

تحضير وتشخيص معقدات ايونات الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية
لليكاند الجديد نوع N_2O_2 ودراسة تكافؤية المعقدات
Synthesis & Characterisation of Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} and Cu^{+2} for a
new ligand type N_2O_2 and Stoichiometric Study

سهاد كريم عباس

أ.م.د. عاشور حمود داود

أ.د. علاء فراك حسين

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 ذات الصيغ العامة $[M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} \text{ and } Cu^{+2}], [(C_{18}H_{18}N_2O_2)M]Cl_2$ شُخصَ الليكاند والمعقدات المحضرة بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، وقياس درجات الانصهار، وقياس التوصيلية المولارية. لقد أظهرت قياسات التوصيلية المولارية أن جميع المعقدات تكون أيونية. بينت هذه الدراسة أن الشكل الفراغي المتوقع لمعقدات [الحديد (II)، الكوبلت (II)، النيكل (II) والنحاس (II)] مع الليكاند هو مربع مستوي أو رباعي السطوح. تم تحديد نسبة الفلز: ليكاند لهذه المعقدات بواسطة طريقة النسبة المولية. ولقد أظهرت النتائج أن نسبة الفلز: ليكاند للمعقدات المحضرة هي نسبة (1:1).

Abstract

The work included the synthesis and characterisation of the new Ligand from Schiff base type (N_2O_2) with general formula $[(C_{18}H_{18}N_2O_2)]$.

Also the work covers the reaction of some metal ions with ligand. Complexes of the general formula $[(C_{18}H_{18}N_2O_2)M]Cl_2$. Where: $[M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} \text{ and } Cu^{+2}]$

All compounds have been characterised as needed by spectroscopic methods [IR, UV-Vis], M.P and molar conductivity measurements.

The conductivity measurements showed that, All complexes are electrolyte with (1:2). From the above data the proposed geometry around ($Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$ and Cu^{+2}) ions with the ligand is squar planner or tetrahedral.

The (metal : ligand) (M:L) molar ratio measured by molar ratio method, and the result ratio was (1:1) for the all ion complexes.

المقدمة: Introduction

تحتوي قواعد شف المحضرة من مركبات ذات صفة اروماتية على اوربتالات π اللاموقعية تجعلها ليكاندات فعالة تجاه بعض ايونات الفلزات فتكون معقدات عن طريق ارتباط ذرة الناتروجين لمجموعة الازوميثين ($-CH=N$) مع ايون الفلز، حيث تسلك سلوك ليكاند احادي السن^(1,2) وقد تسلك سلوك ثنائي السن عند احتواء الحلقة الاروماتية على مجاميع معوضة مانحة في الموقع اورثو لمجموعة الازو ميثين. واول من حضر هذا النوع من المعقدات هو (Ettling)⁽³⁾ سنة 1848 الذي حصل على ناتج اخضر غامق عند مفاعلة خلاص النحاس مع الساليسالديهايد في محلول الامونيا المائي، سمي ذلك المعقد الساليسالديهايد الدايامين (II) Cu. كما تمكن شيف⁽⁴⁾ من تحضير المعقد ذاته وبنسبة 2:1 (الليكاند: فلز). وتمثل معقدات الكوبلت الثنائية لقواعد شف المشتقة من الساليسالديهايد وثنائية الامين الالفاتية نماذج تخليقية لجزيئات كبيرة حاملة للاوكسجين في الانظمة الحيوية^(5,6). ان تحضير بعض معقدات قواعد شف ذات الحلقات الكبيرة تتطلب وجود ايون الفلز اثناء تكاثف الالديهايد او الكيتون مع ثنائي الامين، حيث يساعد ايون الفلز في عملية غلق الحلقة.

تتميز قواعد شف ومعقداتها بامتلاكها فعالية بابلوجية واسعة النطاق مما دعا العلماء والباحثين إلى تحضير ودراسة هذه المركبات بشكل واسع فلقد حضرت أعداد كثيرة منها وشخصت كمركبات ذات فعالية مضادة لبكتريا السل⁽⁷⁾. وفي عام (1988)

حضر الباحث Parashar وجماعته⁽⁸⁾ عدداً من المعقدات ودرست خصائصها البايولوجية على نمو بكتريا الاشريكية القولونية *Escherichia coli* كما درست على نوعين من الفطريات هما *Aspergillus flavus* و *Aspergillus niger* فضلاً عن خميرة *Candida albicans* فقد لوحظ أن ازدياد الفعالية المضادة للمكروبات هي بارتباط الليكاندات بالذرة الفلزية. كما وجد أن معقد الكوبلت⁽⁹⁾ الحاوي على قاعدة شيف (Salen) المشتقة من الساليسالديهايد والاثيلين ثنائي الأمين ومضافاً إليها قاعدة مثل البريديين يتفاعل بسرعة مع الأوكسجين بتفاعل عكسي وهذا مشابه لكيمياء الهيموكلوبين (Hb) والمايوكلوبين (Mb) بصفته ناقلاً للأوكسجين وكما هو موضح بالمعادلة الآتية:



لذا يستخدم هذا النوع من التفاعلات في دراسة الهيموكلوبين والماكلوبين خارج الجسم.

كما ثبتت فعالية عدد من معقدات قواعد شيف مع 10،1-فينانثرولين ضد البكتريا *Bacillus megaterium* والخميرة *Candida tropicalis*⁽¹⁰⁾.

وفي عام (2000) حضر عدد من قواعد شيف ثلاثية السن⁽¹¹⁾ ووجد أن للمعقدات المحضرة دوراً بايولوجياً مهماً إذ درست فعاليتها هذه المعقدات ضد عدداً من أنواع البكتريا المعروفة وهي *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli* و *Pseudomonas aeruginosa*. وفي العام نفسه حضرت قواعد شيف أخرى ومعقداتها⁽¹²⁾ وقد تمت دراسة تلك الليكاندات ومعقداتها كمضادات للمكروبات على سلالات من البكتريا الموجبة والسالبة وكذلك على نوعين من الفطريات الممرضة للكائنات الحية وثبت أن لهذه المعقدات فعالية أكثر من الليكاندات. وقام الباحث Raman وجماعته⁽¹³⁾ بدراسة فعالية المعقدات المحضرة ضد عدد من أنواع البكتريا. كذلك حضرت أعداد كثيرة من قواعد شيف ومعقداتها⁽¹⁴⁻¹⁷⁾ وشخصت كمركبات ذات فعالية مضادة للبكتريا، وقد وجد أن لمعقدات قواعد شيف فعالية ضد السرطان⁽¹⁸⁾. نظراً للأهمية الواسعة لقواعد شيف ومعقداتها وفوائدها في العديد من المجالات المختلفة فقد هدف بحثنا إلى تحضير ليكاند جديد من قواعد شيف نوع N_2O_2 وتحضير معقداته مع ايونات الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية ودراسة تكافؤية المعقدات المحضرة وتشخيصها باستخدام التقنيات الطيفية منها الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Visible) والأشعة تحت الحمراء (FTIR).

الجزء العملي: Experimental Part

الأجهزة والمواد:

- 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 [Single Beam UV-visible Spectrophotometer Sp-300(Japan)]
 - 2- جهاز قياس التوصيلية [Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab(Germany)]
 - 3- الميزان الكهربائي [Sartorius , BL 2105]
 - 4- مطياف الأشعة تحت الحمراء [Varian Resolution – 300 FT.IR Spectrophotometer]
 - 5- مسخن كهربائي [LTD,Labtech Daihan Labtechco]
 - 6- جهاز قياس درجات الانصهار [Stuart Melting points apparatus]
 - 7- مطياف الرنين النووي المغناطيسي [JEOL- JNM-ES-400]

طرائق تحضير الليكاند [H₂L]

Preparation of Ligand [H₂L]

(1) الخطوة الاولى/تحضير المشتق

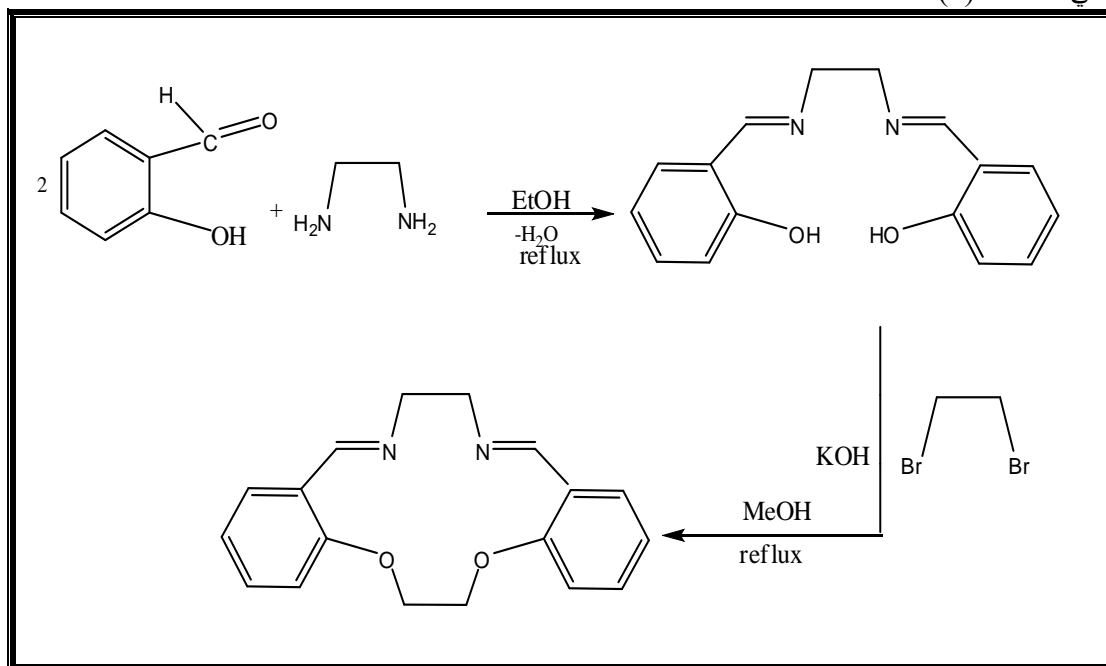
ethylene bis(o-hydroxybenzylideneimine)

في دورق دائري سعة (100مل) يحوي (Ethylendiamin) (2g,33.277mmol) المذاب في (20 مل) من الايثانول. أضيف إليه مع التحريك المستمر (8.127g,66.554mmol) من (Salicylaldehyde) المذاب في (20 مل) من الايثانول حرك مزيج التفاعل بالمحرك المغناطيسي مع التصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف إذ لوحظ تكون راسب اصفر اللون ، رشح وغسل بالايثانول البارد، ثم جفف .

(2) الخطوة الثانية/ الطريقة الأولى لتحضير الليكاند

(N¹E,N²E)-N¹-ethylidene-N²-(2-(2-phenoxyethoxy)benzylidene)ethane-1,2-diamine

في دورق دائري ذو فتحتين سعة (250 مل) وضع (0.5g,1.863mmol) من المشتق المحضر بالفقرة (1) المذاب في (10 مل) من الايثانول. أضيف إلى المحلول مع التحريك المستمر (0.208g,3.726mmol) من KOH الكحولي بعد ذلك اضيف الى المزيج وبشكل بطئ (0.349g,1.863mmol) من (1,2-Dibromoethane) ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة لوحظ تكون راسباً برتقالي اللون رشح المحلول وغسل الراسب بـ (5 مل) من الايثانول البارد ثم بـ (5 مل) ثنائي مثيل اثير وترك ليجف ليعطي راسب برتقالي بوزن (4.2)غم وبنسبة (91٪) ودرجة الانصهار (110-108)°م وكما مبين في المخطط (1).



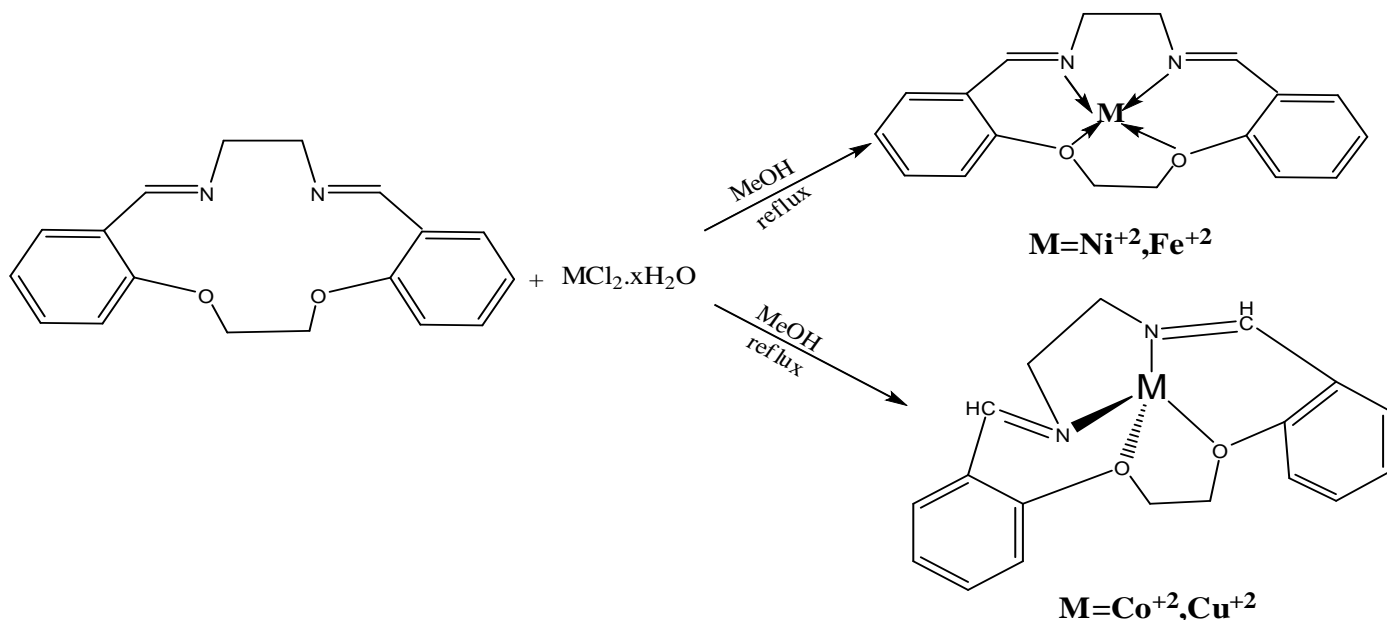
مخطط(1): يوضح سيرالتفاعل لتحضير الليكاند

تحضير معقدات الليكاند (H₂L)

Synthesis of the [H₂L] Complexes

تم استخدام الطريقة الثانية لتكوين الليكاند وفي تحضير معقداته وبنسبة (1:1) (فلز : ليكاند) وكما يلي:-
في دورق دائري سعة (100 مل) وضع (0.5g,1.863mmol) من المشتق المحضر بالفقرة (1.3.2) المذاب في (10 مل) من الايثانول. أضيف إلى المحلول مع التحريك المستمر (0.208g,3.726mmol) من KOH الكحولي بعد ذلك اضيف الى المزيج

وبشكل بطيء (0.349g, 1.863mmol) من (1,2-Dibromoethane) ، ترك المزيج للتحريك لمدة عشرة دقائق ثم أضيف اليه بالتدريج مع التحريك المستمر الأوزان (0.396g, 0.402g, 0.401g, 0.288g) من أملاح الفلزات المستخدمة [$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] على التوالي المذابة في (5مل) من الميثانول . ترك المزيج للتصعيد العكسي باستخدام المكثف العاكس لمدة ساعة ونصف حيث لوحظ تغير اللون، إذ تكونت راسب ملونة، رشحت، غسلت بالايثانول البارد 5مل ثم بـ 5مل بالايثر للحصول على المعقد المطلوب، وكما موضح في المخطط (2).



مخطط (2): تحضير المعقدات مع الليكاند $[\text{H}_2\text{L}]$

Results & Discussion

حضرت الليكاند من تفاعل مكافئين من الساليسيديهايد مع مكافئ واحد من الاثيلين ثنائي الامين ومن ثم اضافة ثنائي برومو ايثان الى المركب الناتج مخطط (1) اما المعقدات فقد تم تحضيرها من خلال مفاعلة الليكاند الناتج مع ايونات فلزات الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية من خلال تفاعل القالب مخطط (2) شخصت المركبات الناتجة بواسطة اطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية - المرئية والرنين النووي المغناطيسي والتوصيلية المولارية اضافة الى كشف نترات الفضة واختبار ذوبانية المركبات المحضرة بمذيبات مختلفة.

(Thermal Stability)

1-الاستقرارية الحرارية

قيست درجات الانصهار للمعقدات قيد الدراسة اذ بينت النتائج في الجدول (1) ان جميع المعقدات المحضرة ذات درجات انصهار اعلى من (200) م° مما يدل على ان المعقدات المحضرة ذات استقرارية حرارية جيدة .

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

النسبة المئوية للنتائج (% Yield)	درجة الانصهار M.P(°C)	اللون (Color)	المركب (Compound)
91	108- 110	اصفر	الليكاند(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)
91.45	280-282	جوزي غامق	[Fe(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)]Cl ₂
77.34	228-230	اخضر غامق	[Co(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)]Cl ₂
88.31	308-310	برتقالي	[Ni (C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)Cl ₂
68.98	258-260	اخضر	[Cu(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)]Cl ₂

2- الذوبانية

(Solubility)

اختبرت قابلية ذوبان الليكاند و المعقدات المحضرة في مذيبات مختلفة اذ لوحظ بان الليكاند والمعقدات المحضرة ذات قابلية ذوبان جيدة في بعض المذيبات وشحبة الذوبان او لا تذوب في مذيبات اخرى. نتائج هذه الدراسة مبينة في الجدول (2)

جدول(2):- يبين ذوبانية الليكاند ومعقداته في مذيبات مختلفة

Ether	n-Hexane	Benzene	CCL 4	H ₂ O	EtOH	DMSO	DMF	Compound
-	-	+	÷	-	+	+	+	الليكاند(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)
-	-	÷	÷	-	+	+	+	[Fe(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)] Cl ₂
-	-	-	-	-	+	+	+	[Co(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)] Cl ₂
+	+	+	+	-	+	+	+	[Ni(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)] Cl ₂
-	-	÷	-	-	+	+	+	[Cu(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)] Cl ₂

+ :ذائب, - :غير ذائب, ÷ :ذائب جزئي

(Molar Conductivity)

3- التوصيلية المولارية

تبين النتائج الموضحة في الجدول (3) التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة المذابة في الايثانول وبدرجة حرارة المختبر وبتراكيز (10⁻³×1) مولاري ومن خلال هذه النتائج يتبين ان جميع المعقدات المحضرة هي معقدات كتروليتية.

جدول (3): قيم التوصيلية المولارية لليكاند ومعقداته المحضرة في مذيب الايثانول بتركيز (10^{-3}) مولاري وبدرجة حرارة المختبر

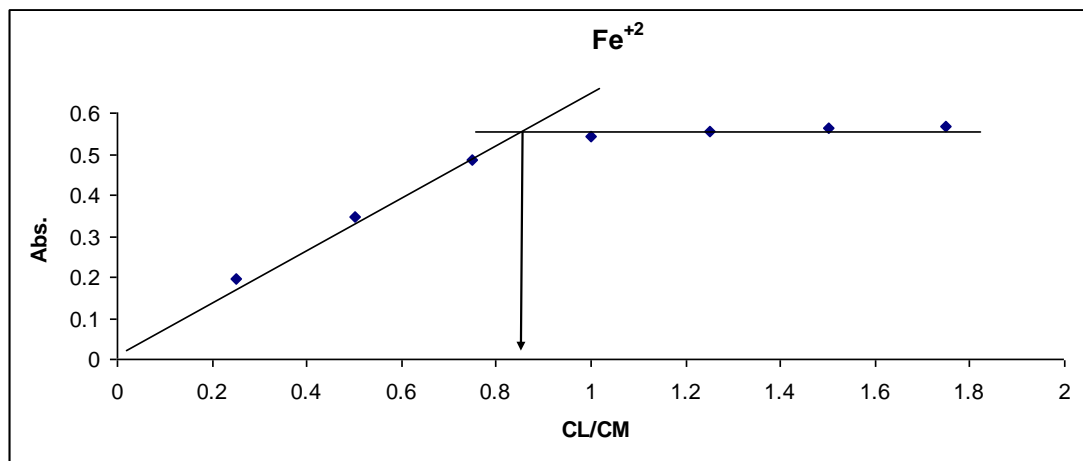
المعقدات (Complexes)	التوصيلية المولارية (سم ² .اوم ⁻¹ .مول ⁻¹) Λ_M
الليكاند ($C_{18}H_{18}N_2O_2$)	7.8
$[Fe(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$	76.8
$[Co(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$	89.1
$[Ni(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$	82.9
$[Cu(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$	71.6

4-الكشف عن ايونات الكلوريد في المعقدات المحضرة

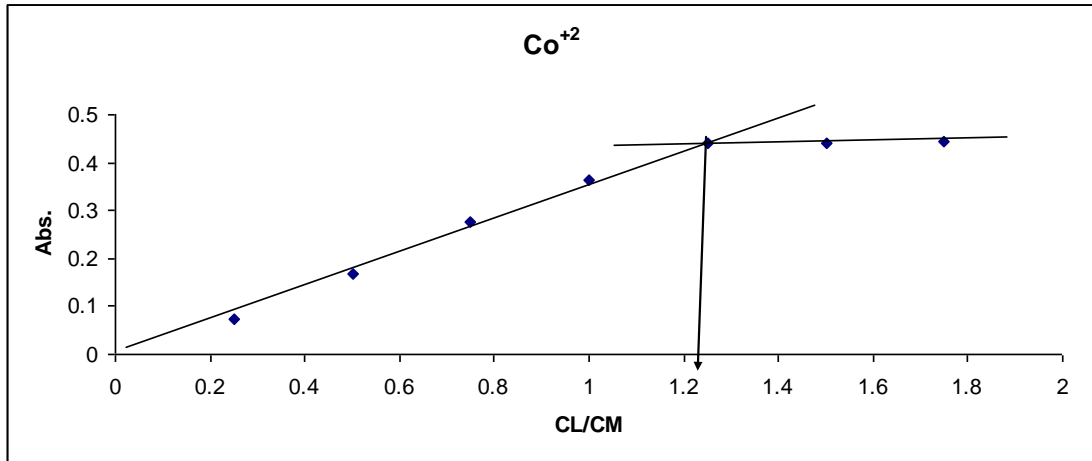
لغرض التاكيد من وجود ايونات الكلوريد خارج مجال التناسق للمعقدات المحضرة. تم اضافة محلول نترات الفضة الى محاليل المعقدات المحضرة كل على حده حيث لوحظ تعكر جميع محاليل المعقدات وظهور راسب دلالة على وجود ايونات الكلوريد خارج مجال التناسق.

5- تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة:

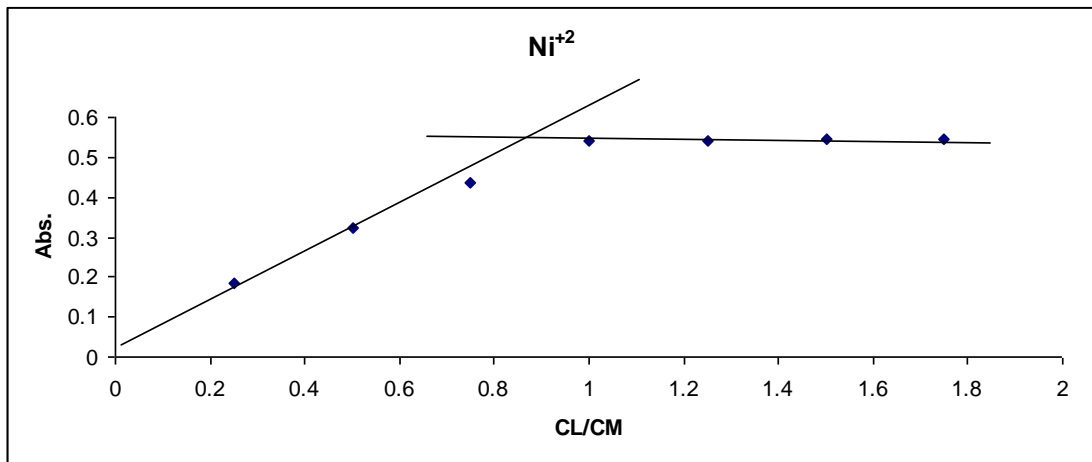
هنالك عدة طرق يمكن من خلالها تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة وان طريقة النسبة المولية هي الأكثر شيوعا واستخدما في تحديد صيغ المعقدات الذائبة⁽¹⁹⁾ لذلك استخدمت لتعيين الصيغ المقترحة للمعقدات الفلزية مع الليكاند المحضر. إذ تم تحديد نسبة (فلز:ليكاند) وذلك من قياس الامتصاص لمجموعة من المحاليل, لقد احتوت هذه المحاليل على تركيز ثابت من الايون الفلزي مع تراكيز متزايدة ومتناسبة من محلول اليكاند, نتائج هذه الدراسة مبينة في الاشكال (1), (2), (3), (4).



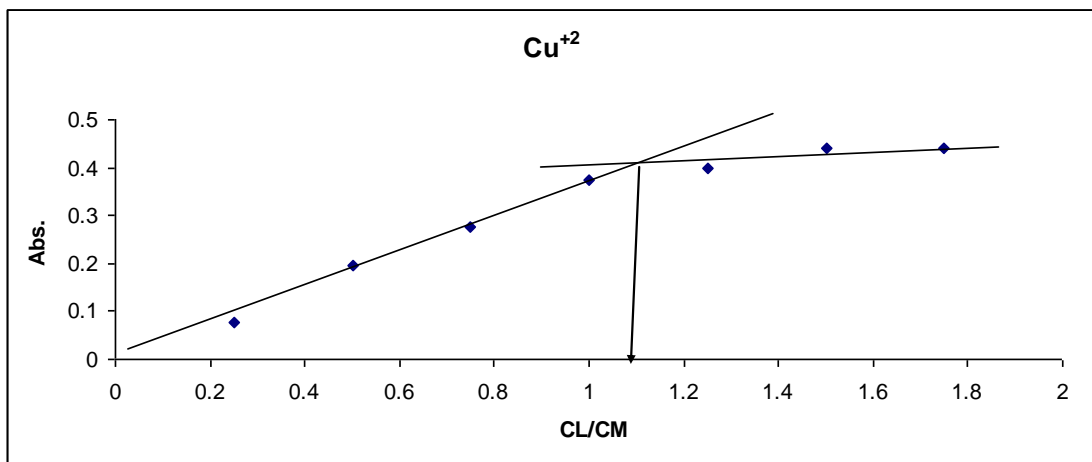
شكل (1) : النسبة المولية للمعقد $[Fe(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (2) : النسبة المولية للمعقد [Co(C₁₈H₁₈N₂O₂)]Cl₂



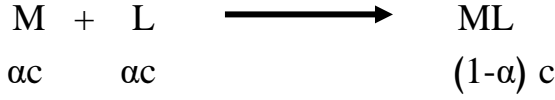
شكل (3) : النسبة المولية للمعقد [Ni(C₁₈H₁₈N₂O₂)]Cl₂



شكل (4) : النسبة المولية للمعقد [Cu(C₁₈H₁₈N₂O₂)]Cl₂

6- حساب ثابت استقرارية المعقدات المحضرة

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



$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \dots\dots\dots (1)$$

حيث أن:

M هو الايون الفلزي

L هو الكاشف

إذا كانت α درجة التفكك و (c) التركيز المولاري للمعقد المتكون، تكتب المعادلة (1) بالشكل الآتي:

$$K = \frac{(1-\alpha) c}{\alpha^2 c^2} \dots\dots\dots (2)$$

ويمكن حساب قيمة (α) من العلاقة الآتية

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots\dots\dots (3)$$

حيث أن:

A_s امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ، A_m امتصاص المعقد عند أعظم قيمة.

جدول (4): ثوابت استقرار المعقدات المحضرة

$K_{stab.}$	α	A_s	A_m	Compound
$2.606 \cdot 10^7$	0.0194	0.555	0.566	$[Fe(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$
$8.887 \cdot 10^6$	0.033	0.428	0.443	$[Co(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$
$2.450 \cdot 10^7$	0.020	0.533	0.544	$[Ni(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$
$1.002 \cdot 10^6$	0.095	0.398	0.44	$[Cu(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$

الدراسات الطيفية

(Spectral Studies)

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

تعزى الامتصاصات الالكترونية للمعقدات إلى:

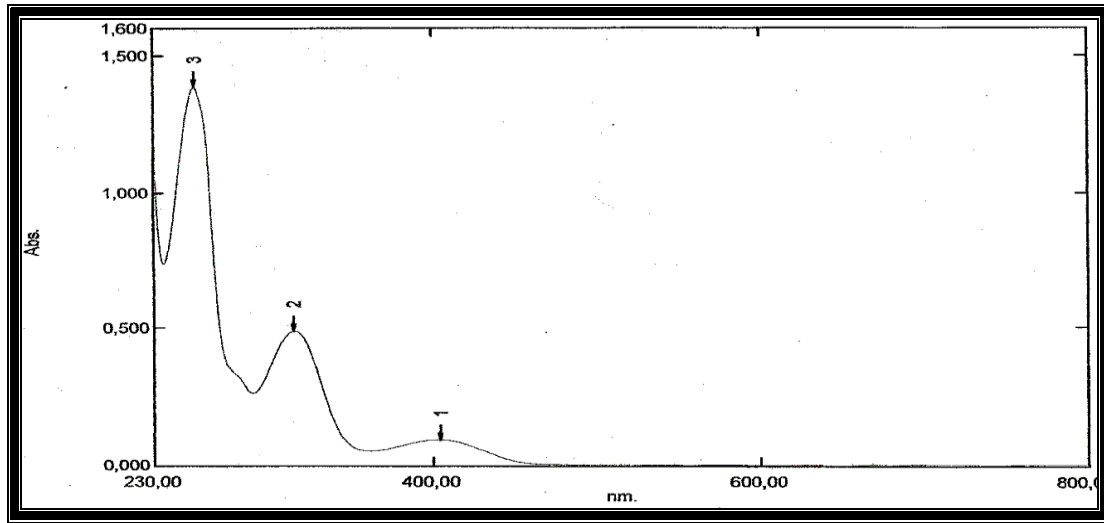
- 1- أطياف المجال الليكائدي أطياف ترتبط أساساً بالليكاند وتمتلك حزم امتصاص متميزة تظهر عادة في المنطقة فوق البنفسجية، فهي تأخذ عموماً شكل قمم قوية لأنها تمتلك انتقالات مسموحة من نوع ($\pi \leftarrow \pi^*$).
- 2- أطياف انتقال الشحنة وتتضمن انتقالات الكترونية بين الفلز والليكاند أو بالعكس.
- 3- أطياف انتقالات (d-d) ذات طاقة واطئة والتي تتأثر بوجود الليكاند.

تكون أطياف (d-d) ممنوعة حسب قانون لابورت (Laporte – Forbidden) وتكون ذات شدة ضعيفة وتظهر في المنطقة المرئية، بينما أطياف انتقال الشحنة (Charge Transfer) تكون ذات طاقة عالية وتظهر في المنطقة فوق البنفسجية وهي اما انتقال الكتروني من الفلز إلى الليكاند أو انتقال الكتروني من الليكاند إلى الفلز حيث تؤدي إلى تكوين أصرة (σ) كذلك تساعد الأطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة على تحديد أشكال هذه المعقدات، مع بيان نوع ودرجة التأصر بين الفلز المركزي والليكاندات المتصلة به من خلال التأثيرات الالكترونية للاوربتال (d) للفلز المركزي والليكاندات أو المدارات الجزيئية المتكونة بينه وبين الليكاند.

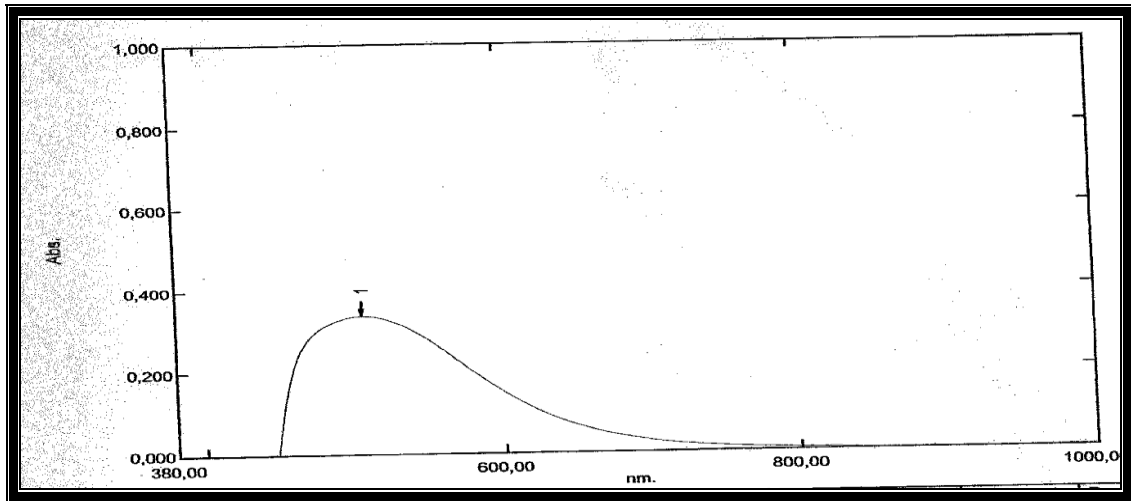
وعند قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية لليكاند المحضر في هذا البحث ظهرت قمم امتصاص عند الموقع (316,404) نانوميتر والتي تعود إلى الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ ، كما ظهرت قمة امتصاص عند الموقع (255nm) والتي تعود إلى الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$. كما وجد حدوث انزياحات في مواقع هذه القمم عن تلك العائدة للمعقدات المحضرة مما يؤكد حدوث التناسق بين الليكاند وبين كل من الفلزات المستخدمة، فضلاً عن ظهور قمم امتصاص جديدة للمعقدات المحضرة عند الموقع (227-397 nm) والتي تعزى إلى طيف انتقال الشحنة (Charge transfer) من اوربيتال الليكاند الممتلئ إلى اوربيتال الفلز الفارغ. وهذا يتفق مع ما نشر من بحوث في هذا المجال^(20,21) وكما مبين في الأشكال (5 إلى 9).

جدول (5):-حزم امتصاص (UV-Visibl) لليكاند ومعقداته المحضرة بتركيز (10^{-3})

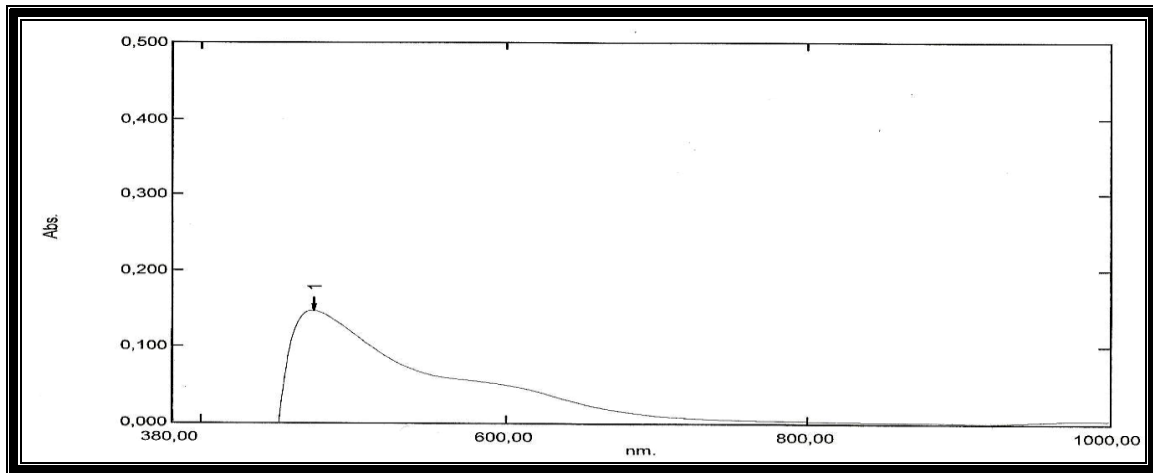
Proposed Structure	Assignment	E L.Cm ⁻¹ .mol ⁻¹	ν Cm ⁻¹	λ (nm)	A _{max}	Compound
	$\pi \rightarrow \pi^*$	1386	39215	255	1.386	الليكاند (C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)
	$n \rightarrow \pi^*$		31645	316		
	$n \rightarrow \pi^*$		24752	404		
S.P	⁵ E _g → ⁵ A _{1g}	336	19762	506	0.336	[Fe(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)] Cl ₂
Td	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (P)	147	21097	474	0.147	[Co(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)] Cl ₂
S.p	¹ B _{2g} → ¹ B _{1g}	657	28571	529	0.657	[Ni (C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)] Cl ₂
	¹ A _{1g} → ¹ B _{1g}		22321	448		
	C.T.		25188	397		
			28571	350		
Td	² T ₂ → ² E	2223	19762	561	2,223	[Cu(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂)]Cl ₂
	C.T.		28169	355		
	L.F		36900	271		
			44052	227		



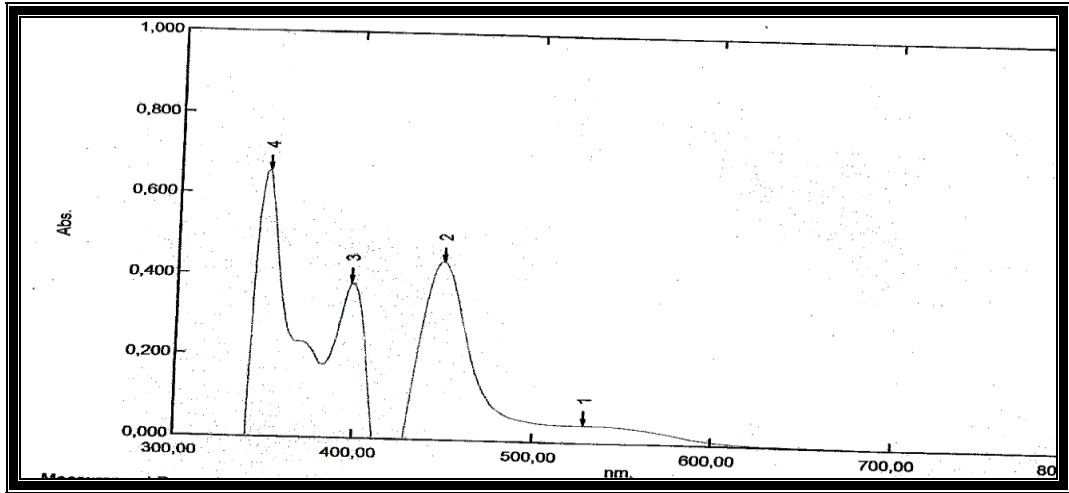
شكل (5) طيف الاشعه فوق البنفسجية_ المرئيه للليكاند ($C_{18}H_{18}N_2O_2$)



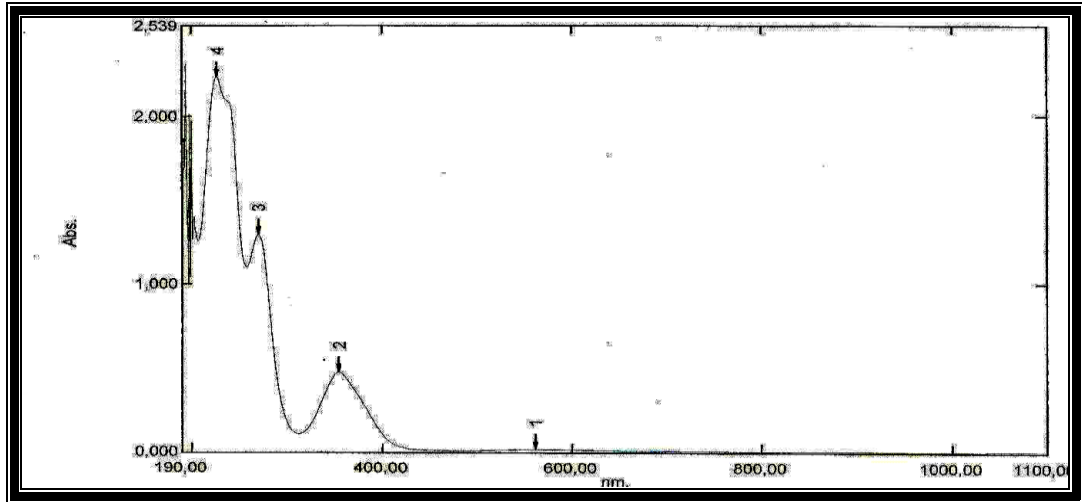
شكل (6) طيف الاشعه فوق البنفسجية_ المرئيه للمعقد $[Fe(C_{18}H_{18}N_2O_2)_2]Cl_2$



شكل (7) طيف الاشعه فوق البنفسجية_ المرئيه للمعقد $[Co(C_{18}H_{18}N_2O_2)_2]Cl_2$



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



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

ثانيا- اطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للمشتق والليكاند شكل (10 و 11) الحزم المميزة التالية حزمة امتصاص عند العدد الموجي $(3662cm^{-1})$ تعود لمط الاصرة (O-H) ν الفينولية للمشتق. في حين اظهر الليكاند حزمة مميزة عند العدد الموجي (cm^{-1}) 1612 والتي تعود الى مط الاصرة ν (C=N) دلالة على اختفاء الحزمة المميزة لمجموعة الكاربونيل الالديهيدية في السلسلهيدريد اما اختفاء الحزمة المميزة عند العدد الموجي $(3662cm^{-1})$ والتي لوحظت عند المشتق دليل على ارتباط ثنائي برومو ايثن بالمشتق وتكوين الليكاند.

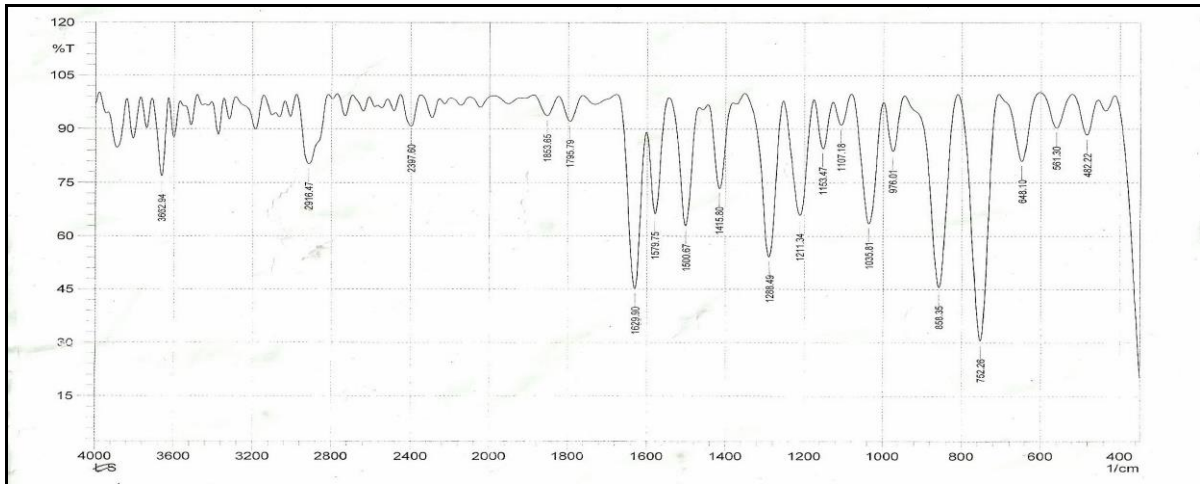
اما اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة شكل (12,13,14,15) فقد اظهرت انزياح نحو تردد (اعلى) لحزمة الامتصاص العائدة لمجموعة الايزوميثين اضافة الى تغير مط الاصرة ν (C-O) والتي ظهرت عند العدد الموجي $(1215 cm^{-1})$ اضافة الى ظهور حزم جديدة عند العدد الموجي $(525-548 cm^{-1})$ و $(459-497 cm^{-1})$ والعائدة لمط الاصرة M-N, M-O دليل على تناسق الايون الفلزي مع الليكاند المحضر.

جدول (6): يوضح بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند والمعدن المحضرة بوحدة cm^{-1}

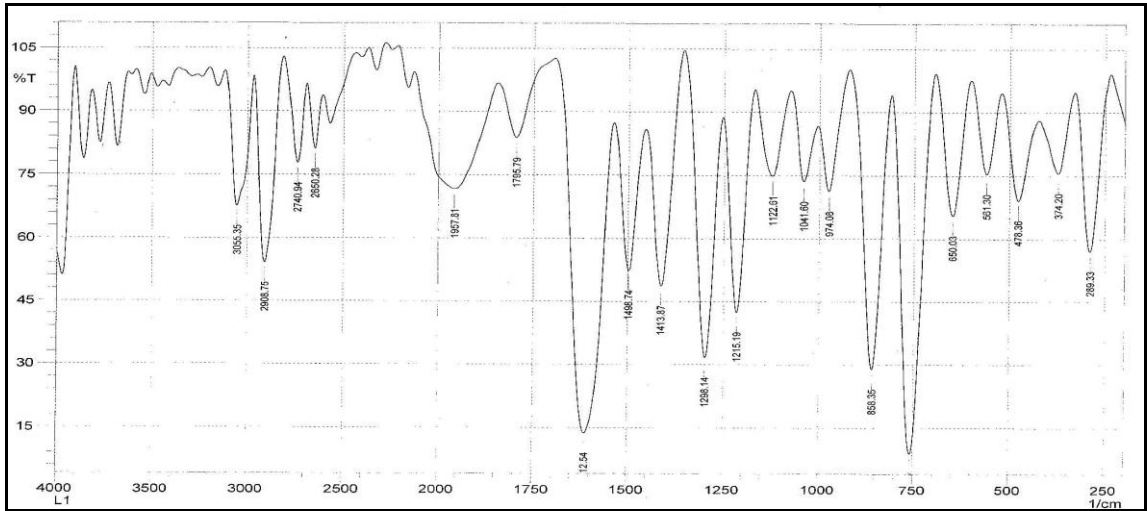
1

Compound	$\nu(\text{C-H})$ aliphatic	$\nu(\text{C-H})$ aromatic	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$ aliphatic	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
$(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)$ Ligand	(3055)w	(2908)w	(1612)s	(1215)s	(1122)w	-	-
$[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Cl}_2$	(3055)w	(2951)w	(1625)s	(1201)w	(1151)w	(540)w	(497)w
$[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Cl}_2$	(3000)w	(2947)w	(1549)m	(1205)m	(1141)m	(546)w	(472)w
$[\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Cl}_2$	(3055)w	(2950)w	(1618)s	(1203)w	(1139)w	(548)w	(468)w
$[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Cl}_2$	(3055)w	(2910)m	(1635)s	(1199)w	(1138)w	(545)w	(459)w

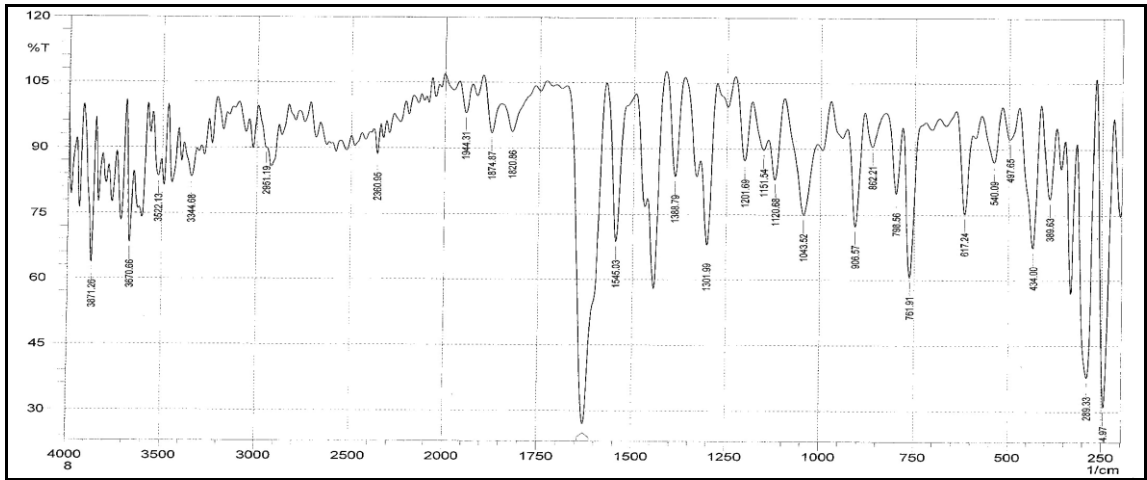
S = strong, w = weak, m=medium



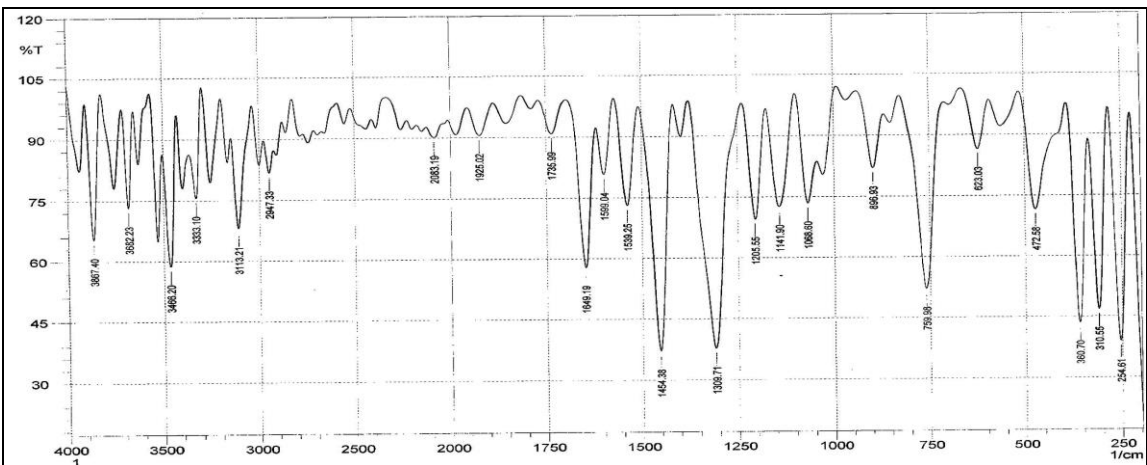
شكل (10) طيف الأشعة تحت الحمراء للمشتق $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)$



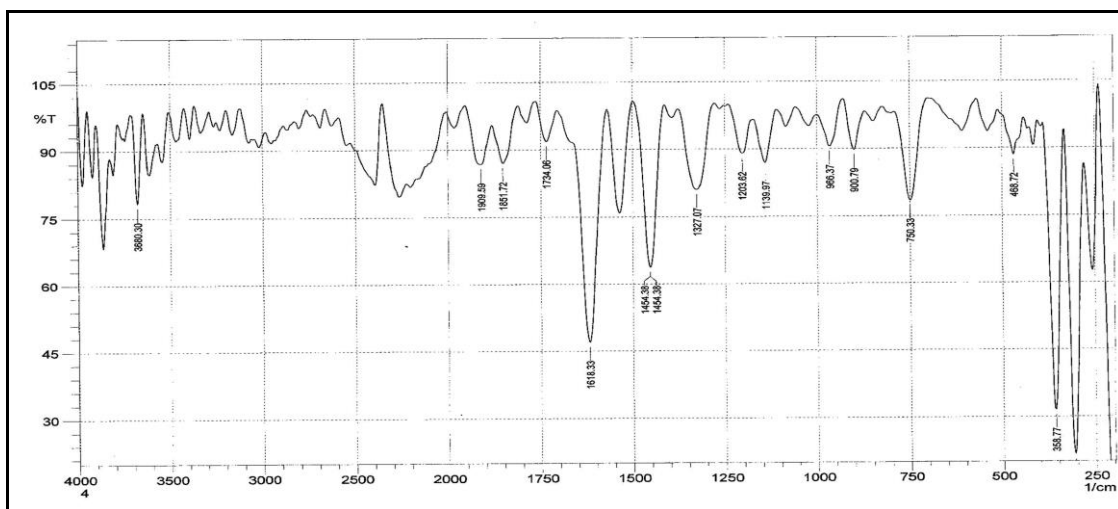
شكل (11) طيف الاشعه تحت الحمراء لليكاند ($C_{18}H_{18}N_2O_2$)



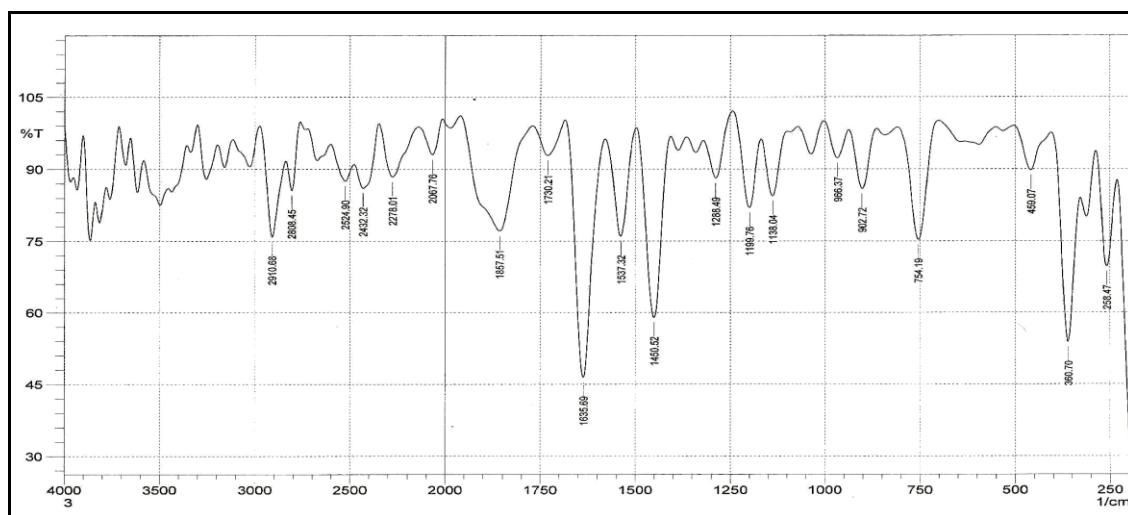
شكل (12) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Fe(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



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



شكل (14) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)]\text{Cl}_2$

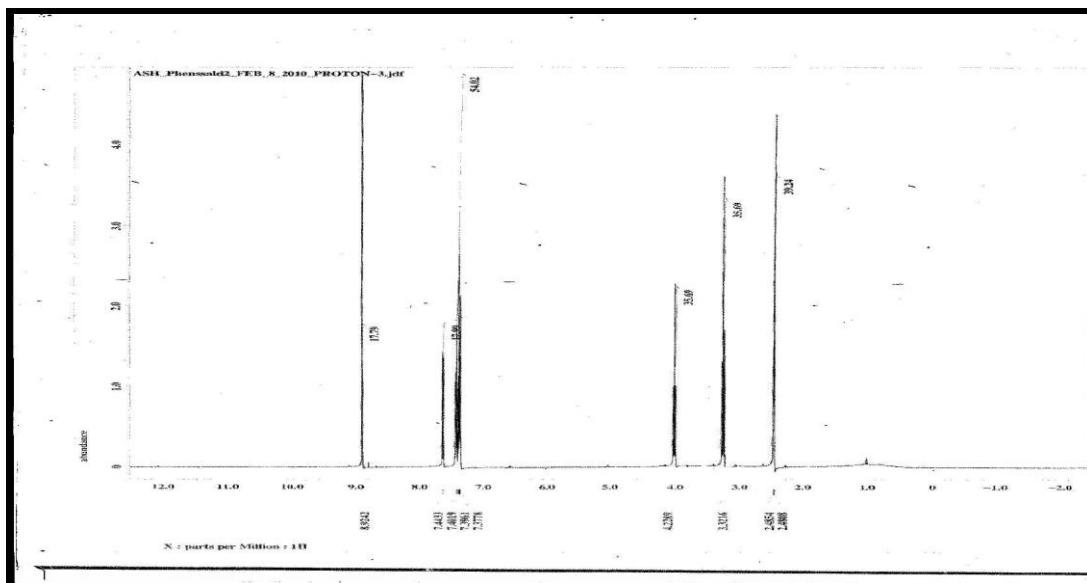


شكل (15) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)]\text{Cl}_2$

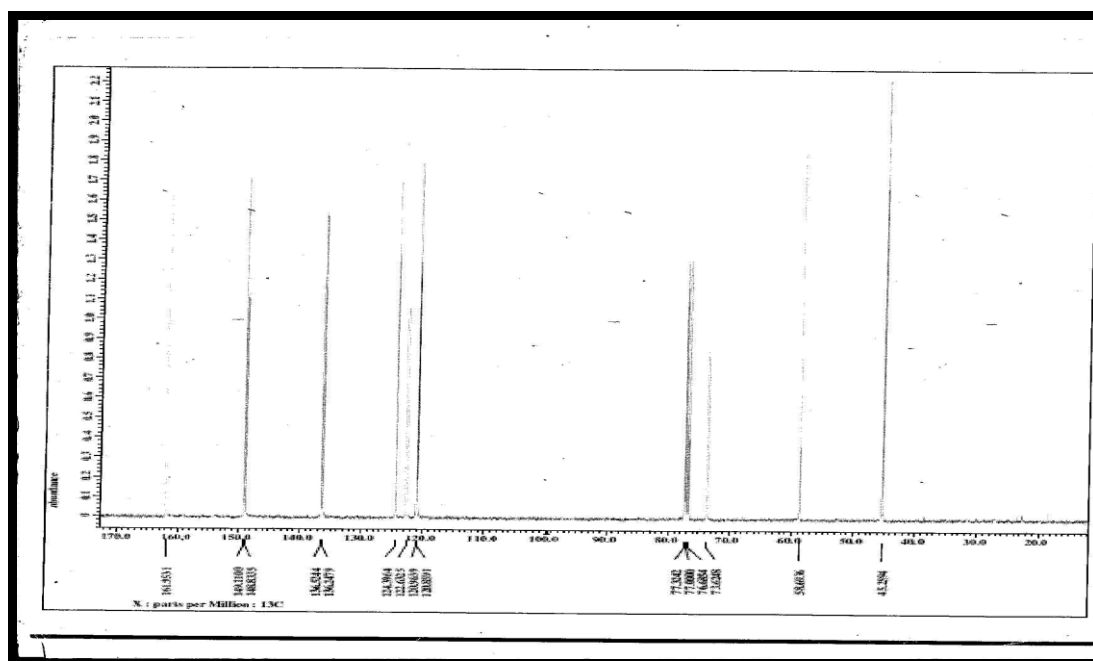
ثالثاً- اطياف الرنين النووي المغناطيسي

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H NMR}$ لليكاند شكل (16) ازاحة كيميائية عند $\delta=3.32$ ppm, 4 H) تعود الى بروتونات مجموعة الايثان المجاورة الى ذرتي النتروجين اما الاشارة عند $\delta=4.22$ ppm, 4 H) فتعود الى بروتونات مجموعة الايثان المجاورة لذرتي الاوكسجين, الازاحة الكيميائية عند المدى $\delta=7.35-7.44$ ppm, 8H) تعزى الى بروتونات حلقتي البنزين في حين اظهر الطيف ازاحة كيميائية عند $\delta=8.92$ ppm, 2 H) والتي تعود الى بروتونات مجموعة الميثين (CH=N).

اما الشكل (17) والذي يعود الى طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13 ($^{13}\text{C NMR}$) فقد اظهر الازاحات الكيميائية التالية $\delta=161.95, 149.1$ ppm) والتي يمكن ان تعزى الى ذرات الكربون (C=O) و (C=N) على التوالي اما الازاحات الكيميائية عند $\delta=136.52, 124.30, 122.63, 120.91$ ppm) فتعزى الى ذرات الكربون الخاصة بحلقتي البنزين , اما الازاحات الكيميائية عند $\delta=77.32, 76.68, 58.69$ ppm) فانها تعود الى ذرات كربون مجموعة الايمين المجاورة لذرتي الاوكسجين والنتروجين على التوالي .



شكل (16) طيف ^1H NMR للبيكاند ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$)



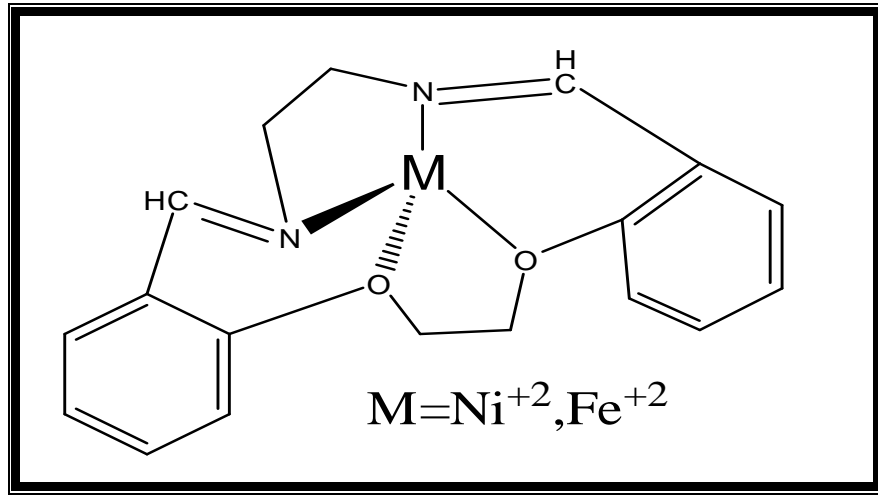
شكل (17) طيف ^{13}C NMR للبيكاند ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$)

(10-4-3) الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

إن الأشكال الفراغية لهذه المعقدات تختلف تبعاً لاختلاف مراكز التناسق المتاحة في الليكاند فضلاً عن طبيعة الأيونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقد ، لذلك اقترحت أشكالاً فراغية عديدة رباعي السطوح والمربع المستوي.
استناداً إلى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة آنفاً للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الأدبيات حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الأيونات الفلزية يمكننا الاستنتاج بأن الليكاند سلك كلبيكاند رباعي السن ، إذ تناسق من خلال ذرتي نيتروجين وذرتي أوكسجين .
من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغ المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والأشكال الفراغية لها ويمكن تصنيفها وفق أشكالها الفراغية كما يأتي :-

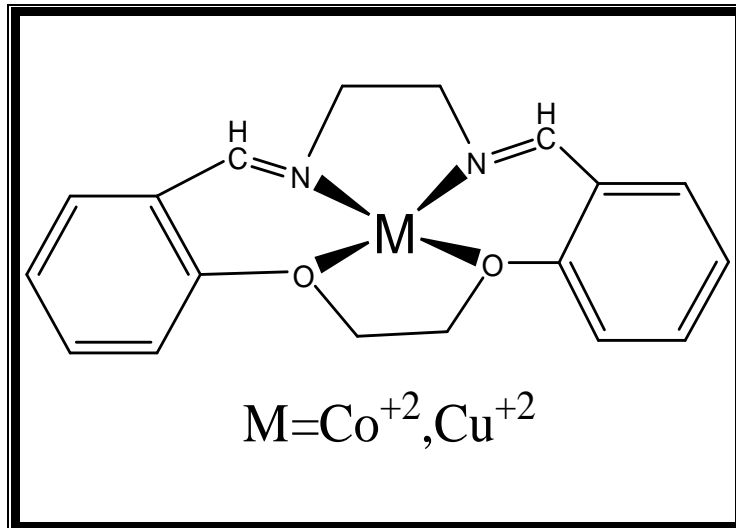
1-معقدات الحديد(II) والنيكل(II)

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقترح شكل المربع المستوي لمعقدي Fe^{+2}, Ni^{+2} مع الليكاند ($C_{18}H_{18}N_2O_2$) وكما موضح في الشكل الفراغي أدناه.



2- معقدات الكوبلت(II) والنحاس(II)

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقترح شكل رباعي السطوح لمعقدي Co^{+2}, Cu^{+2} مع الليكاند ($C_{18}H_{18}N_2O_2$) وكما موضح في الشكل الفراغي أدناه.



References

- 1-A. G.Ukwueze and T. A. Emkpae, "*Inorge.chim.Acta*", (1987),133,13
- 2-K. Arora, R. G. Goyal and S. Sharma, Orient, "*J.Chem.*", (1999),15(2),367.
- 3-K. J. Al-Abedi, "*M.sc. Thesis*", (2000), University of Baghdad.
- 4- H. Schiff, Ann. Chem. (Paris), (1864), 131, 181
- 5-L. Schen, M. E. Koehler, B. C. Bestel and S.C. Cummings, "*J.Am.Chem.Soc.*", (1972),100,7243.
- 6-R. Motekaitis, A. Emartell and D.A.Nelson, "*Inorg.chem.*", (1984),23,275.
- 7- K. A. Thakar, B. M. Bhawal and A.B. Dumir, "*J. Indian Chem. Soc.*", (1980),57, 7-12, 1138.
- 8-A. N. Parashar, S. H. Unger and C.A. Hansch, "*Inorg. Chim.*", (1988),Acta, 15, 101.
- 9-D. F. Shriver, P.W. Atkins and C. H. Langford, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, (1990), 603, 612.
- 10-M. Tumer, H. Koksall, S. Serin and M. Digrak, "*Transit. Met. Chem.*", (1999),24, 1, 13-17.
- 11-Z. H. Chohan, M. A. Farooq and M. S. Iqbal, "*Metal-Based Drugs*", (2000), 7, 133-139.
- 12-A. J. Al-Shaheen, "*J. Edu. Sci.*", (2000),44, 16-28.
- 13-N. Raman, A. Kulandaisamy and K. Jeyasubramanian, "*Indian J. Chem. Sect. A-Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.*", (2002), 41, 5, 942-949.
- 14- A. J. Al-Shaheen, "*J. Edu. Sci.*", (2000),45, 44-52.
- 15-I. J. Sallomi and A. J. Shaheen, "*J. Edu. Sci.*", (2001),51, 5-18.
- 16-A. Mishra, M. Khare and K. Gautam, "*Synth. React. Inorganic Met.-Org. Chem.*", (2002),32, 8, 1485-1500.
- 17-A. S. Hameed, N. A. Saleh and A. H. Al-Dujaili, "*National Journal of Chemistry*", (2002), 5, 121-131.
- 18-P. Sergej, M. D. Osinsky, I. Levitin, L. Bubnovskaya, A. Sigan, I. Ganusevich, V. Michailenko and T. Kovelskaya, "*Inorganic cobalt (III) complexes with Schiff bases as a new anticancer agents with radio/thermosensitizing activities*", 6th Internet World Congress for Biomedical Sciences, (2003), pp. 1-15.
- 19-J. E. Wungi "*Instrumental Methods of Chemical Analysis*", (1985), McGraw-Hill. 20- N. H. Buttrus, "*Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*", (1998),28, 1641,.
- 21-A. El-Idrissi, K. Tebbji and S. Radi, "*Molecules*", (2001),6, 232,.