تحضير ودراسة عدد من معقدات الموليبدنيوم (V) والتنكستن (V) مع معوضات الزانثيتو للنايترون والاحماض الامينية

أطروحة تقدمت بها

آمال يونس رضا العساف

إلى

مجلس كلية التربية - جامعة الموصل

في اختصاص الكيمياء اللاعضوية

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة دكتوراه فلسفة في الكيمياء

بإشراف

الأستاذ الدكتور

خلف ابراهيم خلو

1426هـ 2005 م

ملخص البحث

يتضمن البحث تحضير ودراسة ثمانية وستين معقدا جديدا من معقدات ثنائي اوكسو موليبدنيوم (V) وتنكستن (V) مع معوضات الزانثيتو للنايترونات (L و `L) والاحماض الامينية (A) . اذ ان L = بوتاسيوم [α–(3–زانثيتو–4–ميثوكسي فنيل)–N–(بارا–R–فنيل نايترون)] و `L = بوتاسيوم [α–(4–زانثيتو–3–ميثوكسي فنيل)–N–(بارا–R–فنيل نايترون)] و R = H و Cl و Br و $COCH_3$ و $NHCOCH_3$ و OCH_3 و CH_3 و A = الانين او كلايسين.

تم تحضير هذه المعقدات من التفاعل المباشر بين ملح الفلز والليكاند (L و `L) والاحماض الامينية (A) وبالنسب الاتية (1:1:1) و (2:1:2) و (2:2:2) M:L:A على التوالي. وتم الحصول على ثلاثة اصناف من المعقدات وهي كما ياتي:

I. معقدات احادية النواة ذوات الصيغة $[MO_2:L:A]$
II. معقدات ثنائية النواة ذوات الصيغة $[M_2O_4(OH):L:2A]$ ، اذ يكون الليكاند بشكل جسري بين الايونات الفلزية.
III. معقدات ثنائية النواة ذوات الصيغة $[M_2O_4:2L`:2A]$ ، اذ ان Mo = M و W .

وتمت دراسة هذه المعقدات وتشخيصها باستخدام عدد من الطرائق الفيزيائية مثل درجات الانصهار والتوصيلية المولارية، والتحليل الكمي للفلزات (Mo و W) والطرائق الطيفية مثل طيف الاشعة فوق البنفسجية وطيف الاشعة تحت الحمراء وقياسات العزوم المغناطيسية. وقد اتضح من هذه الدراسات لمعقدات الصنف (I) بان الليكاند (L) يتناسق من خلال ذرة كبريت مجموعة الزانثيت، ذرة اوكسجين مجموعة النايترون، بينما يرتبط الحامض الاميني (A) من خلال ذرتي النتروجين والاوكسجين مع الايون الفلزي ووجود ذرتي اوكسجين لمجاميع الاوكسو في موقع سز مع بعضهما حول الايون المركزي ليكون العدد التناسقي سداسيا وليعطي الشكل الهندسي ثماني السطوح والاكثر احتمالا.

ويسلك الليكاند (L) في الصنف (II) من المعقدات سلوكا جسريا بين الايونين الفلزيين عن طريق ذرة الاوكسجين من مجموعة النايترون وذرتي كبريت من مجموعة الزانثيت، اذ يتناسق احد الايونين الفلزيين مع ذرتي النتروجين والاوكسجين للحامض الاميني وذرتي اوكسجين من مجموعة الاوكسو في الموقع سز. كما يتناسق الايون الفلزي الاخر مع ذرتي الاوكسجين والنتروجين للحامض الاميني وذرة اوكسجين من مجموعة الهيدروكسيل وذرتي اوكسجين من مجموعة الاوكسو في موقع سز مع بعضهما ليكون العدد التناسقي سداسيا حول كل ايون وليعطي شكل ثماني السطوح الاكثر احتمالا.

اما في معقدات الصنف (III) فيساهم اثنان من الليكاندات (`L) كل منهما بذرتين مانحتين حول كل ايون فلزي (ذرة كبريت واحدة من مجموعة الزانثيت وذرة اوكسجين من مجموعة النايترون) وبوجود ذرتي الاوكسجين والنتروجين للحامض الاميني وذرتي اوكسجين لمجموعة الاوكسو في موقع سز مع بعضهما ليعطي عددا تناسقيا سداسيا حول كل من الايونين الفلزيين وبذلك يكون الشكل الهندسي ثماني السطوح والاكثر احتمالا.

كما دلت نتائج قياسات الموصلية المولارية لهذه المعقدات جميعها على انها غير الكتروليتية.

ABSTRACT

The work present here deals with the preparation and characterization of sixty-eight complexes of dioxomolybdenum (V) and tungsten (V) with new substituted xanthato nitrone (L, L`) and amino acids (A).

L = Potassium [α-(3-xanthato-4-methoxy phenyl)-N-(R-phenyl nitrone)],

L` = Potassium [α-(4-xanthato-3-methoxy phenyl)-N-(R-phenyl nitrone)], where R = H, Cl, Br, $COCH_3$, $NHCOCH_3$, OCH_3, CH_3 and A = alanine or glycine

These complexes were prepared from the reaction of metal salt with ligands (L, L`) and amino acids (A) with stoichiometric ratios of (1:1:1), (2:1:2), (2:2:2) M:L:A respectively.

Three classes of the complexes were prepared, these classes are:

I. Mononuclear complexes of formula [MO_2:L:A].
II. Binuclear complexes of formula [M_2O_4(OH):L:2A] with ligand act as a bridge between two metals ions.
III. Binuclear complexes of formula [M_2O_4:2L`:2A] where M = Mo, W.

These complexes were characterized by several physical methods, i.e. the melting point, molar conductance, the quantitative analysis for Mo and W, magnetic moment measurements, as well as a spectral studies, i.e. the U.V. and I.R. From these studies we suggest that in the complexes of class (I), the ligand (L) was coordinate to the metal ion through sulfur atom of the xanthato group, oxygen atom of the nitrone group, as well as the nitrogen and oxygen atoms of the amino acid (bidentate ligand) and two oxygen of cis oxo groups to give the hexacoordination number of the most probable octahedral geometry around each metal ion.

In class (II) complexes, the ligand (L) coordinated as a bridge through the oxygen atom of the nitrone group to one central ion and both sulfur atoms of xanthato group to the other metal ion. The hexacoordination number about one metal ion is completed with the nitrogen and oxygen atoms of the amino acid in presence of two oxygen atoms of cis oxo groups. Whilst, the hexacoordination number around the other metal ion is completed by the oxygen and nitrogen atoms of amino acid, oxygen atom of the hydroxyl group and two oxygen atoms of two cis terminal oxo groups to give the most probable octahedral geometry around each metal ion.

In class (III) complexes there are two ligands (L`) each one contribute with two donor atoms around each metal ion (one sulfur and oxygen atoms) as well as oxygen and nitrogen atoms of amino acids, besides two oxygen atoms of two terminal cis oxo groups to give the hexacoordination number and hence the most probable octahedral geometry around each metal ion.

The molar conductance studies were indicated of non-electrolytic behavior of synthesized complexes.

Preparation and Characterization of some Complexes of Molybdenum (V) and Tungsten (V) with Substituted Xanthatonitrone and Amino Acids

A Thesis Submitted
By

Amaal Younis Redha Al-Assaf

To
The Council of the College of Education
University of Mosul

As a Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of
Doctor of Philosophy
In
Inorganic Chemistry

Supervised by

Prof. Dr.
Khalaf Ibrahim Khallow

2005 A.D. **1426 A.H.**