تحضـير وتشـخيـص معقدات ايونات الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية لليكاند الجديد نوع N_2O_2 ودراسة تكافؤية المعقدات

Synthesis & Characterization of Fe^{+2}, Co^{+2}, $Ni^{+2}$and Cu^{+2} for A new Ligand Type N_2O_2 and Stoichometric Study

أ.د. علاء فراك حسين أ.م.د. عاشور حمود داود سهاد كريم عباس
كلية العلوم / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء

الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير وتشخيص ليكاند جديد من قواعد شف نوع (N_2O_2) ذات الصيغة($C_{18}H_{18}N_2O_2$).
كما تضمن هذا البحث تحضير وتشخيص معقدات الليكاند مع مجموعة من ايونات العناصر الانتقالية ذوات الصيغ العامة $[M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}and\ Cu^{+2}],[M\ (C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$.
شُخِصَ الليكاند والمعقدات ألمحضرة بوساطة اطياف الأشعة تحت الحمراء(FTIR) والأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible)والتحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) كما تم قياس درجات الانصهار والتوصيلية المولارية (Molar Conductivity) للمعقدات المحضرة.
أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة اختلافا في الموقع والشكل والشدة لبعض الحزم مقارنة بحزم الليكاند الحرة وظهرت حزم جديدة في أطياف المعقدات يخلو منها طيف الليكاند مما يدل على حصول تناسق بين الليكاند والفلزات المدروسة. كذلك تم حساب نسب العناصر(C. H. N.) لليكاند وبعض المعقدات المحضرة وقد لوحظ التوافق الكبير بين النسب النظرية والعملية.
بينت الدراسات أعلاه أن الشكل الفراغي المتوقع لمعقدات [الحديد (II),الكوبلت(II), النيكل(II) والنحاس(II)] مع الليكاند هو مربع مستوي(Square Planar) أو رباعي السطوح (Tetrahedral). كما بينت نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية إن بعض المعقدات المحضرة تمتلك صفة الدايا مغناطيسية والبعض الأخر يمتلك صفة البارا مغناطيسية والذي بدوره يعزز الشكل المقترح.
أما دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات فقد أثبتت أن جميع المعقدات المحضرة أيونية وبنسبة (2:1).
كما تم دراسة تكافؤية المعقدات المحضرة من خلال إيجاد نسبة الايون إلى الليكاند(M:L) باستخدام طريقة النسبة المولية,بينت هذه الطريقة ان نسبة(M:L) هي نسبة (1:1) لكل المعقدات المحضرة حيث تم حساب درجة التفكك(α) وثابت الاستقرارية (K_{sta}) للمعقدات المتكونة فكانت قيمتها عالية مما يدل على الاستقرارية العالية للمعقدات.

Abstract

The work the synthesis and characterisation of the new Ligand from Schiff base type (N_2O_2) with general formula[($C_{18}H_{18}N_2O_2$)]. All compounds have been characterised as needed using spectroscopic methods, such as[FTIR,UV-Vis.], micro analysis of elements C.H.N, and molar conductivity measurements.

The FT IR spectra of prepared complexes showed some charges in the band shape and density compared with those of the free ligand, new bands have been also observed which may indicate that the coordination between the metal ions and ligand are exist.

The C.H.N. result shows the corresponding between the actual and calculated values.
From the above data the proposed geometry around (Fe^{+2},Co^{+2},Ni^{+2}andCu^{+2}) ions with the ligand is square planner or tetrahedral. The supported studies by magnetic measurements the value of magnetic moments of Fe(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes shows that they are paramagnetic, other complexes show diamagnetic properties.

The stoichemetry of formed complexes were studies using the mole ratio method which showed that the ratio (M:L) is (1:1) for the all ion complexes.

The degree of dissociation (α) and the stability constant ($K_{sta.}$) of the complexes were calculated.

The conductivity measurements showed that, All complexes are electrolyte with (1:2).

المقدمة: Introduction

إن قواعد شف من الليكاندات التي لها أهمية بارزة في الكيمياء التناسقية اذ تستخدم في تحضير عدد كبير من المعقدات باتحادها مع العناصر أو الايونات الفلزية وذلك بسبب قدرتها على التناسق[1]، أطلق مصطلح قواعد شف على المركبات التي تحتوي على المجموعة الفعالة C = N[2]. أستعمل هذا النوع من المركبات في مجالات الكيمياء والصناعة والطب وذلك لاحتوائها على مجموعة الايمين ذات التأثير الواضح في النشاط الأنزيمي للأنظمة الحيوية. لذا تم تحضير عدد كبير منها ودراسة فعاليتها البايولوجية اذ تتميز قواعد شف ومعقداتها بامتلاكها فعالية بايولوجية واسعة النطاق مما دعا العلماء والباحثين إلى تحضير ودراسة هذه المركبات بشكل واسع فلقد حضر عدد من المعقدات الجديدة من قبل(Sallomi & Hadad) [3] وثبت إن لهذه المعقدات المحضرة فعالية ونشاطاً بايولوجياً إلا أنها أقوى من فعالية الليكاندات المشتقة منها،

وحضر (Satyanarayana) وجماعته[4] قواعد شف أخرى وقد تمت دراسة تلك الليكاندات كمضادات للمكروبات. أما في مجال علم البوليمرات فقد استعملت في تحضير عددٍ من البوليمرات التكثيفية التي تشكل جزءاً مهما من المركبات العضوية [5].

وأما في جانب الكيمياء التحليلية فقد استعملت ككواشف للتقدير والكشف عن الكميات الضئيلة من الأيونات الفلزية. تمكن (Lokhand) وجماعته[6] من تقدير أيون النحاس (II) باستعمال الكاشف 4 – كلورو ثايوسميكاربازون وبنسبة مولية (2:1)عند دالة حامضية تراوحت بين(pH = 7.5 – 8.5).

واستطاع Reddy وجماعته[7] أيضا تقدير النحاس(II) طيفياً في نماذج بيئية ونماذج صيدلانية وذلك باستخدام الكاشف Benzildithiosemicarbazoneفكان معامل الامتصاص المولاري 16347 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ عند الطول الموجي 380 نانوميتر وفي مذيب الكلوروفورم، ونسبة M:L كانت 1:1 والـ R.S.D % تساوي 0.6 %. وفي دراسة حديثة تمكن(Kumar) وجماعته[8] من تحضير بعض قواعد شف واستخدامها كمضادات للمكروبات وذلك من مفاعلة الديهايدات اروماتية معوضة مع سلفونوامايد

.

الجزء العملي: Experimental Part

جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت مجهزة من شركتي Fulka و Aldrich وكانت على درجة عالية من الجودة والنقاوة ولا تحتاج الى تنقية .

1- مطياف الأشعة المرئية –فوق البنفسجية نوع

[Uv-Visible Spectrophotometer-1800, Shimadzu,(Japan)].

2- جهاز قياس التوصيلية

[Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab(Germany)]

3- مطياف الأشعة تحت الحمراء

[FTIR-8400S Shimadzu(Japan)]spectrophotometer

4- **مسخن كهربائي**

[IKA RH Basic2 (Korea)] Electro thermal

5- جهاز قياس درجات الانصهار

[Stuart Melting points apparatus(England)]melting point

6- جهاز التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.)

[GGG.WWW(49), (Italia)]

تحضير الليكاند [L]

**تم تحضير الليكاند بخطوتين رئيستين:*

1- تحضير المشتق

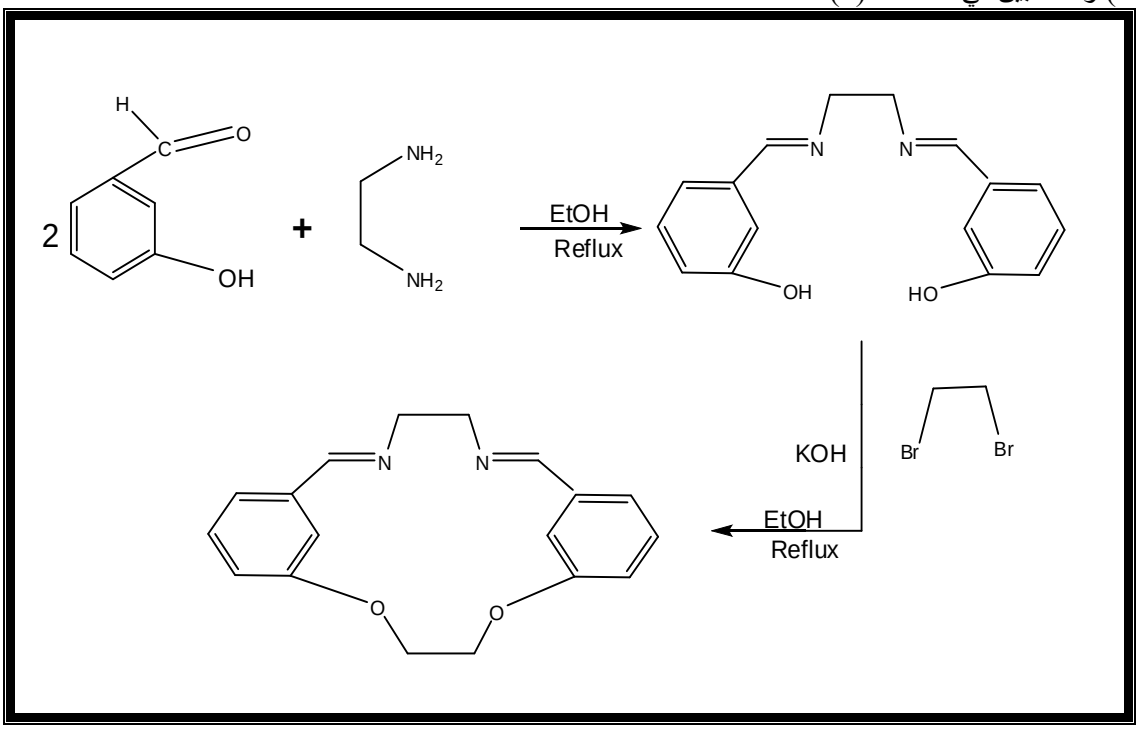
ethylene *bis*(*m*-hydyroxybenzylideneimine)

أذيب (2g,33.277mmol) من (Ethylenediamine) في (20ml) من الكحول الاثيلي المطلق. أضيف إليه مع التحريك المستمر (8.133g,66.554mmol) من (*m*-hydroxybenzyaldehyde) المذاب في (20ml) من الكحول الاثيلي المطلق حرك مزيج التفاعل بالمحرك المغناطيسي مع التصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف إذ لوحظ تكون راسبٍ، رشح, غسل بالكحول الاثيلي المطلق البارد، أعطى بعد التجفيف راسباً رصاصي اللون.

2-الخطوة الثانية/تحضير الليكاند

(N^1E,N^2E)-N^1-ethylidene-N^2-(3-(2-phenoxyethoxy)benzylidene)ethane-1,2-diamine

في دورق دائري ذو فتحتين سعة (250ml) وضع (0.5g,1.863mmol) من المشتق المحضر بالخطوة (1) المذاب في (10ml) من الكحول الاثيلي المطلق. أضيف إلى المحلول مع التحريك المستمر(0.209g,3.726mmol) من KOH الكحولي بعد ذلك أضيف الى المزيج وبشكل بطئ (0.349g,1.863mmol)من (1,2-Dibromoethane) ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة لوحظ تكون راسب جوزي اللون رشح المحلول وغسل الراسب بـ (5ml) من الكحول الاثيلي المطلق البارد ثم (5ml) ثنائي اثيل اثير وترك ليجف ليعطي راسب بني اللون فاتحاً بوزن (0.643 g) وبمنتوج (72٪) ودرجة الانصهار (120-118°C) وكما مبين في المخطط (1).



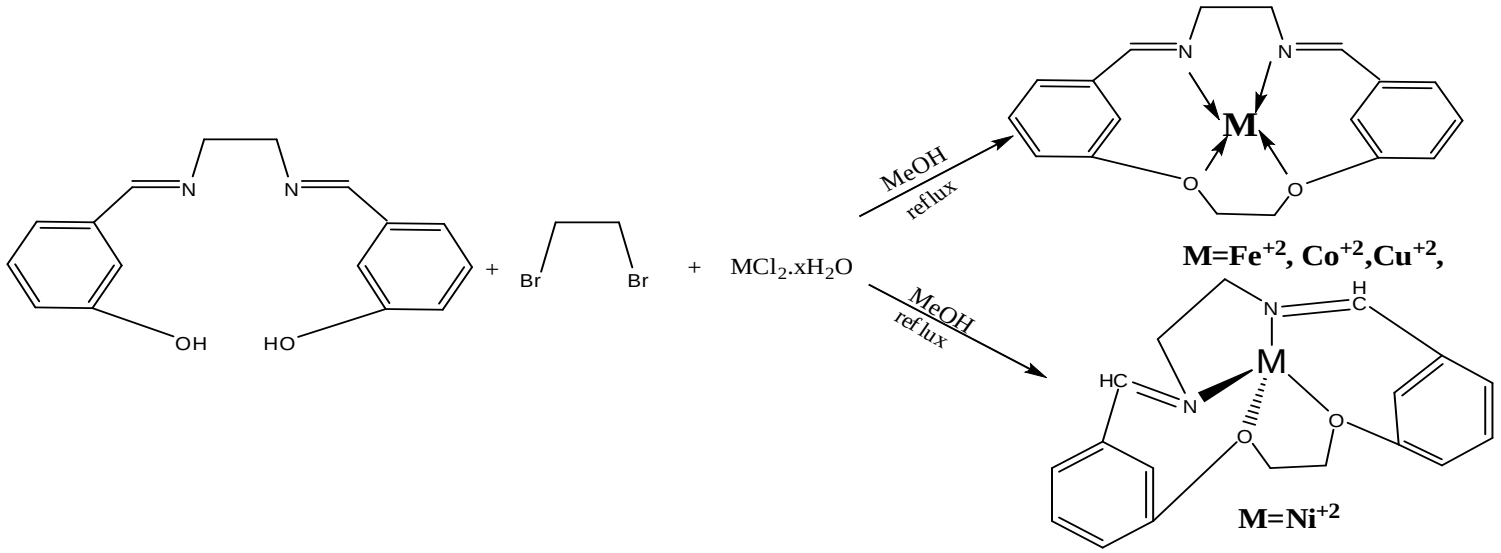
مخطط (1): خطوات تحضير الليكاند [L]

تحضير معقدات الليكاند (L)

Synthesis of the [L] Complexes

تم تحضير المعقدات بطريقة القالب (Template reaction) ابتداء من المشتق المحضر بالخطوة (1)وباستخدام ثنائي بروموايثان بنسبة (1:1) (فلز: ليكاند) وكما يلي:-

في دورق دائري سعة (100ml) اخذ (0.5g,1.863mmol) من المشتق المحضر بالخطوة (1) المذاب في (10ml) من الكحول ألمثيلي. أضيف إلى المحلول مع التحريك المستمر(0.209g,3.726mmol) من KOH الكحولي بعد ذلك أضيف إلى المزيج وبشكل بطئ (0.349g,1.863mmol)من (1,2-Dibromoethane)، ترك المزيج للتحريك لمدة عشرة دقائق ثم أضيف إليه بالتدريج مع التحريك المستمر الأوزان (0.370g,0.403g,0.402g,0.317g)من أملاح الفلزات المستخدمة [$FeCl_2.4H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$)على التوالي المذابة في (5ml) من الكحول ألمثيلي] .ترك المزيج للتصعيد العكسي باستخدام المكثف العاكس لمدة ساعة ونصف حيث لوحظ تغير اللون, إذ تكونت راواسب ملونة ،رشحت , غسلت بالكحول ألمثيلي البارد(5ml) ثم بـ(5ml) بالا يثر للحصول على المعقد المطلوب وكما موضح في المخطط (2).



مخطط (2): تحضير المعقدات مع الليكاند [L]

النتائج والمناقشة: Results and Discussion

حضر الليكاند من تفاعل مكافئين من الميتا هيدروكسي بنزالديهايد مع مكافئ واحد من الاثيلين ثنائي الأمين ومن ثم إضافة ثنائي بورمو إيثان إلى المركب الناتج مخطط (1).

اما المعقدات فقد تم تحضيرها من خلال مفاعلة المشتق الناتج مع ايونات فلزات الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية من خلال تفاعل القالب مخطط (2).

شخصت المركبات الناتجة بوساطة اطياف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية – المرئية والتوصيلية المولارية والتحليل الكمي الدقيق للعناصر.

1- درجة الانصهار (Melting point)

قيست درجات الانصهار للمعقدات قيد الدراسة اذ بينت النتائج في الجدول (1) ان جميع المعقدات المحضرة ذات درجات انصهار اعلى من (200˚C)

جدول (1):يبين بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند والمعقدات المحضرة مع النسب المئوية

Compound	m.p ˚C	M.wt	Colour	Yield %
[L]	118- 120	294.00	Brown	72
$[Fe(L)]Cl_2$	280-282	420.84	Orange	73
$[Co(L)]Cl_2$	203-205	423.90	Deep brown	69

$[Ni(L)]Cl_2$	250-252	423.69	Green	88
$[Cu(L)]Cl_2$	260-262	428.54	Deep orange	85

2-التوصيلية المولارية [9] **(Molar Conductivity)**

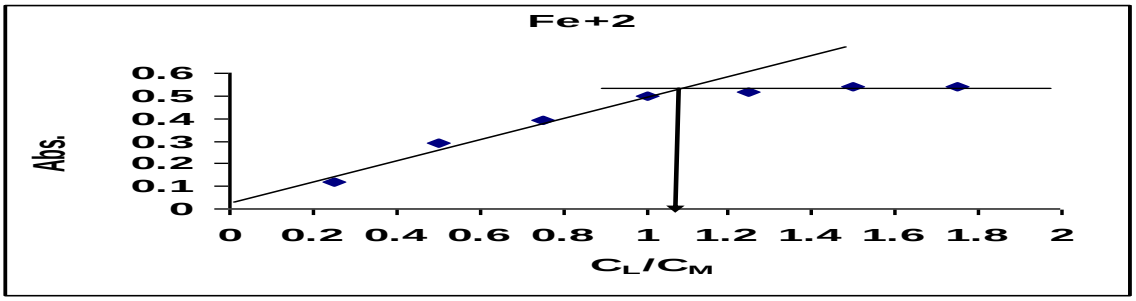
تبين النتائج الموضحة في الجدول (2) التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة المذابة في الكحول الاثيلي وبدرجة حرارة المختبر وبتركيز(1×10^{-3}) مولاري ومن خلال هذه النتائج تبين أن جميع المعقدات المحضرة هي معقدات الكتروليتية.

جدول(2):-قيم التوصيلية المولارية لليكاند ومعقداته المحضرة في مذيب ثنائي مثيل سلفوكساييد بتركيز(10^{-3}) مولاري وبدرجة حرارة المختبر .

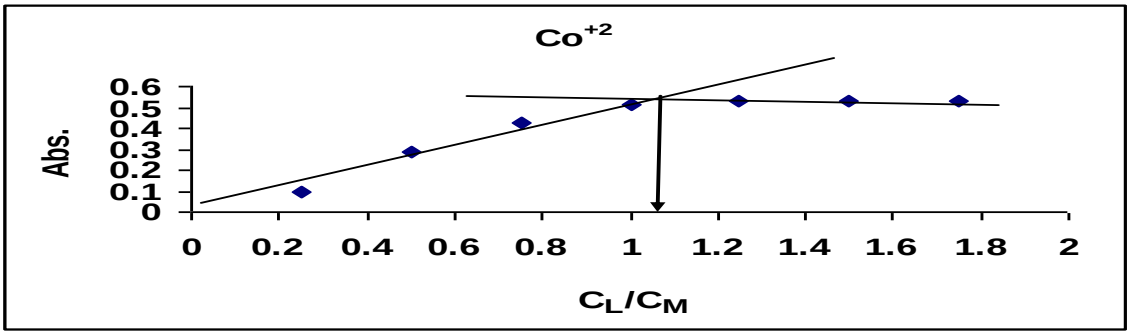
Complex	Λm ($S.mol^{-1}.cm^2$) In(DMSO)
$[Fe(L)]Cl_2$	79.2
$[Co(L)]Cl_2$	79.7
$[Ni(L)]Cl_2$	78.3
$[Cu(L)]Cl_2$	71.1

3- تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة

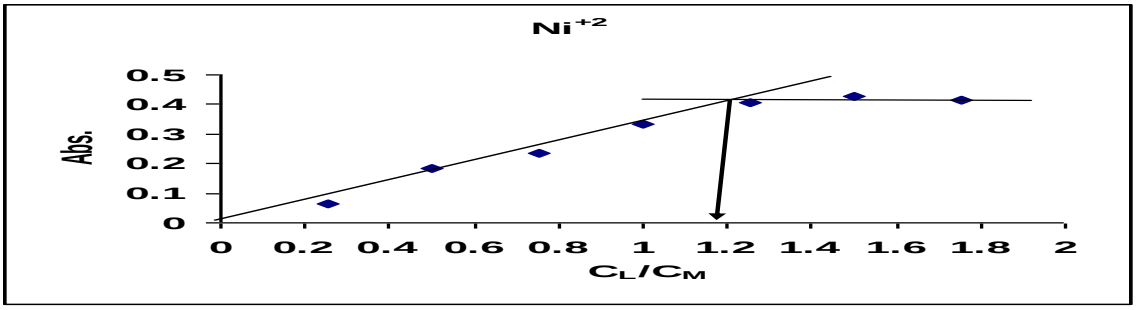
.نتائج هذه الدراسة مبينة في الاشكال (1), (2), (3) ,(4).



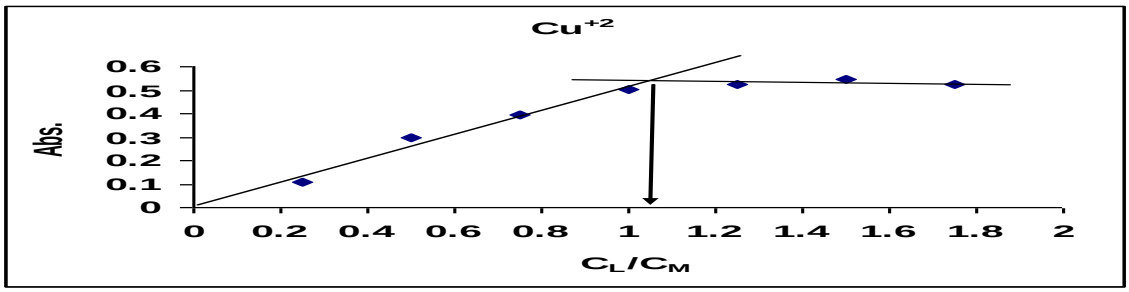
شكل(1) : النسبة المولية للمعقد $[Fe(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل(2) : النسبة المولية للمعقد $[Co(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل(3) : النسبة المولية للمعقد $[Ni(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل(4) : النسبة المولية للمعقد $[Cu(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$

4- حساب ثابت استقرارية المعقدات المحضرة[10]

تم حساب ثابت استقرارية المعقدات المحضرة بالاعتماد على طريقة النسب المولية وحسب المعادلات الاتية :

$$M + L \longrightarrow ML$$

$\alpha c \quad \alpha c \quad (1-\alpha)\, c$

$$K = \frac{[ML]}{[M]\,[L]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

حيث أن:

M هو الايون الفلزي

L هوالكا شف

إذا كانتα درجة التفكك و(c)التركيز المولاري للمعقد المتكون، تكتب المعادلة (1) بالشكل الاتي:

$$K = \frac{(1-\alpha)\, c}{\alpha^2 c^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

ويمكن حساب قيمة (α)من العلاقة الآتية

$$\alpha = \frac{A_m - A_S}{A_m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

حيث أن:

A_S امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ ،A_m الامتصاص الاعظم للمعقد.

جدول (3):-ثوابت استقرار المعقدات المحضرة

Complex	A_s	A_m	α	$K_{stab.}$
$[Fe(L)]Cl_2$	0.505	0.543	0.069	1.955×10^6
$[Co(L)]Cl_2$	0.510	0.532	0.041	5.704×10^6
$[Ni(L)]Cl_2$	0.338	0.429	0.212	1.753×10^5
$[Cu(L)]Cl_2$	0.520	0.546	0.047	4.314×10^6

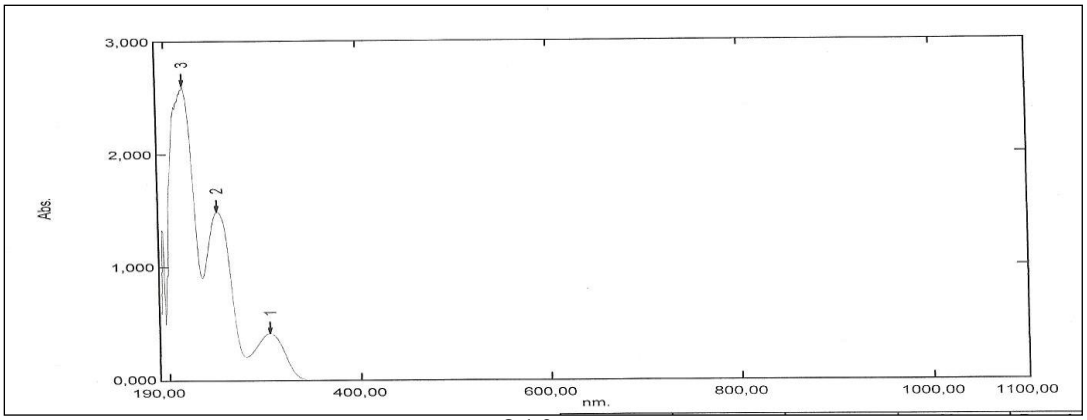
الدراسات الطيفية (Spectral Studies)

أولا:-أطياف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية Spectra(U.V–Vis)

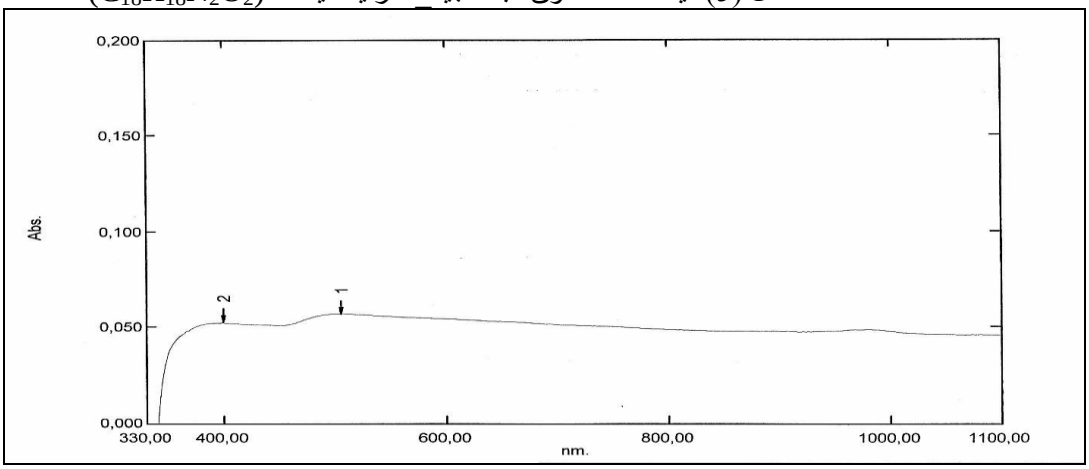
اظهر قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية لليكاند المحضر في هذا البحث قمم امتصاص عند الموقع (253, 306)نانوميتروالتي تعود الى الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ ، كما ظهرت قمة امتصاص عند الموقع (219nm) والتي تعود الى الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$. كما وجد حدوث انزياحات في مواقع هذه القمم عن تلك العائدة للمعقدات المحضرة مما يؤكد حدوث التناسق بين الليكاند وبين كل من الفلزات المستخدمة، فضلا عن ظهور قمم امتصاص جديدة للمعقدات المحضرة والتي تعزى الى طيف انتقال الشحنة (Charge transfer). وهذا يتفق مع ما نشر من بحوث في هذا المجال[12,11] وكما مبين في الأشكال(5 - 9) والجدول رقم (4).

جدول (4):- نتائج قياسات الأطياف الإلكترونية لليكاند ومعقداته المحضرة بتركيز(10^{-3}) ولأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

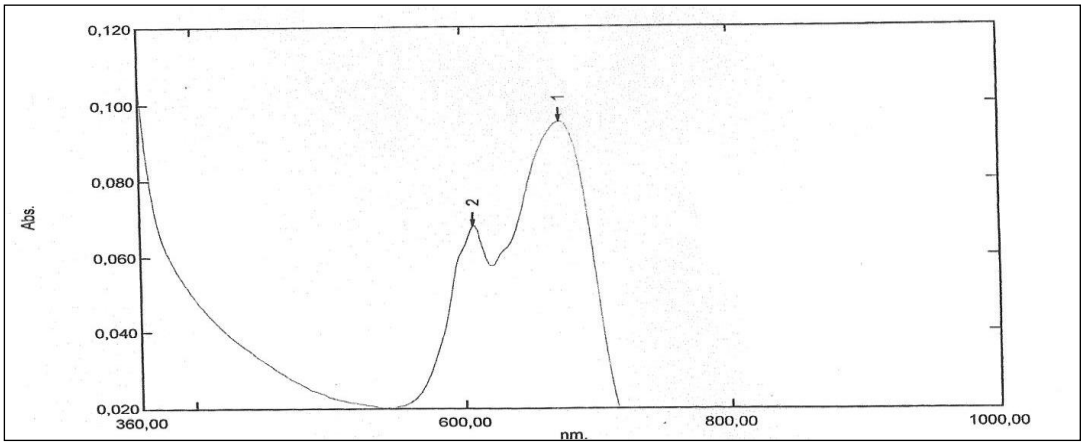
Complex	λ (nm)	υ (cm^{-1})	Assigument	Proposed Structure
[L]	400 506	25000 19762	$^1A_1g\rightarrow{}^1B_2g$ $^1A_1g\rightarrow{}^1B_1g$	S.p
$[Fe(L)]Cl_2$	608 673	16447 14858	$^2A_1g\rightarrow{}^2Eg$ $^2A_1g\rightarrow{}^2T_1g$	S.p
$[Co(L)]Cl_2$	333	30030	$^3T_1{}^{(F)}\rightarrow{}^3T_2{}^{(F)}$	Td
$[Ni(L)]Cl_2$	451 684	22172 14619	$^2B_1g\rightarrow{}^2A_1g$ $^2B_1g\rightarrow{}^2Eg$	S.p



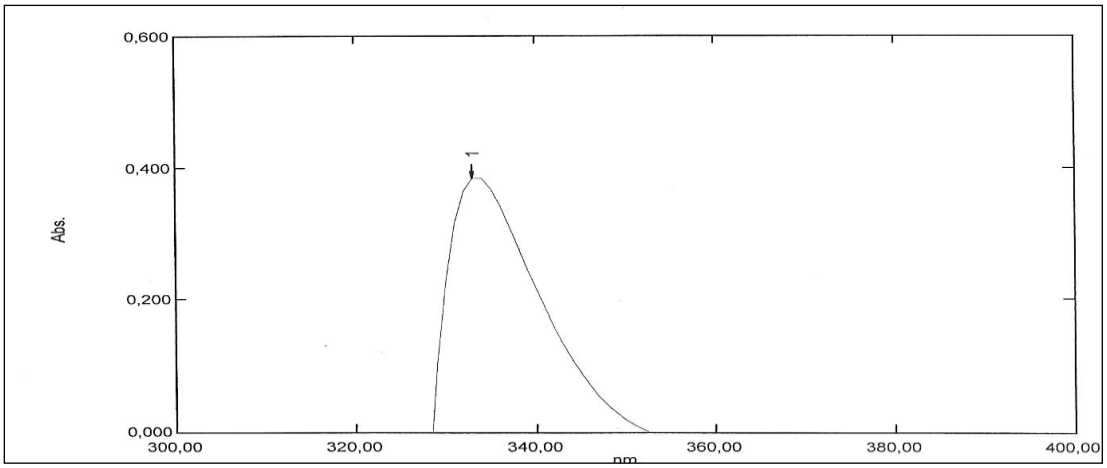
شكل (5)طيف الاشعه فوق البنفسجيه_المرئيه لليلكاند ($C_{18}H_{18}N_2O_2$)



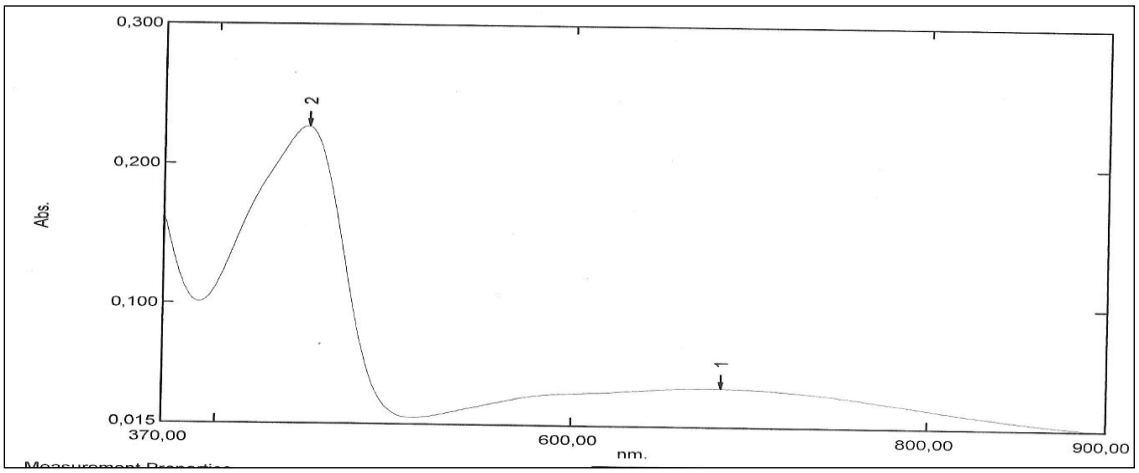
شكل (6)طيف الاشعه فوق البنفسجيه_المرئيه للمعقد $[Fe\ (C_{18}H_{18}N_2O_2)]\ Cl_2$



شكل (7)طيف الاشعه فوق البنفسجيه_المرئيه للمعقد $[Co(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (8)طيف الاشعه فوق البنفسجيه_المرئيه للمعقد $[Ni\ (C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (9)طيف الاشعه فوق البنفسجيه_المرئيه للمعقد$[Cu\ (C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$

ثانيا- اطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

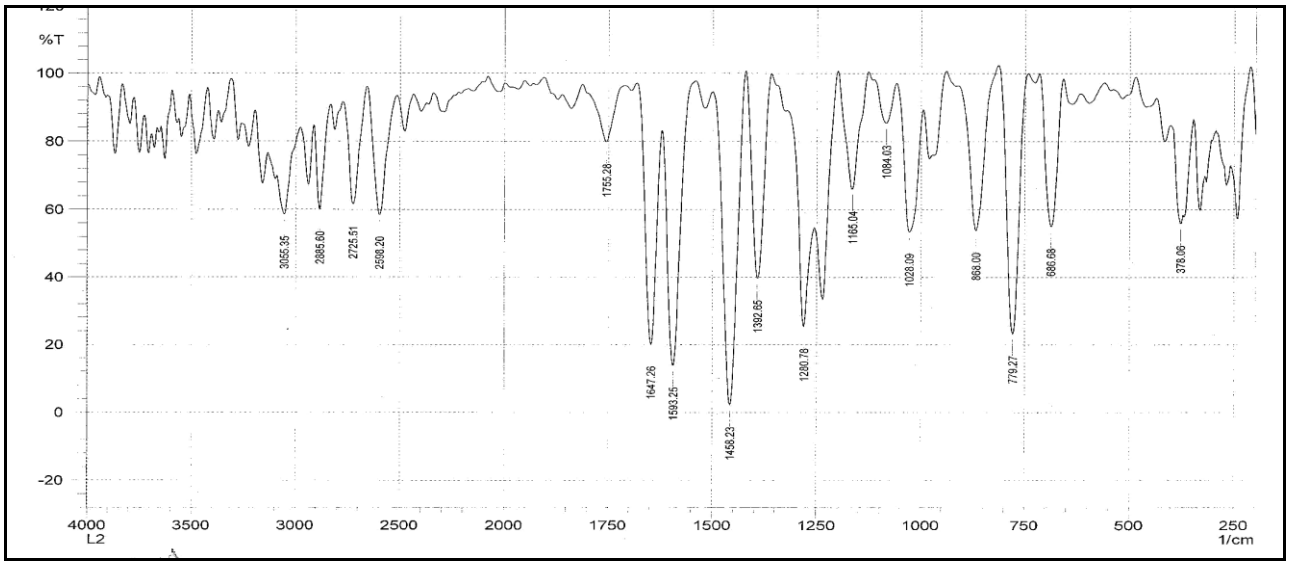
شخص الليكاند[L] عن طريق تتبع طيف الاشعة تحت الحمراء(FTIR) له ومقارنته باطياف (FTIR) للمشتق اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للمشتق والليكاند(10و11) الحزم المميزة التالية حزمة امتصاص عند العدد الموجي ($3620cm^{-1}$) تعود لمط الاصرة (O-H)الفينولية للمشتق. في حين اظهر الليكاند شكل (5) حزمة مميزة عند العدد الموجي (1633سم $^{-1}$) تعود الى مط الآصرة (C=N) دلالة على اختفاء الحزمة المميزة لمجموعة الكاربونيل الالديهايدية في الميتا هيدروكسي بنزالديهايد اما اختفاء الحزمة المميزة عند العدد الموجي (3620 سم$^{-1}$) والتي لوحظت عند المشتق فهو دليل على ارتباط ثنائي برومو ايثان بالمشتق وتكوين الليكاند. من خلال ازالة بروتون مجموعة الهيدروكسيل كما ورد في الأدبيات [4].

اما اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة شكل (15,14,13,12) فقد أظهرت انزياحاً نحو تردد أعلى لحزمة الامتصاص العائدة لمجموعة الايزوميثين [14,13] إضافة إلى تغير مط الاصرة (C-O) ويعود ذلك الى تناسق ذرة الأوكسجين إضافة إلى تغير مط الاصرة (C-O) والتي ظهرت عند العدد الموجي($1269-1290cm^{-1}$) إضافة إلى ظهور قمم جديدة عند العدد الموجي ($524-565\ cm^{-1}$) و
($437-481\ cm^{-1}$) والعائدة لمط الآصرة (M-N) (M-O)على التوالي دليل على تناسق الايون الفلزي مع الليكاند المحضر.

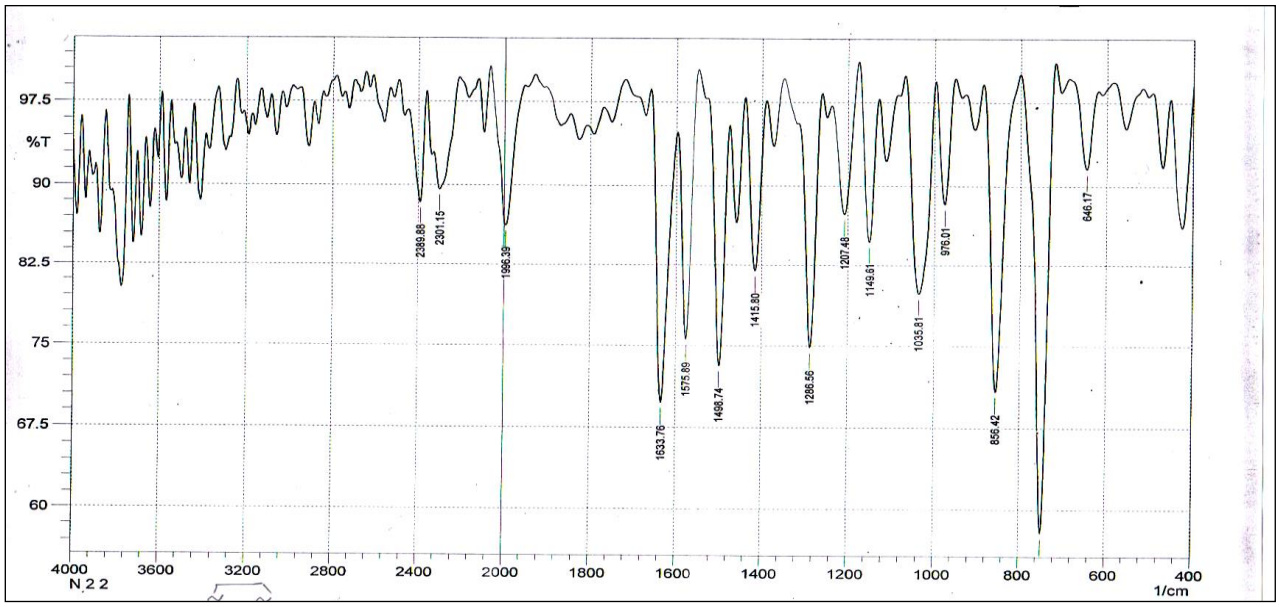
جدول (5):يوضح بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند و**المعقدات المحضرة** بوحدات cm^{-1}

Compound	υ(C – H) arom.	υ(C – H) alipha.	υ(C = N)	υ(C – O)	*ν* (C-N)	υ(M-O)	υ(M-N)
[L]	(3063)w	(2910)w	(1633)s	(1207)m	(1149)m	-	-
[Fe(L)] Cl_2	(3149)s	(2929)w	(1680) w	(1290)w	(1169)w	(565)w	(481)m
[Co(L)] Cl_2	(3084)w	(2949)w	(1674) s	(1273)m	(1165)m	(524)w	(441)w
[Ni(L)] Cl_2	(3005)w	(2962)w	(1683)m	(1271)m	(1157)w	(540)w	(437)w
[Cu(L)] Cl_2	(3085)w	(2955)m	(1679)w	(1269)w	(1130)w	(532)m	(450)w

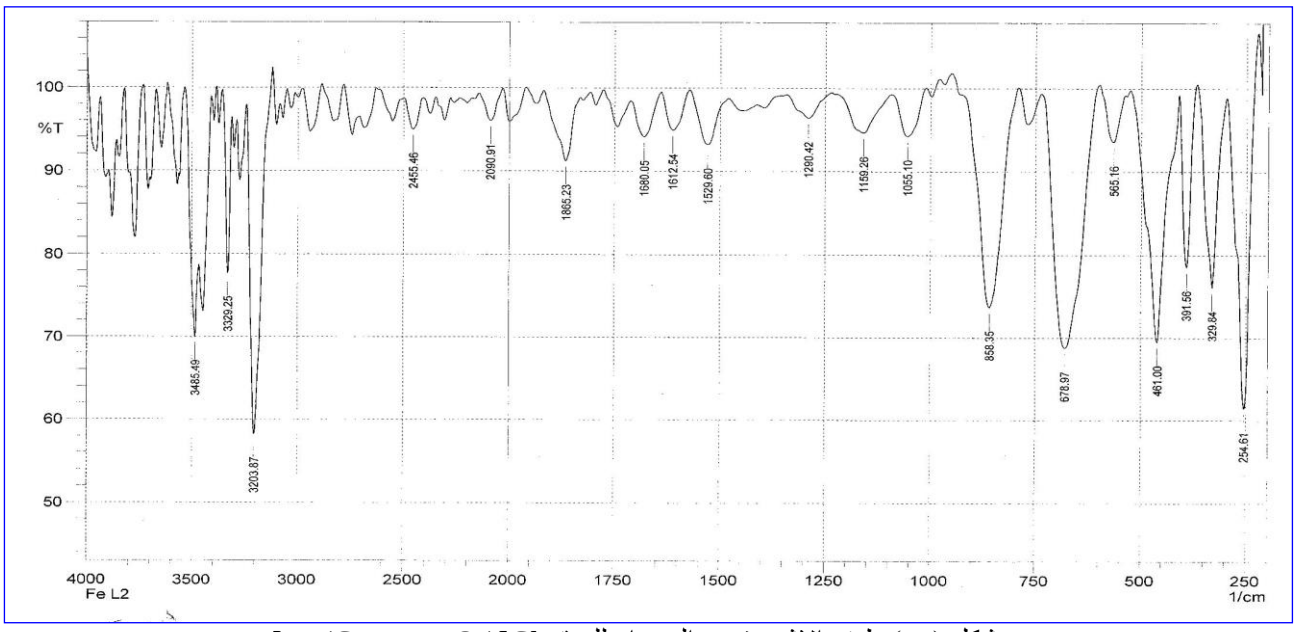
s = strong, w = weak, m = medium



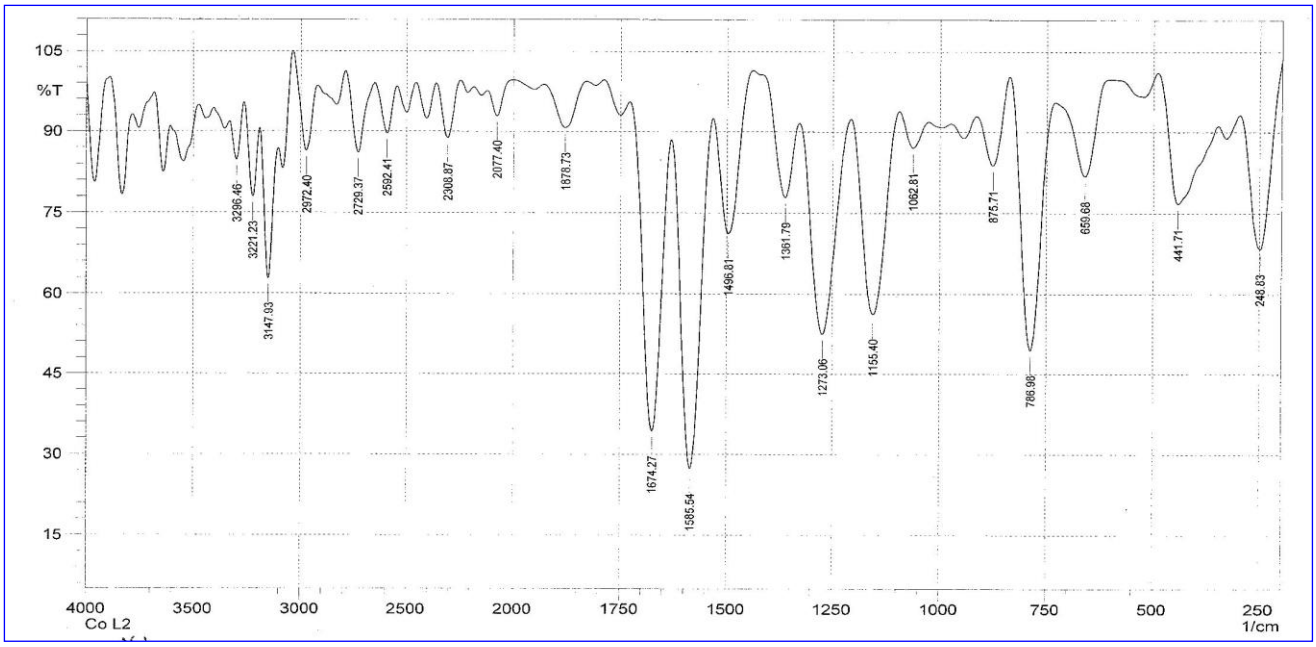
شكل (10) طيف الاشعه تحت الحمراء للمشتق ($C_{16}H_{16}N_2O_2$)



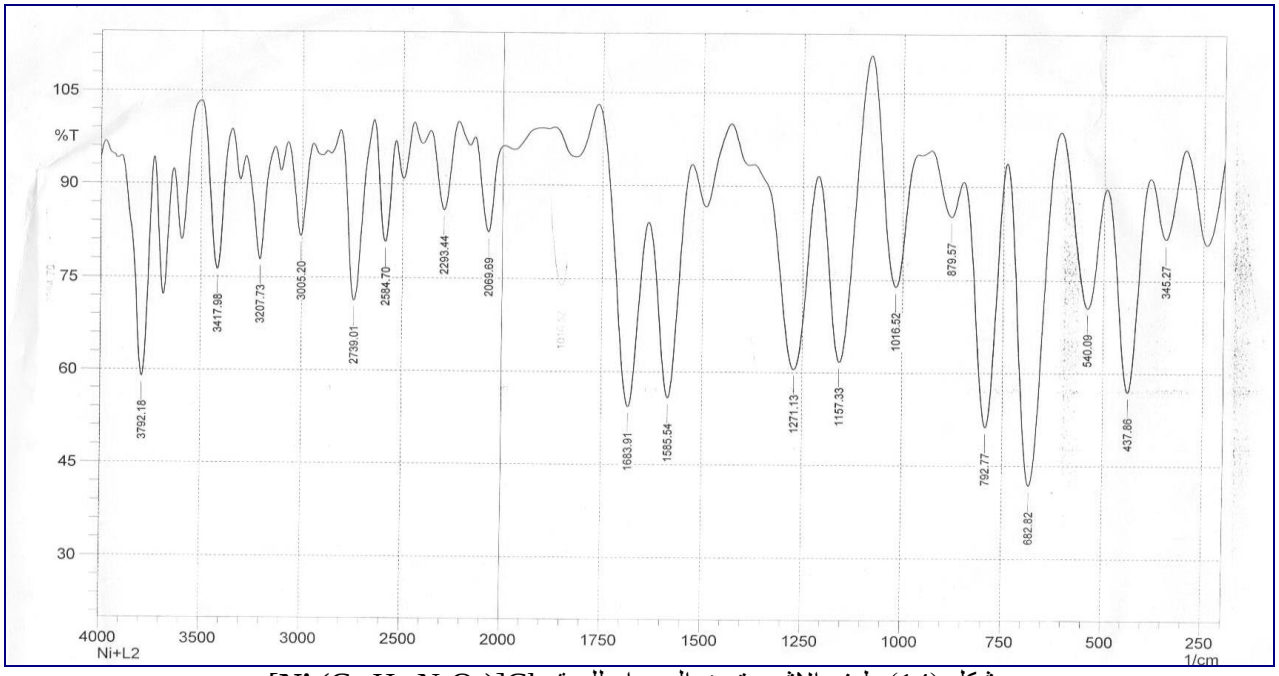
شكل (11) طيف الاشعه تحت الحمراء لليكاند($C_{18}H_{18}N_2O_2$)



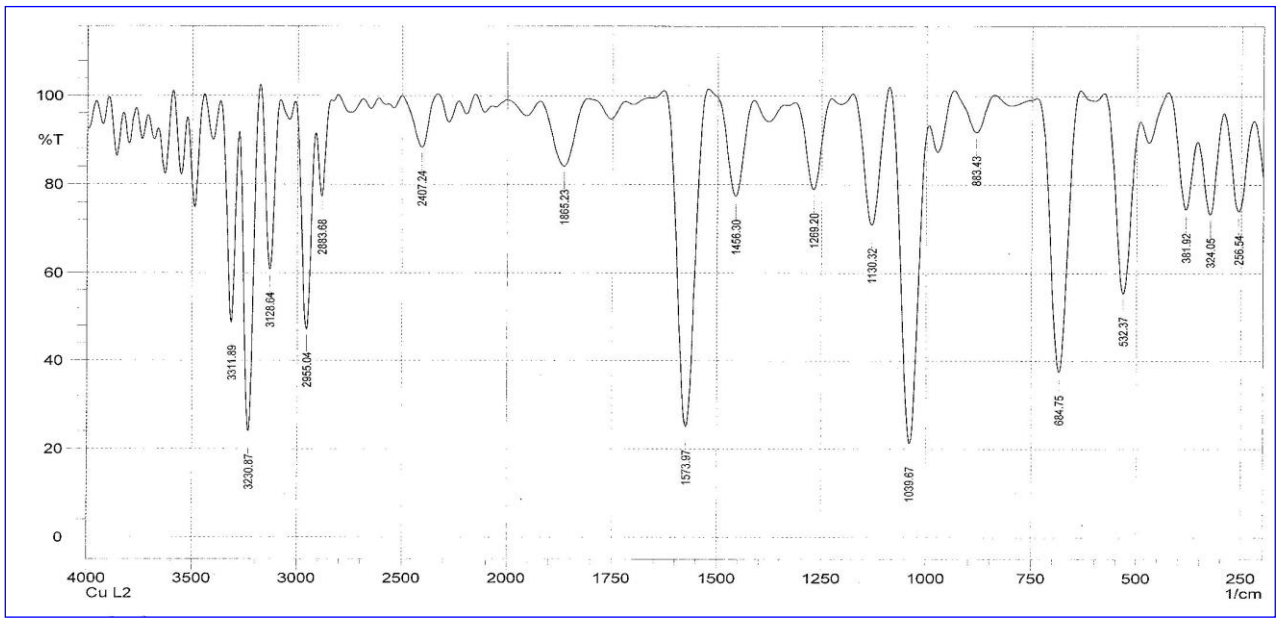
شكل (12) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد$[Fe\ (C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (13) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد$[Co\ (C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (14) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد[**Ni** $(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (15) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد [Cu $(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$

ثالثا- التحليل الكمي الدقيق للعناصر (Elemental Analysis)

استخدمت هذه التقنية لتشخيص الليكاند المحضر وبعض من معقداته الصلبة ، وقد أُدرجت نتائج هذه التحليل في الجدول(6) وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع تلك المحسوبة نظرياً تبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من(فلز: ليكاند)

جدول(6): نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N) لليكاند وبعض معقداته

Compound	C%		H%		N%	
	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found
[L]	(73.469)	(73.183)	(6.122)	(5.961)	(9.523)	(9.385)
[Fe(L)] Cl_2	–	–	–	–	–	–
[Co(L)] Cl_2	–	–	–	–	–	–
[Ni(L)] Cl_2	(50.980)	(50.664)	(4.248)	(4.319)	(6.608)	(6.723)
[Cu(L)] Cl_2	(50.403)	(50.682)	(4.200)	(4.403)	(6.533)	(6.890)

رابعا-القياسات المغناطيسية (Magnetic Measurements)

استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية اذ إن اغلب الفلزات الانتقالية تمتلك الكترونات منفردة وتظهر صفات بارا مغناطيسية.وفضلا عن ذلك , فكلما كان عدد الالكترونات المنفردة اكبر، كان العزم المغناطيسي للايون اكبر[15] ، اذ انها تعطي معلومات عن المركب من ناحية التركيب الالكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الانتقالية، فتعيين عدد الالكترونات المنفردة لايون فلزي يوضح لنا فيما اذا كانت حالة المعقد قيد البحث ذات برم عالٍ أو واطئ.

لقد تم حساب قيمة الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، فوجد العزم المغناطيسي الفعّال (μ_{eff}) من العلاقة الاتية:

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

حيث: $\chi_M = \chi_A + D$

$\chi_M = \chi_g \times$ الوزن الجزيئي للمعقد

T = درجة الحرارة المطلقة

χ_A = الحساسية الذرية المصححة من وجود الدايامغناطيسية D

χ_M = الحساسية المولارية

χ_g = الحساسية الغرامية

μ_{eff} = العزم المغناطيسي الفعّال

D = معامل التصحيح للمركبات المحضرة ضمن هذه الدراسة.

ومن قيم العزم المغناطيسي الفعّال الذي يبين عدد الالكترونات المنفردة في الغلاف الخارجي للايون الفلزي يمكن معرفة ان المركب عالي او واطئ البرم.

واعتمادا على هذه القواعد فلقد أظهرت معقد الحديد(II)مع الليكاند(L) عزماً مغناطيسياً مقدارها (1.209)B.M وهذه القيمة مشابهة لقيم معقدات الحديد (II) ذات الشكل المربع المستوي[16] .

ولقد اظهرت معقد الكوبلت(II) مع كل من الليكاند (L) عزوماً مغناطيسياً مقدارها (2.388B.M) وهي تتفق بصورة عامة مع معقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق ذات الترتيب المربع المستوي [17].

في حين معقد النيكل(II) المحضرمع الليكاند (L) اعطى عزما مغناطيسيا مساوية لـ (4.162B.M) وهذه القيمة تتفق مع معقدات النيكل (II) رباعية السطوح ذات مساهمة اوربيتالية عالية والتي سببت ارتفاع قيمة العزم المغناطيسي للمعقدات[18] .

اظهر معقد النحاس (II) المحضر مع الليكاند(L) عزما مغناطيسياً مساويا لـ(1.846B.M) وعلى هذه القيمة تتفق مع معقدات النحاس (II) ذات الشكل المربع المستوي(1.80-1.90)B.M [19] وقد تم أدراج النتائج في الجدول رقم (7).

جدول (7): يوضح قيم $\mu_{eff.}$ و λ_{max} للمعقدات المحضرة بدرجة 25 C°

المعقدات	λ_{max}(nm)	الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$	الحساسية المولارية $X_M \times 10^{-6}$	معامل تصحيح الدايامغناطيسية $D \times 10^{-6}$	الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$	العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M)
[Fe (L^2)] Cl_2	506	1.176	494.907	119.020	613.927	1.209
[Co (L^2)] Cl_2	673	5.368	2275.495	119.020	2394.515	2.388
[Ni (L^2)] Cl_2	333	16.882	7152.734	119.020	7271.754	4.162
[Cu (L^2)] Cl_2	684	3.060	1311.332	119.020	1430.352	1.846

الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

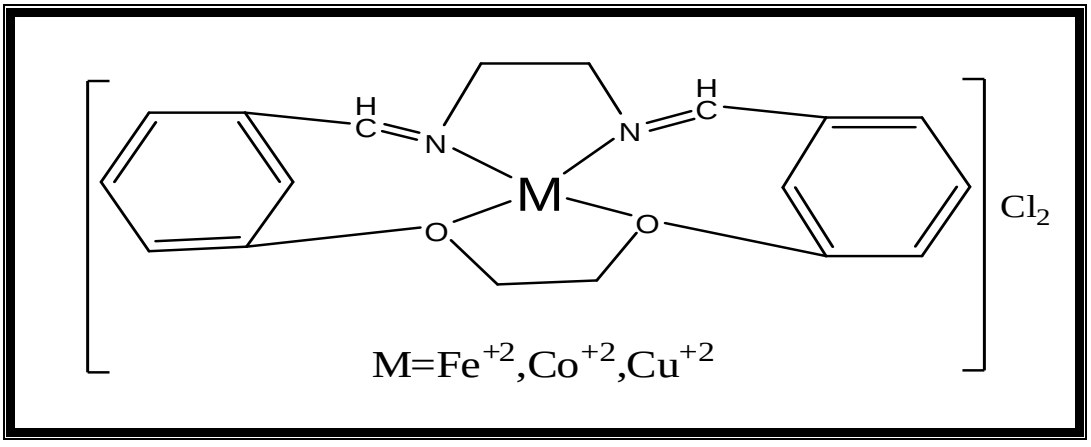
إن الأشكال الفراغية لهذه المعقدات تختلف تبعا لاختلاف مراكز التناسق المتاحة في الليكاند فضلاً عن طبيعة الايونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقد ، لذلك اقترحت أشكالا فراغية عديدة رباعي السطوح والمربع المستوي.

استناداً الى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة آنفا للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الأدبيات حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الايونات الفلزية يمكننا الاستنتاج بان الليكاند سلك كليكاند رباعي السن ، إذ تناسق من خلال ذرتي نتروجين وذرتي أوكسجين .

من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغ المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والأشكال الفراغية لها ويمكن تصنيفها وفق أشكالها الفراغية كما يأتي :-

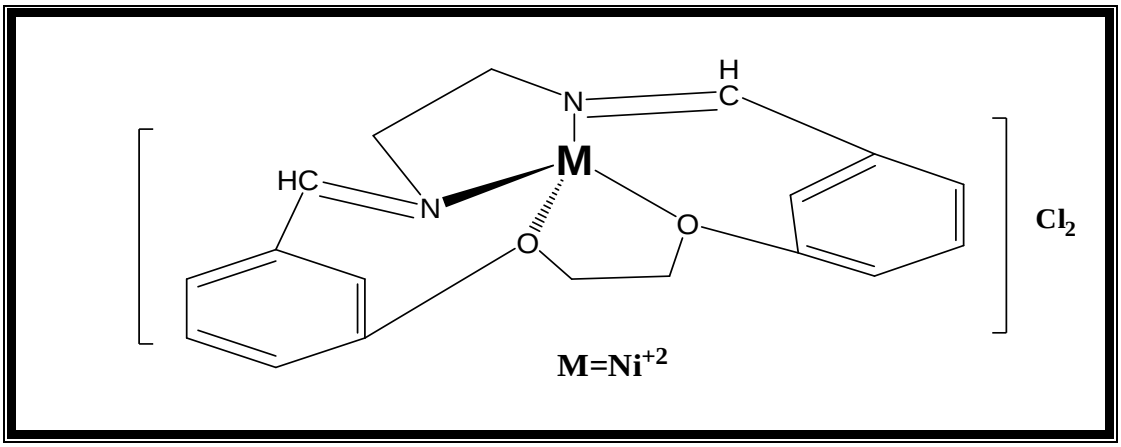
1-معقدات الحديد(Π)والكوبلت(Π) والنحاس(Π)

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقترح شكل المربع المستوي لمعقدات $Fe^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}$ مع الليكاند($C_{18}H_{18}N_2O_2$)وكما هو موضح قي الشكل الفراغي أدناه:



2- معقد النيكل(Π)

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقترح شكل رباعي السطوح لمعقد Ni^{+2} مع الليكاند($C_{18}H_{18}N_2O_2$) وكما هو موضح قي الشكل الفراغي أدناه:



References

1.G. A. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. Cleverty, "***Comprehensive coordination chemistry***", 2Ed., Pergamon Press, Oxford, England, 1987, P. 716, , 717, 733, 735.

2.A. S. P. Azzouz, A. A. A. Rahman and A. G. Taki, ***J. Edu. Sci***., 2003, 15, 1.

3.I. J. Sallomi and R. A. Hadad, ***J. Edu. Sci***., 2004,16, 2, 110.

4. V. Satyanarayana, P. Sreevani, A. Sivakumar, and V. Vijayakumar, ***Indian J. Chem***., 2008, (xvii) 221.

5. A.Y. Meli; ***M.Sc. Thesis***, 2004,Al-Mustansiria University.

6.R. S. Lokhande, S.V. Poman, and H. R. Kapadi; ***Asian. J. Chem***., 2001, 13(3),1222.

7.B. K. Reddy, J. R. Kumar, K. J. Reddy, L. S. Sarma and A. V.Reddy., ***J.Analytical Sci***., 2003,19, 423.

8.S . Kumar, M . Niranjan, K .Chaluvaraju, C. Jamakhandi and D. Kadadevar., ***Indian J. Pharm***., 2010, 01, 39.

9-. I. J. Sallomi and A. J. Shaheen, ***Mu'tah/Jordan***, 1995, 10, 93.

10- S. E. Saeed, ***M.sc. Thesis*** , 2010, University of Karbala.

11- N. H. Buttrus, ***''Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem***"., 1998, 28, 1641.

12-A. El-Idrissi, K. Tebbji and S. Radi, **Molecules**, 2001, 6, 232.

13. R. P. shukla and M. A. Jaiswal , ***J.Indian Chem. Soc.*** , 1983, LX , 1014.

14. O .P. Arora and N. S. Misra , ***J. Indian chem. Soc.*** , 1982, L1X , 32.

15.لينا صدقي عبد القادر، "***الكيمياء الفراغية***"، ط 1، دار صفاء للنشر والتوزيع,عمان , 2010, ص 152،122.

16.D. Nicholls ***The Chemistry of Iron , Cobalt and Nickel*** Pergomon press , Oxford,1st Ed.,(1973), 1090.

17. B. B . Kaul and K. B. Pandeya***, J. Inorg. Nucl. Chem***., 1989, 40, 1035.

18. T. A. K. Al-Allaf and A .Z. M. Sheat, ***Asian J. Chem.,*** 1996, 8, 305.

19. J. Becher, D. J. Brockway, K. S. Murray and P. J. Newman***, J. Inorg. Chem.,*** 1982**,** 21, 1791.