



جامعة الموصل
كلية العلوم

**تحضير وتشخيص عدد من معقدات العناصر الإنتقالية
والخارصين مع ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات
الكبيرة المفتوحة والمغلقة**

وسيم محمد جميل حسن

**رسالة ماجستير
في الكيمياء اللاعضوية**

بإشراف

**الأستاذ المساعد الدكتور
صهباي علي أحمد**

**الأستاذ الدكتور
نبيل هادي بطرس إيشوع**

2014 م

1435 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿شَهِدَ اللَّهُ أَنَّهُ لَا إِلَهَ هُوَ وَالْمَلَائِكَةُ﴾

﴿وَأُولُوا الْعِلْمِ قَائِمًا بِالْقِسْطِ لَا إِلَهَ إِلَّا هُوَ

الْعَزِيزُ الْحَكِيمُ﴾

صِدْقِ
الْعَظِيمِ

آلِ عِمْرَانَ

الآيَةُ 18

شكر وتقدير

﴿ربِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَىٰ وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَصْلِحْ لِي فِي ذُرِّيَّتِي إِنِّي تُبْتُ إِلَيْكَ

وَإِنِّي مِنَ الْمُسْلِمِينَ﴾

الحمد لله شفعاً ووترا

الحمد لله طاعةً وذكرًا

الحمد لله شكرًا شكرًا

وأشهد أن لا اله إلا الله وأنَّ محمدًا الرحمة المرسله إمام أنبيائه ورسله القائل

﴿ومن سلك طريقا يلتمس فيه علماً سهل الله له طريقاً إلى الجنة﴾ وبعد.

لا يسعني وأنا أضع اللمسات الأخيرة على رسالتي إلا أن أشكر الله عزَّ وجل الذي أعانني ووفقني لاتمام هذه الرسالة.

وعرفانا مني بالجميل وشعورا بواجب الوفاء أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى أستاذي الفاضل الدكتور نبيل هادي بطرس والاستاذ المساعد الدكتور صهبا علي أحمد لما كان لهما من اثر كبير في إعانتي وتصبيري وكان لهما الأثر الكبير في إخراج هذا البحث بهذه الصورة فلهما مني كل الود والاحترام.

وبكل مشاعر التقدير والاحترام اقدم شكري إلى عميد كلية العلوم المحترم ورئيسة قسم الكيمياء والتدريسيين كافة لجهودهم في توفير الاجهزة وتقديمهم الدعم والمساعدة.

كما اقف عاجزا أمام تقديم الشكر والإمتنان إلى أخوالي وخالاتي واختي الدكتورة وسن لما ابده من دعم ومساعدة طيلة مدة الدراسة فجزاهم الله عني خير الجزاء.

ويقتضي واجب العرفان والوفاء ان اتقدم بشكري وتقديري الى من تحملوا عني سنوات دراستي والى من اعجز عن التعبير عن مدى إمتناني وحببي لهم والديَّ العزيزين أسأل الله عزَّ وجل ان يمدهما بالصحة والعافية وان يوفقني لبرهما والإحسان إليهما. كما واتقدم بالشكر لجميع الاصدقاء الذين كانوا عوننا لي بعد الله عزَّ وجل طوال مدة دراستي فجزاهم الله خير الجزاء.

اسأل الله ان يجعل عملي هذا خالصاً لوجهه الكريم وان لا يؤاخذنا إن نسينا أو أخطأنا وصلى الله

على نبيينا محمد وعلى آله وصحبه وسلم تسليماً كثيراً.

الخلاصة

تتضمن هذه الرسالة تحضير وتشخيص (38) معقداً من معقدات Ni(II), Co(II), Cu(II) و Zn(II) أحادية النوى وثنائية النوى (المتجانسة وغير المتجانسة) وثلثية النوى المتجانسة مع ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة المشتقة من تكثيف benzoylacetone مع مشتقات o-aminothiophenol .

من خلال دراسة المعقدات المحضرة بواسطة التقنيات المختلفة تمَّ إستنتاج الأنواع

التالية من المعقدات:

a- معقدات أحادية النوى المحضرة من تفاعل ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة (L_3, L_1) مع أملاح فلزات Ni(II), Co(II), Cu(II) و Zn(II) وبنسبة مولية (1:1) ($L:M$) إذ إمتلكت هذه المعقدات بنية رباعي السطوح ولها الصيغ العامة التالية $[M(L)Cl_2], [M(L)]Cl_2$.

b- المعقدات المحضرة من تفاعل ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة (L_4, L_2) مع أملاح فلزات Ni(II), Co(II), Cu(II) و Zn(II) وبنسب مولية (1:2) و (1:3) ($L:M$) أدى إلى تكوين المعقدات التالية

1- معقدات ثنائية النوى المتجانسة ذات الصيغة العامة $[M_2(L)Cl_4]$ إذ إمتلكت هذه المعقدات بنية رباعي السطوح , $M = Ni(II), Co(II), Cu(II)$ و Zn(II).

2- معقدات ثنائية النوى غير المتجانسة ذوات الصيغ العامة $[MZn(L)Cl_2]Cl_2, [MZn(L)Cl_4]$ وإمتلكت هذه المعقدات بنية رباعي السطوح ما عدا المعقد (25) الذي يمتلك بنية ثمانية السطوح. حيث $M = Ni(II), Co(II), Cu(II)$, $L_4, L_2 = L$.

3- معقدات ثلاثية النوى المتجانسة ذات الصيغة العامة $[M_3(L_2)Cl_4]Cl_2$ وإمتلك هذه المعقدات

بنية رباعي السطوح, حيث $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$ و $Zn(II)$.

تمّ تشخيص الليكاندات والمعقدات المحضرة بواسطة الأطياف الإلكترونية, التوصيلية

الكهربائية المولارية, طيف الأشعة تحت الحمراء, القياسات المغناطيسية, تقدير نسبة الفلز وتقدير

نسبة الكلوريد وشخصت الليكاندات (L_7, L_6, L_4, L_2) والمعقدات (14-5, 20, 31, 33, 37)

بواسطة التحليل العنصري الدقيق (C.H.N.S) وكانت النتائج العملية متوافقة مع النتائج المتوقعة

نظرياً. دلّت قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية على أنّ بعض المعقدات غير موصلة للكهربائية

وأخرى موصلة وبنسبة (1:2).

وقد أثبتت القياسات إمتلك المعقدات بنية رباعي السطوح ما عدا المعقد (25)

يمتلك بنية ثماني السطوح.

Contents

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع
I-III	قائمة المحتويات
IV-V	قائمة الجداول
VI-IX	قائمة الأشكال
X	قائمة المخططات
1-42	الفصل الأول: المقدمة
1	1.1 نبذة مختصرة عن قواعد شيف
2	2.1 أهمية وإستخدامات قواعد شيف ومعقداتها
2	1.2.1 الإستخدامات البيولوجية
3	2.2.1 الإستخدامات الكيميائية
3	3.2.1 الإستخدامات الصناعية
4-16	3.1 ليكاندات ومعقدات الحلقات الكبيرة
16-41	4.1 ليكاندات ومعقدات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة
42	الهدف من البحث
43-62	الفصل الثاني: الجزء العملي
43	1.2 تحضير ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة المفتوحة والمغلقة
43	1.1.2 تحضير الليكاند (L ₁) المغلق N,N'-Bis{(1,2-o-aminophenylthio)ethane} 1-phenylbutane-1,3-dilidene
45	2.1.2 تحضير الليكاند (L ₂) المغلق N,N'-Bis[bis-{(1,2-o-aminophenylthio)-ethane}]1-phenylbutane-1,3-dilidene
45	3.1.2 تحضير الليكاند (L ₃) المغلق N,N'-Bis{(1,4-o-aminophenylthio)butane} 1-phenylbutane-1,3-dilidene

الصفحة	الموضوع
46	4.1.2 تحضير الليكاند (L_4) المغلق N,N'-Bis[bis-{(1,4-o-aminophenylthio)-butane}]1-phenylbutane-1,3-dilidene
50	5.1.2 تحضير الليكاند (L_5) المفتوح N,N'-Bis{(o-aminophenylthio)2-bromoethane}1-phenylbutane-1,3-dilidene
52	6.1.2 تحضير الليكاند (L_6) المفتوح N,N'-Bis{(o-aminophenylthio)butyl}1-phenylbutane-1,3-dilidene
54	7.1.2 تحضير الليكاند (L_7) المفتوح N,N'-Bis{(o-aminophenylthio)4-bromobutane}1-phenylbutane-1,3-dilidene
56	2.2 تحضير معقدات ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة المفتوحة والمغلقة مع أملاح Zn(II),Cu(II),Ni(II),Co(II)
56	1.2.2 تحضير معقدات أحادية النوى ذات الصيغة $[Co(L)]Cl_2$ $L=L_1, L_3, L_5-L_7$
57	2.2.2 تحضير معقدات أحادية النوى ذوات الصيغة $[Zn(L_1)Cl_2]$
57	3.2.2 تحضير معقدات ثنائية النوى المتجانسة ذوات الصيغة $L=L_2, L_4, [Co_2(L)Cl_4]$
58	4.2.2 تحضير معقدات ثنائية النوى غير المتجانسة ذوات الصيغة $L=L_2, L_4, [CoZn(L)Cl_4]$
58	5.2.2 تحضير معقدات ثنائية النوى غير المتجانسة ذوات الصيغة $[CoZn(L_4)Cl_2]Cl_2$
59	6.2.2 تحضير معقدات ثلاثية النوى المتجانسة ذوات الصيغة $[Co_3(L_2)Cl_4]Cl_2$
59	3.2 القياسات الفيزيائية
59	1.3.2 قياس التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S)
60	2.3.2 قياس درجة الإنصهار أو درجة التفكك

الصفحة	الموضوع
60	3.3.2 قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية
60	4.3.2 قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء
60	5.3.2 قياسات الأطياف الإلكترونية
61	6.3.2 القياسات المغناطيسية
61	4.2 تحليل المعقدات
61	1.4.2 تقدير نسبة فلز الكوبلت
62	2.4.2 تقدير نسبة الكلوريد
67-90	الفصل الثالث: النتائج والمناقشة
67	1.3 التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S)
67	2.3 الإمتصاص الذري
68	3.3 التوصيلية الكهربائية المولارية
72	4.3 القياسات المغناطيسية
77	5.3 الأطياف الإلكترونية
85	6.3 أطياف الأشعة تحت الحمراء
90	7.3 تقدير نسبة الكلوريد
91-98	الإستنتاجات
99-106	المصادر
	ملخص البحث باللغة الإنكليزية

List of Tables

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
56	التحليل الدقيق لعناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين والكبريت وبعض الخواص الفيزيائية لليكاندات المحضرة	1
63	الصيغة الوضعية ونسب التحليل الدقيق للعناصر مع بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة	2
70	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ($10^{-3}M$) لأنواع مختلفة من الإلكتروليتات في مذيبات مختلفة	3
71	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية (سم ² .اوم ⁻¹ .مول ⁻¹) للمعقدات المحضرة في درجة حرارة (25 °م) وتركيز ($10^{-3}M$) في مذيب DMF	4
74	القياسات المغناطيسية لمعقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق عند درجة حرارة (25 °م)	5
75	القياسات المغناطيسية لمعقدات النيكل (II) المحضرة عند درجة حرارة (25 °م)	6
76	القياسات المغناطيسية لمعقدات النحاس (II) المحضرة عند درجة حرارة (25 °م)	7
78	الطيف الإلكتروني (سم ⁻¹) لليكاندات المحضرة باستخدام مذيب DMF	8
80	الطيف الإلكتروني (سم ⁻¹) لمعقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق باستخدام مذيب DMF	9
82	الطيف الإلكتروني (سم ⁻¹) لمعقدات النيكل (II) المحضرة باستخدام مذيب DMF	10
84	الطيف الإلكتروني (سم ⁻¹) لمعقدات النحاس (II) المحضرة باستخدام مذيب DMF	11

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
85	الطيف الإلكتروني (سم ⁻¹) لمعقدات الخارصين (II) المحضرة باستخدام مذيب DMF	12
89	قيم أطيايف الأشعة تحت الحمراء (cm ⁻¹) لليكاندات المحضرة	13
89	قيم أطيايف الأشعة تحت الحمراء (cm ⁻¹) للمعقدات المحضرة	14

List of Figures

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
5	تحضير ليكاندات حلقة جديدة	1
5	التركيب البلوري للأيون الموجب $[(L)Ni_2(\mu-Cl)]$	2
6	التركييب البنائية لليكاندات الحلقات الكبيرة (L_1-L_6)	3
7	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(L^1)]$ في المعقد (1)	4
7	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(L^2)]$ في المعقد (4)	5
8	تحضير الليكاند L_1 1,5- diaza- 8,12- dioxo -6,7:13,14- dibenzocyclotetradecane	6
8	تحضير الليكاند L_2 1,7 diaza- 10,14- dioxo-4-thia-8,9:15,16 dibenzocyclohexadeca-2,6-dione	7
9	التركيب المقترح لمعقد الكروم $[Cr(L_1)(NO_3)_2]NO_3$	8
9	التركيب المقترح لمعقد الكروم $[Cr(L_2)(NO_3)](NO_3)_2$	9
9	التركيب البنائي لليكاند الحلقي سداسي السن (2,6-bis(((2-mercaptophenyl)thio)methyl)pyrimidinato	10
10	التركيب المقترح للمعقدات المحضرة $[M(L)]Cl_2$ M= Mn(II),Co(II),Ni(II),Cu(II)	11
10	التركيب المقترح لمعقد الكروم (III)	12
11	التركيب البنائي لليكاند 1,3-bis(2-pyridylmethylthio)propane	13
11	التركيب البلوري للمعقد $[Fe(L)Cl_2]$	14
12	التركيب البنائي لليكاندات (bmdhp) و (bmbdh)	15
13	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Zn(bmbdh)(H_2O)(\eta^1-SO_3CF_3)]$	16

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
13	التركيب البلوري للأيون الموجب {[Zn(μ -bmdhp)(H ₂ O)(η^1 -SO ₃ CF ₃)] ₂ }	17
14	التركيب البنائي لليكاندات سداسية الحاوية على الذرات الواهبة N ₂ N ₂ 'S ₂	18
14	التركيب البلوري للمعقد [ZnL ¹]	19
15	التركيب البلوري للمعقد [ZnL ²]	20
15	التركيب البنائي لليكاند الحلقي الكبير 1,10-dithia-3,8,12,17-tetraoxo-4,7,13,16- tertraazacyclooctadecane	21
16	التركيب البنائي للمعقدات [ML]X ₂	22
16	التركيب البنائي للمعقدات [M ₂ L(SO ₄) ₂]	23
18	تحضير ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة ومعقداتها	24
19	التركيب الكيميائي لليكاندات المحضرة (Dtidak) و (Dtdida)	25a
20	التركيب البلوري للأيونات الموجبة [Ni(Dtdida)], [Ni(Dtidak)]	25b
21	التركيب البنائي المقترح للمعقدات x=1,2, [M(L)Cl] _x Cl	26
21	التركيب البنائي لليكاندات قواعد شيف رباعية السن غير المتماثلة ذات الذرات الواهبة NSNO	27
22	التركيب البلوري للمعقد [Cu(pytlIsal)]ClO ₄	28
22	التركيب البلوري للمعقد [Cu(pytphenylAzosal)]ClO ₄	29
23	التركيب البنائية لليكاندات الحلقات الكبيرة الحاوية على [N ₂ X ₂] X=N,O,S	30
24	الشكل المتوقع لمعقدات المنغنيز	31

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
32	التركيب البنائي لليكاندات رباعية التناسق الجديدة الحاوية على الذرات الواهبة (N_2O_2) و (N_2S_2)	24
33	التركيب البلوري للمعقد $[Ni(tsalamo)]$	25
34	التركيب البلوري للمعقد $[Ni_3(salamo)_2(OAc)_2(EtOH)_2]$	25
35	التركيب البلوري للمعقد $[Ni(3-MeOsalamo)(H_2O)_2]$	25
36	الشكل الفراغي للأيون الموجب $[ML]$ $M=Mg, Mn, Zn$ and Cd	26
37	التركيب البنائي لليكاند قاعدة شيف الجديدة 2-quinoline-N-(2'-methylthiophenyl)methyleneimine	27
38	التركيب البلوري للمعقد (1) $[Cu(qmtpm)Cl_2]$	27
39	التركيب البلوري للمعقد (2) $[Co(qmtpm)Cl_2]$	28
40	التركيب البلوري للمعقد (3) $[Co(qmtpm)(NCS)_2]$	28
41	التركيب البنائي لليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة الحاوية على الذرات الواهبة (N_2S_2)	28
42	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(I)S_{bu}N_{pr}(NCMe)]_2$ في المعقد 1	29
43	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(I)S_{bu}N_{pr}]_n$ في المعقد (2)	29
44	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(I)S_{en}N_{pr}]$ في المعقد (4)	30
45	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(II)S_{pr}N_{pr}.MeCN]$ في المعقد (9)	30
46	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(I)S_{en}N_{pr}]$ في المعقد (6)	30
47	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(II)S_{en}N_{pr}(MeCN)]$ في المعقد 5	31
48	التركيب البنائي لليكاندات قواعد شيف رباعية السن ذات الذرات الواهبة ($NSNO$)	31
49	التركيب المقترح للمعقدات المحضرة $[Fe(L)]Cl_2$	32

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
32	التركيب البنائي لليكاند قاعدة شيف رباعية السن ca_2dapte	50
33	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(ca_2dapte)]$	51
34	التركيب البلوري للمعقد $[Ni(NNS)Cl]$	52
34	التركيب البلوري للمعقد $[Ni(NNS)NO_3]$	53
34	التركيب البلوري للمعقد $[Ni(NNS)NO_2]$	54
35	التركيب البلوري للأيون الموجب للمعقد $[Ni(N_2S_2)]$	55
36	التركيب البنائي لليكاندات ثنائية الكبريت الحاوية على الإيمين $(C=N)$	56
37	التركيب البلوري للمعقد (1) $[Cu(PyIS)(OAc)]_2$	57
37	التركيب البلوري للمعقد (2) $[Co(Py(oBt))_2Cl_2]$	58
37	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(Py(oBt))_2H_2O]$ في المعقد (3)	59
38	التركيب البنائي للأيونات الموجبة $[Ni(LH_2)]$, $[Ni_2(LH)]$	60
39	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Ni(LH_2)]$	61
39	التركيب البلوري للأيون الموجب $[Ni_2(LH)]$	62
40	التركيب البنائي لليكاندات قواعد شيف سداسية السن الحاوية على الذرات الواهبة N_4S_2 و N_4O_2	63
41	التركيب البلوري لمعقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^1	64
41	التركيب البلوري لمعقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^2	65
41	التركيب البلوري لمعقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^3	66

List of Schemes

قائمة المخططات

الصفحة	عنوان المخطط	رقم المخطط
44	تحضير الليكاند L ₁ المغلق	1
47	تحضير الليكاند L ₂ المغلق	2
48	تحضير الليكاند L ₃ المغلق	3
49	تحضير الليكاند L ₄ المغلق	4
51	تحضير الليكاند L ₅ المفتوح	5
53	تحضير الليكاند L ₆ المفتوح	6
55	تحضير الليكاند L ₇ المفتوح	7

الفصل الاول

المقدمة

INTRODUCTION

المقدمة

1.1 نبذة مختصرة عن قواعد شيف

سميت قواعد شيف بهذا الإسم نسبةً إلى العالم (Schiff) الذي حضرها لأول مرة عام 1864 من التفاعل التكتيفي للألديهايدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية، وقد وجد أنّ إحتواء هذه المركبات على مجموعة أريل تزيد من إستقراريتها ويحافظ عليها من التفكك⁽¹⁾.

هناك تسميات أخرى أطلقت على قواعد شيف منها الأنيلات (Anils)، آزوميثاين (Azomethines)، البنزأنيلات (Benzanils)، بنزليدين أنيلين (Benzylidene Aniline)⁽²⁾، الكتيمينات (Ketimines) عندما تكون مشتقة من الكيتونات والألديمينات (Aldimines) عندما تكون مشتقة من الألديهايدات⁽³⁾.

تعد قواعد شيف أحد أبرز الليكاندات المستخدمة في الكيمياء التتاسقية إذ تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات مع أيونات الفلزات بصورة عامة ومع العناصر الإنتقالية بصورة خاصة بسبب قدرتها على التتاسق وتكوين معقدات ذات بنيات مختلفة وإستخدامات متعددة⁽⁴⁾.

تمتلك المركبات الحاوية على مجموعة الأزوميثاين (C=N) خواصاً قاعدية بسبب وجود المزدوج الإلكتروني على ذرة النتروجين بالإضافة إلى وجود الأصرة المزدوجة (C=N)، حيث أنّ القدرة القاعدية لهذه المجموعة تكون غير كافية لتكوين معقدات مستقرة مع الأيونات الفلزية وغالباً ما تحتاج إلى ذرات واهبة إضافية لتكوين حلقات كليتية خماسية أو سداسية⁽⁵⁾.

إنّ خواص وإستقرارية قواعد شيف لها صلة وثيقة جداً بمركبات الكاربونيل أو الأمينات التي تستخدم في تحضيرها سواءً كانت أليفاتية أم أروماتية، فمثلاً يفضل سحب الماء عند تحضير قواعد شيف من الكيتونات ثنائية الأريل أو كيتونات أريل ألكيل في حين لا يحتاج تكتيف

الألديهايدات أو الكيتونات ثنائية الألكيل مع الأمينات إلى سحب الماء, وقد وجد Danilof ومساعدته أن مركبات الأزوميثاين تتفكك بسرعة في المحاليل المائية للحوامض الفلزية ولكنها مستقرة في المحاليل المائية للقواعد⁽⁶⁾.

تعدّ معقدات قواعد شيف موديلات مجسمة فراغياً في الكيمياء التناسقية للعناصر الرئيسية والانتقالية وذلك لسهولة تحضيرها والتنوع في تراكيبها الفراغية, حيث أنّ هذه الموديلات لعبت دوراً مهماً في الكيمياء التناسقية الحديثة وكذلك أعتبرت مفاتيح لتطوير الكيمياء اللاعضوية الحياتية والمحفزات والمواد الضوئية⁽⁷⁾.

2.1 أهمية وإستخدامات قواعد شيف ومعقداتها

1.2.1 الإستخدامات البيولوجية

إنّ لدراسة قواعد شيف ومعقداتها أهمية بيولوجية في عملية بناء البورفيرينات المهمة في الجسم⁽⁸⁾, فضلاً عن ذلك تكون قواعد شيف مركبات وسطية في التفاعل بين pyridoxal (vitamin B₆) aldehyde مع الأحماض الأمينية (amino acids) إذ يتكوّن مركب وسطي عبارة عن قاعدة شيف (N-pyridoxylidene)⁽⁹⁾, وبالتحديد أستخدمت معقدات قواعد شيف المشتقة من تفاعل Salicyldehyde مع amino acid لدراسة تكوين المركب الوسطي (N-Pyridoxylidene) في تفاعلات إدخال مجموعة الأمين البيولوجية إذ تمّ إجراء هذا النوع من التفاعلات بوجود فلز دون الحاجة إلى وجود إنزيم⁽¹⁰⁾.

كما أظهرت عدد من قواعد شيف المشتقة من 2-Acetyl pyridine فعاليات بيولوجية إذ أستعملت بوصفها مواداً مضادة للعوز المناعي⁽¹¹⁾, مضادة للفيروسات⁽¹²⁾ ومضادة للجراثيم⁽¹³⁾.

وفي دراسات أخرى أظهرت عدداً من معقدات قواعد شيف ثنائية النوى المتجانسة فعالية بايولوجية بوصفها مضادات للبكتريا والفطريات^(15,14). ولفعالية قواعد شيف العالية استخدمت معقداتها في تحضير بعض الادوية إذ استخدمت معقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) مع قواعد شيف المشتقة من Sulphadiazine و 3-ethoxy salicyldehyde في تحضير أدوية السلفا⁽¹⁶⁾, كما وجد أن بعض قواعد شيف لها خصائص صيدلانية بوصفها مضادة للأورام⁽¹⁷⁾, عوامل مضادة للأكسدة⁽¹⁸⁾, مضادة للتشنج ومعلقة للإلتام الجروح⁽¹⁹⁾.

2.2.1 الإستخدامات الكيميائية

إنّ لقواعد شيف القدرة على تكوين معقدات ملونة مع العديد من الفلزات ولهذا تشكّل إحدى الطرائق الإنتقائية والحساسة لتقدير هذه الفلزات⁽²⁰⁾، وإستخدمت بوصفها كواشف تحليلية في التشخيص والتعيين الكمي⁽²¹⁾, كما استخدمت بوصفها عوامل مساعدة (catalysts) في العديد من التفاعلات الكيماوية منها استخدام معقدات قواعد شيف للكوبلت الثنائي في أكسدة الألكينات⁽²²⁾. ومن التطبيقات الكيماوية لقواعد شيف إمكانية استخدام هذه المركبات في تصنيع أقطاب كهربائية تمتاز بكونها ذات إستجابة سريعة وإنتقائية عالية ضمن مدى واسع عند pH (-12) لعدد كبير من الأيونات العضوية واللاعضوية⁽²³⁾. وفي دراسة حديثة أظهرت أنه من الممكن استخدام بعض قواعد شيف ولاسيما تلك التي تحتوي على معوضات Sulfonamide في الموقع بارا لمجموعة الأيمين بوصفها دلائل في تفاعلات حامض- قاعدة⁽²⁴⁾.

3.2.1 الإستخدامات الصناعية

إستخدمت عدد من قواعد شيف رباعية السن بوصفها صبغات في تقدير فلز النيكل في بعض نماذج الأغذية الطبيعية⁽²⁵⁾, كما استخدمت عدد من قواعد شيف ومعقداتها بوصفها

مدنات ومثبتات للبوليمرات وكبادئ لعملية البلمرة ومواد مانعة للتآكل⁽²⁶⁾, كما تم استخدام معقدات النحاس مع بعض قواعد شيف في صناعة حبر الطباعة والاصباغ⁽²⁷⁾.

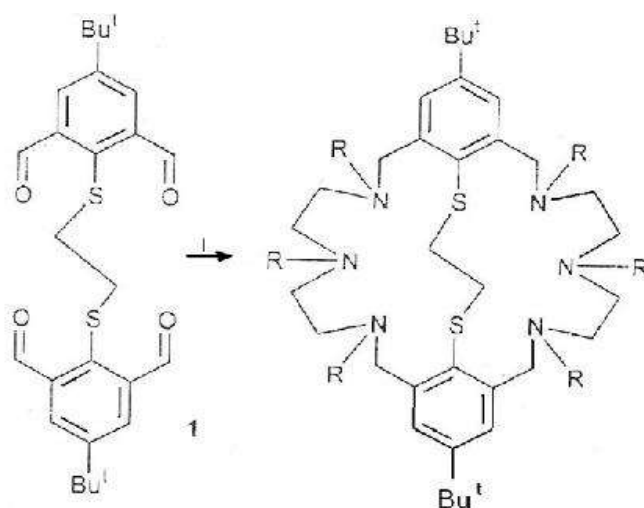
3.1 ليكاندات ومعقدات الحلقات الكبيرة

وهي ليكاندات متعددة الذرات الواهبة، إذ تستخدم لتحضير معقدات متعددة النوى حيث تحوي ثلاثاً أو أكثر من الذرات الواهبة والتي ترتبط مع أيون فلزي واحد، والذرات الواهبة الأكثر شيوعاً هي النتروجين، الأوكسجين وذرات الكبريت أو مجاميع مختلطة، ليكاندات الحلقات الكبيرة تعطي أنموذجاً من أربع ذرات نتروجين تكون أساساً واقعة في نفس المستوى ودرست بصورة واسعة لأنها مناسبة لتكوين الأنظمة الطبيعية مثل Porphyrins و Corrins⁽²⁸⁾.

إنَّ أهمية كيمياء الحلقات الكبيرة تتجلى في طبيعة تلك المعقدات وكذلك عدد الذرات الواهبة وترتيب تلك الذرات في عملية تكوين المعقدات وكذلك مرونة تلك الليكاندات والتي لها استخدامات معينة⁽²⁹⁾.

تحظى معقدات العناصر الإنتقالية لليكاندات الحلقات الكبيرة بإهتمام خاص بوصفها جزءاً فعّالاً من الإنزيمات الفلزية حيث تمثّل نماذج حيوية نسبةً إلى تشابهها مع البروتينات الطبيعية مثل hemerythrin والإنزيمات⁽³⁰⁾. هناك إهتمام متزايد بتحضير معقدات الحلقات الكبيرة بسبب تطبيقاتها الكثيرة في العلوم الأساسية والتطبيقية وكذلك أهميتها في مجال الكيمياء التناسقية⁽³¹⁾.

إستطاع Kersting و Steinfeld في عام (2001)⁽³²⁾ تحضير ليكاندات حلقة جديدة من خلال تفاعل تكثيفي بنسبة (1:2) بين (tetraaldehyde thioether) و bis(aminoethyl)amine في مزيج الإيثانول-ثنائي كلوروميثان. من خصائص الليكاند يتم إضافة الأمين إليه بدون تأثير مجموعة ثنائي الكبريت كما في الشكل (1)



الشكل (1)

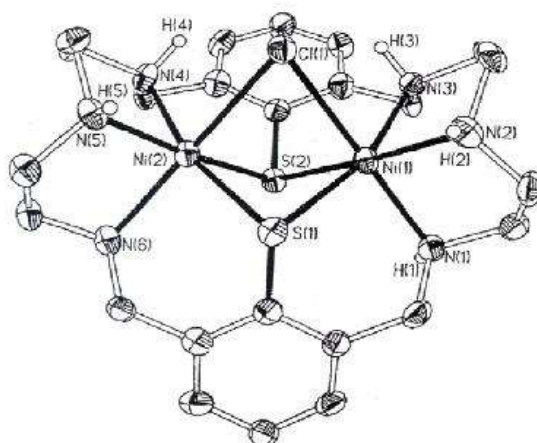
تحضير ليكاندات حلقية جديدة



تمت مفاعلة الليكاند أعلاه مع الملح $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ وبنسبة (1:2) وبوجود القاعدة

NEt_3 أعطى المعقد ذو اللون الأخضر $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}$ ، وقد أثبتت دراسة الأشعة السينية

بأن المعقد المحضر يكون ثنائي النوى ويمتلك بنية ثماني السطوح كما في الشكل (2)

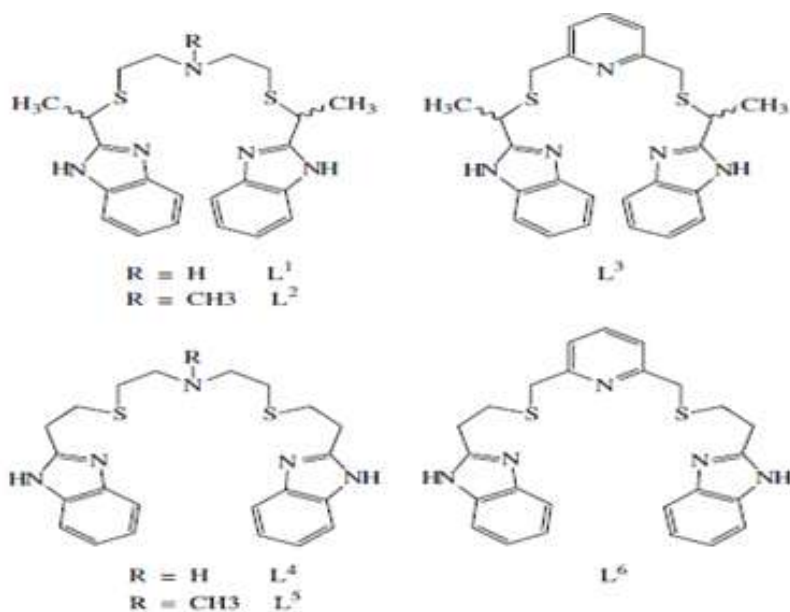


الشكل (2)

التركيب البلوري للأيون الموجب $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})]$

إستطاع (Balamurugan) ومساعدوه⁽³³⁾ في عام (2004) تحضير عدد من

الليكاندات خماسية السن الحاوية على ذرات N_3S_2 الواهبة والموضحة في الشكل (3)



الشكل (3)

التركييب البنائية للليكاندات الحلقية الكبيرة (L^1-L^6)

حيث أن

$L^1 = N, N'$ -bis{4'-(2''-benzimidazolyl)(methyl)-3'-thiabutyl} amine

$L^2 = N, N'$ -bis{4'-(2''-benzimidazolyl)(methyl)-3'-thiabutyl} N-methylamine

$L^3 = 2,6$ -bis{4'-(2''-benzimidazolyl)(methyl)-3'-thiabutyl} pyridine

$L^4 = N, N'$ -bis{4'-(2''-benzimidazolyl)-2'-thiabutyl} amine

$L^5 = N, N'$ -bis{4'-(2''-benzimidazolyl)-2'-thiabutyl} N-methylamine

$L^6 = 2,6$ -bis{4'-(2''-benzimidazolyl)-2'-thiabutyl}-3-pyridine

وكذلك تمَّ تحضير عدد من معقدات النحاس (II) مع الليكاندات أعلاه، حيث

شخصت المعقدات بواسطة التحليل العنصري الدقيق، الأطياف الإلكترونية والتوصيلية الكهربائية

وطيف الرنين البارامغناطيسي للالكترتون (E.P.R)، وإمتلك المعقدات المحضرة الصيغ التالية

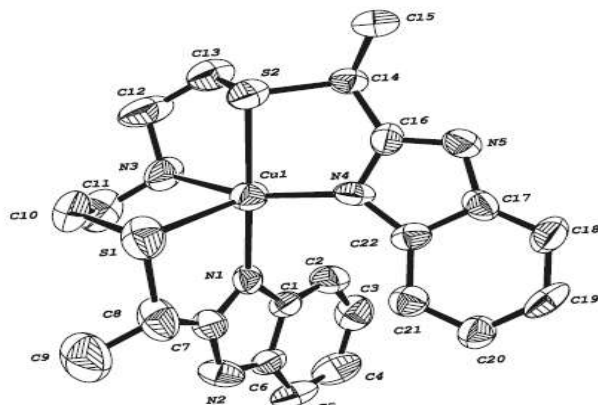
1-[Cu(L^1)](BF₄)₂, 2-[Cu(L^1)](NO₃)₂, 3-[Cu(L^1)Cl]Cl, 4-[Cu(L^2)](BF₄)₂.H₂O

5-[Cu(L^2)Cl]Cl, 6-[Cu(L^3)](ClO₄)₂, 7-[Cu(L^4)](ClO₄)₂, 8-[Cu(L^5)](ClO₄)₂

9-[Cu(L^6)](ClO₄)₂

تم تشخيص المعقدات (1) و (4) بواسطة الأشعة السينية للبلورة المنفردة وأثبتت

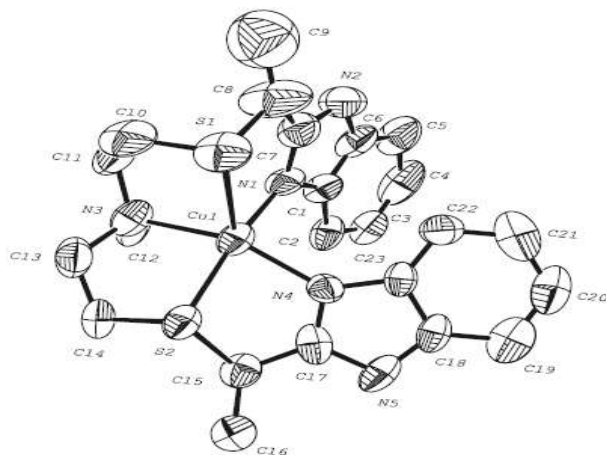
الدراسة بأن المعقدين (1) و (4) يمتلكان بنية ثنائي الهرم المثلي كما في الأشكال (4) و (5)



الشكل (4)

التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(L^1)]$

في المعقد (1)



الشكل (5)

التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(L^2)]$

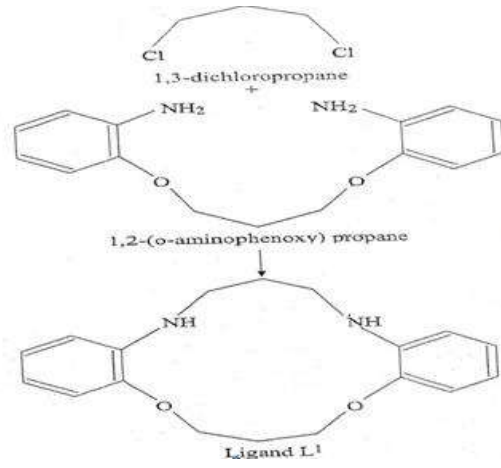
في المعقد (4)

حضر Kumar و Singh⁽³⁴⁾ في عام (2006) نوعين من الليكاندات نوات الحلقات

الكبيرة النوع الأول رباعي السن المتماثل (L^1) والنوع الثاني خماسي السن غير المتماثل (L^2)

حيث أنّ (L^1) يمتلك الذرات الواهبة N_2O_2 و (L^2) يمتلك التناسق الخماسي (N_2O_2S) للذرات

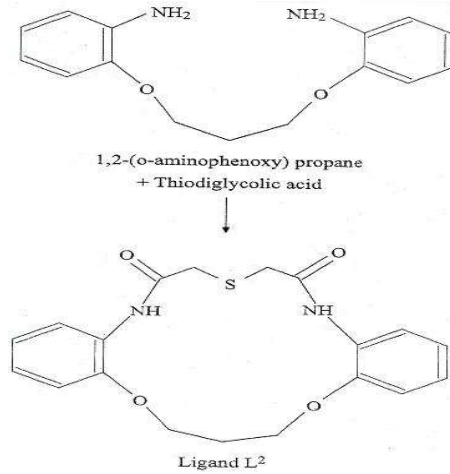
الواهبة كما في الأشكال الآتية (6 و 7) على التوالي



الشكل (6)

تحضير الليكاند L¹

L¹ = 1,5- diaza- 8 ,12- dioxa -6 ,7:13,14-dibenzocyclotetradecane



الشكل (7)

تحضير الليكاند L²

L² = 1,7 diaza- 10,14- dioxa-4-thia-8,9:15,16 dibenzocyclohexadeca-2,6-dione.

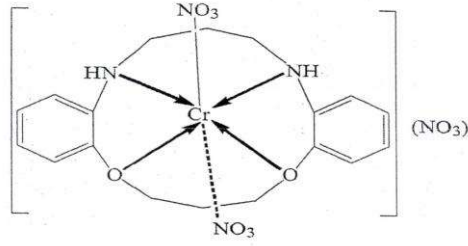
كذلك تم تحضير معقدات Cr(III) مع الليكاندات أعلاه وإنَّ التراكيب للمعقدات تم

تشخيصها باستخدام التحليل العنصري الدقيق، العزم المغناطيسي، طيف الأشعة تحت الحمراء

وطيف الرنين النووي المغناطيسي لذرات ¹H و ¹³C وطيف (E.P.R) إذ أظهرت المعقدات عزمًا

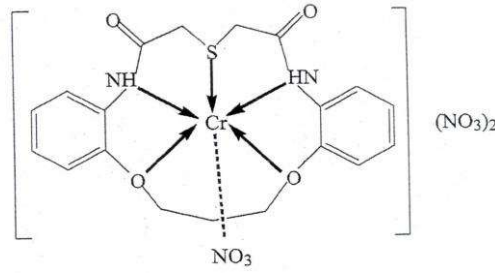
مغناطيسياً (عالي البرم) وإنَّ تراكيب المعقدات كانت بهيئة ثماني السطوح كما موضح في الشكلين

(8, 9) على التوالي



الشكل (8)

التركيب المقترح لمعقد الكروم $[\text{Cr}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$



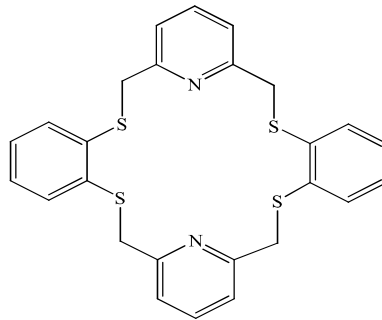
الشكل (9)

التركيب المقترح لمعقد الكروم $[\text{Cr}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$

تمكن Shukla ومساعدوه⁽³⁵⁾ في عام (2008) من تحضير الليكاند الحلقي سداسي

السن (2,6-bis(((2-mercaptophenyl)thio)methyl)pyrimidinato) الحاوي على الذرات

الواهة (N_2S_4) والموضح في الشكل (10)



الشكل (10)

التركيب البنائي لليكاند الحلقي سداسي السن

(2,6-bis(((2-mercaptophenyl)thio)methyl)pyrimidinato)

كذلك تمَّ تحضير معقدات Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cr(III) مع الليكاند

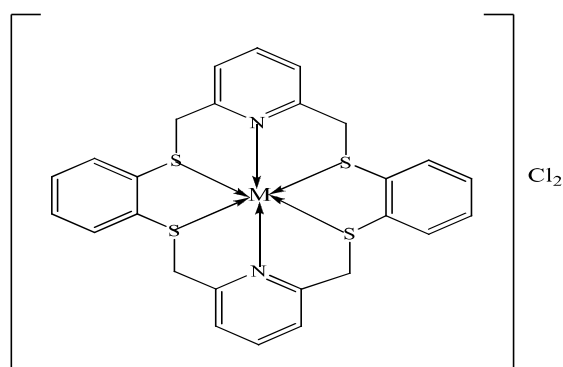
الحلقي الكبير أعلاه بواسطة التفاعل الآني (template) بخطوتين إذ تمت إضافة benzene

dithiol إلى 2,6-bis(chloro)methyl pyridine ومن ثم إضافة ملح العنصر. تمَّ تشخيص

المعقدات بواسطة التحليل العنصري الدقيق, التوصيلية الكهربائية, القياسات المغناطيسية, طيف

الأشعة تحت الحمراء, الطيف الالكتروني وطيف (E.P.R), وقد بينت النتائج بأنَّ جميع المعقدات

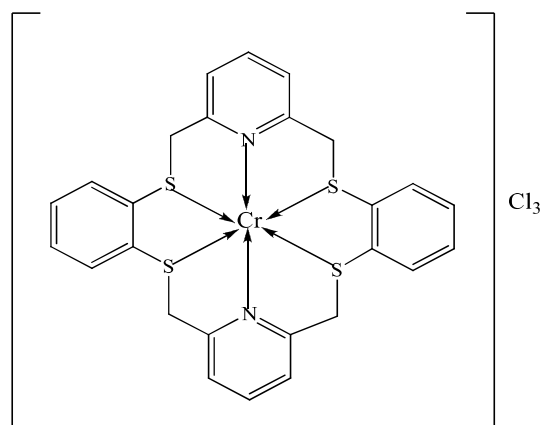
سداسية التناسق عالية البرم تمتلك بنية ثماني السطوح كما موضح في الشكلين (11) و (12)



الشكل (11)

التركيب المقترح للمعقدات المحضرة $[M(L)]Cl_2$

$M=Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$



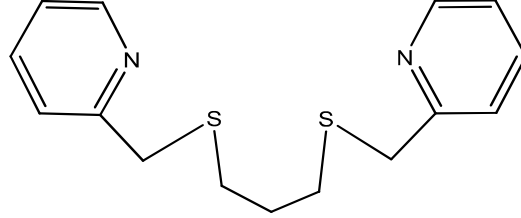
الشكل (12)

التركيب المقترح لمعقد الكروم (III)

تمكن (Patra) ومساعدوه⁽³⁶⁾ في عام (2009) من تحضير ليكاند رباعي السن

يملك الذرات الواهبة N_2S_2 كما في الشكل (13) حيث أنّ

$L=1,3\text{-bis}(2\text{-pyridylmethylthio})\text{propane}$



الشكل (13)

التركيب البنائي لليكاند $1,3\text{-bis}(2\text{-pyridylmethylthio})\text{propane}$

كما تمّ تحضير معقدات الحديد (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) مع الليكاند أعلاه

وهذه المعقدات إمتلك الصيغ $[Fe(L)Cl_2]$, $[Co(L)Cl_2]$, $[Ni(L)Cl_2]$, شخّصت المعقدات

المحضرة بواسطة التحليل العنصري الدقيق، الأطياف الالكترونية والتوصيلية الكهربائية وطيف

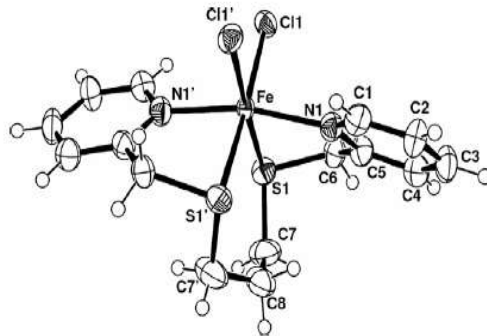
الأشعة تحت الحمراء والقياسات المغناطيسية، بينت هذه القياسات بأنّ معقد الكوبلت (II) يملك

بنية ثماني السطوح، أما معقد الحديد (II) ومعقد النيكل (II) فقد تمت دراسة البنية البلورية لهما

بواسطة الأشعة السينية وتبين بأنّ معقد الحديد (II) يملك بنية ثماني السطوح كما في الشكل

(14) وإنّ معقد النيكل (II) يكون مشابهها (Isomorphous) لمعقد الحديد (II) ويملك بنية

ثماني السطوح



الشكل (14)

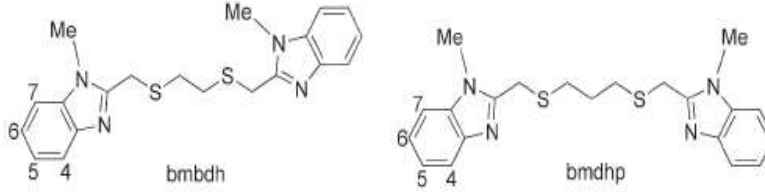
التركيب البلوري للمعقد $[Fe(L)Cl_2]$

إستطاع (Schnödt) ومساعدوه⁽³⁷⁾ عام (2010) تحضير ليكاندات رباعية السن

تمتلك الذرات الواهبة N_2S_2 كما في الشكل (15), حيث أنّ

$L_1=1,6$ -bis(N-methylbenzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexane (bmbdh)

$L_2=1,7$ -bis(N-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptane (bmdhp)



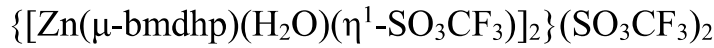
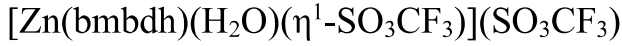
الشكل (15)

التركيب البنائي لليكاندات

(bmdhp) و (bmbdh)

كذلك تمّ تحضير معقدات احادية وثنائية النوى للخارصين (II) مع الليكاندات

(bmbdh) و (bmdhp) وإمتلك الصيغ الآتية



كما حضرت معقدات النحاس مع الليكاند (bmdhp) حيث كانت هذه المعقدات

أحادية النوى وإمتلك الصيغ التالية $[Cu(bmdhp)](X), X=ClO_4, SO_3CF_3$,

$[Cu(bmdhp)-(H_2O)](ClO_4)_2$, شخّصت المعقدات المحضرة بواسطة التحليل العنصري

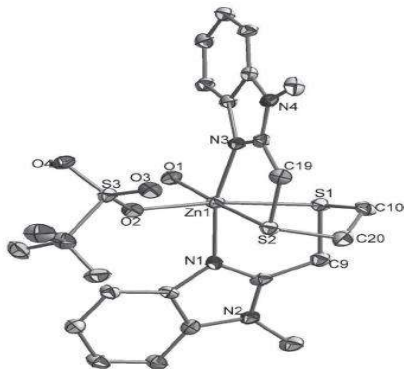
الدقيق, طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي (1H NMR) وأوضحت بأنّ

معقد النحاس (I) مع الليكاند (bmdhp) يمتلك بنية رباعي السطوح أما معقد النحاس (II) مع

الليكاند (bmdhp) فإنه يمتلك بنية ثنائي الهرم المثلي, كذلك فإنّ الأشعة السينية بينت بأنّ معقد

الخاصين (II) مع الليكاند (bmbdh) يكون أحادي النوى ويمتلك بنية ثمانية السطوح كما في

الشكل (16)



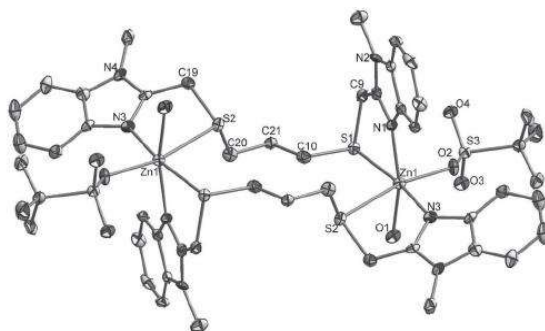
الشكل (16)

التركيب البلوري للأيون الموجب



أما معقد الخاصين (II) مع الليكاند (bmdhp) فيكون ثنائي النوى ويمتلك بنية

ثمانية السطوح كما موضح في الشكل (17)



الشكل (17)

التركيب البلوري للأيون الموجب



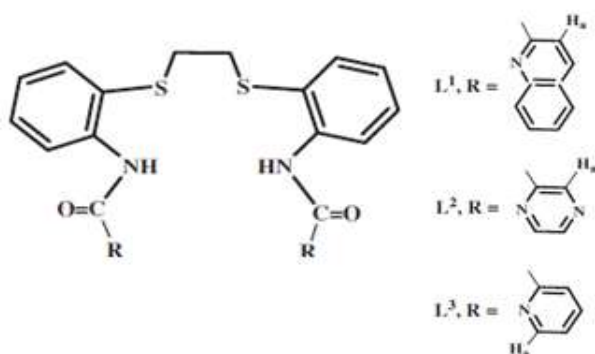
تمكن (Meghdadi) ومساعدوه⁽³⁸⁾ في عام (2012) من تحضير ليكاندات سداسية

السن حاوية على الذرات الواهبة $\text{N}_2\text{N}_2'\text{S}_2$ كما في الشكل (18), إذ أنّ

N_2 =quinoline, pyrazine, pyridine

N'_2 =deprotonated amide

S_2 =thioether



الشكل (18)

التركيب البنائي لليكاندات سداسية السن

الحاوية على الذرات الواهبة $N_2N'_2S_2$

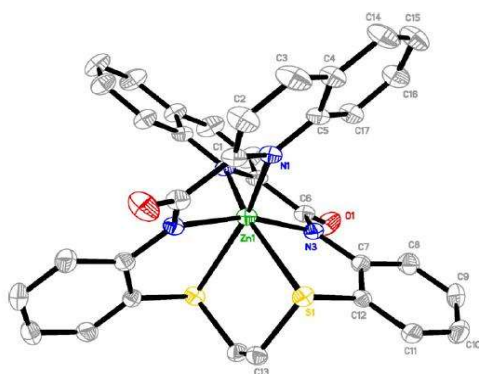
كذلك تمَّ تحضير عدد من معقدات الخارصين (II) مع الليكاندات أعلاه, حيث

شخصت المعقدات المحضرة بواسطة التحليل العنصري الدقيق, طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-

IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (1H NMR) والأشعة السينية للبلورة الأحادية حيث

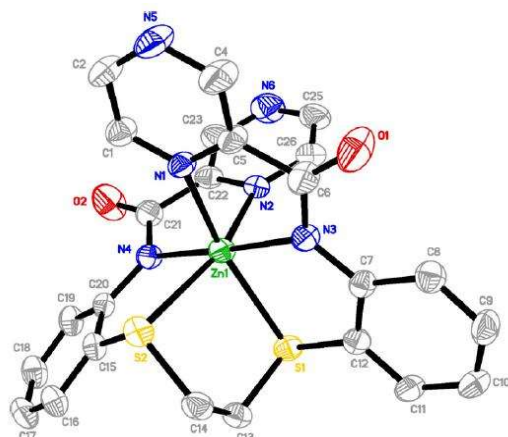
أوضحت الأشعة السينية بأنَّ المعقدات $[ZnL^1]$, $[ZnL^2]$ و $[ZnL^3]$ تمتلك بنية ثماني السطوح

المشوه كما في الاشكال (19) و (20) على التوالي:



الشكل (19)

التركيب البلوري للمعقد $[ZnL^1]$



الشكل (20)

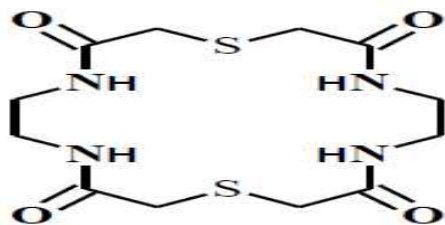
التركيب البلوري للمعقد $[ZnL^2]$

تمكن (Shiekh) ومساعدوه⁽³⁹⁾ عام (2013) من تحضير الليكاند الحلقي الكبير

1,10-dithia-3,8,12,17-tetraoxo-4,7,13,16-tetraazacyclooctadecane من خلال

التفاعل التكتيفي وبنسبة (2:2) للأثيلين ثنائي الأمين (ethylenediamine) مع ثايو ثنائي

حامض الكلايكوليك (thiodiglycolic acid) كما في الشكل (21)



الشكل (21)

التركيب البنائي لليكاند الحلقي الكبير

1,10-dithia-3,8,12,17-tetraoxo-4,7,13,16-tetraazacyclooctadecane

كذلك تمَّ تحضير معقدات $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ مع الليكاند أعلاه، إذ

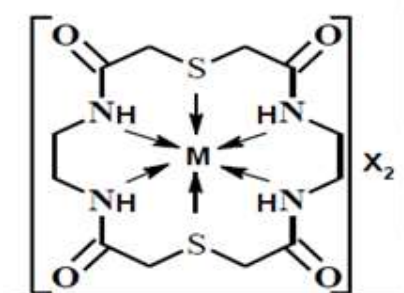
شخصت المعقدات المحضرة بواسطة التحليل العنصري الدقيق (C.H.N.S.O)، الأطياف

الألكترونية، التوصيلية الكهربائية وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الكتلة وطيف

الرنين النووي المغناطيسي ($^1H NMR$)، القياسات المغناطيسية، وقد أثبتت الأطياف الإلكترونية

وظيف الأشعة تحت الحمراء بأن المعقدات الحاوية على مجاميع (NO₃,Cl) تمتلك الصيغة [ML]X₂ وتكون أحادية النوى ولها بنية ثماني السطوح, أما المعقدات الحاوية على مجموعة [SO₄] فإنها تمتلك الصيغة [M₂L(SO₄)₂] وتكون ثنائية النوى ولها بنية المربع المستوي كما في

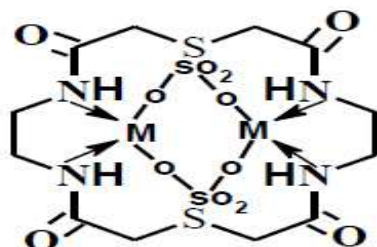
الأشكال (22) و (23) على التوالي



الشكل (22)

التركيب البنائي للمعقدات [ML]X₂

M= Mn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), X= Cl, NO₃



الشكل (23)

التركيب البنائي للمعقدات [M₂L(SO₄)₂]

M= Mn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)

4.1 ليكاندات ومعقدات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة

ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة تحظى بأهمية حيوية ليس فقط لأنها ذات

خصائص دوائية (مضادة للفطريات, مضادة للسرطان, مضادة للفيروسات, مضادة للبكتريا)⁽⁴⁰⁾,

خاصية عملها كمانحات (hard-soft), خاصة الإرتباط المتعدد, ولكن أيضاً لخاصيتها في التمييز الكيميائي للأيونات السالبة والعناصر ذات الأهمية الكيموجيوية, الطبية والبيئية⁽⁴¹⁾.

إنّ طريقة إرتباط الفلز في ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة تتشابه إلى حدٍ كبير مع إرتباط الفلز في البروتينات الفلزية حيث أنّ الفلز يحاط بفجوات الليكاندات ذوات الحلقات الكبيرة عن طريق الترتيب للبروتينات⁽⁴²⁾.

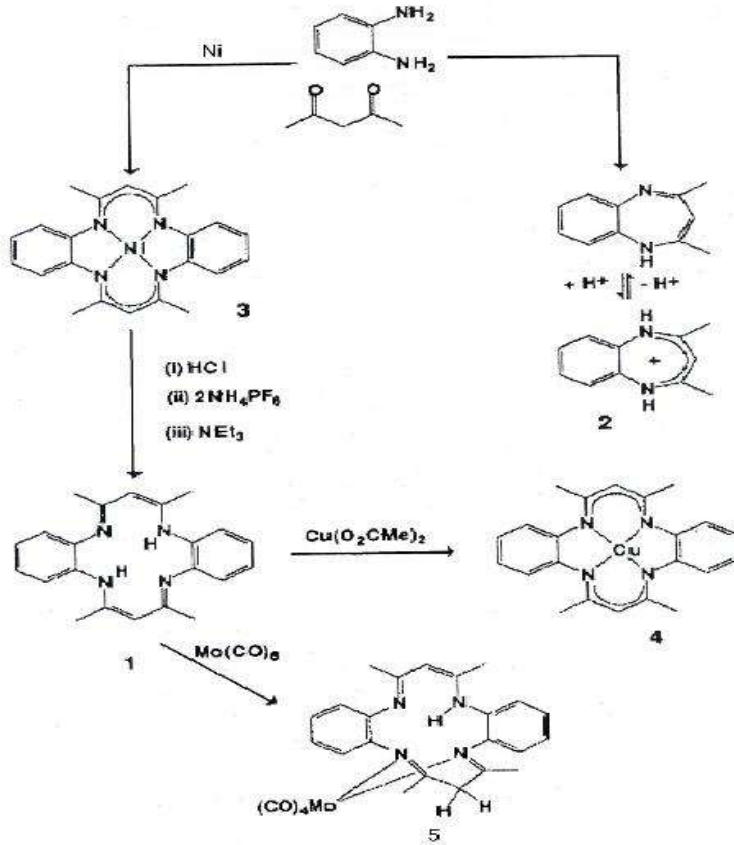
إنّ ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة ذات أهمية نظرية أيضاً بسبب قابليتها على توفير بيئة ذات مجال ليكاندي قوي وشكل هندسي منتظم⁽⁴³⁾, حيث أنّ التمييز الكيميائي الدقيق لليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة ومضيفاتها يوفر أوضاعاً مناسبة لدراسة الجوانب التي تعدّ مفتاحاً لكيمياء الجزيئات ذوات الحلقات الكبيرة والتي هي أيضاً واضحة في تطبيقات متنوعة مثل الكيمياء, الأحياء, الفيزياء, الطب والعلوم والتكنولوجيا ذات العلاقة بها⁽⁴⁴⁾.

تعد معقدات قواعد شيف مركبات تناسقية أو عضوية فلزية ممتازة لبناء المركبات الكبيرة وكذلك إستخداماتها الواسعة في حقول متعددة منها العوامل المساعدة, المواد المغناطيسية, والكيمياء اللاعضوية الحياتية^(45,46). إنّ قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة التي تمّ تحضيرها إستخدمت في تكوين مجموعة من المعقدات مع [Ru(III), Fe(III), Mn(II), Cr(III)], [Pt(II), Pd(II), Ir(III)]⁽⁴⁷⁾, [Zn(II), Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II)]⁽⁴⁸⁾, Mn(III)⁽⁴⁹⁾ والتي تتصف معقداتها ببنيات متميزة.

إنّ معقدات ليكاندات قواعد شيف رباعية السن لها إستخدامات في العوامل المساعدة وكذلك في هيئات الإنزيمات⁽⁵⁰⁾ إذ أنّ هناك أنواعاً متعددة منها [M(N₄), M(N₂O₂)], [M(N₂S₂)]⁽⁵¹⁾. إنّ عملية ترابط الأيونات الفلزية مع قواعد شيف متعددة السن تعطي التركيب الحلقي, ذلك أنّ الأيون الفلزي يعد جزءاً من الحلقة وهذه العملية تسمى التخلب (Chelation),

فقد أثبتت الدراسات أن عملية التخلب تعمل على إستقرار المعقد وتجعله أكثر فعالية بوجود الفلزات الحيوية، ذلك أن الأيونات الفلزية تثبت المعقدات عند موقع محدد من البروتينات والإنزيمات للمركبات المستقبلية⁽⁵²⁾.

تمّ تحضير ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة ومعقداتها من خلال إستخدام الطريقتين⁽⁵³⁾: إما بوجود الفلز (template) أو بعدم وجود الفلز (direct) أي إستخدام تفاعل تكثيفي ما بين الألديهيد أو الكيتون مع الأمين كما في تحضير حلقات (Geodken) ومعقداتها مع Ni(II) و Cu(II) و Mo(0) كما في الشكل (24)



الشكل (24)

تحضير ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة ومعقداتها

تمكن Pavlishchuk ومساعدوه⁽⁵⁴⁾ في عام (2000) من تحضير الليكاند

4,7-Dithiadecane-2,9-dione (Dtdk) والتي تعد نقطة بداية لتحضير ليكاندات كليلتية

أخرى متعددة لذرات النروجين والكبريت إذ تمَّ معاملتها مع الأثيلين ثنائي الأمين، ثنائي الأثيلين ثلاثي الأمين حيث أعطت الليكاندات السداسية الواهبة والموضحة في الشكل (25a)

1,14-diamino-4,11-dimethyl-6,9-dithia-3,12-diazatetradeca-3,11-diene
(Dtdida)

15-amino-9-methyl-4,7-dithia-10,13-diazapentadec-9-en-2-one (Dtidak)

وكذلك تمَّ تحضير معقدات النيكل (II) ذوات الألوان الأزرق-البنفسجي مع الليكاندات

أعلاه وامتلك الصيغ الآتية

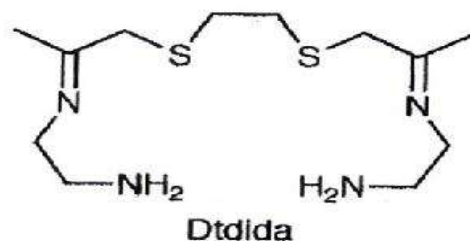
[Ni(Dtdida)] (ClO₄)₂.0.5 H₂O (1)

[Ni(Dtidak)] (ClO₄)₂.0.5 CH₃CN (2)

تمت دراسة تلك المعقدات بالطرائق الطيفية والقياسات المغناطيسية والتحليل العنصري

الدقيق وكذلك بوساطة الأشعة السينية للبلورة المنفردة وتبين من القياس بأن المعقدات أعلاه تمتلك

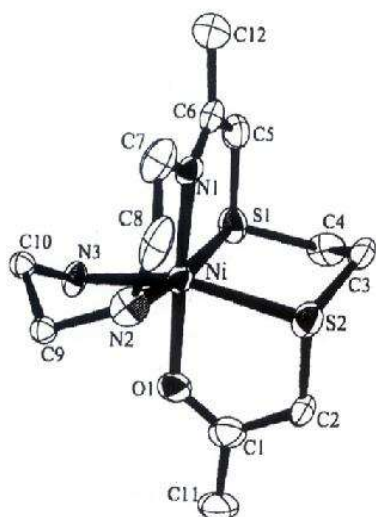
الذرات الواهبة N₄S₂O، N₃S₂O كما هو موضح في الشكل 25b



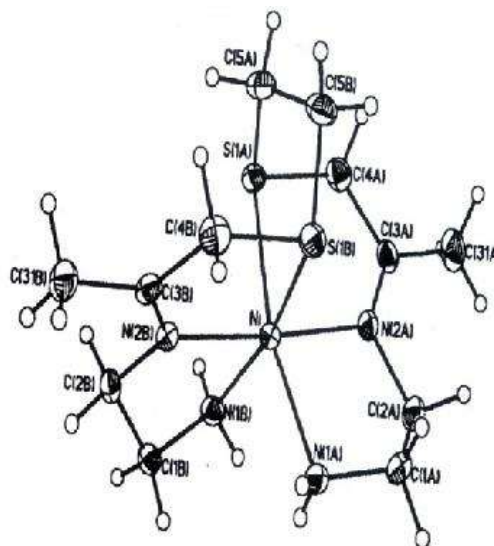
الشكل (25a)

التركيب البنائي لليكاندات المحضرة

(Dtidak) و (Dtdida)



المعقد (2)



المعقد (1)

الشكل (25b)

التراكيب البلورية للأيونات الموجبة

[Ni(Dtidak)], [Ni(Dtdida)]

وفي عام (2002) تمكن Chandra و Gupta⁽⁵⁵⁾ من تحضير عدد من معقدات

Cr(III) و Mn(II) و Fe(III) و Co(II) و Ni(II) و Cu(II) الحاوية على الليكاند الحلقى

خماسي السن المتكون من الذرات الواهبة النتروجين والكبريت N_3S_2

(4,5:10,11)Dibenzo(e,k)-2,13-dimethyl-3,12-diaza-6,9-dithiacyclo[13,3,1]

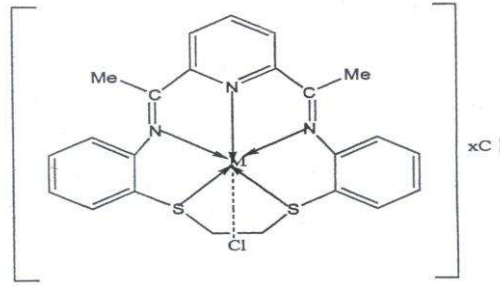
.octadecane1(18,2,12,14,16-pentaene. حيث تمّ تحضير الليكاند بواسطة تفاعل تكثيفي

بنسبة (1:1) لـ 2,6-diacetylpyridine و 1,2-bis(o-aminophenylthio)ethane

شخصت المعقدات المحضرة بواسطة التحليل العنصري الدقيق، التوصيلية الكهربائية وقياسات

العزم المغناطيسي، وأطياف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية وطيف (E.P.R) وبينت النتائج

بأنّ المعقدات من نوع عالي البرم وسداسية التتاسق كما في الشكل (26):



الشكل (26)

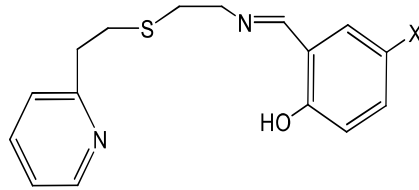
التركيب البنائي المقترح للمعقدات $[M(L)Cl]_xCl$, $x=1,2$

تمكن (Daneshvar) ومساعدوه⁽⁵⁶⁾ في عام (2003) من تحضير ليكاندات قواعد

شيف رباعية السن غير المتماثلة ذات الذرات الواهبة NSNO كما في الشكل (27), إذ أنّ

$L=4-X-2-\{[2-(2\text{-pyridin-2-yl-ethylsulfanyl)ethylimino]methyl\}$ phenol

(X=iodo (I), bromo (Br), nitro (NO₂), methoxy (OMe), phenylazo)



الشكل (27)

التركيب البنائي لليكاندات قواعد شيف رباعية السن غير المتماثلة

ذات الذرات الواهبة NSNO

كما تمّ تحضير عدد من معقدات النحاس (II) مع الليكاندات أعلاه وهذه المعقدات

إمتلك الصيغ التالية

1-[Cu(pytlal)]ClO₄ , 2-[Cu(pytlNO₂al)]ClO₄

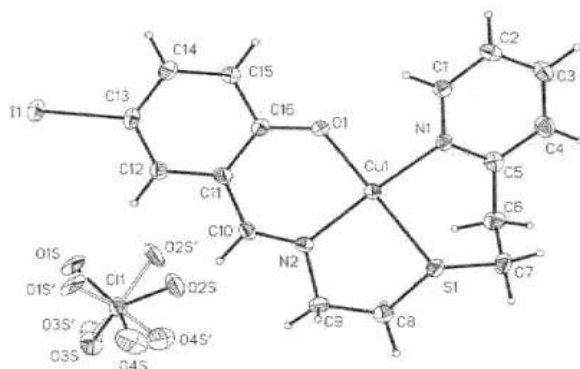
3-[Cu(pytlOMeal)]ClO₄, 4-[Cu(pytlphenylAzosal)]ClO₄

تمّ تشخيص المعقدات بواسطة التحليل العنصري الدقيق, الأطياف الالكترونية,

التوصيلية الكهربائية وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي

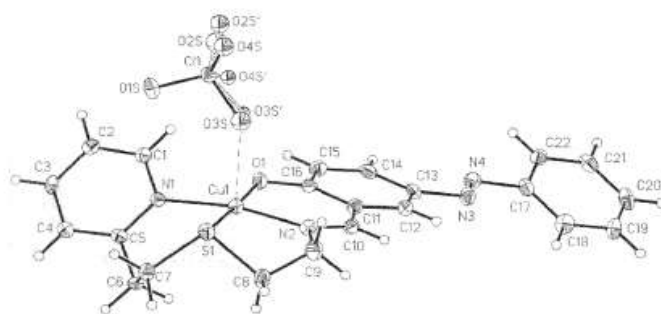
لذرات ¹H و ¹³C, وقد أثبتت هذه القياسات بأنّ المعقدات جميعها موصلة بنسبة (1:1), أما

دراسات الأشعة السينية للبلورة المنفردة فقد أثبتت بأن المعقد $[\text{Cu}(\text{pytAzosal})]\text{ClO}_4$ و $[\text{Cu}(\text{pytIsal})]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ يمتلكان بنية المربع المستوي المشوه وإنَّ ارتباط الليكاندات مع النحاس (II) يكون من خلال ذرة الكبريت للتثاويثر، نيتروجين الأزوميثاين، نيتروجين البريدين وذرة الاوكسجين الفينولية منزوعة البروتون كما في الاشكال (28) و (29) على التوالي



الشكل (28)

التركيب البلوري للمعقد $[\text{Cu}(\text{pyTIsal})]\text{ClO}_4$



الشكل (29)

التركيب البلوري للمعقد $[\text{Cu}(\text{pyTphenylAzosal})]\text{ClO}_4$

إستطاع Chandra و Kumar⁽⁵⁷⁾ في عام (2004) من تحضير ليكاندات الحلقات

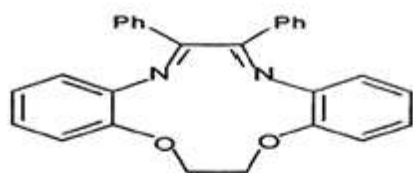
الكبيرة الحاوية على الذرات الواهبة N_2O_2 ، N_4 ، N_2S_2 إذ أنَّ

- $\text{L}_1 = 2, 3\text{-diphenyl-1, 4-diaza, 7, 10-dioxo, 5, 6: 11, 12-dibenzo [e,k]-cyclododeca-1, 3-diene}[\text{N}_2\text{O}_2]$ ane,

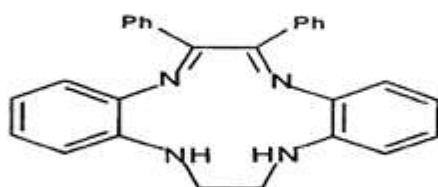
- $L_2 = 2, 3$ -diphenyl-1, 4, 7, 10-tetraaza, 5, 6: 11, 12-dibenzo [e,k]-cyclododeca-1, 3-diene[N_4] ane,
- $L_3 = 2, 3$ -diphenyl-1, 4-diaza, 7, 10-dithia, 5, 6: 11, 12-dibenzo [e,k]-cyclododeca-1, 3-diene[N_2S_2] ane,

والموضحة في الشكل (30) وكذلك تحضير معقداتها مع $Mn(II)$ و $Cr(III)$ ذوات

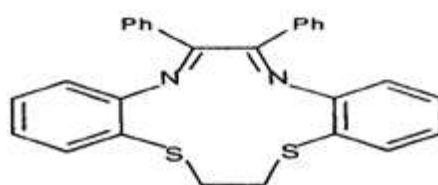
الصيغ $[Mn(L)X_2]$ و $[Cr(L)X_2]X$



L_1



L_2



L_3

الشكل (30)

التركيب البنائية لليكاندات الحلقات الكبيرة الحاوية على $[N_2X_2]$

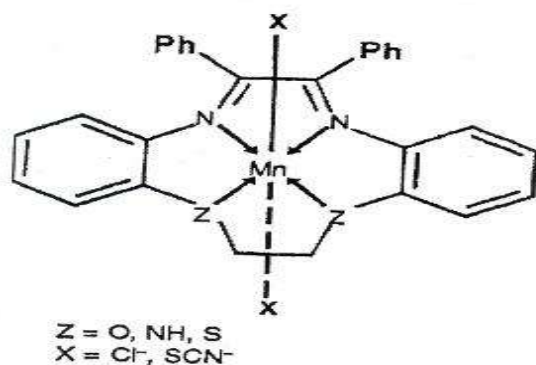
$X=N,O,S$

تمّ تشخيص المعقدات بواسطة التحليل الدقيق للعناصر، التوصيلية الكهربائية، الطيف

الإلكتروني وطيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي

1H NMR، والقياسات المغناطيسية وأثبتت القياسات بأنّ المعقدات المحضرة تأخذ شكل ثماني

السطوح والشكل (31) يوضح معقدات المنغنيز



الشكل (31)

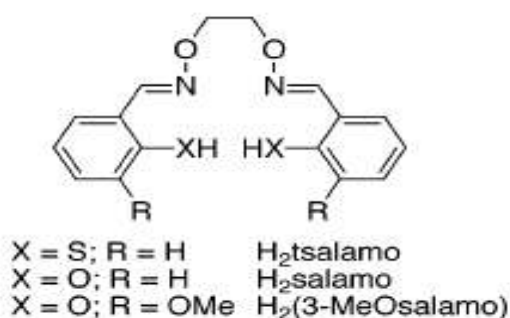
الشكل المتوقع لمعقدات المنغنيز

تمكن Nabeshima و Akine⁽⁵⁸⁾ في عام (2005) من تحضير ليكاندات رباعية

التناسق الجديدة (tsalamo), (Salamo), (3-MeOsalamo) الحاوية على الذرات الواهبة

(N₂S₂) و (N₂O₂) كما في الشكل (32) وكذلك تحضير معقداتها مع النيكل (II) من خلال

مفاعلة خلاص النيكل (II) مع هذه الليكاندات



الشكل (32)

التركيب البنائي لليكاندات رباعية التناسق الجديدة

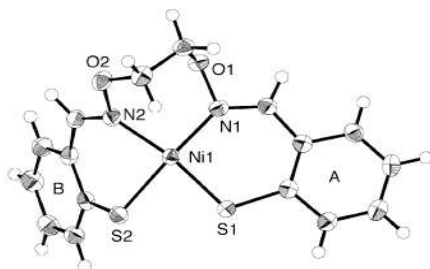
الحاوية على الذرات الواهبة (N₂O₂) و (N₂S₂)

تمّ تشخيص المعقدات بواسطة التحليل الدقيق للعناصر, الأطياف الالكترونية وطيف

الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي ¹HNMR وكذلك حيود الأشعة السينية للبلورة المنفردة

حيث أنّ دراسات الأشعة السينية أثبتت ان معقد النيكل (II) مع (tsalamo) يمتلك بنية المربع

المستوي ويكون أحادي النوى كما في الشكل (33)



الشكل (33)

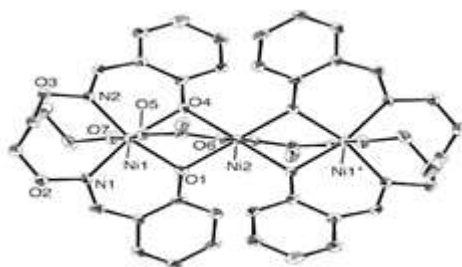
التركيب البلوري للمعقد [Ni(tsalamo)]

كما تمَّ تحضير معقدات النيكل (II) مع الليكاندات (salamo) و (3-

MeOsalamo) وتشخيصها بواسطة حيود الأشعة السينية للبلورة المنفردة وأثبتت هذه الدراسة بأنَّ

معقد النيكل (II) مع الليكاند (salamo) يكون ثلاثي النوى ويمتلك بنية ثماني السطوح كما في

الشكل (34)

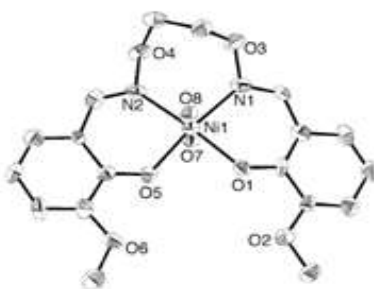


الشكل (34)

التركيب البلوري للمعقد [Ni3(salamo)2(OAc)2(EtOH)2]

أما معقد النيكل (II) مع الليكاند (3-MeOsalamo) فيكون أحادي النوى ويمتلك

بنية ثماني السطوح كما في الشكل (35)



الشكل (35)

التركيب البلوري للمعقد [Ni(3-MeOsalamo)(H2O)2]

وفي عام (2007) تمكن Hamid ومساعدوه⁽⁵⁹⁾ من تحضير معقدات لـ Mn(II)،

Mg(II)، Zn(II)، Cd(II) مع ليكاندات الحلقات الكبيرة لقواعد شيف ذي الصيغة

$[ML](ClO_4)_2$ من التفاعل التكتيفي بنسبة (1:1) لـ 2,6-diacetylpyridine مع الأمين

السداسي المنفرع وهو

N,N,N',N'-tetrakis (2-aminoethyl)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamien

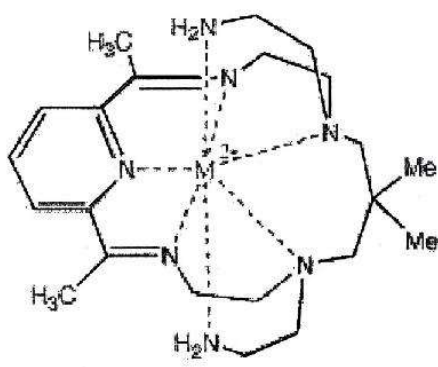
=L لينتج الليكاند

2,14-dimethyl-6,10-bis(2-aminoethyl)-3,6,10,13,19-pentaazabicyclo

[13.3.1] 8,8-dimethylnonadeca-1(19),2,13,15,17-pentaene]

تمت دراسة المعقدات المحضرة $[MnL]^{2+}$ و $[MgL]^{2+}$ بالأشعة السينية وتبين بأن

تناسقها سباعي بشكل ثنائي الهرم الخمسي المشوه قليلاً كما هو موضح في الشكل (36)



الشكل (36)

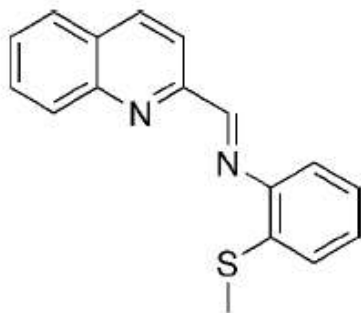
الشكل الفراغي لآيون الموجب [ML]

M= Mg,Mn,Zn and Cd

تمكن (Castro) ومساعدوه⁽⁶⁰⁾ عام (2008) من تحضير ليكاند قاعدة شيف الجديدة

الحاوية على الذرات الواهبة N_2S والموضح في الشكل (37)، إذ أن

L=qmtpm=2-quinoline-N-(2'-methylthiophenyl)methyleneimine



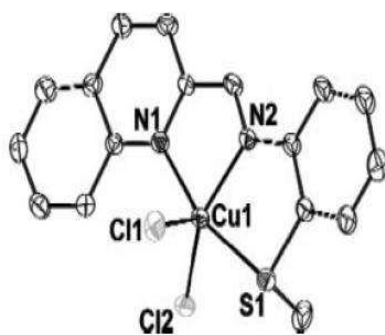
الشكل (37)

التركيب البنائي لليكاند قاعدة شيف الجديدة

2-quinoline-N-(2'-methylthiophenyl)methyleneimine

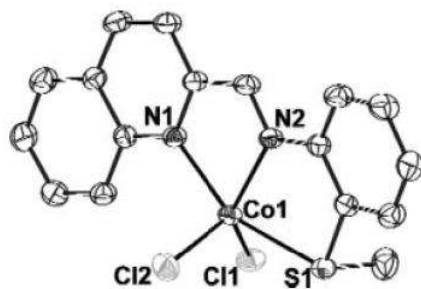
كما تمَّ تحضير عدد من معقدات النحاس (II) والكوبلت (II) مع الليكاند أعلاه والتي تمثل الصيغ التالية (1) $[Cu(qmtpm)Cl_2]$ ، (2) $[Co(qmtpm)Cl_2]$ ، (3) $[Co(qmtpm)(NCS)_2]$ ، إذ شخّصت هذه المعقدات بواسطة التحليل العنصري الدقيق (C.H.N)، الاطياف الالكترونية وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي لذرات 1H و ^{13}C وطيف (E.P.R)، وكذلك دراسات الأشعة السينية للبلورة الاحادية إذ أوضحت هذه الدراسات بان المعقدات (1) و (2) يكونان على هيئة هرم مربع القاعدة مشوه بشكل كبير أما المعقد (3) فيكون بشكل ثنائي الهرم المثلي المشوه كما في الأشكال (38)، (39)،

(40)



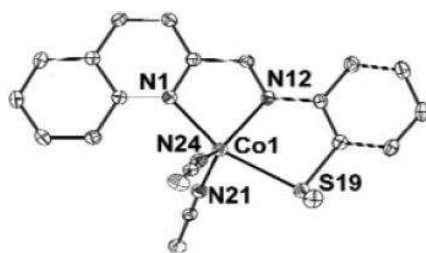
الشكل (38)

التركيب البلوري للمعقد (1) $[Cu(qmtpm)Cl_2]$



الشكل (39)

التركيب البلوري للمعقد $[Co(qmtpm)Cl_2](2)$



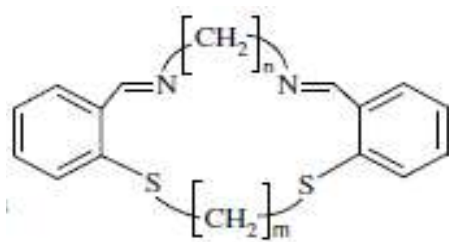
الشكل (40)

التركيب البلوري للمعقد $[Co(qmtpm)(NCS)_2](3)$

تمكن (Taylor) ومساعدوه⁽⁶¹⁾ عام (2008) من تحضير ليكاندات قواعد شيف

ذوات الحلقات الكبيرة الحاوية على الذرات الواهبة (N_2S_2) والموضحة في الشكل (41), إذ أن

$n, m = \text{di, tri, tetra-methylene}$



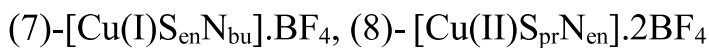
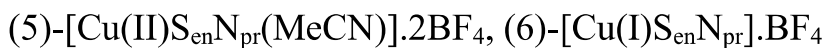
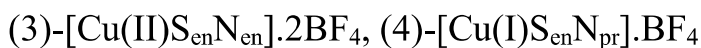
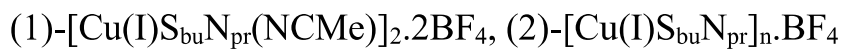
الشكل (41)

التركيب البنائي لليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة

الحاوية على الذرات الواهبة (N_2S_2)

كذلك تم تحضير عدد من معقدات النحاس (I) والنحاس (II) مع الليكاندات اعلاه

والتي لها الصيغ التالية

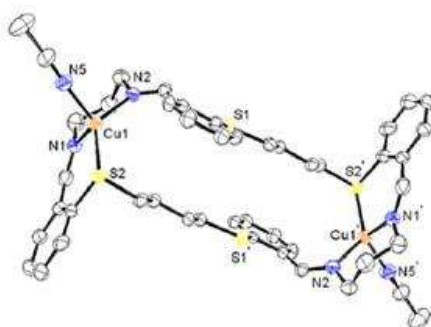


لقد شخصت المعقدات بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (Uv-Vis) ,

طيف الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي لذرات ¹H و ¹³C, كما شخص قسم من المعقدات

بواسطة الأشعة السينية للبلورة الاحادية وقد تبين بأن المعقد (1) يكون بشكل دايمر , والمعقد (2)

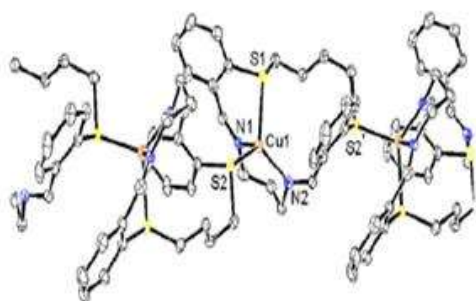
بشكل بوليمر كما في الأشكال (42) و (43) على التوالي



الشكل (42)

التركيب البلوري للأيون الموجب

[Cu(I)S_{bu}N_{pr}(NCMe)]₂ في المعقد (1)

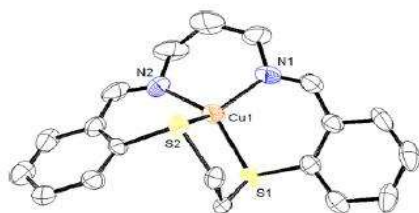


الشكل (43)

التركيب البلوري للأيون الموجب [Cu(I)S_{bu}N_{pr}]_n

في المعقد (2)

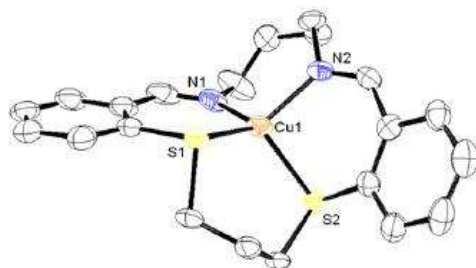
أما المعقدات (4) و (9) فيكونان أحادي النوى ويمتلكان بنية رباعي السطوح ،
 والمعقد (6) يكون أحادي النوى ويمتلك بنية المربع المستوي، والمعقد (5) يكون أحادي النوى
 ويمتلك بنية ثنائي الهرم المثلاثي، حيث أنّ التراكيب البلورية للمعقدات (4)، (9)، (6)، (5)
 موضحة في الأشكال (44)، (45)، (46)، (47) على التوالي



الشكل (44)

التركيب البلوري للأيون الموجب [Cu(I)SenNpr]

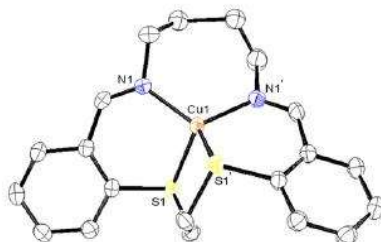
في المعقد (4)



الشكل (45)

التركيب البلوري للأيون الموجب [Cu(II)SprNpr.MeCN]

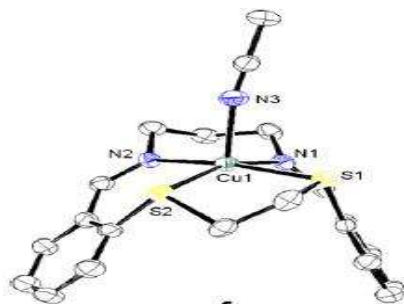
في المعقد (9)



الشكل (46)

التركيب البلوري للأيون الموجب

[Cu(I)SenNpr] في المعقد (6).



الشكل (47)

التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(II)S_{en}N_{pr}(MeCN)]$

في المعقد (5)

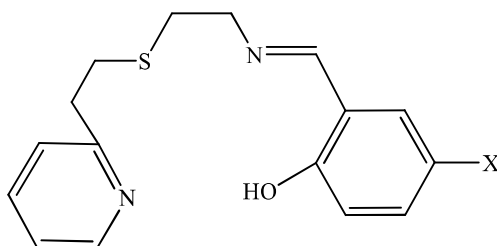
إستطاع (Saghatforoush) ومساعدوه⁽⁶²⁾ عام (2009) تحضير ليكاندات قواعد

شيف رباعية السن ذات الذرات الواهبة (NSNO) كما في الشكل (48), حيث أنّ هذه الليكاندات

تمتلك الصيغة العامة الآتية

$[5-X-N-(2-pyridylethylsulfanylethyl)salicylideneimine]$.

(X = OMe, N₂Ph, I, NO₂)



(X = OMe, N₂Ph, I, NO₂)

الشكل (48)

التركيب البنائي لليكاندات قواعد شيف رباعية السن

ذات الذرات الواهبة (NSNO)

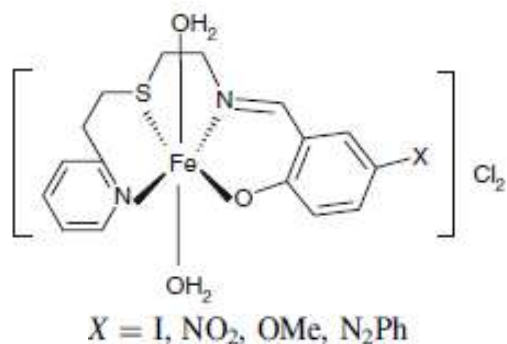
كما تمّ تحضير عدد من معقدات الحديد (III) مع الليكاندات أعلاه وهذه المعقدات لها

الصيغ التالية $[Fe(pythsalNO_2)(H_2O)_2]Cl_2$, $[Fe(pythsalOMe)(H_2O)_2]Cl_2$

$[Fe(pythsalI)(H_2O)_2]Cl_2$, $[Fe(pythsalN_2ph)(H_2O)_2]Cl_2$, تمّ تشخيص المعقدات

المحضرة بواسطة الأطياف الالكترونية، التوصيلية الكهربائية وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-

(IR), التحليل العنصري الدقيق وطيف الرنين النووي المغناطيسي لذرات ^1H و ^{13}C , البيانات الطيفية بينت بأن ليكاندات قواعد شيف ترتبط مع الفلز من خلال ذرة الأوكسجين الفينولية المزال منها البروتون, الإيمين, نيتروجين البيريدين, ذرة الكبريت الثاويثيرية لتعطي بنية ثماني السطوح في كل المعقدات كما في الشكل (49)



الشكل (49)

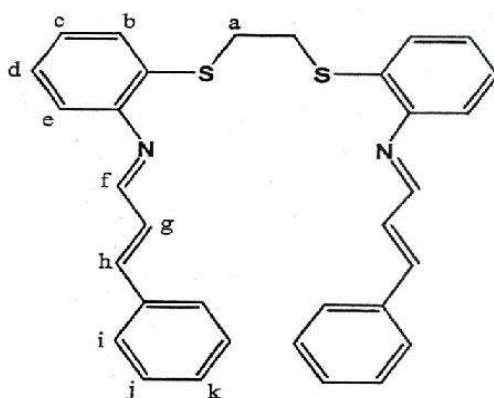
التركيب المقترح للمعقدات المحضرة $[\text{Fe}(\text{L})]\text{Cl}_2$

تمكن Morshedi ومساعدوه⁽⁶³⁾ في عام (2009) من تحضير قاعدة شيف جديدة رباعية

السن تمتلك الذرات الواهبة N_2S_2 وهي

$\text{L} = \text{N}, \text{N}'$ -bis(trans-cinnamaldehyde)-1,2-di(o-iminophenylthio)ethane

ca_2dapte



الشكل (50)

التركيب البنائي للليكاند قاعدة شيف رباعية السن (ca_2dapte)

كذلك تمّ تحضير معقد أحادي النوى للنحاس (I) ذي الصيغة:

$[Cu(ca_2dapte)]ClO_4$ ومعقدات ثنائية النوى ذات الصيغة $[Cu(PPh_3)(X)]_2ca_2dapte$

حيث أنّ $X = Br, I$. تمّ تشخيص المعقدات المحضرة بواسطة التحليل العنصري الدقيق (CHN)،

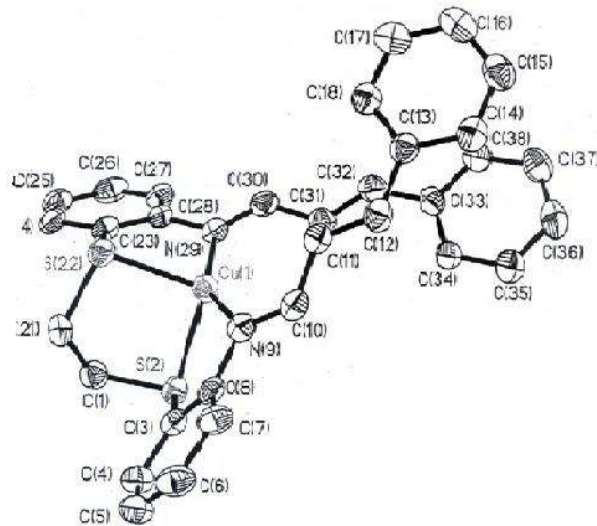
وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وفوق البنفسجية المرئية (UV-vis) وطيف الرنين النووي

المغناطيسي لذرة الهيدروجين ($^1H NMR$)، كذلك تمّ قياس التراكيب البلورية للمعقدات بواسطة

الأشعة السينية للبلورة الأحادية، وتبين بأنّ أشكال التناسق حول مراكز النحاس (I) في هذه

المعقدات رباعية السطوح المشوهة، وإنّ الليكاند (ca_2dapte) يتناسق مع النحاس (I) بشكل رباعي

السن في المعقد (I) كما هو موضح في الشكل (51)



الشكل (51)

التركيب البلوري للأيون الموجب $[Cu(ca_2dapte)]$

إستطاع (Zimmerman) ومساعدوه⁽⁶⁴⁾ عام (2011) من تحضير عدد من

معقدات النيكل (II) مع الليكاند ثلاثي السن ذات الذرات الواهبة N_2S , حيث شخصت المعقدات

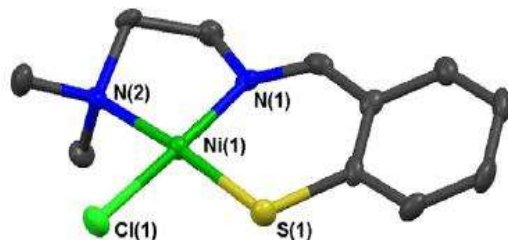
بواسطة التحليل العنصري الدقيق، الأطياف الالكترونية وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

والأشعة السينية للبلورة الأحادية وبينت دراسات الأشعة السينية بأنه في حالة وجود إرتباط للأيونات

المرافقة (Cl, NO_3, NO_2) تنتج معقدات مربعة مستوية لليكاند ثلاثي السن المحضر من تكثيف

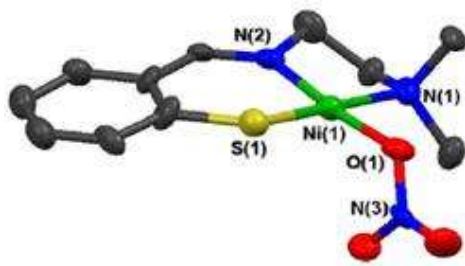
2,2'-dithiodibenzaldehyde مع N,N-dimethylethylenediamine ونسبة (1:1)

كما في الأشكال (52), (53), (54)



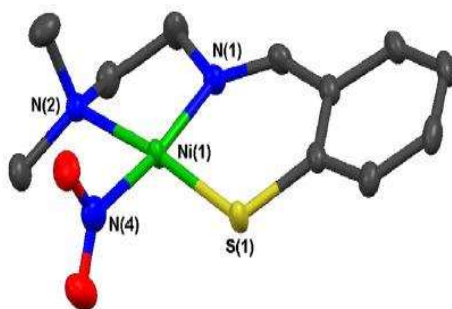
الشكل (52)

التركيب البلوري للمعقد $[Ni(NNS)Cl]$



الشكل (53)

التركيب البلوري للمعقد $[Ni(NNS)NO_3]$



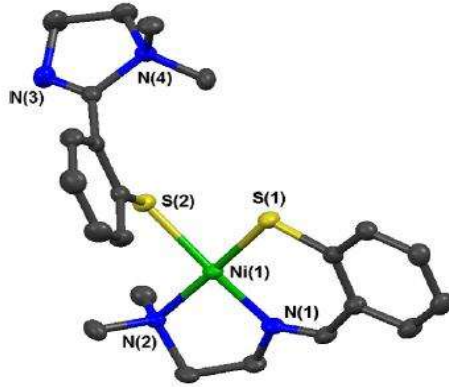
الشكل (54)

التركيب البلوري للمعقد $[Ni(NNS)NO_2]$

أما في حالة غياب الايونات المرافقة (Cl, NO_3, NO_2) فقد تم فصل الايون الموجب

لمعقد النيكل (II) المربع المستوي ذو الصيغة $[Ni(N_2S_2)]BF_4$ مع المجموعة المانحة N_2S_2

كما في الشكل (55)



الشكل (55)

التركيب البلوري للأيون الموجب للمعقد $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{BF}_4$

تمكن (Carlson) ومساعدوه⁽⁶⁵⁾ عام (2011) من تحضير ليكاندات البنزو ثايازولين

والبنزو ثايازول ومشتقاتها، إذ أنّ مشتقات البنزو ثايازولين صنفت إلى نوعين

1-المشتقات الحاوية على مجموعة بنزو ثايازولين واحدة مجاورة للنظام الحلقي غير المتجانس

والتي حضرت من تفاعل o-aminothiophenol مع (2-pyridinecarboxaldehyde, 2-

.(2-furaldehyde ,thiophenecarboxaldehyde).

2-المشتقات الحاوية على إثنين من معوضات البنزو ثايازولين والتي حضرت

من تفاعل o-aminothiophenol مع (2,6-pyridinecarboxaldehyde ,

.(2,5-thiophenecarboxaldehyde).

كما تمّ تحضير ليكاندات ثنائية الكبريت الحاوية على الايمين (C=N) من خلال تفاعل

ثنائي الكبريت ل o-aminothiophenol مع (2-pyridinecarboxaldehyde, 2-

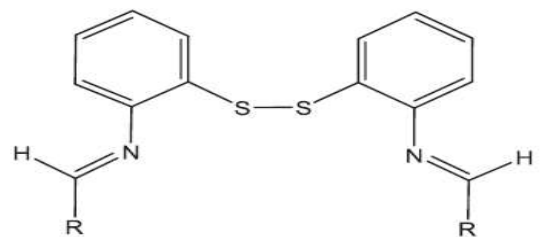
(2-furaldehyde , thiophenecarboxaldehyde) كما في الشكل (56), حيث أنّ

$L_1 = \text{bis-2-}[(\text{pyridin-2-ylmethylene})\text{-imino}]\text{-benzenethiol disulfide}$

$(\text{PyIS})_2$

$L_2 = \text{bis-2-}[(\text{thiophen-2-ylmethylene})\text{-imino}]\text{-benzenethiol disulfide}$

$(\text{ThIS})_2$



(R = 2-pyridine (PyIS)₂ or 2-thiophene (ThIS)₂)

الشكل (56)

التركيب البنائي للبيكاندات ثنائية الكبريت

الحاوية على الإيمين (C=N)

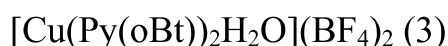
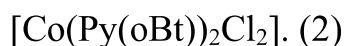
كذلك تمَّ تحضير معقدات النحاس (II) والكوبلت (II) مع البيكاندات المحضرة أعلاه،

حيث تمَّ تحضير المعقد (1) $[Cu(PyIS)(OAc)]_2$ من خلال تفاعل 2-(2-

2-(2- pyridyl)benzothiazoline(Py(Bt)) مع $Cu(OAc)_2 \cdot 1H_2O$ كما ان تفاعل 2-

pyridyl)benzothiazole (Py(oBt)) مع $CoCl_2 \cdot XH_2O$ او $Cu(BF_4)_2 \cdot XH_2O$ أدى إلى

تكوين المعقدات التالية



تمَّ تشخيص المعقدات المحضرة بواسطة التحليل العنصري الدقيق، الأطياف

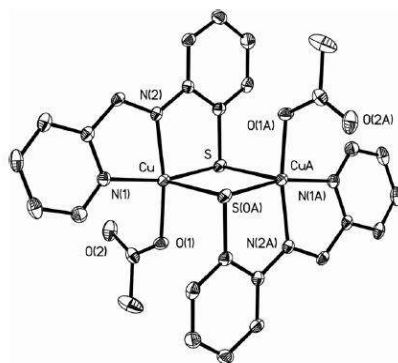
الالكترونية وطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطياف الرنين النووي المغناطيسي

(¹HNMR)، الأشعة السينية للبلورة المنفردة حيث بينت الأشعة السينية بأنَّ المعقد (1) يكون

ثنائي النوى ويمتلك بنية ثنائي الهرم المثلاثي المشوه، أما المعقد (2) فيكون أحادي النوى ويمتلك

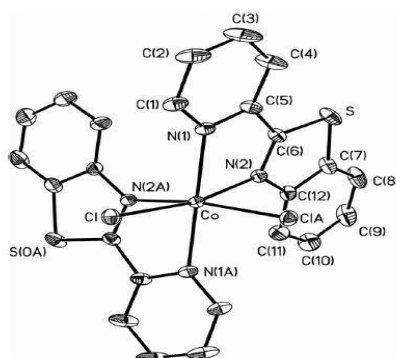
بنية ثنائي السطوح، والمعقد (3) يكون أحادي النوى ويمتلك بنية ثنائي الهرم المثلاثي المشوه كما

في الأشكال (57)، (58)، (59) على التوالي



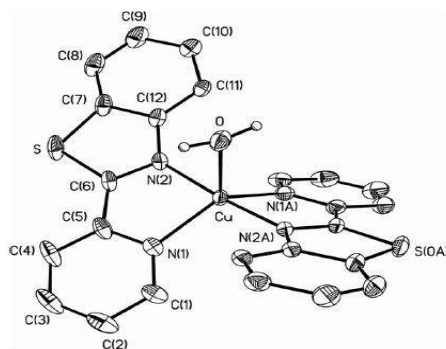
الشكل (57)

التركيب البلوري للمعقد (1) $[\text{Cu}(\text{PyIS})(\text{OAc})_2]$



الشكل (58)

التركيب البلوري للمعقد (2) $[\text{Co}(\text{Py}(\text{oBt}))_2\text{Cl}_2]$



الشكل (59)

التركيب البلوري للأيون الموجب $[\text{Cu}(\text{Py}(\text{oBt}))_2\text{H}_2\text{O}]$

في المعقد (3)

إستطاع (Fierro) ومساعدوه⁽⁶⁶⁾ عام (2011) تحضير معقدات أحادية وثنائية النوى

للنيكل (II) الحاوية على الثايوفينوليت- الأوكزيم والمشتقة من $[\text{Ni}(\text{pftp})]$ حيث أنّ

$[\text{pftp} = \text{N,N-propane-1,3-diyl-(6-formyl-4-methyliminatothiophenolato)}]$

تمّ تحضير معقد النيكل (II) أحادي النوى من خلال تفاعل $[\text{Ni}(\text{pftp})]$ مع

هيدروكسيل أمين هيدروكلورايد ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) وخالات البوتاسيوم (AcOK) في مذيب

الميثانول حيث أنّ المعقد يمتلك الصيغة $[\text{Ni}(\text{LH}_2)]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, إذ أنّ

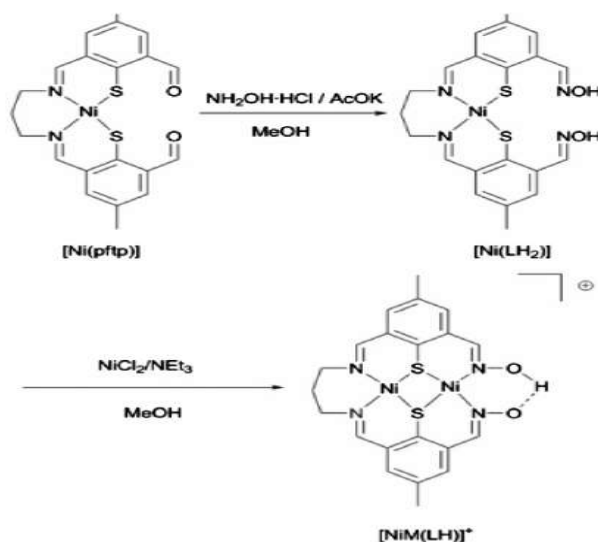
$[\text{L}=\text{N},\text{N}\text{-propane-1,3-diyl-(4-methyl-2-methyliminato-6-methyloxime-thiophenolato)}]$

أما معقد النيكل (II) ثنائي النوى فقد حضر من خلال تفاعل $[\text{Ni}(\text{pftp})]$ مع كلوريد

النيكل $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ثلاثي أثيل أمين (NEt_3) وسداسي فلورو فوسفات الامونيوم NH_4PF_6

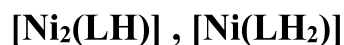
وباستخدام الميثانول كمذيب إذ أنّ المعقد يمتلك الصيغة $[\text{Ni}_2(\text{LH})]\text{PF}_6$, حيث أنّ طريقة

تحضير معقدات النيكل (II) موضحة في الشكل (60)



الشكل (60)

التركيب البنائي للأيونات الموجبة



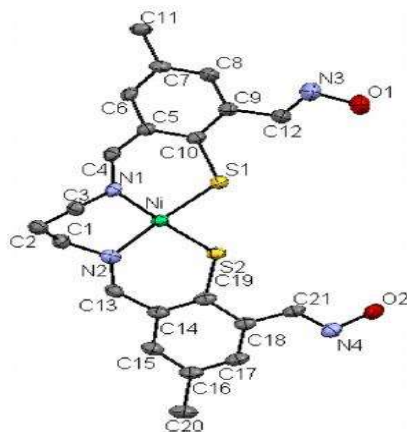
تمّ تشخيص المعقدات بواسطة التحليل العنصري الدقيق, الأطياف الالكترونية وطيف

الأشعة تحت الحمراء وطيف الكتلة, دراسات الأشعة السينية للبلورة المنفردة حيث أوضحت هذه

الدراسات بأنّ المعقد $[\text{Ni}(\text{LH}_2)]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ترتبط فيه ذرة الفلز مع المجموعة الواهبة

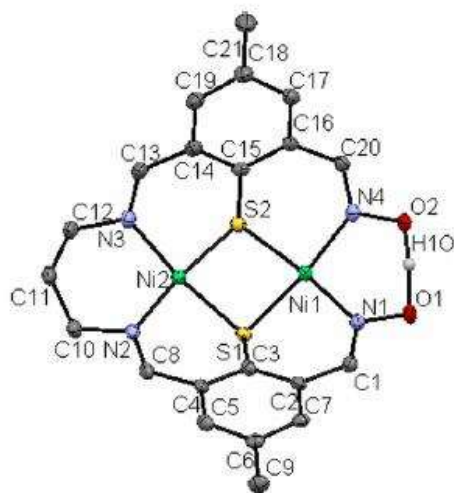
$N(imine)_2S_2$ ويمتلك بنية المربع المستوي, اما المعقد $[Ni_2(LH)]PF_6$ فيكون إرتباط الفلز فيه مع المجاميع الواهبة $N(imine)_2S_2$ و $N(oxime)_2S_2$ ويمتلك بنية المربع المستوي كما في

الأشكال (61) و (62)



الشكل (61)

التركيب البلوري للأيون الموجب $[Ni(LH_2)]$



الشكل (62)

التركيب البلوري للأيون الموجب $[Ni_2(LH)]$

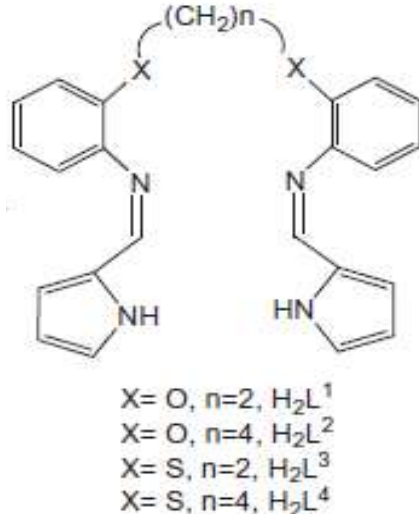
تمكن (Khandar) ومساعدوه⁽⁶⁷⁾ عام (2013) من تحضير ليكاندات قواعد شيف

سداسية السن الحاوية على الذرات الواهبة N_4S_2 و N_4O_2 كما في الشكل (63), إذ أنّ

$H_2L^1 = [(1Z)-1H-pyrrole-2-ylmethylene] \{2-[2-(2- \{[(1Z)-1H-pyrrole-2-ylmethylene]amino\} phenoxy)ethoxy]phenyl\} amine$.

$H_2L^2 = [(1Z)\text{-}1\text{H-pyrrole-}2\text{-ylmethylene}] \{2\text{-}[4\text{-}(2\text{-}\{[(1Z)\text{-}1\text{H-pyrrole-}2\text{-ylmethylene}]\text{amino}\}\text{phenoxy})\text{butoxy}]\text{phenyl}\}\text{amine}$.

$H_2L^3 = [1\text{H-pyrrole-}2\text{-ylmethylene}][2\text{-}(\{2\text{-}[\{2\text{-}\{[1\text{H-pyrrole-}2\text{-ylmethylene}]\text{amino}\}\text{phenyl}]\text{thio}\}\text{thio})\text{phenyl}]\text{amine}$.



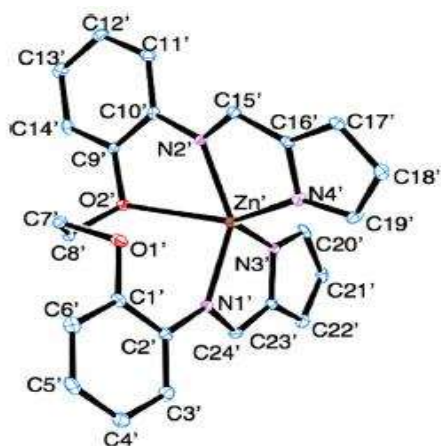
الشكل (63)

التركيب البنائي للليكاندات قواعد شيف سداسية السن

الحاوية على الذرات الواهبة N_4O_2 و N_4S_2

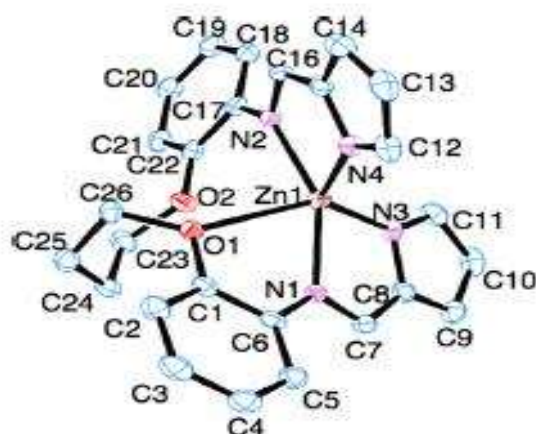
تمَّ تحضير عدد من معقدات الخارصين (II) مع الليكاندات (L=1-3) أعلاه من خلال التفاعل التكثيفي ونسبة (1:1) لليكاندات المحضرة اعلاه مع خلاص الخارصين $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ وبوجود الإيثانول مذيباً، شخصت معقدات الخارصين (II) المحضرة مع الليكاندات (L=1-3) بواسطة التحليل العنصري الدقيق والاطياف الالكترونية والتوصيلية الكهربائية وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وكذلك الأشعة السينية للبلورة الاحادية والتي أوضحت بان معقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^1 يمتلك بنية هرم مربع القاعدة المشوه، أما معقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^2 يمتلك بنية ثنائي الهرم المثلي، في حين يمتلك معقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^3 بنية ثماني السطوح المشوه كما في الأشكال (64)، (65)،

(66) على التوالي



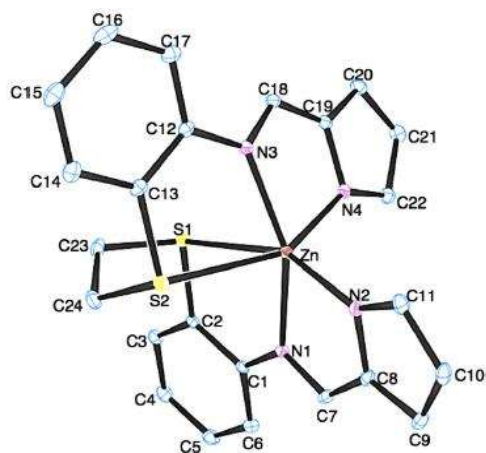
الشكل (64)

التركيب البلوري لمعقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^1



الشكل (65)

التركيب البلوري لمعقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^2



الشكل (66)

التركيب البلوري لمعقد الخارصين (II) مع الليكاند H_2L^3

الهدف من البحث

أظهرت الأدبيات بأنَّ هناك إهتماماً متزايداً بمركبات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة المفتوحة والمغلقة لما لها من أهمية دوائية (مضادة للسرطان, الفطريات, البكتريا) بالإضافة إلى أهميتها في الكيمياء اللاعضوية الحياتية لمشابقتها لبعض الإنزيمات وكذلك معقداتها الفلزية مع العديد من الأيونات الإنتقالية.

على هذا الأساس إرتأينا في هذا البحث تحضير عدد من ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة المفتوحة والمغلقة الحاوية على benzoylacetone ومعضات -2-aminothiophenol والتي وفرت جهات تناسقية مختلفة وبفجوات متباينة لإحتواء الأيونات الفلزية, على هذا الأساس سوف يتم تحضير عدد من معقدات هذه الليكاندات مع الأيونات الفلزية $Zn(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$. أما الآفاق المستقبلية لهذا البحث فهي دراسة الفعالية البيولوجية للمعقدات المحضرة.

الفصل الثاني

الجزء العملي

EXPERIMENTAL PART

الجزء العملي

1.2 تحضير ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة المفتوحة والمغلقة

1.1.2 تحضير الليكاند (L₁) المغلق

L₁ = N,N'-Bis{(1,2-o-aminophenylthio)ethane}1-phenylbutane-1,3-dilidene

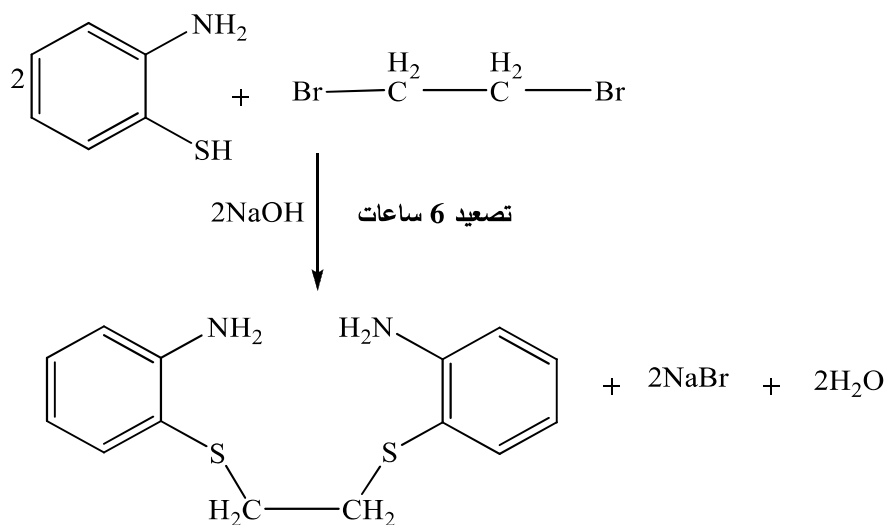
يتم تحضير الليكاند (L₁) المغلق بخطوتين:

a.1.1.2: تحضير المركب 1,2-Bis(o-aminophenylthio)ethane

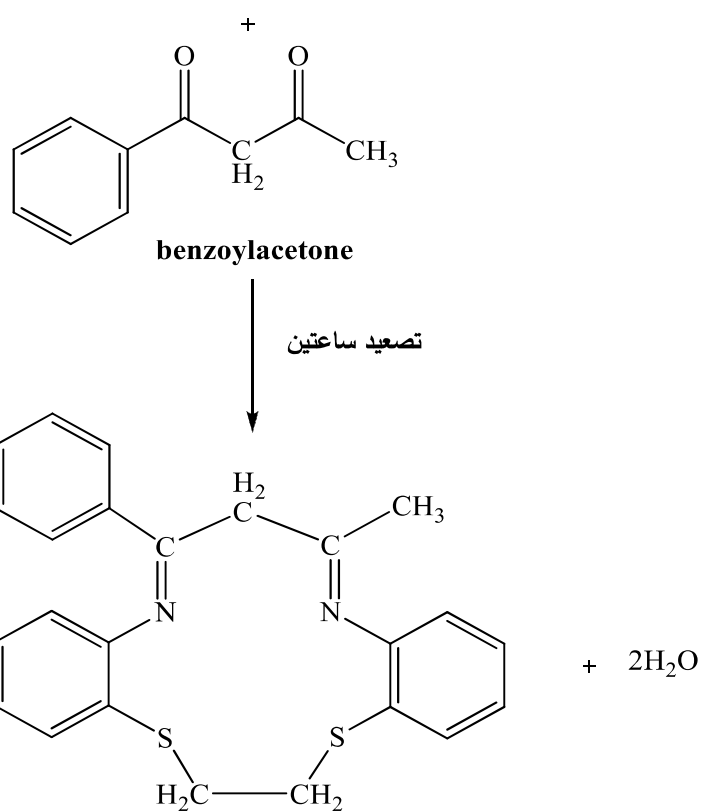
يحضر بمزج (2.50 غم, 0.02 مول) من o-aminothiophenol المذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق مع (0.80 غم, 0.02 مول) من هيدروكسيد الصوديوم والمذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق حيث يتكون محلول بلون أخضر فاتح يضاف تدريجياً إلى (1.90 غم, 0.01 مول) من محلول 2,1-ثنائي بروموإيثان والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق ويصبح المزيج أثناء الإضافة بشكل كريم, بعد الإنتهاء من الإضافة يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة 6 ساعات ويجمع الراسب المتكون ويغسل بالإيثانول للتخلص من NaBr ومن ثم يغسل بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات.

b.1.1.2: يتم معاملة (2.76 غم, 0.01 مول) من 1,2-Bis(o-aminophenylthio)ethane

المحضر في الخطوة a.1.1.2 والمذاب في (15 سم³) من الميثانول مع (1.62 غم, 0.01 مول) من البنزويل أسيتون المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق ثم يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين, بعد الإنتهاء من التصعيد يرشح الراسب ويغسل بكمية من الميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات كما موضح في المخطط (1).



1,2-Bis(o-aminophenylthio)ethane



N,N'-Bis{(1,2-o-aminophenylthio)ethane} 1-phenylbutane-1,3-dilidene

المخطط (1): تحضير الليكاند L_1 المغلق

2.1.2 تحضير الليكاند (L₂) المغلق

L₂=N,N'-Bis[bis-{(1,2-o-aminophenylthio)-ethane}]1-phenylbutane-1,3-dilidene

يتم تحضير الليكاند (L₂) المغلق بخطوتين:

a.2.1.2: تحضير المركب 1,2-Bis(o-aminophenylthio)ethane

تمَّ تحضير المركب أعلاه في الخطوة a.1.1.2 من تحضير الليكاند L₁ المغلق.

b.2.1.2: يتم معاملة (5.52 غم, 0.02 مول) من محلول الليكاند المحضر في الخطوة a.1.1.2

من تحضير L₁ المغلق والمذاب في (25 سم³) من الميثانول مع محلول (3.24 غم, 0.02 مول)

من البنزويل أسيتون المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق ثم يصعد المزيج مع التحريك

المستمر لمدة ساعتين, يرشح الراسب ويغسل بكمية من الميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط

المخلخل لمدة (6) ساعات كما موضح في المخطط (2) .

3.1.2 تحضير الليكاند (L₃) المغلق

L₃=N,N'-Bis{(1,4-o-aminophenylthio)butane}1-phenylbutane-1,3-dilidene

يتم تحضير الليكاند (L₃) المغلق بخطوتين:

a.3.1.2: تحضير المركب 1,4-Bis(o-aminophenylthio)butane

يتم مزج (2.50 غم, 0.02 مول) من o-aminothiophenol المذاب في (5 سم³)

من الإيثانول المطلق مع (0.80 غم, 0.02 مول) من محلول هيدروكسيد الصوديوم المذاب في

(10 سم³) من الإيثانول المطلق إذ يتكون محلول بلون أخضر فاتح يضاف تدريجياً إلى محلول

(2.16 غم, 0.01 مول) من 4,1-ثنائي بروموبوتان والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق,

في منتصف الإضافة يصبح المزيج بشكل كريم, بعد الإنتهاء من الإضافة يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة 6 ساعات بعد ذلك يجمع الراسب المتكون ويغسل بالإيثانول للتخلص من NaBr , بعدها يغسل بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات.

b.3.1.2: يتم معاملة (3.04 غم, 0.01 مول) من 1,4-Bis(o-aminophenylthio)butane المحضر في الخطوة a.3.1.2 والمذاب في (20 سم³) من الميثانول مع محلول (1.62 غم, 0.01 مول) من البنزويل أسيتون المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق ثم يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين, يرشح الراسب ويغسل بكمية من الميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات كما موضح في المخطط (3).

4.1.2 تحضير الليكاند (L₄) المغلق

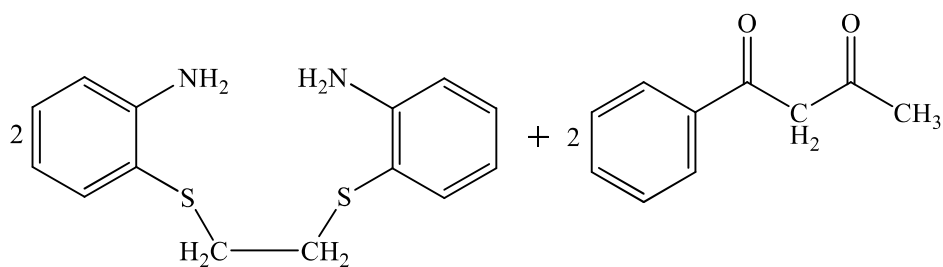
L₄=N,N'-Bis[bis-{(1,4-o-aminophenylthio)-butane}]1-phenylbutane-1,3-dilidene

يتم تحضير الليكاند (L₄) المغلق بخطوتين:

a.4.1.2: تحضير المركب 1,4-Bis(o-aminophenylthio)butane

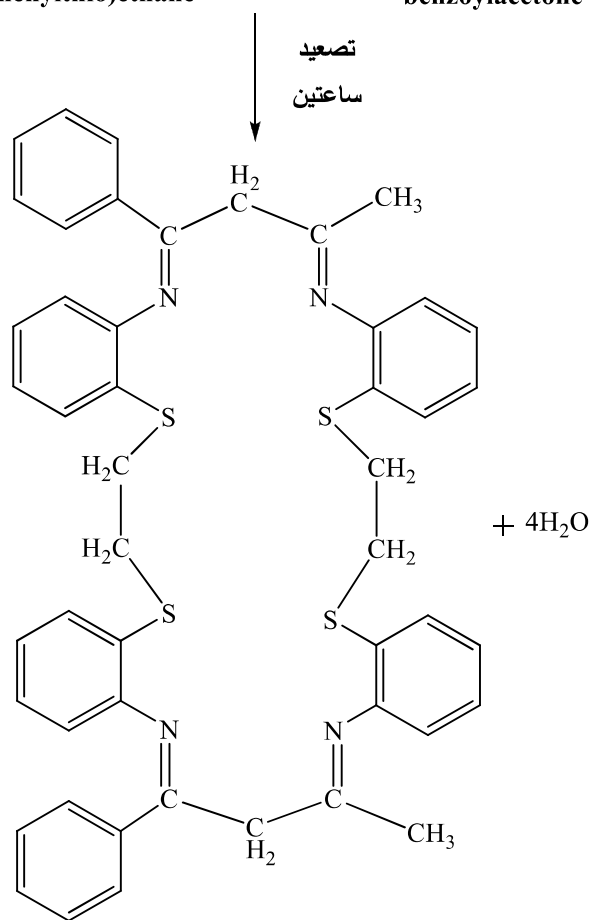
تمّ تحضير المركب أعلاه في الخطوة a.3.1.2 من تحضير الليكاند L₃ المغلق.

b.4.1.2: يتم معاملة (6.08 غم, 0.02 مول) من 1,4-Bis(o-aminophenylthio)butane المحضر كما في الخطوة a.3.1.2 من تحضير الليكاند L₃ المغلق والمذاب في (30 سم³) من الميثانول مع محلول (3.24 غم, 0.02 مول) من البنزويل أسيتون المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق بعد ذلك يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين, يرشح الراسب ويغسل بكمية من الميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الصغظ المخلخل لمدة (6) ساعات كما موضح في المخطط (4).



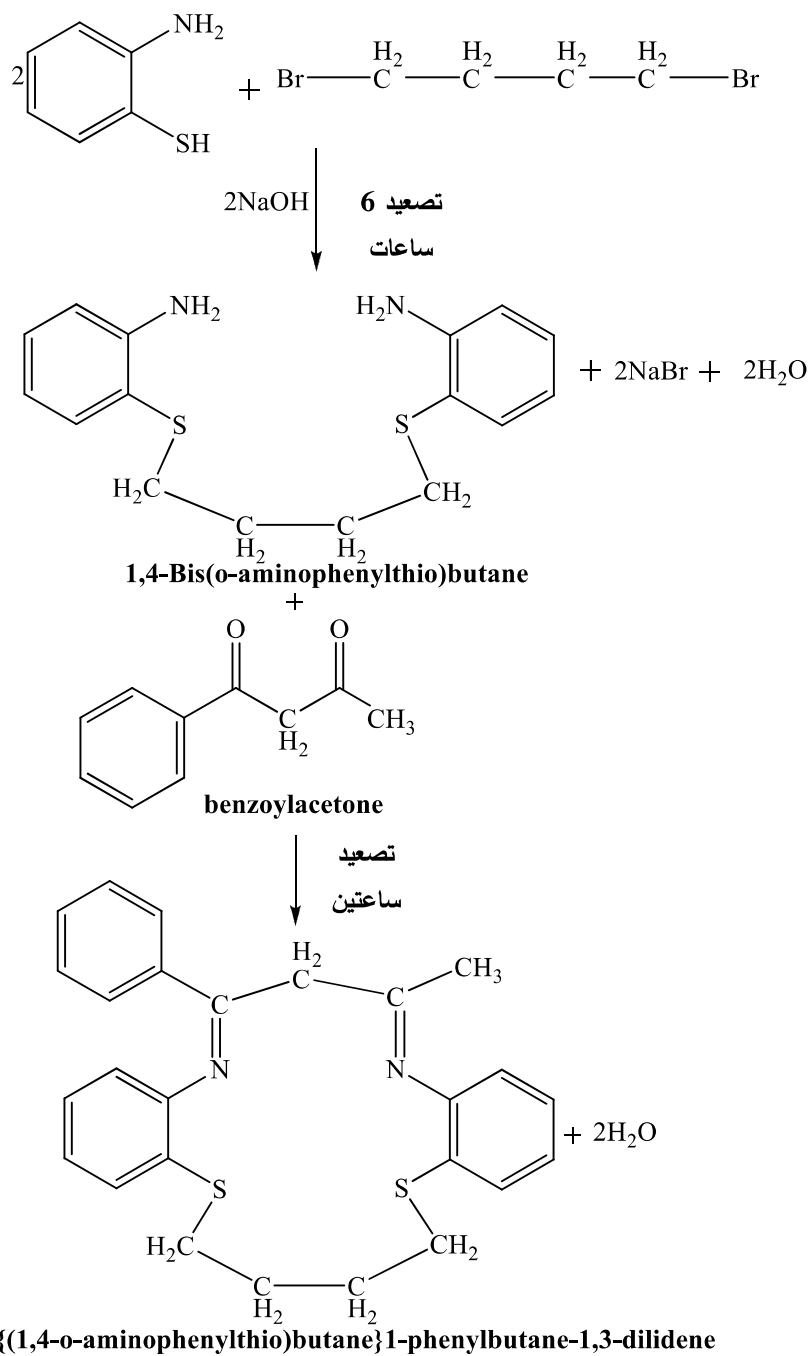
1,2-Bis(o-aminophenylthio)ethane

benzoylacetone

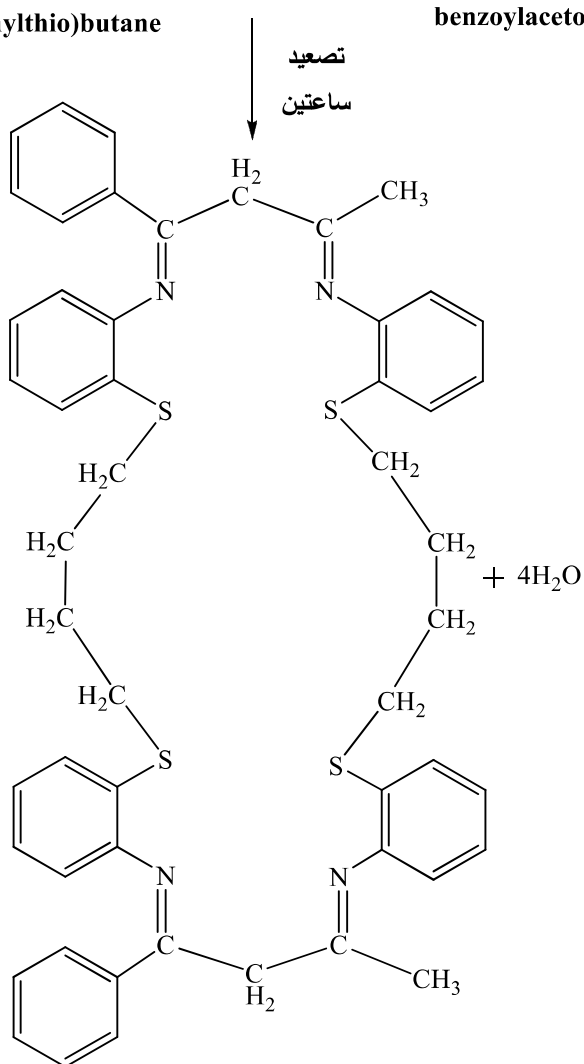
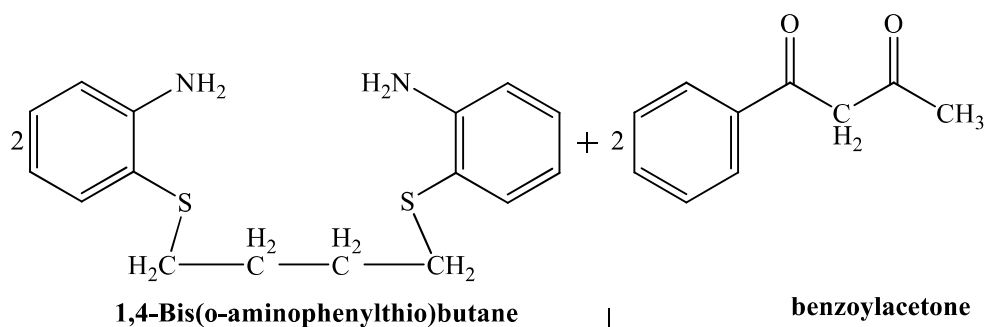


N,N'-Bis[bis-(1,2-o-aminophenylthio)-ethane]1-phenylbutane-1,3-dilidene

المخطط (2): تحضير الليكاند L_2 المغلق



المخطط (3): تحضير الليكاند L_3 المغلق



المخطط (4): تحضير الليكاند L_4 المغلق

5.1.2 تحضير الليكاند (L₅) المفتوح

L₅=N,N'-Bis{(o-aminophenylthio)2-bromoethane}1-phenylbutane-1,3-dilidene

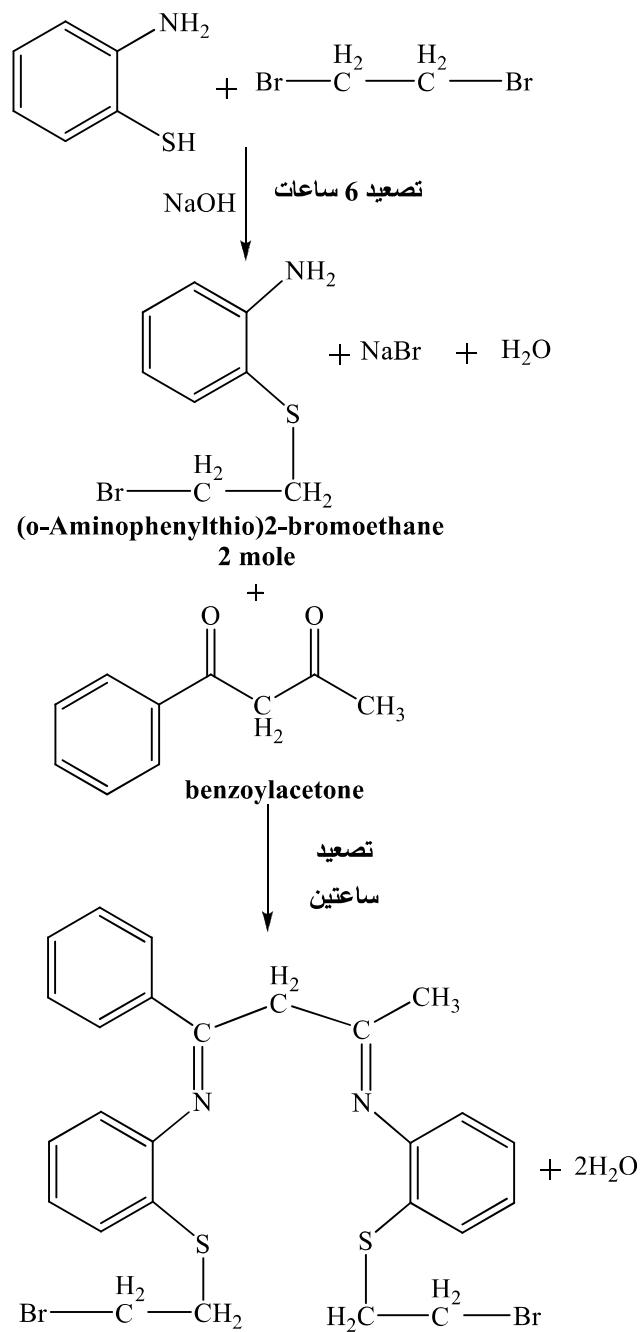
يتم تحضير الليكاند (L₅) المفتوح بخطوتين:

a.5.1.2: تحضير المركب (o-aminophenylthio)2-bromoethane

يتم مزج (1.25 غم, 0.01 مول) من o-aminothiophenol المذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق مع (0.40 غم, 0.01 مول) من محلول هيدروكسيد الصوديوم المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق إذ يتكون محلول بلون أخضر فاتح يضاف تدريجياً إلى (1.90 غم, 0.01 مول) من محلول 1,2-ثنائي بروموايثان والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق إذ يصبح المزيج عند الإضافة بشكل كريم, بعد الإنتهاء من الإضافة يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة 6 ساعات حيث يجمع الراسب المتكون ويغسل بالإيثانول للتخلص من NaBr وبعده يغسل بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات.

b.5.1.2: يتم معاملة (4.64 غم, 0.02 مول) من (o-aminophenylthio)2-bromoethane

المحضر في الخطوة a.5.1.2 والمذاب في (25 سم³) من الميثانول مع محلول (1.62 غم, 0.01 مول) من البنزويل أسيتون المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق ثم يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين, يرشح الراسب ويغسل بالميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات كما موضح في المخطط (5).



المخطط (5): تحضير الليكاند L₅ المفتوح

6.1.2 تحضير الليكاند (L₆) المفتوح

L₆ = N,N'-Bis{(o-aminophenylthio)butyl}1-phenylbutane-1,3-dilidene

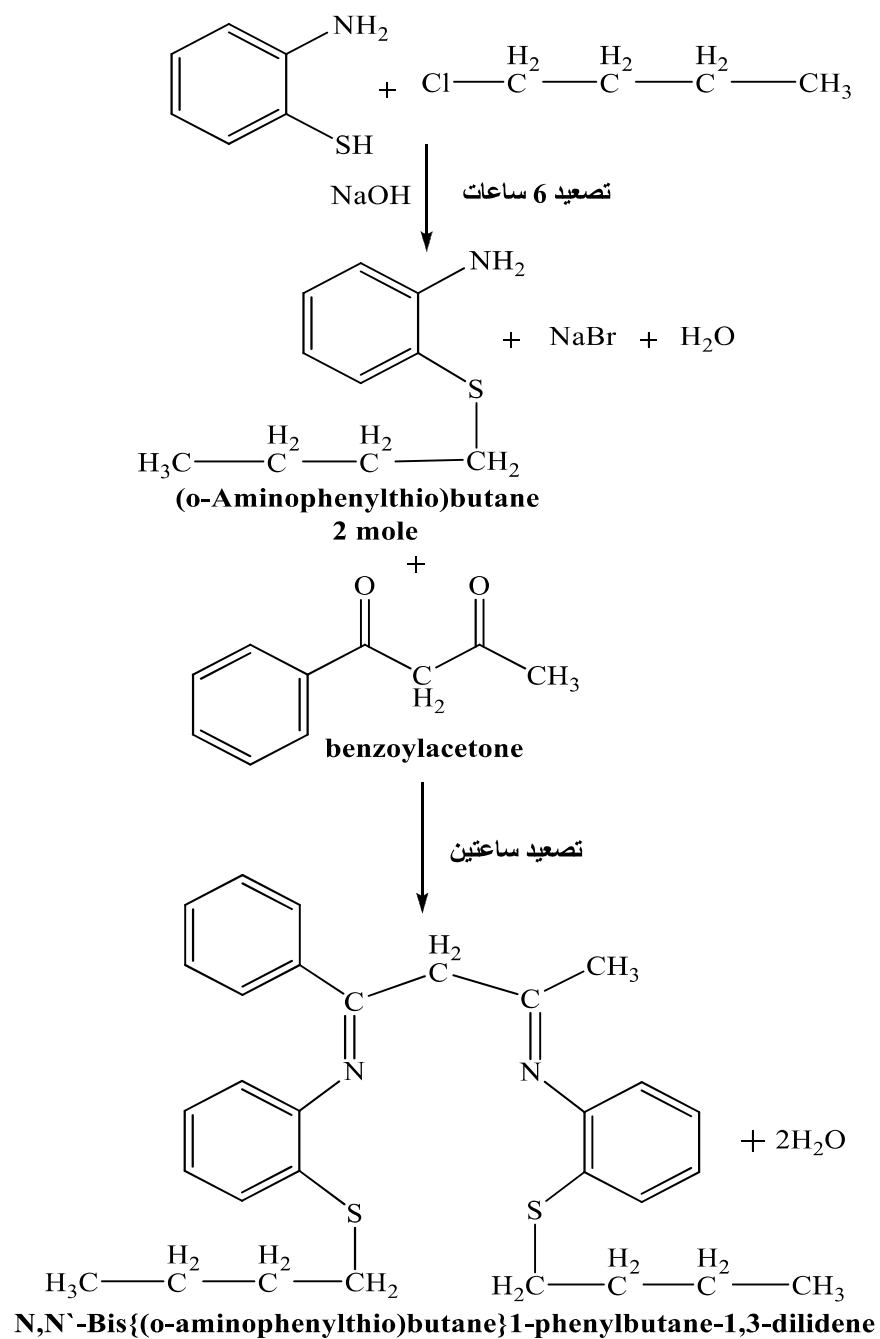
يتم تحضير الليكاند (L₆) المفتوح بخطوتين:

a.6.1.2: تحضير المركب (o-aminophenylthio)butane

يتم مزج (1.25 غم، 0.01 مول) من o-aminothiophenol المذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق مع (0.40 غم، 0.01 مول) من هيدروكسيد الصوديوم والمذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق إذ يتكون محلول بلون أخضر فاتح يضاف تدريجياً إلى محلول (0.92 غم، 0.01 مول) من 1-كلوروبوتان المذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق إذ يصبح المزيج أثناء الإضافة بشكل كريم، بعد الإنتهاء من الإضافة يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة 6 ساعات ثم يجمع الراسب المتكون ويغسل بالإيثانول للتخلص من NaBr وبعدها يغسل بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات.

b.6.1.2: يتم معاملة (3.62 غم، 0.02 مول) من محلول (o-aminophenylthio)butane

المحضر في الخطوة a.6.1.2 والمذاب في (20 سم³) من الميثانول مع محلول (1.62 غم، 0.01 مول) من البنزويل أسيتون المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق ثم يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين، يغسل الراسب بكمية من الميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات كما موضح في المخطط (6).



المخطط (6): تحضير الليكاند L_6 المفتوح

7.1.2 تحضير الليكاند (L7) المفتوح

L₇=N,N'-Bis{(o-aminophenylthio)4-bromobutane}1-phenylbutane-1,3-dilidene

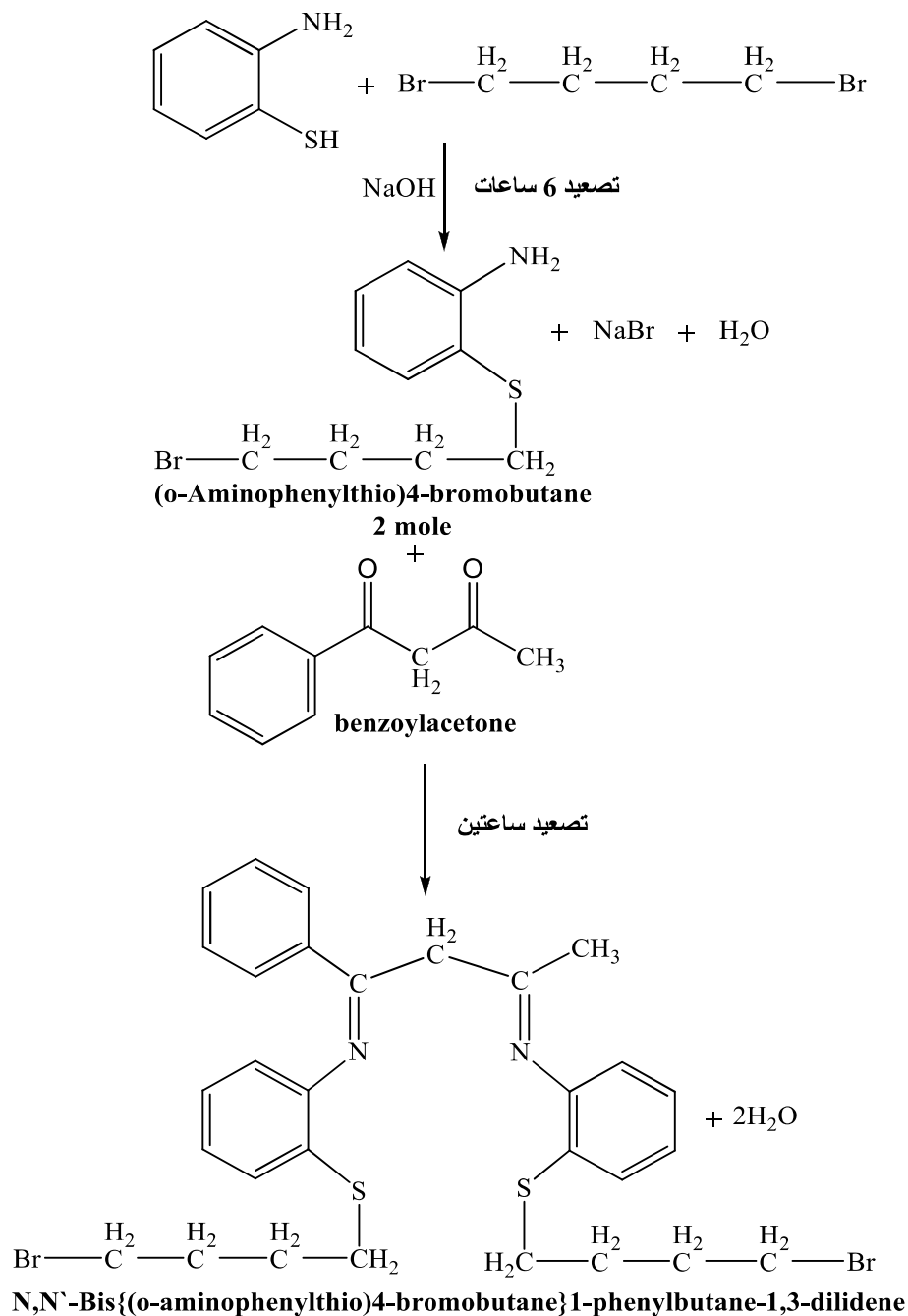
يتم تحضير الليكاند (L7) المفتوح بخطوتين:

a.7.1.2: تحضير المركب (o-aminophenylthio)4-bromobutane

يتم مزج (1.25 غم، 0.01 مول) من o-aminothiophenol والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق مع (0.40 غم، 0.01 مول) من هيدروكسيد الصوديوم المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق إذ يتكون محلول بلون أخضر فاتح يضاف تدريجياً إلى محلول (2.16 غم، 0.01 مول) من 4,1-ثنائي بروموبوتان والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق حيث يصبح المزيج أثناء الإضافة بشكل كريم، بعد الإنتهاء من الإضافة يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة 6 ساعات، يجمع الراسب المتكون ويغسل بالإيثانول للتخلص من NaBr ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات.

b.7.1.2: يتم معاملة (5.20 غم، 0.02 مول) من (o-aminophenylthio)4-bromobutane

المحضر في الخطوة a.7.1.2 والمذاب في (25 سم³) من الميثانول مع (1.62 غم، 0.01 مول) من البنزويل أسيتون المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق بعد ذلك يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين، يغسل الراسب بكمية من الميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لمدة (6) ساعات كما موضح في المخطط (7).



المخطط (7): تحضير الليكاند L₇ المفتوح

تم التأكد من الصيغ التركيبية لليكاندات (L₇, L₆, L₄, L₂) بإجراء تحليل عناصر

الكربون والهيدروجين والنيتروجين والكبريت.

الجدول (1)

التحليل الدقيق لعناصر الكربون والهيدروجين

والنتروجين والكبريت وبعض الخواص الفيزيائية لليكاندات المحضرة

رقم الليكاند	الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار	% للناتج	التحليل الدقيق للعناصر النسبة المئوية العملية/(النظرية)			
					%C	%H	%N	%S
L1	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ S ₂	أبيض	40-42	84	----	----	----	----
L2	C ₄₈ H ₄₄ N ₄ S ₄	قهوائي غامق	150-152	82	71.60 (71.64)	5.41 (5.47)	6.91 (6.96)	15.89 (15.92)
L3	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ S ₂	حليبي	200 d	78	----	----	----	----
L4	C ₅₂ H ₅₂ N ₄ S ₄	بيجي	180 d	81	72.10 (72.55)	5.94 (6.04)	7.08 (6.51)	14.83 (14.88)
L5	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ S ₂ Br ₂	أسود	120-122	77	----	----	----	----
L6	C ₃₀ H ₃₅ N ₂ S ₂	أبيض	180 d	76	73.27 (73.77)	7.11 (7.17)	5.60 (5.73)	12.75 (13.11)
L7	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ S ₂ Br ₂	قهوائي	156 d	80	55.35 (55.72)	5.17 (5.26)	4.23 (4.33)	9.81 (9.90)

d = decomposition

2.2 تحضير معقدات ليكاندات قواعد شيف ذوات الحلقات الكبيرة المفتوحة والمغلقة

مع أملاح Cu(II), Ni(II), Co(II) و Zn(II).

1.2.2 تحضير معقدات أحادية النوى ذوات الصيغة [Co(L)]Cl₂

$$(L=L_1, L_3, L_5-L_7)$$

يتم تحضير هذا النوع من المعقدات بمزج (0.24 غم، 0.001 مول) من كلوريد

الكوبلت CoCl₂.6H₂O والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق مع (0.40 غم، 0.001

مول) من L₁ أو (0.43 غم، 0.001 مول) من L₃ أو (0.59 غم، 0.001 مول) من L₅ أو

(0.49 غم، 0.001 مول) من L₆ أو (0.65 غم، 0.001 مول) من L₇ والمذابة في (10 سم³)

من الميثانول بعدها يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين, يجمع الراسب المتكون ويغسل بالميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لعدة ساعات.

بالطريقة نفسها يتم تحضير معقدات أحادية النوى للنكل (II), النحاس (II)

والخارصين (II) والتي لها الصيغة $[M(L)]Cl_2$.

($L=L_1, L_3, L_5-L_7$), $M=Ni(II), Cu(II), Zn(II)$

2.2.2 تحضير معقدات أحادية النوى ذوات الصيغة $[Zn(L_1)Cl_2]$

يضاف محلول (0.14 غم، 0.001 مول) من كلوريد الخارصين $ZnCl_2$ المذاب في

(5 سم³) من الإيثانول المطلق إلى محلول (0.40 غم، 0.001 مول) من L_1 والمذاب في (10

سم³) من الميثانول ثم يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين, يجمع الراسب ويغسل

بالميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لعدة ساعات.

3.2.2 تحضير معقدات ثنائية النوى المتجانسة ذوات الصيغة $[Co_2(L)Cl_4]$

($L=L_2, L_4$)

يتم تحضير هذا النوع من المعقدات بمزج (0.48 غم، 0.002 مول) من كلوريد

الكوبلت $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ والمذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق مع (0.80 غم، 0.001

مول) من L_2 أو (0.86 غم، 0.001 مول) من L_4 والمذابة في (15 سم³) من الميثانول بعد ذلك

يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين, يجمع الراسب المتكون ويغسل بالميثانول ثم

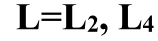
بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لعدة ساعات.

بالطريقة نفسها يتم تحضير معقدات ثنائية النوى المتجانسة للنكل (II), النحاس

(II), والخارصين (II) والتي لها الصيغة $[M_2(L)Cl_4]$.

($L=L_2, L_4$), $M=Ni(II), Cu(II), Zn(II)$

4.2.2 تحضير معقدات ثنائية النوى غير المتجانسة ذوات الصيغة $[\text{CoZn}(\text{L})\text{Cl}_4]$



يتم تحضير هذا النوع من المعقدات بمزج (0.24 غم، 0.001 مول) من كلوريد الكوبلت $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق مع محلول (0.80 غم، 0.001 مول) من L_2 أو (0.86 غم، 0.001 مول) من L_4 والمذابة في (15 سم³) من الميثانول، بعد ذلك يضاف محلول (0.14 غم، 0.001 مول) من كلوريد الخارصين ZnCl_2 والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق إلى المزيج المتكون أعلاه، ثم يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين، يجمع الراسب المتكون ويغسل بالميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لعدة ساعات.

بالطريقة نفسها يتم تحضير معقدات ثنائية النوى غير المتجانسة للنيكل (II) والتي لها الصيغ $[\text{NiZn}(\text{L}_2)\text{Cl}_4]$ و $[\text{NiZn}(\text{L}_4)\text{Cl}_4]$ ، كذلك تحضير معقدات ثنائية النوى غير المتجانسة للنحاس (II) ذات الصيغة $[\text{CuZn}(\text{L}_2)\text{Cl}_4]$.

5.2.2 تحضير معقدات ثنائية النوى غير المتجانسة ذوات الصيغة $[\text{CoZn}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

يتم تحضير هذا النوع من المعقدات بمزج (0.24 غم، 0.001 مول) من كلوريد الكوبلت $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق مع محلول (0.86 غم، 0.001 مول) من L_4 والمذاب في (15 سم³) من الميثانول، بعد ذلك يضاف محلول (0.14 غم، 0.001 مول) من كلوريد الخارصين ZnCl_2 والمذاب في (5 سم³) من الإيثانول المطلق إلى المزيج المتكون أعلاه، إذ نلاحظ حصول تفاعل سريع وتغير في اللون ثم يصعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعتين، يجمع الراسب المتكون ويغسل بالميثانول ثم بالإيثر ويجفف تحت الضغط المخلخل لعدة ساعات.

بالطريقة نفسها يتم تحضير معقدات ثنائية النوى غير المتجانسة للنحاس (II) ذات



2.2.6 تحضير معقدات ثلاثية النوى المتجانسة ذات الصيغة $[Co_3(L_2)Cl_4]Cl_2$

يضاف محلول (0.72 غم، 0.003 مول) من كلوريد الكوبلت $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

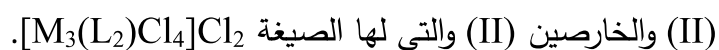
المذاب في (10 سم³) من الإيثانول المطلق إلى محلول (0.80 غم، 0.001 مول) من L_2

والمذاب في (15 سم³) من الميثانول إذ نلاحظ حصول تفاعل سريع، يصعد المزيج مع التحريك

المستمر لمدة ساعتين ثم يجمع الراسب المتكون ويغسل بالميثانول والإيثر ويجفف تحت الضغط

المخلخل لعدة ساعات.

بالطريقة نفسها يتم تحضير معقدات ثلاثية النوى المتجانسة للنيكل (II)، النحاس



3.2 القياسات الفيزيائية

1.3.2 قياس التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) Elemental Micro Analysis

تم إجراء قياسات التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) للبيكاندات المحضرة

(L_7, L_6, L_4, L_2) وكذلك المعقدات (14-5, 20, 31, 33, 37) كما موضح في الجدولين (1) و

(2) باستخدام جهاز

Elemental Combustion System Costech Instrument (ECS 4010)

في جامعة دجلة (Dicle University) بتركيا.

2.3.2 قياس درجة الإنصهار أو درجة التفكك

Melting Point or Decomposition Temperature Measurement

إستخدم جهاز Electrothermal 9300 Engineering LTD لقياس درجات

الانصهار أو التفكك لليكاندات والمعقدات المحضرة.

3.3.2 قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية

Molar Electrical Conductivity Measurements

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز

(Conductivity Meter Model PCM3-JENWAY) والمجهز من الشركة اليابانية

Masunga Manufacturing Co. وتم القياس عند تركيز ($10^{-3}M$) ودرجة حرارة ($25^{\circ}C$)

وباستخدام ثنائي مثيل فورماميد (DMF) بوصفه مذيباً.

4.3.2 قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared Spectra Measurements

اجريت قياسات اطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة فضلا عن

الليكاندات المحضرة وذلك باستخدام جهاز Fourier-Transform Spectrophotometer

Tensor 27 Co. Bruker, 2003 في المنطقة المحصورة بين ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) بدلالة العدد

الموجي وباستخدام أقراص من بروميد البوتاسيوم (KBr).

5.3.2 قياسات الأطياف الإلكترونية Electronic Spectra Measurements

تم إجراء قياسات الاطياف الالكترونية باستخدام جهاز Shimadzu UV-1650 PC

UV-Visible Spectrophotometer (190-1100nm) وتم القياس عند تركيز ($10^{-3}M$)

ودرجة حرارة (25°م) وباستخدام ثنائي مثيل فورماميد (DMF) بوصفه مذيباً إذ استخدمت خلايا الكوارتز ذات سمك 1 سم.

Magnetic Measurements

6.3.2 القياسات المغناطيسية

قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (25°م) باستخدام طريقة فاراداي (Faraday method) إذ يوضع النموذج المراد قياسه في إناء صغير (دلو) من السليكا متدياً من كفة ميزان حساس بوساطة خيط من النايلون الرفيع وسط قطبي مغناطيس كهربائي. وقد تمت القياسات بجهاز من نوع (Brucker B.M6.) كما احتسب معامل التصحيح المغناطيسي (D) باستخدام ثوابت باسكال الخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضرة.

$D = (\text{غم.ذرة}^{-1}) \times \text{عدد الأيونات أو الذرات للعنصر} \times \text{قيمة ثابت باسكال التابعة له.}$

4.2 تحليل المعقدات

1.4.2 تقدير نسبة فلز الكوبلت

تتضمن الطريقة تقدير نسبة الكوبلت لعدد من المعقدات المحضرة بطريقة طيفية باستخدام مطياف الامتصاص الذري من نوع:

PYE UNICAM SP9 Atomic Absorption Spectrophotometer (Philips)

(في قسم علوم الحياة/كلية العلوم/جامعة الموصل) بعد هضم المعقدات باستخدام كمية (2-3) مل من حامض النتريك المركز ثم يكمل الحجم المطلوب بماء خال من الأيونات (Deionized water)، وقد حضرت محاليل المعقدات بتراكيز تقع ضمن حدود تراكيز النماذج القياسية المتوافقة مع المدى الخطي للمنحني المعياري للعناصر المقاسة.

وبالطريقة نفسها تم تقدير الفلزات Zn(II), Cu(II), Ni(II).

2.4.2 تقدير نسبة الكلوريد⁽⁶⁸⁾

تمّ تقدير الكلوريد في المعقدات المحضرة بالإعتماد على طريقة مور وباستخدام التسحيح المباشر بين (0.1 مولاري) من محلول قياسي لنترات الفضة بوصفه عاملاً مسحاً ومحلول معقد الكلوريد بعد إجراء عملية الهضم للمعقد وباستخدام الدليل المكون من إذابة (4.2 غم) من كرومات البوتاسيوم و (0.7 غم) من داكرومات البوتاسيوم في (100 مل) من الماء المقطر، وفي وسط (pH=7-8.3) الجدول (2). تم حساب النسبة العملية للكلوريد كما يأتي:

$$\%Found = \frac{0.1 * 35.453 * volume\ of\ AgNO_3 / 1000}{Weight\ of\ complex(g)} * 100$$

الجدول (2) الصيغة الوضعية ونسب التحليل الدقيق للعناصر مع بعض الخواص الفيزيائية للمعدنات

رقم المعدن	الصيغة الوضعية	اللون	درجة التفتك م°	% للتائج	التحليل الدقيق للعناصر النسبة المئوية العملية (النظرية)						
					C	H	N	S	M	Cl	
1	[Co(L ₁)]Cl ₂	مارونى	52-54*	82	-----	-----	-----	-----	-----	10.72 (11.07)	13.15 (13.34)
2	[Ni(L ₁)]Cl ₂	اخضر	60-62*	78	-----	-----	-----	-----	-----	10.58 (11.03)	12.94 (13.35)
3	[Cu(L ₁)]Cl ₂	اسود	88-90*	80	-----	-----	-----	-----	-----	12.20 (11.83)	12.85 (13.23)
4	[Zn(L ₁)]Cl ₂	أصفر	94-96*	76	-----	-----	-----	-----	-----	11.89 (12.14)	13.03 (13.23)
5	[Co ₂ (L ₂)Cl ₄]	أخضر- مارونى	136-138*	79	54.10 (54.14)	4.10 (4.13)	5.20 (5.26)	11.97 (12.03)	10.83 (11.07)	12.92 (13.34)	
6	[Ni ₂ (L ₂)Cl ₄]	أخضر	134-136*	80	54.09 (54.16)	4.09 (4.13)	5.21 (5.26)	12.00 (12.03)	10.69 (10.03)	13.49 (13.35)	
7	[Cu ₂ (L ₂)Cl ₄]	أسود	124-126*	73	53.61 (53.68)	4.08 (4.10)	5.19 (5.21)	11.89 (11.92)	11.60 (11.83)	12.78 (13.23)	
8	[Zn ₂ (L ₂)Cl ₄]	قهرائى محمم	118-120*	68	53.40 (53.49)	4.03 (4.08)	5.13 (5.20)	11.80 (11.88)	11.73 (12.14)	13.49 (13.18)	
9	[CoZn(L ₂)Cl ₄]	أخضر غامق	122-124*	74	53.73 (53.81)	4.09 (4.11)	5.21 (5.23)	11.89 (11.95)	11.33 (11.61)	12.90 (13.26)	
10	[NiZn(L ₂)Cl ₄]	رصاصى	128-130*	76	53.80 (53.82)	4.09 (4.11)	5.20 (5.23)	11.91 (11.96)	11.80 (11.59)	12.81 (13.27)	
11	[CuZn(L ₂)Cl ₄]	أسود	108-110*	71	53.51 (53.58)	4.01 (4.09)	5.15 (5.20)	11.87 (11.90)	11.65 (11.99)	13.01 (13.21)	

رقم المعقد	الصيغة الوضعية	اللون	درجة التفتك م°	% للنتائج	التحليل الدقيق للمغاسر النسبة المئوية العملية/النظرية					
					C	H	N	S	M	Cl
12	[Co ₃ (L ₂)Cl ₄]Cl ₂	زيتوني	102-104*	75	48.20 (48.24)	3.60 (3.68)	4.61 (4.69)	10.65 (10.72)	14.36 (14.80)	17.39 (17.48)
13	[Ni ₃ (L ₂)Cl ₄]Cl ₂	رصاصي	110-112*	70	48.20 (48.27)	3.62 (3.68)	4.60 (4.69)	10.69 (10.72)	15.11 (14.75)	17.54 (17.85)
14	[Cu ₃ (L ₂)Cl ₄]Cl ₂	أسود	116-118*	78	47.30 (47.70)	3.61 (3.64)	4.60 (4.63)	10.53 (10.60)	15.47 (15.77)	17.26 (17.63)
15	[Zn ₃ (L ₂)Cl ₄]Cl ₂	قهواني فاتح	122-124*	68	-----	-----	-----	-----	15.90 (16.17)	17.32 (17.55)
16	[Co(L ₃)]Cl ₂	قهواني فاتح	170	76	-----	-----	-----	-----	10.28 (10.52)	12.35 (12.68)
17	[Ni(L ₃)]Cl ₂	أخضر	180	71	-----	-----	-----	-----	10.63 (10.48)	12.90 (12.68)
18	[Cu(L ₃)]Cl ₂	أخضر مزرق	178	68	-----	-----	-----	-----	10.99 (11.24)	12.71 (12.57)
19	[Zn(L ₃)]Cl ₂	بيجي	164	65	-----	-----	-----	-----	11.22 (11.54)	12.25 (12.53)
20	[Co ₂ (L ₄)Cl ₄]	قهواني	140	77	55.40 (55.72)	4.46 (4.64)	5.20 (5.00)	11.51 (11.43)	10.39 (10.52)	12.80 (12.68)
21	[Ni ₂ (L ₄)Cl ₄]	رصاصي	160	74	-----	-----	-----	-----	10.15 (10.48)	12.48 (12.68)
22	[Cu ₂ (L ₄)Cl ₄]	قهواني	156	80	-----	-----	-----	-----	11.42 (11.24)	12.11 (12.57)

رقم المعقد	الصيغة الوضعية	اللون	درجة التفكك م°	% للنتائج	التحليل الدقيق للمغاسر النسبة المئوية العملية/النظرية						
					C	H	N	S	M	Cl	
23	[Zn ₂ (L ₄)Cl ₄]	بني فاتح	168	75	-----	-----	-----	-----	-----	11.36 (11.54)	12.87 (12.53)
24	[CoZn(L ₄)Cl ₂]Cl ₂	قهواني	164	78	-----	-----	-----	-----	-----	11.30 (11.05)	12.44 (12.60)
25	[NiZn(L ₄)Cl ₄]	أخضر فاتح	162	73	-----	-----	-----	-----	-----	10.75 (11.03)	12.76 (12.61)
26	[CuZn(L ₄)Cl ₂]Cl ₂	قهواني	150	70	-----	-----	-----	-----	-----	11.78 (11.41)	12.30 (12.55)
27	[Co(L ₅)Cl ₂]	أخضر غامق	160	67	-----	-----	-----	-----	-----	7.86 (8.18)	9.47 (9.86)
28	[Ni(L ₅)Cl ₂]	رصاصي	152	73	-----	-----	-----	-----	-----	7.74 (8.15)	10.20 (9.86)
29	[Cu(L ₅)Cl ₂]	أسود	90-92*	71	-----	-----	-----	-----	-----	8.53 (8.76)	9.50 (9.79)
30	[Zn(L ₅)Cl ₂]	أسود	70-72*	61	-----	-----	-----	-----	-----	9.34 (9.00)	9.37 (9.77)
31	[Co(L ₆)Cl ₂]	قهواني	122	74	58.10 (58.25)	5.58 (5.66)	4.50 (4.53)	10.30 (10.35)	-----	9.80 (9.53)	11.27 (11.48)
32	[Ni(L ₆)Cl ₂]	أخضر غامق	106	67	-----	-----	-----	-----	-----	9.15 (9.50)	11.78 (11.49)
33	[Cu(L ₆)Cl ₂]	أسود	116	70	57.67 (57.83)	5.56 (5.62)	4.45 (4.49)	10.23 (10.28)	-----	10.45 (10.20)	11.13 (11.40)

رقم المعقد	الصيغة الوضعية	اللون	درجة التذويب °م	% للنتائج	التحليل الدقيق للعناصر النسبة المئوية العملية/النظرية						
					C	H	N	S	M	Cl	
34	[Zn(L ₆)]Cl ₂	قهواني فاتح	110	73	-----	-----	-----	-----	10.28 (10.47)	11.04 (11.37)	
35	[Co(L ₇)]Cl ₂	قهواني غامق	190	75	-----	-----	-----	-----	7.23 (7.59)	8.80 (9.15)	
36	[Ni(L ₇)]Cl ₂	قهواني مخضر	180	77	-----	-----	-----	-----	7.80 (7.56)	8.94 (9.15)	
37	[Cu(L ₇)]Cl ₂	بنّي غامق	186	67	46.00 (46.12)	4.28 (4.35)	3.51 (3.58)	8.11 (8.19)	7.72 (8.13)	9.32 (9.09)	
38	[Zn(L ₇)]Cl ₂	قهواني فاتح	176	74	-----	-----	-----	-----	7.94 (8.35)	8.69 (9.07)	

*= melting point

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

RESULTS & DISCUSSION

النتائج والمناقشة

تمَّ تشخيص المركبات المحضرة باستخدام التقنيات الآتية

Elemental Micro Analysis	1.3 التحليل الدقيق للعناصر
Atomic Absorption	2.3 الإمتصاص الذري
Molar Electrical Conductivity	3.3 التوصيلية الكهربائية المولارية
Magnetic Measurements	4.3 القياسات المغناطيسية
Electronic Spectra	5.3 الأطياف الإلكترونية
Infrared Spectra	6.3 أطياف الأشعة تحت الحمراء
Determination of Chloride	7.3 تقدير نسبة الكلوريد

1.3 التحليل الدقيق للعناصر Elemental Micro Analysis

تمَّ في بحثنا هذا تحليل عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين والكبريت لبعض الليكاندات والمعقدات المحضرة. وكانت النسب المئوية المستحصلة عملياً متفقة مع ما هو متوقع نظرياً، مما يدل على صحة الصيغ الكيميائية المتوقعة لها والجداول (1) و (2) يوضحان النسب المئوية لكل من الكربون والهيدروجين والنيتروجين والكبريت لبعض الليكاندات والمعقدات المحضرة وبعض الصفات الفيزيائية.

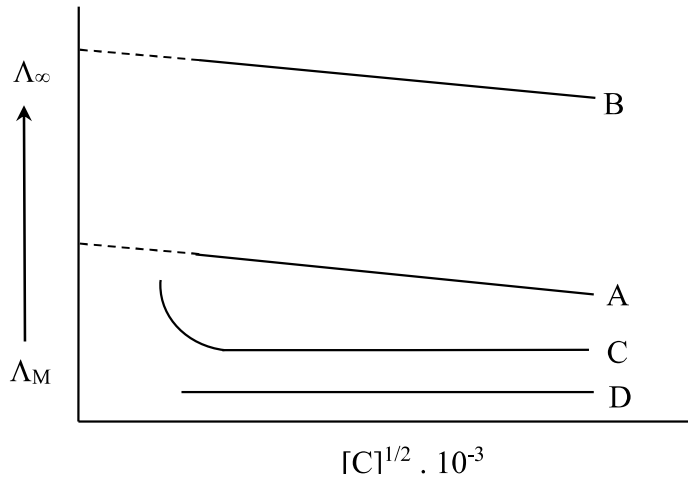
2.3 الإمتصاص الذري Atomic Absorption

تمَّ تقدير كل من الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والخاصين (II) في المعقدات جميعها وبطريقة طيفية وتم مقارنة النسب المئوية لهذه العناصر على أساس الصيغ

التركيبية المقترحة, وكانت النتائج العملية مطابقة لتحليل هذه العناصر كما موضح في الجدول (2) التي دلت على أن المعقدات المحضرة متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لها.

3.3 التوصيلية الكهربائية المولارية Molar Electrical Conductivity

تستخدم التوصيلية الكهربائية للمحاليل على نحو واسع في مجال الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغ الأيونية للمركب في المحلول وفي الحالة الصلبة⁽⁶⁹⁾. فكلما كان عدد الأيونات التي يحررها المعقد في المحلول أكثر كانت درجة توصيلته الكهربائية أكبر، والمعقد الذي لا يتأين له توصيلية كهربائية واطئة يمكن إهمالها. الشكل (63) يوضح الخواص النموذجية للإلكتروليات في المحاليل المائية، إذ يمثل العلاقة بين التوصيلية الكهربائية المولارية Λ_M (سم².أوم⁻¹.مول⁻¹) ضد (التركيز المولاري)^{1/2} ويرمز له بـ $C^{1/2}$ حيث يلاحظ وجود أربعة منحنيات عامة⁽⁷⁰⁾.



الشكل (63)

الخواص النموذجية للإلكتروليت في المحاليل المائية

يمثل (A) : الكتروليتاً قوياً 1:1 (مثال NaCl) يتبع قانون (Kohlrausch)

$$\Lambda_M = \Lambda_\infty - K_C C^{1/2}$$

إذ أن K_C = الثابت العملي.

Λ_∞ = التوصيلية الكهربائية عند التخفيف النهائي.

$$\Lambda_M = \text{التوصيلية الكهربائية المولارية.}$$

(B): الكتروليت قوي 1:2 (مثال BaCl_2) وهذا النوع من الإلكتروليت يشابه خواص (A) . يعد

المنحني في الحالتين (A) و (B) صفة مميزة لنوع الإلكتروليت في أي محلول، ونقطة التقاطع

Λ_∞ (Intercept) للإلكتروليت 1:2 تقريباً ضعف ما هي عليه في الإلكتروليت 1:1.

(C) : الكتروليت ضعيف يخضع إلى تفكك عكسي إذ يحقق معادلة (Ostwald) التي تستند إلى

نظرية (Arrhenius) للإلكتروليت الضعيف (مثل حامض الخليك CH_3COOH) في الماء .

(D) : محلول غير الكتروليتي.

لا يحبذ استخدام الماء في تعيين التوصيلية الكهربائية بسبب قابلية تحلل المعقدات فيه

أو صعوبة إذابتها، أما المذيبات العضوية مثل سيانيد الميثيل والنايتروميثان وثنائي ميثيل فورماميد

فغالباً ما تستخدم لهذا الغرض، إذ يكون المذيب خاملاً تجاه المعقدات وله ثابت عزل كهربائي

عال ولزوجة قليلة⁽⁶⁹⁾. ويمكن إستنتاج نوع الإلكتروليت من قياس التوصيلية الكهربائية المولارية

عند تركيز معين وهو ثابت عادة (10^{-3}M) وعند التخفيف النهائي تكون نسبة الإسهام (E)

(Contribution) لمعظم الأيونات إلى التوصيل المكافئ (Equivalent conductivity) ثابتة

تقريباً لكل المحاليل⁽⁷¹⁾.

للملح (M_nX_m) توصيلية كهربائية مولارية وتساوي (2 Enm) (سم².اوم⁻¹.مول⁻¹)

تقريباً على الرغم من أن قيمة (Λ_∞) هي المميزة لنوعية الإلكتروليت ويستخدم التركيز

(10^{-3}M) عملياً، إذ يتوقع مدى من القيم حسب قيمة E (E = ثابت لكل ايون مع تغيير

الأيونات التي تمتلك أحجاماً متباينة وقابلية حركة مختلفة) والقيم النموذجية مدونة في

الجدول (3)⁽⁷²⁾.

الجدول (3)

قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ($10^{-3} M$) لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة

المذيب	غير الكتروليتي	نوع الألكتروليت			
		1:1	1:2	1:3	1:4
الماء	0	120	240	360	480
ايتانول	0-20	35-45	70-90	120	160
نايتروميثان	0-20	75-95	150-180	220-260	290-330
سيانيد الميثيل	0-30	120-160	220-300	340-420	500
ثنائي ميثيل فورماميد	0-30	65-90	130-170	220-240	300
ثنائي ميثيل سلفوكسيد	0-20	30-40	70-80	-----	-----

قيست التوصيلية الكهربائية للمعدقات المحضرة عند تركيز ($10^{-3}M$) في مذيب ثنائي

ميثيل فورماميد بعد السماح للمحلول أن يكون في حالة توازن حراري عند درجة حرارة ($25^{\circ}C$).

وقد تبين من نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية أنها تتفق مع الصيغ التركيبية

المقترحة للمعدقات، ويلاحظ في الجدول (4) أن قيم التوصيلية للمعدقات (11-4, 23-20, 25)

تقع ضمن مدى صنف المعدقات ذات السلوك المتعادل غير الألكتروليتي ، أما المعدقات (3-1,

19-12, 24-38, 26) أعطت قيم للتوصيلية بحدود (177-131) مما تدل على أنها معدقات

إلكتروليتية وبنسبة 1:2.

الجدول (4)

قيم التوصيلية الكهربائية المولارية (سم².اوم⁻¹.مول⁻¹) للمعقدات المحضرة في درجة حرارة

DMF (25°م) وتركيز (10⁻³M) في مذيب DMF

رقم المعقد	$\Lambda(10^{-3}M)$	رقم المعقد	$\Lambda(10^{-3}M)$
1	152	22	34
2	145	23	30
3	168	24	131
4	28	25	21
5	21	26	144
6	31	27	156
7	32	28	142
8	6	29	135
9	15	30	150
10	23	31	138
11	34	32	154
12	131	33	160
13	167	34	162
14	150	35	151
15	141	36	167
16	156	37	137
17	142	38	132
18	177		
19	133		
20	27		
21	23		

4.3 القياسات المغناطيسية Magnetic Measurements

تمَّ استخدام القياسات المغناطيسية بكثرة في تشخيص معقدات الفلزات الإنتقالية ودراساتها⁽⁷³⁾. ووجد أنَّ الجانب الأكثر أهمية في هذا المجال هو الذي يتعلق بالتأثيرات الناتجة عن الأغلفة الخارجية الممتلئة جزئياً بالإلكترونات.

تعطي القياسات المغناطيسية معلومات عن المركب من ناحية الترتيب الإلكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الإنتقالية، فتعيين عدد الإلكترونات المنفردة لأيون الفلز يدل على أنَّ المعقد قيد الدراسة ذا برم عال او واطئ.

إنَّ العزوم المغناطيسية التي تكون فيها المراكز البارامغناطيسية منفصلة بعضها عن بعض بعدد من الذرات ذوات الصفات الدايمغناطيسية (ليكاندات) لا تتداخل فيما بينها ويقال بأنها مخففة مغناطيسياً (Magnetically diluted) وفي حالة حدوث تداخل لعزوم الذرات المتجاورة مع بعضها البعض، فإنها تؤدي إلى ما يعرف بالفيرومغناطيسية (Ferromagnetism) (تتنظم الأقطاب المغناطيسية المتجاورة باتجاه واحد) والمضادة للفيرومغناطيسية (Antiferromagnetism) (تتجه الأقطاب المغناطيسية باتجاهات متعاكسة).

تحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة للحركة الأوربيتالية والحركة البرمية ويعرف العزم المغناطيسي النظري لأيونات فلزات السلسلة الإنتقالية بالعلاقة:

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

إذ أنَّ :

S = عدد كم البرم الكلي.

L = عدد كم الزخم الزاوي الأوربيتالي الكلي.

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية فقط وذلك عندما لا تكون

أية مساهمة أوربتالية ($L=0$), لذلك فإنَّ العلاقة السابقة تختصر إلى صيغة برم فقط

:(Spin only formula)

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

$$S = n/2$$

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

إذ أن $n =$ عدد الالكترونات المنفردة للذرة المركزية

إنَّ قيمة الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة حسب في درجة حرارة 25°C

وقد حسب العزم المغناطيسي (Effective magnetic moment) من العلاقة الآتية:

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

إذ أن: $T =$ درجة الحرارة المطلقة

$\chi_A =$ الحساسية الذرية المصححة من وجود المكونات الدايا مغناطيسية.

وإتماداً على هذه القواعد فإنَّ القيمة العملية المتوقعة للعزم المغناطيسي لمعقدات

الكوبلت (II) رباعية السطوح تنحصر بين (4.10-4.80 B.M)^(75,74) وهي أكبر من (3.87

B.M.) وذلك يعود إلى وجود مساهمة أوربتالية من الدرجة الثانية, أما معقدات الكوبلت (II) ذات

الشكل المربع المستوي فتكون القيمة المتوقعة للعزم المغناطيسي لها (2.70-2.20 B.M)⁽⁷⁶⁾, في

حين تظهر الدراسات بأنَّ القيمة المتوقعة للعزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) ثماني السطوح

هي (5.20-4.70 B.M)⁽⁷⁷⁾ وهي أكبر من القيمة النظرية (3.87 B.M) وذلك لوجود المساهمة

الأوربتالية.

أظهرت معقدات الكوبلت (II) المحضرة (1, 5, 9, 12, 16, 20, 24, 27, 31, 35) عزوماً مغناطيسية (لكل أيون فلزي) ضمن المدى (4.00-4.80 B.M.) وإنَّ هذه القيم تتفق على نحو عام مع معقدات الكوبلت (II) رباعية السطوح^(78,75,74) كما هو موضح في الجدول (5).

الجدول (5)

القياسات المغناطيسية لمعقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق عند درجة حرارة (25م°)

رقم المعقد	الحساسية الغرامية (c.g.s.u) $\chi_g \times 10^{-6}$	معامل التصحيح الدائيا مغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية (c.g.s.u) $\chi_A \times 10^{-6}$	العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M.) للأيون الواحد
1	13.5427	205.52	7409.2884	4.20
5	26.2748	411.04	28390.0415	4.11
9	7.1975	411.04	8121.9069	4.39
12	51.0239	470.64	61433.5660	4.03
16	11.5906	229.24	6719.1812	4.00
20	25.7312	462.88	29278.2216	4.17
24	6.1754	462.88	7406.1046	4.20
27	9.1897	300.64	6916.5910	4.06
31	15.1861	282.54	9677.9293	4.80
35	9.9897	333.08	8084.4344	4.38

أما معقدات النيكل (II) ثمانية ورباعية السطوح فهي مشتقة من الحالة الأيونية (d⁸) ذات المجال عالي البرم وتمتلك إلكترونين منفردين، ففي المعقدات ثمانية السطوح لا توجد مساهمة أوربيتالية وعليه فإنَّ العزم المغناطيسي (برم فقط) يكون بحدود (2.83 B.M.)⁽⁷⁹⁾. أما في حالة رباعي السطوح فإنَّ وجود المساهمة الأوربيتالية يكون مصدراً لإرتفاع قيمة العزم المغناطيسي إلى (4.00 B.M.)^(81,80)، فضلاً عن المعقدات ثمانية السطوح

ورباعية السطوح فإن النيكل (II) يكون معقدات ذات شكل مربع مستوي، وإن الترتيب رباعي السطوح مفضل أكثر مقارنة مع المربع المستوي بسبب طاقة البرم المزدوج وطاقة التنافر الإلكترونية التي قليلة، إذ أن ترتيب المربع المستوي يستقر في حالة كون الأصرة نيكل- ليكاند تساهمية قوية (تأصر $\pi-\sigma$) وتكون في هذه الحالة قصيرة نسبياً مكونة معقدات دايامغناطيسية للنيكل (II)⁽⁸²⁾.

إعتماداً على ذلك فقد أعطت معقدات النيكل (II) المحضرة (2, 6, 10, 13, 17, 21, 28, 32, 36) عزوماً مغناطيسية (لكل أيون فلزي) ضمن المدى (3.11-3.55 B.M.) وإن هذه القيم تتفق على نحو عام مع معقدات النيكل ذات شكل رباعي السطوح^(84,83). أما معقد النيكل (II) المحضر (25) فقد أعطى عزماً مغناطيسياً مساوياً لـ (2.83 B.M.) وإن هذه القيمة تتفق على نحو عام مع معقدات النيكل (II) ذات شكل ثماني السطوح عالي البرم^(86,85).

الجدول (6)

القياسات المغناطيسية لمعقدات النيكل (II) المحضرة عند درجة حرارة 25°

رقم المعقد	الحساسية الغرامية $\chi_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدايا مغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $\chi_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M.) للأيون الواحد
2	8.9344	205.52	7955.8747	3.43
6	16.1485	411.04	17599.1917	3.23
10	3.9118	411.04	4600.9309	3.31
13	30.2515	470.64	36593.1003	3.11
17	9.0284	229.24	5282.3962	3.55
21	15.6624	462.88	17995.1351	3.27
25	2.5731	462.88	3355.2727	2.83
28	6.8616	300.64	5238.9082	3.53
32	7.7810	282.54	5094.6661	3.48
36	5.8434	333.08	4865.7537	3.40

بالنسبة لمعقدات النحاس (II) فتمتلك عزمًا مغناطيسياً (1.73 B.M) لكن القيمة العملية تنحصر بين (1.70-2.20 B.M)⁽⁸⁷⁾، لذلك فهي بارامغناطيسية وذلك لوجود إلكترون واحد كما هو متوقع لأيون النحاس (II)⁽⁸⁸⁾. وقد أشارت بعض البحوث إلى وجود فرق في قيمة العزم المغناطيسي لمعقدات النحاس (II) رباعية التناسق، إذ أنّ المعقدات ذات بنية المربع المستوي تعطي قيمة عزم مغناطيسي مساوية لـ (1.80-1.90 B.M)⁽⁸⁹⁾ في حين أنّ معقدات النحاس (II) رباعية السطوح تعطي قيمة عزم مغناطيسي بحدود (2.00-2.20 B.M)^(91,90). وعلى العموم فإنّ القيمة العملية للعزم المغناطيسي لمعقدات النحاس (II) هي بحدود (1.70-2.20 B.M) لكل التراكيب الهندسية.

وعليه فقد أعطت معقدات النحاس (II) المحضرة (3, 7, 11, 14, 18, 22, 26, 29, 33, 37) عزمًا مغناطيسية (لكل أيون فلزي) ضمن المدى (1.77-2.06 B.M.) وإنّ هذه القيم تتفق مع معقدات النحاس (II) ذات شكل رباعي السطوح^(90, 92, 93) كما هو موضح في الجدول (7).

الجدول (7)

القياسات المغناطيسية لمعقدات النحاس (II) المحضرة عند درجة حرارة 25°م

رقم المعقد	الحساسية الغرامية (c.g.s.u) $\chi_g \times 10^{-6}$	معامل التصحيح الدائيا مغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية (c.g.s.u) $\chi_A \times 10^{-6}$	العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M.) للايون الواحد
3	2.4623	205.52	1525.4300	1.90
7	4.9831	411.04	5762.9183	1.85
11	1.1187	411.04	1614.6895	1.96
14	9.4261	470.64	11862.0993	1.77
18	2.3181	229.24	1537.8220	1.91
22	4.5408	462.88	5589.4432	1.82
26	1.1696	462.88	1783.2297	2.06

29	1.4302	300.64	1336.8836	1.78
33	1.9658	282.54	1507.7754	1.89
37	1.3028	333.08	1349.9509	1.79

أما معقدات الخارصين (II) فجميعها دايامغناطيسية لإمتلاكها أوربيتال d^{10} الممتلئ والأشكال الفراغية للمعقدات المحضرة هي رباعية السطوح ما عدا المعقد (25) يكون ثماني السطوح.

5.3 الأطياف الألكترونية Electronic Spectra

إنَّ معظم معقدات العناصر الإنتقالية تكون ملونة⁽⁹⁴⁾ لذا فهي تظهر إمتصاصات عند أطوال موجية معينة في المنطقة المرئية من الطيف، هذه الإمتصاصات ترافقها عادة إمتصاصات أخرى في المنطقة تحت الحمراء القريبة وفوق البنفسجية القريبة المجاورة لها. ويعود سبب الإهتمام والتركيز على كيمياء معقدات العناصر الإنتقالية في السنوات الاخيرة إلى التطور في النظريات الناجحة في تفسير هذه الخواص التي ترتبط بمركبات الفلزات الحاوية على أوربيتال (d) الممتلئ جزئياً، إذ يمكن تفسير ألوان المعقدات وخواصها المغناطيسية إستناداً إلى هذه النظريات. وقد أصبح قياس الطيف المرئي في الوقت الحاضر جزءاً مهماً في تشخيص العديد من المعقدات.

يمكن تقسيم الإمتصاصات في الأطياف الألكترونية للمعقدات إلى الأنواع الآتية:

1-أطياف ترتبط أساساً بالليكاند وتعرف بطيف الليكاند.

2-أطياف تتضمن إنتقالات إلكترونية ما بين الفلز والليكاند وتسمى بأطياف نقل الشحنة.

3-أطياف ترتبط أساساً بالفلز الذي يتأثر بوجود الليكاند وتدعى أطياف d-d .

4-أطياف ترتبط بالأيون المرتبط بالأيون المعقد.

قيست الأطياف الإلكترونية لليكاندات المحضرة باستخدام ثنائي مثيل فورماميد مذيباً

عند درجة حرارة (25م°) والجدول (8) يوضح نتائج الطيف الإلكتروني لليكاندات باستخدام DMF

كـمـذـيـب، إذ تمثل الحزمة الأولى الإنتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$)، أما الحزمة الثانية والثالثة فتعود

للإنتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$)⁽⁹⁴⁾.

الجدول (8) الطيف الإلكتروني (سم⁻¹) لليكاندات المحضرة باستخدام مذيب DMF

الليكاندات	Band 1		Band 2		Band 3	
	λ_{\max} (nm)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	λ_{\max} (nm)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	λ_{\max} (nm)	$\nu(\text{cm}^{-1})$
L ₁	296	33784	-----	-----	360	27777
L ₂	292	34247	306	32680	-----	-----
L ₃	272	36765	326	30675	357	28011
L ₄	296	33784	314	31847	330	30303
L ₅	276	36232	-----	-----	304	32895
L ₆	282	35460	-----	-----	306	32679
L ₇	275	36364	290	34483	328	30488

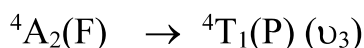
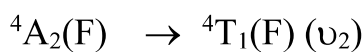
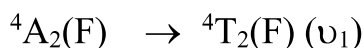
ولمناقشة التراكيب المتوقعة للمعقدات المحضرة في هذه الدراسة سنتطرق إلى ذكر

الإنتقالات الإلكترونية التي تظهرها أيونات الكوبلت (II) d⁷ والنيكل (II) d⁸ والنحاس (II) d⁹ في

مجالات بعض التراكيب الهندسية للمعقدات.

تعطي معقدات الكوبلت (II) رباعية السطوح عالية البرم ثلاث حزم إنتقالية مسموحة

برما وهذه الإنتقالات هي:



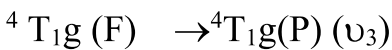
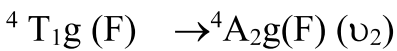
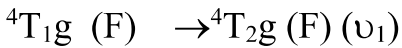
حزم (ν_3) تظهر في المنطقة ($16600-13250 \text{ cm}^{-1}$)⁽⁹⁵⁾. أما حزم (ν_1) و (ν_2)

لا تظهر في جهاز القياس المستخدم وذلك لوقوعها في المنطقة تحت الحمراء القريبة ($4000-3000 \text{ cm}^{-1}$) و ($7800-4600 \text{ cm}^{-1}$) على التوالي.

أما معقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق واطئة البرم فإنها تأخذ هيئة المربع المستوي، وغالباً ما يكون الطيف المرئي معقداً. فقد قام Nishida و Kida⁽⁹⁶⁾ بتوضيح الطيف الإلكتروني لبعض معقدات هذا النوع، إذ أشار إلى أن هذه المعقدات تظهر ثلاث حزم إمتصاص عند ($4900-4500 \text{ cm}^{-1}$) ، ($7500-7000 \text{ cm}^{-1}$) و ($18000-17500 \text{ cm}^{-1}$) والتي تعزى إلى الإنتقالات (ν_1) (${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E'_g$) ، (ν_2) (${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$) ، (ν_3) (${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_{1g}$) على التوالي، لكن حزم (ν_1 و ν_2) لا تظهر في جهاز القياس وذلك لوقوعها خارج مدى الجهاز.

في حين معقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق ثمانية السطوح عالية البرم تظهر

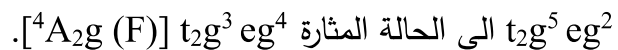
ثلاثة إنتقالات مسموحة برماً وهذه الإنتقالات هي:



وتظهر هذه الإنتقالات بحدود ($11000-7000 \text{ cm}^{-1}$) و ($16000-12000 \text{ cm}^{-1}$)

و ($22000-17000 \text{ cm}^{-1}$) على التوالي⁽⁹⁶⁾، وتكون حزمة (ν_2) ضعيفة نسبياً مقارنة مع

الحزمتين الأخيرتين وذلك لكونهما تتضمنان انتقال إلكترونين من الحالة المستقرة [${}^4T_{1g} (F)$]



أظهرت نتائج الطيف الإلكتروني لمعقدات الكوبلت (II) المحضرة (1, 5, 9, 12,

16, 20, 24, 27, 31, 35) حزم امتصاص إنحصرت ما بين ($16584-13889 \text{ cm}^{-1}$) كما

هو موضح في الجدول (9) إذ يمكن أن تعزى إلى الإنتقال الإلكتروني

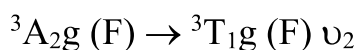
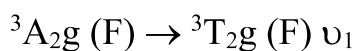
${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ (ν_3) وإنَّ مواقع هذه الحزم تتفق مع معقدات الكوبلت (II) رباعية السطوح (97,95.78)، وكذلك ظهور إمتصاصات قوية في كل معقدات الكوبلت (II) في المدى (-36765 cm^{-1}) قد تعود إلى حزم إنتقال الشحنة⁽⁹⁸⁾ ($S \rightarrow M$) و ($N \rightarrow M$) و ($Cl \rightarrow M$) أو إلى حزم الليكاند الناتجة من إنتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) والتي قد تراج إلى أطوال موجية عالية أو واطئة مشيرة إلى تكوين المعقدات.

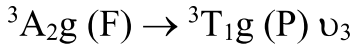
الجدول (9)

الطيف الإلكتروني (سم⁻¹) لمعقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق باستخدام مذيب DMF

رقم المعقد	الطيف الإلكتروني ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ (ν_3)	حزم انتقال الشحنة C.T
1	14749, 16282	33112
5	14880, 16447	32894
9	16447	31645
12	14925	33333
16	14286	36496
20	14705, 16502	31056
24	13889, 16129	32258
27	14925, 16447	33333
31	14970	36765
35	16584	32680

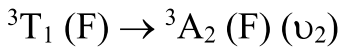
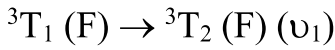
أما معقدات النيكل (II) سداسية التناسق فتكون معقدات ثمانية السطوح وينقسم تيرم الحالة المستقرة لأيون النيكل (II) الحر في مجال ثماني السطوح إلى تيرمات ثلاثية وتترتب وفق زيادة طاقتها لذلك نتوقع ثلاثة إنتقالات إلكترونية مسموحة برماً وهي كما يأتي:





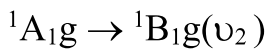
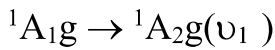
وتظهر هذه الإنتقالات الإلكترونية بحدود ($11000-7000 \text{ cm}^{-1}$) و ($20000-12000 \text{ cm}^{-1}$) و ($28000-21000 \text{ cm}^{-1}$) على التوالي^(99,92).

أما معقدات النيكل (II) رباعية السطوح فتظهر حزمة قوية في المنطقة (-15000 cm^{-1}) و (11000 cm^{-1}) وتعدى إلى الانتقال (${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$) ويكون قويا نسبيا مقارنة مع الانتقال الإلكتروني (${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$) في معقدات ثمانية السطوح لذلك فان المعقدات رباعية السطوح تكون ألوانها غامقة عادة⁽⁷⁶⁾. أما الانتقال:



فيظهران حزمًا في المناطق ($7000-5000 \text{ cm}^{-1}$) و ($9000-7000 \text{ cm}^{-1}$) على التوالي^(100,92).

أما معقدات النيكل (II) رباعية التناسق ذات بنية المربع المستوي تنقسم فيها أوربيتالات d الخمسة المنحلة تحت تأثير المجال البلوري لذلك فإن الطيف الإلكتروني لهذه المعقدات يحتوي على حزمتي امتصاص عند ($23000-15000 \text{ cm}^{-1}$) و ($27000-23000 \text{ cm}^{-1}$)، وهذه الحزم غالبا ما تعود إلى الأنتقالات الإلكترونية الآتية⁽¹⁰¹⁾:



إنَّ غياب حزمة الامتصاص عند المنطقة (10000 cm^{-1}) في معقدات النيكل (II) المربعة المستوية ووجودها في معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح يعد دليلاً واضحاً ومميزاً لكلا النوعين^(102,101).

وإعتقاداً على ما ذكر فقد تم قياس الطيف الإلكتروني لجميع معقدات النيكل (II)، إذ أظهرت معقدات النيكل (II) المحضرة (2, 6, 10, 13, 17, 21, 28, 32, 36) كما في الجدول (10) حزم إمتصاص ذات طاقة واطئة وشدة معتدلة تعزى إلى الإنتقال الإلكتروني ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(p)$ (ν_3) التي تظهر في المدى ($15873-13123 \text{ cm}^{-1}$) وهي حزم إنتقالات (d-d) في رباعي السطوح حول النيكل (II) (92, 100, 103).

أما المعقد (25) فقد أظهر حزمة إمتصاص في المنطقة (24038 cm^{-1}) وتعزى إلى الإنتقال الإلكتروني ${}^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(p)$ (ν_3) وحزمة إمتصاص أخرى (14706 cm^{-1}) وتعزى إلى الإنتقال الإلكتروني ${}^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(F)$ (ν_2)، وحزم إمتصاص أخرى في المنطقة (10684 cm^{-1}) وتعزى إلى الإنتقال الإلكتروني ${}^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_2g(F)$ (ν_1) كما في الجدول (10) وإن هذه القيم تتفق مع ترتيب النيكل (II) ثماني السطوح (92, 99, 100). كما أظهر الطيف الإلكتروني لمعقدات النيكل (II) المحضرة حزم إمتصاص في المدى ($37313-30675 \text{ cm}^{-1}$) وهي على الأكثر تمثل أطياف نقل الشحنة $(S \rightarrow M)$ ، $(N \rightarrow M)$ ، أو $(Cl \rightarrow M)$ ، $(Ni(II) = M)$ وفي حالات قليلة تعزى إلى حزم الليكاند إذ أن إنتقالات الليكاند قد تزاح إلى أطوال موجية أوطأ أو أعلى من أطياف المعقدات مشيرة إلى تكوين المعقدات.

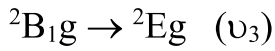
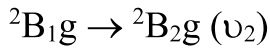
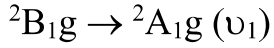
الجدول (10)

الطيف الإلكتروني (سم⁻¹) لمعقدات النيكل (II) المحضرة باستخدام مذيب DMF

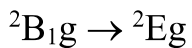
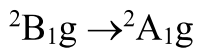
رقم المعقد	الطيف الإلكتروني ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(p)$ (ν_3)	C.T
2	14970	34965
6	14619	31250
10	15873	33784
13	14409	30675
17	13888	36764

21	14706	35714		
28	15290	33112		
32	14705	37313		
36	13123	33333		
رقم المعقد	الطيف الإلكتروني			C.T
	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F) \nu_1$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F) \nu_2$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P) \nu_3$	
25	10684	14706	24038	31447

أما في حالة معقدات النحاس (II) سداسية التناسق ثمانية السطوح فإنها تظهر حزم إمتصاص عريضة بحدود ($16000-20000 \text{ cm}^{-1}$) تعود إلى تجمع إنتقالين أو ثلاثة إنتقالات وهي (105,104,97):



أما معقدات النحاس (II) رباعية السطوح فإنها تعطي حزمة عريضة (broad) في المنطقة المحصورة ما بين ($12000-9000 \text{ cm}^{-1}$) تعود إلى الإنتقال الإلكتروني ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ (106). في حين تظهر معقدات النحاس (II) رباعية التناسق ذات شكل المربع المستوي حزمتي إنتقال في المنطقة المحصورة ما بين ($20000-10000 \text{ cm}^{-1}$) والتي تعود إلى تجمع الإنتقالين الإلكترونيين (107,102):



وعليه فقد أظهرت معقدات النحاس (II) المحضرة (3, 7, 11, 14, 18, 22, 26,

29, 33, 37) حزم إمتصاص في المدى ($14709-10162 \text{ cm}^{-1}$) والتي تعزى إلى الإنتقال

الإلكتروني (${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$) وإنَّ هذه الحزم تتفق بشكل عام مع معقدات النحاس (II) رباعية السطوح^(109,108) كما في الجدول (11). كذلك أظهرت معقدات النحاس (II) المحضرة حزم إمتصاص ذي طاقة وشدة عالية في المدى ($36765-30120 \text{ cm}^{-1}$) وهي على الأغلب تمثل أطياف نقل الشحنة (C.T.) وفي حالات قليلة تعزى إلى حزم الليكاند إذ أنَّ إنتقالات الليكاند قد تزاح إلى أطوال موجية أوطأ أو أعلى من أطياف المعقدات مشيرة إلى تكوين المعقدات كما في الجدول (11).

الجدول (11)

الطيف الإلكتروني (سم⁻¹) لمعقدات النحاس (II) المحضرة باستخدام مذيب DMF

رقم المعقد	الطيف الإلكتروني ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$	حزم انتقال الشحنة C.T
3	12254	30303
7	11337	32894
11	14709	31125
14	14286	31646
18	13513	35971
22	12195	32467
26	10684	36765
29	12821	30120
33	12987	33783
37	10162	32680

كما تمَّ قياس الطيف الإلكتروني لمعقدات الخارصين (II) المحضرة وقد أعطت حزم إمتصاص بحدود ($38759-29585 \text{ cm}^{-1}$) وهذه الإمتصاصات على الأكثر تمثل أطياف نقل الشحنة ($N \rightarrow Zn$), ($S \rightarrow Zn$), او ($Cl \rightarrow Zn$) وفي حالات قليلة قد تعزى إلى حزم الليكاند حيث أنَّ إنتقالات الليكاند قد تزاح إلى أطوال موجية أوطأ أو أعلى من أطياف المعقدات مشيرة إلى

تكوين المعقدات ومن هنا يمكن إستنتاج أن معقدات الخارصين (II) المحضرة وهي (4, 8, 9, 10, 11, 15, 19, 23, 24, 26, 30, 38) لها بنية رباعي السطوح ما عدا المعقد (25) يمتلك بنية ثماني السطوح كما في الجدول (12).

الجدول (12)

الطيف الإلكتروني (سم⁻¹) لمعقدات الخارصين (II) المحضرة باستخدام مذيب DMF

رقم المعقد	حزم انتقال الشحنة C.T
4	32258
8	29585
9	31645
10	33784
11	31125
15	30448
19	36496
23	30120
24	32258
25	31447
26	36765
30	31847
34	32467
38	38759

6.3 أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

يعد طيف الأشعة تحت الحمراء من التقنيات المهمة في تشخيص ودراسة الليكاندات ومعقداتها وذلك لوجود أواصر تناسقية جديدة بين الليكاند وذرة الفلز المركزية، عند تكوين المعقدات قد تؤدي إلى تغيير التركيب الإلكتروني (Electronic structure) والمستوى الطاقي (Energy)

(Level) والتماثل (Symmetry) في الليكاندات وهذه التغيرات تؤثر في الترددات الإهتزازية لليكاند وبالتالي في الأطياف الإهتزازية للمعقدات⁽¹¹⁰⁾.

في هذه الدراسة تمَّ قياس الأطياف الإهتزازية لليكاندات المحضرة ومعقداتها ضمن المدى ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) إذ قورنت الأطياف الإهتزازية للمعقدات المحضرة بأطياف الليكاند للتأكد من مواقع التناسق وتم التأكيد على المجاميع الفعالة الآتية:

1. إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{C}=\text{N})$.

2. إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{C}-\text{S})$.

3. إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aliphatic}}$ و $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aromatic}}$

4. إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{M}-\text{N})$.

5. إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{N}-\text{H})$.

6. إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{M}-\text{S})$.

7. إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{M}-\text{Cl})$.

1.6.3 إهتزازات مط مجموعة الايمين $\nu(\text{C}=\text{N})$

أعطت ليكاندات قواعد شيف المحضرة حزم إمتصاص في المدى (1597-1655 cm^{-1}) تعزى إلى مط المجموعة $\nu(\text{C}=\text{N})$ وهذه تتفق مع إمتصاصات مجموعة الإيمين الحرة لقواعد شيف^(112,111)، الجدول (13). وعند قياس أطياف المعقدات نلاحظ أنَّ المعقدات (4-1, 13-15, 20-38) أظهرت حزم إمتصاص في ترددات أعلى عن تردد الايمين في الليكاند بينما المعقدات (5-12, 16-19) أظهرت حزم إمتصاص في ترددات أقل عن تردد الإيمين في الليكاند

وحزم إمتصاص المعقدات المحضرة تتحصر ما بين ($1637-1599 \text{ cm}^{-1}$) والذي يؤكد إرتباط الفلزات بالليكاند عن طريق مجموعة الإيمين ($\text{C}=\text{N}$)^(114,113) كما موضح في الجدول (14).

2.6.3 إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{C-S})$

أظهرت أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة (L_1-L_7) حزم إمتصاص في المنطقة ($852-843 \text{ cm}^{-1}$)⁽¹¹⁵⁾ تعزى إلى مط المجموعة (C-S) كما موضح في الجدول (13) وعند تكوين المعقدات (3-1, 12-19, 24-38) أزيحت هذه الحزم إلى ترددات أعلى أو أوطأ عما كانت عليه في الليكاندات الحرة مما يدل على إرتباط الأيون الفلزي مع ذرة الكبريت⁽¹¹⁶⁾ كما موضح في الجدول (14).

3.6.3 إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{C-H})_{\text{aliphatic}}$ و $\nu(\text{C-H})_{\text{aromatic}}$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء مط المجموعة $\nu(\text{C-H})_{\text{aliphatic}}$ و $\nu(\text{C-H})_{\text{aromatic}}$ في المنطقة المحصورة بين ($2933-2902 \text{ cm}^{-1}$) و ($3072-3055 \text{ cm}^{-1}$) على التوالي، إذ لوحظ أن مواقع هذه الحزم ثابتة أو قريبة من مواقعها في طيف المعقدات المحضرة مما يدل على أن مجموعة (C-H) لم تشترك في التناسق مع الفلز، وهذا يتفق مع ما ورد من بحوث في هذا المجال^(117,118).

4.6.3 إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{M-N})$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء مط المجموعة $\nu(\text{M-N})$ للمعقدات المحضرة (1-38) في المنطقة المحصورة بين ($486-411 \text{ cm}^{-1}$)، مؤكدة إرتباط الفلز مع قواعد شيف عن طريق ذرة النتروجين وهذا يتفق مع ما ورد من بحوث في هذا المجال⁽¹¹⁹⁾.

5.6.3 إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{N-H})$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء مط المجموعة $\nu(\text{N-H})$ لليكاند (L_4) ومعقداته (20-26) المحضرة في المنطقة المحصورة بين ($3373-3149 \text{ cm}^{-1}$) مؤكدة إرتباط الفلز مع قواعد شيف عن طريق نتروجين المجموعة (N-H) وهذا يتفق مع ما ورد من بحوث في هذا المجال⁽¹²⁰⁾.

6.6.3 إهتزازات مط المجموعة $\nu(\text{M-S})$

بينت الأدبيات أن تردد مط أصرة $\nu(\text{M-S})$ يقع ضمن المدى ($380-360 \text{ cm}^{-1}$)⁽¹²¹⁾ , ولما كان الجهاز المستخدم يعمل ضمن المدى ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) لذلك لا يمكن ملاحظة الحزم العائدة لإرتباط الكبريت تساهمياً مع الذرة الفلزية, وقد إستنتج تناسق الكبريت من خلال البنية الفراغية المتوقعة للمعقدات إعتماًداً على القياسات المغناطيسية والأطياف الإلكترونية.

7.6.3 إهتزازات مط المجموعة (M-Cl)

تعد الأيونات السالبة للهالوجينات بشكل عام من الليكاندات اللاعضوية المعروفة في الكيمياء التناسقية حيث بينت الأدبيات أن تردد مط أصرة $\nu(\text{M-Cl})$ يقع ضمن المدى ($300-200 \text{ cm}^{-1}$)⁽¹²²⁾ ولما كان الجهاز المستخدم للقياس يعمل في المدى ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) لذا لا يمكن ملاحظة الحزم العائدة لإرتباط أيون الكلور تساهمياً مع الذرة الفلزية. وقد إستنتج تناسقها من خلال تقدير كمية الكلور في المعقدات⁽⁶⁸⁾, وكذلك من خلال قياس التوصيلية الكهربائية المولارية والبنية الفراغية المتوقعة للمعقدات إعتماًداً على القياسات المغناطيسية والأطياف الإلكترونية.

الجدول (13) قيم أطيف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاندات المحضرة

رمز الليكاند	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aliphatic}}$	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aromatic}}$
L ₁	1597 (vs)	852 (m)	2931 (w)	3055 (w)
L ₂	1616 (s)	852 (m)	2933 (m)	3064 (w)
L ₃	1655 (s)	843 (m)	2904 (m)	3072 (w)
L ₄	1603 (s)	843 (m)	2925 (m)	3060 (w)
L ₅	1597 (s)	852 (m)	2925 (w)	3059 (w)
L ₆	1599 (s)	843 (m)	2927 (m)	3060 (w)
L ₇	1618 (m)	843 (m)	2902 (w)	3063 (w)

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak

الجدول (14): قيم أطيف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) للمعقدات المحضرة

رقم المعقد	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aliphatic}}$	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aromatic}}$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
1	1612 (s)	837 (m)	2927 (w)	3056 (w)	472 (w)
2	1618 (m)	837 (m)	2927 (w)	3055 (w)	484 (w)
3	1618 (s)	837 (w)	2927 (w)	3055 (w)	476 (m)
4	1618 (s)	852 (m)	2927 (w)	3054 (w)	474 (w)
5	1599 (s)	852 (m)	2930 (m)	3064 (w)	418 (m)
6	1601 (s)	852 (m)	2933 (w)	3066 (w)	430 (m)
7	1601 (s)	852 (m)	2933 (w)	3066 (w)	424 (m)
8	1603 (s)	852 (m)	2933 (w)	3066 (w)	469 (m)
9	1601 (s)	852 (m)	2927 (w)	3065 (w)	453 (m)
10	1601 (s)	852 (m)	2933 (m)	3062 (w)	444 (m)
11	1603 (s)	852 (m)	2933 (w)	3062 (w)	469 (m)
12	1608 (s)	820 (m)	2927 (w)	3063 (w)	444 (m)
13	1637 (s)	833 (m)	2930 (m)	3065 (w)	430 (m)
14	1630 (s)	823 (m)	2933 (w)	3064 (w)	474 (m)
15	1628 (s)	837 (m)	2933 (w)	3064 (w)	430 (m)
16	1604 (s)	812 (m)	2900 (w)	3072 (w)	474 (w)
17	1603 (s)	823 (m)	2901 (w)	3072 (w)	461 (w)

18	1624 (m)	812 (m)	2900 (w)	3072 (w)	486 (w)
19	1608 (s)	830 (m)	2900 (w)	3071 (w)	451 (w)
20	1624 (s)	843 (m)	2924 (m)	3061 (w)	426 (m)
21	1620 (s)	843 (m)	2925 (w)	3060 (w)	418 (m)
22	1618 (s)	843 (m)	2925 (w)	3060 (w)	420 (m)
23	1620 (s)	843 (m)	2924 (w)	3061 (w)	420 (m)
24	1624 (m)	860 (m)	2925 (w)	3061 (w)	418 (m)
25	1624 (s)	876 (m)	2925 (m)	3060 (w)	436 (m)
26	1624 (s)	820 (m)	2925 (w)	3060 (w)	430 (m)
27	1618 (s)	872 (w)	2924 (w)	3059 (w)	418 (m)
28	1618(s)	833 (w)	2924 (w)	3058 (w)	411 (m)
29	1616 (m)	862 (w)	2924 (m)	3059 (w)	418 (m)
30	1618 (s)	870 (w)	2924 (m)	3059 (w)	431 (m)
31	1620 (s)	816 (m)	2927 (m)	3061 (w)	438 (m)
32	1618 (m)	825 (m)	2927 (m)	3062 (w)	476 (m)
33	1618 (m)	823 (m)	2925 (m)	3061 (w)	482 (w)
34	1610 (s)	823 (m)	2931 (m)	3060 (w)	474 (w)
35	1633 (m)	820 (w)	2902 (w)	3062 (w)	418 (w)
36	1635 (m)	820 (w)	2904 (w)	3064 (w)	455 (w)
37	1633 (m)	820 (w)	2902 (w)	3063 (w)	417 (w)
38	1637 (m)	823 (w)	2902 (w)	3063 (w)	418 (w)

s=strong, m=medium, w=weak

7.3 تقدير نسبة الكلوريد Determination of Chloride

تمّ تقدير نسبة الكلوريد بالطريقة التسحيحية. وكانت النسب المئوية المستحصلة عملياً

متفقة مع ما هو متوقع نظرياً، مما يدل على صحة الصيغ الكيميائية المتوقعة لها والجدول (2)

يوضح النسب المئوية للكلوريد في المعقدات المحضرة.

الاستنتاجات

Conclusions

الإستنتاجات

من خلال النتائج التي تمّ الحصول عليها يمكن إستنتاج بنية المعقدات أحادية النوى

وثنائية النوى المتجانسة وغير المتجانسة وثلاثية النوى المتجانسة والمحضرة من تفاعل الأملاح

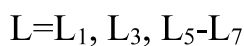
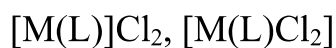
الفلزية $Zn(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ مع الليكاندات (L_1-L_7) المحضرة وكما يأتي

1- معقدات أحادية النوى: تشمل المعقدات (4-1, 19-16, 27-38) وتبين بأنّ المعقدات

تمتلك بنية رباعية التناسق ذات شكل رباعي السطوح, وإنّ هذه المعقدات تتناسق من خلال ذرات

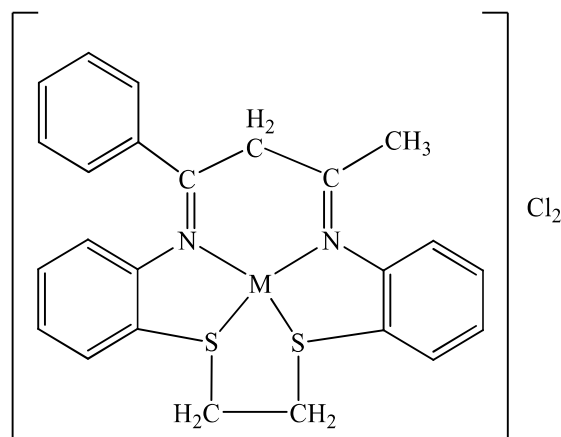
النتروجين والكبريت ما عدا المعقد (4) يتناسق من خلال ذرات النتروجين فقط وهذه المعقدات

تمتلك الصيغ العامة التالية

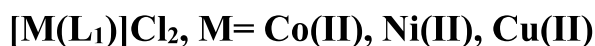


a- في المعقدات (1-3) يمتلك الأيون الفلزي شكل رباعي السطوح ويرتبط بالليكاند من خلال

ذرات النتروجين والكبريت وتكون الصيغة العامة المتوقعة بالشكل الآتي

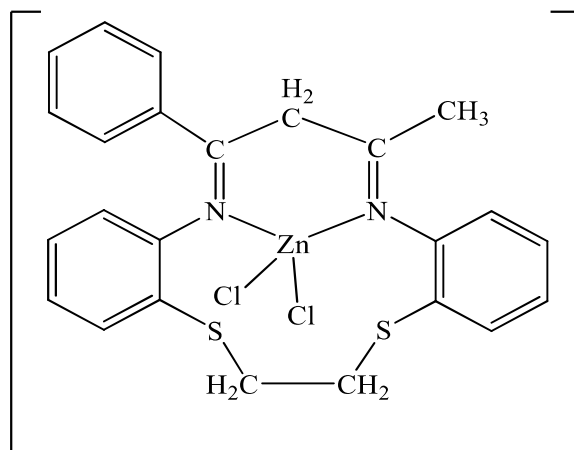


المعقدات (1-3)

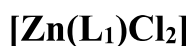


b- في المعقد (4) يكون بشكل رباعي السطوح ويلاحظ أن ذرة الخارصين تكون مرتبطة بذرات

النتروجين فقط لليكاند وتكون الصيغة العامة المتوقعة بالشكل الآتي

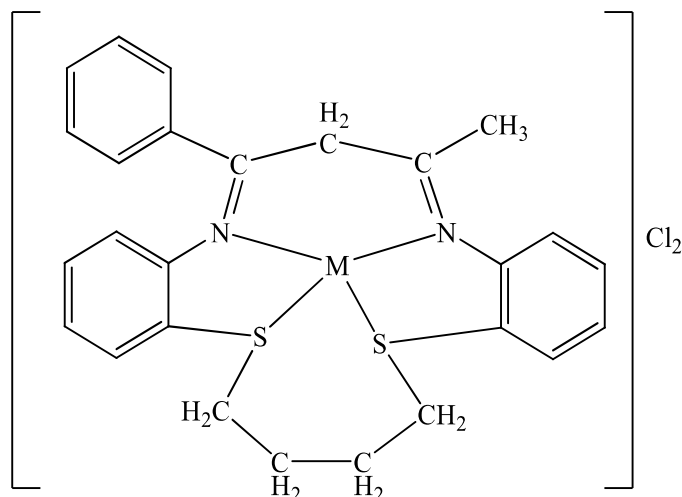


المعقد (4)

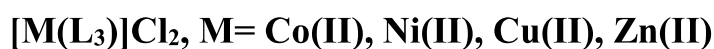


c- في المعقدات (16-19) يمتلك الأيون الفلزي شكل رباعي السطوح ويرتبط بالليكاند من خلال

ذرات النتروجين والكبريت وتكون الصيغة العامة المتوقعة بالشكل الآتي

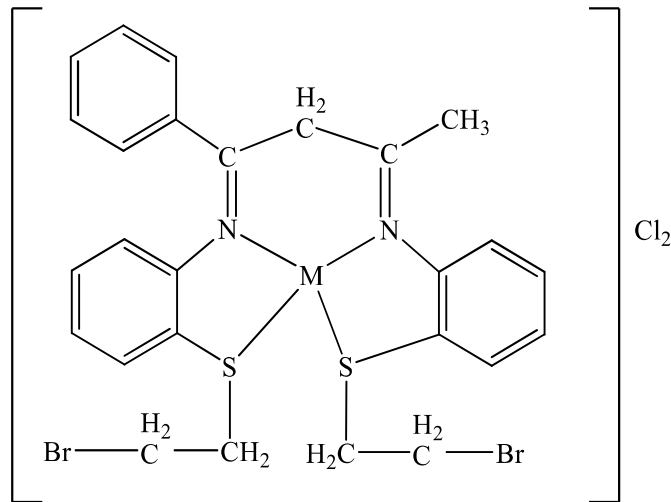


المعقدات (16-19)

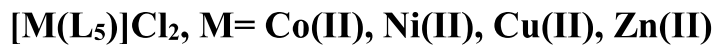


d- في المعقدات (27-30) يمتلك الأيون الفلزي شكل رباعي السطوح ويكون إرتباط الأيون الفلزي

بالليكاند من خلال ذرات النتروجين والكبريت وتكون الصيغة العامة المتوقعة بالشكل الآتي

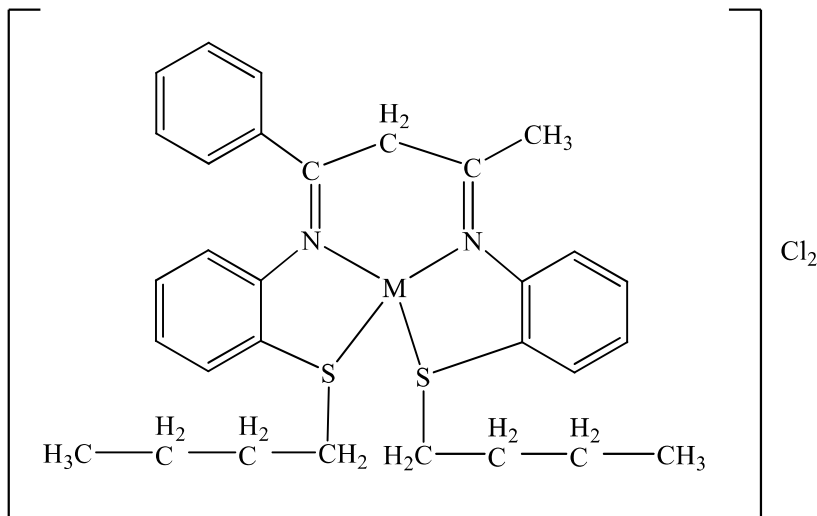


المعقدات (27-30)

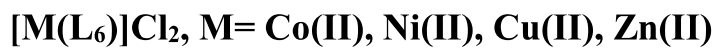


e- في المعقدات (31-34) يمتلك الأيون الفلزي شكل رباعي السطوح ويرتبط مع الليكاند من

خلال ذرات النتروجين والكبريت وتكون الصيغة العامة المتوقعة بالشكل الآتي

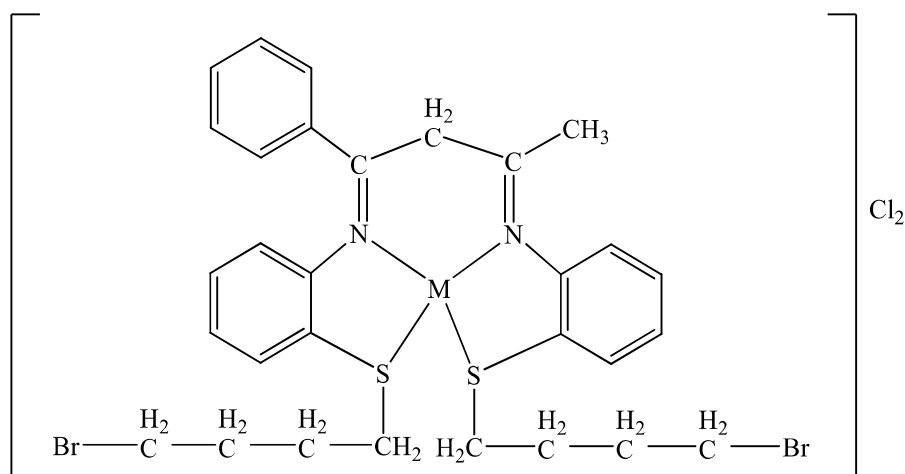


المعقدات (31-34)



f- في المعقدات (35-38) يمتلك الأيون الفلزي شكل رباعي السطوح ويرتبط مع الليكاند من خلال

ذرات النتروجين والكبريت ويمتلك الصيغة العامة المتوقعة كما في الشكل الآتي



المعقدات (35-38)

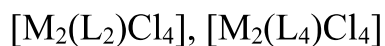


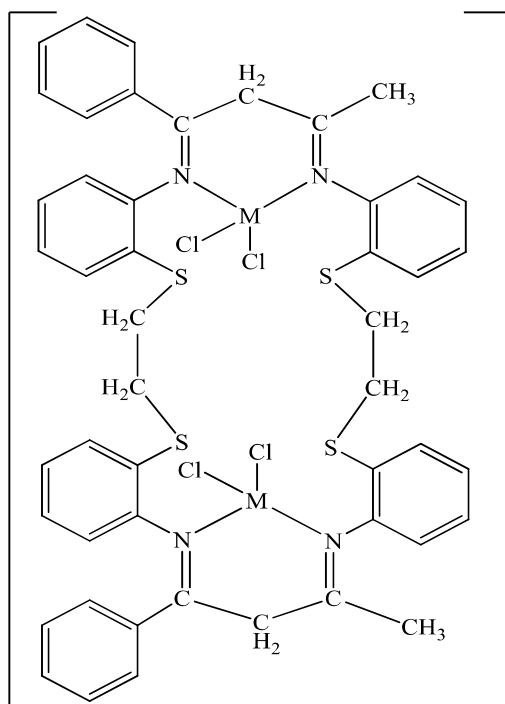
2- المعقدات ثنائية النوى المتجانسة

تشمل المعقدات (5-8, 20-23) وتبين بأن المعقدات تمتلك بنية رباعية التناسق

ذات شكل رباعي السطوح، وإن هذه المعقدات تتناسق من خلال ذرات النتروجين فقط وهذه

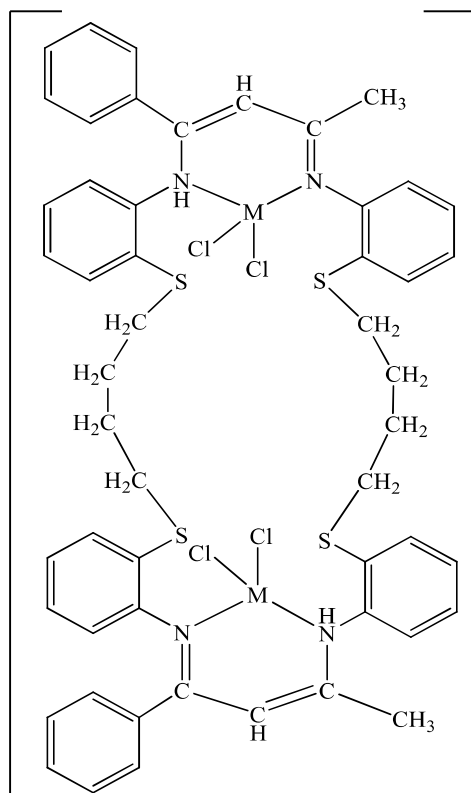
المعقدات لها الصيغ العامة التالية





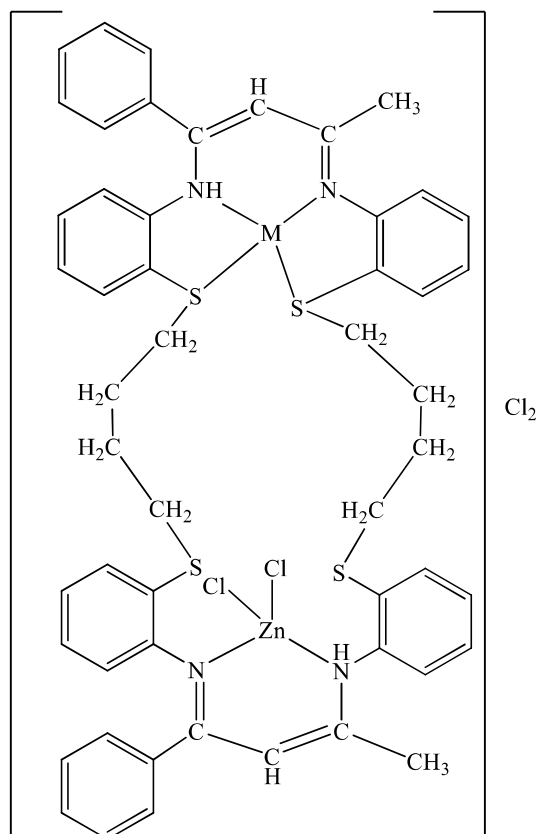
(5-8) المعقدات

$[M_2(L_2)Cl_4]$, M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

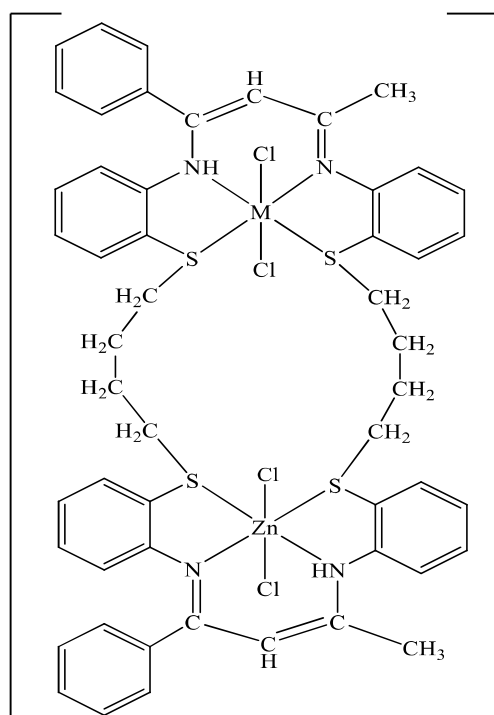
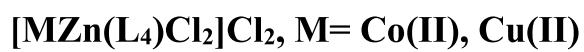


(20-23) المعقدات

$[M_2(L_4)Cl_4]$, M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)



المعقدات (24, 26)



المعقد (25)

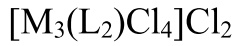


4- المعقدات ثلاثية النوى المتجانسة

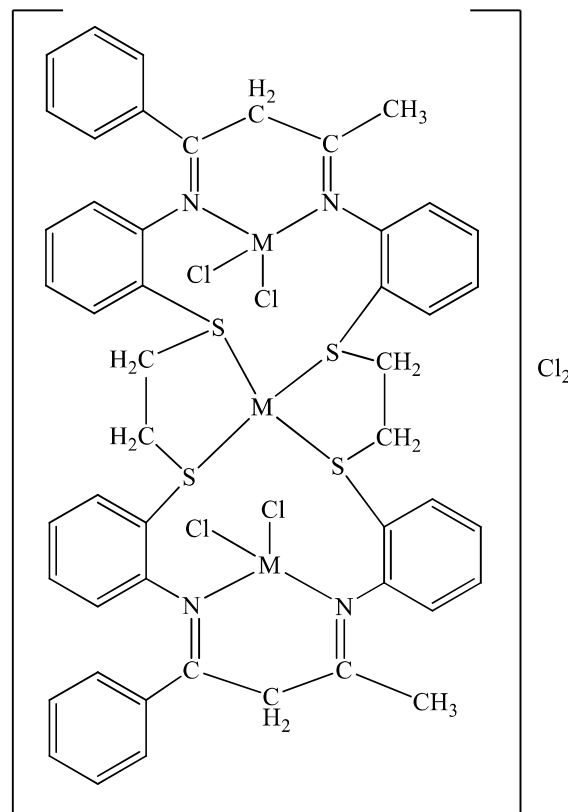
تشمل المعقدات (12-15) وتبين بأنَّ هذه المعقدات تمتلك بنية رباعية التناسق ذات

شكل رباعي السطوح وتتناسق من خلال ذرات النتروجين والكبريت, إذ أنَّ هذه المعقدات تمتلك

الصيغة التالية



M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)



المعقدات (12-15)



المصادر

REFERENCES

المصادر

- 1-P.G.Cozzi, **Chem.Soc.Rev.**, 33, 410, (2004).
- 2-M.A.El-Bayoumi, M.El-Aasser and F.AbdelHalim, **J.Am.Chem.Soc.**, 93, 586, (1971).
- 3-R.W.Layer and B.F.Goodrich, **Chem.Rev.**, 63, 489, (1963).
- 4-G.Wilkinson, R.D.Gillared and J.M.McCleverty , "Comprehensive Coordination Chemistry", 1stEd, **Pergamon Press Oxford, England.**, 2, 715-735, (1987).
- 5-P.Mukherjee, C.Biswas and A.Ghash, **Polyhedron.**, 26, 3121, (2007).
- 6-G.Reddelien and H.Danilof., **Chem.Abst.**, 16, 1761, (1922).
- 7-A.Prakash and D.Adhikari, **Inter.J.ChemTech.Res.**, 3, 1891-1896, (2011).
- 8-H.A.Harper, "Review of Physical Chemistry" 15thed. **Middle East Edition, Lebanon.**, 73, 326, (1975).
- 9- T.M.Aminabhavi, N.S.Biradar and G.V.Karajagi, **Inorg.Chim.Acta.**, 91, 49, (1984).
- 10-T.M.Aminabhavi, N.S.Biradar, S.B.Patil and V.L.Roddab-Asanagoudar and W.E.Rudzinski, **Inorg.Chim.Acta.**, 107, 213, (1985).
- 11-N.S.Gwaram, H.M.Ali, H.Khaledi, M.A.Abdulla, A.H.Hadi, T.K.Lin, L.C.Ching, and C.L.Ooi, **Molecules.**, 17, 5952-5971, (2012).
- 12-J.A.Zhang, M.Pan, J.Y.Zhang, B.S.Kang and C.Y.Su, **Inorg.Chim.Acta.**, 362, 3519-3525, (2009).
- 13-S.Mandal, T.K.Karmakar, A.Ghosh, M.Fleck and B.Padhyay, **Polyhedron** ., 30, 790-795, (2011).
- 14-P.Jayaseelan, S.Prasad, S.Vedanayaki and R.Rajavel, **Eur.J.Chem.**, 2(4), 480, (2011).
- 15-M.Padmaja, J.Pragathi and C.G.Kumari, **J.Chem.Pharm.Res.**, 3(4), 602, (2011).
- 16-V.Gomathi and R.Selvameena, **Inter.J.Sci.Res.**, 2(3), 24, (2013).

- 17-A.A.Osowole and A.O.Daramola, **Elixir Appl.Chem.**, 47, 8662-8666, (2012).
- 18-X.Luo, J.Zhoo, Y.Ling and Z.Lin, **Chem.Res.Chinese Univ.**, 18, 287, (2002).
- 19-M.,Verma, S.N.Pandexa, K.N.Singh and J.P.Stables, **Acta.Pharm.**, 54, 49, (2004).
- 20-M.Katyl and Y.Dutt, **Talanta.**, 22, 151, (1975).
- 21-M.Ghaedi,M.Montazerozohori,A.Mousavi,S.Khodadost and M.Mansori ., **Mat.Sci.Engin.**,32,523-529,(2012).
- 22-S.Kumar, D.N.Dhar and P.N.Saxena, **J.Sci.Ind.Res**, 68, 181, (2009).
- 23-M.R.Ganjali, P.Norozi, M.Qomi and M.Salvati, **Canad.J.Anal.Sci .Spect.**, 15,(2), 108, (2006).
- 24- R.A.Khalil, A.H.Jalil and A.Y.Abd-Alrazzak, **J.Iran.Chem.Soc.**, 6(2), 345, (2009).
- 25-A.Fakhari, K.R.Afshin and H.Naeim., **Talanta.**, 66, 813, (2005).
- 26-A.Budakot, M.Abid and A.Azam, **Eur.J.Med.Chem.**,41(1),63, (2006).
- 27-S.Gaur, **Asian.J.Chem.**, 15(1), 250, (2003).
- 28-D.S.C.Black and E.Markham, **Rev.Pure Appl.Chem.**, 15, 109, (1965).
- 29-N.E.Borisova, M.D.Reshetova and Y.A.Ustynyuk, **Inter.J.ChemTech. Res.**, 107, 46-79, (2007).
- 30-H.Temel, S.Ilham, M.Sunkur and I.Taġin, **Indian.J.Chem.**, 47A, 560-564, (2008).
- 31-H.Temel and S.Ilhan, **Spectochim.Acta Part A .**,69, 896, (2008).
- 32-B.Kresting and G.Steinfeld, **Chem.Commun.**, 1376-1377, (2001).
- 33-R.Balamurugan, M.Palaniandavar, R.S.Gopalan and G.U.Kulkarni., **Inorg.Chim.Acta.**, 357, 919-930, (2004).
- 34-R.Kumar and R.Singh, **Turk.J.Chem.**, 30, 77-87, (2006).
- 35-D.Shukla, L.K.Gupta and S.Chandra, **Spectrochim.Acta Part A.**, 71, 746-750, (2008).

- 36-A.Patra, S.Sarkar, M.G.B.Drew, E.Zangrando and P.Chattopdhyay, **Polyhedron.**, 28, 1261-1264, (2009).
- 37-J.Schnödt, M.Sieger, T.Schlied, I.Hartenbach and W.Kaim, **Z.Anorg. Allg.Chem.**, 636, 358-388, (2010).
- 38-S.Meghdadi, V.Mirkhani,R.Kia, M.Moghadam, S.Tangstaninejad and I.M.Baltork, **Polyhedron.**, 41, 115-119, (2012).
- 39-R.A.Shiekh, I.Abd-Rahman, M.A.Malik, N.Ludin, S.M.Masudi and S.A.El-Thabaiti, **Int.J.Electrochem.Sci.**, 8, 6972-6987, (2013).
- 40-A.M.Asiri and S.A.Klan, **Molecules.**, 15, 4784, (2010).
- 41-R.A.Sheikh,S.Shrez,L.A.Khan and A.Hashmi,**J.Chem.Pharm.Res.**, 2, 172, (2010).
- 42-E.Q.Gao, H.Y.Sun, D.Z.Liao, Z.H.Jiang and S.P.Yan, **Polyhedron.**, 21, 359, (2002).
- 43-J.Gao and A.E.Martell, **Inorg.Chim.Acta.**, 122, 329, (2002).
- 44-M.K.Srivastava, B.Mishra and M.Nizamuddin, **Indian.J.Chem.**, 40B, 342, (2001).
- 45-S.Shanker,R.Rohini,P.M.Reddy and V.Ravinder **Int.J.Chem Tech.Res.**, 1,300-307,(2009).
- 46-M.Ashok, A.V.Prasad, P.M.Redy and V.Ravinder, **Spectrochim.Acta Part A.**, 72, 204-208, (2009).
- 47-S.Chandra and S.Verma, **Spectrochim.Acta Part A.**, 71, 458-464, (2008).
- 48-F.Firdus, K.Fatma, M.Azam, S.N.Khan, A.U.Khan and M.Shaker, **Spectrochim.Acta Part A.**, 72, 591-596, (2009).
- 49-D.P.Singh, R.Kumar and J.Singh, **Eur.J.Med.Chem.**, 44, 1731-1736, (2009).
- 50-G.P.Bagihalli and S.A.Patil, **J.Coord..Chem.**, 62, 1690-1700, (2009).
- 51-K.Shanker,R.Rohini,R.Ravinder,P.M.Redy and Y.P.Ho,**Spectrochim. Acta Part A.**,73,205-211,(2009).
- 52-N.K.Chaudhary, **Bibechana.**, 9, 75-80, (2013).

- 53-J.R.Chipperfield and S.J.Woodward, **Chem.Edu.**, 71, 75, (1994).
- 54-V.V.Pavlishchuk, S.V.Koltilov, A.W.Addison, R.J.Butcher and E.Sinn, **J.Chem.Soc.Dalton Trans.**, 335-341, (2000).
- 55-S.Chandra and K.Gupta, **Trans.Met.Chem.**, 27, 196-199, (2002).
- 56-N.Daneshvar, A.A.Entezami, A.A.Khandar and L.A.Saghatforoush, **Polyhedron.**, 22, 1437-1445, (2003).
- 57-S.Chandra and R.Kumar, **Trans.Met.Chem.**, 29, 269-275, (2004).
- 58-S.Akine and T.Nabeshima, **Inorg.Chem.**, 44, 1205-1207, (2005).
- 59-K.M.D.Hamid, A.Saeid, L.Heinrich and R.Tobias, **Inorg.Chim.Acta.**, 360, 579-587, (2007).
- 60-A.G.Castro, J.S.Costa, R.Pievo, C.Massera, P.Mutikainen, U.Turpeinen, P.Gamez and J.Reedijk. **Z.Anorg.Allg.Chem.**, 634, 2477-2482, (2008).
- 61-M.K.Taylor, K.D.Trotter, J.Reglinski, L.E.A.Berlouis, A.R.Kennedy, C.M.Spiekett and R.J.Sowden, **Inorg.Chim.Acta.**, 361, 2851-2862, (2008).
- 62-L.A.Saghatforoush, A.Aminkhani and F.Chalabian, **Trans.Met.Chem.**, 34, 899-904, (2009).
- 63-M.Morshedi, M.Amirnasr, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins and A.D.Khalaji, **Polyhedron.**, 28, 167-171, (2009).
- 64-J.R.Zimmerman, B.W.Smucker, R.P.Dain, M.J.V.Stipdonk and D.M.Eichorn, **Inorg.Chim.Acta.**, 373, 54-61, (2011).
- 65-L.J.Carlson, J.Welby, K.A.Zebrowski, M.M.Wilk, R.Giroux, N.Ciancio, J.M.Tanski, A.Bradly and L.A.Tyler, **Inorg.Chim.Acta.**, 365, 159-166, (2011).
- 66-C.M.Fierro, P.D.Smith, P.N.Horton, M.B.Hursthouse and M.E.Light, **Inorg.Chim.Acta.**, 368, 257-262, (2011).
- 67- A.A.Khandar, J.White, T.Taghvae-Yazdeli, S.A.Hosseini-Yazdi and P.McArdle, **Inorg.Chim.Acta.**, 400, 203-209, (2013).
- 68-A.I.Vogel, "Vogel's Text book of Quantitative analysis" 5thEd, **Longman Scientific and Technical, England.**, 349, 324-329, (1989).
- 69-R.D.Feltham and R.G.Hayter, **J.Chem.Soc.**, 4587, (1964).

- 70-W.J.Moore, "Physical Chemisry", 5th Ed., **Longman, London**, p.425, (1972).
- 71-M.N.Hyghes and K.J.Rutt, **J.Chem.Soc.Dalton Trans.**, 1311-1320, (1972).
- 72-(a)-C.Perti, G.Tosi, D.D.Filippo and G.Verani, **J.Inorg.Nucl.Chem.**, 36, 3725, (1974).(b)-W.J.Geary,**Coord.Chem.Rev.**,7,8,(1971).
- 73-F.E.Mabbls and D.J.Machin, "Magnetism and Transition Metal Complexes", **Chapman and Hall, London.**, p.1, (1973).
- 74-O.Piovesane and C.Furlani,**J.Inorg.Nucl.Chem.**,30, 1249-1255, (1968).
- 75-A.Samentray, S.B.Mishara and B.K.Mohapatra, **J.Indian.Chem.Soc.**, 57, 14, (1980).
- 76-F.A.Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry"4thEd, **Interscience, New York.**, 772, 789, (1988).
- 77-M.Nonoxama, S.Tamita and K.Yamasaki, **Inorg.Chim.Acta.**,12, 33-39,(1975).
- 78-N.V.Huggi, M.B.Halli and A.C.Hiremath, **J.Indian.Chem.Soc.**,1017, (1982).
- 79-N.Singh, N.K.Singh and C.Kaw, **Bull.Chem.Soc.Jpn**, 62, 3328, (1989).
- 80-H.Temel,Ü.Çakir,H.I.Uğraş and M.Şekerci,**J.Coord.Chem.**,59,943, (2003).
- 81-R.K.Verma,B.K.Mishra,K.C.Satplathy and A.Mahapatra,**Asian.J.Chem** .,9,365,(1997).
- 82-A.G.Sharp,"Inorganic Chemistry",**JohnWilly and Sons.Inc, New York.**, PP.595, 597, 598, (1981).
- 83-K.S.Patel and P.O.Ikekwere, **J.Inorg.Nucl.Chem.**, 43, 51-58, (1981).
- 84-A.K.Banerjee, S.S.Prakash and S.K.Roy, **J.Indian.Chem.Soc.**, 63, 818, (1985).
- 85-R.N.Murly, R.N.Dash and D.V.Raman, **J.Indian.Chem.Soc.**, 61, 943, (1984).

- 86-R.M.Buchanan, M.S.Mashuta, K.J.Oberhansen and J.F.R.Charoson, **J.Am.Chem.Soc.**, 111, 4497, (1989).
- 87-N.Saha and N.C.Gayen, **J.Indian.Chem.Soc.**, 60, 317, (1983).
- 88-A.C.Massey, B.F.G.Jahson, "The Chemistry of Copper, Silver and Gold", **Pergamon Press, Oxford**,P.41, (1975).
- 89-J.Becker, D.J.Brockway, K.S.Murry and P.J.Newman, **Inorg.Chem.**, 21, 1791, (1982).
- 90-S.J.Gruber, G.M.Harris and E.Sinn, **J.Inorg.Nucl.Chem.**,30,1805, (1968).
- 91-T.A.Kabanos and J.M.Tsangaris, **J.Coord.Chem.**, 13, 89, (1984).
- 92-D.K.Dwired,R.KShukla and B.K.Shukla, **Asian.J.Chem.**,2,286,(1990).
- 93-P.K.Bhattachary, **J.Indian.Chem.Soc.**,LIX, 505, (1982).
- 94-D.Sutton,"Electronic Spectra of Transition Metal Complexes",**McGraw-Hill London.**,P.1,(1968).
- 95-F.A.Cotton, D.M.L.Goodgame and M.Goodgame, **J.Am.Chem.Soc.**, 83, 4690, (1961).
- 96-Y.Nishida and S.Kida, **Coord.Chem.Rev.**, 27, 275, (1979).
- 97-A.K.Rana and J.R.Shaha, **J.Indian.Chem.Soc.**, 63, 281, (1986).
- 98-F.Bigol, S.Curreli, P.Deplano, L.Leoni, M.L.Mercury, M.A.Pellingelli , A.Sepe and E.F.Togu, **J.Chem.Soc.Dalton Trans.**, 1985, (2002).
- 99-H.S.Verma, R.C.Saxena and J.L.Vats, **J.Indian.Chem.Soc.**, LIX,1184, (1984).
- 100-I.J.Sallomi and A.J.Shaheen, **Polyhedron.**, 17, 1429, (1998).
- 101-D.Nicholls, "The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel" ,1stEd, **Pergamon Press, Oxford.**, 1090, (1973).
- 102-B.N.Figgis"Introduction to Ligands Field",**Interscience New York.**, 258, 319, (1967).
- 103-T.H.Mahmood, **J.Edu.Sci.**, 39, 29, (1999).

104-P.L.Maurya, C.P.Dube and B.V.Agrawala, **J.Indian.Chem.Soc.**,LIX, 1400, (1982).

105-M.A.Ali and S.G.Teoh, **J.Inorg.Nucl.Chem.**, 40, 451, (1978).

106-S.P.Perlepes, T.Kabanos, V.Lazarido and J.M.Tsangaris, **Inorg.Chim .Acta.**, 117, 27, (1986).

107-K.M.Purohit and D.V.R.Rao, **J.Indian.Chem.Soc.**, 57, 363, (1980).

108-M.Bracci, C.Ercolani and B.Floris, **J.Chem.Soc.Dalton Trans.**, 1357, (1990).

109-N.R.Gandhi and K.N.Munshi, **J.Indian.Chem.Soc.**,LIX, 1290, (1982).

110-N.Nakamoto, J.Fujita, R.A.Condrate and Y.Morimota, **J.Chem.Phys.**, 39, 423, (1963).

111-S.Chandra, M.Tyagi and K.Sharma, **J.Iran.Chem.Soc.**,6,310,(2009).

112-T.X.Shi,Z.W.Hua and L.F.Hui,**Chinese.J.Inorg.Chem.**,29,1-5,(2013).

113-G.Valarmathy and R.Subbalakshmi, **Int.J.Pharm.Bio.Sci.**,4(3),287-295, (2013).

114-P.Jayaseelan,S.Prasad,S.Vedanyaki and R.Rajaval, **Eru.J.Chem.**, 2(4), 480 ,(2011).

115-N.H.Buttrus and F.T.Saeed, **R.J.Chem.Sci.**, 2(6),43-49,(2012).

116-N.H.Buttrus, Al-Asalli,S.Momtaz and F.T.Saeed,**J.Chem.Chem.Eng.**, 7, 495-501, (2013).

117-N.Nakanishi,"Infrared Absorption Spectroscopy", 1stEd, **Nankodo, Japan.**, pp.38, 39, 52, (1962).

118- A.A.Khondor and K.Nejati, **Polyhedron.**, 19, 607-613, (2000).

119-M.Mostafa, **Res.J.Chem.Sci.**, 1(7),1-4,(2011).

120-S.Pfirmann, C.Limberg and E.Hoppe, **Z.Anorg.Allg.Chem.**,635,312-316, (2009).

121-A.I.El-Said,A.S.A.Zidan,M.S.El-Meligy,A.M.Ali and O.F.Mohammed **Synth.React.Inorg.Met.Org.Chem.**, 31, 633, (2001).

122-K.Nakamoto,"Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds",5thEd.,Part B, **JohnWiley&Sons, New York.**,p.23,53,60,116, 173,187,322,214,166,(1997).

**University of Mosul
College of Science**



**Synthesis and Characterization of Some
Transition Metals and Zinc Complexes With
Macrocyclic and Acyclic Schiff Base Ligands**

Wasem Mohammed jamel Hasan

M.Sc.Thesis

Inorganic Chemistry

**Supervised by
Prof.Dr.Nabeel Hadi Buttrus Ishoaa
and
Assist.Prof.Dr.Sahbaa Ali Ahmed**

2014 A.D.

1435 A.H.

Abstract

The work in this thesis involves the preparation and characterization of (38) a new mononuclear, dinuclear (homo or heterogeneous) and homo trinuclear complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with macrocyclic Schiff bases ligands derived from the condensation of benzoylacetone and o-aminothiophenol derivatives.

According to different techniques used to characterize the complexes we conclude the following formulas of the complexes:

a- Mononuclear complexes prepared from the condensation of macrocyclic Schiff bases ligands (L_1 , L_3 , L_5 - L_7) with the metal salts such as Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in (1:1) molar ratio, these complexes have the general formulas $[M(L)Cl_2]$, $[M(L)]Cl_2$ and contain tetrahedral geometry.

b- The prepared complexes from the reaction of macrocyclic Schiff bases ligands (L_2 , L_4) with metal salts Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in (1:2) or (1:3) (L:M) molar ratio, the formed complexes contain the following structures:

1- Homo dinuclear complexes have the general formula $[M_2(L)Cl_4]$, these complexes contain tetrahedral geometry, where $M = Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ and $Zn(II)$.

2- Hetero dinuclear complexes which contain the general formulas $[MZn(L)Cl_4]$, $[MZn(L)Cl_2]Cl_2$ and the complexes have tetrahedral geometry except the complex No.(25) have octahedral geometry, where $M = Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$. $L = L_2$, L_4 .

3- Homo trinuclear complexes have the general formula $[M_3(L_2)Cl_4]Cl_2$ and have tetrahedral geometry, where $M = Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ and $Zn(II)$.

The prepared complexes and ligands were characterized by electronic spectra, molar electrical conductivity, infrared spectra, magnetic measurements, determination of metal and chloride. The ligands (L_2 , L_4 , L_6 and L_7) and the complexes No.(5-14,20,31,33,37) were characterized by elemental micro analysis (C.H.N.S) and the results are agree well with the suggested formulas. The molar conductivities of the complexes indicate that some of these complexes are non electrolyte while the others are (1:2) electrolytes.

Measurements indicated that the most of the complexes have tetrahedral geometry except the complex No.(25) have octahedral geometry.