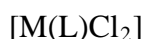


تحضير وتشخيص ليكاند حلقة كبيرة من نوع N_2S_2 ومعقداته الفلزية ثنائية النواة مع دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة

شذى عبد الامير جواد أ.م.د. عاشور حمود أ.د. صالح مهدي حداوي
جامعة كربلاء /كلية التربية الصرفة جامعة المستنصرية / كلية علوم جامعة كربلاء / كلية الزراعة
*البحث مستل من رسالة ماجستير

الخلاصة

تضمن البحث تحضير وتشخيص ليكاند حلقة كبيرة جديد من نوع (N_2S_2) ومعقدات ثنائية النواة مع بعض الايونات للعناصر الانتقالية الثنائية ذات الصيغة العامة :



حضرت الليكاند بخطوتين تضمنت الخطوة الاولى مفاعلة مكافئين من حامض الخليك الكبريتي مع مكافئ واحد من الهيدرازين . وبعد اتمام تحضير هذا المشتق تم تحضير الليكاند النهائي من خلال مفاعلة مكافئين من المشتق مع مكافئ واحد فقط من المركب (بنثا ارثريتول تترابرومايد) وبعد ذلك تم تحضير المعقدات من خلال مفاعلة الليكاند الناتج مع مكافئين من الايونات الفلزية ($Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}$) . شخص الليكاند والمعقدات المحضرة بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية - المرئية

وطيف الرنين النووي المغناطيسي والتحليل الكمي الدقيق للعناصر . اضافة الى قياسات التوصيلية المولارية و قياسات درجات الانصهار والحساسية المغناطيسية .

بينت الدراسات ان الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المحضرة هي ثمانية السطوح المشوهة (distorted octa) كما تم ايجاد نسبة الايون الى الليكاند (M:L) بطريقة النسب المولية فكانت (2:1) لكل المعقدات المحضرة وحسبت ثوابت الاستقرار (K_{sta}) والدوال الترموديناميكية ($\Delta G, \Delta S, \Delta H$) اذ بينت ان المعقدات ذات استقرار عالية والتفاعلات ما صة للحرارة وتحصل بصورة تلقائية.

Abstract:

The macrocycle ligand type N_2S_2 have been prepared through two steps. the first Included the reaction between two equivalent of mercapto acetic acid and one eq- Univalent of hydrazine hydrate , the second included the reaction of first step pre- Cursor with penta erythritol tetra bromide, to obtained the target ligand . the Co^{+2} , with metal from there action of the ligand Complexes were prepared Ni^{+2} , Cu^{+2} ions 1:2 ratio , the prepousd compounds were characterized by FT-IR , UV-Vis , NMR , C.H.N spectroscopies as well as the molar conductivity and magnetic successptibility, stability constant and mole ratio was corried out of prepared complexes these measurements shows the suggested geometry around the metal ions are distorted octahedral The effect of temperature on the stability constants were found to raising the Temperature . the thermodynamic function ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) of the formed complexes were calculated at range of temperature that showed complexes reaction was undo thermic and spontaneous . formation

المقدمة :

لكيمياء المركبات المعقدة أهمية في الكيمياء التناسقية . لذا يعرف هذا النوع من المركبات بأسم المركبات التناسقية (coordination compounds) او بالمعقدات (complexes) والتي تتكون من ايون فلزي مركزي الموقع أو ذرة مركزية الموقع محاطة بعدد من الايونات أو الجزيئات التي تسمى الليكاندات . حيث ترتبط هذه الليكاندات مع الايون الفلزي بأواصر تناسقية (1) . ولهذه المركبات دورا مهما وكبيرا في عدة مجالات مختلفة ومنها الصناعة , الزراعة , كما واثبتت اهميتها ودورها الكبير في مجالات الطب وغيرها من المجالات (2) وقد احتلت مركبات ال (N_2S_2) اهمية كبيرة من بين عدد كبير من المركبات العضوية . اذ تعتبر هذه المركبات مهمة و اساسية بشكل كبير . حيث تبين ان لبعضها اهمية حيوية و فعالية كبيرة ضد الاورام (anti tumer) (3) وضد الحمى (anti fever) بوصفها خافضة للحرارة , وضد الفطريات (anti fungal) وضد البكتيريا (anti bacterial) , وضد فايروس المناعة المكتسبة (anti - HIV) ومثبطات للبيتا – لاكتام (Lactam inhibitors - β) في التفاعلات الحياتية (4-5) وبينت الدراسات ايضا ان الكثير من المركبات الحاوية على النيتروجين والكبريت كذرات واهبة تدخل في

تحضير معقدات مع ايونات فلزية مختلفة تستخدم في عدة مجالات حيث حضرت الكثير من هذه المعقدات لاستخدامها في الصناعة وكمحفزات لعدة تفاعلات كيميائية⁽⁶⁾. ولها ايضا تطبيقات اخرى اذ تستخدم كمواد فوتوغرافية وككاشف⁽⁷⁾ وكنماذج احيائية (mimics) لعدد من الانظمة البايولوجية⁽⁸⁾. بالاضافة لاستخدام هذا النوع من الليكاندات في مجالات الصيدلة الاشعاعية (Radio – pharmaceutical)⁽⁹⁾.

الجزء العملي :

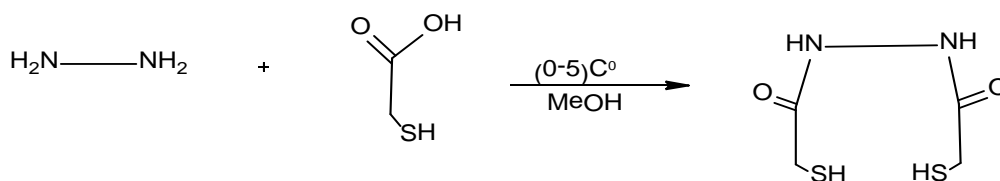
جهزت معظم المواد المستخدمة من شركتي Merck و BDH و بدون اي عمليات تنقية اضافية , قيست درجات الانصهار باستخدام . Dig. Electrothermal M.P App , وسجلت اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية باستخدام جهاز [UV-Visible Spectro photometer – 1800 , Shimadzu , (Japan)] , سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز [FTIR-8400 S Shimadzu (Japan)] , اجريت الدراسة الترموديناميكية باستخدام حمام مائي Mennent W13/0137-45 , قيست التوصيلية الكهربائية باستخدام جهاز Digital Conductivity meter – WT – 720 – inolab (Germany).

تحضير الليكاند (L)⁽¹⁰⁾ :

حضر الليكاند [L] بخطوتين رئيسيتين :

الخطوة الاولى / تحضير المشتق (C)

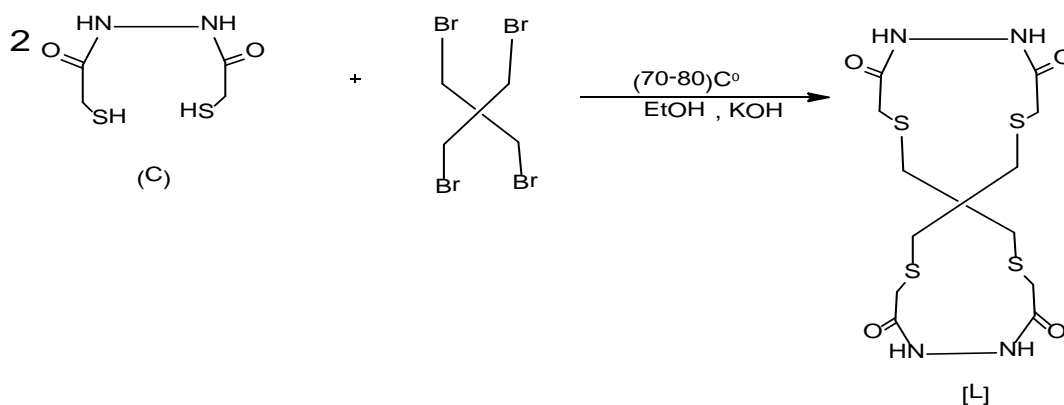
أذيب (6mL, 2×10^{-2} moL) من مادة حامض الخليك الكبريتي (mercapto acetic acid) في (15mL) من الميثانول . ثم اضيف اليه مع التحريك المستمر (2mL, 4×10^{-2} moL) من مادة الهيدرازين المائي (hydrate hydrazene) مع التحريك بالمحرك المغناطيسي لمدة ساعة في حمام ثلجي ذو درجة حرارة $0-5^{\circ}\text{C}$. ثم سخن (15mL) من الميثانول الى درجة حرارة 30°C و اضيف الى محلول التفاعل مع التحريك . إذ لوحظ تكون راسب ابيض بعد غسله مرتان بالايثانول البارد والايثر كان ذو وزن (2.241g) ونسبة منتج (31.2%) ودرجة غليان $120-123^{\circ}\text{C}$.



الشكل (1) : تحضير المشتق (C)

الخطوة الثانية / تحضير الليكاند [L]

أذيب (0.47g, 2.6×10^{-3} moL) من المشتق بكمية قليلة من الايثانول . ومع التحريك المستمر اضيف الى المحلول (10^{-3} moL) من KOH المذاب في الكحول الايثيلي . وبعدها اضيف الى المزيج وبشكل بطيء (0.5×10^{-3} moL) من المادة الجسرية (penta erythryle tetra - bromide) و ترك المحلول للتحريك والتصفيد لمدة ساعتين وبدرجة حرارة $70-80^{\circ}\text{C}$ وبعد الترشيح والغسل مرتان بالايثانول البارد والايثر يكون الراسب ذلون اصفر فاتح ووزن (0.557 g) وبنسبة منتج (50.6%) ودرجة انصهار $274-277^{\circ}\text{C}$.



الشكل (2) : تحضير الليكاند [L]

تحضير المعقدات :

تحضير المعقد $[Co(L)Cl_2]$

حضر هذا المعقد بطريقة القالب (Template reaction) باستخدام المشتق مع المادة الجسرية erythryle tetra (penta bromide) وبوجود كلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) وكما يلي :
اذيب ($1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 0.24 g) من المشتق المحضر في كمية من الايثانول. ثم اضيف الى المحلول مع التحريك المستمر ($0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 0.29 g) من KOH المذاب في الكحول الايثانولي ثم اضيف الى المزيج و ببطيء ($0.25 \text{ g} \times 10^{-4} \text{ mol}$) من المادة الجسرية (penta erythryle tetra bromide) , ترك المزيج للتحريك لمدة عشر دقائق ثم اضيف اليه بالتدريج مع التحريك المستمر ($1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 0.31 g) من كلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) المذاب في (10MI) من الايثانول. ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعتين حيث لوحظ تغير اللون وبعد الترشيح والغسل مرتان بالايثانول والاثير اعطى راسبا (اسود اللون) وبوزن (0.488g) وبنسبة منتج (61.8%) ودرجة انصهار $C^\circ > 300$.

تحضير المعقد $[Ni(L)Cl_2]$

حضر هذا المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة . ما عدا استخدام (0.31 g) من كلوريد النيكل المائي ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) حيث تكون راسب ذو لون (اسود) وبوزن (0.42 g) وبنسبة منتج (53.2%) ودرجة انصهار $C^\circ > 300$.

تحضير المعقد $[Cu(L)Cl_2]$

حضر هذا المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة . ما عدا استخدام (0.22 g) من كلوريد النحاس الثنائي المائي ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) حيث تكون راسب ذو لون (اسود) وبوزن (0.398 g) وبنسبة منتج (50.0%) ودرجة انصهار $C^\circ (285-288)$. والجدول (1) يبين معلومات عن الليكاند المحضر ومعقداته

Comp.	M.wt	Formula	Color	Melting point	Yield%
[L]	424.58	$C_{13}H_{20}N_4O_4S_4$	اصفر فاتح	274-277	50.6
$[Co(L)Cl_2]$	680.23	$C_{13}H_{16}N_4O_4S_4(Co)_2Cl_2$	اسود	>300	61.8
$[Cu(L)Cl_2]$	679.75	$C_{13}H_{16}N_4O_4S_4(Cu)_2Cl_2$	اسود	285-288	50.0
$[Ni(L)Cl_2]$	689.45	$C_{13}H_{16}N_4O_4S_4(Ni)_2Cl_2$	اسود	>300	53.2

النتائج والمناقشة :

اتصفت المعقدات الكيائية المحضرة مع الليكاند بألوان مغايرة للون الليكاند كما واتصفت باستقراريتها تجاه الهواء . كما اتصفت بقابلية ذوبانها في البعض من المذيبات العضوية القطبية وغير القطبية والجدول (2) يبين نتائج اختبار الذوبانية لها :

جدول (2): نتائج اختبار الذوبانية لليكاند ومعقداته

Compound	DMF	DMSO	MeOH	H ₂ O	Acetone	benzen	n-hexan	Aceto-nitryl	dichloro-methane
[L]	+	+	+	÷	-	-	-	-	-
$[Co(L)Cl_2]$	+	+	÷	-	-	-	-	÷	÷
$[Cu(L)Cl_2]$	+	+	÷	+	+	-	-	+	÷
$[LNi(L)Cl_2]$	+	+	+	-	-	-	-	-	-

وافقت قيم التحليل الكمي للعناصر العملية لليكاند ومعقداته القيم النظرية

جدول (3): قيم التحليل الكمي للعناصر العملية والنظرية لليكاند ومعقداته

Compound	%C		%H		%N		%S	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
[L]	36.77	36.768	4.75	4.746	13.20	13.188	30.21	30.207
$[Co(L)Cl_2]$	25.63	25.622	2.65	2.64 1	9.19	9.201	21.05	21.112
$[Ni (L)Cl_2]$	25.65	25.64 1	2.65	2.599	9.20	9.198	21.07	21.104
$[Cu (L)Cl_2]$	25.24	25.23 9	2.61	2.582	9.06	9.101	20.73	20.723

دراسة طيفية لتقدير الايونات الفلزية (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2}) بواسطة ليكاند [L] المحضر .

تأثير الدالة الحامضية

تعد حامضية محاليل مزج الايونات الفلزية والليكاند مهمة في عملية التناسق . اذ يفضل كل ايون فلزي عند تناسقه مع الليكاند دالة حامضية معينة تختلف عن الدالة الحامضية لايون فلزي اخر و هذه تسمى الدالة الحامضية الفضلى . وقد استدل على الدالة الحامضية الفضلى لتكوين معقدات الايونات (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2}) و ذلك بقياس الامتصاص لعدد من محاليل مزج الايونات الفلزية مع الليكاند [L] ضمن مدى من الدوال الحامضية تراوحت ما بين (pH=4) و (pH=7) و (pH=10) وقد تبين بأن المعقدات اعطت امتصاص اعظم عند الدالة الحامضية (pH=10) اي في الوسط القاعدي .

تأثير الزمن

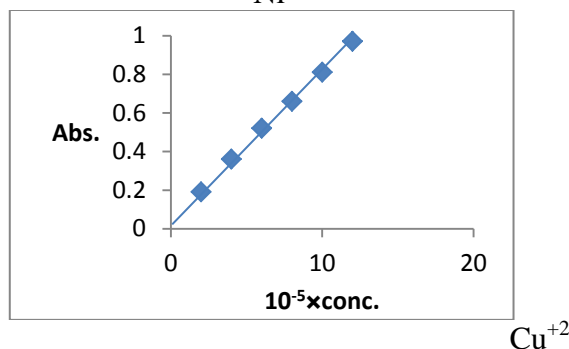
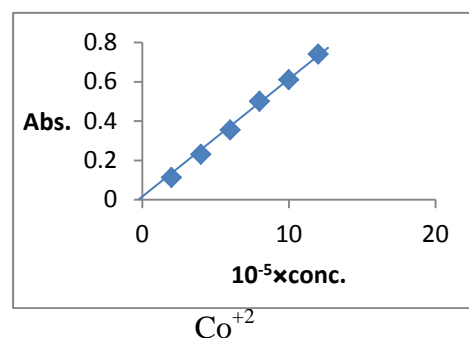
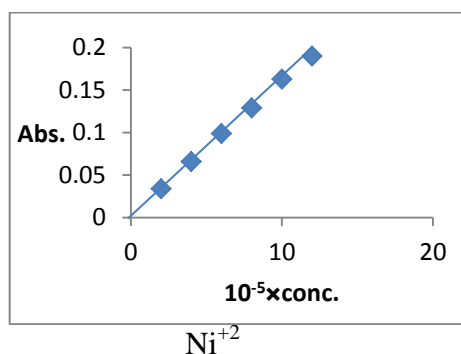
ينصب اهتمام العاملين في الكيمياء و خاصة في الكيمياء التحليلية على الزمن اللازم لبلوغ المعقد اقصى استقرارية من جهة وعلى بقاء المعقد مستقر لاقصى مرة زمنية من جهة اخرى⁽¹¹⁾ . لقد تمت دراسة الزمن الاقصى لكل معقد ومتابعة التغيرات الحاصلة على قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات لمدة زمنية تراوحت من لحظة المزج وصولا الى (60) دقيقة اذ يتضح جليا مدى استقرارية محاليل هذه المعقدات في الجدول التالي :

جدول (4) : تأثير الزمن على امتصاص محاليل الايونات الفلزية مع الليكاند [L] .

Time/min	5	10	20	30	40	50	60
Abs.[Co(L)Cl ₂]	0.675	0.674	0.675	0.676	0.678	0.679	0.679
Abs.[Ni(L)Cl ₂]	0.190	0.189	0.188	0.190	0.191	0.192	0.192
Abs.[Cu (L)Cl ₂]	0.760	0.759	0.760	0.761	0.760	0.762	0.762

(3-3) منحنيات المعايرة القياسية :

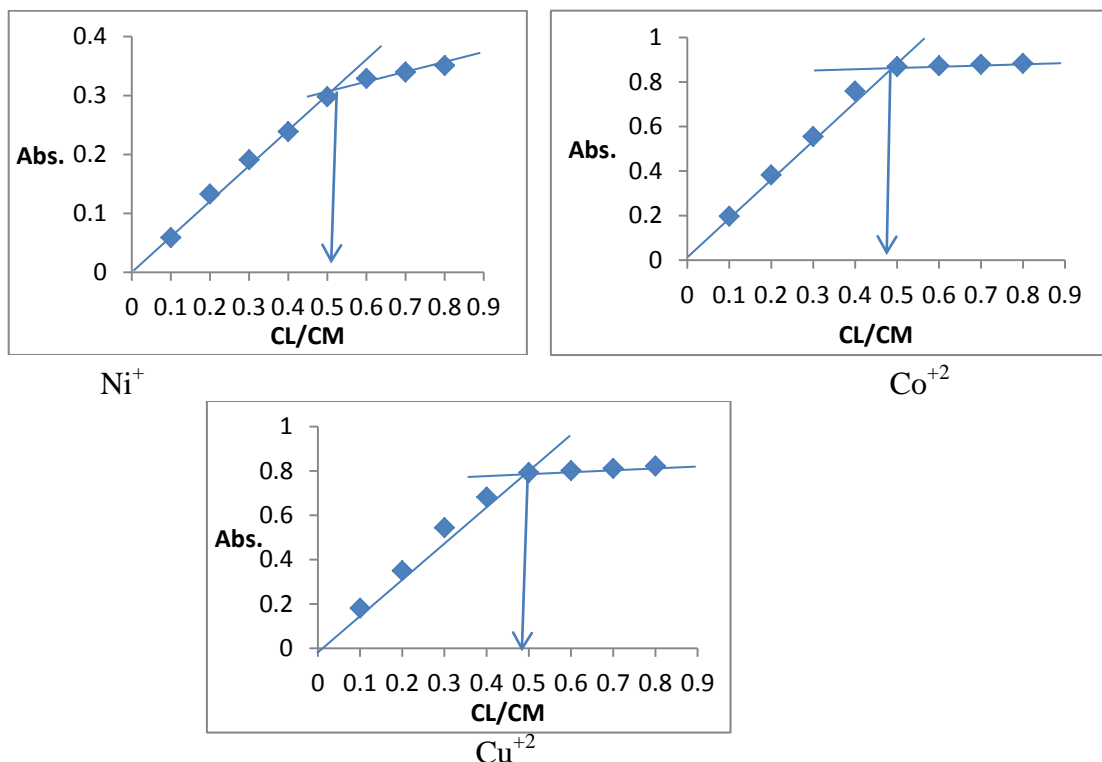
تم اعداد منحني المعايرة للايونات موضوع الدراسة مع الليكاند [L] بتحضير مجموعة من المحاليل ذات تراكيز مختلفة وقد تبين ان التراكيز المختارة تخضع لقانون لامبرت – بير وذلك لاعطائها امتصاصا طيفيا مقبولا عند التراكيز (10^{-5} - 10^{-4}) مولاري .



تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات :

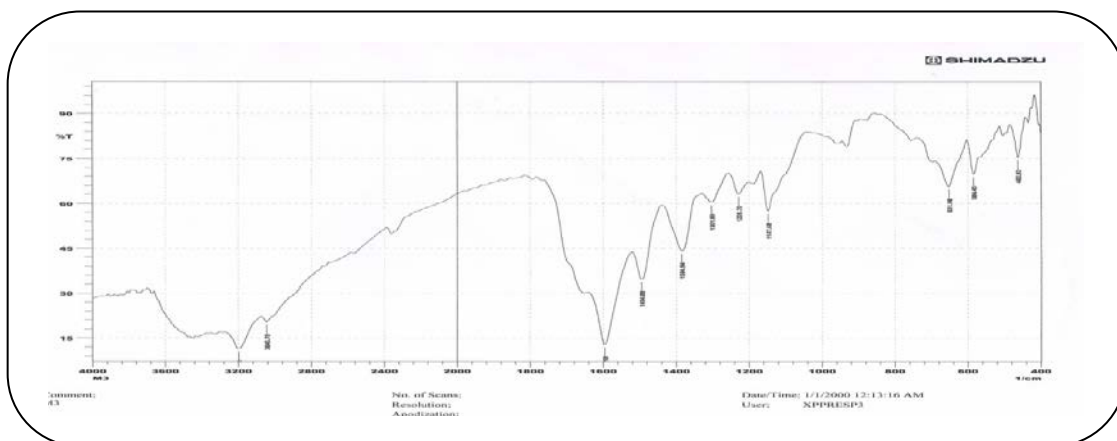
ان الطريقة الطيفية تعد من الطرق المهمة لايجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات وخاصة الملونة منها . و تستعمل اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية بشكل واسع في هذا المجال . وتعد طريقة النسب المولية من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز:الليكاند), وتتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين الامتصاص على المحور الصادي و نسبة تركيز (الفلز:الليكاند) على المحور السيني , ثم نرسم الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هي نسبة (الفلز:الليكاند) في المعقد⁽¹²⁾

وقد تبين ان نسبة الليكاند الى الفلز (M:L) هي (2:1) ولكافة المعقدات قيد الدراسة .

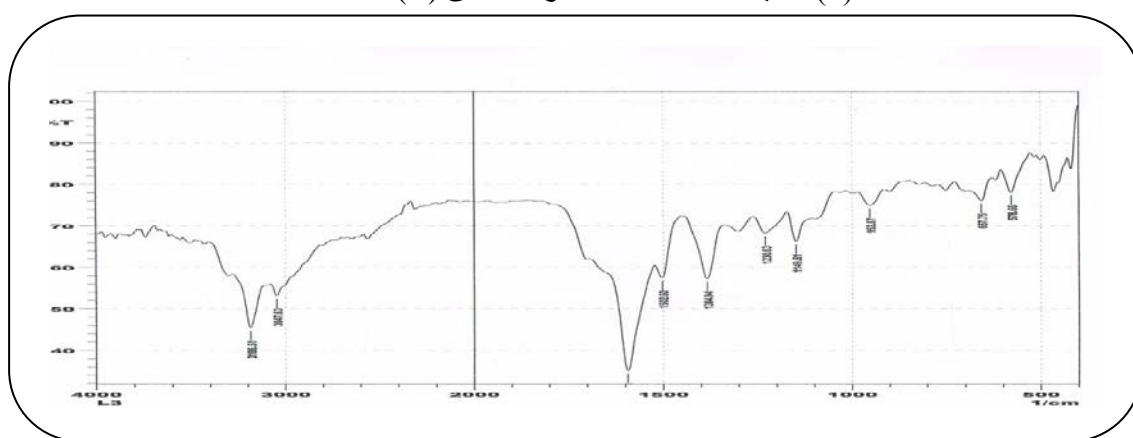


اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند [L] و معقداته :

طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند [L] مع المواد الاولية والمشتق (C) شخص الليكاند [L] عن طريق تتبع طيف الاشعة تحت الحمراء له ومقارنته مع اطياف (FT-IR) للمواد الاولية شكل (1) وشكل (2) واطياف المشتق شكل (3). اهم ما يميز طيف الاشعة تحت الحمراء للمادة الاولية المركبتو استيك اسد هو ظهور الحزمة العائدة لتردد الاصرة $\nu(S-H)$ عند 2569 cm^{-1} . كما وظهرت حزمة عريضة عند مدى من العدد الموجي $(3500-3300)\text{ cm}^{-1}$ سم تعود لتردد $\nu(O-H)$. اما بالنسبة لحزمة الكربونيل $(C=O)$ فقد ظهرت عند التردد $(1716)\text{ cm}^{-1}$ سم وظهرت حزمة لمط الاصرة $\nu(C-H)$ عند التردد $(2677)\text{ cm}^{-1}$ سم و قد ظهرت بتردد اقل من المعتاد بسبب الاصرة الهيدروجينية . وفيما يخص المادة الاولية الهيدرازين المائي فقد ظهرت حزمة عريضة تابعة لمط $\nu(O-H)$ عند التردد $(3340)\text{ cm}^{-1}$ سم وقد دمجت معها حزمة ال $\nu(NH_2)$. كما وظهرت حزمة عند $(1613)\text{ cm}^{-1}$ سم تعود لحني $\nu(N-N)$. وبالنسبة لطيف الاشعة تحت الحمراء للمشتق (C) فقد ظهر مط الاصرة $\nu(O-H)$ عند التردد $(3500)\text{ cm}^{-1}$ سم كما وظهرت حزمة ضعيفة تعود لمط الاصرة $\nu(S-H)$ عند العدد الموجي $(2395)\text{ cm}^{-1}$ سم . كما وظهرت حزمة مط الكربونيل بعدد موجي اقل من المعتاد عند $(1590)\text{ cm}^{-1}$ سم بسبب تكون الاصرة الامايدية . كما وظهرت حزمة عند $(3200)\text{ cm}^{-1}$ سم تعود لمط $\nu(N-H)$. وبمقارنة طيف المادتين وطيف ال (FT-IR) للمشتق مع طيف الليكاند [L] يتبين ظهور حزم جديدة واختفاء اخرى . حيث اختفت حزمة مط $\nu(S-H)$ عند العدد الموجي $(2395)\text{ cm}^{-1}$ سم للمادة الاولية المركبتو استيك اسد دليل فقدان البروتون وارتباط الجسر (بننا ارثرل نترا بروميد) عن طريق ذرة الكبريت و ظهرت حزمة مميزة الكربونيل $\nu(C=O)$ بتردد $(1593)\text{ cm}^{-1}$ سم وهي حزمة الكربونيل الامايدية . كما ظهرت حزمة حادة في $(3360)\text{ cm}^{-1}$ سم تعود الى مط $\nu(N-H)$ فيما اظهرت $\nu(C-H)$ الاليفاتية حزمة عند $(2812)\text{ cm}^{-1}$ سم .



الشكل (5) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمشتق (C)



الشكل (6) : طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند [L]

طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند [L]

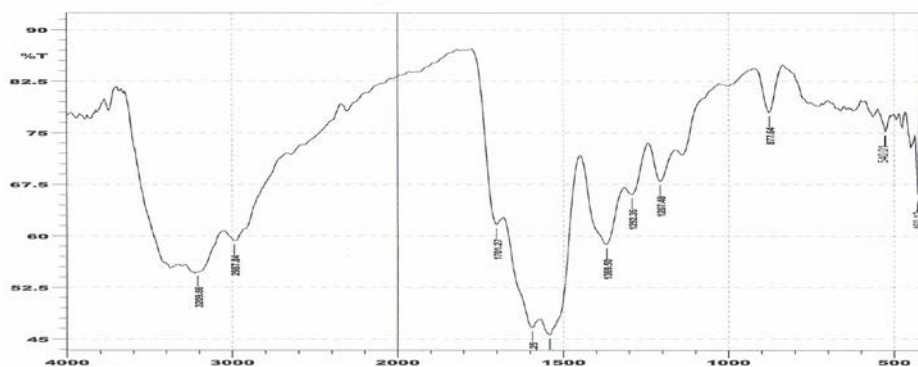
شخصت المعقدات المحضرة باتباع طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات ومقارنته مع طيف الليكاند [L] الحر , إذ ازيحت بعض الحزم واختفت بعضها مع ظهور حزم أخرى دلالة على تكون الليكاند حزمة من جهة ووصول التناسق بينه وبين الفلزات من جهة أخرى . أظهر الليكاند حزمة ضعيفة عند التردد (3260-3186)¹ سم⁻¹ لمط الأصرة $\nu(N-H)$. أما أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة فقد أظهرت انزياحا نحو تردد أقل في حزمة الامتصاص $\nu(N-H)$ بسبب تناسق ذرة النيتروجين الأمايدية مع الأيون الفلزي مكونة الأصرة (M-N) وبمقارنة الأصرة $\nu(C-S)$ ذات التردد (2600) سم⁻¹ لليكاند [L] مع ترددات نفس الأصرة للمعقدات نلاحظ انزياح نحو تردد أقل دلالة على تناسق ذرة الكبريت مع الأيون الفلزي مكونة الأصرة (M-S).

حيث ظهرت قمم جديدة عند المدى (532-576) سم⁻¹ و (460-425) سم⁻¹ والعائدة للأصرة (M-N) و (M-S) على التوالي⁽¹³⁾ . و لوحظ ان هذه الترددات تظهر في منطقة التردد الواطئ من أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المعقدة ولا نلاحظ مثل هذه الترددات في طيف الليكاند⁽¹⁴⁾ .

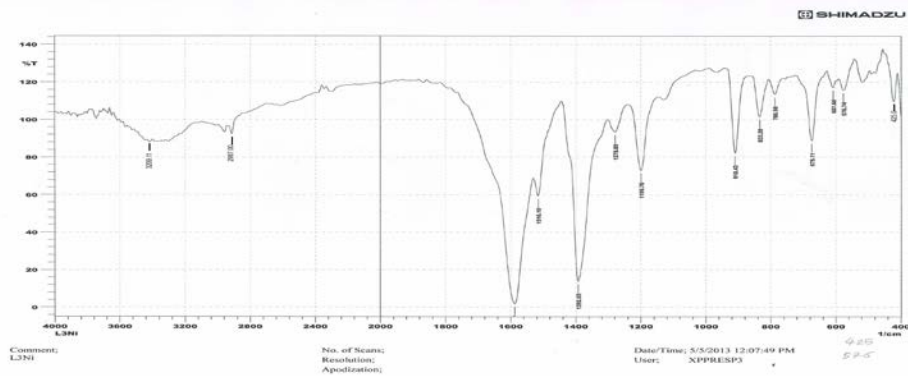
جدول (5) : بعض الترددات الأساسية للأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته

Comp.	$\nu(N-H)$	$\nu(CH_2)$ aliphatic	$\nu(C=O)$	$\nu(N-N)$	$\nu(C-S)$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-S)$
[L]	(3360) _M	(2812) _w	(1593) _s	(1230) _w	(952) _w
[Co (L)Cl ₂]	(3209) _w	(2987) _w	(1593) _s	(1292) _w	(877) _w	(540) _w	(460) _w
[Ni (L)Cl ₂]	(3209) _w	(2987) _w	(1593) _s	(1278) _w	(833) _M	(576) _w	(425) _w
[Cu(L)Cl ₂]	(3296) _w	(2935) _w	(1597) _w	(1280) _w	(880) _w	(532) _w	(459) _w

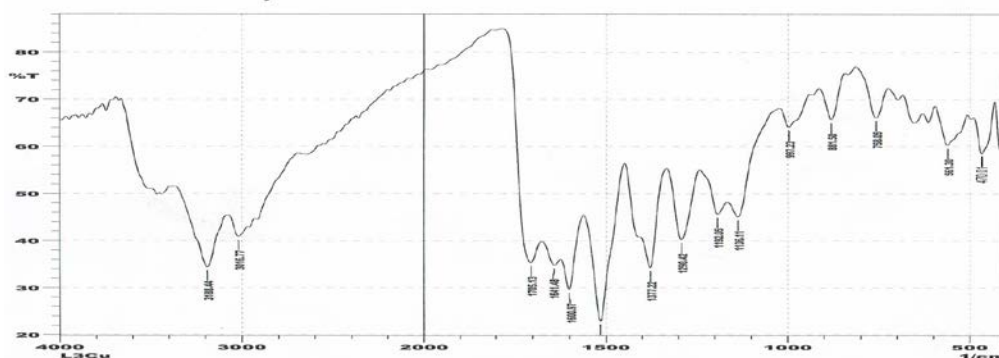
s=strong m=medium , w= weak



الشكل (7): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co(L)Cl_2]$



الشكل (8) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni(L)Cl_2]$



الشكل (9) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu(L)Cl_2]$

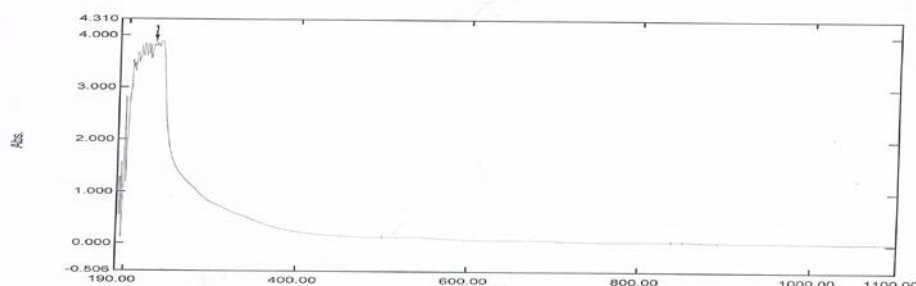
اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند و معقداته

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر [L] قمة عريضة بين ($\lambda = 247 - 279$) نانومتر , (40485.82) سم⁻¹ و (35842.29) سم⁻¹ , ($E_{max} = 3800$) مولاري⁻¹ . سم⁻¹ و ($E_{max} = 1250$) مولاري⁻¹ . سم⁻¹ , تعود الى انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ على التوالي .

Spectrum Peak Pick Report

2013/06/06 10:35:04

Data Set: File_130606_103352 - RawData



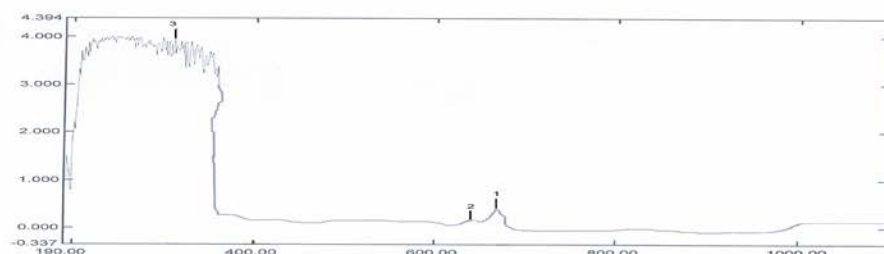
الشكل (10) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند [L]

اظهر طيف المعقد [Co(L)Cl₂] قمة عريضة بين ($\lambda = 219 - 315$) نانومتر تعود الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة . كما اظهر طيف المنطقة المرئية قمتان احدهما عند ($\lambda = 656$) نانومتر , (15243.90) سم⁻¹ , ($E_{max} = 495$) مولاري⁻¹ . سم⁻¹ والاخرى عند (641) نانومتر , (15600.62) سم⁻¹ , ($E_{max} = 400$) مولاري⁻¹ . سم⁻¹ تعودان الى انتقالات (d-d) من نوع $^4T_1 \rightarrow ^4T_2$ و $^4T_1 \rightarrow ^4T_1$ على التوالي . بينما اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد [Ni(L)Cl₂] قمة عريضة بين ($\lambda = 234 - 310$) نانومتر تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة . اما المنطقة المرئية فقد بينت ثلاث قمم عند ($\lambda = 491$) نانومتر (20366.59) سم⁻¹ والثالثة ظهرت عند ($\lambda = 414$) نانومتر , (24154.58) سم⁻¹ , ($E_{max} = 271$) سم⁻¹ تعود الى انتقالات (d-d) من نوع $(^2A_2 \rightarrow ^2T_1)$, $(^2A_2 \rightarrow ^2T_1)$, $(^2A_2 \rightarrow ^2T_2)$ على التوالي. و اظهر طيف المعقد [Cu(L)Cl₂] قمة عريضة بين ($\lambda = 234 - 310$) نانومتر تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة . وبينت المنطقة المرئية قمة عند ($\lambda = 583$) نانومتر , (17153) سم⁻¹ , ($E_{max} = 636$) مولاري⁻¹ . سم⁻¹ تعود لانتقالات (d-d) من نوع $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$..

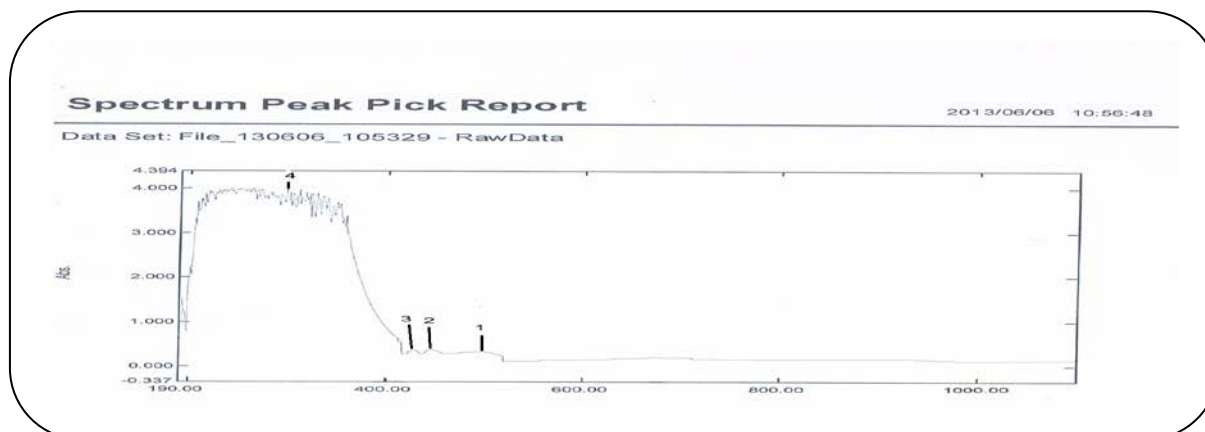
Spectrum Peak Pick Report

2013/06/06 1

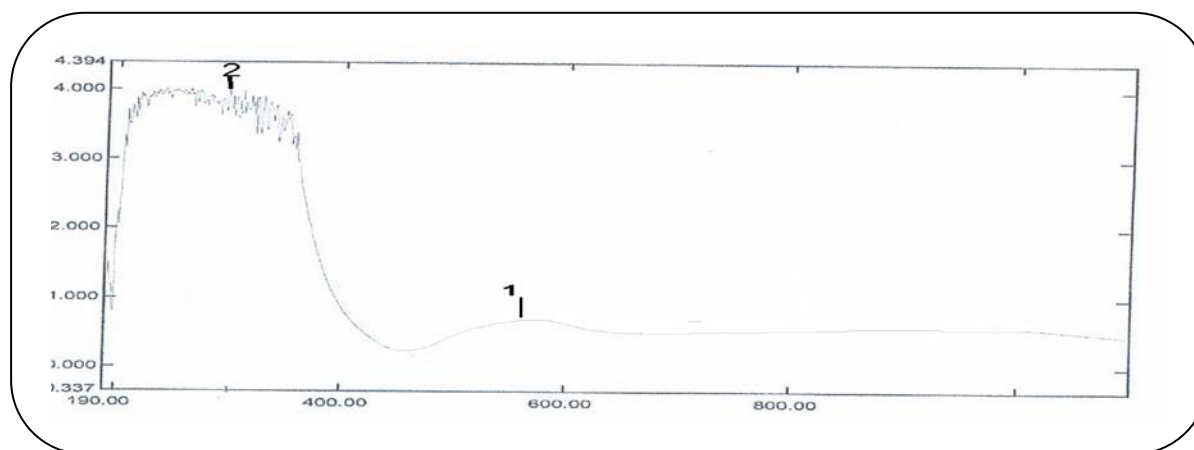
Data Set: File_130606_105329 - RawData



الشكل (10) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد [Co(L)Cl₂]



الشكل (11) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد [Ni (L)Cl₂]



الشكل(12):طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد [Cu(L)Cl₂]

الحساسية المغناطيسية

استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية اذ ان اغلب هذه الفلزات تمتلك الكروانات منفردة وتظهر صفات بارا مغناطيسية وفضلا عن ذلك فكلما كان عدد الالكترونات المنفردة اكبر كان العزم المغناطيسي للايون اكبر⁽¹⁵⁾

Complexes	$\mu_{eff}(\text{B.M})$	λ_{max}	Assignment	Absorption Band(cm^{-1})	Proposed structure
[Co(L)Cl ₂]	3.68	656	$^4T_1 \rightarrow ^4T_2$	15243.90	distorted oh
		641	$^4T_1 \rightarrow ^4T_1^P$	15600.62	
[Ni (L)Cl ₂]	2.82	491	$^2A_2 \rightarrow ^2T_2$	20366.59	distorted oh
		447	$^2A_2 \rightarrow ^2T_1$	22371.36	
		414	$^2A_2 \rightarrow ^2T_1^P$	24154.58	
[Cu (L)Cl ₂]	1.69	589	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	11248.59	distorted oh

جدول (8) : يبين قيم الحساسية المغناطيسية والاطياف الالكترونية للمعقدات

اطياف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند ومعقداته

طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H NMR}$) لليكاند [L]

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H NMR}$) لليكاند الحر (L) في مذيب DMSO-d_6 شكل (13) ازاحة كيميائية عند ($\delta=7.05\text{ppm}$, 4H) تعود الى البروتونات المجاورة لذرات النيتروجين في مجاميع الامايد , اما الازاحة الكيميائية عند ($\delta=3.623\text{ppm}$, 8H) فتعود الى بروتونات مجاميع المثلين المجاورة لمجاميع الكربونيل الامايدية , بينما ظهرت اشارة اخرى عند ($\delta=2.55\text{ppm}$, 8H) تعود الى بروتونات مجاميع المثلين الجسرية (18).

طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون – 13- لليكاند [L]

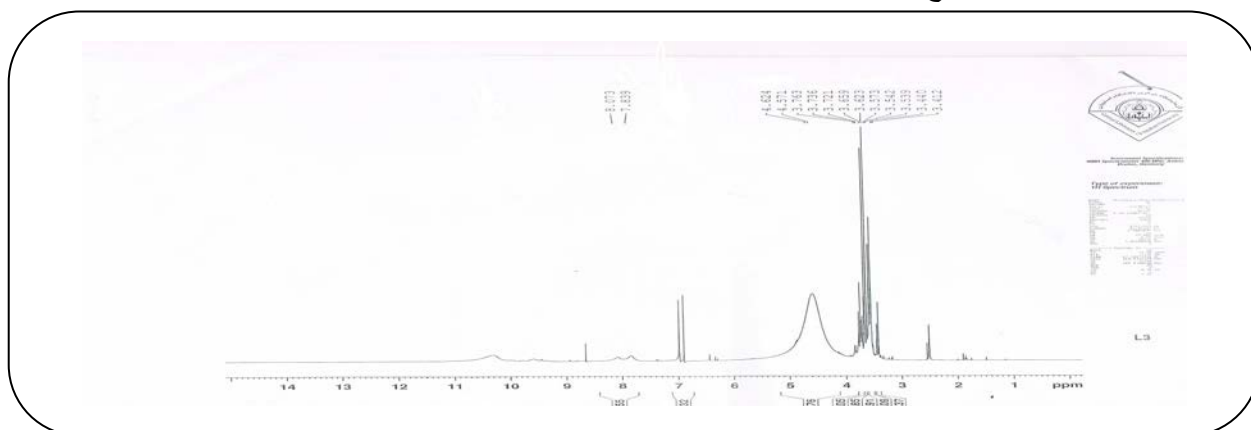
يعود لطيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون – 13 – اظهر اشارة عند ($\delta=170.3\text{PPm}$) تعود لذرات الكربون التابعة لمجاميع الكربونيل , اما الازاحة الكيميائية عند المدى ($\delta=38.8, 38.1\text{ppm}$) فتعود لذرات كربون مجاميع المثل الواقعة بين كربونيل المجاميع الامايدية من جهة و ذرات الكبريت من جهة اخرى . وظهرت ازاحة كيميائية اخرى عند المدى ($\delta=34.7, 33.7, 31.9\text{ppm}$) تعود لذرات الكربون المثلية المجاورة لذرات الكبريت (19).

طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتونات ($^1\text{H NMR}$) للمعقد $[\text{Co(L)Cl}_2]$

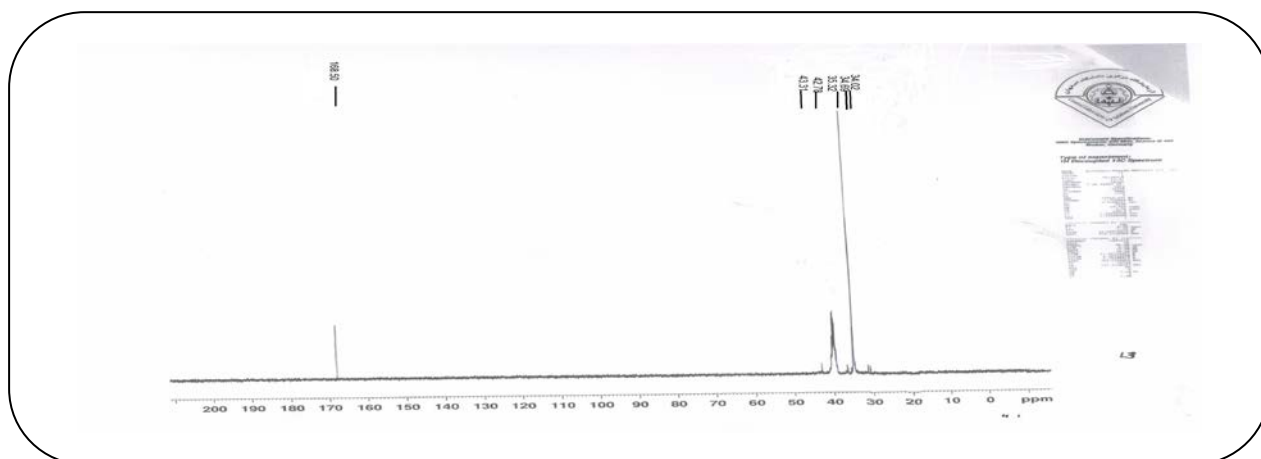
اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمعقد اشارة عند ($\delta=2.611\text{ppm}$, 8H) تعود لبروتونات مجاميع المثلين المجاورة لذرات الكبريت . كما ظهرت اشارة عند المدى ($\delta=3.167, 3.750\text{PPm}$, 8H) تعود لبروتونات مجاميع المثلين الواقعة بين ذرات الكبريت من جهة ومجاميع الكربونيل الامايدية من جهة اخرى و اختفاء الازاحة الكيميائية عند ($\delta=7.05\text{ppm}$, 4H) مما يدل على حدوث التناسق بين الفلز وذرة النيتروجين الامايدية (18).

طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون – 13- للمعقد $[\text{Co(L) Cl}_2]$

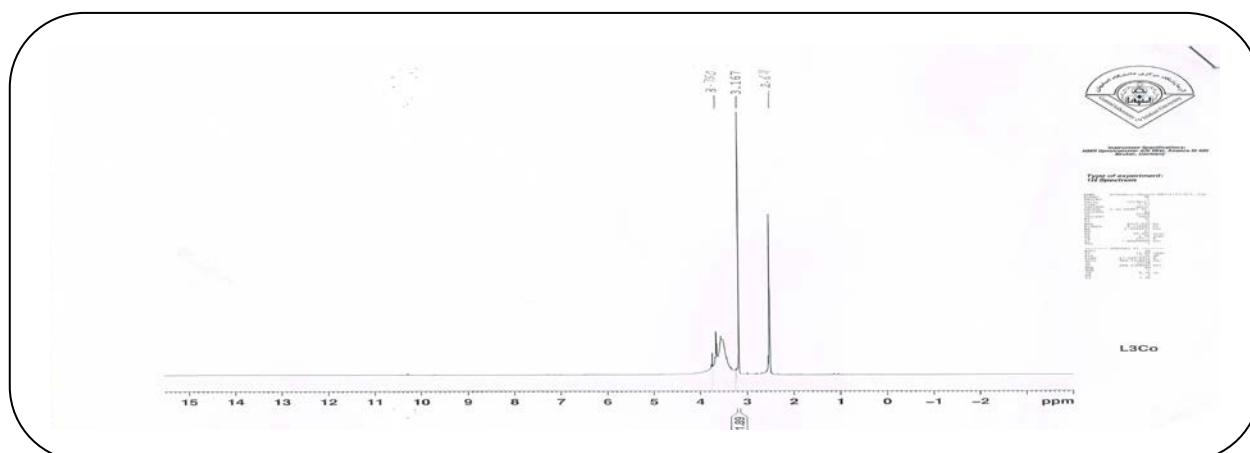
ظهرت في هذا الطيف اشارة عند المدى ($\delta=38.0 - 42.0\text{ppm}$) تعود الى بروتونات مجاميع المثلين المرتبطة بذرات الكبريت . كما ظهرت ازاحة كيميائية عند المدى ($\delta=52.25, 48.57\text{ppm}$) تعود لذرات الكربون التابعة لمجاميع المثلين الواقعة بين ذرات الكبريت من جهة ومجاميع الكربونيل الامايدية من جهة اخرى . وظهرت اشارة عند ($\delta=170.44\text{ppm}$) تعود لذرات الكربون التابعة لمجاميع الكربونيل (19).



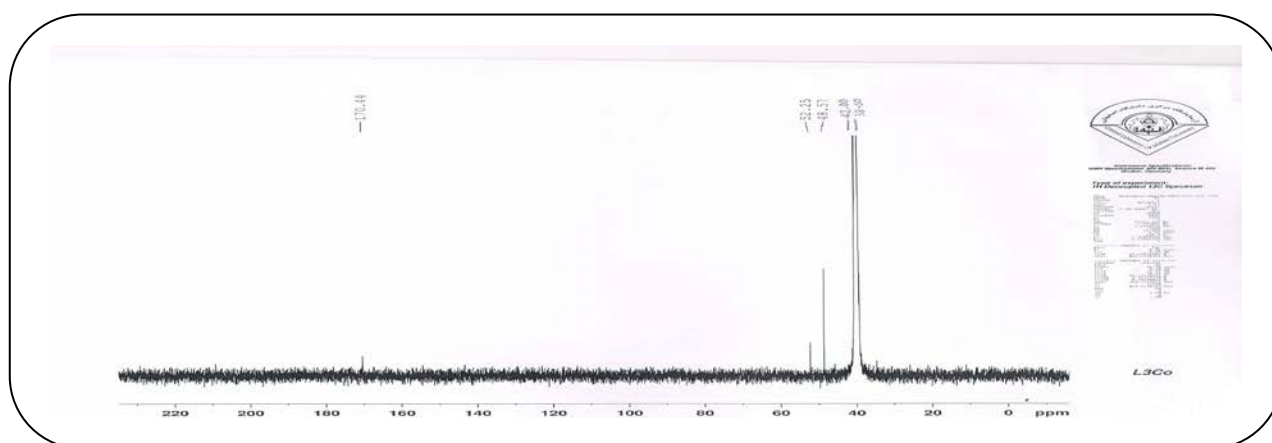
طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند [L]



طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون - 13 - لليكاند [L]



طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون- للمعقد [Co(L)Cl₂]



طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون - 13 - للمعقد [Co(L)Cl₂]

في بحثنا هذا قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكليئية الصلبة للأيونات المعنية بالدراسة مع الليكاندات المحضرة عند تركيز ($1 \times 10^{-3} M$) في مذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت (DMSO) وفي درجة حرارة المختبر وقد تبين من نتائج التوصيلية الكهربائية ان المعقدات المحضرة جميعا تكون غير الكتروليتية (non-Electrolytic) وكما هو موضح في الجدول (7)

الجدول (7) : قيم التوصيلية المولارية لليكاند ومعقداته

Complex	$\Lambda_m(S.mol^{-1}.cm^2)$ In(DMSO)
L	26.0
[Co(L)Cl ₂]	4.8
[Ni(L)Cl ₂]	4.8
[Cu(L)Cl ₂]	15.6

حساب الدوال الترموديناميكية (ΔG , ΔH , ΔS)

تم حساب الدوال الترموديناميكية للمعقدات المحضرة في مدى من الدرجات الحرارية المختلفة تراوحت بين (278-298) مطلقة وكما موضح في الجدول (6) ويبين الشكل ارتفاعا تدريجيا في قيم ثوابت الاستقرار عند ارتفاع درجات الحرارة . ومن هذا الارتفاع تمكنا من استخراج المتغيرات الترموديناميكية وهي كل من التغير في طاقة جيبس الحرة ΔG والتغير بحرارة الانتالبي ΔH والتغير في الانتروبي ΔS .

حسبت قيمة ΔH اي حرارة التفاعل من معادلة فانت هوف التكاملية⁽¹⁶⁾ وفي كافة الدرجات الحرارية والمتمثلة بـ:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{Constant}$$

حيث :

K = ثابت الاستقرارية .

R = ثابت الغاز = 8.314 جول . مطلق⁻¹ . مول⁻¹ .

T = درجة الحرارة المطلقة .

و طبقا لهذه المعادلة نحصل على خط مستقيم بميل سالب $(-\Delta H/R)$ عند رسم العلاقة بين $\ln K$ ضد مقلوب درجة الحرارة

$(1/T)$.

كما تم قياس طاقة جيبس الحرة باستخدام المعادلة التالية⁽¹⁷⁾ :

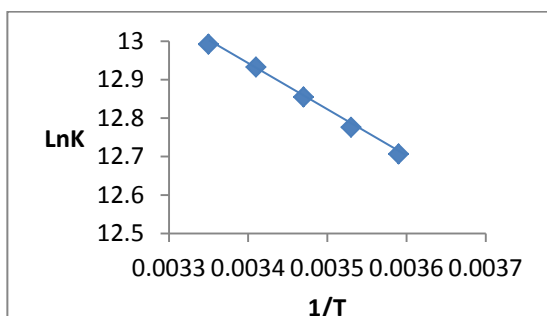
$$\Delta G = -RT \ln K$$

وعليه يمكن حساب التغير في الانتروبي ΔS من العلاقة بين $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ والمتمثلة بـ :

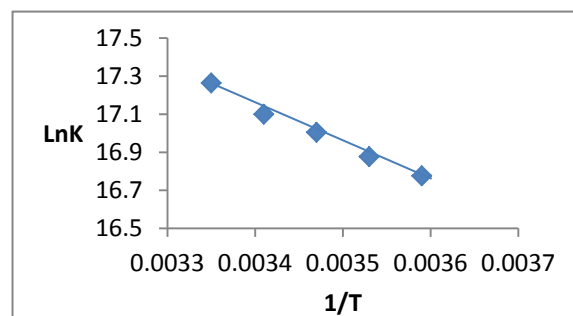
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta S = (\Delta G - \Delta H)/T$$

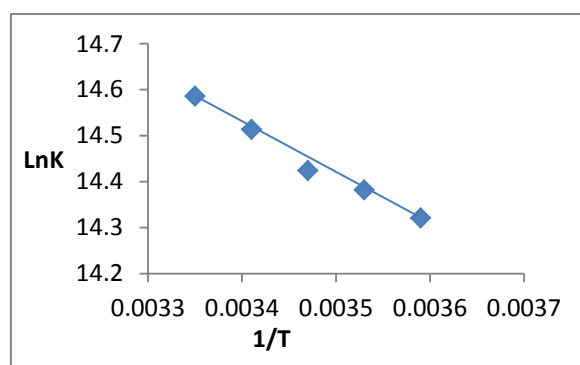
ان القيمة الموجبة (ΔH) دلالة على ان التفاعل ماص للحرارة . كما وان عملية التناقص تلقائية من خلال قيم ΔG السالبة الكبيرة . اما ΔS والتي هي مقياس للعشوائية فتكون قيمها موجبة وهذا يؤدي الى دفع التفاعل باتجاه تكوين المعقد . اي باتجاه النواتج .



Ni²⁺



Co²⁺



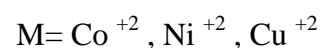
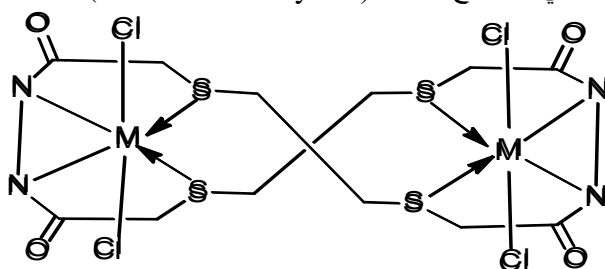
Cu²⁺

Complex	Tem. K°	Ln K	ΔG J.mol ⁻¹	ΔH J.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
[Co(L)Cl ₂]	278	16.7766	-38775.621	20785.0	64.714
	283	16.7770	-39473.965		66.038
	288	17.0050	-40717.316		69.209
	293	17.0570	-41550.886		70.873
	298	17.2640	-42772.803		73.784
[Ni(L)Cl ₂]	278	12.7068	-29369.125	10392.5	68.261
	283	12.7760	-30060.164		69.497
	288	12.8070	-30665.490		70.392
	293	12.9329	-31504.570		72.054
	298	12.9925	-32189.854		73.145
[Cu (L)Cl ₂]	278	14.3211	-31100.243	10392.5	81.680
	283	14.3820	-33838.861		82.849
	288	14.4241	-34537.526		83.836
	293	14.5138	-35355.645		85.198
	298	14.5862	-36138.360		86.395

جدول (6) : قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاند [L]

الشكل المقترح للمعقدات

بينت القياسات المختلفة المأخوذة ان للمعقدات شكل الثماني السطوح المشوه (distorted octa hydral)



References

- 1- D.F.Shriver , P.w. Atkins, T.L. Oveton , J.P. Rourke , M.T.weller, T.F.Salmon, J.H. weber and F.A. Armstrong " **Inorganic chemistry** " 6th Ed.New York ,1,219 (2009).
- 2- S.K.Kumer, P.S. Rao ,L.Krishnaiah, B.Jayaraj and P.Chiranjecvi ,**J.Anal. Sci.**,20,951(2004)
- 3- A.A.Mohammad ,A.M.Aminul ,J.B J.B. A.M.Aminul ,J.B.Ray & A.Karen;"the preparation, characterization and preparation, characterization and Biological activity of palladium (II)and platinum(II) complexes of tridentate NNS ligand driven from S-methyl and S-benzylthiocarbamate and the X-ray crystal structure of the[Pd (mpasme)Cl] complexe" ; **Trans. Met. Chem.** ; 31,79-87 (2006).
- 4- C.G.oliva , P. Goya , I. Alkorta ,J.Elguero ,R.Cuberes & A.Dordal ; "N-substituted-1,2,3-triazole ;synthesis ,characterization and evaluation as cannabinoid Ligands."**ARKIVOC**" ; 127-147 (2010)
- 5- B.M.J.M.Suijkerbuijk, B.N.H.Aerts, H.P.Dijkstra,M.Luts, A.L.Spek,G.Van Koten &R.J.M.klein –Gebink ; "click" 1,2,3-triazoles as tunable Figands for Late transition Metal Complexes .**Dalton Transactions** ;13 ,(1273-1276)(2007) [http:// dx.doi.org/10.1039/b701978p](http://dx.doi.org/10.1039/b701978p)
- 6- S.kumar , D.N.Dhar & P.N.Saxena ; "Applications of metal Complexes of Schiff bases-Areview " ; **J. of Sci. & Ind.Res.** ; 68,181-187 (2009).
- 7- P.R.Reddy & M.A.Reddy , " **Indian J. chem.**" 41,2083 (2002).
- 8- A.H.Dawood , E.T.Kareem ,A.M.Madloul ; "Binuclear Divalent Complexes of Cobalt , Nickel & Copper with N2S Ligand Derived from 1,3,4-Thiadiazde – 2,5-dithiolate Di Potassium synthesized via click chemistry" ; **Inter.l J. of chem.** ; 4,6 (2012).
- 9-R.Dua,S.shrivastava,S.K.Sonwane&S.K.srivastava;" pharma cologicalsignificance of Synthetic Hetrocycles scaffold" ; **Adva. in Bio. Res.** ; 5 ,3, 120-144 (2011).
- 10- S.K . Abass ;" New Schiff ligands type N2O2 ,N4 and their complexes with some mateltion a ermin Spectral det Ability in ,synthesis ,characterization and study of the Ions ;**M.Sc. thesis** ; karbala university ; (2011) . " there ions of
- 11- S.K. Jawad , A.M. Ali & I.R.Alin ; **Sic. J. Babylon U niversity** ;Accept (2006)
- 12- J.M.Bosgue-Sendra , E.A.Garcia ;"Data analysis in the determination of stiochio -metries stability constants of complexes " ; **Anal. Sci.** ; 19,10, 1431-9 (2003).
- 13- N.M.El-Metwally,R.M.El-Shazly,I.M.Gabar & A.A.El-Asmy ;"physical and spectro -scopic studies on novel vanadyl complexes of some substituted thiosemicarba -zide "; **spectro. Chem. Acta. Part A**; 61,1113- 1119 (2005).
- 14- K. Nakamoto ; " **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Com- pounds** " , 5th Ed., Part B, John Wiley & Sons, New York , 87,154,173,187(1997).
- 15- (2010) -لينا صدقي عبد القادر , **الكيمياء الفراغية** , ط1 , دارالصفاء للنشر والتوزيع, عمان, ص122
- 16- P.W.Atkins ; " **physical chemistry** " ; 5th Ed. Oxford University press, UK,225(2006).
- 17- ليلي محمد نجيب , " **الكيمياء الفيزيائية** " , دار الكتب للطباعة والنشر, جامعة الموصل, (1989)
- 18- R.M.Silverstein , F.X.Webster ; " **Spectrometric identification of organic compo** 1998).(York **Unds** " ; 6th Ed. John wiley and Sons ; New
- 19- C.Clark, R.Andrew , J.R.Dilworth & P.S.Donnelly ; " pyridylthiosemicarbazide com -plexes of rhenium with potential radiopharmaceuticalapplications " ; **Dalton Tra -ns.** ; 2404 – 2404 (2004).