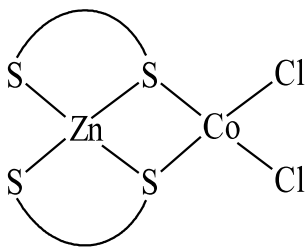
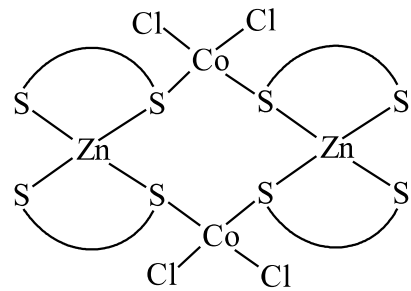


الشكل ( 25 b )

المعقد  $[Co(S_2CNC_4H_4O_2)_2]$ 

وكما حضر مصطفى (Mustafa) ومساعدوه<sup>(78)</sup> المعقدات ذوات الصيغة  $[Zn(Rdtc)_2MCl_2]_n$  إذ إن

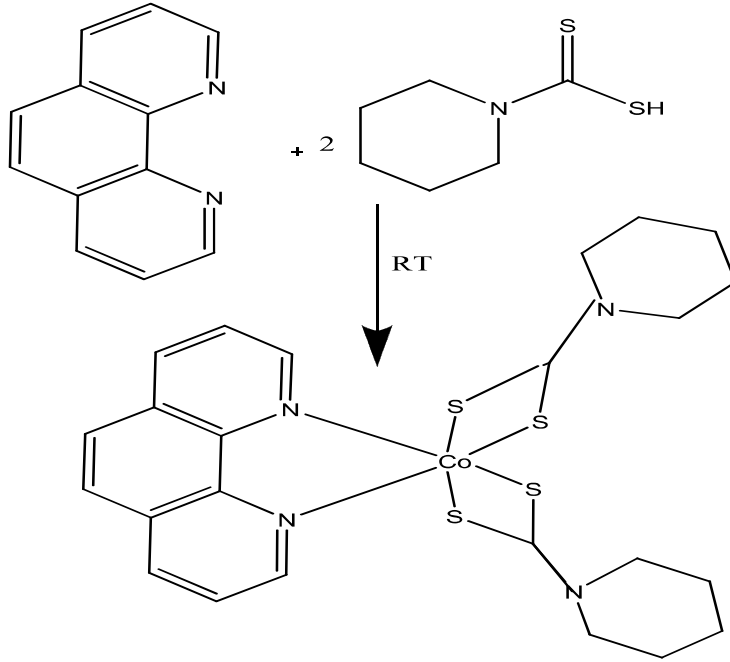
تمت دراسة الخواص المغناطيسية والطيفية لهذه المعقدات فقد أعطت معقدات الكوبلت (II) ذوات الصيغة  $[Zn(Rdtc)_2CoCl_2]$  و  $[Zn(Rdtc)_2CoCl_2]_2$  ترتيب رباعي السطوح مشوه كما في الشكلين ( 26 a ) و ( 26 b ).

الشكل ( 26 b ) : المعقد  $[Zn(Rdtc)_2CoCl_2]$ الشكل (26 a) : المعقد  $[Zn(Rdtc)_2CoCl_2]_2$ 

وقد قام نابور (Nabipour)<sup>(79)</sup> بتحضير معقد أيونات الكوبلت (II) مع نانو فينوترولين ثنائي ثايو كارباميت باستخدام ملح الفلز وبتطبيق أشعة الموجات فوق الصوتية وباستخدام الماء كمذيب ووجد بأن التفاعل يتأثر بعدة عوامل وهي ( تركيز فينوترولين ثنائي ثايوكارباميت ، الوقت ، أجهزة تشغيل الموجات فوق الصوتية ) وهذه العوامل تؤثر على حجم الجزيئات الناتجة وقد تمت دراسة وتشخيص المعقد

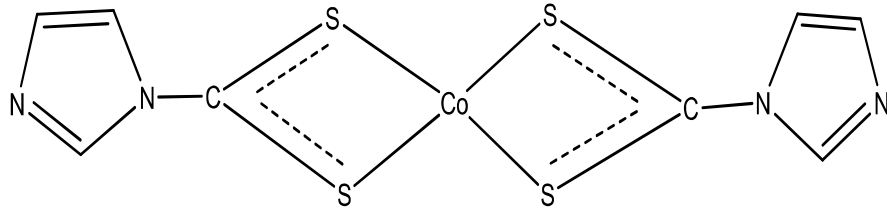
## المقدمة Introduction

المحضر بالأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية والأطياف الإلكترونية كما تمت دراسة الفعالية البايولوجية للمعقد المحضر وتبين أن له فعالية ضد أنواع من البكتريا والمعادلة الآتية تبين طريقة تحضير المعقد Nano[Co(pipdte)<sub>2</sub>(1,10-phe)] .

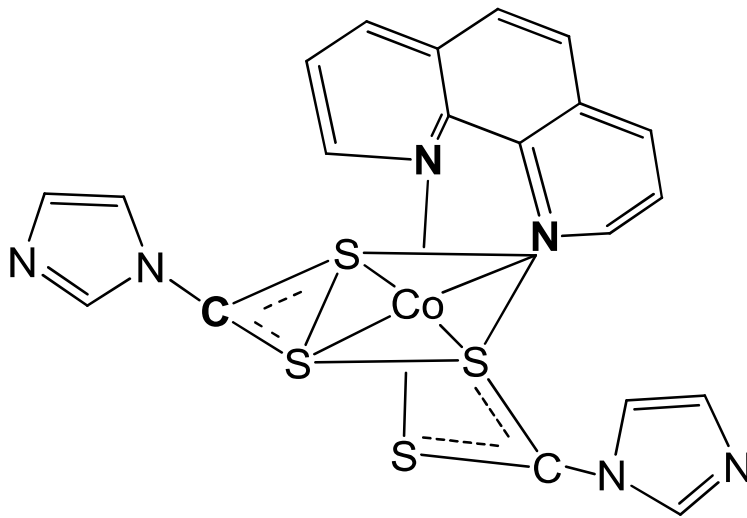


معادلة تحضير معقد Nano[Co(pipdte)<sub>2</sub>(1,10-phe)]

كما تمكن محمد طارق (Mohammed tarique)<sup>(80)</sup> من تحضير وتشخيص معقد أيونات الكوبلت (II) مع ثنائي ميثايل ثنائي ثايو كارباميت ذات الصيغة [Co(dim.dtc)<sub>2</sub>] شخص هذا المعقد باستخدام تحليل العناصر ، الأشعة تحت الحمراء والتوصيلية المولارية وقد قام الباحث جاسم (jassim) ومساعدوه<sup>(81)</sup> بتحضير وتشخيص معقد أيونات الكوبلت (II) مع إيميدازول ثنائي ثايو كارباميت ذات الصيغة [Co(imid.dtc)<sub>2</sub>] كذلك تم تحضير معقد مكون من مزج ليكاندين ذات الصيغة [Co(imid.dtc)<sub>2</sub>.phe] حيث إن phen=1,10-phenanthroline وشخصت هذه المعقدات باستخدام تحليل العناصر ، الأشعة تحت الحمراء، الأطياف الإلكترونية ، التوصيلية الكهربائية والعزم المغناطيسي. وتبين بأن الليكاند يسلك سلوك أحادي السن في جميع المعقدات . كذلك تم اقتراح الشكل الهندسي الرباعي السطوح للمعقد رباعي التناسق في حين يكون الشكل ثماني السطوح لمعقد سداسي التناسق في الليكاندين المختلفين. والأشكال التالية توضح التناسق الرباعي والسداسي للكوبلت مع الليكاندين المختلفين:

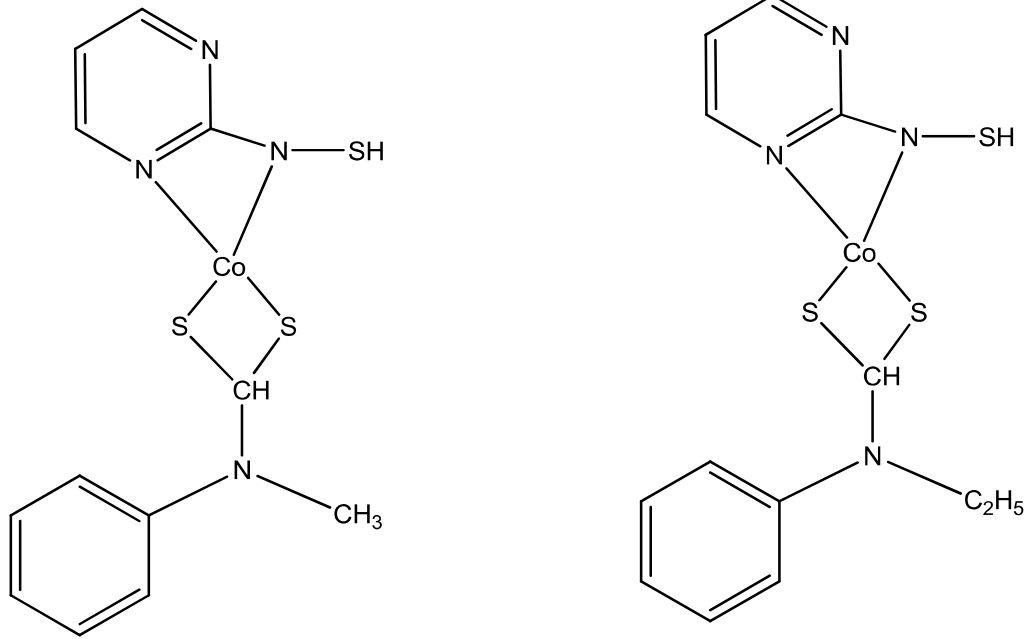


الشكل ( 27 ) يوضح التناسق الرباعي للمعقد [ Co(imid.dtc)<sub>2</sub> ]



الشكل ( 28 ) يوضح التناسق السداسي للمعقد [ Co(imid.dtc)<sub>2</sub>.phe ]

وحضّر بيتر (peter) <sup>(82)</sup> ومساعدوه معقدات الكوبلت (II) لل-4-أمينو-إن - 2 - برمدايل بنزين سلفادازين مع بعض ليكاندات (N-alkyl,N-phenyl ditiocarbamate) وقد قاموا بتشخيص ودراسة المعقدات المحضرة بتحليل العناصر، التوصيلية المولارية ، والأشعة تحت الحمراء، والأطياف الإلكترونية وتبين أن المعقدات تتناسق بشكل رباعي التناسق وتمتلك الصيغة  $CoN_2S_2$  حيث يتناسق الكوبلت مع الليكاند عن طريق ذرتي الكبريت ومع البرمدايل والسلفادازين عن طريق ذرات النتروجين ويكون الليكاند في هذا النوع من المعقدات ثنائي السن والشكل التالي يوضح بعض المعقدات التي تم تحضيرها:



الشكل (29) يوضح التناسق الرباعي للكوبلت (II) في المعقدات المحضرة

### 3.2.1: معقدات النيكل (Ni)

يمثل النيكل العنصر الثامن من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وله الترتيب الإلكتروني  $3d^8 4s^2$ <sup>(47)</sup> يوجد النيكل مصاحباً للزرنيخ والأنتيمون والكبريت كما في ميليريت (Millerite) (NiS) وكذلك في جارنيريت (Garnierite)  $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$  وهو سليكات للمغنيسيوم والنيكل ذو تركيب متغير ، كما يوجد النيكل أيضا متشابكا مع الحديد في النيازك ، ويعتقد أن باطن الأرض يحتوي على كميات كبيرة منه.

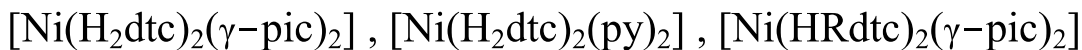
والفلز يقاوم التآكل<sup>(67)</sup> ويستخدم في حفظ الأغذية وفي أدوات حفظ المواد الصيدلانية وفي جميع الأغراض التي تتطلب استخدامات غير سامة تقاوم التآكل ، كما ويستعمل في المحفزات التي تدخل في العمليات الصناعية مثال ذلك في هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة.

وتعد حالة التأكسد (II) أكثر حالات النيكل استقرارا وتقل استقرارية مركباته كلما زادت حالة تأكسده، ولكن كيمياء النيكل ليست سهلة وذلك للتغيرات الحاصلة في تركيب بعض المعقدات أي ثمانية السطوح ورباعية السطوح والمربع المستوي، فضلا عن تكوين البوليمرات<sup>(47)</sup>.

والمركبات التناسقية للنيكل كثيرة جدا وأغلب عدد تناسقي للنيكل هو (6) ويكون معقدات ثمانية السطوح مشوهة ، وفي الغالب لها ترتيب إلكتروني عالي البرم وتظهر خواص بارامغناطيسية وعليه تكون قيمة العزم المغناطيسي برم فقط  $(2.83 \text{ B.M})$ <sup>(83,84-88)</sup> إلا أن أغلب هذه المعقدات تمتلك عزما مغناطيسيا ما بين  $(2.90 - 3.30 \text{ B.M})$  ويكون العدد التناسقي (4) معقدات رباعية السطوح أو مربع مستوي<sup>(89)</sup>.

## المقدمة Introduction

إن معقدات النيكل (II) الرباعية السطوح أقل شيوعاً من معقدات المربع المستوي وهي جميعاً بارامغناطيسية . وتظهر المعقدات الرباعية السطوح عزمًا مغناطيسياً يتراوح بين (3.2 – 4.0 B.M) ، أما الحساسية المغناطيسية لمعقدات النيكل (II) ذوات الشكل المربع المستوي فإنها غالباً ما تكون سالبة أو موجبة صغيرة<sup>(90)</sup> .  
قام الباحث فاكسر (Fackler) ومساعدته<sup>(91)</sup> بتحضير عدداً من معقدات النيكل (II) مع ثنائي ثايوكارباميت والقواعد النتروجينية وتبين أن هذه المعقدات ثمانية السطوح – بارامغناطيسية وتمتلك الصيغ الآتية:

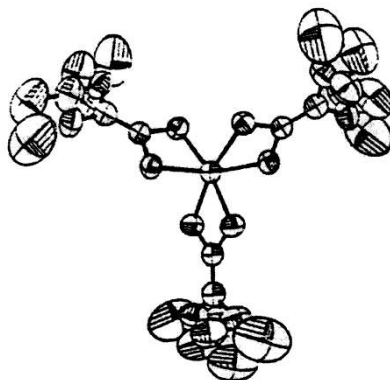


حيث R = كلوروفينيل

كما توصل هذان الباحثان إلى أن المعقد  $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$  حيث (Et = إيثيل) يكون مركبات إضافة مع البيريدين ،  $\gamma$ -بيكولين في درجة حرارة النتروجين المسال (-78 م°) كذلك توصل الباحث دنجل (Dingle)<sup>(92)</sup> إلى نفس النتائج.

كما تم عزل معقدات النيكل (III),(IV) مع ثنائي الثايوكارباميت<sup>(93,94,95)</sup> وذلك من خلال أكسدة معقدات النيكل فقد تم تحضير معقدات النيكل (III) من النوع  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\text{Br}_2]$  و  $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{Br}]$  من قبل الباحث بارال (Baral) ومساعدته<sup>(96)</sup> وذلك من خلال أكسدة معقدات النيكل (II) بوساطة البروم ، وتم تشخيص هذه المعقدات ودراستها بالطرائق الطيفية والمغناطيسية.  
كما تمكن الباحث Fackler وجماعته<sup>(97)</sup> من تحضير المعقد

$[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{dtc})_3]\text{Br}$  ، Tris(N,N-di-n-butylthiocarbamate)nickel(IV) bromide وتمت دراسته بتقنية الأشعة السينية (X-ray) كما موضح في الشكل (30) إذ يكون النيكل (IV) سداسي التناسق في هذا المعقد.



الشكل ( 30 ) : التركيب البلوري لأيون  $[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{dtc})_3]^+$

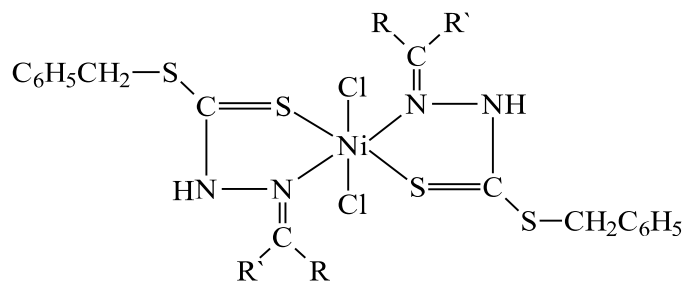
## المقدمة Introduction

كما تمكن الباحث راماراكاهن ( Ramrakhyani ) ومساعدته<sup>(98)</sup> من تحضير معقد النيكل في حالة التأكسد (IV) والذي يمتلك الصيغة  $[Ni(^nBu_2dtc)_3]Br$  وعزيت استقرارية الأيون الفلزي بحالة التأكسد العالية لارتباطه بنتائي ثايوكارباميت، وكما موضح في الشكل ( 31 )



الشكل ( 31 ) : المعقد  $[Ni(^nBu_2dtc)_3]Br$

كما تم تحضير معقدات النيكل (II) S-ألكيل ثنائي ثايوكارباميت<sup>(72)</sup> ذوات الصيغة  $[Ni(RR'C=NNHCS_2CH_2C_6H_5)_2Cl_2]$  إذ إن  $CH_3 = R$  أو  $C_6H_5$  و  $H = R'$  ،  $CH_3$  أو  $C_6H_5$  وأثبتت القياسات المغناطيسية والطيفية ترتيباً ثماني السطوح حول أيون النيكل (II) لهذا النوع من المعقدات. كما في الشكل ( 32 ) .



الشكل ( 32 ) : المعقد  $[Ni(RR'C=NNHCS_2CH_2C_6H_5)_2Cl_2]$

## المقدمة Introduction

وقد توصل بانديا (Pandeya)<sup>(9)</sup> ومساعدوه إلى طرق تحضير سلسلة من معقدات النيكل (II)  $[Ni(RR'dtc)_2]$  (حيث  $C_2H_5, CH_3 = R = R'$ ) فضلاً عن دراسة خواصها الطيفية. وقد وجد من خلال الأشعة السينية أن المعقد  $[Ni(bziprdtc)(PPh_3)_2]ClO_4 \cdot 0.5H_2O$  يمتلك شكل مربع مستوي مشوه. كما تم تحضير المعقدات ذوات الصيغة  $[Ni(S_2CNHR)_2]$  (حيث  $R =$  ميثيل، إيثيل، بروبيل، بيوتيل، سايكلوهكسيل) وكانت تتصف هذه المعقدات بكونها دايامغناطيسية إذ يترتب المعقد بشكل مربع مستوي حول النيكل (II)<sup>(99)</sup>.

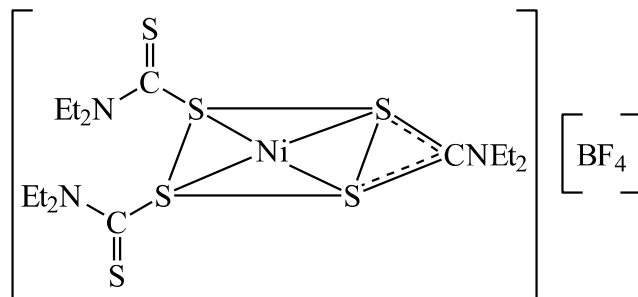
و في عام (1993) درس الباحث ارافاميدان (Aravamudan)<sup>(100)</sup> ومساعدوه تفاعل قواعد لويس (البيريدين، أثيلين ثنائي أمين) في الميثانول مع عدد من معقدات ثنائي ثايوكارباميت للنيكل، ذات الصيغ الآتية:



حيث:  $Et =$  إيثايل،  $ea_2dtc = -2$  هيدروكسي إيثايل ثنائي ثايوكارباميت

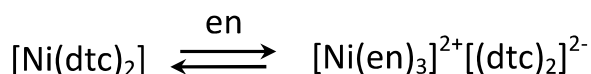
$Headtc =$  هيكساميثايل أمين ثنائي ثايوكارباميت

كما تم تحضير معقد النيكل (IV) ذي الصيغة  $[Ni(S_2CNEt_2)_3][BF_4]$ <sup>(101)</sup>. ومن خلال دراسة التركيب البلوري لهذا المعقد تبين أن الأيون المركزي  $Ni(IV)$  يكون بشكل مربع مستوي وتسلك هنا ليكاندات ثنائي الأثيل ثنائي ثايوكارباميت بشكل أحادية وثنائية السن وكما موضح بالشكل (33).



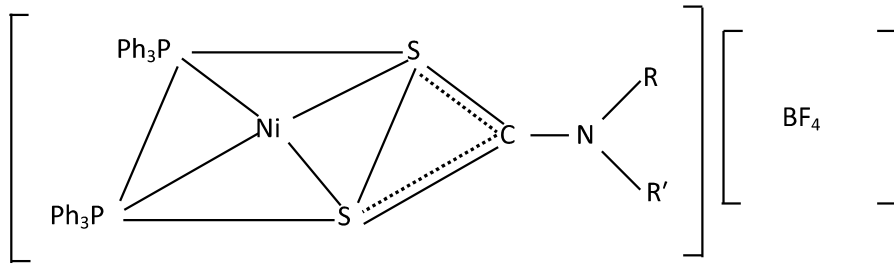
الشكل (33): المعقد  $[Ni(S_2CNEt_2)_3][BF_4]$

حيث لم يحصل على ناتج مع البيريدين بينما حصل على محلول وردي عند استخدام أثيلين ثنائي أمين مع كل من المعقدين  $[Ni(ea_2dtc)_2]$  و  $[Ni(Headtc)_2]$  وافترض أن هناك حالة توازن كما في المعادلة:

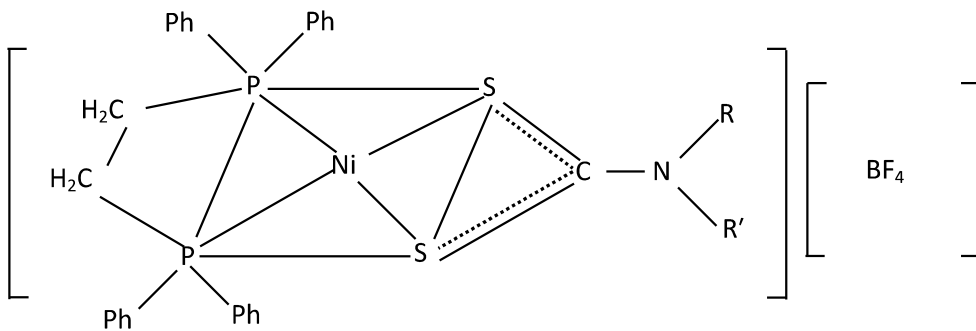


## المقدمة Introduction

كما حضرت المعقدات ذوات الصيغ  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNRR}')(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  <sup>(102)</sup> و  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNRR}')(\text{ph}_2\text{pCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)][\text{BF}_4]$  (H = R' , Me = R أو H = R=R') إذ أن هذه المعقدات لها خاصية الدايمغناطيسية وذوات ترتيب مربع مستوي كما في الشكل ( 34 a ) والشكل ( 34 b ) .

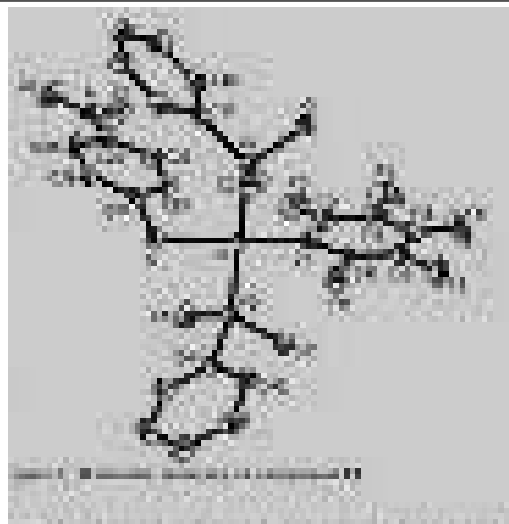


الشكل ( 34 a ) : المعقد  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNRR}')(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$



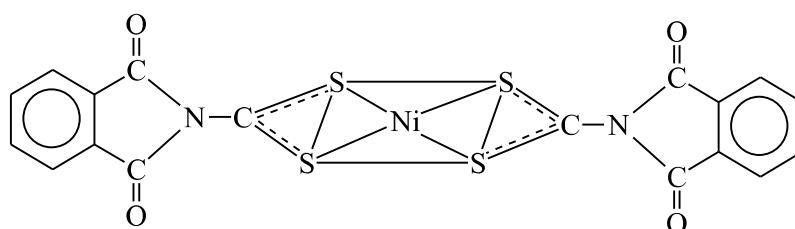
الشكل ( 34 b ) : المعقد  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNRR}')(\text{dppe})][\text{BF}_4]$

وقد قام الباحث سانجيز (Sanchez) ومساعدوه <sup>(103)</sup> من تحضير معقدات الإضافة لأيون النيكل (II) ذوات الصيغة  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{L}]$  إذ إن (L = Et, R, PPh<sub>2</sub>Me, PPhMe<sub>2</sub>=L, Pr<sup>i</sup>), وتمت دراسة التركيب البلوري للمعقدات المحضرة بواسطة حيود الأشعة السينية للبلورة المنفردة (X-ray)، وتبين أن المعقد أحادي النوى، وأن البنية الهندسية حول أيون النيكل هي مربع مستو مشوه. وكما موضح في الشكل ( 35 )

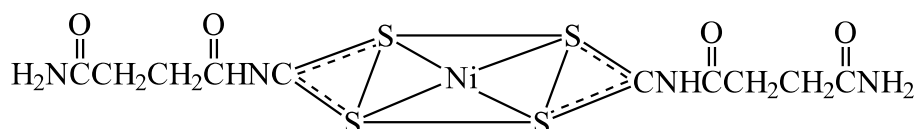


الشكل (35) التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{L}]$

وحضرت معقدات النيكل (II) سكساناميد ثنائي ثايوكارباميت وفتالميد ثنائي ثايوكارباميت<sup>(77)</sup> إذ دلت نتائج القياسات المغناطيسية والطيفية على ترتيب المربع المستوي لكلا المعقدين ولوحظ أن الليكاند يتصل بأيون النيكل (II) عن طريق ذرتي الكبريت لمجموعة ثنائي الثايوكارباميت ( $\text{NCS}_2$ ) كما في الشكلين (36 a) و (36 b).

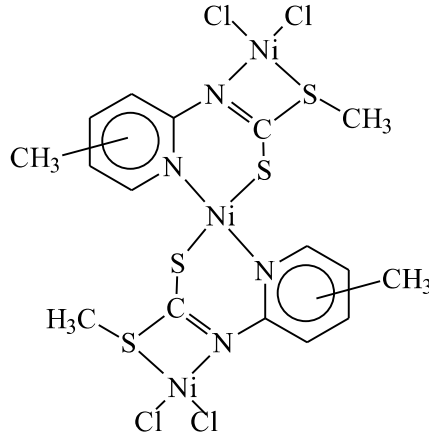


الشكل (36 a): المعقد  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNC}_8\text{H}_4\text{O}_2)_2]$



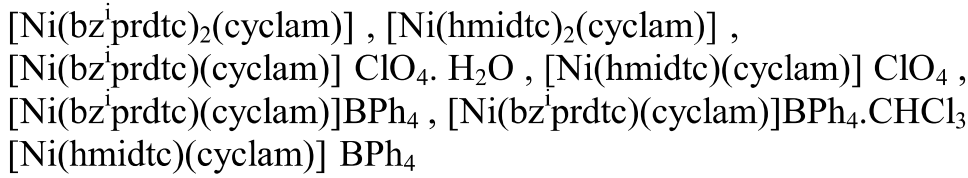
الشكل (36 b): المعقد  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]$

كما قام عزيز (Aziz)<sup>(104)</sup> بتحضير معقدات النيكل ذوات الصيغة  $[\text{M}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$  إذ إن  $\text{M} = \text{Ni}$  أو  $\text{Co}$  و  $\text{L} = 6\text{-Methyl-N-pyridyl dithiocarboxyl methyl ester}$  او  $3\text{-Methyl-N-pyridyl dithiocarboxyl methyl ester}$ . وتمت دراسة خواصها المغناطيسية والطيفية إذ دلت النتائج على أن المعقد  $[\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{NCS}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4]$  يمتلك ترتيباً مربعاً مستوياً حول أيون الفلز الوسطي وترتيباً رباعي السطوح للفلزين الطرفيين، كما في الشكل (37)



الشكل ( 37 ) : المعقد  $[\text{Ni}_3\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{NCS}_2\text{CH}_3\}_2\text{Cl}_4]$

وقد تمكن باستوريك<sup>(105)</sup> pastorok ومساعدوه من تحضير المعقدات ذوات الصيغ :



حيث:

$\text{bz}^{\text{I}}\text{prdtc} =$  بنزيل ايسوبروبيل ثنائي ثايوكارباميت

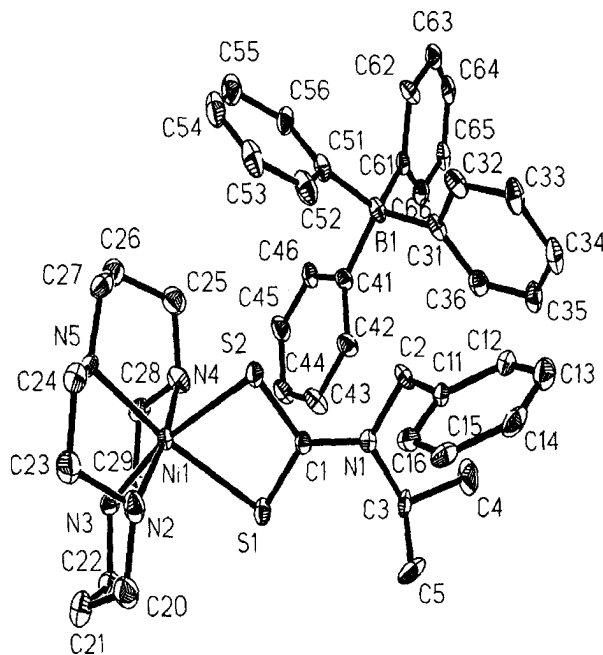
$\text{hmidtc} =$  هيكساميثايل إمين ثنائي ثايوكارباميت

$\text{ph} =$  فينيل

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4 = \text{cyclam}$

وقد تم دراسة المعقدات المحضرة بواسطة طيف (IR) و (UV-Vis) وكذلك تحليل العناصر وقياسات التوصيلية والمغناطيسية والأشعة السينية وكان الشكل الفراغي لها ثماني السطوح . كما موضح في الشكل

( 38 )



شكل ( 38 )

التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Ni}(\text{bz}^1\text{prdtc})(\text{cyclam})]\text{BPh}_4 \cdot \text{CHCl}_3$

كما حضر الفارس (AL-Faris) <sup>(106)</sup> عدداً من معقدات ثنائي ثايوكارباميت ذات الصيغ :

$$A = [\text{R}'_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{L}_n)_2] \quad , \quad B = [\text{M}'(\text{phenyl})_3][\text{M}(\text{L}_n)_2] \quad ,$$

$$C = [\text{M}'(\text{phenyl})_3](\text{HL}_n)_2 \quad , \quad D = [\text{M}(\text{HL}_n\text{R}''\text{COO})_2]$$

حيث:  $\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CHCH}_2 = \text{R}''$ ,  $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5 = \text{R}'$ ,  $\text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}) = \text{M}' = \text{M}$

$\text{HL} = \text{أيون ثنائي الثايوكارباميت } [\text{R}-\text{N}(\text{H})\text{CS}_2^-]$

$\text{L} = \text{أيون ثنائي الثايوكارباميت } [\text{R}-\text{N}=\text{CS}_2]^{2-}$ ,  $\text{R} = \text{سايكلوهكسيل}$  ، 3-4 ثنائي مثيل فينيل

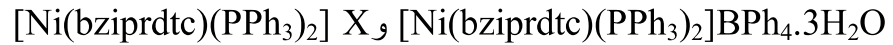
$n = 1$  أو  $2$

وقد تم دراسة وتشخيص هذه المعقدات باستخدام التوصيلية الكهربائية المولارية والحساسية المغناطيسية وأطياف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الإلكترونية، فضلاً عن الفعالية البيولوجية والتحليل الدقيق للعناصر ولقد أشارت القياسات إلى ان التناسق حول  $\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$  هو رباعي في المعقدات A و B ، أما المعقدات C و D فكان التناسق سداسي حول  $\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$  ، وقد أشارت قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية أن المعقدات من نوع D كانت غير موصلة في حين كانت البقية

موصلة بنسبة 1:1

## المقدمة Introduction

كما تمكن الباحث باستوريك (Pastorek)<sup>(107)</sup> ومساعدوه من تحضير عدد من المعقدات تم دراستها باستخدام تقنيات الطيف الإلكتروني والأشعة السينية وطيف الأشعة تحت الحمراء وتحليل العناصر والقياسات المغناطيسية والتوصيلية وهي المعقدات ذوات الصيغ :



و  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  و  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$  و  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PBut}_3)_2]\text{X}$  حيث

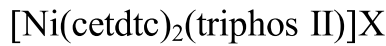
$\text{bziprdtc}$  = بنزيل ايزوبروبيل ثنائي ثايوكارباميت

$\text{BPh}_4$  = رباعي فليل بورات ،  $\text{PF}_6^-$  ،  $\text{ClO}_4^-$  = X

$\text{PBut}_3$  = ثلاثي بيوتيل فوسفين ،  $\text{BPh}_4^-$  ،  $\text{ClO}_4^-$  = X

$\text{cetdtc}$  = سايكلوهكسيل إيثايل-ثنائي ثايوكارباميت

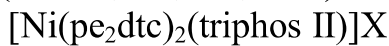
كما تم تحضير معقدات النيكل (II) ذوات الصيغ<sup>(108)</sup> :



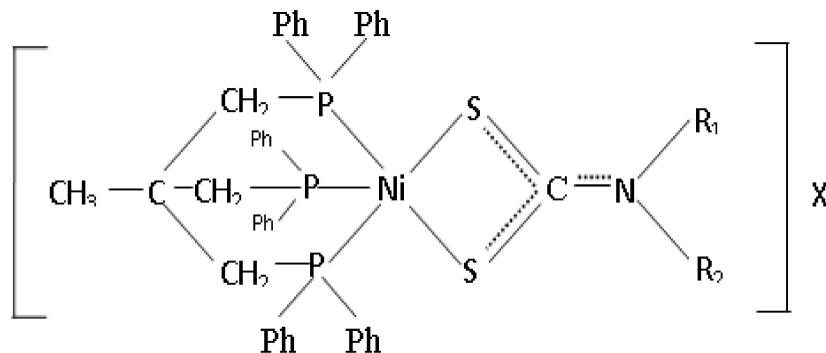
( $\text{cetdtc}$  = cyclohexyl ethyl dithiocarbamate)

( $\text{triphos II}$  =  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3$  = 1,1,1 tris(diphenyl phosphinomethyl) ethane)

( $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$ )



( $\text{pe}_2\text{dtc}$  = di(pentyl)dithiocarbamate) ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4$ )



الشكل ( 39 )

### التركيب المقترح للمعقدات ذوات الصيغة $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{triphos}(\text{II}))]\text{X}$

حيث :

( $\text{R}_1$  = cyclohexyl , pentyl ,  $\text{R}_2$  = ethyl , pentyl ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$ )

(ph = Phenyl)

حيث أظهرت جميع هذه المعقدات صفات دايامغناطيسية والالكتروليتية بنسبة 1:1 مع تناسق خماسي

للنيكل في كروموفور ( $\text{NiS}_2\text{P}_3$ ) .

## المقدمة Introduction

وقد قام سيرانو (Serrano) ومساعدوه<sup>(109)</sup> بتحضير معقدات النيكل (II) زانثيت وثنائي ثايوكاربيت مع خليط من ليكاندات مانحة ثنائي السن  $o\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\dots\text{CH}=\text{NR}$  وتمتلك المعقدات الصيغة العامة  $[\text{Ni}(\text{R}'_2\text{dtc})(o\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NR})] [\text{ClO}_4]$

إذ إن:

$t\text{-Bu}$  ،  $i\text{-pr}$  ،  $\text{Et}$  ،  $\text{Me}=\text{R}'$  و  $i\text{-pr}=\text{R}'$

أو  $t\text{-Bu}$  ،  $i\text{-pr}$  ،  $\text{Et}$  ،  $\text{Me}=\text{R}'$  و  $i\text{-Bu}=\text{R}'$

وكذلك الحصول على معقدات جديدة تمتلك الصيغة العامة

$[\text{Ni}(\text{R}'\text{xan})_2]$  وذلك باستخدام  $[\text{Ni}(\text{R}'\text{xan})(\text{O-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NR})] [\text{ClO}_4]$  إذ

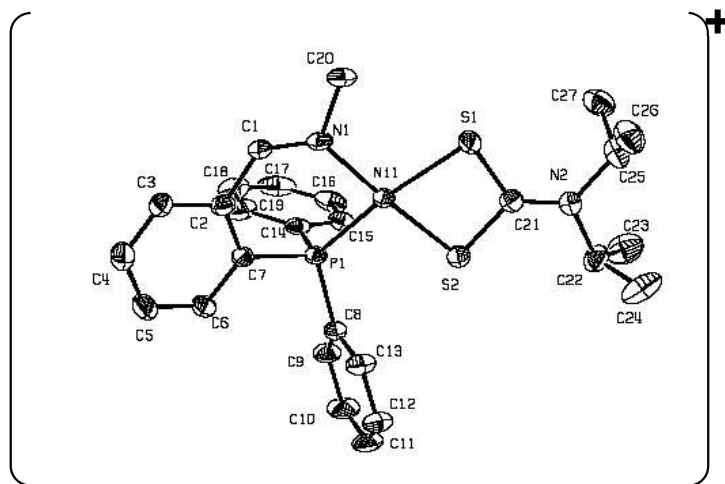
$t\text{-Bu}$  ،  $i\text{-pr}$  ،  $\text{Et}$  ،  $\text{Me}=\text{R}'$  ،  $\text{Et}=\text{R}'$

اذ تم الحصول على المعقدات في اعلاه من التفاعل المباشر بين  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  وبس (ثنائي ثايوكاربيت) أو بس (زانثيت) مع ليكاندات الايمينوفوسفين.

وقد تمت دراسة المعقدات الجديدة وتشخيصها بالتحليل الدقيق للعناصر وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $\text{HNMR}$ ، وقياسات التوصيلية وطيف الاشعة تحت الحمراء، كذلك شخصت المعقدات

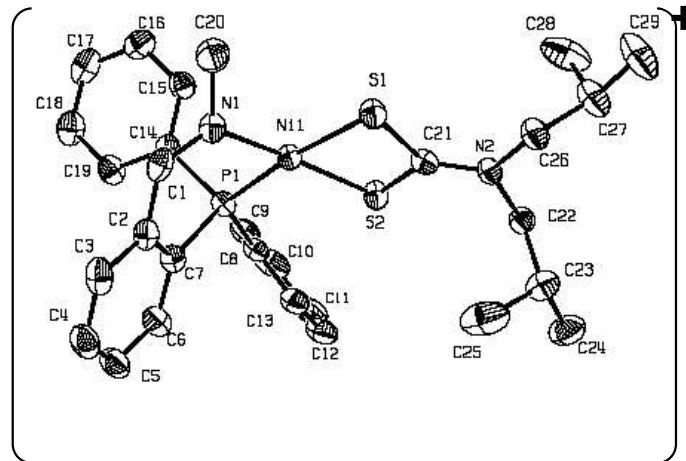
باستخدام تقنية الأشعة السينية X-Ray

وتُبيّن الاشكال ( 40- 42 ) المعقدات المحضرة والتي تعطي شكل مربع مستوي مشوه

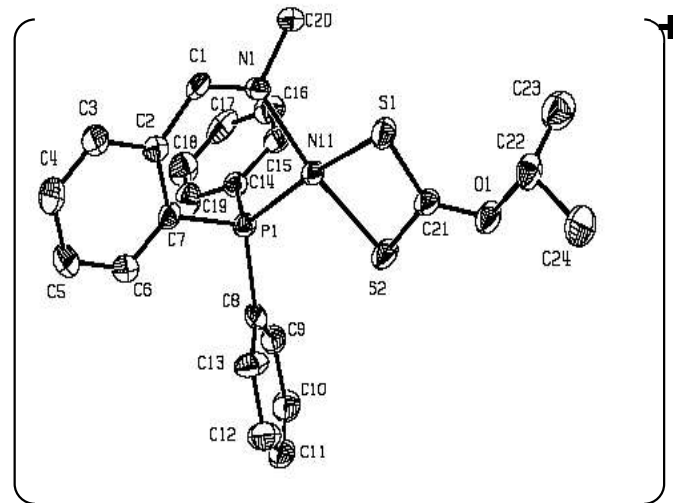


الشكل ( 40 ) : التركيب البلوري للأيون الموجب



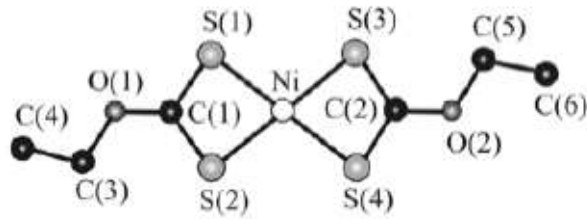
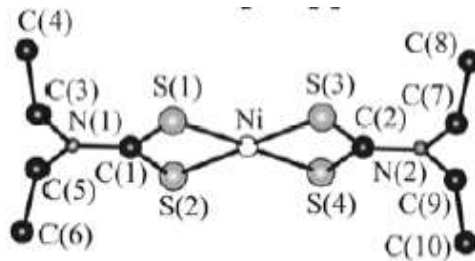
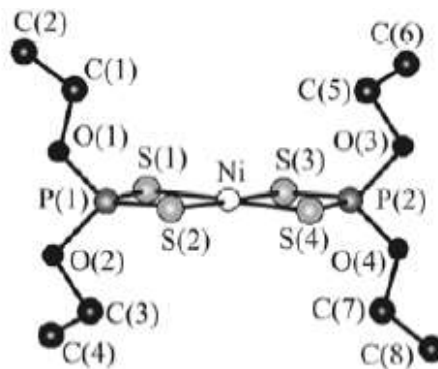
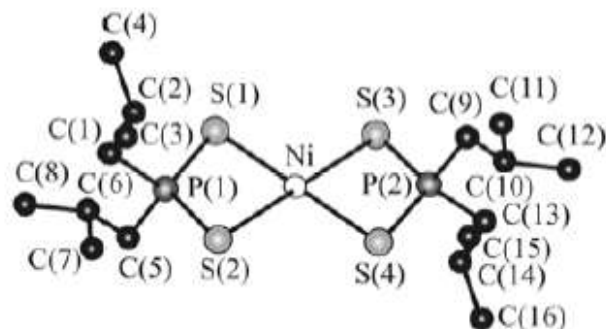


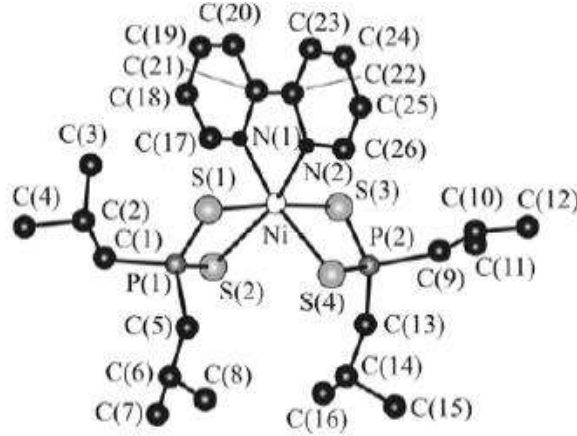
الشكل ( 41 ) : التركيب البلوري لأيون الموجب  
 $[Ni(i-Bu_2dtc)(o-Ph_2PC_6H_4CH=NMe)]^+$



الشكل ( 42 ) : التركيب البلوري لأيون الموجب  
 $[Ni(i-prxan)(o-Ph_2PC_6H_4CH=NMe)]^+$

وقد قام مازالوف (Mazalov) ومساعدوه<sup>(110)</sup> بدراسة التراكيب الإلكترونية وأطياف الأشعة السينية X-rayspectra لمعقدات النيكل (II) ثنائي ثايوكارباميت وثنائي ثايوفوسفونيت إذ إن مطيافية انبعاث وامتصاص الأشعة السينية لمركبات النيكل (II) فُسرَت باستخدام نموذج كيمياء الكم لحسابات الأطياف الإلكترونية للمعقدات. والاشكال (43a-43e) توضح التراكيب البلورية لمعقدات النيكل (II).

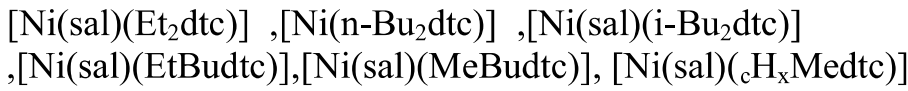
الشكل ( 43 a ): التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2]$ الشكل ( 43 b ): التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ الشكل ( 43 c ): التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Ni}\{(\text{EtO})_2\text{PS}_2\}_2]$ الشكل ( 43 d ): التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$



الشكل (e 43): التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Ni}(2,2'\text{Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$

الأشكال (a-43e): التراكيب البلورية لمعقدات Ni(II)

كما حضر انطوني (Anthony) ومساعدوه<sup>(111)</sup> ستة معقدات لليكاندات المختلطة مع أيون Ni(II) التي تحتوي على السلسلديهايد والكابل ثنائي ثايو كارباميت وهذه المعقدات هي:



وقد تم دراسة وتشخيص المعقدات بتحليل العناصر، بالأشعة تحت الحمراء، الأطياف الالكترونية، التوصيلية المولارية، درجة الانصهار، النسبة المئوية للفلز، وتبين بأن الليكاند يسلك سلوك ثنائي السن في جميع المعقدات، كذلك تم اقتراح الشكل الهندسي المربع المستوي لجميع المعقدات المحضرة وأن

الصيغة المقترحة لهذه المعقدات هي  $[\text{Ni}(\text{sal})(\text{Rdtc})]$

حيث إن  $\text{sal} =$  سلسلديهايد

$(\text{Et}_2\text{NH}) =$  ثنائي أثيل أمين

$(\text{n-Bu}_2\text{NH}) =$  إن-ثنائي بيوتايل أمين

$(i\text{-Bu}_2\text{NH}) =$  آيزو-ثنائي بيوتايل أمين

$(\text{cH}_x\text{NH}) =$  سايكلوهكسين أمين

$(\text{MeBuNH}) =$  ميثايل بيوتايل أمين

$(\text{EtBuNH}) =$  إيثايل بيوتايل أمين

$\text{dtc} =$  ثنائي ثايو كارباميت

## 4.2.1: معقدات النحاس (Cu)

النحاس هو العنصر التاسع من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وترتيبه الإلكتروني<sup>(67)</sup> ( $3d^{10}4s^1$ ) ويعطي كيميائاً واسعة لحالة التأكسد (I).

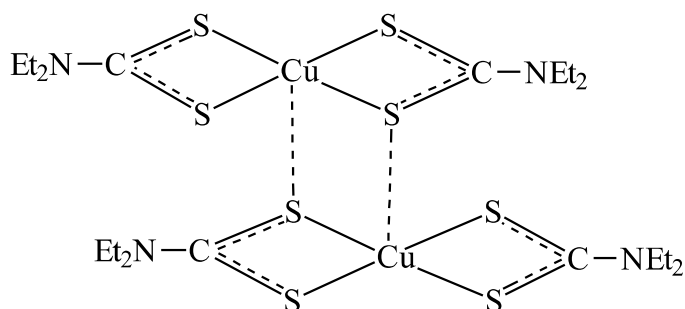
يوجد النحاس في الطبيعة بكميات قليلة بشكل فلز حر<sup>(48)</sup>، ولكن مركباته معظمها بشكل كبريتيدات منتشرة، كذلك أرسينيدات، وكلوريدات، وكاربونات والخام الأكثر شيوعاً هو جالكوبيرايت ( $Cu_2S$ ) (Chalcopyrite) كما يوجد خام الجالكوسايت ( $Cu_2S$ ).

يمتلك النحاس حالات التأكسد (III,II,I)<sup>(47)</sup> وتعد حالة التأكسد (II) من أكثر حالاته أهمية إذ يلاحظ أكسدة معظم مركبات النحاس (I) بسرعة إلى النحاس (II)، ولكن الأكسدة إلى النحاس (III) تكون صعبة في بعض الأحيان.

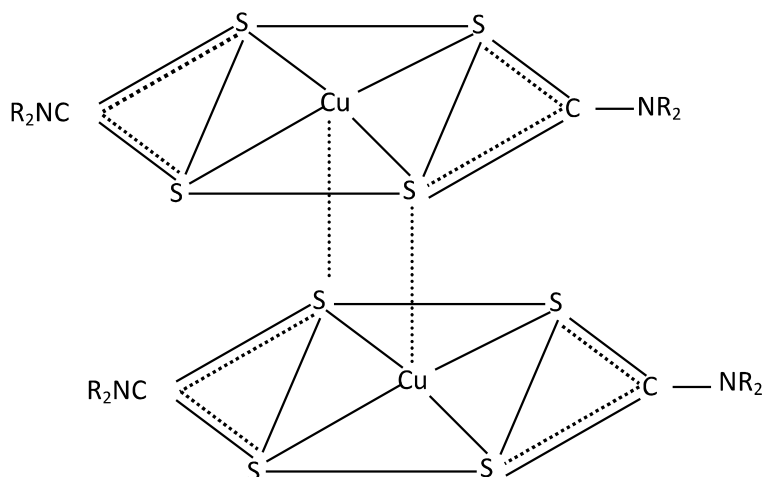
إن الترتيب الإلكتروني للنحاس (II) هو ( $3d^9$ )، ولهذا فإن قيمة العزم المغناطيسي برم فقط لأيون النحاس (II) ستكون (1.73 B.M) ، ولكن نتيجة وجود الاقتران برم – أوربيتال (Spin-Orbit Coupling) سوف ترتفع هذه القيمة<sup>(113),(114)</sup>، ويحدث هذا الارتفاع عادة في معقدات النحاس (II) الحاوية على أوامر أيونية أو أوامر تساهمية ضعيفة بين أيون النحاس (II) والليكاند وتكون قيمة العزم المغناطيسي في درجة حرارة الغرفة بحدود (2.2-1.98 B.M) ، أما معقدات النحاس (II) الحاوية على أوامر تساهمية قوية فإن قيمة العزم المغناطيسي لها بحدود (1.82-1.78 B.M)<sup>(114)</sup>

إن تناسق ثماني السطوح المنتظم لمعقدات النحاس (II) قليل نسبياً وذلك لوجود الإلكترون التاسع في أوربيتال (eg) الذي يؤدي إلى تشوهه بسبب تأثير جان-تيلر (Jahn – Teller Effect) إذ يتضمن هذا التشوه عادةً استطالة الأصرتين الموجودتين في المحور العمودي، وقصر الأوامر الأربعة الباقية الموجودة في المستوي الأفقي وينتهي هذا التشوه إلى شكل المربع المستوي الذي يحدث عادةً في حالة الليكاندات العضوية الكبيرة الحجم، إذ يكون النحاس (II) رباعي التناسق كذلك فإن معقدات النحاس (II) رباعية التناسق يمكن أن تكون رباعية السطوح وهي تعاني أيضاً من تشوه في العديد من الحالات المدروسة<sup>(50)</sup>.

كما تم دراسة التركيب البلوري من قبل الباحث بنجيدول (Pignedoli) ومساعدته<sup>(115)</sup> باستخدام تقنية الأشعة السينية للمعقد  $[Cu(S_2CNET_2)_2]$  وظهرت هذه القياسات وجود تجمع ثنائي الجزيئة (دايمر) مع وجود ترتيب هرم مربع القاعدة حول ذرة الفلز المركزية وكما موضح في الشكل (44).

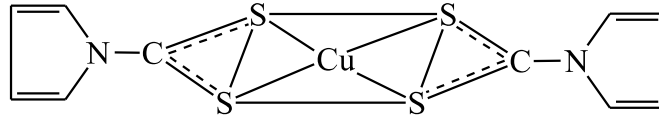
الشكل ( 44 ) : المعقد  $[Cu(S_2CNEt_2)_2]$ 

كما تم تحضير معقدات النحاس (II) ذوات الصيغ  $[Cu(Et_2DTC)_2]$  و  $[Cu(n-pr_2-DTC)_2]$  ثنائية الجزيئة (dimeric) يكون فيها النحاس (II) خماسي التناسق وبشكل هرم مربع القاعدة<sup>(116,117)</sup> كما في الشكل ( 45 ).

الشكل ( 45 ) : المعقد  $[Cu(R_2DTC)_2]$ 

[R = Et or n-pr]

كما استطاع العالم نيومان (Newman) وجماعته<sup>(118)</sup> من تحضير معقد احادي النواة للنحاس (II) بالصيغة  $[Cu(Pyrrrol\ dtc)_2]$  وتبين من خلال استخدام تقنية (X-ray) (دراسة التركيب البلوري) والقياسات المغناطيسية ان المعقد يكون رباعي التناسق وبترتيب المربع المستوي المشوه وكما موضح في الشكل ( 46 ).



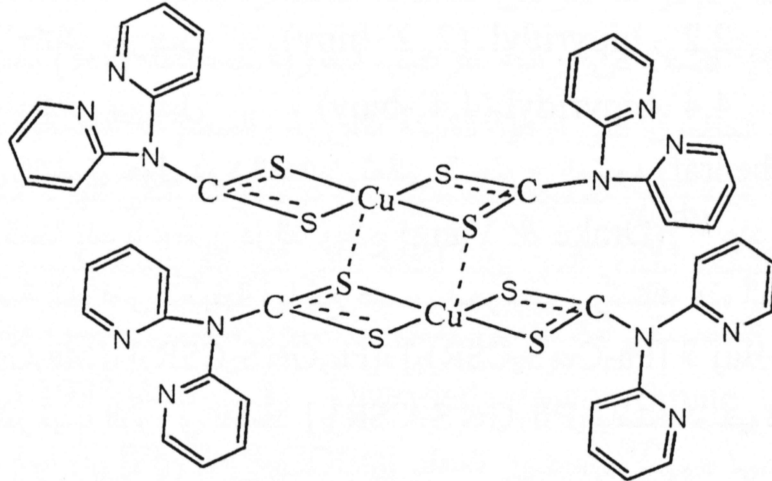
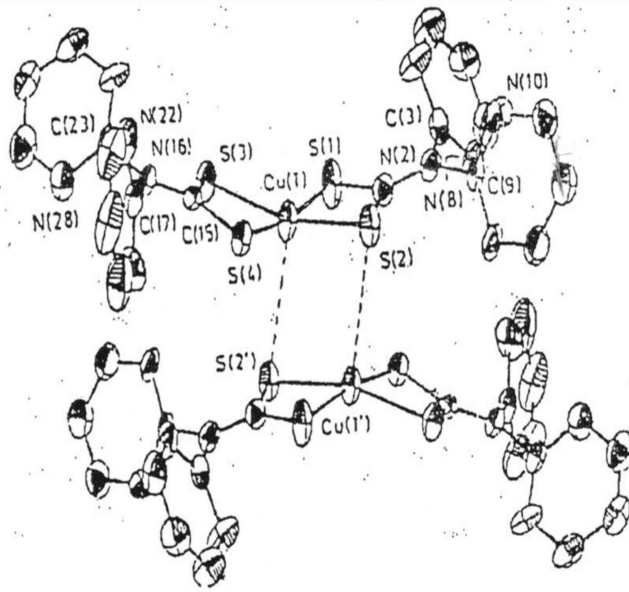
الشكل ( 46 ) : المعقد  $[Cu(Pyrrol dte)_2]$

تمكن الباحث بانديجا (pandega) ومساعدته <sup>(119)</sup> من تحضير معقدات النحاس (II) من نوع  $[Cu(morph-dtc)_2]$  و  $[Cu(dicyhx-dtc)_2]$  وعزلها في حين لم يتمكنوا من عزل معقدات النحاس (III) مع أيونات الكلوريد أو البروميدي أو النترات ، ويعود السبب في ذلك إلى كون المعقد الموجب  $[Cu(dtc)_2]^+$  يحتاج إلى أيون سالب كبير لفصله كأيون  $ClO_4^-$  ، كذلك تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية حيث وجد أن هذه المعقدات تمتلك سلوكاً أحادياً - أحادياً (Uni-univalent nature) ومن خلال القياسات وجد بان هذه المعقدات ذات شكل مربع مستوي وتتصف بالدايامغناطيسية

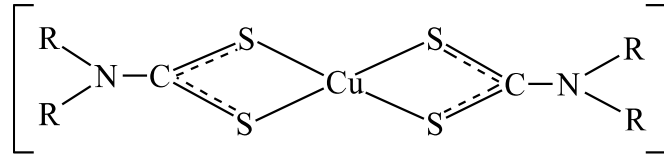
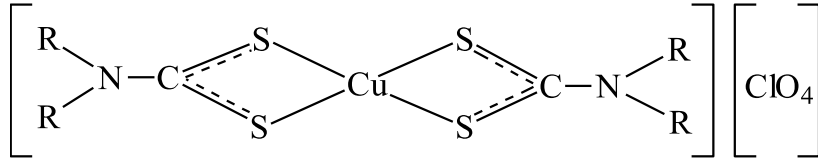
كما تم تحضير المعقد  $[Cu(2,2' dipydtc)_2]$  <sup>(120)</sup> للنحاس الثنائي حيث إن ذرة النحاس تشغل ترتيب مربع مستوي لذرات الكبريت المانحة.

كما حضر لينفريدي (Lanfredi) <sup>(120)</sup> ومساعدوه المعقد ذا الصيغة  $[Cu(ddtc)_2]$  إذ  $[ddtc = (2,2'-dipyridyl)dithio carbamate]$  وذلك من تفاعل  $CS_2$  مع المعقد bis(2,2'-dipyridyl)amino copper (II)

ولوحظ تناسق النحاس في المعقد المحضر بشكل المربع المستوي عن طريق أربع ذرات كبريت مع ليكاندين مخلبيين من ثنائي ثايوكارباميت وحصول تداخل بين الفلز المركزي وذرة الكبريت من جزيئة المعقد المناظر إذ يبلغ طول الأصرة  $(Cu \text{ --- } S)(3.230 \text{ \AA})$  ويتكون نتيجة لهذا التداخل دايمرات ذات أواصر جسرية ويكون التناسق في هذه الدايمرات بشكل هرم مربع القاعدة مطول (Elongated Square Pyramid) ويظهر ذلك في الشكل ( 47 ) وتم دراسة التركيب البلوري للمعقد بتقنية الأشعة السينية (X-ray) كما موضح بالشكل ( 48 )

الشكل ( 47 ) : تركيب المعقد  $[Cu(ddtc)_2]$ الشكل ( 48 ) : التركيب البلوري للمعقد  $[Cu \text{ bis}(2,2'\text{-dipyridyl)dtc}]$ 

استطاع الباحث (Victoriano) ومساعدوه<sup>(122)</sup> من تحضير معقدات النحاس (II) والنحاس (III) لثنائي ثايوكاراميت ، اذ تمكن من فصل معقدات  $[Cu(S_2CNR_2)_2]$  و  $[Cu(S_2CNR_2)_2][ClO_4]$  عن بعضها وتشخيصها بالطرائق المغناطيسية والطيفية، حيث أظهرت ترتيب المربع المستوي كما هو موضح بالشكل . ( 49 a, 49b)

الشكل (49 a): المعقد  $[Cu(S_2CNR_2)_2]$ الشكل (49 b): المعقد  $[Cu(S_2CNR_2)_2][ClO_4]$ 

كما قام خرشوف (Kharisov) ومساعدوه<sup>(123)</sup> بمقارنة طرائق تحضير معقدات ثنائي مثيل ثنائي ثايوكارباميت النحاس بالتدوير بالأكسدة المضافة أو كهروكيميائيا لفلز النحاس في مذيبات غير مائية مختلفة.

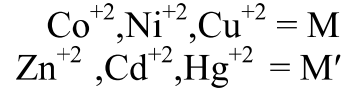
لقد درس تأثير الأمواج فوق الصوتية على النواتج المحضرة ، النتائج أظهرت تأثير المذيب على التركيب وعلى زيادة سرعة إذابة الفلز متزامنا مع معالجة الأمواج فوق الصوتية Ultrasound. و أن نوعية الفلز ونوعية العامل المؤكسد تؤثر على حركية عمليات الأكسدة.

كما قام محمد (Mohammed)<sup>(124)</sup> بتحضير عدد من المعقدات ذوات الصيغ  $[MM'(RR'dtc)_4]$  و  $[M\{Ag(RR'dtc)_2\}_2]$  و  $[Co(RR'dtc)_3Cu_nCl_n]$  و  $[M(L)_3]^{+2}[M'(RR'dtc)_4]^{-2}$  باستخدام ثنائي ثايوكارباميت RR'dtc حيث

$RR'dtc =$  ثنائي سايكلو هكسيل ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم (NaDCHdtc) وبنزيل ثنائي

ثايوكارباميت الصوديوم (NaB<sub>z</sub>dtc) وبنزيل مثيل ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم

(NaB<sub>z</sub>Medtc) وثنائي بنزيل ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم (NaDB<sub>z</sub>dtc) حيث:



$$1 = n \text{ أو } 2 \text{ أو } 3$$

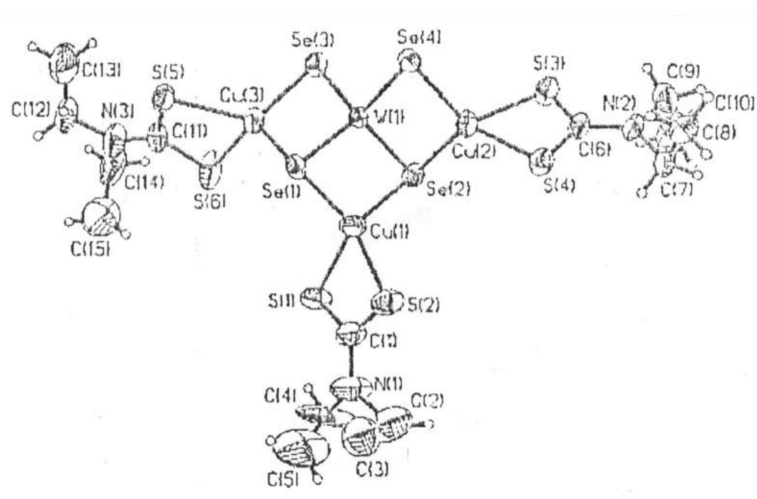
$$10, 1 = L - \text{فينانثرولين}$$

وتمت دراسة المعقدات المحضرة بواسطة الطرائق الفيزيائية.

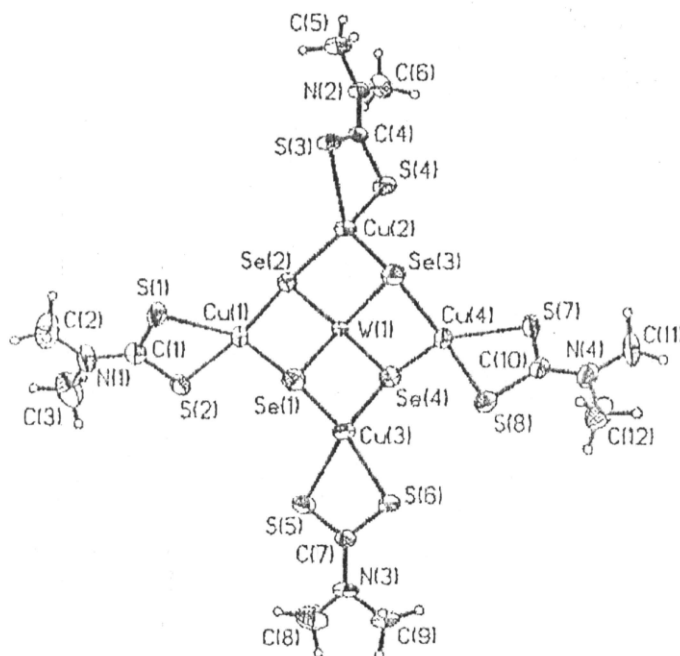
كما حضر الباحث زانج (Zang) ومساعدوه<sup>(125)</sup> المعقدات ذوات الصيغ  $[NEt_4]_2 [(WSe_4) (Me_2NCS_2Cu)_4]$  و  $[NEt_4]_2 [(WSe_4) (Et_2NCS_2Cu)_3]$  وذلك من تفاعل  $[NEt_4] [WSe_4]$  مع CuCl و  $R_2NCS_2Na$  إذ إن (R = Et أو Me)، ومن خلال القياسات

## المقدمة Introduction

المغناطيسية والطيفية ودراسة التركيب البلوري لهذه المعقدات وجد أن المجاميع الثلاثة من  $[Et_2NCS_2Cu]$  في المعقد الأول والمجاميع الأربعة من  $[Me_2NCS_2Cu]$  في المعقد الثاني ترتبط بجوانب ترتيب رباعي السطوح المشكل من  $[WSe_4]$  وكذلك في المعقد الثاني يكون ترتيب الجزء  $[WSe_4]$  بشكل مربع مستوي وكما في الشكلين (50 a) و (50 b).



الشكل (50 a): التركيب البلوري للمعقد  $[(WSe_4)(Et_2NCS_2Cu)_3]^{2-}$

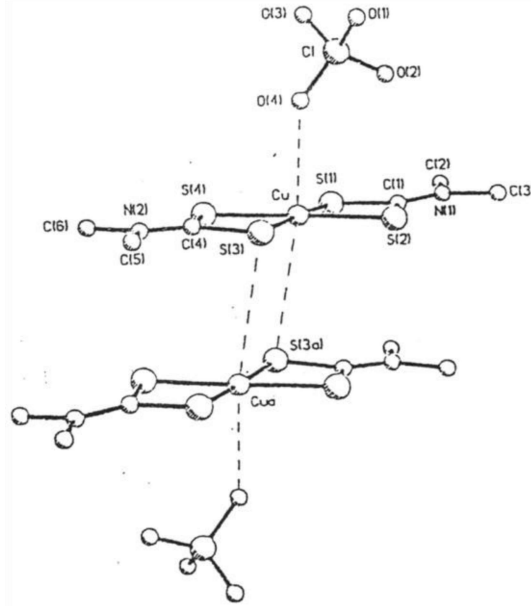


الشكل (50 b): التركيب البلوري للمعقد  $[(WSe_4)(Me_2NCS_2Cu)_4]^{2-}$

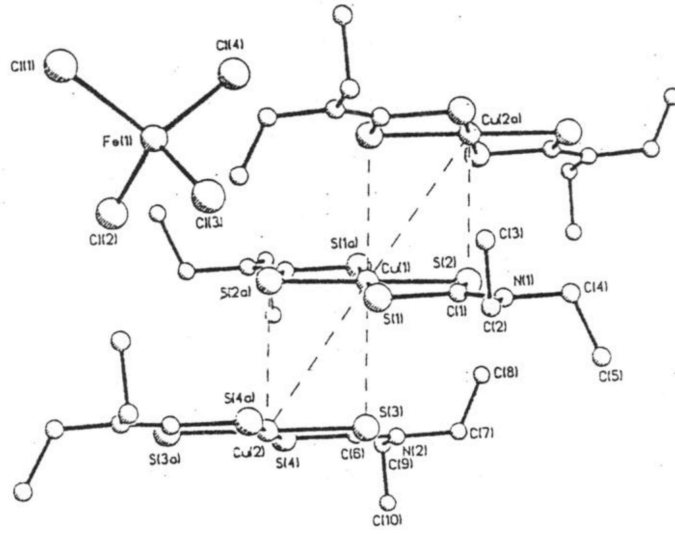
## المقدمة Introduction

كما حضرت معقدات النحاس (III) مع ليكاندات ثنائي الثايوكارباميت ذوات الصيغ  $[Cu(S_2CNET_2)_2]$   $[FeCl_4]$  و  $[Cu(S_2CNMe_2)_2]$   $[ClO_4]$  من قبل الباحث هوكارث (Hogarth) ومساعدوه<sup>(126)</sup> وتمت دراسة التركيب البلوري لهذه المعقدات بواسطة تقنية الأشعة السينية (X-ray) إذ أثبتت هذه الدراسة ان الليكاندات تترتب بشكل ثنائي السطوح حول أيون النحاس (III) في كلا المعقدين ولكن بصيغ مختلفة. ففي المعقد الأول يكون ثنائي الجزئية (dimeric) وذلك بوجود تأصر ضعيف بين أيون النحاس (III) وذرة الكبريت من الجزئية الثانية ويكمل التناسق السداسي باتصال أيون الفلز بأصرة ضعيفة مع أيون البيركلورات السالبة كما في الشكل (a 51).

أما المعقد الثاني فيكون بترتيب متعدد الجزئية (polymer) وذلك بتداخل أيونات النحاس (III) مع ذرات الكبريت لجزئيات أخرى ولا يوجد تداخل فعلي بين أيون الفلز مع الأيونات الخارجية السالبة في هذه الحالة، كما موضح في الشكل (b 51).



الشكل (a 51): التركيب البلوري للمعقد  $[Cu(S_2CNMe_2)_2][ClO_4]$



الشكل (51 b): التركيب البلوري للمعقد  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2][\text{FeCl}_4]$

كما و أجريت دراسة من قبل الباحث (Mederosn) ومساعدوه<sup>(127)</sup> حول التداخل بين معقدات بس (ثنائي ثايوكاربميت) في المحلول المائي ودراسة تطبيقاتها الحيوية نظرياً ، اذ تم تحضير ثلاثة معقدات جديدة من بس (ثنائي ثايوكاربميت) نحاس (II) والتي شخّصت بواسطة التحليل الدقيق للعناصر ، الاطياف الالكترونية، وطيف ال IR والتي اعتمدت في هذه الدراسة . وهذه المعقدات هي:

Bis (4 –Piperidinedithiocarbamato) copper (II),  $[\text{Cu}(\text{Pdtc})_2]_2$

Bis(Piperidinedithiocarbamato) copper(II),  $[\text{Cu}(\text{PPdtc})_2]_2$

Bis(2 –Piperidinecarboxydithiocarbamato) copper(II),  $[\text{Cu}(\text{PPidtc})_2]_2$

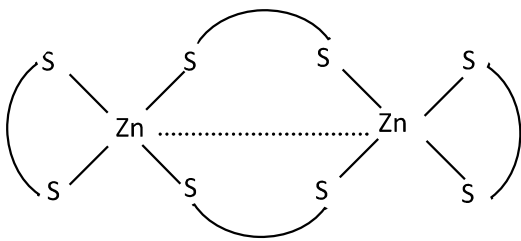
### 5.2.1 : معقدات الخارصين (Zn)

يأتي الخارصين بعد النحاس في الجدول الدوري، إذ يمتلك في غلافه الخارجي الكترونيين بالاوربيتال s فضلاً عن امتلاء الأوربيتال 3d كلياً بالإلكترونات  $3d^{10} 4s^2$ .<sup>(51)</sup>

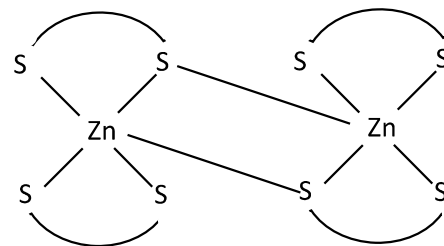
إن حالة التأكسد الشائعة للخارصين هي (II) أما الخارصين (I) فلا يمكن الحصول عليه بالظروف الاعتيادية<sup>(128)</sup> عدا بعض المركبات  $(\text{ZnX})$  (X = I, Br, Cl, F) . تم الحصول على معقدات ثنائية النوى المتجانسة والمحتوية على ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت ذات الحلقات كبيرة الحجم<sup>(76)</sup> بحيث تتجمع وتتكثل مع أيونات الفلزات المختلفة مثل  $\text{Zn(II)}$  ،  $\text{Cu(II)}$  ،  $\text{Ni(II)}$  لتكون معقدات ذات حجوم كبيرة

## المقدمة Introduction

ولقد تمت دراسة تركيب معقد الخارصين (II) مع ثنائي الكيل ثنائي ثايوكارباميت  $(R_2NCS_2)^-$  إذ وجد ان المعقد ثنائي الجزيئية رباعي السطوح مشوه يتكون عندما  $=R$  مجموعة مثيل ، ولوحظ أن المسافة بين ذرتي الخارصين  $Zn - Zn$  سوف تكون طويلة نسبيا بما يمنع التآصر بينهما كما في الشكل (b 52) ، أما في حالة  $=R$  مجموعة اثيل فان أنواعا مختلفة من البلمرة (Polymerization) سوف تحدث مكونة خارصين (II) خماسي التناسق ذا شكل فراغي ثنائي الهرم المثلثي <sup>(128)</sup> كما في الشكل (a 52) .



الشكل (b 52)

المعقد  $[Zn(II)(Me_2NCS_2)]$ 

الشكل (a 52)

المعقد  $[Zn(II)(Et_2NCS_2)]$ 

كما حضر برين (Brien) ومساعدوه <sup>(129)</sup> المعقد ذي الصيغة  $[M\{S_2CN(Me)CH_2CH_2CH_2N(Me)_2\}_2]$  اذ ان (M= Zn ، Cd) وعند الضغط المنخفض ترسب ZnS و CdS من المعقد.

لقد تمكن الباحثان مانوهار وفنكات (Manohar and Venkataehalam) <sup>(130)</sup> من تحضير معقدين

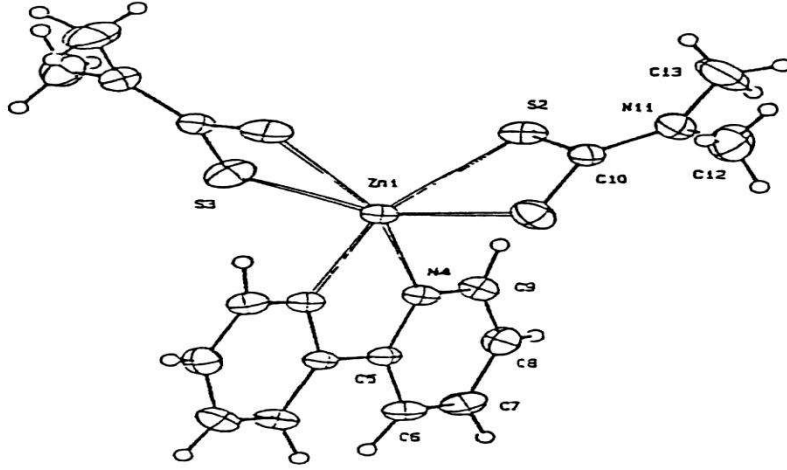
للخارصين (II)، ذوي الصيغة  $[Zn(bipy)\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$ ،

$[Zn(Phen)\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$  وثنائي بيريديل بس (ثنائي مثيل ثنائي ثايوكارباميت) خارصين (II)

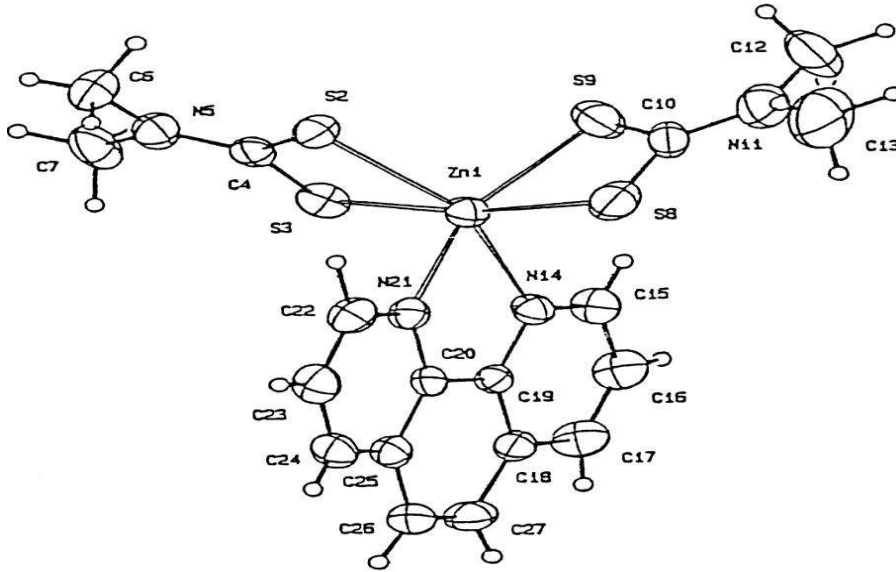
و  $[Zn(Phen)\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$  ، (10،1) bis phenanthroline dimethyl

(dithiocarbamate) خارصين (II)، ومن دراسة التركيب البلوري بواسطة الأشعة السينية (X-ray) للبلورة المنفردة للمعقدين تأكد أنهما يمتلكان تناسق ثماني السطوح، وأن أطوال أواصر Zn-S أطول من تلك في المعقدات الحاوية فقط على ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت. أن أهم التغيرات الشكلية كنتاج لتكوين مركبات الاضافة تلاحظ في أطوال الأصرة Zn-S وزوايا الاصر S-Zn-S ، وزيادة واضحة جداً في أطوال أواصر Zn-S. ونقصان في زوايا S-Zn-S، مقارنة مع المعقدات الحاوية على ليكاندات ثنائي

ثايوكارباميت فقط. هذه التغيرات تعد دليلاً قوياً على شدة الإعاقة في عملية الإضافة أكثر من التأثير الإلكتروني. كما في الشكلين ( 53 a ) و ( 53 b ).



(a)



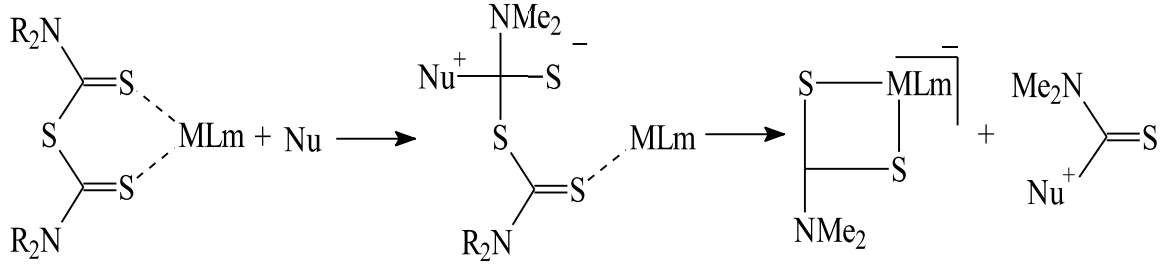
(b)

الشكل ( 53 ) : a. التركيب البلوري للمعقد  $[Zn(bipy)\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$

b. التركيب البلوري للمعقد  $[Zn(Phen)\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$

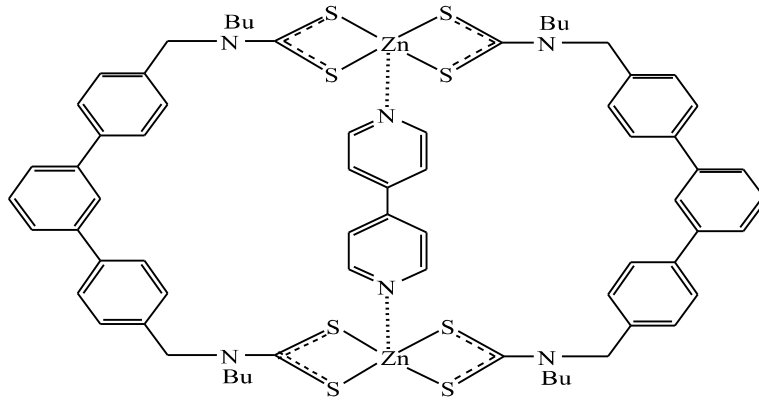
## المقدمة Introduction

كما تم تحضير بعض من معقدات الخارصين (II) عن طريق مفاعلة  $[I_2Zn(Me_4tds)]$  مع واحد واثنان وثلاثة مول لثلاثي فنيل الفوسفين لتكوين معقدات من النوع:  $[Ph_3P(S)NMe_2]^+[I_3ZnPPPh_3]^-$  و  $[I_2Zn(Me_4tms)]$  و  $[Ph_3P(S)NMe_2]^+[I_2Zn(Me_2dtc)]^-$  وذلك بكسر الاصرة C-S باستخدام عامل مناسب نيوكليوفيلي يهاجم ذرة الكربون للثايوكاربامويل<sup>(131)</sup> كما هو موضح في المخطط ( 2 ).



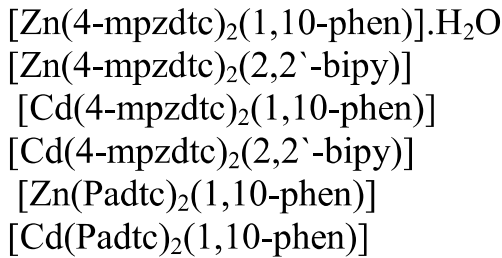
## مخطط ( 2 )

في عام (2000) تمكن الرمضانى (AL - Ramadhany)<sup>(132)</sup> من تحضير عدد من المعقدات ذات الصيغ:  $[Zn(R_2dtc)_2.MCl_2]_2$  ثنائية النوى و  $[Zn(R_2dtc)_2(MCl_2)_2]$  ثلاثية النوى و  $[Zn(R_2dtc)_2.MCl_2]_2$  رباعية النوى حيث  $[Cu(II), Ni(II), Co(II) = M]$ . كذلك تم تحضير معقدات الخارصين (II) المحتوية على حلقات كبيرة كما في المعقد  $[Zn(II)bis(4,4' - bipyridyl) dithiocarbamate]$  وذلك من خلال تناسق جزيئة الـ (bipyridyl) تناسقا ضمنيا داخل المعقد بحيث تتصل جزيئة (4,4' - bipyridyl) بشكل جسري مع ذرتي الخارصين في المعقد . وتمت دراسة هذا المعقد بواسطة قياسات  $^1H$  NMR و  $^{13}C$  NMR والتحليل الدقيق للعناصر<sup>(76)</sup> كما في الشكل ( 54 ).



الشكل ( 54 ) : المعقد bis(4,4'-bipyridyl)dithiocarbamate zinc(II)

تمكن اروي (Arora) <sup>(133)</sup> ومساعدته من تحضير بعض معقدات ثنائي اثيل ثنائي ثايوكاراميت ذوات الصيغة  $[M\{(C_2H_5)_2NCS_2\}_2]$  حيث  $M = Cd(II)$  ،  $Mn(II)$  ،  $Zn(II)$  وذلك من مفاعلة كلوريد الفلز مع ثنائي اثيل ثنائي ثايوكاراميت الصوديوم. كما تم دراسة تأثير معقدات الفلز على نمو النباتات، اذ ان معقدات الخارصين والمنغنيز ستزيد من عدد العقد ومستوى مادة الكلوروفيل. كما تمكن رامالينكام (Ramalingam) وجماعته <sup>(134)</sup> من تحضير وتشخيص عدد من مركبات الإضافة الحاوية على ثنائي ثايوكاراميت

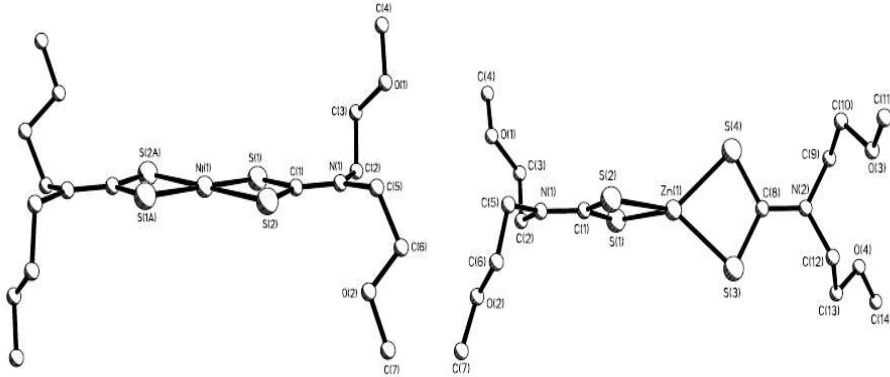


إذ ان

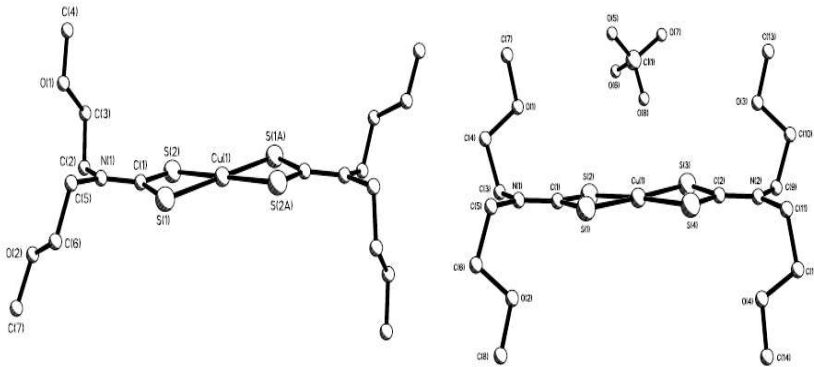
4-mpzdtc = 4-methylpiperazinecarbodithiatoanion  
 Padtc = N,N'-(iminodiethylene) bisphthalimidedithiocarbamatoanion  
 1,10-phen = 1,10-phenanthroline  
 2,2'-bipy = 2,2'-bipyridine

## المقدمة Introduction

حضر العالم هوكارث (Hogarth)<sup>(135)</sup> وجماعته عدداً من معقدات البس-2-ميثوكسي أنيل ثنائي ثايوكاربيت ذات الصيغة  $[M\{S_2CN(CH_2CH_2OMe)_2\}_2]$  إذ أن  $M = Zn, Cu, Ni$  عندما  $M = Cu$  وشخصت هذه المعقدات بتقنية الأشعة السينية (X-Ray) كما في الشكلين ( 55 ) ، ( 56 ) .



الشكل ( 55 ) : التركيب البلوري للمعقدين  $[Ni\{S_2CN(CH_2CH_2OMe)_2\}_2]$  و  $[Zn\{S_2CN(CH_2CH_2OMe)_2\}_2]$



الشكل ( 56 ) : التركيب البلوري للمعقدين  $[Cu\{S_2CN(CH_2CH_2OMe)_2\}_2]$  و  $[Cu\{S_2CN(CH_2CH_2OMe)_2\}_2][ClO_4]$ .

## الهدف من البحث:.

هو تحضير ليكاندات ثنائي ثايو كارباميت من مفاعلة الامينات (الاولية او الثانوية) مع ثنائي كبريتيد الكاربون ( $CS_2$ ) بوجود قاعدة قوية (هيدروكسيد الصوديوم) وتشخيص هذه الليكاندات ومن ثم مفاعلها مع عدد من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى لتكوين المعقدات ومعرفة كيفية ارتباط هذه الليكاندات مع الفلزات وطبيعة التناسق وهل التناسق ثنائي السن أم أحادي السن و ذلك من خلال دراسة المعقدات المحضرة ومحاولة استخدامها في العديد من التطبيقات الشائعة لهذا النوع من المعقدات والليكاندات اذ من الممكن استخدامها في القضاء على الفطريات (Antifungicid) والبكتريا (Antibacterial) وكمضادات للاعشاب والادغال (Potentherbicides) والحشرات (Intsecticides). كذلك من الممكن استخدام بعض معقدات العناصر الانتقالية لمركبات الثنائي ثايوكاريميت في تركيز خامات الكبريتيدات بعمليات تعويم الرغوة .

وبالامكان ان تستخدم كمواد مزيتة (Lubricant) وكمضادات لتحسين نوعية زيوت التشحيم وجعلها تمتلك خواص مانعة للتآكل (Anticorrosion) ومانعة للأكسدة (Antioxidant) والسوفان (Antiwear) فضلا عن ذلك من الممكن ان تدخل معقدات العناصر الانتقالية لمركبات الثنائي ثايوكاريميت في عملية فلكنة المطاط (Vulcantization of rubber) وقد وجد بأن المعقدات تستخدم في تسريع عملية الفلكنة (Vulcantization of accelerator) فضلا على الاستخدامات الاخرى في المجالات المختلفة

# الفصل الثاني

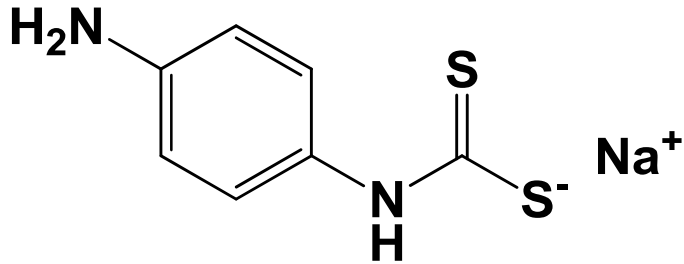
## الجزء العملي

*Experimental Part*

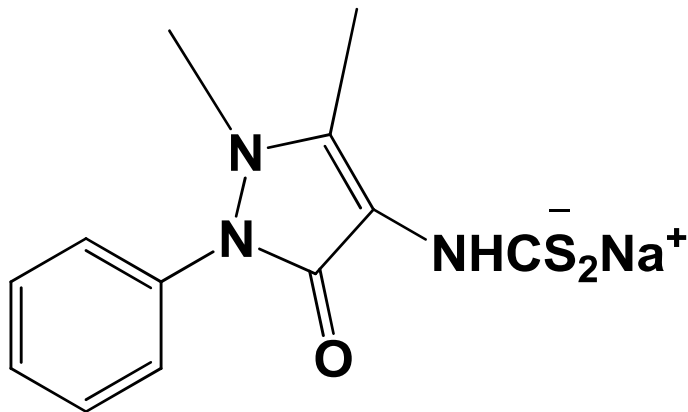
**الجزء العملي**

حضر ليكندين من ثنائي الثايو كارباميت وهما 4-أمينو بنزين ثنائي ثايو كارباميت الصوديوم.

(Sodium 4-amino benzene dithiocarbamate) و 4-أنتي بايرين ثنائي ثايو كارباميت الصوديوم . (Sodium 4-anti pyrene dithiocarbamate) .



**sodium 4-aminobenzene dithiocarbamate**  
(4-ABdtc)



**sodium 4-antipyrene dithiocarbamate**  
(4-APdtc)

## الفصل الثاني الجزء العملي Experimental part

وقد تم تحضير معقدات ثنائي ثايوكاربميت بمفاعلة هذين الليكاندين مع أملاح الفلزات المختلفة لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى (M) والخاصين لتكوين المعقدات ذوات الصيغة  $[M(Rdtc)_2]$  إذ إن  $M = [Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II)]$  كما وتم تحضير المعقدات الناتجة من إضافة عدد من قواعد لويس ذات الصيغة  $[M(Rdtc)_2.nL]$  مثل البريدين (Pyridine)، أيزوكوينولين-iso- (quinoline)، كما بيكولين ( $\gamma$ -Picoline)، 5,3-ليوتيدين (3,5-Lutidine)، أثيلين ثنائي أمين (Ethylene diamine)، 10,1-فينانثرولين (1,10-phenanthroline)، 2, 2<sup>-</sup> باي بيرديل (2,2<sup>-</sup>-bipyridyl) .

إذ أن :

$L =$  قواعد لويس المضافة

$n = 2$  عندما  $L =$  بريدن، أيزوكوينولين، 3, 5-ليوتيدين،  $\gamma$ -بيكولين.

$n = 1$  عندما  $L =$  أثيلين ثنائي أمين، 1, 10-فينانثرولين، 2, 2<sup>-</sup> باي بيرديل.

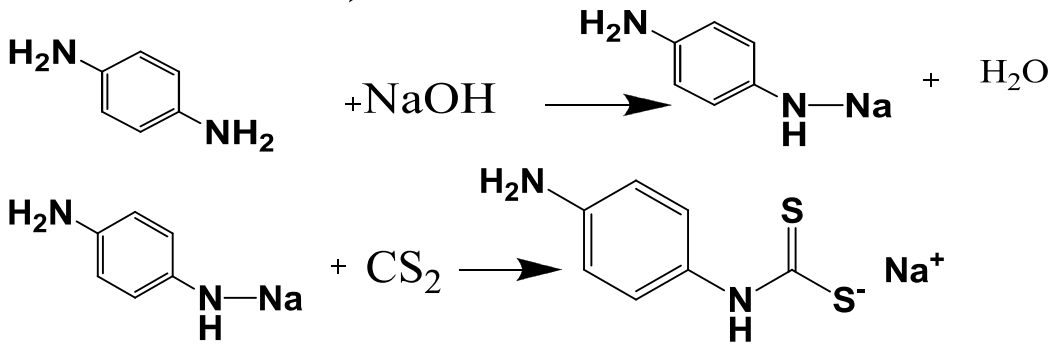
وكذلك حضرت المعقدات ذات الصيغة  $[Ni(Rdtc)_3] [R^-_4N]$

حيث:  $R^- = CH_3, C_2H_5$ ، 4-APdctc او 4-ABdctc

### 1.2: تحضير الليكاندات

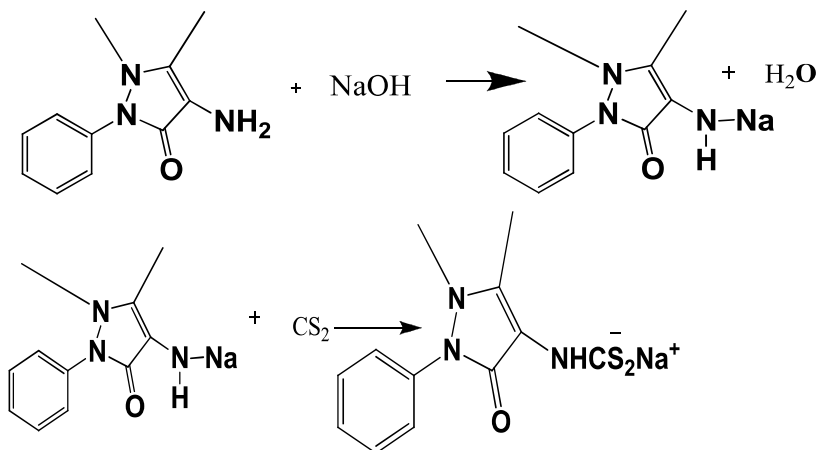
#### 1.1.2- تحضير 4-امينو بنزين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم $C_6H_7N_2CS_2Na$ (62)

يذاب (3.999غم - 0.1مول) من هيدروكسيد الصوديوم في (15) مل من الماء المقطر ثم يضاف المحلول المحضر الى (10.814غم - 0.1مول) من 4,1-بنزين ثنائي الامين المذاب باقل كمية من الماء المقطر ، يتم التصعيد لمدة نصف ساعة يوضع المزيج في حمام ثلجي مع التحريك المستمر ويتم اضافة (7.6غم - 6مل - 0.1مول) من ثنائي كبريتيد الكاربون ( $CS_2$ ) قطرة قطرة حتى تتكون عجينة صفراء اللون ، يغسل عدة مرات بالايثر ثم يرشح ويجفف بالهواء والمعادلات الاتية توضح طريقة تحضير الليكاند .



### 2.1.2- تحضير 4- أنتي بايرين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{OCS}_2\text{Na}$ (62)

بنفس الطريقة أعلاه يحضر الليكاند من إضافة (2غم - 0.05مول) من هيدروكسيد الصوديوم في (15) مل من الماء المقطر بعد ذلك يضاف المحلول المحضر الى (10.1625غم - 0.05مول) من 4-امينو أنتي بايرين المذاب باقل كمية من الماء المقطر ، يتم التصعيد لمدة نصف ساعة ، يوضع المزيج في حمام ثلجي مع التحريك المستمر ويتم إضافة (3.8غم - 3مل - 0.05مول) من ثنائي كبريتيد الكاربون ( $\text{CS}_2$ ) قطرة قطرة حتى تتكون عجينة صفراء اللون ، يغسل عدة مرات بالإيثير ثم يرشح ويجفف بالهواء والمعادلات الاتية توضح طريقة تحضير الليكاند



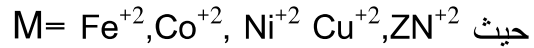
والجدول التالي يوضح الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لليكاندات المحضرة

رقم الليكاند	الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار	النسبة المئوية للنواتج (%)
1	$C_6H_7N_2CS_2Na$	أصفر شاحب	98-100	75
2	$C_{11}H_{12}N_3OCS_2Na$	أبيض	238-240	72

جدول (2) يوضح الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لليكاندات المحضرة

## 2.2- تحضير المعقدات

### 1.2.2- تحضير المعقدات من نوع [ M(4-ABdtC)<sub>2</sub> ] و [ M(4-APdtC)<sub>2</sub> ]



تحضر هذه المعقدات باذابة (0.002) مول من الليكاندين (4-ABdtc, 4-APdtc) (0.602) غم و (0.412) غم على التوالي في (15) مل من الايثانول مع التحريك ثم يضاف (0.27) غم - (0.001 مول) من  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  أو (0.29 غم - 0.001 مول) من  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  أو (0.29 غم - 0.001 مول) من  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  أو (0.24 غم - 0.001 مول) من  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  أو (0.28 غم - 0.001 مول) من  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  ، المذاب في (15) مل من 80% أسيتون - ماء مع التحريك المستمر حيث يتكون راسب ملون كما موضح في الجدول (4)، يغسل الراسب بالأسيتون ثم يجفف بالهواء .

### 2.2.2- تحضير المعقدات من نوع [ M(4-ABdtC)<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub> ] و [ M(4-APdtC)<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub> ]

حيث  $Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2} = M$

(3,5-lut) , ( 2, 2 bipy ) , ( iso equ ) , ( en ) , ( 1,10 -Phe ) , ( √-Pic ) , ( Py ) =L

( iso equ ) , ( 3,5-lut ) , ( √-Pic ) , ( Py ) = L عند 2 =n

( 2, 2bipy ) , ( 1,10-Phe ) , ( en ) = L عند 1 = n

تحضر هذه المعقدات بإضافة القاعدة النايتروجينية على المحلول المعلق المحضر في الفقرة 1.2.2

حيث يضاف ( 0.158غم -0.16مل -0.002مول ) من ( Py ) أو ( 0.2143غم -0.2مل -

0.002مول ) من ( 3,5-lut ) أو ( 0.2583غم -0.25مل -0.002مول ) من ( iso equ ) أو

0.1862غم -0.18مل -0.002مول ) من ( √-Pic ) أو ( 0.06غم -0.06مل -

0.001مول ) من ( en ) أو ( 0.1561غم -0.001مول ) من ( 2, 2 bipy ) أو ( 0.1982غم -

0.001مول ) من ( 1,10 - Phen ) الى المزيج مع التحريك المستمر حيث نحصل على راسب

ملون كما موضح في الجدول (4)، يرشح الراسب المتكون ويغسل ويجفف بالهواء .

### 3.2.2- تحضير المعقدات من نوع [ R<sub>4</sub>N ] [ Ni(4-APdtC)<sub>3</sub> ] و [ R<sub>4</sub>N ] [ Ni(4A-BdtC)<sub>3</sub> ]

[ حيث  $C_2H_5, CH_3 = R$

يذاب (0.003مول ) من ( 4ABdtc ) أو ( 4APdtc ) ( 0.618 ) غم أو ( 0.903 ) غم على التوالي ،

في (15) مل ايثانول ويضاف اليه ( 0.10غم - 0.001مول ) من رباعي ميثيل كلوريد الامونيوم ،

( 0.16غم -0.001مول ) من رباعي اثيل كلوريد الامونيوم المذابان في ( 10 ) مل ماء مقطر ، مع

الرج المستمر ثم يضاف ( 0.29غم -0.001مول ) من  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  فيتكون راسب ملون كما

موضح في الجدول (4) يرشح الراسب ثم يجفف بالهواء.

والجدول التالي يوضح الصيغ الوضعية للمركبات المحضرة.

## جدول (3) الصيغ الوضعية للمركبات المحضرة

رقم المركبات	الصيغة الجزيئية	رقم المركبات	الصيغة الجزيئية
L <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> Na	L <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OCS <sub>2</sub> Na
1	[Fe(4-ABdtc) <sub>2</sub> ]	43	[Fe(4-APdtc) <sub>2</sub> ]
2	[Fe(4-ABdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	44	[Fe(4-APdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]
3	[Fe(4-ABdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]	45	[Fe(4-APdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]
4	[Fe(4-ABdtc) <sub>2</sub> (γ-pico) <sub>2</sub> ]	46	[Fe(4-APdtc) <sub>2</sub> (γ-pico) <sub>2</sub> ]
5	[Fe(4-ABdtc) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]	47	[Fe(4-APdtc) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]
6	[Fe(4-ABdtc) <sub>2</sub> (en)]	48	[Fe(4-APdtc) <sub>2</sub> (en)]
7	[Fe(4-ABdtc) <sub>2</sub> (1,10-phen)]	49	[Fe(4-APdtc) <sub>2</sub> (1,10-phen)]
8	[Fe(4-ABdtc) <sub>2</sub> (2,2bipy)]	50	[Fe(4-APdtc) <sub>2</sub> (2,2bipy)]
9	[Co(4-ABdtc) <sub>2</sub> ]	51	[Co(4-APdtc) <sub>2</sub> ]
10	[Co(4-ABdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	52	[Co(4-APdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]
11	[Co(4-ABdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]	53	[Co(4-APdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]
12	[Co(4-ABdtc) <sub>2</sub> (γ-pico) <sub>2</sub> ]	54	[Co(4-APdtc) <sub>2</sub> (γ-pico) <sub>2</sub> ]
13	[Co(4-ABdtc) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]	55	[Co(4-APdtc) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]
14	[Co(4-ABdtc) <sub>2</sub> (en)]	56	[Co(4-APdtc) <sub>2</sub> (en)]
15	[Co(4-ABdtc) <sub>2</sub> (1,10-phen)]	57	[Co(4-APdtc) <sub>2</sub> (1,10-phen)]
16	[Co(4-ABdtc) <sub>2</sub> (2,2bipy)]	58	[Co(4-APdtc) <sub>2</sub> (2,2bipy)]
17	[Ni(4-ABdtc) <sub>2</sub> ]	59	[Ni(4-APdtc) <sub>2</sub> ]
18	[Ni(4-ABdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	60	[Ni(4-APdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]
19	[Ni(4-ABdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]	61	[Ni(4-APdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]
20	[Ni(4-ABdtc) <sub>2</sub> (γ-pico) <sub>2</sub> ]	62	[Ni(4-APdtc) <sub>2</sub> (γ-pico) <sub>2</sub> ]

## جدول ( 3 ) يتبع

رقم المركبات	الصيغة الجزيئية	رقم المركبات	الصيغة الجزيئية
21	[Ni(4-ABdtc) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]	63	[Ni(4-APdtc) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]
22	[Ni(4-ABdtc) <sub>2</sub> (en)]	64	[Ni(4-APdtc) <sub>2</sub> (en)]
23	[Ni(4-ABdtc) <sub>2</sub> (1,10-phen)]	65	[Ni(4-APdtc) <sub>2</sub> (1,10-phen)]
24	[Ni(4-ABdtc) <sub>2</sub> (2,2bipy)]	66	[Ni(4-APdtc) <sub>2</sub> (2,2bipy)]
25	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N][Ni(4-ABdtc) <sub>3</sub> ]	67	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N][Ni(4-APdtc) <sub>3</sub> ]
26	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N][Ni(4-ABdtc) <sub>3</sub> ]	68	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N][Ni(4-APdtc) <sub>3</sub> ]
27	[Cu(4-ABdtc) <sub>2</sub> ]	69	[Cu(4-APdtc) <sub>2</sub> ]
28	[Cu(4-ABdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	70	[Cu(4-APdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]
29	[Cu(4-ABdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]	71	[Cu(4-APdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]
30	[Cu(4-ABdtc) <sub>2</sub> (γ-pico) <sub>2</sub> ]	72	[Cu(4-APdtc) <sub>2</sub> (γ-pico) <sub>2</sub> ]
31	[Cu (4-ABdtc) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]	73	[Cu (4-APdtc) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]
32	[Cu(4-ABdtc) <sub>2</sub> (en)]	74	[Cu(4-APdtc) <sub>2</sub> (en)]
33	[Cu(4-ABdtc) <sub>2</sub> (1,10-phen)]	75	[Cu(4-APdtc) <sub>2</sub> (1,10-phen)]
34	[Cu(4-ABdtc) <sub>2</sub> (2,2bipy)]	76	[Cu(4-APdtc) <sub>2</sub> (2,2bipy)]
35	[Zn(4-ABdtc) <sub>2</sub> ]	77	[Zn(4-APdtc) <sub>2</sub> ]
36	[Zn(4-ABdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	78	[Zn(4-APdtc) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]
37	[Zn(4-ABdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]	79	[Zn(4-APdtc) <sub>2</sub> (isoQui) <sub>2</sub> ]

## جدول (3) يتبع

رقم المركبات	الصيغة الجزيئية	رقم المركبات	الصيغة الجزيئية
38	[Zn(4-ABdte) <sub>2</sub> ( $\gamma$ -pico) <sub>2</sub> ]	80	[Zn(4-APdte) <sub>2</sub> ( $\gamma$ -pico) <sub>2</sub> ]
39	[Zn (4-ABdte) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]	81	[Zn (4-APdte) <sub>2</sub> (3,5-Lut) <sub>2</sub> ]
40	[Zn(4-ABdte) <sub>2</sub> (en)]	82	[Zn(4-APdte) <sub>2</sub> (en)]
41	[Zn(4-ABdte) <sub>2</sub> (1,10-phen)]	83	[Zn(4-APdte) <sub>2</sub> (1,10-phen)]
42	[Zn (4-ABdte) <sub>2</sub> (2,2bipy)]	84	[Zn (4-APdte) <sub>2</sub> (2,2bipy)]

## جدول رقم (4): بعض الخواص الفيزيائية للمعدن المحضرة والنسبة المئوية للفلز ونسبة النواتج

رقم المعقد	النسبة L:M:N	اللون	درجة الانصهار °C	النسبة العملية للفلز (النسبة النظرية) للفلز	النسبة المئوية للناتج (%)
1	2:1:0	بني فاتح	280*	12.426 (13.226)	78
2	2:1:2	زيتوني	210*	8.774 (9.624)	72
3	2:1:2	بني	240*	7.606 (8.0206)	51
4	2:1:2	بني فاتح	236	8.0477 (9.0177)	53
5	2:1:2	برتقالي	294	8.223 (8.773)	63
6	2:1:1	بني محمر	298	11.336 (11.926)	54
7	2:1:1	أحمر	280	9.186 (9.276)	68
8	2:1:1	بني فاتح	234	9.654 (8.0654)	59

\* = درجة التفكك، L = نسبة الليكاند ، M = نسبة ملح الفلز ، N = نسبة القواعد النايتروجينية

جدول (4) يتبع

رقم المعقد	النسبة L:M:N	اللون	درجة الانصهار °C	النسبة العملية للفلز (النسبة النظرية) للفلز	النسبة المنوية للناتج (%)
9	2:1:0	رمادي	248*	12.864 (13.854)	58
10	2:1:2	بني	240*	9.411 (10.101)	70
11	2:1:2	رصاصي	260	8.082 (8.622)	55
12	2:1:2	بني غامق	148	9.315 (9.635)	50
13	2:1:2	رصاصي	270	8.862 (9.212)	50
14	2:1:1	بني غامق	260*	12.201 (12.501)	63
15	2:1:1	بني	266	9.538 (9.738)	60
16	2:1:1	بني	160*	9.817 (10.137)	65
17	2:1:0	أخضر فاتح	220	13.305 (13.805)	85
18	2:1:2	رصاصي غامق	260*	9.78 (9.950)	61

\* = درجة التفكك، L = نسبة الليكاند ، M = نسبة ملح الفلز ، N = نسبة القواعد النايتروجينية

جدول (4) يتبع

رقم المعقد	النسبة L:M:N	اللون	درجة الانصهار °C	النسبة العملية للفلز (النسبة النظرية) للفلز	النسبة المنوية للناتج (%)
19	2:1:2	أخضر	264*	8.337 (8.587)	51
20	2:1:2	زيتوني	250*	9.389 (9.599)	51
21	2:1:2	أخضر	244*	8.088 (9.178)	54
22	2:1:1	رصاصي	212	12.357 (12.457)	68
23	2:1:1	أخضر	240*	9.072 (9.702)	63
24	2:1:1	رصاصي	240	9.776 (10.096)	62
25	3:1:1	أخضر فاتح	252*	8.586 (8.607)	52
26	3:1:1	أخضر غامق	266*	6.37 (7.140)	51
27	2:1:0	قهوائي	268	13.94 (14.780)	71

\* = درجة التفكك، L = نسبة الليكاند ، M = نسبة ملح الفلز ، N = نسبة القواعد النايتروجينية

جدول (4) يتبع

رقم المعقد	النسبة L:M:N	اللون	درجة الانصهار °C	النسبة العملية للفلز (النسبة النظرية) للفلز	النسبة المنوية للناتج (%)
28	2:1:2	بني غامق	260*	10.058 (10.808)	68
29	2:1:2	رصاصي	290*	8.163 (9.233)	53
30	2:1:2	بني	288	9.452 (10.312)	50
31	2:1:2	بني غامق	310	8.733 (9.863)	62
32	2:1:1	بني	298	12.651 (13.351)	80
33	2:1:1	بني	242	9.492 (10.422)	70
34	2:1:1	بني غامق	200	10.041 (10.481)	51
35	2:1:0	بيجي	254	14.253 (15.143)	74
36	2:1:2	بيجي	220*	10.516 (11.086)	64
37	2:1:2	بيجي	204	8.615 (9.185)	51
38	2:1:2	بيجي	270*	9.729 (10.120)	55
39	2:1:2	بيجي	282	9.89 (10.120)	55
40	2:1:1	بيجي	96	12.844 (13.684)	58
41	2:1:1	بيجي	280*	10.461 (10.691)	60
42	2:1:1	بيجي	254	10.527 (11.177)	53
43	2:1:0	أحمر	266	8.228 (9.1280)	65

\* = درجة التفكك، L = نسبة الليكاند ، M = نسبة ملح الفلز ، N = نسبة القواعد النايتروجينية

جدول (4) يتبع

رقم المعقد	النسبة L:M:N	اللون	درجة الانصهار °C	النسبة العملية للفلز (النسبة النظرية) للفلز	النسبة المئوية للناتج (%)
44	2:1:2	بني	254	6.604 (7.254)	54
45	2:1:2	بني غامق	>300	5.958 (6.418)	51
46	2:1:2	بني	220*	6.437 (6.997)	54
47	2:1:2	بني فاتح	280	5.86 (6.760)	60
48	2:1:1	أحمر	284	7.502 (8.312)	72
49	2:1:1	بني محمر	290*	6.301 (7.051)	63
50	2:1:1	بني فاتح	310*	6.411 (7.271)	66
51	2:1:0	أخضر	268	8.993 (9.583)	52
52	2:1:2	رصاصي	258	6.826 (7.626)	70
53	2:1:2	بني	270*	6.26 (6.750)	63
54	2:1:2	رصاصي	298	6.405 (7.355)	50
55	2:1:2	بني	248	6.596 (7.106)	71
56	2:1:1	زيتوني	298	8.171 (8.731)	80
57	2:1:1	قهوائي	282	7.091 (7.411)	55
58	2:1:1	بني غامق	280	7.432 (7.642)	58
59	2:1:0	زيتوني	218*	8.797 (9.547)	62

\* = درجة التفكك، L = نسبة الليكاند ، M = نسبة ملح الفلز ، N = نسبة القواعد النايتروجينية

جدول (4) يتبع

رقم المعقد	النسبة L:M:N	اللون	درجة الانصهار °C	النسبة العملية للفلز (النسبة النظرية) للفلز	النسبة المئوية للناتج (%)
60	2:1:2	أخضر مصفر	250	6.805 (7.595)	68
61	2:1:2	أخضر	180*	6.252 (6.722)	55
62	2:1:2	زيتوني	245	6.707 (7.327)	52
63	2:1:2	أخضر فاتح	210	6.569 (7.079)	60
64	2:1:1	أخضر	230	8.359 (8.698)	62
65	2:1:1	بني غامق	254	6.513 (7.383)	55
66	2:1:1	أخضر	268	7.083 (7.613)	57
67	3:1:1	أخضر	272	5.126 (5.666)	61
68	3:1:1	أخضر	278	4.865 (5.375)	65
69	2:1:0	رصاصي	230	9.877 (10.257)	52
70	2:1:2	أخضر	270*	7.354 (8.174)	56
71	2:1:2	رصاصي	260*	6.819 (7.239)	60
72	2:1:2	بني	256	7.406 (7.886)	72
73	2:1:2	أصفر	274	7.111 (7.621)	80
74	2:1:1	بنفسجي	288	8.788 (9.418)	53
75	2:1:1	بني فاتح	296	7.396 (7.946)	68

\* = درجة التفكك، L = نسبة الليكاند ، M = نسبة ملح الفلز، N = نسبة القواعد النايتروجينية

## جدول (4) يتبع

رقم المعقد	النسبة L:M:N	اللون	درجة الانصهار °C	النسبة العملية للفلز (النسبة النظرية) للفلز	النسبة المئوية للناتج (%)
76	2:1:1	رصاصي	260	7.342 (8.192)	69
77	2:1:0	أبيض	248	9.613 (10.523)	58
78	2:1:2	أبيض	266	7.78 (8.39)	66
79	2:1:2	أبيض	254	7.113 (7.433)	67
80	2:1:2	أبيض	>300	7.746 (8.096)	70
81	2:1:2	أبيض	260*	7.074 (7.824)	68
82	2:1:1	أبيض	263	8.796 (9.596)	61
83	2:1:1	أبيض	170*	7.711 (8.161)	53
84	2:1:1	أبيض	283	7.769 (8.409)	59

\* = درجة التفكك، L = نسبة الليكاند ، M = نسبة ملح الفلز، N = نسبة القواعد النايتروجينية

## 2.2 تحليل المعقدات:

## 1.2.2- طيف الامتصاص الذري : Elemental Analysis of the complexes spectra

تتضمن طريقة الامتصاص الذري تقدير كل من الحديد(II) والكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II) والخارصين(II) للمعقدات المحضرة بطريقة طيفية وذلك باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري (Phillips) PYE UNICAM SP9- Atomic Absorption Spectrophotometer بعد هضم المعقدات بحامض النتريك المركز ( 2-3مل) ثم أكمال الحجم المطلوب بماء خالي من الأيونات (Deionized water). وقد حضرت المعقدات بتراكيز تقع ضمن حدود تراكيز النماذج القياسية المتوافقة مع المدى الخطي للمنحني المعياري للعناصر المقاسة. وقد تم القياس في جامعة الموصل كلية التربية الاساسية .

## 3.2 القياسات الفيزيائية:

## 1.3.2 قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية:

**Molar Electrical Measurements**

استخدم جهاز قياس التوصيلية من نوع Consort C832 وذلك باستخدام ثنائي مثيل فورماميد (DMF) كمذيب مناسب عند تركيز  $10^{-3} M$  ودرجة حرارة (25 م°). وقد تم القياس في جامعة الموصل كلية العلوم قسم الكيمياء في مختبر بحوث اللاعضوية.

## 2.3.2 قياسات الحساسية المغناطيسية:

**Magnetic Susceptibility Measurements**

أجريت القياسات المغناطيسية وذلك باستخدام جهاز (Bruker BM6) عند درجة حرارة (25 م°) حسب طريقة فرادي في الحالة الصلبة (Faraday Method)، إذ يوضع النموذج المراد قياسه في إناء صغير (دلو) من زجاج سليكا متدلي في كفة ميزان حساس بخيط من النايلون الرفيع، وسط قطبي مغناطيسي كهربائي، كما حُسب معامل التصحيح المغناطيسي (D) بإستعمال ثوابت باسكال والخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضرة (127).

$D$  (غم، ذرة<sup>-1</sup>) = عدد الأيونات أو ذرات العنصر  $\times$  قيمة ثابت باسكال التابعة له. وقد تم القياس في جامعة الموصل كلية العلوم قسم الكيمياء.

## 3.3.2 قياسات الأطياف الإلكترونية:

**Electronic Spectra Measurements**

استخدم جهاز Shimadzu, UV-1650PC-Spectrophotometer, UV-Vis Recording لإجراء قياسات الأطياف الإلكترونية للمعقدات المحضرة، واستخدم ثنائي مثيل فورماميد (DMF) كمذيب، وعند درجة حرارة (25 م°) وباستعمال خلايا الكوارتز ذات سمك (1cm) وضمن المدى (1100 - 200 nm) وقد تم القياس في جامعة الموصل كلية العلوم قسم الكيمياء.

**4.3.2 قياسات أطيف الأشعة تحت الحمراء:****Infrared Spectra Measurements**

قيست أطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة وذلك باستخدام جهاز Tensor 27 Co- Brucker(FT.IR) Spectrophotometer في المنطقة المحصورة ما بين (400 - 4000 سم<sup>-1</sup>) بدلالة العدد الموجي وباستعمال أقراص الـ (KBr). وقد تم القياس في جامعة الموصل كلية العلوم قسم الكيمياء وفي جامعة الموصل كلية الزراعة.

**5.3.2 قياسات التفكك والانصهار:****Melting Point and Dissociation Measurements**

تم قياس درجة التفكك والانصهار باستخدام جهاز Electrio thermal 9300 engineering LTD. وقد تم القياس في كلية العلوم قسم الكيمياء مختبر بحوث اللاعضوية.

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

### *Results and Discussion*

### النتائج والمناقشة

تم إجراء القياسات التالية لجميع المعقدات

**1.3 قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية Molar conductivity Measurements**

**2.3 القياسات المغناطيسية Megnetic Measurements**

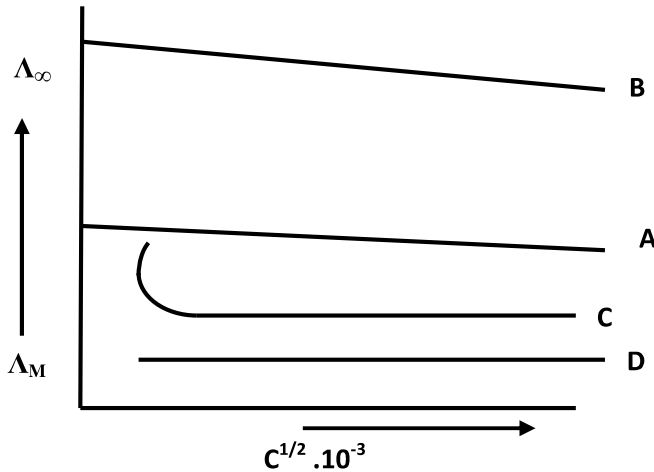
**3.3 قياسات الأطياف الإلكترونية Electronic Spectra**

**4.3 قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra**

**5.3 الامتصاص الذري Atomic Absorption**

**1.3 قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية Molar conductivity Measurements**

يعد قياس التوصيلية الكهربائية المولارية من القياسات المعتمدة والمهمة في الكيمياء التناسقية وذلك لمعرفة الصيغة الأيونية للمركب في المحلول<sup>(137)</sup> وفي الحالة الصلبة ، فكلما كان عدد الأيونات التي يحررها المعقد في المحلول أكثر كانت درجة توصيلته الكهربائية أكبر ، والمعقد الذي لايتأين له توصيلية كهربائية وإطئة يمكن إهمالها ، والشكل ( 57 ) يوضح الخواص النموذجية للإلكتروليت في المحاليل المائية إذ تمثل العلاقة بين التوصيلية الكهربائية والمولارية (سم<sup>2</sup>اوم<sup>-1</sup>مول<sup>-1</sup>) و(التركيز المولاري (Molar concentration)<sup>1/2</sup>) ويرمز له ب  $C^{1/2}$  إذ يلاحظ أربعة منحنيات عامة<sup>(136)</sup>.



الشكل ( 57 ): الخواص النموذجية للإلكتروليتات في المحاليل المائية

## الفصل الثالث النتائج والمناقشة Results and Discussion

تمثل (A): - إلكتروليت قوي 1:1 (مثال NaCl) يتبع قانون (Kohlrausch)

$$\Lambda_M = \Lambda_\infty + k_c C^{1/2}$$

إذ إن :  $k_c$  = ثابت الخلية .

$\Lambda_\infty$  = التوصيلية الكهربائية عند التخفيف النهائي .

$\Lambda_M$  = التوصيلية الكهربائية المولارية .

(B): إلكتروليت قوي 1:2 (مثال  $BaCl_2$ ) وهذا النوع من الألكتروليت يشبه خواص (A) .

ويعد هذا المنحني في الحالتين (A) ، (B) صفة مميزة لنوع الألكتروليت في أي محلول ويلاحظ

في المنحنيين (A) و (B) أن نقطة التقاطع (Intercept) للألكتروليت 1:2 تقريبا ضعف ما هي

عليه في الإلكتروليت 1:1 .

(C): إلكتروليت ضعيف يخضع إلى تفكك عكسي أو يحقق معادلة (Ostwald) التي تستند إلى نظرية

أرهينيوس (Arrhenius) للإلكتروليت الضعيف (مثال حامض الخليك  $CH_3COOH$  في الماء) .

(D): محلول غير الكتروليتي .

الماء عادة لا يحبذ استخدامه في تعيين التوصيلية الكهربائية بسبب قابلية تحلل المعقدات في الماء ،

فضلاً عن صعوبة إذابة المعقدات فيه، بينما تستخدم المذيبات العضوية مثل الإيثانول أو سيانيد الميثيل

أو ثنائي ميثيل فورماميد أو ثنائي ميثيل سلفوكسايد أو النايتروميثان في قياس التوصيلية الكهربائية

المولارية، وذلك لأنها خاملة تجاه المعقدات ولها ثابت عزل كهربائي عالي ولزوجة قليلة<sup>(137)</sup> .

يمكن استنتاج نوع الإلكتروليت من خلال التوصيلية الكهربائية المولارية عند ثابت يبلغ عادة

( $10^{-3} M$ ) وعند التخفيف النهائي يكون الإسهام (E) (Equivalent Contribution) ثابتاً تقريبا لكل

المحاليل .

يكون للملح ( $M_nX_n$ ) توصيلية كهربائية مولارية تساوي ( $2Enm$ ) (سم<sup>2</sup>اوم<sup>-1</sup>مول<sup>-1</sup>) تقريبا ، على الرغم

من أن قيمة ( $\Lambda_\infty$ ) هي الصفة المميزة لنوعية الإلكتروليت. ويستخدم التركيز

( $10^{-3}$  مولاري) عملياً ، إذ يتوقع في كل حالة مدى من القيم التي تتغير حسب تغير قيمة E (= ثابت

لكل أيون مع تغيير الأيونات التي تمتلك أحجاماً وقابلية حركة مختلفة)

والجدول (5) يبين قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ( $10^{-3} M$ ) لأنواع متعددة من الإلكتروليتات في

مذيبات مختلفة<sup>(138)</sup> .

## النتائج والمناقشة الفصل الثالث

جدول ( 5 ) : قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ( $10^{-3}M$ ) لأنواع متعددة من الإلكتروليتات في مذيبات مختلفة عند درجة حرارة (25 م°)

المذيب	غير الكتروليتي	نوع الإلكتروليت			
		1:1	2:1	3:1	4:1
الماء	0	120	240	360	480
نايتروميثان	0-20	75-95	150-180	220-260	290-330
ثنائي مثيل فورماميد	0-30	65-90	130-170	200-240	~300
سيانيد المثل	0-30	120-160	220-300	340-420	~500
الايثانول المطلق	0-20	35-45	70-90	~120	~160
ثنائي مثيل سلفوكسايد	0-20	30-40	70-80	----	----

في الدراسة الحالية قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعدقات المحضرة عند تركيز ( $10^{-3}M$ ) باستخدام المذيب (ثنائي مثيل فورماميد (DMF)) بعد السماح للمحلول بأن يكون في حالة توازن حراري عند (25 م°) ولقد تبين من نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية أن المعدقات المحضرة (1,9,17,27,35,43,51,59,69,77) أعطت قيم تراوحت بين (2.20-26.42 سم<sup>2</sup> اوم<sup>-1</sup> مول<sup>-1</sup>) وهذه المديات لقيم التوصيلية الكهربائية تقع ضمن تصنيف المعدقات ذوات السلوك المتعادل، وبذلك فأنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة فهي معدقات غير الكتروليتية (أي ذوات توصيلية كهربائية ضعيفة جدا) ، كما مبين في الجدول ( 6 ) .

أما المعدقات سداسية التناسق المحضرة ( 2-8,10-16 ,18-24 ,28-34 ,36-42 ,44-50 , 52 – 58,60-66,70-76,78-84)

وقد تراوحت قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لها ما بين (1.34-25.20 سم<sup>2</sup> اوم<sup>-1</sup> مول<sup>-1</sup>) وهذه القيم تدل على أن هذه المعدقات تسلك سلوك المركبات المتعادلة فهي غير الكتروليتية أيضاً وكما موضح في الجدول ( 6 ) .

## الفصل الثالث النتائج والنفاثة Results and Discussion

أما المعقدات المحضرة (25,26,67,68) تراوحت قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ما بين (70.20-65.51 سم<sup>2</sup> اوم<sup>-1</sup> مول<sup>-1</sup>) وهذه القيم تدل على أن هذه المعقدات تسلك سلوك مركبات إلكتروليزية وان التوصيلية لهذه المركبات تكون بنسبة 1:1 وكما موضح في الجدول ( 6 ).

جدول ( 6 ) : قيم التوصيلية الكهربائية المولارية (سم<sup>2</sup> اوم<sup>-1</sup> مول<sup>-1</sup>) عند تركيز (10<sup>-3</sup>M) للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (25 م°) وباستخدام (DMF) كمذيب

رقم المعقد	Λ (DMF) 10 <sup>-3</sup> M	رقم المعقد	Λ (DMF) 10 <sup>-3</sup> M	رقم المعقد	Λ (DMF) 10 <sup>-3</sup> M
1	21.63	27	11.51	53	21.21
2	7.44	28	8.26	54	3.98
3	4.71	29	10.60	55	10.08
4	4.62	30	16.83	56	19.31
5	10.90	31	2.54	57	20.23
6	2.33	32	2.82	58	16.25
7	8.35	33	2.00	59	2.20
8	1.71	34	3.10	60	2.88
9	26.42	35	4.16	61	4.28
10	11.58	36	6.51	62	16.81
11	10.21	37	6.17	63	12.95
12	7.46	38	3.83	64	7.60
13	4.35	39	1.34	65	4.54
14	7.68	40	5.88	66	12.80
15	16.77	41	10.16	67	65.51
16	2.80	42	7.15	68	70.20

جدول (6) يتبع

رقم المعقد	$\Delta$ (DMF) $10^{-3}M$	رقم المعقد	$\Delta$ (DMF) $10^{-3}M$	رقم المعقد	$\Delta$ (DMF) $10^{-3}M$
17	7.21	43	2.91	69	4.18
18	7.84	44	13.54	70	13.20
19	11.26	45	3.10	71	2.27
20	3.59	46	3.98	72	25.20
21	4.21	47	25.22	73	14.66
22	9.10	48	2.25	74	4.17
23	2.83	49	3.72	75	25.13
24	1.73	50	10.41	76	2.23
25	70.15	51	4.65	77	9.09
26	68.21	52	8.11	78	13.60
79	11.68	81	12.95	83	10.54
80	8.24	82	7.60	84	5.64

### Magnetic Measurements

### 2.3 القياسات المغناطيسية

تعطي القياسات المغناطيسية معلومات عن المركب من ناحية الترتيب الإلكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الإنتقالية، فتعيّن عدد الألكترونات المنفردة لأيون الفلز، تدلنا فيما إذا كانت حالة المعقد المدروس ذات برم عالٍ أو واطئ. وقد استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في تشخيص معقدات الفلزات الانتقالية ودراستها<sup>(140,139,112)</sup> وتبين أن الجانب الأكثر أهمية في هذا المجال هو الذي يتعلق بالتأثيرات الناتجة عن إشغال الأغلفة الخارجية المملوءة أو شبه المملوءة بالإلكترونات.

## الفصل الثالث الناتج والناقطة Results and Discussion

إن العزم المغناطيسي الذي تكون فيها المراكز البارامغناطيسية منفصلة بعضها عن بعض بعدد من الذرات، أي تكون غير متداخلة فيما بينها يقال أنها مخففة مغناطيسياً (Magnetically diluted) وفي حالة حدوث تداخل لعزوم الذرات المتجاورة بعضها مع البعض الآخر فإنها تؤدي إلى ما يعرف بالفيرومغناطيسية (Ferromagnetism) (تتنظم الأقطاب المغناطيسية المتجاورة باتجاه واحد)، والمضادة للفيرومغناطيسية (Antiferromagnetism) (تتنظم الأقطاب المغناطيسية باتجاهات متعكسة).

تنتج الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة للحركة الأوربيتالية والحركة البرمية ويعرف العزم المغناطيسي لأيونات فلزات السلسلة الإنتقالية الأولى بالعلاقة التالية:

$$\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \text{ B.M.}$$

إذ إن : S = عدد كم البرم الكلي .

L = عدد كم الزخم الزاوي الأوربيتالي الكلي .

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية فقط عندما لا يكون هناك مساهمة أوربيتالية (L=0). لذلك فإن العلاقة السابقة تختصر الصيغة إلى صيغة برم فقط (Spin-only formula)

$$\mu_{s.o} = \sqrt{4S(S+1)} \text{ B.M.}$$

$$S = \frac{n}{2}$$

$$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.}$$

إذ إن n = عدد الألكترونات المنفردة للذرة المركزية .

إن قيمة الحساسية المغناطيسية (Magnetic Susceptibility) للمعقدات المحضرة حسبت عند درجة حرارة (25م°) وقد حسب العزم المغناطيسي الفعال (Effective magnetic moment) من العلاقة:

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_A \cdot T} \text{ B.M.}$$

إذ إن : T = درجة الحرارة المطلقة .

$\chi_A$  = الحساسية الذرية المصححة لوجود المكونات الدايمغناطيسية<sup>(136)</sup> .

$\mu_{eff}$  = العزم المغناطيسي الفعال .

إن قيم الحساسية الغرامية ( $\chi_g$ ) (gram susceptibility)

وقيم الحساسية الذرية ( $\chi_A$ ) (atomic susceptibility)

والعزم المغناطيسي الفعال ( $\mu_{eff}$ ) (Effective magnetic moment) ومعامل التصحيح  
الدايامغناطيسي (D) (diamagnetic correction) للمعدن المحضرة معطى في الجداول (8,9,10, 7,).

إستناداً إلى هذه الخواص فقد وجد عملياً أن قيمة العزم المغناطيسي لمعقد الحديد (II) رباعي التناسق  
المحضرين (1,43) كانت (4.86 , 4.95 B.M) على التوالي وهذه القيم مشابهة لقيم العزم  
المغناطيسية لمعدن الحديد (II) ذات الشكل رباعي السطوح<sup>(141)</sup>.

بينما معدن الحديد (II) سداسية التناسق المحضرة (2-8,44-50) فقد وجد عملياً أن قيم العزم  
المغناطيسي لها تراوحت بين (4.83 - 5.13 B.M) وهذه القيم تتفق مع قيم العزم المغناطيسية لمعدن  
الحديد (II) ثمانية السطوح عالية البرم<sup>(142)</sup> الجدول (7) . أما معقد الكوبلت (II) المحضرين رباعي  
التناسق (9,51) فقد وجد عملياً أن قيمة العزم المغناطيسي كانت (3.91,4.22B.M) على التوالي  
وهي تتفق مع قيمة القيم العزم المغناطيسية لمعدن الكوبلت (II) ذات الترتيب رباعي السطوح<sup>(143-147)</sup>  
تبين من خلال القياسات العملية لمعدن الكوبلت (II) (10-16, 52-58) سداسية التناسق المحضرة  
بأن قيم العزم المغناطيسي تراوحت ما بين (3.81-4.39 B.M) الجدول (8)، وهذه القيم تتفق مع قيم  
العزم المغناطيسي لمعدن الكوبلت (II) ثمانية السطوح عالية البرم<sup>(77,148-150)</sup>.

أما بالنسبة لمعدن النيكل (II) المحضرة (17,59) رباعية التناسق كانت (2.88 , 2.97 B.M) على  
التوالي الجدول (9) وهي تتفق مع قيمة العزم المغناطيسي لمعدن النيكل (II) رباعية السطوح<sup>(151,152)</sup>.  
أظهرت معدن النيكل (II) المحضرة (18-26,60-68) سداسية التناسق خواصاً بارامغناطيسية إذ  
تراوحت قيم العزم المغناطيسي لها بين (2.79 - 2.97 B.M) الجدول (9) وهي تتفق مع قيم العزم  
المغناطيسي لمعدن النيكل (II) ثمانية السطوح عالية البرم<sup>(149,153,154-156)</sup>.

ووجد عملياً أن قيمة العزم المغناطيسي للنحاس (II) المحضرة (27,69) رباعية التناسق  
أظهرت قيم عزم مغناطيسي يتراوح ما بين (1.75 , 1.85 B.M) على التوالي وهذه القيم تتفق مع ترتيب  
رباعي السطوح لمعدن النحاس (II)<sup>(114)</sup>.

## الفصل الثالث النتائج والناقطة Results and Discussion

أظهرت معقدات النحاس (II) المحضرة (76-70, 34-28) سداسية التناسق المحضرة عزماً مغناطيسياً يتراوح ما بين (1.65 - 1.89 B.M)، أن ارتفاع هذه القيم عن قيمة العزم المغناطيسي برم فقط لأيون النحاس (II) (1.73 B.M) يمكن أن يعزى إلى وجود الاقتران برم أوربيتال (Spin orbital coupling) إذ يلاحظ هذا الارتفاع عادة في معقدات النحاس (II) الحاوية على أواصر أيونية أو أواصر تساهمية ضعيفة بين أيون النحاس (II) والليكاند<sup>(157)</sup>، وتتفق هذه القيم مع قيم معقدات النحاس (II) ثمانية السطوح<sup>(157-161)</sup> الجدول (10) .

ووجد عملياً أن قيمة العزم المغناطيسي لمعقدات الخارصين (II) المحضرة أظهرت خواصاً دايامغناطيسية

جدول ( 7 ) : نتائج القياسات المغناطيسية لمعدقات الحديد (II)

رقم المعقد	الحساسية الغرامية $\chi_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدايامغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $\chi_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff}$ (c.g.s.u)
1	23.855	220.1	10293.626	4.95
2	17.154	318.62	10272.648	4.95
3	15.164	378.34	10698.921	5.05
4	17.313	342.34	10877.915	5.09
5	14.914	366.06	9860.347	4.85
6	21.442	266.68	10308.066	4.96
7	17.816	324.76	4051.484	5.13
8	18.025	312.76	10739.709	5.06
43	15.712	301.24	9914.762	4.86
44	12.995	393.9	10398.840	4.98
45	10.737	435.48	9778.987	4.83
46	11.767	423.48	9815.058	4.84
47	11.744	447.2	10150.139	4.92
48	14.782	347.82	10279.187	4.95
49	17.816	324.76	11051.484	5.13
50	12.974	393.9	10359.009	4.97

جدول: ( 8 ) نتائج القياسات المغناطيسية لمعدّات الكوبلت (II)

رقم المعدّ	الحساسية الغرامية $\chi_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدايماغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $\chi_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الغزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff}$ (c.g.s.u)
9	17.042	220.1	7469.162	4.22
10	10.662	318.62	6538.355	3.95
11	9.049	378.34	6565.113	3.96
12	10.418	342.34	6714.442	4.00
13	9.137	366.06	6210.861	3.85
14	16.561	266.68	8073.231	4.39
15	9.776	324.76	6240.814	3.86
16	10.500	312.76	6419.089	3.91
51	9.962	301.24	6427.387	3.91
52	8.122	393.9	6671.833	3.99
53	7.039	435.48	6582.722	3.96
54	7.641	423.48	6545.840	3.95
55	7.053	447.2	6296.202	3.87
56	9.154	347.82	6526.722	3.94
57	7.136	405.9	6080.221	3.81
58	7.714	393.9	6342.815	3.89

**Results and Discussion**      **النتائج والمناقشة**      **الفصل الثالث**

جدول ( 9 ) : نتائج القياسات المغناطيسية لمعدّات النيكل (II)

رقم المعدّ	الحساسية الغرامية $\chi_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدايمغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $\chi_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff}$ (c.g.s.u)
17	7.691	220.1	3489.787	2.88
18	4.999	318.62	3267.425	2.79
19	4.427	378.34	3404.355	2.85
20	5.234	342.34	3542.646	2.91
21	4.982	366.06	3551.840	2.91
22	6.552	266.68	3353.965	2.83
23	5.396	324.76	3589.298	2.92
24	5.234	312.76	3513.066	2.89
25	4.820	388.48	3675.078	2.96
26	4.102	435.92	3463.356	2.87
59	5.533	301.24	3702.793	2.97
60	4.146	393.9	3597.843	2.93
61	3.496	435.48	3487.668	2.88
62	3.823	423.48	3485.875	2.88
63	3.829	447.2	3621.518	2.94
64	4.745	347.82	3549.661	2.91
65	3.620	405.9	3284.077	2.8
66	3.747	509.23	3612.886	2.93
67	4.820	388.48	3675.078	2.96
68	2.887	556.67	3708.713	2.97

جدول ( 10 ) : نتائج القياسات المغناطيسية لمعدقات النحاس (II)

رقم المعدد	الحساسية الغرامية $\chi_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدايامغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $\chi_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الغزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff}$ (c.g.s.u)
27	2.493	220.1	1292.158	1.75
28	1.410	318.62	1148.070	1.65
29	1.435	378.34	1366.650	1.80
30	2.014	342.34	1583.702	1.94
31	1.624	366.06	1412.640	1.83
32	1.861	266.68	1152.916	1.66
33	1.446	324.76	1206.867	1.70
34	1.669	312.76	1291.302	1.75
69	1.820	301.24	1429.187	1.85
70	1.514	393.9	1571.717	1.94
71	1.219	435.48	1505.824	1.89
72	1.334	423.48	1498.913	1.89
73	1.070	447.2	1339.706	1.79
74	1.347	347.82	1263.612	1.74
75	1.085	405.9	1273.759	1.74
76	1.281	393.9	1387.954	1.82

### Electronic Spectra 3.3 الأطياف الإلكترونية

معظم معقدات العناصر الإنتقالية تُظهر امتصاصات عند أطوال موجية معينة من الطيف المرئي ; وذلك لأن معظم هذه المعقدات ملونة<sup>(141,120)</sup>، وهذه الإمتصاصات ترافقها عدة امتصاصات أخرى في المنطقة تحت الحمراء القريبة وفوق البنفسجية المجاورة لها . ويعود سبب الاهتمام بكيمياء معقدات العناصر الإنتقالية والتركيز عليها في العقود الأخيرة إلى التطور في النظريات الناجحة في تفسير هذه الخواص التي ترتبط بمركبات الفلزات الحاوية على أوربيتالات (d) الممتلئة جزئياً، إذ يمكن تفسير ألوان المعقدات وخواصها استناداً إلى هذه النظريات . أصبح قياس الطيف المرئي في الوقت الحاضر جزءاً مهماً في تشخيص أي نوع جديد من المعقدات.

ويمكن أن تعزى الامتصاصات في الأطياف الإلكترونية إلى الأنواع الآتية:

- 1-أطياف ترتبط أساساً بالليكاند وتعرف بطيف الليكاند.
- 2-أطياف تتضمن انتقالات إلكترونية ما بين الفلز والليكاند وتسمى بأطياف نقل الشحنة.
- 3-أطياف ترتبط أساساً بالفلز الذي يتأثر بوجود الليكاند وتدعى بأطياف (d-d).
- 4-أطياف ترتبط بالأيون المرتبط بالأيون المعقد.

يظهر الطيف الإلكتروني للحديد(II) رباعي السطوح حزمة امتصاص واحدة ناتجة من الانتقال  $(^5E \rightarrow ^5T_2)$ . بينما يعطي الطيف الإلكتروني للحديد(II) ثماني السطوح عالي البرم حزمة امتصاص واحدة ناتجة من الانتقال  $(^5T_2g \rightarrow ^5Eg)$ . أما الطيف الإلكتروني لمعقد الحديد(II) (1، 43) ذوات الشكل رباعي السطوح، فقد أعطت حزم امتصاص عند (10309 , 11363 سم<sup>-1</sup>) على التوالي وهذه الامتصاصات تعود إلى الانتقال  $(^5E_2 \rightarrow ^5T_2)$  المبينة في الجدول ( 11 ) وتتفق مع مانشر من بحوث بهذا الخصوص<sup>(149)</sup> .

جدول ( 11 ): الطيف الإلكتروني لمعقدات الحديد(II) رباعية التناسق (رباعي السطوح) باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^5E \rightarrow {}^5T_2$	حزم انتقال الشحنة
1	10309	30864
43	11363	31055

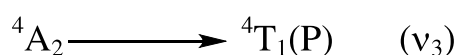
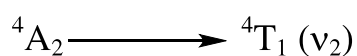
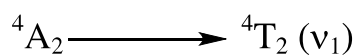
أعطى الطيف الإلكتروني لمعقدات الحديد(II) المحضرة ( 2-8,44-47 ) ثمانية السطوح المحضرة حزمة امتصاص واحدة عند ( 12820 - 10060 سم<sup>-1</sup> ) وهي تعود إلى الانتقال ( ${}^5T_2g \rightarrow {}^5Eg$ ) وهي تتفق مع أطياف الحديد(II) ثمانية السطوح عالية البرم<sup>(91)</sup>، الجدول ( 12 ) .

النتائج والمناقشة      الفصل الثالث

جدول ( 12 ) : الطيف الإلكتروني (سم<sup>-1</sup>) لمعقدات الحديد(II) سداسية التناسق (ثمانى السطوح) باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$	حزم انتقال الشحنة
2	11095	37037
3	10869	31404
4	10940	30120
5	11467	32467
6	12820	37313
7	11494	32467
8	11490	3774
44	10060	31446
45	10482	35714
46	10121	34482
47	10060	32679
48	10395	32051
49	10224	37037
50	10416	32474

تظهر معقدات الكوبلت(II) رباعية السطوح ثلاث حزم امتصاص في المنطقة المرئية من الطيف وتظهر هذه الانتقالات في المديات (3000 - 4000 سم<sup>-1</sup>)، (4600-7780 سم<sup>-1</sup>)، (13000-17000 سم<sup>-1</sup>) على التوالي والتي تعود إلى الانتقالات الآتية:



## الفصل الثالث الناتج والناقطة Results and Discussion

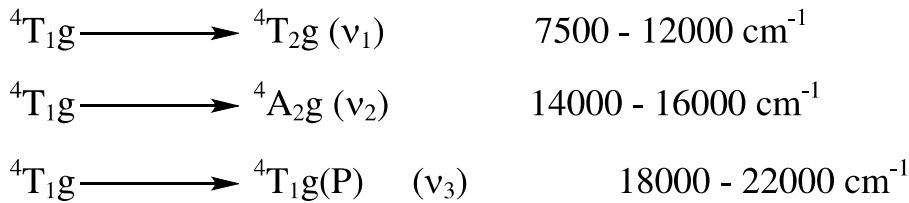
فمثلا في الموقع ما بين (13000-17000 سم<sup>-1</sup>) تظهر عدة حزم تعود جميعها إلى انتقال واحد وهو  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P) (v_3)$ .

أعطى قياس الطيف الإلكتروني لمعقد الكوبلت (II) رباعية التناسق (51,9) المحضرة حزم امتصاص عند (10101,16666 سم<sup>-1</sup>) على التوالي وهي تمثل (v<sub>3</sub>) في معقدات رباعية السطوح وتتفق هذه القيم مع قيم معقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق عالية البرم<sup>(52)</sup> الجدول (13) ، أما الانتقالات (v<sub>1</sub>)، (v<sub>2</sub>) لا تظهر لكونها تمتص عند مديات تقع خارج مدى الجهاز المستخدم .

**جدول ( 13 ) : الطيف الإلكتروني (سم<sup>-1</sup>) لمعقدات الكوبلت(II) رباعية التناسق (رباعي السطوح) باستخدام مذيب (DMF)**

رقم المعقد	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	حزم انتقال الشحنة
<b>9</b>	16666	35308
<b>51</b>	10101	3164

يظهر الطيف الإلكتروني للكوبلت(II) سداسي التناسق ثماني السطوح عالي البرم والذي له الترتيب الإلكتروني (t<sub>2g</sub><sup>5</sup> e<sub>g</sub><sup>2</sup>) ثلاث انتقالات مسموحة برماً وضمن المديات الموضحة كالاتي:



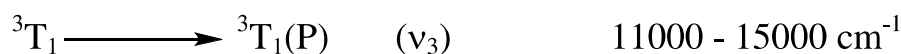
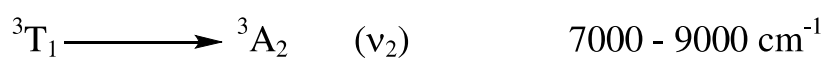
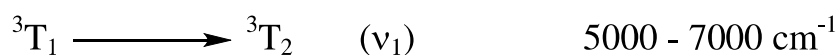
وقد أظهر الطيف الإلكتروني لمعقدات الكوبلت (II) المحضرة (10-16,52-58) سداسية التناسق ثمانية السطوح المحضرة حزم الامتصاص عند المديات (9523 - 11252 سم<sup>-1</sup>) (v<sub>1</sub>)، (14367-16556 سم<sup>-1</sup>) (v<sub>2</sub>) (18518- 25127 سم<sup>-1</sup>) (v<sub>3</sub>)، تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية  $(v_3) {}^4T_1g \rightarrow {}^4T_1g(P)$  ،  $(v_2) {}^4T_1g \rightarrow {}^4A_2g$ ،  ${}^4T_1g \rightarrow {}^4T_2g (v_1)$  على التوالي الجدول (14) . أن مواقع هذه الحزم تتفق مع معقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق ثمانية السطوح عالية البرم<sup>(52)</sup>.

## Results and Discussion الفصل الثالث النتائج والمناقشة

جدول ( 14 ) : الطيف الإلكتروني (سم<sup>-1</sup>) لمعقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق (ثمانى السطوح)  
باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ V <sub>1</sub>	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ V <sub>2</sub>	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(p)$ V <sub>3</sub>	حزم انتقال الشحنة
10	9731	15324	21647	34673
11	9850	16367	18726	35322
12	10394	16447	21008	32467
13	9523	14367	18790	31772
14	10271	15343	22736	32173
15	9723	14705	18518	32467
16	10295	15217	21645	30487
52	10917	15243	22673	32467
53	11252	15327	22868	31055
54	10330	15772	20727	32679
55	10204	16556	25127	31446
56	10000	15672	24600	32051
57	10211	14705	18518	30120
58	9787	16322	23474	30674

يعطي الطيف الإلكتروني لمعقدات النيكل (II) رباعية السطوح ثلاث حزم امتصاص تعود إلى الإنتقالات الإلكترونية (139,52) .



## الفصل الثالث النتائج والمناقشة Results and Discussion

أظهر معقدي النيكل (II) رباعي التناسق (59,17) حزم امتصاص عند (8999, 8523 سم<sup>-1</sup>)،  
 (14670, 12577 سم<sup>-1</sup>) على التوالي ، وهذه الحزم تعود للإنتقالات الإلكترونية (v<sub>2</sub>)  ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ ،  
 ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$  (v<sub>3</sub>)

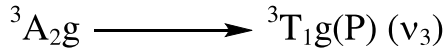
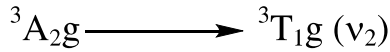
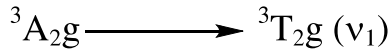
أما الانتقال الأول (v<sub>1</sub>)  ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$  فلم يظهر لأنه خارج مدى الجهاز المستخدم، وهذه الحزم تتفق مع  
 حزم الطيف الإلكتروني لمعقدات النيكل (II) رباعية السطوح (52,139).

والجدول التالي يبين قياسات الطيف الإلكتروني لمعقدات النيكل (II) رباعية التناسق (رباعي السطوح)

جدول ( 15 ): الطيف الإلكتروني (سم<sup>-1</sup>) لمعقدات النيكل (II) رباعية التناسق (رباعي السطوح)  
 باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$	حزم انتقال الشحنة
17	8523	14670	30674
59	8999	12577	32679

أما معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح فإن الإنتقالات الإلكترونية المسموحة برماً والمتوقعة هي:



أظهرت المعقدات المحضرة للنيكل (II) ( 68-26,60-18) ثماني السطوح ثلاث حزم امتصاص عند  
 المواقع (10330 - 9328 سم<sup>-1</sup>)، (18939 - 12719 سم<sup>-1</sup>)، (27762 - 20576 سم<sup>-1</sup>) والتي تعزى إلى  
 الإنتقالات (v<sub>1</sub>)  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ، (v<sub>2</sub>)  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ، (v<sub>3</sub>)  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  على التوالي والتي تتفق  
 مع حزم الطيف الإلكتروني في بنية ثماني السطوح لمعقدات النيكل الثنائي (116,164,165)،

والجدول ( 16 ) يوضح قياسات الطيف الإلكتروني لمعقدات النيكل (II) سداسية التناسق (ثمانية السطوح)

## Results and Discussion الفصل الثالث الناتج والناقطة

جدول ( 16 ): الطيف الإلكتروني (سم<sup>-1</sup>) لمعدقات النيكل (II) سداسية التناسق (ثمانى السطوح) باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعد	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ V <sub>1</sub>	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ V <sub>2</sub>	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(p)$ V <sub>3</sub>	حزم انتقال الشحنة
18	9611	18867	24509	32674
19	9863	18796	24390	32231
20	9792	18796	24752	32696
21	10240	18096	24752	30120
22	9865	18796	20576	33714
23	10330	18939	23923	30461
24	9990	18796	24390	30303
25	9730	14326	25585	32051
26	10100	18656	24509	33940
60	10204	12719	24687	32679
61	10117	16222	24271	32051
62	9469	18057	24270	32467
63	9328	15729	25250	33112
64	9822	14552	26728	31847
65	9844	13089	24271	31550
66	9746	12725	27762	33642
67	9727	13927	24509	33120
68	9842	16897	27173	31864

يعطى الطيف الإلكتروني للنحاس الثنائي رباعي السطوح حزمة امتصاص واحدة ناتجة من الانتقال ( ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ ). إذ أعطى الطيف الإلكتروني لمعددي النحاس (II) المحضرة (27,69) رباعية السطوح

## الفصل الثالث الناتج والناقطة Results and Discussion

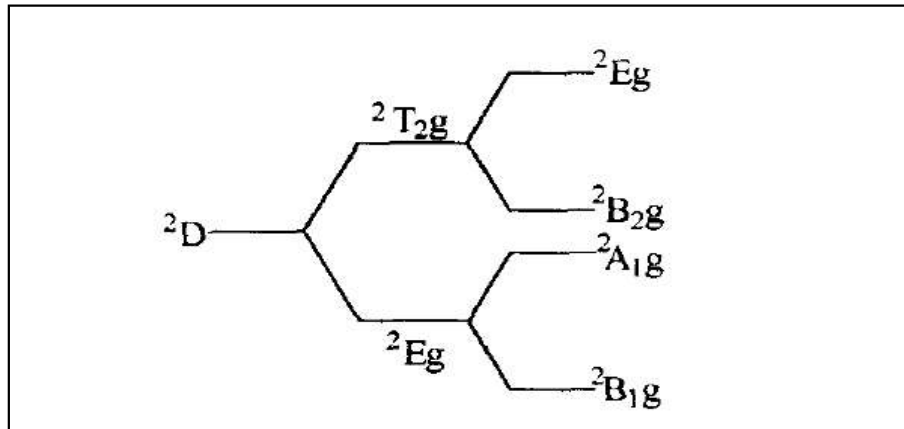
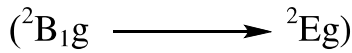
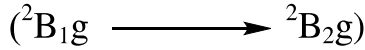
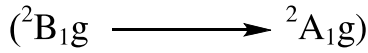
حزمة امتصاص واحدة عريضة (Broad) في المنطقة المحصورة (9703 - 9083 سم<sup>-1</sup>) وتعود للانتقال الإلكتروني ( ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ ) وهي تتفق مع مانشر من بحوث بهذا الشأن<sup>(152)</sup>

والجدول (17) يوضح الطيف الإلكتروني لمعدقات النحاس (II) رباعية التناسق (رباعي السطوح)

جدول (17): الطيف الإلكتروني (سم<sup>-1</sup>) لمعدقات النحاس (II) رباعية التناسق (رباعي السطوح) باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$	حزم انتقال الشحنة
27	9083	32927
69	9703	34246

أما الطيف الإلكتروني لمعدقات النحاس (II) ثمانية السطوح؛ فتظهر حزمة امتصاص واحدة عريضة (قد تعزى إلى تجمع انتقالين أو ثلاث انتقالات) في المنطقة الواقعة تحت (15000 سم<sup>-1</sup>)<sup>(166)</sup> كما مبين في الشكل (58) .



الشكل (58): أنقسام  ${}^2E_g$  و  ${}^2T_{2g}$  في النحاس الثنائي

## الفصل الثالث الناتج والناقطة Results and Discussion

لقد أظهرت قياسات الأطياف الإلكترونية لمعدقات النحاس (II) سداسية التناسق المحضرة (28-34,70-76) حزمة امتصاص واسعة عند المنطقة (13661 - 9293 سم<sup>-1</sup>) كما في الجدول ( 18 ) وهي تتفق مع مانشر من بحوث في هذا الخصوص<sup>(167)</sup>.

جدول ( 18 ): الطيف الإلكتروني (سم<sup>-1</sup>) لمعدقات النحاس(II) سداسية التناسق (ثماني السطوح) باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$	حزم انتقال الشحنة
28	11702	31764
29	12263	31645
30	12787	32211
31	10902	33783
32	12642	32051
33	11893	30487
34	9960	30674
70	10893	31971
71	13661	32679
72	9293	32062
73	10917	33777
74	11322	32258
75	9560	32894
76	10570	33333

### Infrared Spectra

### 4.3 الأشعة تحت الحمراء

يعد طيف الأشعة تحت الحمراء من التقنيات المهمة في تشخيص الليكاندات الحاوية على ذرة الكبريت ودراستها كذرة مانحة مثل (الثنائي ثايو كاربميت والزانتيت) ومعقداتها ، إذ جرت محاولات عديدة لتفسير أطياف الأشعة تحت الحمراء لمركبات الثنائي ثايوكاربميت، ولكنها لاقت نجاحاً محدداً والسبب الرئيس في ذلك يمكن أن يعزى إلى أن الحزم التي تظهر في هذا الطيف تكون متداخلة مع عدد من الأنماط الاهتزازية لذا أنصب الأهتمام في أغلب الأحيان على تعيين مواقع حزم الأمتصاص الناتجة عن اهتزازات مط المجاميع (( $\nu(C=N)$ ), (( $\nu(C-S)$ ), (( $\nu(M-S)$ ), إذ إن  $M=$  ذرة أحد الفلزات في الثنائي ثايوكاربميت، كما درست صفات الاصرة المزدوجة جزئياً (( $\nu(C=N)$ ) لمعقدات ثنائي الثايوكاربميت بشكل واسع باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء وتقنية الأشعة السينية<sup>(170-168)</sup>.

وإستخدم مط الأصرة (( $\nu(C-S)$ ) للتمييز بين الإرتباط الأحادي والثنائي لمجموعة ثنائي الثايوكاربميت ، إذ تظهر حزمة واحدة لمط الأصرة (( $\nu(C-S)$ ) إذ كان الليكاند يسلك سلوك ثنائي السن، بينما تظهر حزمتان عند ارتباط الثنائي ثايوكاربميت بشكل أحادي السن<sup>(171-173)</sup>

لقد أكد الباحث سكه وبراساد (Snigh and Prasad)<sup>(174)</sup> أن مجاميع ثنائي ثايوكاربميت والزانتيت تتفاعل كليكاندات أحادية وثنائية السن وكليكاندات جسمية أيضاً . وخلال عملية التناسق في المعقدات ترتبط الليكاندات بالذرة المركزية والتي تكون عادة فلزاً ، وتتشأ أواصر تناسقية جديدة ثابتة بينهما ، وهذا يؤدي إلى تغيير في التركيب الإلكتروني (Electronic Structure) والمستوى الطاقوي (Energy level) والتماثل (Symmetry) في الليكاندات وهذه التغيرات تؤدي إلى تغيرات في الترددات الإهتزازية في الليكاندات ومن ثم في الأطياف الإهتزازية<sup>(166,8)</sup>.

استخدمت تقنية الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المعقدات المحضرة، وذلك من خلال المقارنة بين أطياف الليكاندات وأطياف المعقدات والتركيز على اهتزازات المجاميع الآتية:

1- إهتزازات مط المجموعة (C-N)

2- إهتزازات مط المجموعة (C-S)

3- إهتزازات مط المجموعة (N-H)

4- إهتزازات مط المجموعة (M-N)

5- اهتزازات مط المجموعة (M-S)

1- اهتزازات مط المجموعة (C-N) :

لاحظ الباحث شارما (Sharma) ومساعدوه<sup>(173)</sup> ظهور حزمة امتصاص عند (1500 - 1465 سم<sup>-1</sup>) تعود إلى اهتزازات مط المجموعة (C-N) في المعقدات الحاوية على ليكاندات ثنائي الثايوكاريميت.

كما درس أكارول (Aggarwal) ومساعدوه<sup>(151)</sup> أطيف الأشعة تحت الحمراء لمعد (Thiouride) ولاحظوا ظهور حزمة امتصاص (C-N) عند (1550-1480 سم<sup>-1</sup>) أو تقع القيمة بين حزمة امتصاص الأصرة المزدوجة (C=N) (1690 - 1640 سم<sup>-1</sup>) والأصرة المنفردة (C-N) (1350 - 1250 سم<sup>-1</sup>)

اظهرت قياسات طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (4-ABdc) ولليكاند (4-APdc) وجود حزمة امتصاص قوية وحادة (1448 سم<sup>-1</sup>) و (1498 سم<sup>-1</sup>) على التوالي ، وهذه القيمة تدل على وجود أصرة مزدوجة جزئيا (C-N) إذا تقع هذه القيمة بين الأصرة المنفردة (C-N) والمزدوجة (C=N) وهي متفقة مع البحوث المنشورة مسبقا<sup>(151,173)</sup> ، ففي حالة تكوین

المعقدات (1,9,17,27,35,43,51,59,69,77) الخالية من قواعد لويس أزيحت ترددات هذه المجموعة نحو قيم أعلى (مقارنة بالليكاند) ، إذ تراوحت في المدى (1575 - 1504 سم<sup>-1</sup>) موضحة بالجدول ( 19 ) بينما أزيحت هذه القيم إزاحة ملحوظة نحو تردد واطئ عند إضافة قواعد لويس إلى هذه المعقدات (2-8 , 10-16 , 18-26 , 28-34 , 36-42 , 44-50 , 52-58 , 60-68 , 70-76 , 78-84)

فظهرت حزم امتصاص مط المجموعة عند (1556 - 1475 سم<sup>-1</sup>) كما في الجدول ( 19 ) وهي متفقة مع ما نشر سابقا<sup>(175)</sup>.

### 2- إهتزازات مط المجموعة (C-S)

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لثنائي ثايوكاربميت حزمة امتصاص عند (1007 سم<sup>-1</sup>) لليكاند (4-ABdct) و(1005 سم<sup>-1</sup>) لليكاند(4-APdct) والتي تعود إلى اهتزازات مط المجموعة (C-S)<sup>(166)</sup>. وقد أزيحت هذه القيمة إلى ترددات أوطأ (مقارنة بالليكاند) في حالة المعقدات (1,9,17,27,35,43,51,59,69,77) الخالية من قواعد لويس إذ أظهرت حزم امتصاص مط هذه المجموعة عند(970 - 900 سم<sup>-1</sup>) كما مبين في الجدول (19) وهي متفقة مع مانشر من بحوث سابقا<sup>(149,166-178)</sup>. وهذا يدل على أن التآصر بين ثنائي الثايوكاربميت والفلزات قد حصل عن طريق ذرتي الكبريت<sup>(179)</sup> كما أن ظهور حزمة منفردة لمط هذه المجموعة عند المواقع المذكورة آنفا تدل على سلوك ثنائي الثايوكاربميت كليكاند ثنائي السن<sup>(170,171,172,177)</sup> أحادي الشحنة السالبة في المعقدات المحضرة ، أما عند إضافة قواعد لويس إلى هذه المعقدات (2-8, 10-16, 18-26, 28-34, 36-42) فقد أزيحت قيم هذه المجموعة إلى ترددات أعلى (44-50, 52-58, 60-68, 70-76, 78-84) مقارنة بالمعقدات الخالية منها) إذ ظهرت حزم امتصاص مط هذه المجموعة عند(900 - 1005 سم<sup>-1</sup>) كما في الجدول (19) وهي متفقة مع مانشر مسبقا<sup>(180)</sup>.

### 3- اهتزازات مط المجموعة ( N-H ):

أظهرت اهتزازات مط المجموعة (N-H) لليكاندات المحضرة (4-ABdct) و (4-APdct) حزمة امتصاص عند (3350 سم<sup>-1</sup>) و (3467 سم<sup>-1</sup>) على التوالي كما مبين في الجدول (19) كما ظهرت حزمة امتصاص المجموعة (N-H) في المعقدات المحضرة (1,9,17,27,35,43,51,59,69,77) والخالية من قواعد لويس رباعية التناسق عند مدى يتراوح (3313-3456 سم<sup>-1</sup>) كما مبين في الجدول (19) ولقد أظهرت حزم امتصاص مط المجموعة (N-H) في المعقدات (2-8, 10-16, 18-26, 28-34, 36-42, 44-50, 52-58, 60-68, 70-76, 78-84) سداسية التناسق المحضرة عند مدى يتراوح (3254-3467 سم<sup>-1</sup>) كما مبين في الجدول (19) وجميع هذه الحزم متفقة مع البحوث المنشورة في هذا المجال (153,162,163)

#### 4- اهتزازات امتصاص قواعد لويس ومنها اهتزازات مط المجاميع $(M-N)$ v:

جميع المعقدات السداسية التناسق المحضرة والحاوية على القواعد النتروجينية المستعملة أظهرت حزم خاصة بالقواعد النتروجينية لم تظهر في المعقدات الرباعية التناسق الخالية منها مما يؤكد ارتباط هذه المعقدات مع القواعد .

لقد أظهرت حزم امتصاص مط المجموعة  $(M - N)$  في معقدات  $(Fe(II)$  ،  $Co(II)$  ،  $Ni(II)$  ،  $Cu(II)$  ،  $Zn(II)$  سداسية التناسق المحضرة عند مدى يتراوح بين (465-523 سم<sup>-1</sup>) أن قيم هذه الحزم متفقة مع الكتابات الأولية في هذا المجال<sup>(147,186)</sup> جدول (19).

#### 5- اهتزازات مط المجموعة $(M-S)$ :

أظهرت اهتزازات مط المجموعة  $(M-S)$  في المعقدات المحضرة والخالية من قواعد لويس رباعية التناسق عند مدى يتراوح (420 - 426 سم<sup>-1</sup>) الجدول ( 19 ) وهي تتفق مع مائشر من بحوث في هذا المجال<sup>(179,177,165,164,185-181)</sup>.

إن حزم امتصاص  $(M-S)$  أعطت إزاحة بمعدل (15-5 سم<sup>-1</sup>) نحو ترددات أوطأ عند إضافة قواعد لويس إلى المعقدات المحضرة؛ فظهرت عند مدى يتراوح ما بين (420 - 418 سم<sup>-1</sup>) الجدول (19) . أن سبب هذه الإزاحة هو قلة حاجة أيون الفلز لإلكترونات الكبريت ، وذلك لأن قواعد لويس المضافة قد وفرت له هذه الحاجة لذلك تقل رتبة الأصرة  $(M-S(bond\ order))$  وتزاح حزمها الى ترددات أوطأ وهي متفقة مع البحوث المنشورة<sup>(139,147,183)</sup> ومن الملاحظ أن هذه الحزمة لاتظهر بالطيف الخاص بالليكاند وهذا يعد مؤشراً على حصول الأصرة بين الفلزات والثنائي ثايوكارميت عن طريق ذرتي الكبريت.

جدول ( 19 ) : اهتزازات مط المجاميع (C-N)، (C-S) ، (M-S) ، (M-N)، (N-H) سم<sup>1-</sup>

رقم المعقد	v(C-N)	v(C-S)	v(N-H)	v(M-N)	v(M-S)
<b>L<sub>1</sub></b>	1448	1007	3350	----	----
<b>1</b>	1504	915	3332	----	420
<b>2</b>	1500	975	3296	472	420
<b>3</b>	1500	960	3335	493	418
<b>4</b>	1502	1005	3332	467	418
<b>5</b>	1500	990	3336	510	424
<b>6</b>	1496	984	3413	467	418
<b>7</b>	1495	900	3319	475	420
<b>8</b>	1500	975	3309	474	418
<b>9</b>	1514	915	3327	----	420
<b>10</b>	1508	930	3437	515	418
<b>11</b>	1506	945	3319	465	424
<b>12</b>	1508	960	3278	492	418
<b>13</b>	1500	945	3276	450	418
<b>14</b>	1490	900	3510	465	418
<b>15</b>	1485	975	3332	455	418
<b>16</b>	1500	900	3230	455	418
<b>17</b>	1522	915	3319	----	420
<b>18</b>	1518	920	3455	510	418
<b>19</b>	1475	947	3319	426	418
<b>20</b>	1500	974	3315	426	418

## جدول (19) يتبع

رقم المعقد	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$
21	1494	974	3319	426	418
22	1479	945	3336	426	420
23	1496	949	3334	467	418
24	1500	930	3319	450	420
25	1514	947	3319	450	418
26	1500	947	3319	465	418
27	1512	900	3346	----	426
28	1508	915	3325	465	418
29	1490	919	3332	450	420
30	1495	975	3437	472	418
31	1508	960	3334	495	418
32	1496	930	3344	519	418
33	1502	965	3335	450	420
34	1500	915	3309	493	420
35	1514	960	3313	----	418
36	1502	975	3338	484	418
37	1492	984	3336	459	420
38	1496	984	3313	450	420
39	1492	984	3332	459	420
40	1500	984	3319	459	418
41	1508	956	3319	455	418
42	1496	984	3330	459	418

جدول (19) يتبع

رقم المعقد	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$
<b>L2</b>	1498	1005	3467	----	----
<b>43</b>	1545	900	3357	----	418
<b>44</b>	1523	970	3345	523	420
<b>45</b>	1508	975	3446	482	420
<b>46</b>	1530	972	3359	481	418
<b>47</b>	1525	968	3348	474	420
<b>48</b>	1531	968	3264	470	408
<b>49</b>	1523	965	3344	482	418
<b>50</b>	1500	968	3364	496	420
<b>51</b>	1564	968	3352	----	420
<b>52</b>	1509	991	3349	450	418
<b>53</b>	1518	974	3425	475	418
<b>54</b>	1556	995	3396	455	416
<b>55</b>	1553	970	3346	519	420
<b>56</b>	1532	991	3349	468	414
<b>57</b>	1518	991	3359	495	420
<b>58</b>	1518	995	3345	493	418
<b>59</b>	1575	900	3456	----	411
<b>60</b>	1553	972	3254	463	409
<b>61</b>	1518	968	3364	450	420
<b>62</b>	1518	968	3395	475	418

جدول (19) يتبع

رقم المعقد	v(C-N)	v(C-S)	v(N-H)	v(M-N)	v(M-S)
63	1531	909	3365	495	418
64	1551	995	3565	466	416
65	1500	965	3352	523	420
66	1535	974	3396	493	420
67	1508	984	3354	459	418
68	1531	956	3353	484	418
69	1550	970	3411	----	420
70	1531	972	3357	450	420
71	1531	975	3357	523	420
72	1518	908	3382	482	416
73	1500	974	3382	455	418
74	1531	971	3366	496	420
75	1518	991	3382	466	420
76	1539	974	3357	486	418
77	1564	906	3431	----	418
78	1531	968	3346	488	420
79	1518	965	3396	481	418
80	1500	975	3366	474	420
81	1531	909	3348	466	418
82	1535	968	3352	486	418
83	1515	971	3382	476	412
84	1518	975	3362	455	420

**Atomic Absorption****6.3 الامتصاص الذري**

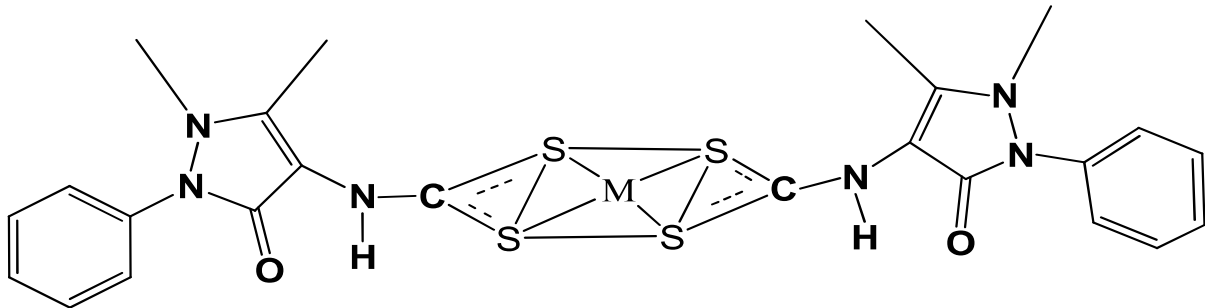
تم تقدير الحديد (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والخاصين (II) لجميع المعقدات المحضرة ، وتم الحصول على النتائج المبينة في الجدول ( 4 ) ، ودلت هذه النتائج على أن المعقدات المحضرة تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة

## الاستنتاج:

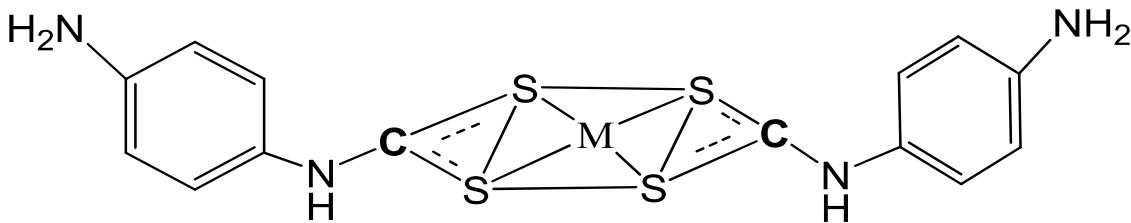
من خلال النتائج التي تم الحصول عليها يمكن استنتاج بنية المعقدات المحضرة من تفاعل الاملاح الفلزية  $Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$  مع الليكاندات (4-أمينو بنزين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم ، 4-أمينو أنتي بايرين ثنائي ثايو كارباميت الصوديوم) وبعض القواعد النايتروجينية وكما يأتي :

### 1- معقدات رباعية التناسق

في المعقدات (1,9,17,27,35,43,51,59,69,77) يمتلك الأيون الفلزّي شكلا رباعي السطوح ويرتبط الليكاند مع الفلز من خلال ذرتي الكبريت وتكون الصيغة العامة المتوقعة  $[M(L_n)]$  ويمكن توضيح ارتباط الفلز بالليكاند بالأشكال التالية (الشكل 59a,b) حيث (الشكل 59a) يمثل ارتباط الفلز بالليكاند 4-أمينو أنتي بايرين ثنائي ثايوكارباميت و(الشكل 59 b) يمثل ارتباط الفلز بالليكاند 4-أمينوبنزين ثنائي ثايوكارباميت



(a)



(b)

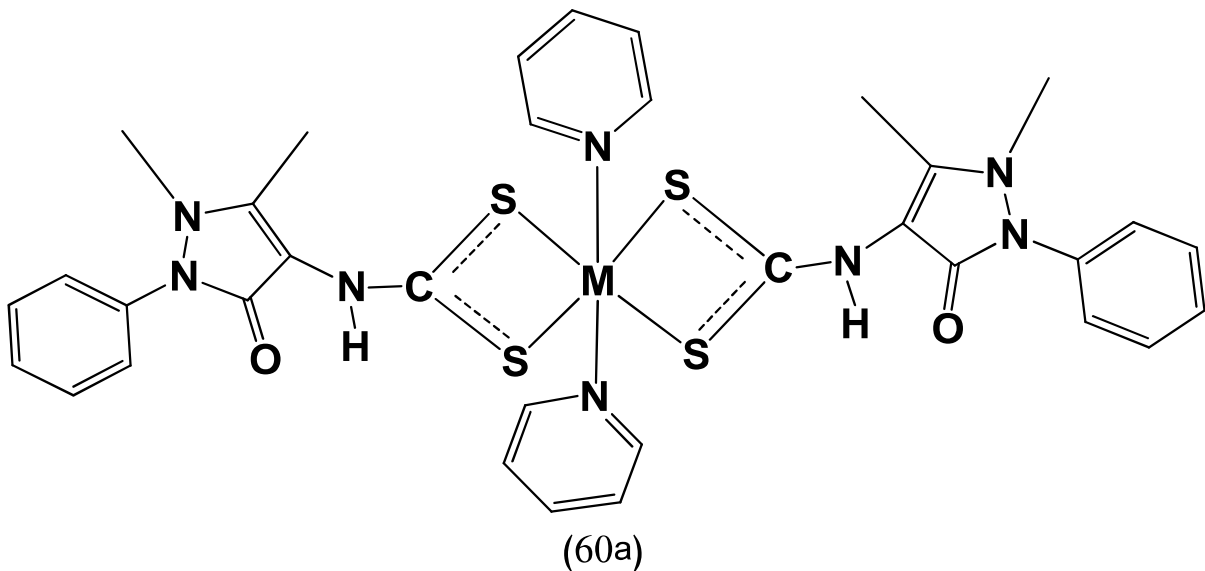
الشكل ( 59 a,b ) يوضح المعقدات (1,9,17,27,35,43,51,59,69,77) الرباعية السطوح

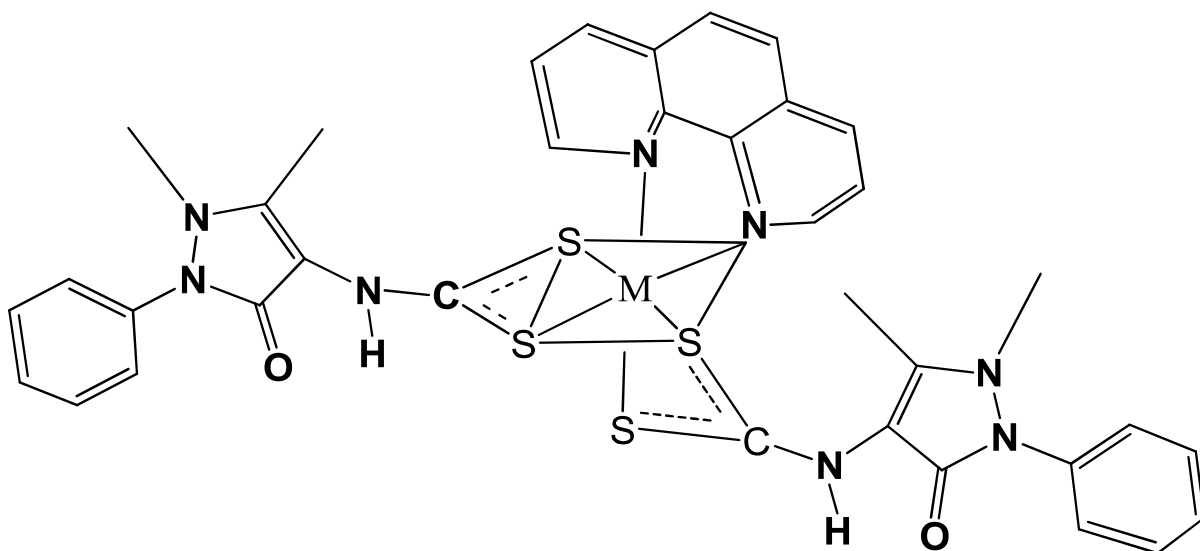
حيث  $Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) = M$

## 2- معقدات سداسية التناسق

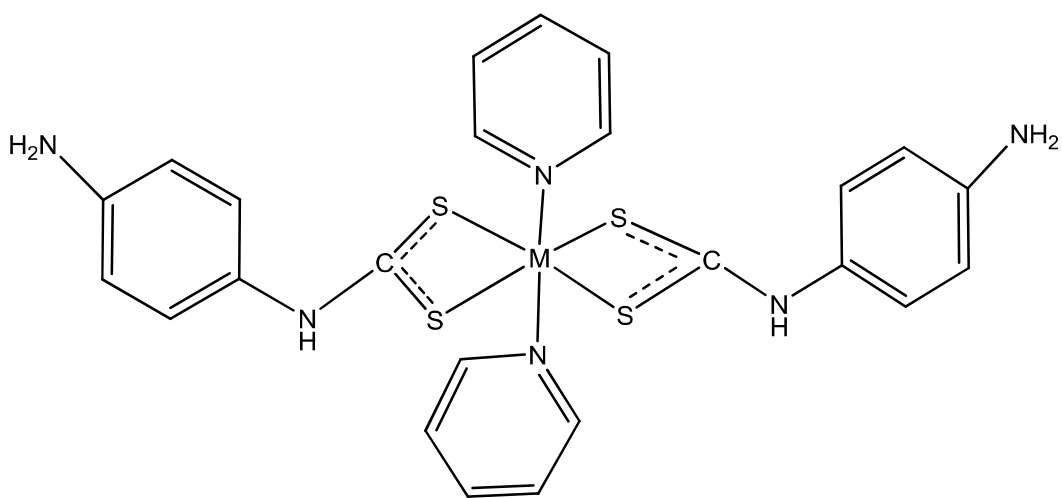
في المعقدات (2-8, 10-24, 28-34, 36-42, 44-50, 52-58, 60-66, 70-76, 78-84)

يمتلك الأيون الفلزي شكلا سداسي التناسق ، حيث يرتبط الليكاند والقواعد النايتروجينية مع الفلز وتكون الصيغة العامة المتوقعة بالشكل التالي (60 a,b,c,d) حيث الشكل (a) يمثل ارتباط الليكاند 4-انتي بايرين ثنائي ثايو كارباميت والقواعد النايتروجينية مع الفلز عندما يكون  $2=n$  والشكل (b) يمثل ارتباط الليكاند 4-انتي بايرين ثنائي ثايو كارباميت مع الفلز والقواعد النايتروجينية عندما يكون  $1=n$  والشكل (c) يمثل ارتباط الليكاند 4-أمينوبنزين ثنائي ثايو كارباميت مع الفلز والقواعد النايتروجينية عندما  $2 = n$  والشكل (d) يمثل ارتباط الليكاند 4-أمينو بنزين ثنائي ثايو كارباميت مع القواعد النايتروجينية عندما  $1 = n$  ويكون الارتباط في جميع المعقدات سداسي التناسق

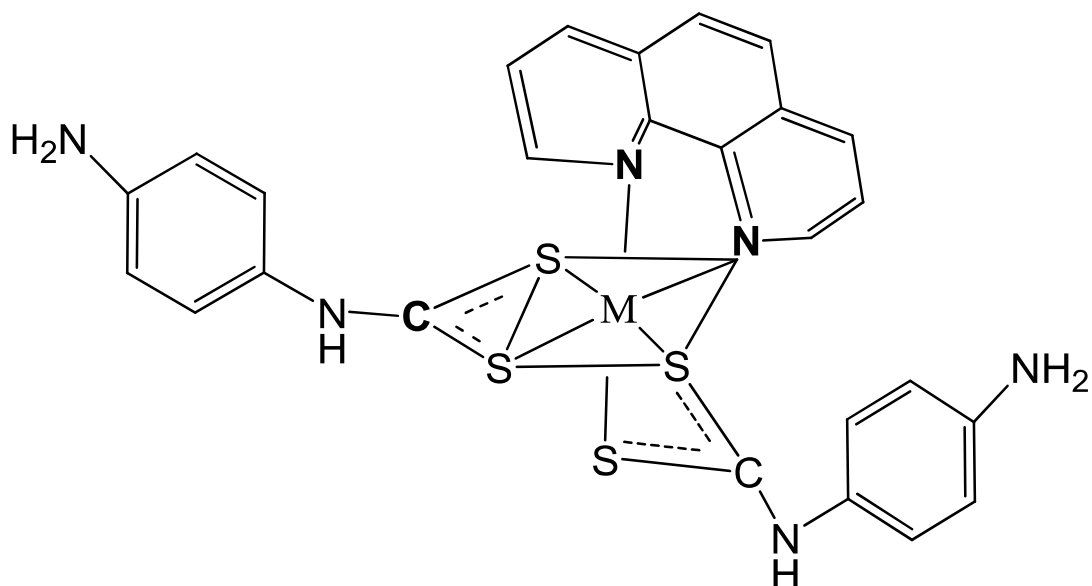




(60 b)



(60c)



(60d)

الشكل (60a,b,c,d) يوضح المعقدات سداسية التناسق  $[M(L_n)L_n^-]$

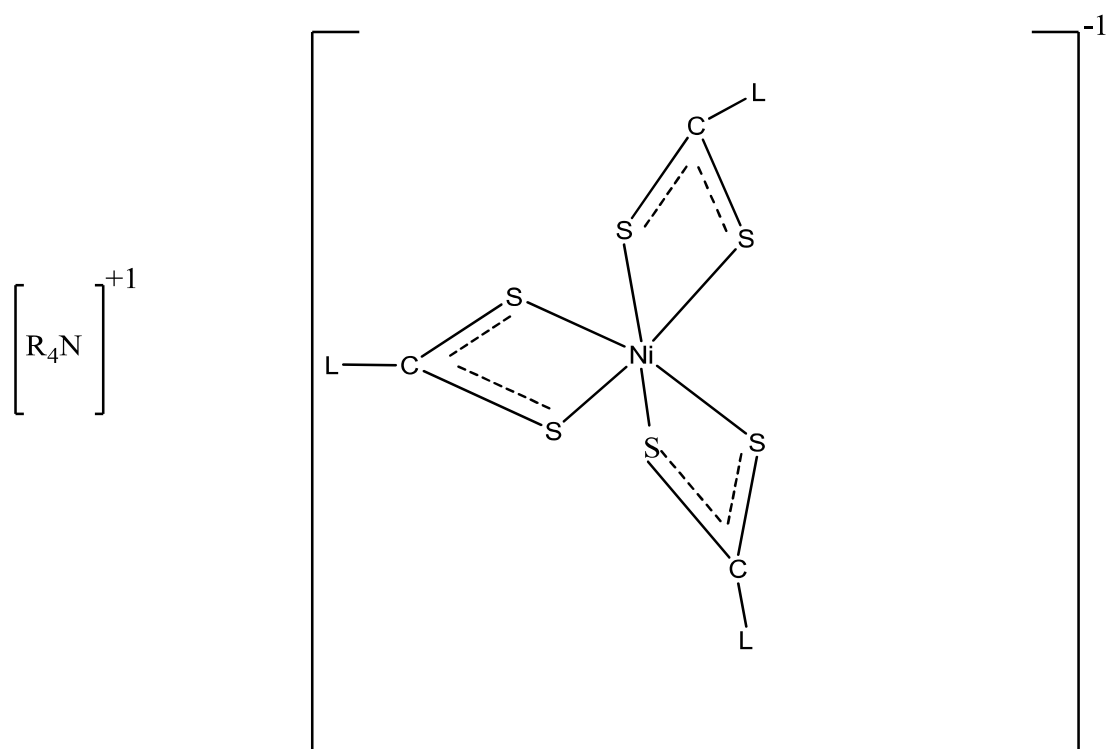
حيث  $M = \text{Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)}$

$(4\text{-ABdtc}, 4\text{-APdtc}) = L_n$

$L_n^- = \text{القواعد النايتروجينية}$

$n = 2 =$  بريدن، أيزوكوينولين، 3، 5-ليوتيدن،  $\gamma$ -بيكولين.

$n = 1 =$  أثيلين ثنائي أمين، 1، 10-فينانثرولين، 2، 2-باي بيرديل.

3 - معقدات النيكل سداسية التناسق  $[(R)_4N][Ni(R^-)_3]$ 

الشكل ( 61 ) يوضح معقدات النيكل ( 25 ، 26 ، 67 ، 68 ) سداسية التناسق

حيث أن:

$R^- = 4-$  امينو بنزين ثنائي ثايو كارباميت،  $4-$  انتي بايرين ثنائي ثايو كارباميت

$R = CH_3 , C_2H_5$

# المصادر

*References*

**References**

1. E.R.T. Tiekink and G. Winter, Rev. Inorg. Chem., "Inorganic xanthates", 12, 183, (1992).
2. N. Farrel, "Coordination chemistry Reviews", 232, 1-4, (2002).
3. A.I. Vogel, "A Text Book of Partical Organic Chemistry", 3<sup>rd</sup> Ed., 499 , (1956).
4. T. Konno. K. Yonenobu, J. Hidaka and K. Okamoto, Inorg. Chem., 33(5) , 861-864, (1994).
5. T.J. Mohammed , M.Sc. Thesis , University of mosul , Colleg of Scince (1980).
6. I.A. Mustafa and A.A. Taka , Synth. React. Inorg. Met-Org , Chem., 31 (4) , 517, (2001) and References Therein.
7. D.J. Chatt. L.A. Duncanson and L.M. Venzani , S. Khemistilehti, 29, 75, (1956), Nature , 177, 1042 , (1956).
8. N. Nakamoto , J. Fujita , R.A. Condrate and Y. Morimota , J. Chem. Phys, 39(2) , 423-427, (1963).
9. K.B. Pandeya , T.S. Warich , R.C. Gaur and R.P. Singh , J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (12) , 3159- 3162 , (1981).
10. J.P. Chatt, L.A. Duncan Son and L.M. Venanzi, S. Kemistilehti , 29B, 15, (1956). Nature, 177, 1042, (1956).
11. C.K. Jorgenson , "Inorganic Complexes" , Acadimic Press , London and New York , 131, (1963).

12. R.G.Compton , J.C.E Klund , A.Hallik , S.Kumbhat, L. Nei ,  
A.M.Bond , R. Colton and Y.A.Mah , J.Chem. Soc. Daltn Trans .,  
1917, (1995).
13. B.B.Kaul and K.B.Pandeya , J.Inorg. Nucl.Chem., 43, 1944-1947 ,  
(1981).
- 14.J.J.Steggerda , J.A. Cras and J.Willemse ,Rec. Trav. Chim. Pays- Bas.,  
100,41, (1981), Chem. Abstr., 94,113547t , (1981).
15. H.Contreras and H. Cortes , Inorg .Nul.Chem.Lett., 6, 225,(1970).
16. I.Haiduc and L.Yoong Goh, Coord. Chem. Rev., 224,151,(2002).
17. L.Malatesta.Gazz. Chim. Ital ., 69, 752, (1939).
18. C.k.Jorgensen .J.Inorg. Nucl. Chem ., 24, 1574, (1962).
19. J.Wilemes, J.A.Cras , J.J.steggerda and C.P.Keijzera , Structure and  
Bonding ,28, 83, (1976).
20. S.E.Livingstone ,Quart,Rev.,19,386,(1965).
21. N.A.Frolova, V.Kh. Kravtsov , M.D.Mazus , A.A.Kashaev and S.B.  
Leonov, Kristallografiya , 31, 806 , (1986).
22. E.E.Reid , "Organic Chemistry OF Bivalent Sulfur" , Vol . Iv  
,Chemical Publishing Co , N.Y., (1962).
23. B.J.M<sub>c</sub> Cormick. Inorg . Nucl. Chem. Lett ., 3,292, (1967).
- 24.B.J.M<sub>c</sub>Cormick . Inorg. Chem.,7,(1968).
25. Y.Watanabe , Acta Cryst , B27, 644, (1971).
- 26.P.T.Beurs Kens , J.A.Cras and J.J.Steggerede , Inorg . Chem .,7,810,  
(1968).

27. R.M. Golding , C.M. Harris ,J.J. Jessop and W.C. Tennant , Austral .J. Chem., 25, 2567, (1972).
28. B.Bharat.,K.B.Kaul.Pandeya,J.Inorg.Nucl.Chem.,43,pp.1942-1944,(1981).
29. R.Katimura , J.Pharm, Soc. Jap., 54 , 1, (1936).
30. C.N.Murphy and G.Winter , Aust. J. Chem ., 26, 755 ,(1973).
31. A.V.Ivan Chenko , S.A.Gromilov , S.M. Zemsikova and I.A.Baidina ,Journal of Structural Chemistry , 41, 1, (2000).
32. T.G.Leonove ,L.A. Glinskaya and RF. Klevtsova. Russ .J. coord. Chem., 26(9), 616-620 , (2000).
33. J.Yang and JE. Drake , Can .J. Chem., 78,1214-1221, (2000).
34. X.H.Jiang,W.G.Zhang,Y.Zhong and S.L.Wang, Molecules,7,549-553(2002).
35. J.S.Casas, A.Cadtineras , I.Haiduc, A.Sanchez and F.Semeniuc , J.Molecular Structure , 656, 225,(2003).
36. A.A.Mohammed , I.Kani , A.O.Ramirez and J.P.Fackler , Inorganic Chemistry ,43, 13, 3233, (2004).
37. V.K.Jain , Bull. Mater, Sci., 28,4,313, (2005).
38. S.Dilsky and W.A.Schenk,Z.Natur Forsch, 61b, 570,(2006).
39. N.K. Kaushik , N.Manav and A.K. Mishra , Spectro Chimica Acta , Part B, 65 ,32,(2006).
40. F.L.Melquiades ,P.S.Parreira , M.J.Yabe, M.Z.Corazza, R. FunFas and C.R .AP Poloni ,Talanta ,73,121,(2007).

41. R.Schneider , A.WalCarius and S.G.Ranaudin, Tetrahedron Letters ,48,243,(2007).
42. A.V.Ivanov, A.V. Gerasimenko, A.A. Konzelko, M.A.Ivanov, O.N. Antzutkin and W.Forsting ,Inorg. Chem. Acta., 359(13), 3855-3860, (2006).
43. M.Gielen , F.Shaheen , A.Badshah , M.Dusek, K.FejFarova , D.Vos and B.Mizra , J.Organomet. Chem., 692, 3019, (2007).
- 44.G.Hogarath , A.J.Deeming and C.S.Forth ,J.OF Organo Metllic Chemistry ., 692, 4000, (2007).
45. S.Ghoshal and V.K.Jain , J.Chem.Sci.,Vol.119 , No.6, 119 (6) 583-591, Indian Academy of Academy of Science, November (2007).
46. S.Shahzadi, S.Ali,R.Jabeen and K.Khosa, Turk . J.Chem., 33,307-312, (2009).
- 47.F.A.Cotton and G.Wilkison "Advanced Inorganic Chemistry" , 3<sup>rd</sup> Ed., 528 -529 , 856- 858, 874-875, 890,904-905,(1972).
48. M.Sarmini,M.Sc.Thesis, University of Aleppo,(1999).
49. A.SPiers, D.Stebbens , Chemistry by ConCept , Pупlished by Heinemann Educational Books Ltd- London14,(1977).
50. W.U.Malik, R.Bembi and V.K.Bhardway, J.Indian Chem.Soc.,**57**,35, (1980).
51. D.Nicholls "Complexe and First Row transition Element" Translated by W.I., Azzez , 34, (1984).
52. D.Nicholls "The Chemistry of Iron , Cobalt and Nickel " pergomon press ,Oxford , 1<sup>st</sup> Ed., 1090,(1973).
53. R.L. Martin and A.H.White , Inorg . Chem., 712-717, (1967).

54. D.G.Holah and C.N.Murphy , Canad .J.Chem., 49,2726-2772, (1971).
55. R.J.Audette and J.W.Quail ,Inorg .Chem.,11,1904,(1972).
56. R.A.Labar and W.M.Jones,J.Am.Chem.Soc.,25, 3647,(1973).
57. Glenn. A .Eisman , W.M. Reiff , R.J. Butcher and EKK. Sian ,Inorg. Chem .,20,3484-3486, (1981).
58. J.C.Leipoldt and P.Coppeus , Inorg .Chem .,12(10),2269-2274,(1973).
59. G. Marcotrigiano ,G.C.pellacani and C.Preti, J. Inorg. Nucl. Chem .,36,3709-3712 ,(1974).
60. C.Preti,G.Tosi, J. Inorg. Nucl. Chem. ,38, 1746-1748, (1976).
61. A.H. Ewald ,R.L .Martin, E.Sinia and A.H. White ,Inorg . Chem.,8(9), 1837-1846, (1969).
62. G.A. Brewer ,R.J. Butcher , B. Letafat and EKKsinn ,Inorg . Chem. ,22,371-372 , (1983) and Reference Cited there in.
63. D. Paola , G. Gruponi and E.F. Trogn ,J. Chem. Soc. Dalton Trans ., 365, (1986).
64. R.D. Gillard ,Jon .A. Mc Cleverty ,"Comprehensive Coordination Chemistry" ,Vol.5,PP. 76-78, Late Transition Elements ,(1987).
65. Tetsuzo Ito , Acta .Crystallographic. E58, M265-M 266,(2002).
66. R.T.N. AL- Hamdani ,M.Sc. Thesis, University OF Mosul, (2004).
67. D.Nicholls "Complexes and First Row Transition Elements"  
Translated by Wissam Ibrahim , University of Mosul ,167, 239, 257, 269 , (1984).
68. M.R.Chaurasia, A.K.Sharma and S.K.Sharma,J.Indian Chem.Soc.,**58**, 687, (1981).

69. D.Coucouvani, Prog.Inorg.Chem.,**11**,233,(1969).
70. J.P.Fackler, Jr.and D.G.Holah , Inorg. Nucl.Chem.Lett., 2,251,(1966).
- 71.G.Marcotrigiano , G.C.Pellacani and C. Preti, J.Inorg.Nucl.Chem.,36,3709-3712, (1974).
72. M.T.H. Tarafder , M.A. Jalil Miah ,R.N. Bose ,J. Inorg .Nucl.Chem. 43 , 3151, (1981).
73. J.P.Barbier ,B. M. Ondo and P. Reue- Hugel, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 597,(1985).
- 74.K.Schulbert ,R.Mattes and Z.Fur Anorg. Allg.Chemie. 621(1),72,(1995).
75. A.M.Bond , R.Cotton , B.M.Gatehouse and Y.A.Mah , Inorg . Chim. Acta, 260(1),16,(1997).
76. L.H.Uppadine ,J.M.Weeks and P.D.Beer, J.Chem. Soc, Dalton Trans., 3367, (2001).
77. C.T.Vance and R.D.Berman, Inorg.Chim.Acta,**149(1)**,85-87,(1988).
78. I.A.Mustafa , O.M.Al- Ramadhani and T.A.K.Al-AllaF , Asian. J .Chem., (31),(2001).
79. H.Nabipour, Int .J. Nano. Dim 1(3), Iran, 225-232, Winter (2011).
80. Mohammad Tarique , Chem Sci Trans., 1(2), India, 257-260, (2012).
81. Jassim M. Alyass , Amira F. Mohammed and H.A. Mohammed, Iraqi National Journal of Chemistry ,45, Iraq, 105-116,(2012).
82. Peter A.Ajibade, Omoruyi G.Idemudia and Anthony I.Okoh<sup>2</sup>, Bull. Chem . Soc. Ethiop , 27(1), South Af rica , 77-84, (2013).
83. J.C.Bailar,H.J.Emeleus,Sir R.Nyholm and A.F.Trotman-Dickenson, ,1<sup>st</sup> Ed., Pergamon press , Oxford , 1151,(1973).

84. A.G.Kruger and G.Winter,Aust,J.Chem.,**24**(1-3),161-164,(1971).
85. B.W.Dockum and W.M.Reiff,Inorg.Chem.,**21**(7),2613-2619,(1982).
86. P.H.LEE,E.Griswold and J.Kleinberg,Inorg.Chem.,**3**(9),1278-1283,  
(1964).
87. C.M.Harris and E.D.Mc Kerzie,J.Inorg.Nucl.Chem.,**29**,1047-1068,  
(1967).
88. M.R.Gopalakrishnan,C.P.Prabhakaran,J.Inorg.Nucl.Chem.,**43**,3390-  
3393, (1981).
89. F.Basolo and W.R.Matoush,J.Am.Chem.Soc.,**75**,5663-5666,(1953).
90. B.S.Manhas,S.Bala,R.Jaganathan and A.S.Dindsa,Indian.J.Chem.,**28A**,  
258 ,(1989).
91. Coucouvanis .D. ,Fackler, J.P.Jr.: Inorg . Chem., 6,2047, (1967).
92. R.Dingle , Inorg. Chem10 ,1141 (1971).
93. J.Willemse and J.A.Gras, Recueil , 91,1309, (1972).
94. R.Pastorek , J.Kamenicek , F.Brezina , Z.Sindelar , E.Jehlarova,  
N.V.Duffy and T.Gloawiak, Chem. ,48,317,(1994).
95. R. Pastorek , J. Kamenicek ,F. Brezina ,M. Hamrusova, Z. Sindelar and  
J.Lasovsky , Chem. , 47, 210, (1993).
96. M. Baral ,B.K. Karungo and B.prodhan , Indian J.Chem., sectA.27,66,  
(1988),Chem.Abs.,109,16097s, (1988).
97. J.P.Fackler , Jr., A.Dvdeef and R.G.Fischer , Jr., J.Am. Chem.Soc.,  
7,774 ,(1973).
98. A.K. Ramrakhyani and R.S. Shukla , J. Indian Chem. Soc., 57,856,  
(1980).

99. R. Pastorek, K. Brezine and J. Pokludova, Acta Univ. Palacki Olomuc., Fac, Rerum Net., 91, 17, (1988); Chem. Abst., 111, 69756d, (1989).
100. R. K., Aravamudan ,G. Adventa Chalam , V. : bull. Chem.Soc. Japan 66 , 155 , (1993) .
101. D. Collison , C.D. Garner , C.M.M<sub>s</sub> .Grath and J.F. W. Mosselmans ,J.Chem.Soc., Dalton Trans ., 24,4170, (1998).
102. S.Thirumaran,K.Ramalingam,Transit.Met.Chem.,25(1),60,(2000).
103. G. Sanchez ,F. Ruiz , and G. lopez , Inorg .Chem.,10,2185-2191 , (2000).
104. N.A.Aziz , M.,M.sc.Thesis, Univ. of Moseul ,(2001).
105. R.Pastorok , J. Kamenicek, M.Pavlicek, J.Husarek , Z.Sindelar and Z.Zak. Acto Univ,palacki Olomuc.Fac.Rer.Net,Chemica 40,57,63,(2001).
106. A.M.AL-Faris , M.S<sub>c</sub>.Thesis ,University of Mosul, (2001).
107. R.Pastorek,J.Kamenicek,J.Hasarek,M.Pavlicek,Z.Sindelar and Z.Ak.,Polish.J.Chem.,76,1545-1551,(2002).
108. J.Husarek ,B. Crek, R. Pastork , Z. Sindelar and M. Pavlicek ,Acta Univ. palack, Olomuc. Fac. Rer .Nat.,Chemica 42,7-11,(2003).
- 109.J.L. Serrano,L. Garcia ,J. Prerz ,G. Sanchez, J.Garcia, G.Lopez , G.Garcia, E.Molins , Inorganica Chimica Acta, 355, 33-40,(2003).
110. L.N. Mazalov ,N.A. Kryuchkova, G.K. Parygina , O.A. Tarasenko and S.V.Trubina , Journal of structural Chemistry , Vol.49, Supplement , PP. 519- 539,(2008).
111. Ekennia\* Anthony. C and Odola Adekunle.J,IJPBCS,2(3),Nigeria, 21-25 (2013).

112. E.Koning and K.Madeja , Inorg. Chem., 6,48,-55,(1967).
113. G.Wilkinson , R.D .Gillard , J.A.Mc. Cleverty "Com prehensive Coordination Chemistry" ,Middle Transition Elements ,1<sup>st</sup> Ed.,4,9 (1987) .
114. A.C. Massey , B.F. G. Johnson "The Chemistry of Copper, Silver and Gold " Pergamon Press , OxFord , 41,(1975).
- 115.A. Pignedoli and G. Peyronal ,Gazzeta Chimica Italiana , 72,745 , (1962) ; Chem.Abstr.,63,6377h , (1962).
116. R.C.Aggarwal ,N. Singh and S. Singh, Polyhedron ,4,343, (1985).
117. M.Bonamico , G. Dessy ,A. Mugnoli ,A. Vaciago and L. Zambomelli, Acta.Crys.19.889,(1965).
118. D.W.G.Newman , C.L.Raston and A.H.White , J.Chem .Soc.,Dalton Trans .,1332,(1973).
119. K.B.Pandega and B.B.Kaul , .J.Inorg. Nucl.Chem.,43,1942, (1981).
120. D. Sutton, "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes", McGraw-Hill (London), 1, 12, (1968).
121. A.M. LnFerdi , F. Ugozzoli and A. Gamus ,J. Chem.Crys.,26 (2),(141-145) , (1996).
122. L.I.Victoriano ,H.B. Cortes ,M.I. Yuseff and L.C. Fuentealba ,J.Coord .Chem ., 39,241, (1996).
123. B.I. Kharisov ,L.M. Blanco ,M.V. Salinas and A.D.Garnovskii , J. Coord .Chem.,43 ,135-143,(1999).
124. M. J. Mohammed,Ph.D.Thesis University of mosul, (1999).
125. Q.F.Zang ,M. T. Bao ,M.C.Hong ,R.Cao,Y.L. Son and X.Q.Xin,J. Chem .Soc.Dalton Trans.,605,(2000).

126. G.Hogarth ,A. Pateman and S. P. Reddmond ,Inorg .Chim .Acta., 306 (2000) .
127. A.Mederosn ,A.Cachapa , P.Gili ,R.H.Molina ,S.Daminguez,E.Chinea , M.L.Rodriquez , M.Feliz , R.Llugar ,F.Brito, C.M.R. Galarreta , C. Tarbrave and G.gallardo ,Polyhedron ,25,3366 ,(2006).
128. B.J.Aylett "The Chemistry of Zinc ,Cadmium and Mercury" , Pergamon Press, Oxford ,207,(1975).
129. P.O'Brien ,J.R.Walsh ,I.M.Waston ,M.Motevalli and L.Henrik Sen ,J.Chem .Soc.,Dalton Trans ., 2491,(1996).
- 130.A.Manohar and V.Venkataehalam ,J.Chem.Chem.Crystallogr ., 28,12,861,(1998).
131. L.I. Victoriano , coord .Chem.Rev.,196, 383-398, (2000).
132. O.M.AL-Ramadhany .M.Sc., Thesis University of Mosul,(2000).
133. A. Arora and C.L. Arora ,Asian J.Chem.,15,(1) ,144,(2003).
- 134.K.Ramalingam ,B.A. Prakasam ,G.Bocelli and A.Cantooi , Polyhedron ,Available online at [www.Sciencedirect.com](http://www.Sciencedirect.com).(2007).
135. G.Hogarth ,Ebony Jewel C.-R.C.R. RainFord –Brent, Idris Richards ,Inorg .Chim .Acta.,362 1361-1364 ,(2009).
- 136.S.E.AL-Mukhtar and I.A.Mustafa "Inorganic and Coordination Chemistry" ,Arbic version ,University of mousl , 611,(1988).
137. W.J.Moor, "Physical Chemistry" ,5<sup>th</sup> Ed.Long man,London ,425, (1972).
138. C.Preti , G.Tosi and P.Zannini ,J.Inorg.Nucl.Chem., 36,3725,(1974).

- 139 . B.N.Figgis , "Introduction to ligand Fields" Inter science ,New York ,258 ,316-319 ,(1967).
140. V.Trnecka,M.Hrachova,A.Humplik and I.Orlik,Czech , C<sub>s</sub> 254 ,154 ,(1988) , Chem.Abs.,110,214568e,(1989).
141. R.D.Felthan and R.G.Hayter, J.Chem.Soc.,4587-4591,(1964).
142. F.A.Cotton and M.D. Meyers, J.Am.Chem.Soc.,28,5023.(1960).
- 143.Y.Nishida and S.Kida , Inorg .Nucl.Chem.Lett.,7,325,(1971).
144. B.B.Kaul and K.B.Pandey ,J.Inorg .Nucl.Chem.,40,1035,(1978).
145. N.Saha and N.C.Gayen,J.Indian Chem.Soc.,LX,317,(1983).
146. A.Samantray ,S.B.Mishara and B.K.Mohapathna ,J.Indian Chem.Soc ., 57,14,(1980).
147. B.Hutchinson,J.Takemoto and K.Nakamoto ,J. Am.Chem.Soc.92, 3335, (1970).
148. B.N.Figgis and J.Lewis , "Progressin Inorganic Chemistry" 16, 18, 37 , (1964).
149. Uivavosi V , Badea M ,Aldea V ,Chirigiu L , Olar R. Thermal and platinum (IV) complexes with dithiocarbamate derivatives . J Therm Anal Calorim , 2013;111(2): 1177-1182
150. R.L. Carlin Transit . Met. Chem., 1,28,(1965).
151. R.C.Aggarwal , B.Singh and N.k.Singh ,J. Indian Chem.Soc., LIX , 269,(1982).
152. K.S.Patel and P.O. IKEKwere,J.Inorg .Nucl.Chem.,43,51,(1981).
153. Benjamin chibuzo Ejelonu, EUROPEAN JOURNAL OF BIOMEDICAL AND PHARMACEUTICAL SCIENCES.,3,(10),33-37,(2016).

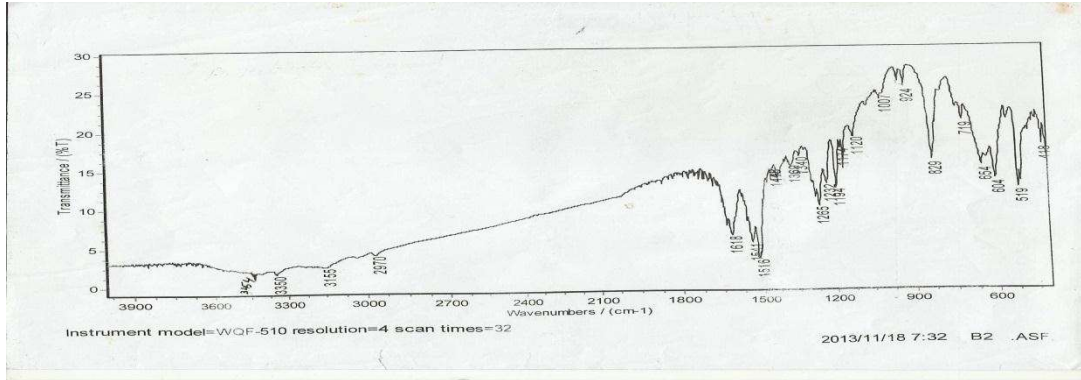
154. K. Bizilj ,S.G. Hardin ,B. F. Hoskin ,P.J. Oliver, R.T. Edward and G.Winter ,Aust. J.Chem., 39,1035,(1986).
155. A.F.Kazzar , I.A.Mustafa and S.E.AL-Mukhtar , Iraqi, J .Of Chem. Soc ., 12,3,5,171,(1987).
- 156.B.N.Figgis and J.Lewis "Modern Coordination Chemistry" , Interscience ,New York, 400,(1960).
157. J.C. Bailar ,H .J. Emeleus , Sir R. Nyholm and A. F.Trotman – Dickenson , "Comprehensive Inorganic Chemistry" ,1<sup>st</sup> ed., Pergamon press ,Oxford ,1151, (1973).
158. R.N.Murty ,R.N.Dash and D.V.Ramana ,Rao ,J.Indian Chem .Soc .,61 ,934,945,(1984).
159. Camus ,F.Ugozzoli and A.M.M.Lanfredi ,J.Chem. Crystallogr., 26(2) , 141 ,(1996).
160. R.W.Gable and G.Winter ,Inorg.Nucl .Chem.Lett.,16,9,(1980).
161. R.W. Adams ,C.G. Barraclough ,R.L. Martin and G. Winter ,Aust. J. Chem., 20,2351-2356,(1967).
162. Ajibade PA, Ejeloni BC. Group 12 dithiocarbamate complexes: synthesis , spectral studies and their uses as precursors for metal sulphide nanoparticules and nanocomposites. Spectro chim Acta A mol Biomol spectrosc, 2013;113:408-414
163. Mc Murry, Jorganic Chemistry, 7<sup>th</sup>Ed.Thomson Books/Col,United States , 2008; 425.
- 164.R.C.Aggarwal ,N.Singh and S.Singh ,Indian J.Chem., 21A,268,(1982).
165. N.Singh, N.K.Singh and C.Kaw ,Bull .Chem .Soc .(Jpn.), 62, 3328 , (1989).

166. V.S.Shrivastova,C.P.Bhasin and G.C.Saxena ,J.Indian Chem.Soc.,63, 865,(1986).
167. M.R.Gopalakrishnan and C.P. Prabhakaran ,J. Inorg. Nucl. Chem. ,43,3390, (1981).
168. G.Dugaprasad ,D.N. Sathyanarayana and C.C.Patel, Can.J.Chem.,47, 631,(1969).
169. P.T.Beurkeus ,J.ACars and J.J.Steggerde ,Inorg.Chem.,7(4),810-813 ,(1968).
170. D.G.Bradiey and M.H.Gitlitz ,J.Chem.Soc.,A.1152(1962).
171. G.A.Tspils and G.E.Manoussakin ,Inorg.Chem.Acta,18,35-45,(1976).
172. F.Bonati and R.Ugo,J.Drganomet .Chem.,10,257,(1967).
173. C.P.Sharma,N.Kumar and S.Chandra ,J .Indian .Chem. Soc. ,LX, 434 , (1983).
174. N.Snigh and L .B. Prasad ,Synth. React .Inorg.Met-org chem.,28,(6) , 929,(1998).
175. Nahipour H,Ghammamy S, Ashuri S, Aghbolagh ZS.Synthesis of anew dithiocarbamate compound and study of its biological properties.Org Chem J, 2010; 2:75-80.
176. N.H.Buttrus ,Mutah J.Res. and Stud.,12,225,(1997)
177. R.H.K.Varma and C.P. Prabhakaran , Indian J . Chem . , 28 A , 119 , (1989) .
178. R.C.Aggarwal ,B.Singh and S.Singh ,Indian J.Chem.,63,988,(1986).
179. L.H.Little ,G.W.Poling and J.Leia, Can .J.Chem., 39,754, (1961).
180. R.C.Aggarwal,B.Singh and S.Singh ,Indian J.Chem.,25A,384,(1986).

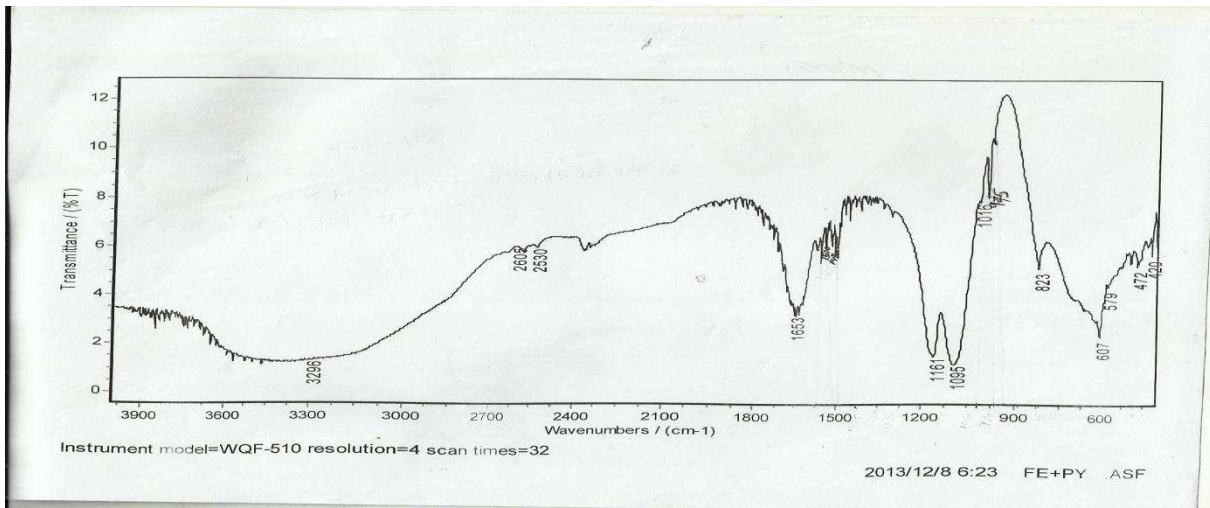
181. G.Winter Rev.Inorg.Chem."Inorganic Xanthates",2,263,267,(1980).
182. E.E. Reid,"Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" Chemical Publishing Co ., NewYork,4,140,(1962).
183. M.R.Hunt,A.G.Kruger, L.Smith and G.Winter,Aust .J. Chem .,24 ,53 , (1971) .
184. B.Singh and U.Srivastava ,Indian J.Chem.,28A,431,(1989).
185. G.W.Watt and B.J.Mecormik,Spectro.Chem.Acta.,21,553,(1965).
186. P.P.Singh and U.P.Shukla,R.Makhija and R.Rivest ,J .Inorg .Nucl. Chem. ,37,679-683,(1975).

## الملحق

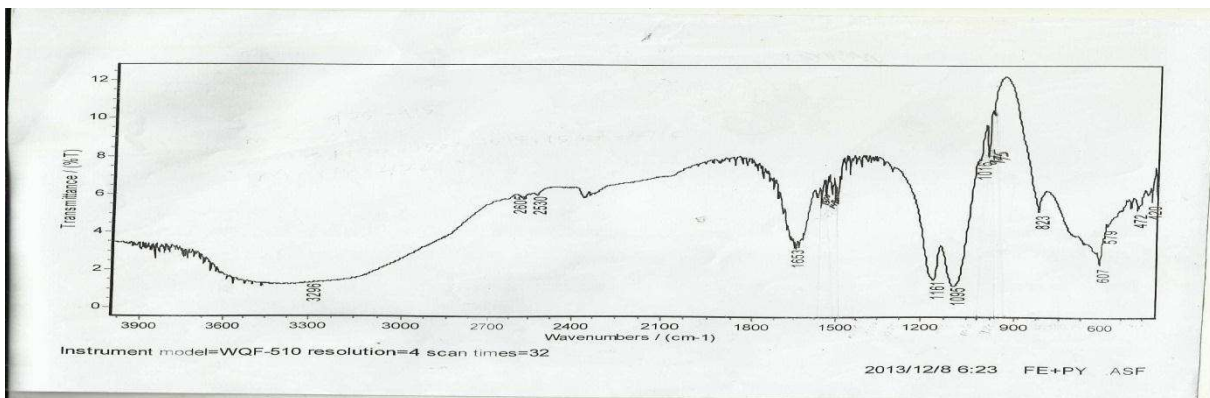
جارتات طيف الاشعة تحت الحمراء والاطياف الالكترونية لبعض المعقدات المحضرة



طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (4-ABdtc)



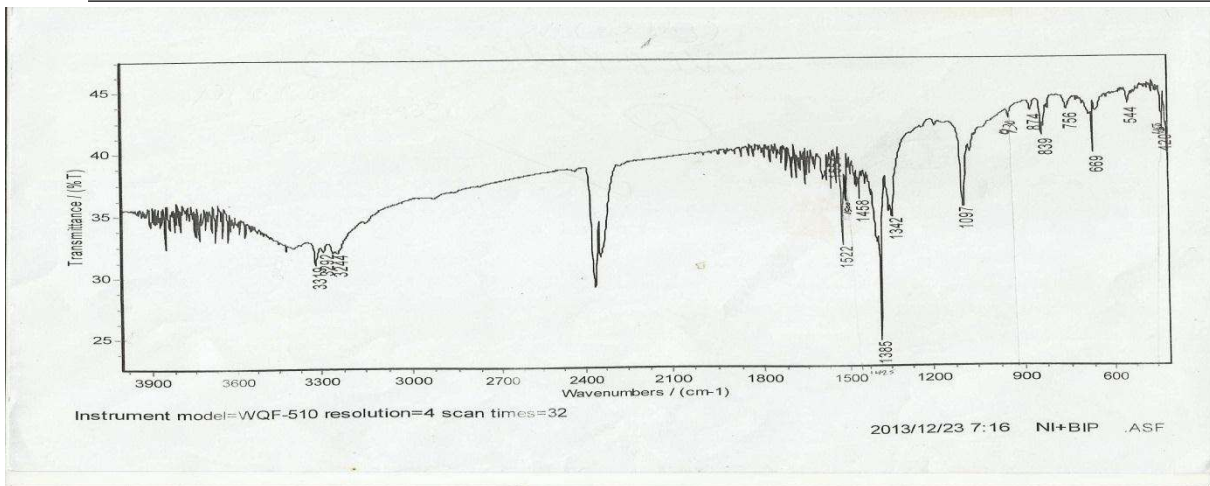
طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (4-APdtc)



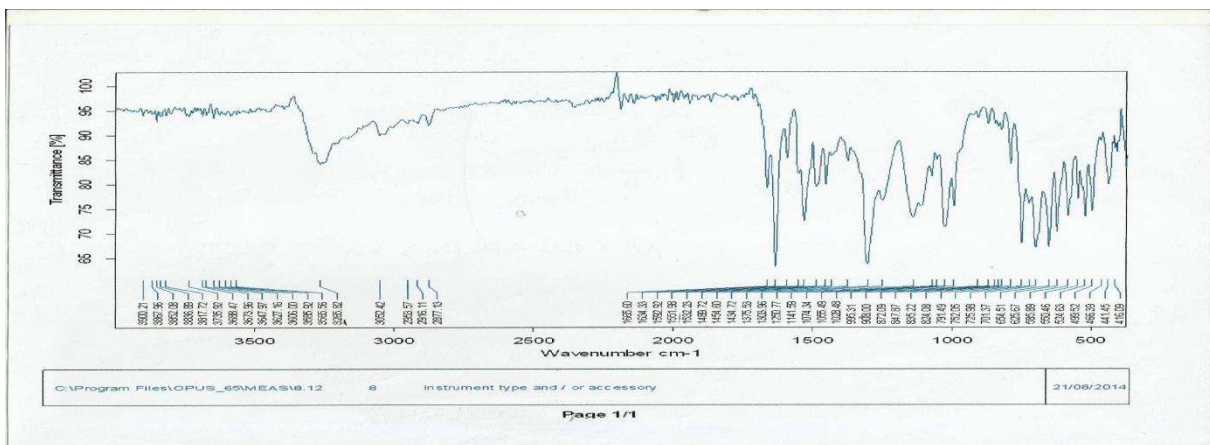
طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Fe(4-ABdtc)_2(py)_2]$



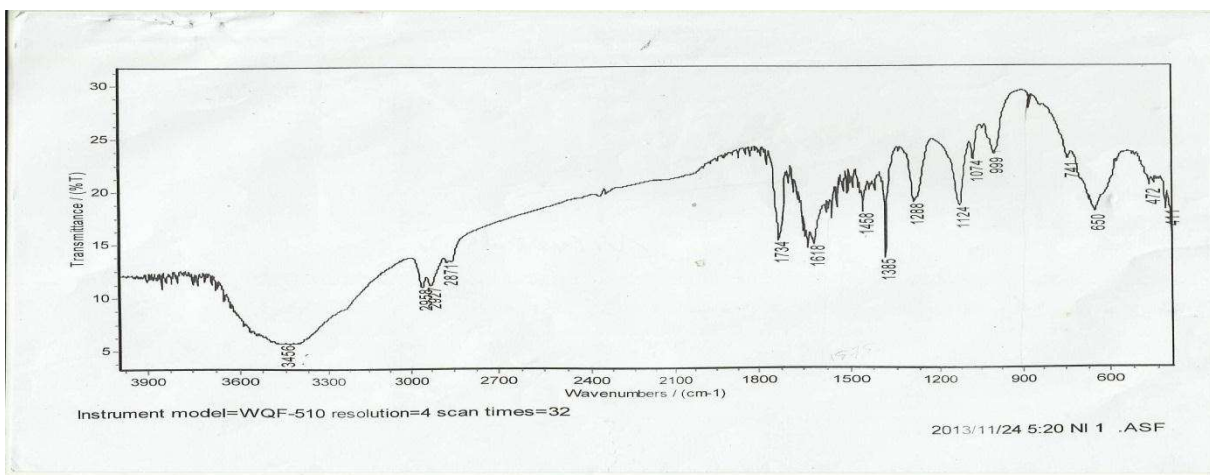




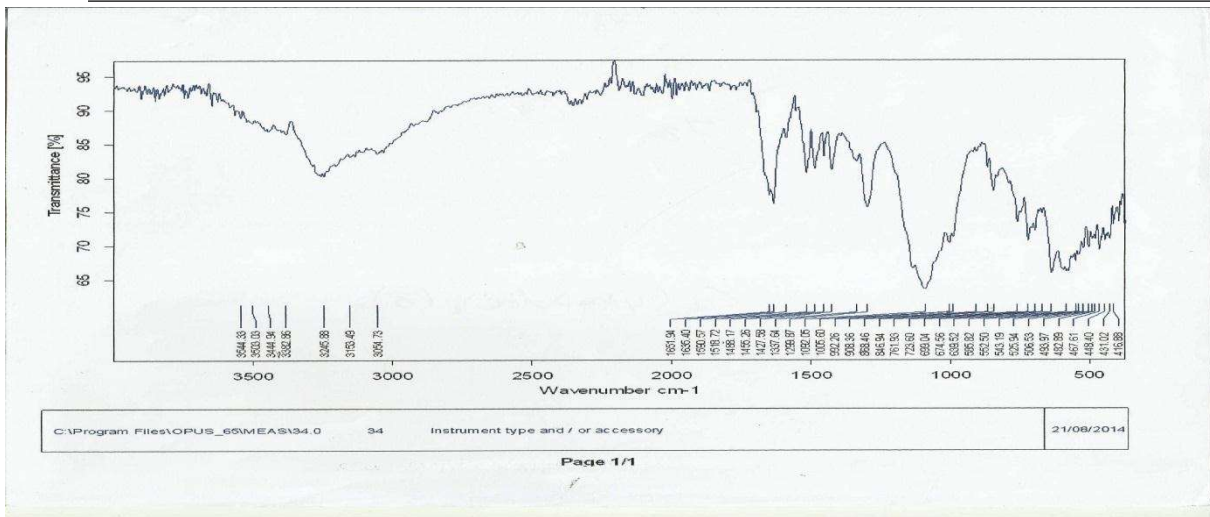
طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Ni(4-ABdte)_2(2,2'bipy)]$



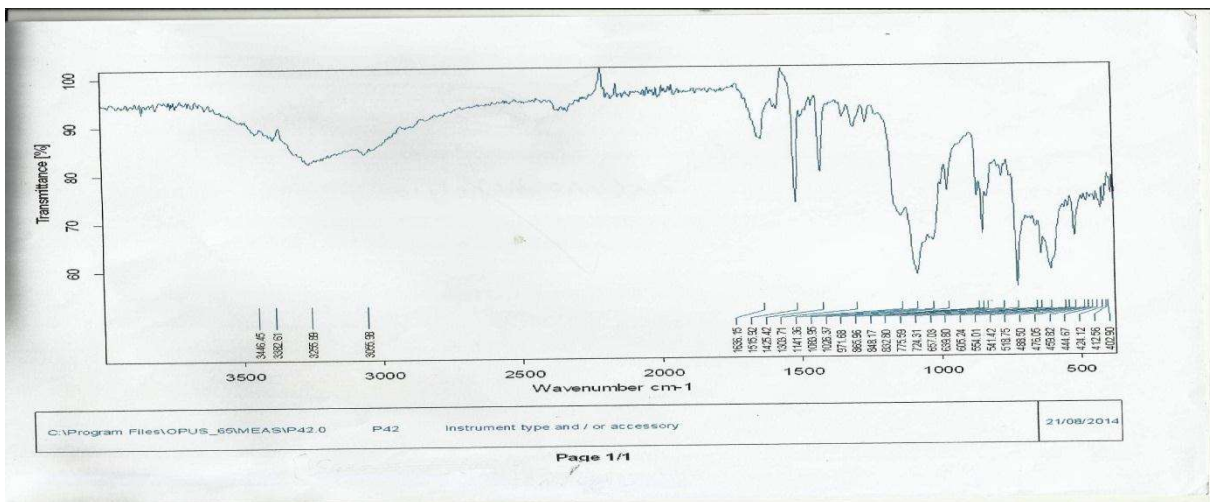
طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Ni(4-APdte)_2(en)]$



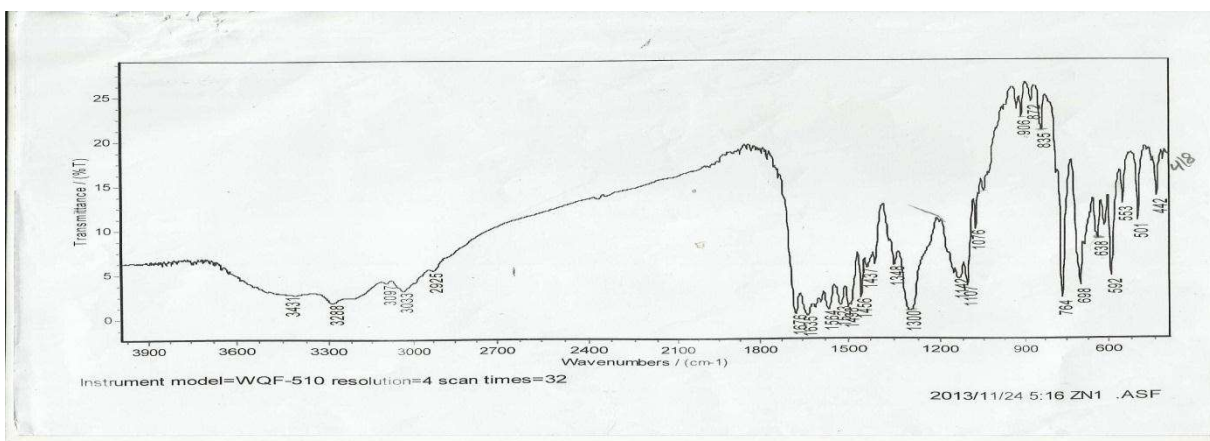
طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Ni(4-APdte)_2]$



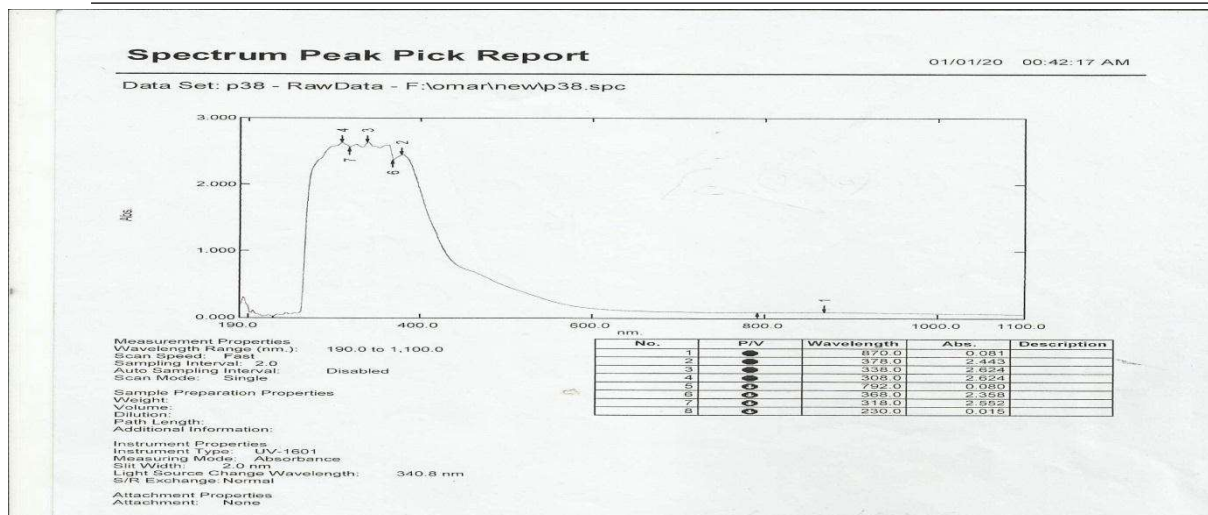
طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Cu(4-APdte)_2(\gamma-pico)_2]$



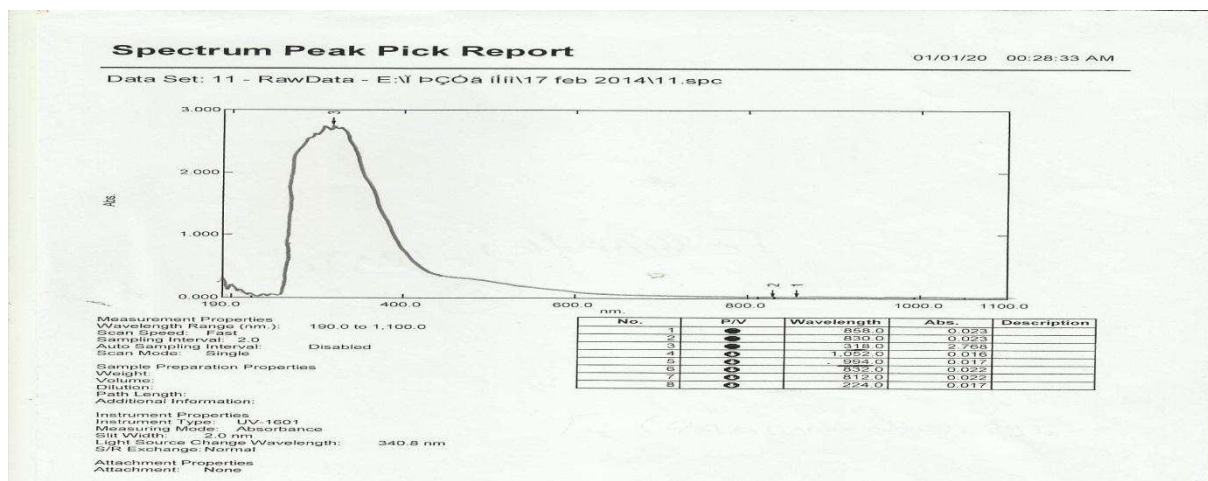
طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Zn(4-APdte)_2(1,10-phen)]$



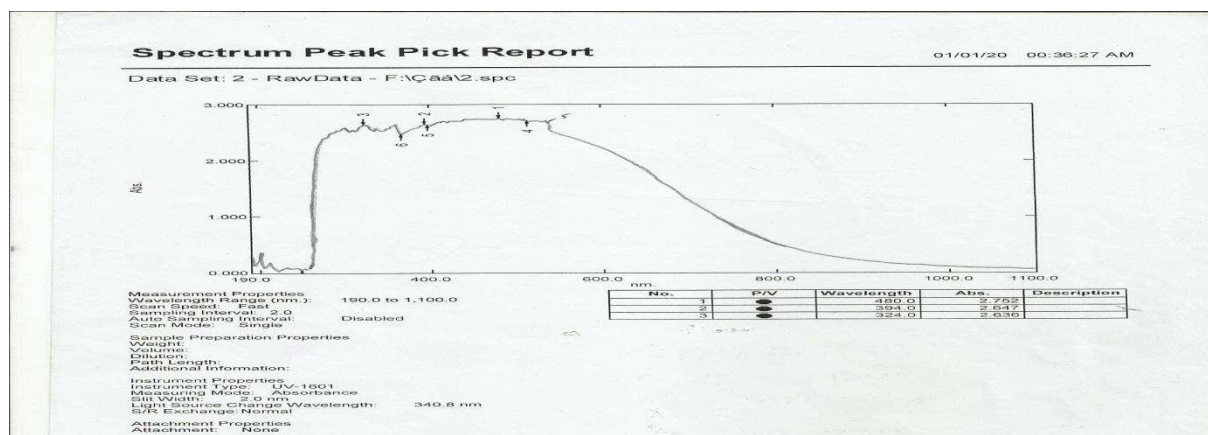
طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Zn(4-APdte)_2]$



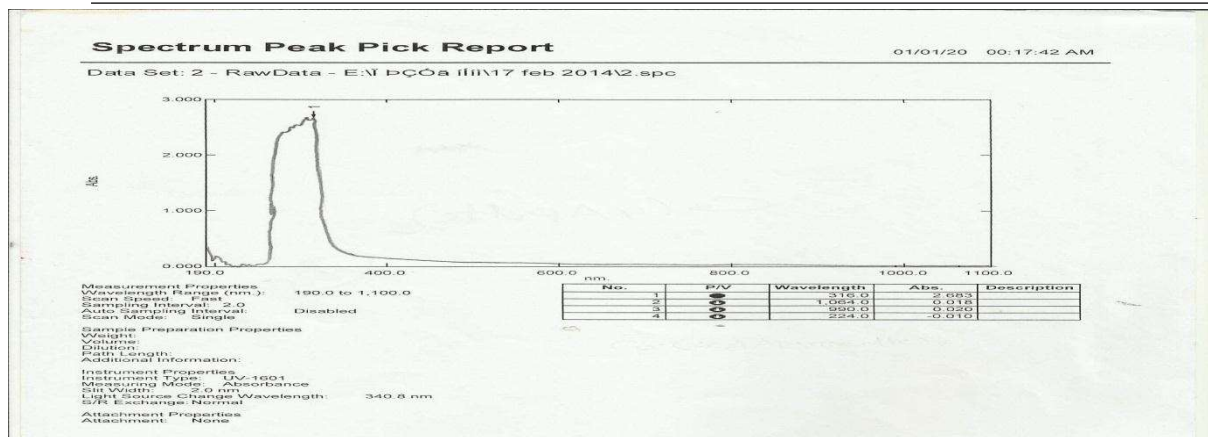
الطيف الالكتروني للمعقد  $[Fe(4-ABdtc)_2(1,10-phen)]$



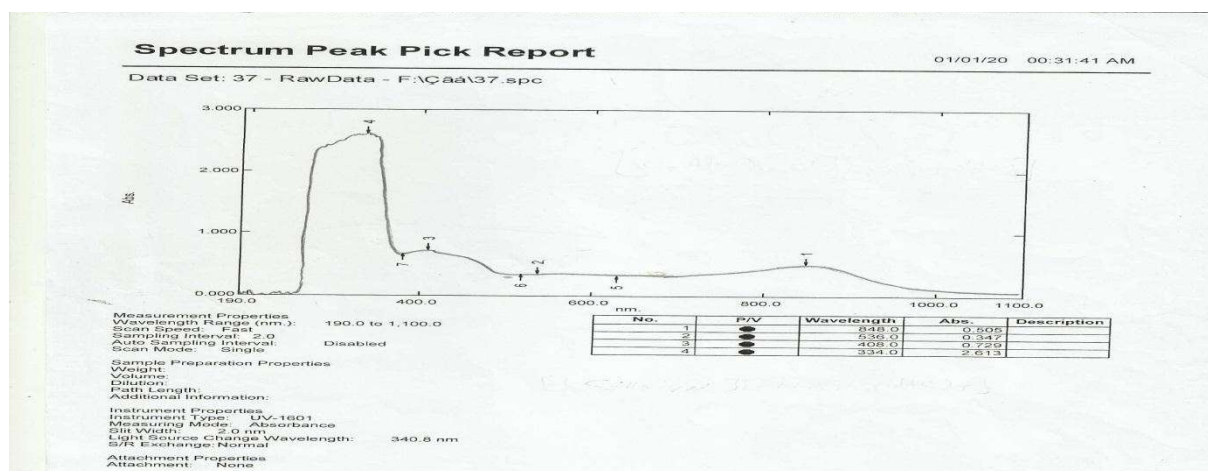
الطيف الالكتروني للمعقد  $[Fe(4-ABdtc)_2(py)_2]$



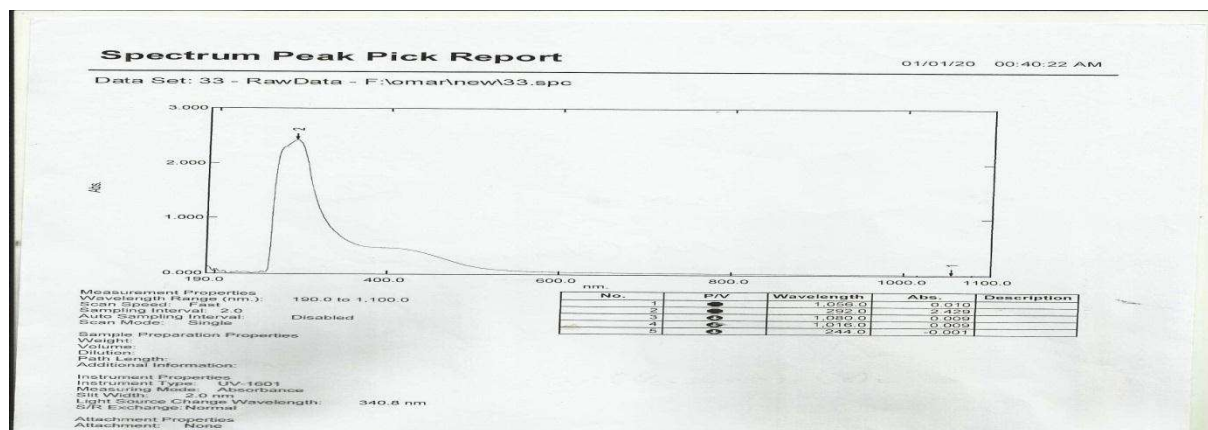
الطيف الالكتروني للمعقد  $[Co(4-ABdtc)_2]$



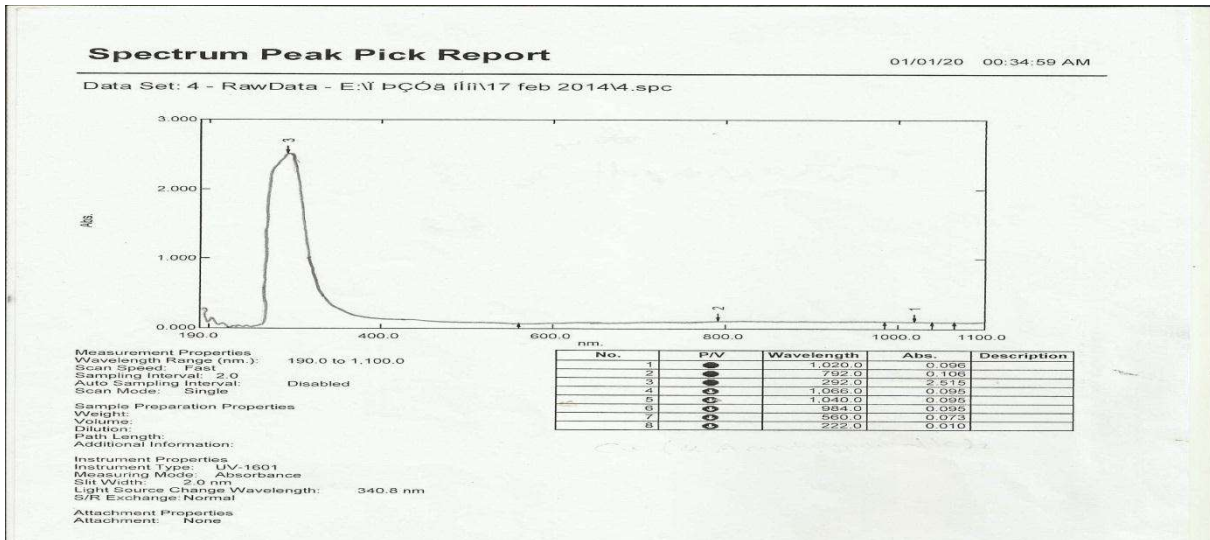
الطيف الالكتروني للمعد  $[Co(4-APdte)_2]$



الطيف الالكتروني للمعد  $[(C_2H_5)_4N][Ni(4-ABdte)_3]$



الطيف الالكتروني للمعد  $[Ni(4-APdte)_2(\gamma-pico)_2]$



الطيف الالكتروني للمعقد [Cu(4-APdte)<sub>2</sub>]

Ministry of Higher Education  
and Scientific Research

University of Baghdad

College of Education for Pure  
Science/Ibn Al-Haitham



وزارة التعليم العالي  
و البحث العلمي

جامعة بغداد

كلية التربية للعلوم  
الصرفة ابن الهيثم

## Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Science

*Paper ID:* Ch-20

*May 21, 2017*

***Paper Title:* Synthesis and Characterization of Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>  
and Zn<sup>II</sup> Complexes With Dithiocarbamate and N-Donor Ligands**

***Author(s)* Mohammed Jassim Mohammed, Asmaa Basim Ali**

***Manuscript received Date:* April 2, 2017**

Dear Author(s)

With warm congratulations, I am pleased to inform you that based on the recommendations of the reviewers and the editorial board; your paper identified above has been accepted for publication in Journal.

At subject to typing schedules, the paper is scheduled to appear in the Journal **Vol. 30, issue 3** that will come out in **December 2017**

I appreciate your interest in the journal and look forward to receive more articles from you in the future.



Sincerely

Prof. Dr. Sarmad B. Dikran

Editor in Chief

Al-Adhamiyah/Anter Square/ Baghdad- IRAQ  
College of Education for Pure Science/Ibn Al-Haitham  
P. O. Box (4150) ; Email: [ihjpas@ihcoedu.uobaghdad.edu.iq](mailto:ihjpas@ihcoedu.uobaghdad.edu.iq) ;

الأعظمية-ساحة عنتر-بغداد- العراق  
كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم  
Email: [ihjpas@gmail.com](mailto:ihjpas@gmail.com)

# Abstract

This thesis describes the preparation and studying of eighty four new complexes of some transition metals of the first series ( Fe(II) ,Co(II) ,Ni (II) ,Cu(II) ) and Zn(II) with dithiocarbamate ligands ,(Na4-ABdtc) (sodium4- amino benzene dithiocarbamet ) and (Na 4-APdtc) (sodium4-anit pyrene dithiocarbamate) .

The prepared complexes have been classified in to three classes:

A- Complexes of the general formula  $[M(4-ABdtc)_2]$ ,  $[M(4-APdtc)_2]$

where  $M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$

B- Complexes of the general formula  $[M(4-ABdtc)_2(L)_n]$  ,  
 $[M(4-APdtc)_2(L)_n]$ .

Where  $M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$

L= nitrogenous bases

When  $L = (1,10\text{-phe}) , (en), (2,2\text{ bipy})$   $n=1$

$L=(Py),(iso\ eqi), (3,5\ lut), (V\text{-Pic})$   $n=2$

C- Complexes of the formula  $[R_4N][Ni(4-ABdtc)_3]$ , $[R_4N][Ni(4-APdtc)_3]$ .  
 $R=CH_3 , C_2H_5$

All prepared complexes have been characterized by molar conductance , magnetic susceptibility measurements, Electronic and Infrared spectra and metal analysis by atomic absorption.

The measurements show a tetrahedral geometry for the complexes of the type (A) while the complexes of the type (B,C) , had octahedral geometry, Conductivity measurement showed that these complexes were non electrolytes except for complexes of the type ( C) which found to be a 1:1 electrolyte.

**University of Mosul**  
**College of science**



**Synthesis and Characterization of Some First  
Transition Metal and Zinc Complexes with  
dithiocarbamate and Nitrogenous bases.**

A Thesis Submitted By

**Asmaa Basim Ali AL-Watar**

To

The Council of the College of Science University of Mosul in Partial

Fulfillment of the Requirements For the Master's degree

In

**Chemistry/ Inorganic Chemistry**

**Supervised by**

**Assist. Prof. Dr. Mohammed Jasim .Mohammed**

---

1439 A.H

2017 A.D