



جامعة الموصل  
كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير وتشخيص عدد من معقدات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى و  
الخارصين مع مزيج من ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت مع قواعد شيف أو  
الأمينات الثنائية

محمود محمد طيب أحمد الحسيني

رسالة ماجستير  
الكيمياء

إشراف

الأستاذ المساعد  
الدكتور جاسم محمد إلياس

الأستاذ المساعد  
الدكتورة آمال يونس رضا العساف

٢٠٢١ م

١٤٤٣ هـ

## المخلص

تضمنت الرسالة تحضير ست وثلاثين معقداً جديداً لعدد من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى المنغنيز (II)، الحديد (II) ، الكوبلت (II) ، النيكل (II) ، النحاس (II) فضلاً عن الخارصين (II) مع ليكاندات ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم (NaDTC) إذ أن

### 1- Sodium 2-Aminopyrimidindithiocarbamate (Na-2APDTC)

### 2-Sodium p-phenylenediamine dithiocarbamate (Na-PPADTC)

وقد حُضِرَ صنفان من المعقدات :

1 - معقدات أحادية النواة التي حُضِرَت بالنسبة المولية (2:1:1) (DTC:M: N-Basic) وذلك من خلال التفاعل المباشر بين NaDTC وأملاح كلوريد الفلز (M) ثم مفاعلة القواعد النتروجينية وحُصِلَ على المعقدات ذوات الصيغ  $[M(DTC)_2N-Basic]$  والتي اتخذت العدد التناسقي السداسي و الشكل الهندسي ثماني السطوح .

2 - معقدات احادية النواة التي حُضِرَت بالنسبة المولية (2:1:1) (DTC:M:SPPD) وذلك من خلال التفاعل المباشر ما بين Na-DTC وأملاح كلوريد الفلز (M) ثم مفاعلة قاعدة شيف المحضرة وحُصِلَ على المعقدات ذوات الصيغ  $[M(DTC)_2SPPD]$  والتي اتخذت العدد التناسقي السداسي ذوات الشكل الهندسي ثماني السطوح إذ أن :

Na-2APDTC : 2-أمينوبريميدين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم

Na-PPADTC : بارا فينيلين ثنائي الامين ثنائي ثايوكارباميت الصوديوم

en , Phen: N-Basic

phen : 1،10 فينانثرولين

en : أثيلين ثنائي الامين

SPPD : بارا فينيلين ثنائي الامين-(سالسالديهايد)

M : Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn (II) .

شخصت هذه المعقدات باستعمال عدد من الطرائق الفيزيائية منها درجات الانصهار والتوصيلية الكهربائية المولارية وكذلك باستعمال التحليل الدقيق للعناصر ( C.H.N.S ) لليكاندات المحضرة وعدد من المعقدات والتقدير الكمي لهذه العناصر باستعمال طيف الامتصاص الذري، وايضاً شخصت بوساطة القياسات المغناطيسية والطرائق الطيفية مثل الأشعة تحت الحمراء والأطياف الإلكترونية وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup>HNMR.

وقد دلت نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية لمعقدات الصنف الأول والثاني غير الإلكترونية باستثناء معقدات الكوبلت التي تحمل الارقام (3,9,15) ذات الصيغة [Co(2APDTC)<sub>2</sub>SPPD]Cl , [Co(2APDTC)<sub>2</sub>en]Cl [Co(2APDTC)<sub>2</sub>phen]Cl فقد تبين أنها إلكترونية بنسبة 1:1 .

وجد في الصنف الأول من المعقدات أن الليكاندات (Na-2APDTC,Na-PPADTC) يتناسق مع الأيون الفلزي M بشكل ثنائي السن من خلال ذرتي الكبريت ، ومن خلال ذرتي النتروجين بالنسبة للقواعد النتروجينية ( phen , en ) وبذلك يصبح تناسق الأيون المركزي سداسياً ذا الشكل الهندسي هو الثماني السطوح .

أما معقدات الصنف الثاني وجد أن الليكاندات (Na-2APDTC,Na-PPADTC) يتناسق مع الأيون الفلزي M بشكل ثنائي السن من خلال ذرتي الكبريت ، وأن قاعدة شيف ( SPPD ) تتناسق من خلال ذرة النتروجين لمجموعة الازوميثان وذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل وبذلك يصبح التناسق حول الأيون المركزي سداسياً ذا الشكل الهندسي ثماني السطوح .

## Abstract

The work in this thesis includes preparation and characterization of thirty six new complexes of some first transition metals series as Manganese (II) , Iron (II) , Cobalt (II), Nickel (II) , Copper (II) and Zinc (II). with sodium dithiocarbamate (NaDTC) ligands

**1- Sodium 2-Aminopyrimidin dithiocarbamate (Na-2APDTC)**

**2- Sodium p-phenylenediamine dithiocarbamate (Na-PPADTC)**

Two types of complexes were synthesized as follow :

1 – Mono nuclear complex of the molar ratio (2:1:1); (DTC :M:N- Basic) from the direct reaction of the ligand DTC with metal (M) chlorides , followed by the addition of the nitrogen base the complex were obtained with the formulas  $[M(2APDTC)_2en]$  ,  $[M(2APDTC)_2Phen]$  ,  $[M(PPADTC)_2en]$  ,  $[M(PPADTC)_2Phen]$  of a hexa coordination number with the octahedral geometry around M ions .

2 - Mononuclear complex of the molar ratio ( 2:1:1);[DTC:M:SPPD] from the direct reaction of the ligand L with metal (M) chlorides followed by addition of schiff base (SPPD) had the formulas :  $[M(2APDTC)_2SPPD]$ ,  $[M(PPADTC)_2SPPD]$  of hexa coordination number with the octahedral geometry around M ions

N-Basic = phen , en

phen = 1,1-phenanthroline

en = ethylene diamine

Na-2APDTC =Sodium2-Aminopyrimidin dithiocarbamate

Na-PPADTC = Sodium p-phenylenediamine dithiocarbamate

SPPD = p-phenylene diamine-(Salicylaldehyde)

These complexes were characterized by several physical methods such as melting points, molar conductance, micro elemental analysis (C.H.N.S ) for some ligands and complexes and quantitative elemental

(M) analysis using atomic absorption spectrophotometry and the magnetic moment measurements as well as the spectral studies such as the infrared spectra , electronic spectra and nuclear magnetic resonance of proton  $^1\text{HNMR}$  .

The molar conductance studies of all complexes indicated the non-electrolytic behavior of the both types except cobalt complexes with formulas  $[\text{Co}(\text{2APDTC})_2\text{en}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{2APDTC})_2\text{phen}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{2APDTC})_2\text{SPPD}]\text{Cl}$  electrolytic behavior with ratio ( 1:1 ) .

In type 1 complexes, the ligand (Na-2APDTC,Na-PPADTC) were coordinated in a bidentate manner through the two sulfur atoms and two nitrogen atoms of nitrogen bases ( en,phen) to form hexagonal coordinate number and the most probable octahedral geometry around central ion .

While in type 2 complexes, the ligand (Na-2APDTC,Na-PPADTC) were coordinated in a bidentate manner through the two sulfur atoms the Schiff base (SPPD) was coordinated through in a bidentate manner the oxygen atom of hydroxyl group and nitrogen atom of azomethene group to form hexagonal coordinate number the most probable octahedral geometry around central ions .

**University of Mosul  
College of Education  
For pure Science**



**Synthesis and Characterization of Some First  
Transition Series Metals and Zinc Complexes with  
Mixed Ligands of Dithiocarbamate and Schiff Base or  
Diamine Ligands**

**Mahmoud Muhammed Tayib Ahmed AL-husayni**

M.Sc. Thesis  
Chemistry

Supervised by

Assist. Prof.

**Dr.Amaal Y.ALAssaf**

Assist. Prof.

**Dr. Jassim M.Alyass**

**2021 A.D.**

**1443 A.H.**