

Synthesis and preparation of new amide macrocyclic ligand type N_2S_2 and metal complexes with di valence cobalte nickel and cupper and studying physical properties of complexes

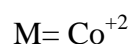
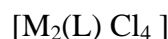
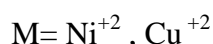
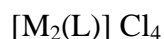
تحضير وتشخيص ليكاند حلقة كبيرة امايدي جديد من نوع N_2S_2 ومعداته الفلزية مع الكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية التكافؤ مع دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للمعدات المحضرة

م.م شذى عبد الامير جواد أ.م.د عاشور حمود أ.د صالح مهدي حداوي
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

بحث مستل

الخلاصة

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



حيث

حضر الليكاند بخطوتين تضمنت الخطوة الاولى مفاعلة مكافئين من حامض الخليك الكبريتي مع مكافئ واحد من 1,4-فينيلين ثنائي امين . وبعد اتمام تحضير هذا المشتق تم تحضير الليكاند النهائي من خلال مفاعلة مكافئين من المشتق مع مكافئ واحد فقط من المركب (بنتا ارثريتول تترابرومايد) وبعد ذلك تم تحضير المعدات من خلال مفاعلة الليكاند الناتج مع مكافئين من الايونات الفلزية ($Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}$). شخص الليكاند والمعدات المحضرة بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية – المرئية وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة لليكاند والتحليل الكمي الدقيق للعناصر. اضافة الى قياسات التوصيلية المولارية و قياسات درجات الانصهار والحساسية المغناطيسية. بينت الدراسات ان الاشكال الفراغية المقترحة للمعدات المحضرة هي ثمانية السطوح المشوهة (distorted octahedral) للكوبلت والمربع المستوي للنيكل (Squar planer) ورباعي السطوح للنحاس (tetrahedral). كما تم ايجاد نسبة الايون الى الليكاند (M:L) بطريقة النسب المولية فكانت (2:1) لكل المعدات المحضرة وحسبت ثوابت الاستقرارية (K_{sta}) والدوال الترموديناميكية ($\Delta G, \Delta S, \Delta H$) اذ بينت ان المعدات ذات استقرارية عالية والتفاعلات ماصة 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 1,4-phenylene di amine , the second included the reaction of first step precursor with penta erythritol tetra bromide,to obtainted 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 spectoscopies , mass spectra as well as the molar conductivity and magnetic

successptibility, stability constant and mole ratio was carried out of prepared complexes these measurements shows the suggested geometry around the cobalt ion is distorted octahedral and squar planer around nickel ion and tetrahedral around cupper ion .

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

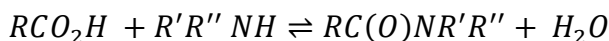
reaction was undo thermic and spontaneous .formation

Amids

الاميدات

تعرف الاميدات بأنها مركبات عضوية تحتوي على مجموعة وظيفية تدعى الاميد (—C(=O)—NH_2) وهي عبارة عن مجموعة كربونيل (C=O) مرتبطة بمجموعة امين (—NH_2). والاميدات تكون على نوعين اليفاتية واروماتية ولها اصناف عديدة (اولية , ثنوية , ثالثية) و تعد اقل المركبات الوظيفية فاعلية لأن المجموعة المغادرة فيها هي الاميد (R_2N^-) ولأنه قاعدة قوية لحامض ضعيف جدا هو الامين (R_2NH) لذلك فإنه يكون من الصعب مغادرته لذلك نجد ان الاستبدال لا يتم الا في اوساط حامضية او قاعدية وعند درجات حرارية عالية . وتعد الاميدات الاروماتية اقل فاعلية من الأليفاتية بسبب اقتراب زوج الالكترونات الحرة على ذرة النيتروجين مع الكترونات (π) في مجموعة الكربونيل و بالتالي يؤدي الى الروزونانس اي عدم تمركز الالكترونات و تعليل ذلك من الهجوم النيوكلفيلي على ذرة كربون مجموعة الكربونيل ومن ثم تقل الفاعلية للاميدات الحلقية و التي تدعى اللاكتمات . بالاضافة الى ذلك فإن معظم الاميدات تكون صلبة ما عدا ابسط انواعها وهو الفورماميد الذي يكون سائل ويعتبر مذيب جيد كما ان لهذه المركبات درجات انصهار عالية وغير موصلة للكهرباء .

وتحضر الاميدات بطرق كثيرة ومتعددة ومنها تفاعل الكحول مع الامينات⁽¹⁾ وتفاعل الاسترات مع الامينات و لكنها تتم ببطئ⁽²⁾ . وغيرها ولكن الطريقة المستخدمة في هذا البحث تتم من تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الامين مع لفظ جزيئة ماء كما في المعادلة العامة التالية :



الجزء العملي :

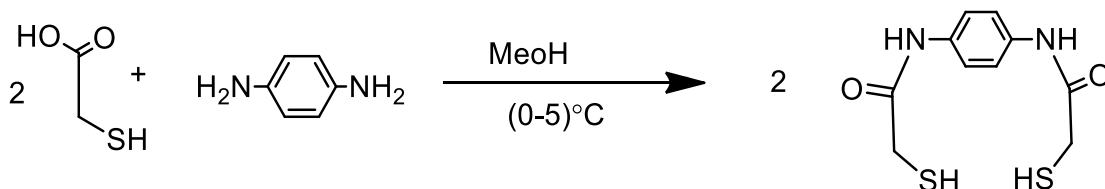
جهزت معظم المواد المستخدمة من شركتي Merck و BDH و بدون اي عمليات تنقية اضافية , قيست درجات الانصهار باستخدام Digt . Electrothermal M.P App , وسجلت اطيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية باستخدام جهاز (UV-Visible Spectro photometer – 1800 , Shimadzu , (Japan) , وسجلت اطيف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز [FTIR-8400 S Shimadzu (Japan)] , وسجلت اطيف NMR باستخدام جهاز [Broker – 400 Germany] وسجلت اطيف الكتلة باستخدام الجهاز [Shimadzu UFms Gcms – TQ 8030] 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) :

حضر الليكاند [L] بخطوتين رئيسيتين :

الخطوة الاولى / تحضير المشتق

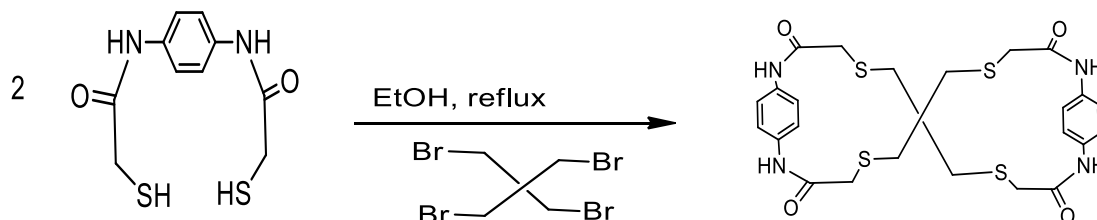
أذيب ($3.5 \text{ g}, 3.7 \times 10^{-2} \text{ molL}$) من مادة حامض الخليك الكبريتي (mercapto acetic acid) في (15mL) من الميثانول ثم اضيف اليه مع التحريك المستمر ($2 \text{ g}, 1.85 \times 10^{-2} \text{ molL}$) من مادة 1,4-فينيلين ثنائي امين (1,4-ethylene di amine) مع التحريك بالمحرك المغناطيسي لمدة 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 بنفسجي بعد غسله مرتان بالايثانول البارد والايثر كان ذو وزن (1.79 g) ونسبة منتج (58.8%) ودرجة انصهار $232-237^\circ\text{C}$.



الشكل (1) : تحضير المشتق

الخطوة الثانية / تحضير الليكاند [L]

اذيب (0.66 g, 2.5×10^{-3} molL) من المشتق بكمية قليلة من الايثانول. ومع التحريك المستمر اضيف الى المحلول (0.29 g, 0.5×10^{-2} molL) من KOH المذاب في الكحول الايثيلي. وبعدها اضيف الى المزيج وبشكل بطيء (0.5×10^{-3} molL) من المادة الجسرية (penta erythryle tetra - bromide) و ترك المحلول للتحريك والتصعيد لمدة ساعتين وبدرجة حرارة $70-80^\circ\text{C}$ وبعد الترشيح والغسل مرتان بالايثانول البارد والايثر يكون الراسب ذلون بني غامق وبوزن (0.467 g) وبنسبة منتوج (63.1%) ودرجة انصهار $265-268^\circ\text{C}$.



الشكل (2) : تحضير الليكاند [L]

تحضير المعقدات :

تحضير المعقد $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$

حضر هذا المعقد بطريقة القالب (Template reaction) باستخدام المشتق مع المادة الجسرية erythryle tetra (penta bromide) وبوجود كلوريد الكوبلت المائي ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) وكما يلي : اذيب (0.66 g, 2.6×10^{-3} molL) من المشتق المحضر في (15ml) من الايثانول ثم اضيف الى المحلول مع التحريك المستمر (0.29 g, 0.5×10^{-3} molL) من KOH المذاب في الكحول الايثانولي ثم اضيف الى المزيج و ببطيء (0.25 g, 6.4×10^{-4} molL) من المادة الجسرية (erythryle tetra bromide), ترك المزيج للتحريك لمدة عشر دقائق ثم اضيف اليه بالتدريج مع التحريك المستمر (0.31 g, 1.3×10^{-3} molL) من كلوريد الكوبلت المائي ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) المذاب في (10ml) من الايثانول. ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعتين حيث لوحظ تغير اللون وبعد الترشيح والغسل مرتان بالايثانول والايثر اعطى راسبا (جوزي غامق) وبوزن (0.590 g) وبنسبة منتوج (53.6%) ودرجة انصهار 231°C .

تحضير المعقد $[\text{Ni}_2(\text{L})]\text{Cl}_4$

حضر هذا المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة. ما عدا استخدام (0.31 g) من كلوريد النيكل المائي ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) حيث تكون راسب ذو لون (جوزي طيني) وبوزن (0.623 g) وبنسبة منتوج (71.5%) ودرجة انصهار 245°C .

تحضير المعقد $[\text{Cu}_2(\text{L})]\text{Cl}_4$

حضر هذا المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة. ما عدا استخدام (0.22 g) من كلوريد النحاس الثنائي المائي ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) حيث تكون راسب ذو لون (اخضر فاتح) وبوزن (0.698 g) وبنسبة منتوج (77.8%) ودرجة انصهار 247°C .

والجدول (1) يبين معلومات عن الليكاند المحضر ومعقداته

Comp.	M.wt	Formula	Color	Melting point $^\circ\text{C}$	Yield%
[L]	576.77	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$	بنفسجي	265-268	63.1
$[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$	836.47	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{Co})_2\text{Cl}_4$	جوزي غامق	231 dec.	53.6
$[\text{Cu}_2(\text{L})]\text{Cl}_4$	845.83	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{Cu})_2\text{Cl}_4$	اخضر فاتح	247 dec.	77.8
$[\text{Ni}_2(\text{L})]\text{Cl}_4$	835.97	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{Ni})_2\text{Cl}_4$	جوزي طيني	245 dec.	71.5

النتائج والمناقشة :

اتصفت المعقدات الكيليتية المحضرة مع الليكاند بألوان مغايرة للون الليكاند كما واتصفت بأستقراريتها 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 ₂ (L)Cl ₄]	+	+	÷	÷	-	-	-	÷	÷
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	+	+	+	÷	-	-	-	-	-
[Ni ₂ (L)Cl ₄]	+	+	-	+	+	-	-	÷	÷

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]	52.06	52.11	4.89	4.92	9.71	9.68	22.24	22.19
[Co ₂ (L)Cl ₄]	34.90	34.81	3.37	3.30	6.70	6.74	15.33	15.38
[Ni ₂ (L)Cl ₄]	35.92	35.98	3.38	3.30	6.70	6.72	15.34	15.36
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	35.51	35.56	3.34	3.35	6.63	6.60	15.17	15.13

دراسة طيفية لتقدير الايونات الفلزية (Co⁺², Ni⁺², Cu⁺²) بواسطة اليكاند [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) وذلك 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

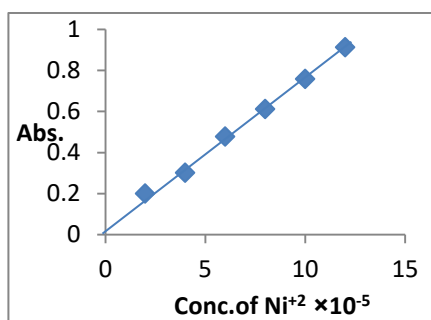
ينصب اهتمام العاملين في الكيمياء و خاصة في الكيمياء التحليلية على الزمن اللازم لبلوغ المعقد اقصى استقرارية من جهة وعلى بقاء المعقد مستقر لاقصى مدة زمنية من جهة اخرى⁽³⁾ . لقد تمت دراسة الزمن الاقصى لكل معقد ومتابعة التغيرات الحاصلة على قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات لمدة زمنية تراوحت من لحظة المزج وصولا 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].

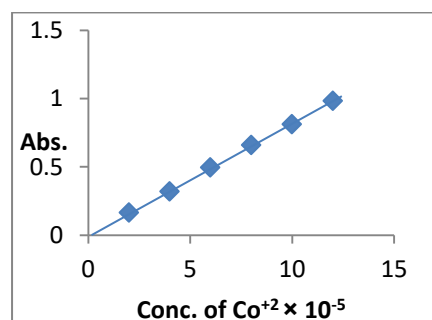
Time/min	5	10	20	30	40	50	60
Abs.[Co ₂ (L)Cl ₄]	0.891	0.890	0.889	0.891	0.892	0.893	0.894
Abs.[Ni ₂ (L) Cl ₄]	0.935	0.934	0.935	0.936	0.937	0.938	0.938
Abs.[Cu ₂ (L) Cl ₄]	0.885	0.884	0.883	0.882	0.885	0.886	0.886

(3-3) منحنيات المعايرة القياسية :

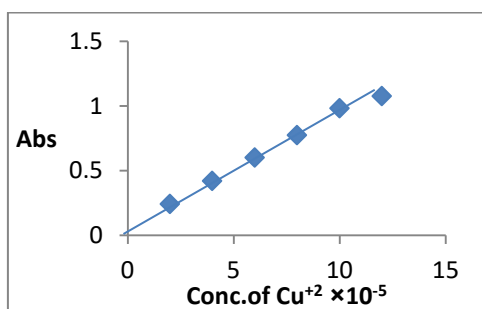
تم اعداد منحنى المعايرة للايونات موضوع الدراسة مع الليكاند [L] بتحضير مجموعة من المحاليل ذات تراكيز مختلفة وقد تبين ان التراكيز المختارة تخضع لقانون لامبرت – بير وذلك لاعطائها امتصاصا طيفيا مقبولا عند التراكيز 10^{-5} - 10^{-4} مولاري (2×1.2).



Ni²⁺



Co²⁺

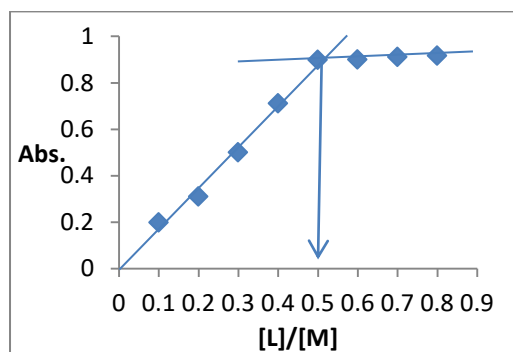


Cu²⁺

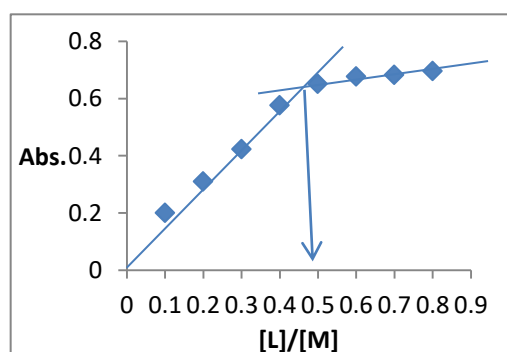
الشكل (3) : منحنيات المعايرة للمعدن قيد الدراسة

تعيين التراكيب المحتملة للمعدن :

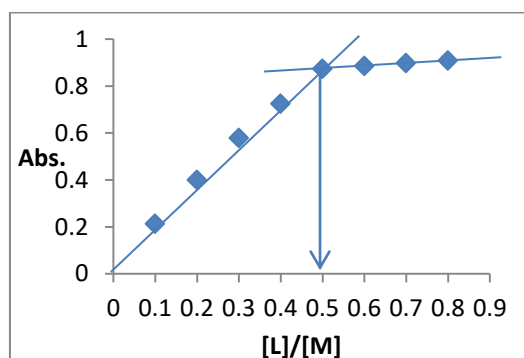
ان الطريقة الطيفية تعد من الطرق المهمة لايجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعدن وخاصة الملونة منها . و تستعمل اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية بشكل واسع في هذا المجال . وتعد طريقة النسب المولية من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز:الليكاند), وتتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين الامتصاص على المحور الصادي و نسبة تركيز (الفلز:الليكاند) على المحور السيني , ثم نرسم الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هي نسبة (الفلز:الليكاند) في المعدن⁽⁴⁾ وقد تبين ان نسبة الليكاند الى الفلز (M:L) هي (2:1) ولكافة المعدن قيد الدراسة .



Ni^{+2}



Co^{+2}



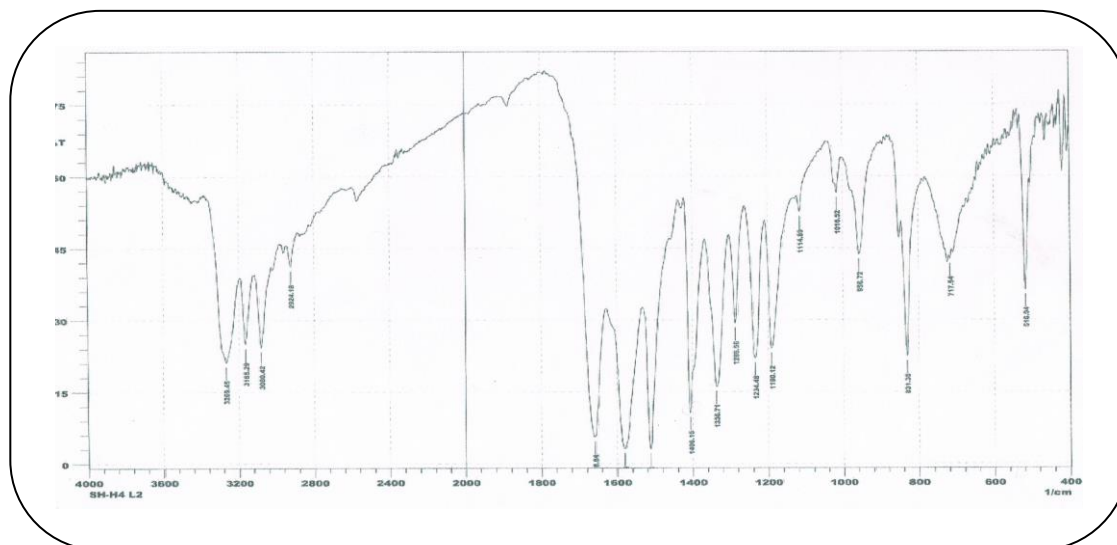
Cu^{+2}

الشكل (4) : النسبة المولية للأيونات مع الليكاند

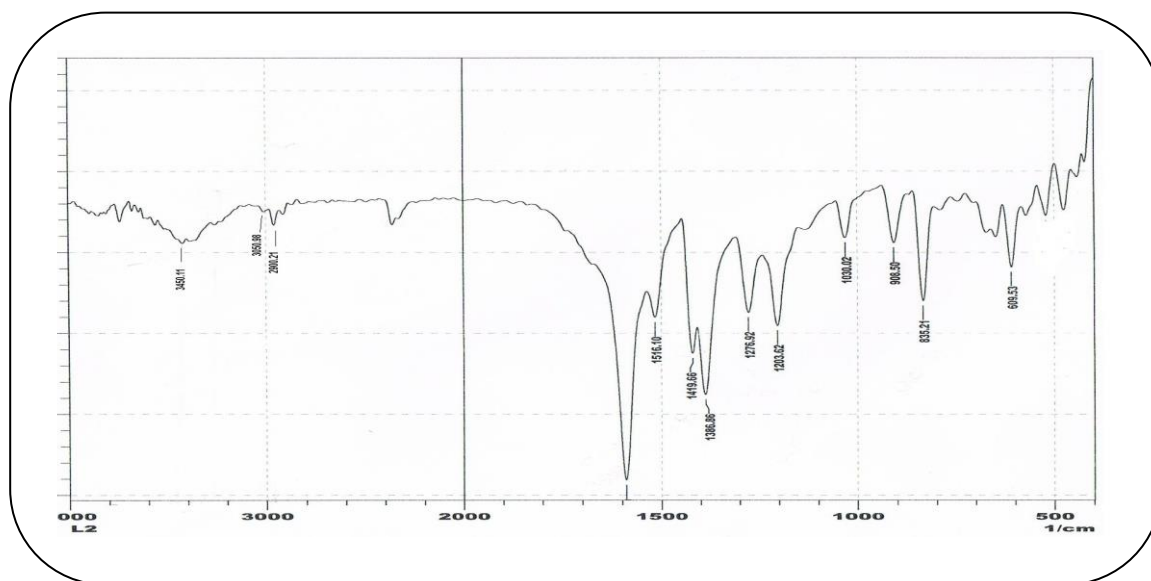
اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند [L] و معقداته :

طياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند [L] والمشتق

شخص الليكاند [L] عن طريق تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء له ومقارنته مع طيف (FT-IR) للمشتق شكل (3). اذ ظهرت حزمة ضعيفة تعود لمط الاصرة $\nu(S-H)$ عند العدد الموجي (2440) سم⁻¹. كما ظهرت حزمة مط الكربونيل بعدد موجي اقل من المعتاد عند (1573) سم⁻¹ بسبب تكون الاصرة الامايدية . كما وظهرت حزمة عند (3282) سم⁻¹ تعود لمط $\nu(N-H)$ وبمقارنة طيف المشتق مع طيف الليكاند [L] يتبين ظهور حزم جديدة واختفاء اخرى . حيث اختفت حزمة مط $\nu(S-H)$ عند العدد الموجي (2440) سم⁻¹ دليل فقدان البروتون وارتباط الجسر (بننا ارثرل تترا بروميد) عن طريق ذرة الكبريت (5) و ظهرت حزمة مميزة الكربونيل $\nu(C=O)$ بتردد (1590) سم⁻¹ وهي حزمة الكربونيل الامايدية . كما ظهرت حزمة حادة في (3450) سم⁻¹ تعود الى مط $\nu(N-H)$ فيما اظهرت $\nu(C-H)$ الاليفاتية حزمة عند (2900) سم⁻¹ والاروماتية عند التردد (3050) سم⁻¹.



الشكل (5) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمشتق



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

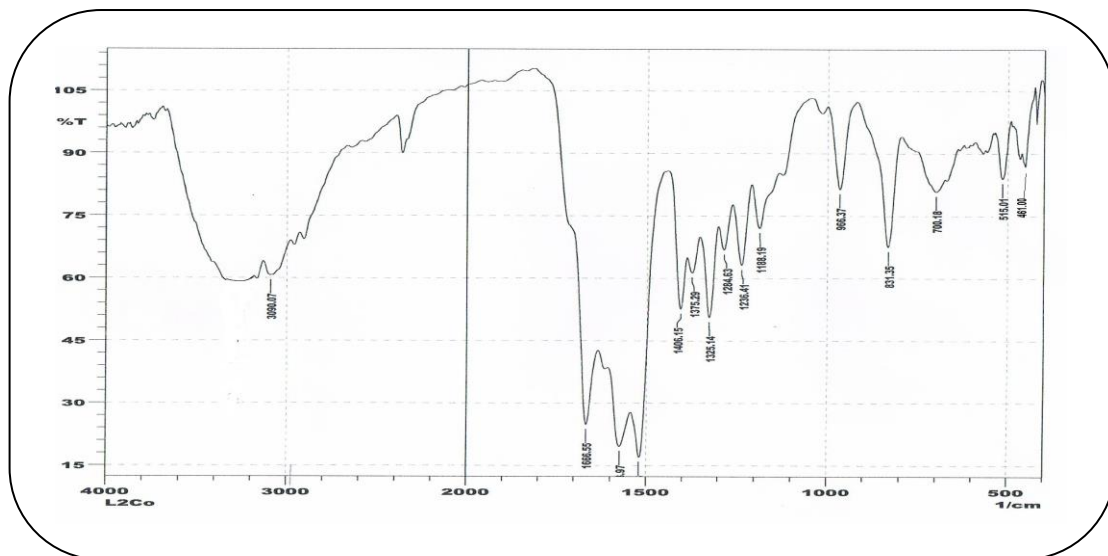
طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند [L]

شخصت المعقدات المحضرة بتتبع طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات ومقارنته مع طيف الليكاند [L] الحر , إذ ازيحت بعض الحزم واختفت بعضها مع ظهور حزم اخرى دلالة على تكون الليكاند حزمة من جهة وحصول التناسق بينه وبين الفلزات من جهة اخرى . اظهر الليكاند حزمة ضعيفة عند التردد (3375 -3400) سم⁻¹ تعود لمط الاصرة $\nu(N-H)$. اما اطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة فقد اظهرت انزياحا نحو تردد اقل في حزمة الامتصاص $\nu(N-H)$ بسبب تناسق ذرة النيتروجين الامايدية مع الايون الفلزي مكونة الاصرة (M-N) وبمقارنة الاصرة $\nu(C-S)$ ذات التردد (835) سم⁻¹ لليكاند [L] مع ترددات نفس الاصرة للمعقدات نلاحظ انزياح نحو تردد اقل دلالة على تناسق ذرة الكبريت مع الايون الفلزي مكونة الاصرة (M-S) . حيث ظهرت قمم جديدة عند المدى (561-515) سم⁻¹ و (421- 472) سم⁻¹ والعائدة للاصرة (M-N) و (M-S) على التوالي⁽⁶⁾ . و لوحظ ان هذه الترددات تظهر في منطقة التردد الواطئ من اطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المعقدة ولا نلاحظ مثل هذه الترددات في طيف الليكاند⁽⁷⁾ .

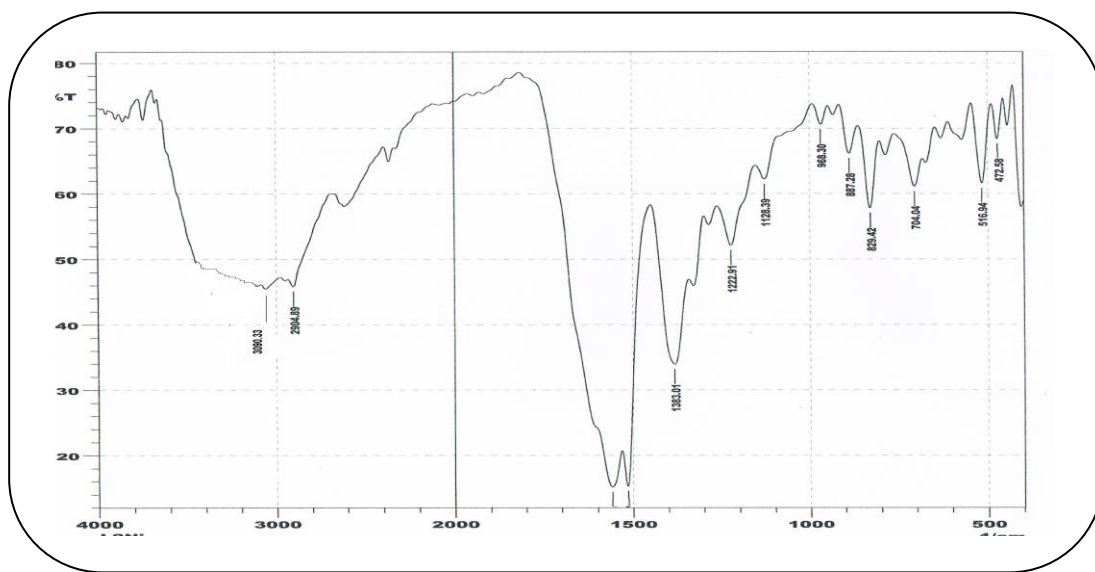
جدول (5) : بعض الترددات الاساسية للأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته

Comp.	$\nu(N-H)$	$\nu(CH_2)$ aromatic	$\nu(CH_2)$ aliphatic	$\nu(C=C)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C-S)$	(M-N) ν	(M-S) ν
[L]	(3450) _w	(3050) _w	(2900) _w	(1419) _m	(1590) _s	(835) _m
[Co ₂ (L)Cl ₄]	(3399) _m	(3090) _w	(2850) _w	(1406) _m	(1573) _s	(831) _m	(515) _w	(461) _w
[Ni ₂ (L)Cl ₄]	(3410) _m	(3090) _w	(2904) _w	(1383) _m	(1558) _s	(829) _m	(516) _w	(472) _w
[Cu ₂ (L)]Cl ₄	(3425) _w	(3089) _w	(2972) _w	(1404) _m	(1572) _s	(831) _m	(516) _w	(421) _w

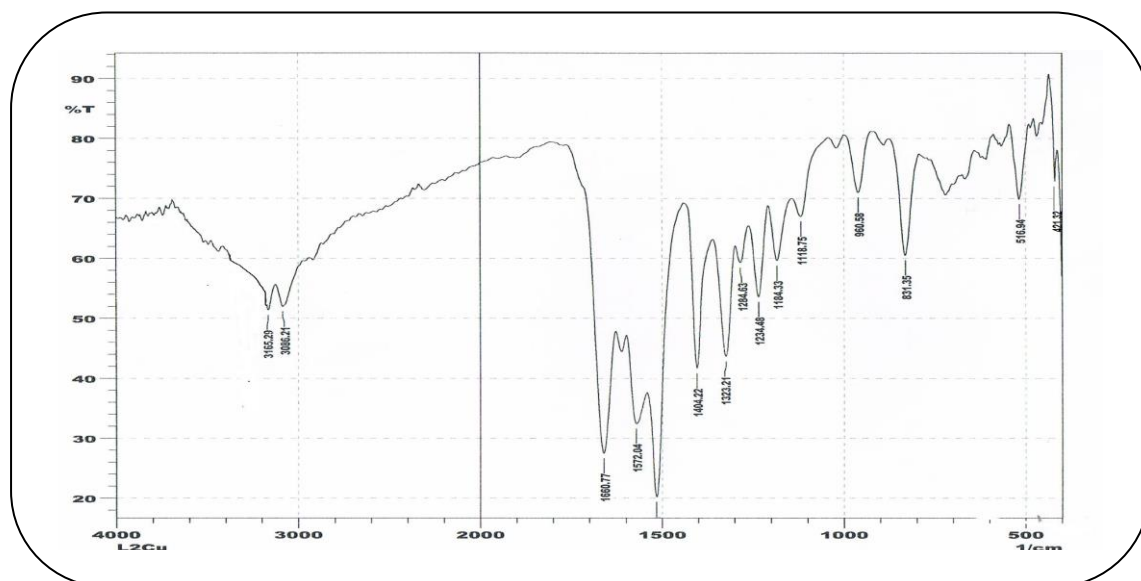
s=strong m=medium , w= weak



الشكل(7): طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co_2(L)Cl_4]$



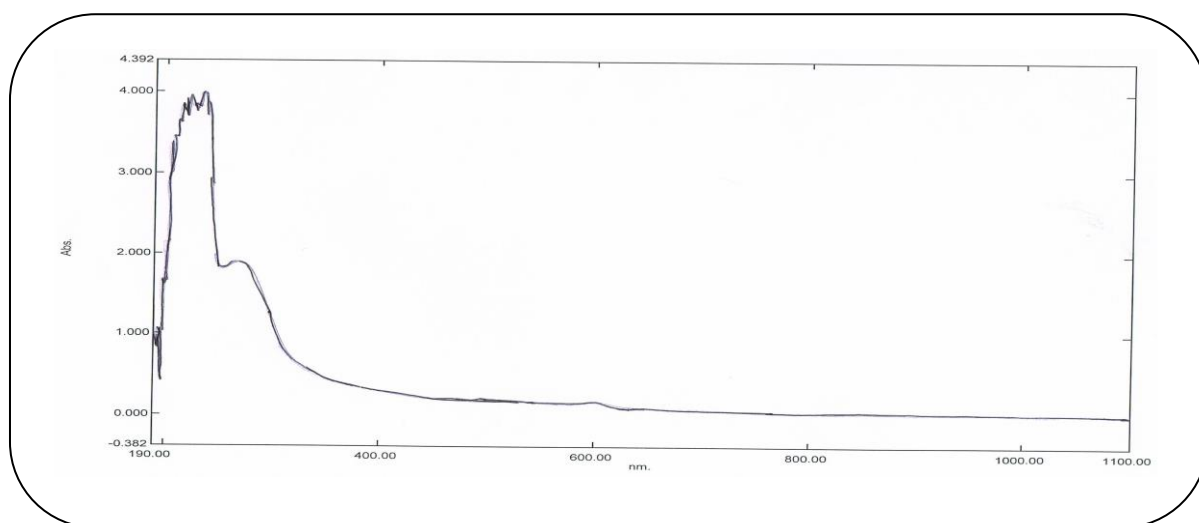
الشكل (8) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni_2(L)Cl_4]$



الشكل (9) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu_2(L)]Cl_4$

اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند و معقداته

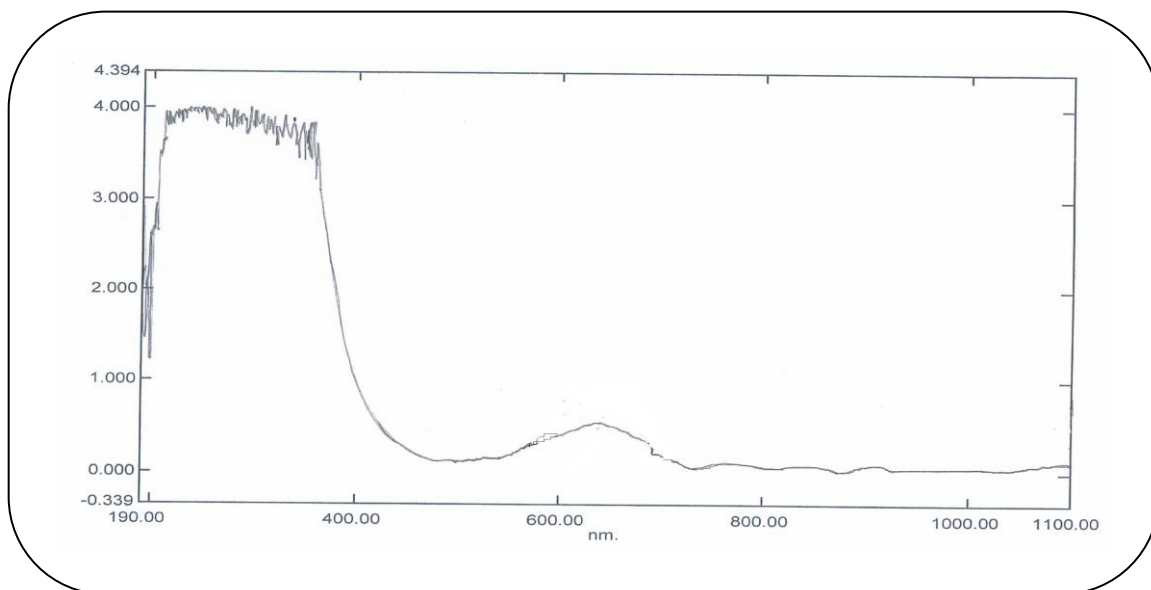
اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر $[L]$, شكل (10) قمة عريضة عند المدى $(\lambda = 235-270)$ نانومتر, (42553.19) سم⁻¹, (37037.03) سم⁻¹, $(\epsilon_{max} = 3994)$ مولاري⁻¹ . سم⁻¹ و $(\epsilon_{max} = 1889)$ مولاري⁻¹ . سم⁻¹, تعود الى انتقالات $\pi^* \rightarrow \pi$ و $\pi^* \rightarrow \pi^*$ على التوالي⁽⁵⁾.



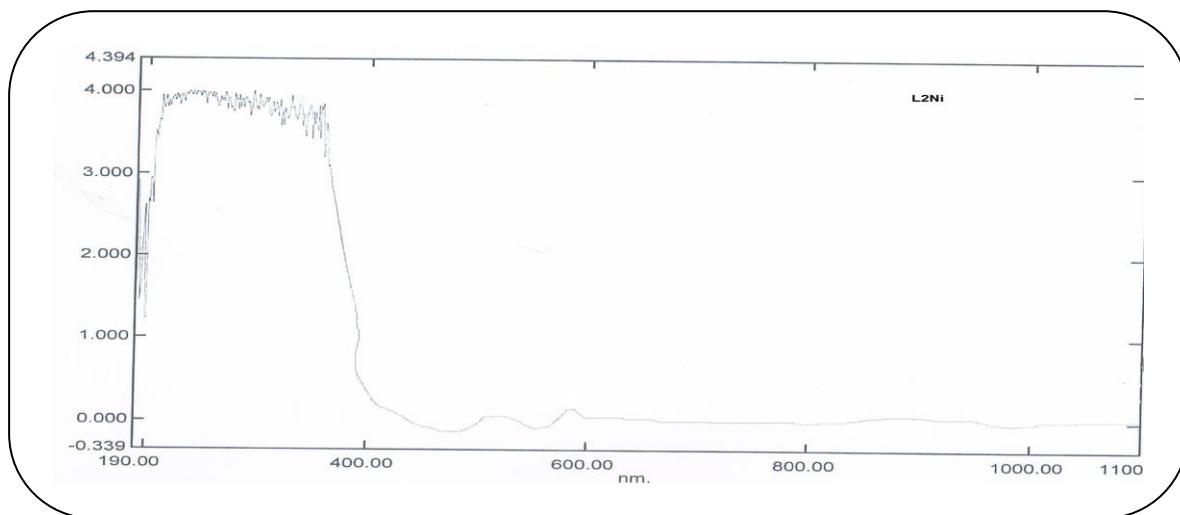
الشكل (10) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند $[L]$

اظهر طيف المعقد $[Co_2(L)]$ شكل (11) قمة عريضة بين $(\lambda = 235 - 350)$ نانومتر تعود الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة. كما اظهر طيف المنطقة المرئية قمة واحدة مميزة عند $(\lambda = 657)$ نانومتر, (17636.68) سم⁻¹, $(\epsilon_{max} = 700)$ مولاري⁻¹. سم⁻¹ تعود الى انتقالات $(d-d)$ من نوع ${}^4T_1g^F \rightarrow {}^4T_2g^F$ والتي تعود للمعقدات ثمانية السطوح حسب مخطط اوركل. اما طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل $[Ni(L)]$ شكل (12) فقد بين قمة عريضة عند المدى $(\lambda = 234 - 350)$ نانومتر تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة, اما المنطقة المرئية فقد بينت قمتان احدهما عند $(\lambda = 530)$ نانومتر, (18867.92) سم⁻¹, $(\epsilon_{max} = 47)$ مولاري⁻¹. سم⁻¹ والآخرى عند $(\lambda = 583)$ نانومتر, (17182.13) سم⁻¹, $(\epsilon_{max} = 45)$ مولاري⁻¹. سم⁻¹ تعود الى انتقالات $(d-d)$ من نوع $({}^1A_1g \rightarrow {}^1B_1g)$ و $({}^1A_1g \rightarrow {}^1B_2g)$ على التوالي. والتي توافق معقدات المربع المستوي. واظهر طيف المعقد $[Cu_2L]$ شكل (13) قمة عريضة بين $(\lambda = 235-350)$

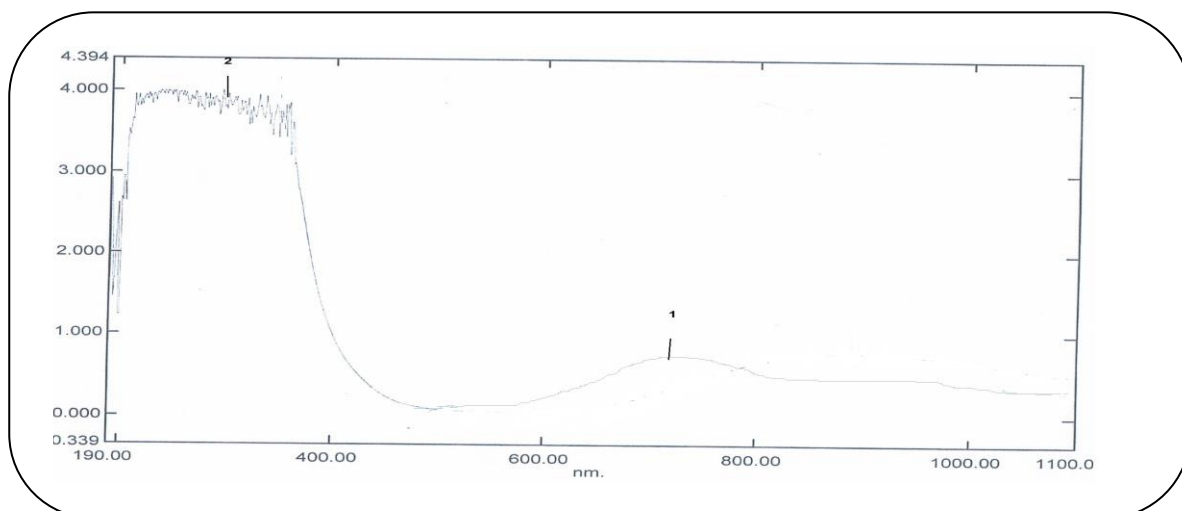
نانومتر تعود الى المجال الليكائدي وانتقال الشحنة واطهر طيف المنطقة المرئية قمة واحدة عند ($\lambda=702$) نانومتر , (11216.76) سم⁻¹ , ($E_{max}=744$) مولاري⁻¹. سم⁻¹ تعود الى انتقالات (d-d) من نوع ($^2T_2 \rightarrow ^2E$) حسب مخطط اوركل⁽⁸⁾



الشكل (11) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد [Co₂(L)Cl₄]



الشكل (12) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد [Ni (L)Cl₄]



الشكل (13): طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد $[Cu_2(L)]Cl_4$

الحساسية المغناطيسية

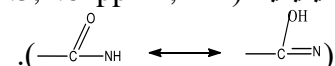
استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية إذ إن أغلب هذه الفلزات تمتلك إلكترونات منفردة وتظهر صفات بارامغناطيسية وفضلاً عن ذلك كلما كان عدد الإلكترونات المنفردة أكبر كان العزم المغناطيسي للإيون أكبر⁽⁹⁾

Complexes	$\mu_{eff}(B.M)$	λ_{max}	Assignment	Absorption Band(cm^{-1})	Proposed structure
$[Co_2(L)Cl_4]$	3.68	657	${}^4T_{1g}^F \rightarrow {}^4T_{2g}^F$	15252.90	distorted oh
$[Ni_2(L)Cl_4]$	0.2	530 583	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	18867.92 17182.13	Sp
$[Cu_2(L)Cl_4]$	1.69	702	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$	11210.76	distorted Td

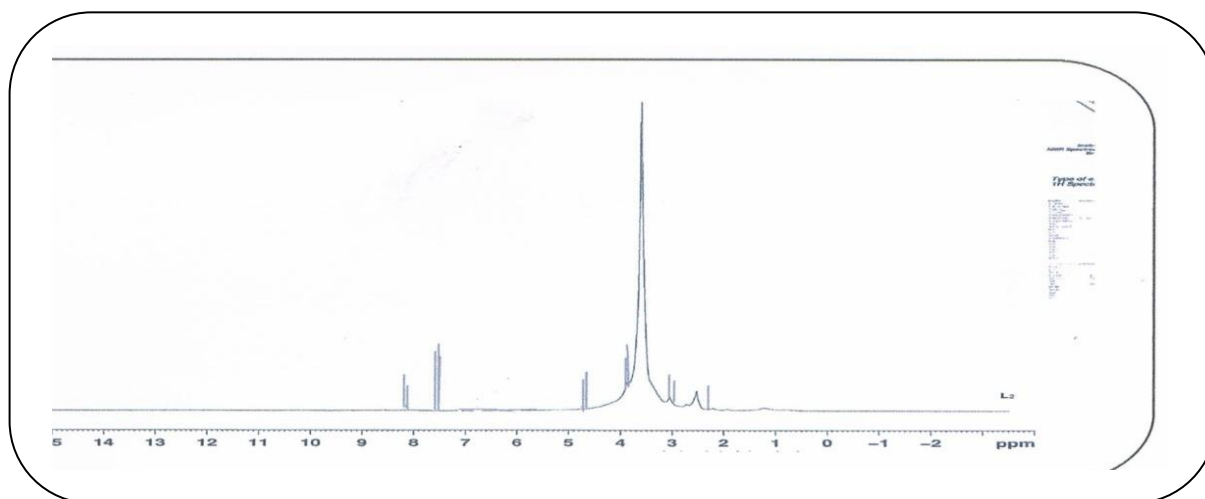
جدول (13) : يبين قيم الحساسية المغناطيسية والانتقالات الإلكترونية للمعقدات

أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للبيكاند ومعقداته

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (1H NMR) للبيكاند الحر (L) في مذيب $DMSO-d_6$ شكل (14) الازاحات الكيميائية التالية عند (8.0, 8.1ppm, 4H) تعود لبروتونات النايتروجين الامايدية حيث تعزى الإشارة عند (8.0ppm) إلى ذرتي النايتروجين الامايدية 8,1 والإشارة عند (8.1ppm) إلى ذرتي النايتروجين الامايدية 8,1' ويعزى سبب وجود اشارتين لهذه المجاميع بسبب اختلاف البيئة لتعامد احدى الحلقات على الأخرى . أما بروتونات الحلقة الاروماتية فقد أظهرت ازاحة كيميائية في المنطقة الاروماتية من الطيف في المدى (ppm, 8H) ${}^{\delta}=7.7-7.8$ لذرات الكربون ($C_7, C_6, C_5, C_4, C_3, C_2, C_7', C_6', C_5', C_4', C_3', C_2'$) إذ تعود الإشارة (${}^{\delta}=7.8ppm$) إلى ذرات الكربون للحلقة الاروماتية ($C_7, C_6, C_5, C_4, C_3, C_2$) والإشارة (${}^{\delta}=7.7ppm$) إلى ذرات الكربون للحلقة الأخرى ($C_7', C_6', C_5', C_4', C_3', C_2'$) . وإزاحة كيميائية (4H) ${}^{\delta}=4.5, 4.6 ppm$ يمكن اعزائها إلى نوع من التوتومية بين مجموعة الكربونيل ونايتروجين الاميد

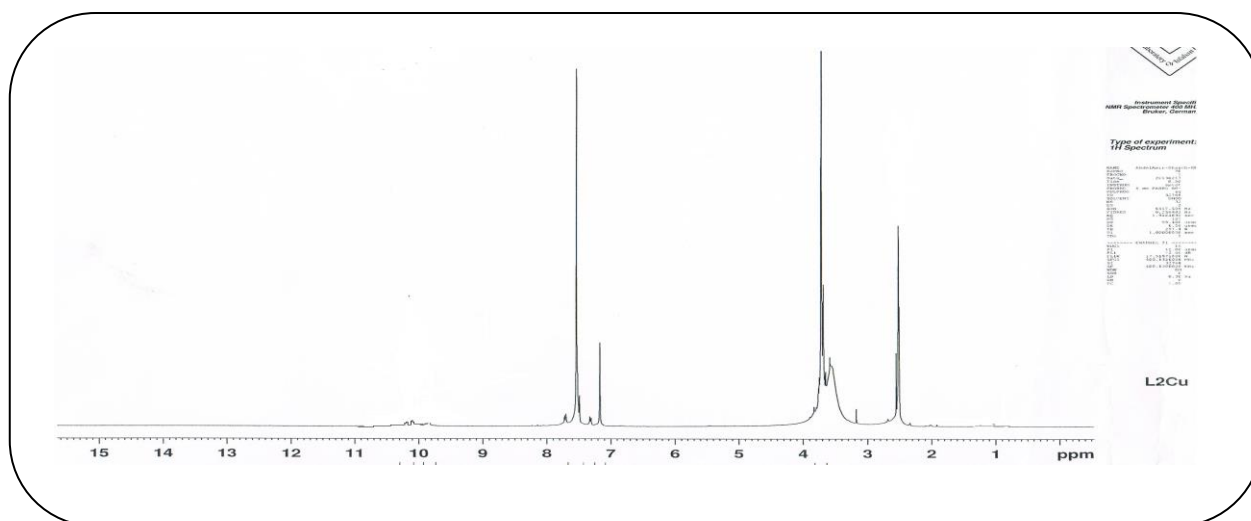


إذ تعزى الإشارة عند (${}^{\delta}=4.5ppm$) إلى ذرتي الكربون C_9, C_{17} والإشارة عند (${}^{\delta}=4.6ppm$) إلى ذرتي الكربون C_9', C_{17}' أما الإزاحة الكيميائية (8H) ${}^{\delta}=3.7, 3.8, 8.0$ عند ($C_{16}, C_{10}, C_{16}', C_{10}'$) فتعود لبروتونات مجاميع المثلين إذ تعود الإشارة (${}^{\delta}=3.8ppm$) لذرات الكربون (C_{16}, C_{10}) والإشارة (${}^{\delta}=3.7ppm$) لذرات الكربون (C_{16}', C_{10}') والإزاحة الكيميائية عند (${}^{\delta}=2.5, 2.4ppm, 8H$) تعود لبروتونات المثلين الجسرية⁽¹¹⁾ لذرات الكربون $C_{14}, C_{12}, C_{14}', C_{12}'$ حيث تعود الإشارة (${}^{\delta}=2.5ppm$) لذرات الكربون (C_{12}, C_{14}) والإشارة (${}^{\delta}=2.4ppm$) لذرات الكربون (C_{12}', C_{14}') وظهور اشارتين يعود إلى نفس السبب في ظهور البروتونات الامايدية في بيئات مختلفة .



الشكل(14): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند [L]

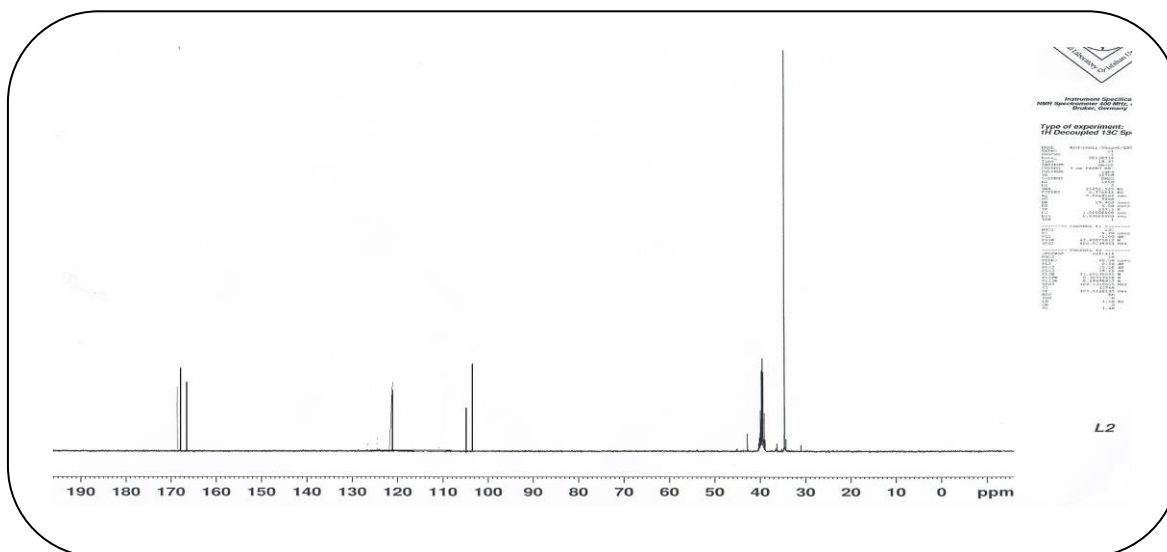
في حين اظهر طيف المعقد [Cu₂ (L)] الاشارات الكيميائية عند ($\delta=7.5, 7.2$ ppm, 8 H) والتي تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية (C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C'₂, C'₃, C'₄, C'₅, C'₆, C'₇) اما بروتونات مجموعة المثيلين عند الكربون (C₁₀ , C₁₆ , C'₁₆ , C'₁₀) فقد اظهرت ازاحة كيميائية عند ($\delta=3.2, 3.5$ ppm, 8 H). واطهر الطيف ازاحة كيميائية عند (2.5 , 2.6) . تعود الى بروتونات مجموعة المثيلين الجسرية (C₁₂, C₁₄ , C'₁₂, C'₁₄) . ان اختلاف ظهور الاشارة عند ($\delta=10$, 4H) عن موقع ظهورها في طيف الليكاند والتي تعود الى بروتونات مجموعة الاميد دليل على حصول التناسق بين الايون الفلزي وذرة النتروجين .



الشكل(15): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون- للمعقد [Cu₂(L)] Cl₄

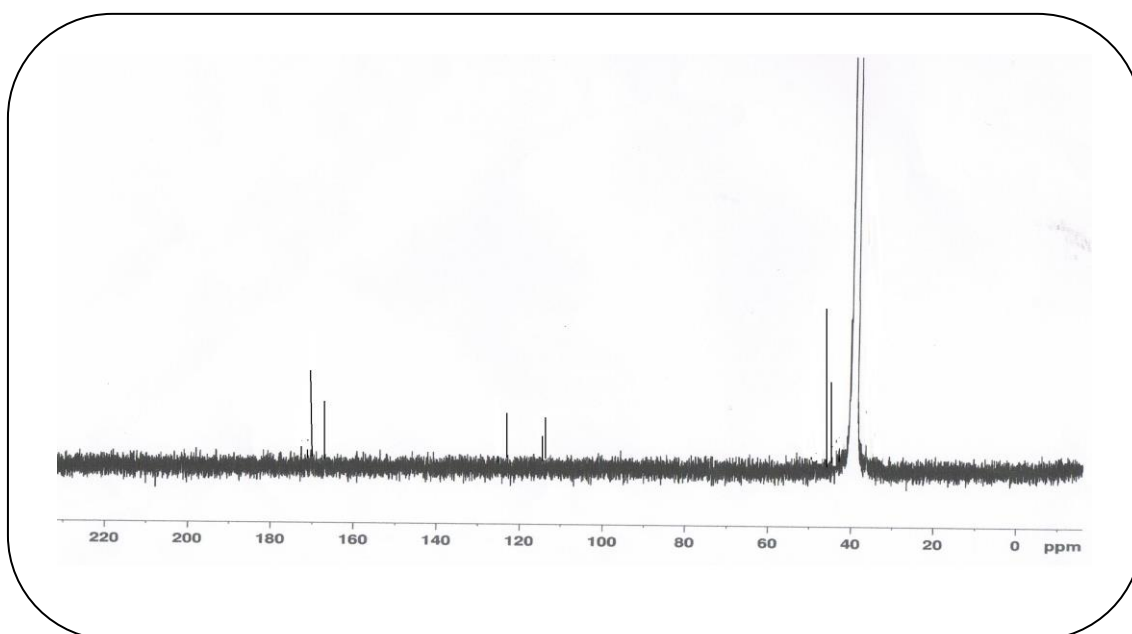
طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون - 13 - لليكاند [L] ومعداته

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³C-NMR لليكاند [L] في مذيب DMSO-d₆ الازاحات الكيميائية عند ($\delta=169.0$ ppm و $\delta=168.0$ ppm) تعود الى كربون مجموعة الكربونيل في الليكاند وقد لوحظ ظهور بيئين لهذه المجاميع حيث تكون احدى الحلقتين عمودية على الحلقة الاخرى مما سبب ظهور هذه الازاحات. وظهرت ازاحة كيميائية عند ($\delta=121.1$ ppm) يمكن اعزائها الى ذرة الكربون (C-S) (C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C'₂, C'₃, C'₄, C'₅, C'₆, C'₇) اما كربون الحلقة الاروماتية فقد اظهرت ازاحة كيميائية في المنطقة الاروماتية من الطيف في المدى ($\delta=106.7 - 107.9$ ppm) عند ($\delta=106.7$ ppm) الى ذرات الكربون للحلقة الاروماتية (C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C'₂, C'₃, C'₄, C'₅, C'₆, C'₇) اذ تعود الاشارة ($\delta=107.9$ ppm) الى ذرات الكربون للحلقة الاخرى (C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ , C'₂, C'₃, C'₄, C'₅, C'₆, C'₇) . اما الازاحات ($\delta=40.5, 42.4$ ppm) تعود الى مجموعة المثيلين الجسرية (C₁₂, C₁₄ , C'₁₂, C'₁₄) حيث تعود الاشارة ($\delta=40.5$ ppm) الى ذرات الكربون (C₁₂ , C₁₄) والاشارة ($\delta=42.4$ ppm) الى ذرات الكربون (C'₁₂ , C'₁₄) وظهر اشارتين يعود لنفس السبب في ظهور كربون الكربونيل في بيئات مختلفة .



الشكل(16): طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون – 13 – لليكاند

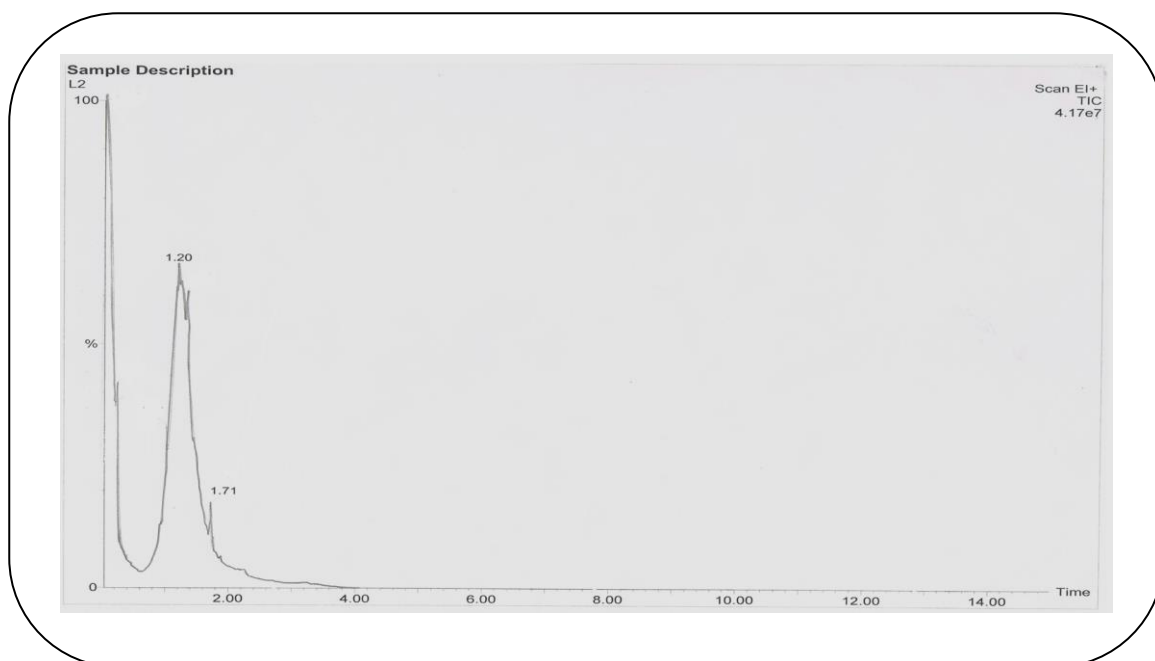
في حين اظهر طيف المعقدات CuL^2 الاشارات الكيميائية عند ($\delta = 166.3, 169.0$ ppm) والتي تعود الى كربون مجموعة الكربونيل ($C'_{17}, C'_9, C_{17}, C_9$) , وقد لوحظ ظهور بيئتين لهذه المجاميع حيث تكون احدى الحلقتين عمودية على الحلقة الاخرى مما سبب ظهور هذه الازاحات . وظهرت ازاحة كيميائية عند ($\delta = 122$ ppm) يمكن عزوها الى ذرة الكربون C-S عند $C'_{10}, C'_{16}, C_{10}, C_{16}$ اما كربون الحلقة الاروماتية فقد اظهرت ازاحة كيميائية في المنطقة الاروماتية من الطيف في المدى ($\delta = 113.7-114.0$) على التوالي عند $C'_{10}, C'_{16}, C_{10}, C_{16}$ اما الازاحات عند ($\delta = 43.0, 44.7$ ppm) فتعود الى مجموعة المثلين الجسرية⁽¹¹⁾ $C'_{14}, C'_{12}, C_{14}, C_{12}$. وظهر اشارتين لكل منها لنفس السبب في ظهور مجاميع الليكاند في بيئات مختلفة .



الشكل(17): طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون – 13 – للمعقد $[Cu_2(L)]Cl_4$

كروموتوغرافيا الغاز لليكاند [L]

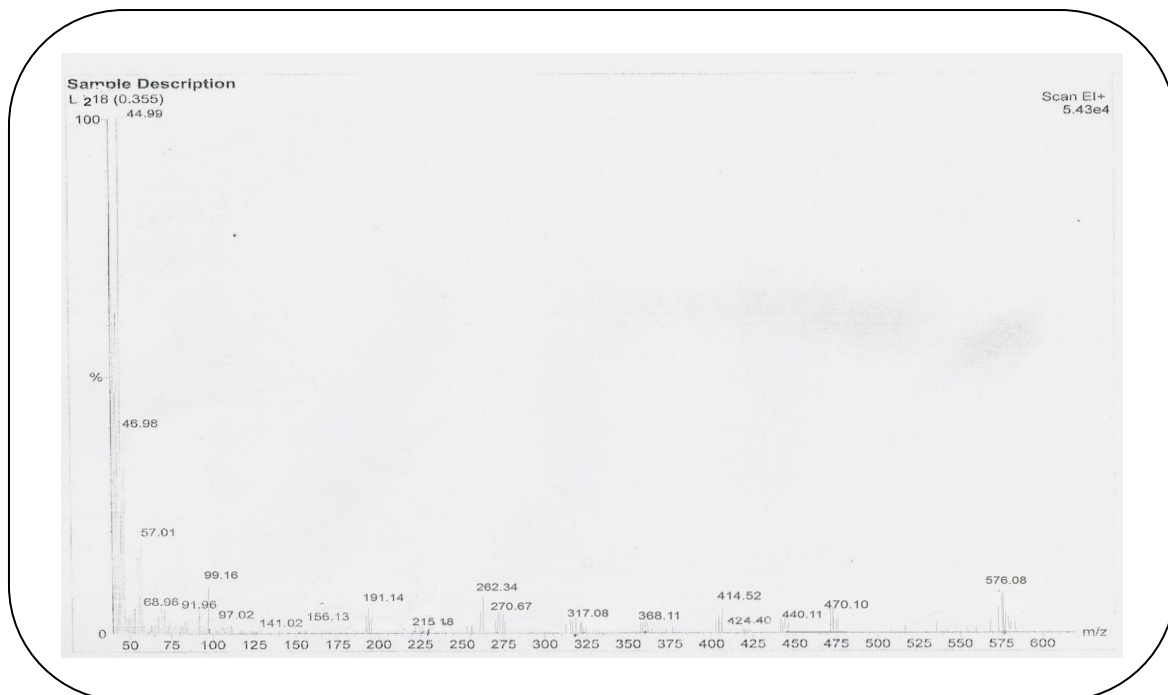
اظهر كروموتوغرام الغاز لليكاند [L] قمتان عند زمن احتجاز (1.20) و (1.71) مشيرة الى وجود المركب بصيغتين فراغيتين Cis و trans وبنقاوة عالية وبنسبة 60% - 40% .



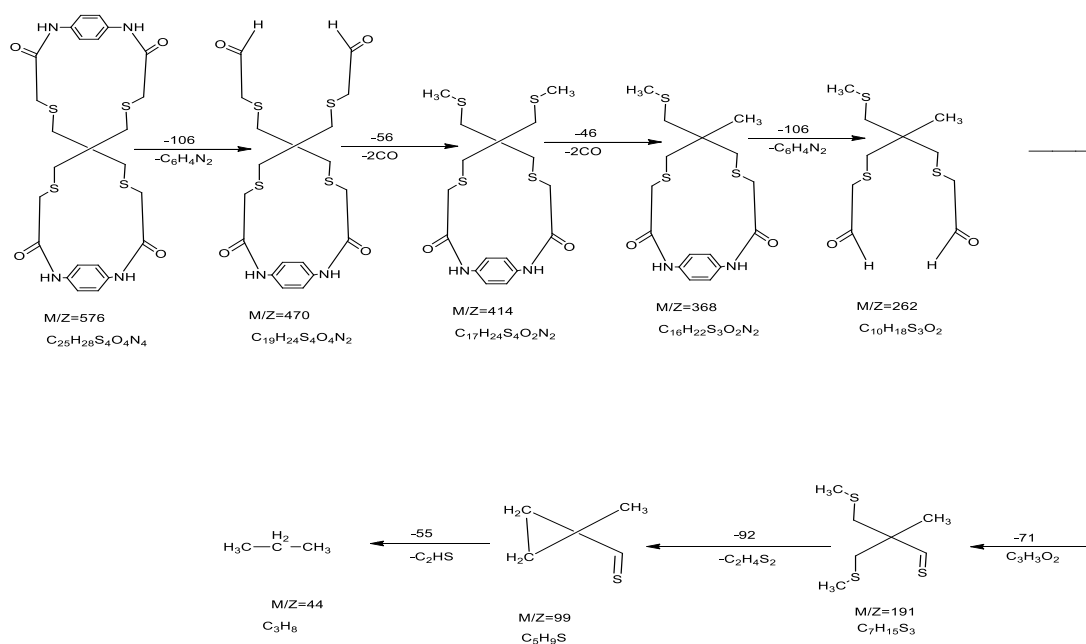
الشكل(18): كروموتوغرام الغاز لليكاند [L]

طيف الكتلة لليكاند [L]

اظهر طيف الكتلة لليكاند الحر [L] نسبة الشحنة الى الكتلة M/Z^+ (M.wt=576) و الذي يتناسب مع الوزن الجزيئي للمركب (12). والشكل التالي يوضح طريقة التجزئة لطيف كتلة المركب :



الشكل (19): طيف الكتلة لليكاند



الشكل(20): مخطط تجزئة الليكاند [L]

في بحثنا هذا قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكليئية الصلبة لايونات 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 معد الكولت غير الكتروليتي بينما معقدات النيكل و النحاس تكون الكتروليتية وكما هو موضح في الجدول (14)

الجدول (14) : قيم التوصيلية المولارية للمعقدات

Complex	$\Lambda_m(S.mol^{-1}.cm^2)$ In(DMSO)
L	26.0
$[Co_2(L)Cl_4]$	4.1
$[Ni_2(L)Cl_4]$	98.2
$[Cu_2(L)Cl_4]$	92.7

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 (15) 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 فانن هوف التكاملية⁽¹³⁾ وفي كافة الدرجات الحرارية والمتمثلة ب:

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

حيث :

K = ثابت الاستقرارية .

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

T = درجة الحرارة المطلقة .

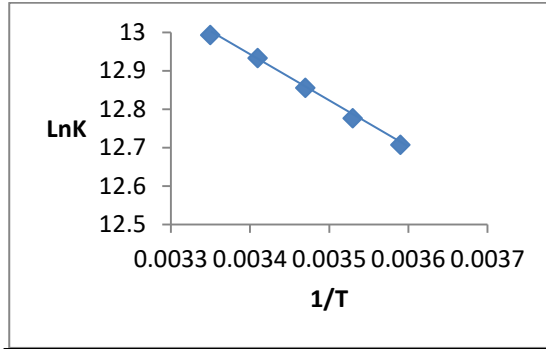
و طبقا لهذه المعادلة نحصل على خط مستقيم بميل سالب ($-\Delta H/R$) عند رسم العلاقة بين $\ln K$ ضد مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) .

كما تم قياس طاقة جيبس الحرة بأستخدام المعادلة التالية (14) : $\Delta G = -RT \ln K$
 و عليه يمكن حساب التغير في الانتروبي ΔS من العلاقة بين $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ والمتمثلة بـ :

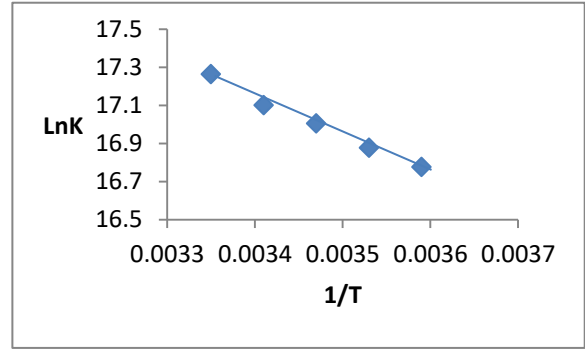
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

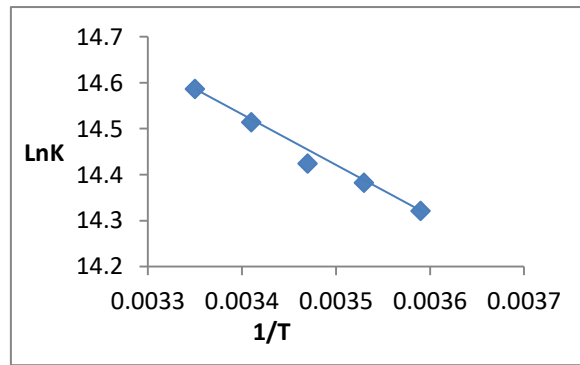
ان القيمة الموجبة (ΔH) دلالة على ان التفاعل ماص للحرارة . كما وان عملية التناسق تلقائية من خلال قيم ΔG السالبة الكبيرة . اما ΔS والتي هي مقياس للعشوائية فتكون قيمها موجبة وهذا يؤدي الى دفع التفاعل باتجاه تكوين المعقد . اي باتجاه النواتج .



Ni²⁺



Co²⁺



Cu²⁺

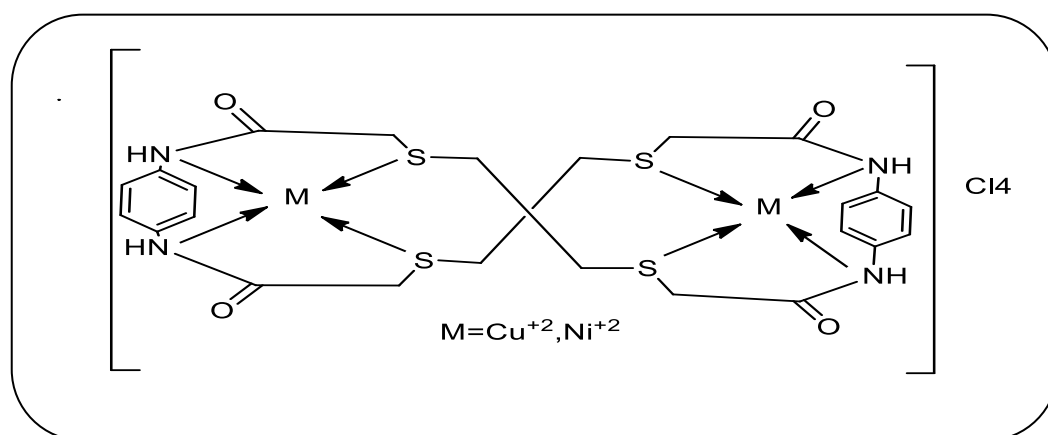
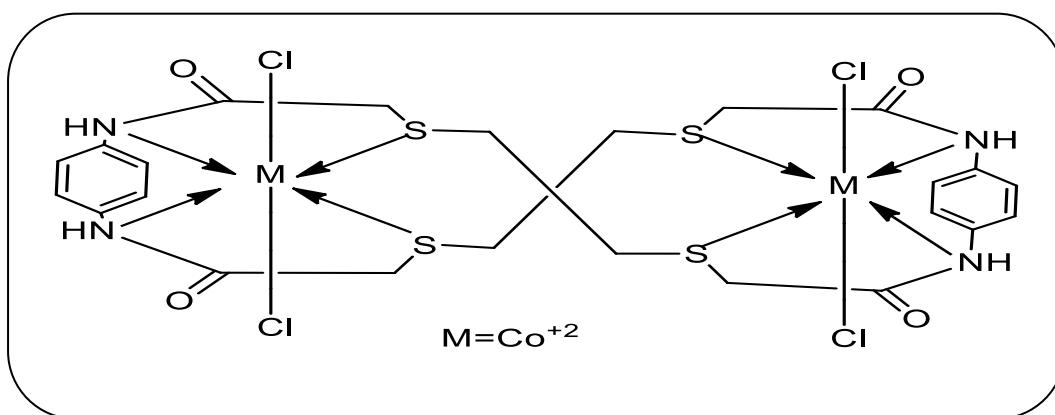
الشكل (21): المنحنيات البيانية بين قيم (Lnk) وقيم (1/T) للأيونات قيد الدراسة مع الليكاند [L]

جدول (15) : قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاند [L]

Complex	Tem. K°	Ln K	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹
[Co ₂ (L)Cl ₄]	278	13.2421	-31.993	31.426	0.2281
	283	13.8892	-32.679		0.2265
	288	14.4267	-34.543		0.2290
	293	15.3595	-37.415		0.2349
	298	15.9746	-39.578		0.2382
[Ni ₂ (L)Cl ₄]	278	13.9029	-32.358	30.484	0.2260
	283	14.5377	-34.210		0.2286
	288	15.1277	-36.227		0.2316
	293	15.8030	-38.513		0.2354
	298	16.4361	-40.731		0.2389
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	278	14.5140	-33.546	7.967	0.1493
	283	14.5910	-34.330		0.1494
	288	14.6110	-34.985		0.1491
	293	14.6860	-35.775		0.1492
	298	14.7440	-36.529		0.1493

الشكل المقترح للمعقدات

بينت القياسات المختلفة المأخوذة ان لمعقد الكوبلت شكل الثماني السطوح المشوه (distorted octahedral) ولمعقد النيكل شكل المربع المستوي (Squar planer) و للنحاس شكل رباعي السطوح (tetrahedral) كما في الاشكال ادناه :



المصادر

- 1- Y.Ben-David & C.G. than,"direct synthesis of amides from alcohols and amines liberation Of H_2 ", **David Milstein Science** , 317, 5839, 790 (2007)
- 2- K.David , **organic chemistry** , John wiley & Sons. ,pp. 1003 (2011) .
- 3- E.Ember, S.Rothbart, R.Puchta & R.Eldik, "metal ion – catalytic oxidative of orange II by H_2O_2 , High catalytic activity of simple manganese salts ",**New J.Chem.**, 1, 33, 34-49 (2009).
- 4- J.E.Wungi, "**Instrumental Methods of chemical Analysis** ", Megraw – Hill, (1985).
- 5- A.H.Dawood, E.T.Kareem & A.M.Madloul, "Binuclear Divalent Complexes of Cobalt, Nickel And Copper with N_2S Ligand Derived from 1,3,4-Thiadiazole 2,5- dithiolate Dipotassium Synthesized via Click Chemistry",. **Inter. J. of Chem.**, 4, 6, 64-74 (2012).
- 6- H.P.S.Chauhan, "**The chemistry an Application of Alkoxy ,Aryloxy and Applied Derivatives of Elements.**", R.B.S.A.Publishers, Jaipur, 339 (2003) .
- 7- K.Nakamoto, "**Infrared and Raman spectra of Inorganic Coordination** ", 5th Ed. Part B, Joh N Wiley & Sons, New York, pp. 87, 154, 173 (1997).
- 8- S.K.Abass ; "new Schiff ligand type N_2O_2 , N_4 and their complexes with some metal ions, Synthesis, characterization and study of the ability in spectral determination of these ions"; **M.Sc. thesis** ; karbala University ; (2011) .
- 9- لينا صدقي, "الكيمياء الفراغية", ط , دار صفاء للنشر والتوزيع عمان ص 122, 152 (2010).
- 10- R.M.Silverstein, F.X.Webster, "**Spectrometric identification of organic compounds** ", 6th Ed. John wiley and Sons, New York (1998).
- 11- C.Clark, R.Andrew, J.R.Dilworth & P.S.Donnely,"pyridyl thio semicarbazide complexes of Rhenium with potential radio pharmaceutical applications ", **Dalton Trans.**, 2402-2403 (2004) .
- 12- N.El-Metwally, I.Gaber, A.Shallaby & A.El-Asmy, "synthesis and spectroscopic characterization of new mono and binuclear complexes of some NH(1) ization of new mono and binuclear complexes of some NH(1) thiosemi-carbazides ", **J. Coord. Chem.**, 58, 13, 1145-1159 (2005).
- 13- P.W.Atkins, "**Physical Chemistry** ", 5Th Ed., Oxford University Press , UK, 225 (2006).
- 14- S.Michiels, J.Zhang, J.Du & H.J.Lee, " Gibbs free energy of liquid drops on conical fibers ", **Pub Med**, 27, 19, 11867-72 (2011).