تحضير ودراسة معقدات 3، $\overline{3}$ -داي مثيل –4، $\overline{4}$ -بس–[$\overline{N}$ -بنزويل ثايويوريا] باي فنيل (DBTBP) مع بعض العناصر الانتقالية

نجاة جواد العبيدي و علي محمد عطيوي

الجامعة المستنصرية /كلية العلوم / قسم الكيمياء

(NJC)

(تاريخ الاستلام 6 /4 /2005) (تاريخ القبول 4 / 3 / 2006)

الخلاصة

أشتمل هذا البحث تحضير ودراسة تسعة معقدات جديدة من تفاعل 3، $\overline{3}$ -داي مثيل –4، $\overline{4}$ -بس–[$\overline{N}$ -بنزويل ثايويوريا] باي فنيل (DBTBP) مع بعض العناصر الانتقالية

Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II).

وقد تم تشخيص هذه المعقدات باستخدام اطياف الاشعة تحت الحمراء، الاشعة فـوق البنفـسجية – المرئية، الامتصاص الذري، التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N)، الموصلية الكهربائية المولاريـة، الحـسية المغناطيسية وطريقة المتغيرات المستمرة لأيجاد الصيغة التركيبية وحساب قيم ثابت سـرعة التكـوين (k_f) لبعض المعقدات المحضرة واخيرا دراسة تأثير (PH) على استقرارية هذه المعقدات.

وقد تم التوصل الى ان معقـدات Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ذات صـيغة عامـة $[M_2L_2Cl_2]$ امـا معقـدي العنـصرين Fe(III), Cr(III) فـان صـيغتها العامـة $[M_2L_2Cl_4]Cl_2$ واخيراً معقد النحاس الثنائي ذو الصيغة $[M_2L\ Cl_4]$.

Abstract

This Paper includes preparation and studying of nine new complexes of some transition metals including Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) with 3,3-Di methyl-4,4-bis-[N-benzoyl thiourea]biphenyl (DBTBP) as a bidentate ligand.

The prepared complexes have been characterized by using Infrared spectra, Ultra violet–visible spectra, atomic absorption, elemental analysis (C.H.N), Molar conductivity and Magnetic susceptibility. continues variations methods are used to find structural formula and calculate the value of formation constant (k_f) and finally studying the effect of (PH) on the stability of complexes.

The preparation complexes have been found to have general structural formula $[M_2L_2\ Cl_4]$. [Where M= Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)] and $[M_2L_2Cl_4]Cl_2$ [Where M=Cr(III), Fe(III)] and finally $[M_2LCl_4]$ [Where M=Cu(II)].

المقدمة

أصبح في الاونة الاخيرة للثايويوريا ومشتقاتها أستخدامات عديدة وفي مجالات مختلفة، فهي تمتلك فعالية بايولوجية مما جعلها تستخدم كمضاد للبكتريا (E. Coli) [1,2] الموجودة في المعدة والبكتريا المسببة لمرض التيفو (Proteus species) والبكتريا المسببة لامراض الجلد.

اما في مجال الصناعة فلها العديد من الاستخدامات، فهي تستخدم في التنقية الكهربائية للعديد من العناصر [8-10] اضافة الى استخدامها لفصل بعض العناصر الخفيفة من الماء الصناعي [11] وفي تحضير بوليمرات تناسقية (Coordination Polymers) [12] ذات مقاومة حرارية عالية.

ان جزيئة الثايويوريا ومشتقاتها لها القدرة على تكوين اواصر تناسقية مع الايونات الفلزية من خلال ذرتي النايتروجين اضافة الى ذرة الكبريت وقد وجد ان للايون الفلزي دورمهم في تحديد الذرة الواهبة للالكترونات [13-15] اما معقدات العناصر الانتقالية فغالباً ما يتم التناسق فيها من خلال ذرة الكبريت[13, 15, 16, 17].

هذا وقد حضر العديد من المعقدات لمشتقات الثايويوريا والتي تحتوي على مجاميع فعالة اضافة الى جزيئة الثايويوريا كمجموعة الكاربونيل او حلقة البريدين [12,18] والتي تبين انها هي الاخرى تشترك احياناً في التناسق.

وقد درست الاشكال الفراغية للعديد من المعقدات المحضرة من تفاعل مشتقات الثايويوريا وعدد من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى والتي بينت ان اغلب هذه المعقدات ذات شكل ثماني السطوح عدا حالة النحاس فانه يتخذ شكل رباعي السطوح [20, 22, 23, 24].

لقد استخدمت اطياف الاشعة تحت الحمراء وبشكل واسع في تحديد طبيعة التناسق بين الايون الفلزي والليكاند المستخدم لما يصاحب ذلك من تغيرات في مواقع حزم امتصاص المجاميع الفعالة والمشتركة في التناسق.

الجزء العملي

المواد المستخدمة

استعملت كلوريدات العناصر الفلزية الاتية:

1- كلوريد الكروم سداسي الماء $CrCl_3.6H_2O$

2- كلوريد المنغنيز رباعي الماء $MnCl_2.4H_2O$

3- كلوريد الحديد سداسي الماء $FeCl_3.6H_2O$

4- كلوريد الكوبلت سداسي الماء $CoCl_2.6H_2O$

5- كلوريد النيكل سداسي الماء $NiCl_2.6H_2O$

6- كلوريد النحاس ثنائي الماء $CuCl_2.2H_2O$

7- كلوريد الخارصين $ZnCl_2$

8- كلوريد الكادميوم ثنائي الماء $CdCl_2.2H_2O$

9- كلوريد الزئبق $HgCl_2$

والمجهزة من قبل شركة (BDH)

10- كلوريد البنزويل Benzoyl chloride

11- ثايوسيانات Ammonium thiocyanate

12- بنزين Benzene

13- بنزيدين Benzidine

14- اورثو-توليدين O-Tolidine

والمجهزة من قبل شركة (Fluka)

جدول (1) بعض صفات معقدات الليكند (DBTBP)

Comp. No.	Formula	Yield%	Time of reflux (h)	Colour	M.P(C°)
1	$[Cr_2(DBTBP)_2Cl_4]\ Cl_2$ $[Cr_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]Cl_2$	36	4	Grey	248-246
2	$[Mn_2(DBTBP)_2Cl_4]$ $[Mn_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	45	6	brown	234-242
3	$[Fe_2(DBTBP)_2\ Cl_4]Cl_2$ $[Fe_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]Cl_2$	53	-	red-brown	228-230d
4	$[Co_2(DBTBP)_2Cl_4]$ $[Co_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	49	4	Blue	265-267
5	$[Ni_2(DBTBP)_2Cl_4]$ $[Ni(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	56	4	Deep green	281-283
6	$[Cu_2(DBTBP)Cl_4]$ $[Cu_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)Cl_4]$	73	-	green	267-270
7	$[Zn_2(DBTBP)_2Cl_4]$ $[Zn_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	45	6	white	275-277
8	$[Cd_2(DBTBP)_2Cl_4]$ $[Cd_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	54	6	yellow	261-264
9	$[Hg_2(DBTBP)_2Cl_4]$ $[Hg_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	65	-	White	303-305d

القياسات الفيزياوية

تم تشخيص ودراسة المعقدات المحضرة بالطرق التالية:

1- تم تعيين درجة انصهار المعقدات باستعمال الجهاز الحراري الكهربائي نوع (Gallenkamp) وان درجات الانصهار غير مصححة.

2- تم التحليل الدقيق للعناصر في مختبرات الاستكشافات النفطية .

3- تم تعيين نسبة الفلز باستخدام تقنية الامتصاص الذري(atomic absorption) في مختبرات الطاقة الذرية باستخدام جهاز (Shimadzu A.A. 680 G, flam spectro photometer)

4- تم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز(SP3-100 spectrophotometers) وباستخدام اقراص بروميد البوتاسيوم.

5- قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية والذي تم باستخدام جهاز (Hitachi U2000spectrophotometer) وباستعمال خلايا سليكا بسمك 1سم.

6- تم اجراء القياسات المغناطيسية للمعقدات باستخدام طريقة فراداي (farady method) وقد استخدم جهاز من نوع (BRUKER B.M 6). وتم حساب معامل التصحيح المغناطيسي (D) باستعمال ثوابت باسكال والخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضرة.

7- سجلات الموصلية الكهربائية المولارية لجميع المعقـدات المحـضرة باسـتخدام جهـاز (Jenway 4070).

8- سجلات قيم PH باستخدام الجهاز (ORION model S.A 720)

طرق التحضير

1) تحضير ايزوثايوسيانات البنزويل: حضر هذا المركـب حـسب طريقـة امبلانـك (Ambelang) [25] حيث يضاف ثايوسيانات البوتاسيوم (45 غم) المسحوق بصورة جيدة والمجفف لمدة عشرة سـاعات فـي درجـة حرارة 110°م الى البنزين الجـاف (100 مل) المحتوي على كلوريد البنزويـل (56.5 غم). يسخن المزيج لمـدة 6 سـاعات فـي 110-120°م لحين اختفاء رائحـة كلوريـد الحامض ثم يزال منه الملح بالترشيح ويقطر البنزين تحت ضغط منخفض ويعزل النـاتج المتبقي بالتقطير، (حيث يغلـي فـي 133-137°م فـي 18 ملـم زئبـق)، ليعطـي ايزوثايوسيانات البنزويـل النقـي، (النـسبة المئوية للمنتوج = 64%).

2) تحضير 3، $\overline{3}$ -داي مثيل –4، $\overline{4}$ -بس–[$\overline{N}$ -بنزويل ثايويوريا] باي فنيل ($C_{30}H_{26}N_4O_2S_2$)

3, $\overline{3}$- Di methyl - 4,$\overline{4}$- bis - [$\overline{N}$- benzoyl thiourea] biphenyl (DBTBP)

يذاب اورثو توليدين (O-Tolidine) (4.24 غم، 0.02مول) في 30 مل من البنزين الجـاف مـع التحريك المستمر ، ثم يضاف للمحلـول وبـشكل تدريجي ايزوثايوسيانات البنزويـل (6.52 غـم، 0.04مول) المذاب في البنزين الجاف مع التحريك المستمر والتسخين، ثم يترك المـزيج لمـدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبـر، حيـث تكـون راسب اصفر فاتح من مشتق الثايوريـا، يرشـح الناتج ويغسل بالبترواليوم ايثر (درجة غليانه 40-60°م) لازالة الزيادة من ايزوثايوسيانات ، ثم تعاد بلورته من DMSO ليعطي بلورات صفراء مـن المشتق بدرجة انصهار (224-225°م) وقد كانت نسبة المنتوج 89% ، 9.57غم).

3) تحضير المعقدات: حضرت المعقدات باذابـة 3، $\overline{3}$ -داي مثيـل –4، $\overline{4}$ -بـس–[$\overline{N}$ -بنزويـل ثايويوريا] باي فنيل (0.3 غم، 5.5×10-4مول) في (50مل) من البيوتانول الاعتيادي وبعد اكتمال الذوبان يضاف كلوريد الفلز

$CrCl_3.6H_2O$,$MnCl_3.4H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$,$NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $ZnCl_2$, $CdCl_2.2H_2O$, $HgCl_2$.

(5.5غم×10-4مول) في نفس لمـذيب، يـسخن مزيج التفاعل لفترة مناسبة باستخدام عملية ارتداد البخار (reflux) لفترة مناسبة. ثم يترك في درجة حرارة المختبر لحين ظهور الراسب الذي يرشح ويغسل وتعاد بلورته من 1،4 –دايوكسان وكمـا موضح في الجدول (1) لبعض خواص المعقدات المحضرة.

النتائج والمناقشة

1- **اطياف الاشعة تحت الحمراء**

تمت مقارنة اطياف الاشعةتحت الحمراء لكل من الليكند الحـر ومعقداتـه مـع ملاحظة التغيرات التـي حـصلت فـي مواقع حزم امتصاص المجاميع الفعالـة في الجزيئة وكما هو موضح في الجدول (2) ونوقشت النتائج كما ياتي:

1.1- اهتزاز مـط المجموعـة (C=S) :- ظهرت حزمة امتصاص هذه المجموعة في الليكاند الحر عند 715_سم$^{-1}$) اما في المعقدات فانها ازيحت نحو تردد اوطـأ مع نقصان فـي الـشدة وكـان مقـدار الازاحة يتراوح بـين (15-45سـم$^{-1}$) وهذا دليل على اشتراك هذه المجموعـة

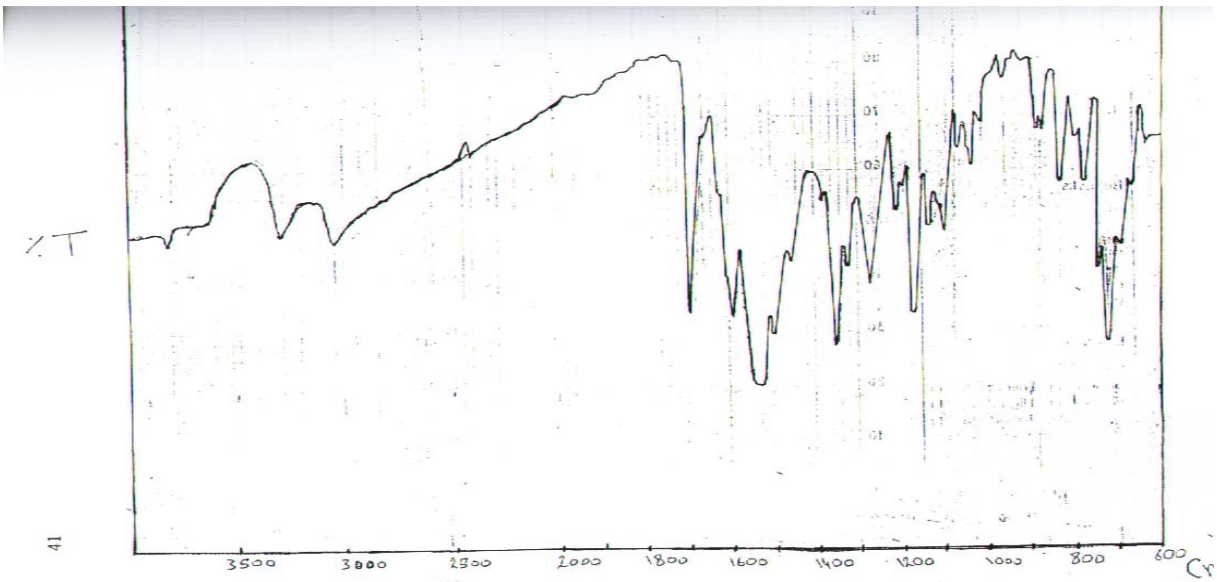
في التناسق مع الايون الفلزي حسب مـا ورد في الادبيات[26-28].

1.2- اهتـزاز مـط المجموعـة (C=O) :- ظهرت حزمة امتصاص هذه المجموعة في الليكند الحر عند (1690سم$^{-1}$) وقـد ازيحت في المعقدات نحو تردد اوطأ في اكثر الاحيان بمقدار (10-40سم$^{-1}$) مع نقصان في الشدة وقد تعاني انقسامات في بعض الحالات وهذا دليل على اشـتراك هذه المجموعة في التناسق مع الايـون الفلزي طبقاً لما ورد في الادبيات[4، 22، 29].

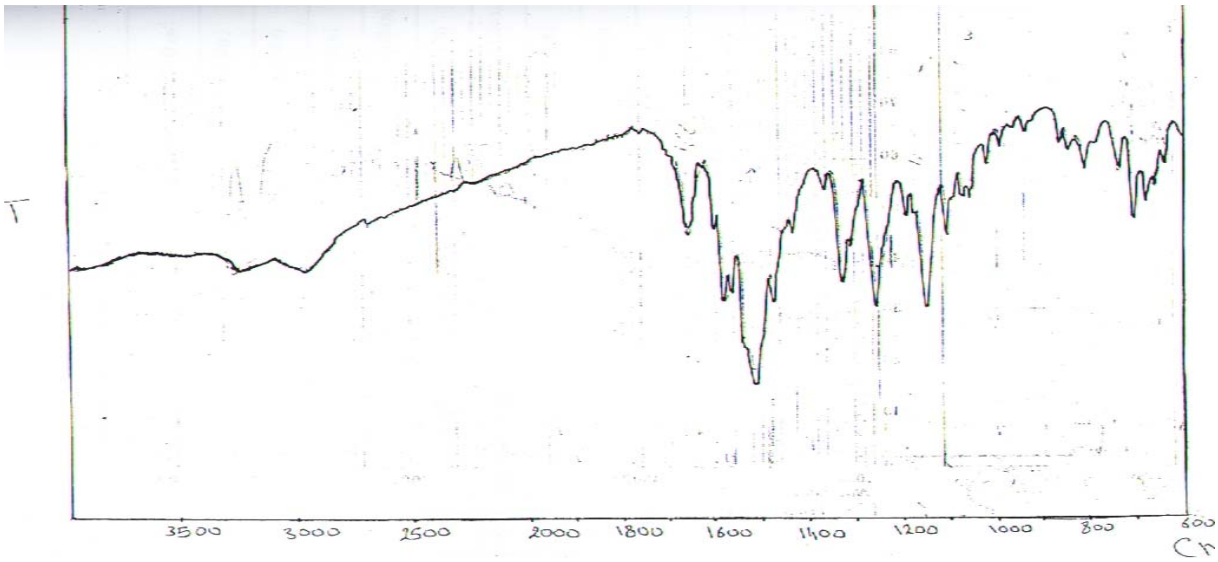
1.3- اهتزاز مط المجموعة (C(S)N):- لقد عانت حزمة امتصاص هذه المجموع في المعقدات المحضرة ازاحة نحـو تـردد اوطأ وبحدود (15-45سـم$^{-1}$) مقارنـة بموقعها في الليكند الحر والذي يظهـر عند (1175سم$^{-1}$) وهـذا دليـل علـى اشتراك ذرة الكبريـت فـي مجموعـة الكاربونيل بالتناسق مع الايون الفلـزي حسب ما ورد في الادبيات حـول هـذا الموضوع[26-27].

1.4- اهتزاز مط المجموعـة (C(O)N):- تظهر حزمة امتصاص هذه المجموعـة في الليكند الحـر عنـد (1530سـم$^{-1}$) وكانت ذات شدة عالية، اما مواقعها في المعقدات المحضرة فقد تغيرت نحو تردد اوطأ وبمعدل تراوح بين (5-10سـم$^{-1}$) وهو دليل يدعم حدوث التناسق من خلال ذرة الاوكسجين مما يتفق مع ما ورد في الادبيات[28].

1.5- اهتـزاز مـط المجموعـة (N-H):- ظهرت حزمتي امتصاص المجنـوعتين في الليكند الحـر عنـد(3020سـم$^{-1}$) والثانية عند (3260سم$^{-1}$) على التـوالي ولم تلاحظ أي تغيرات ملموسة في موقع هاتين الحزمتين في اطيـاف المعقـدات المحضرة مما يدل على عدم اشتراكهما في التناسق مع الايون الفلزي.



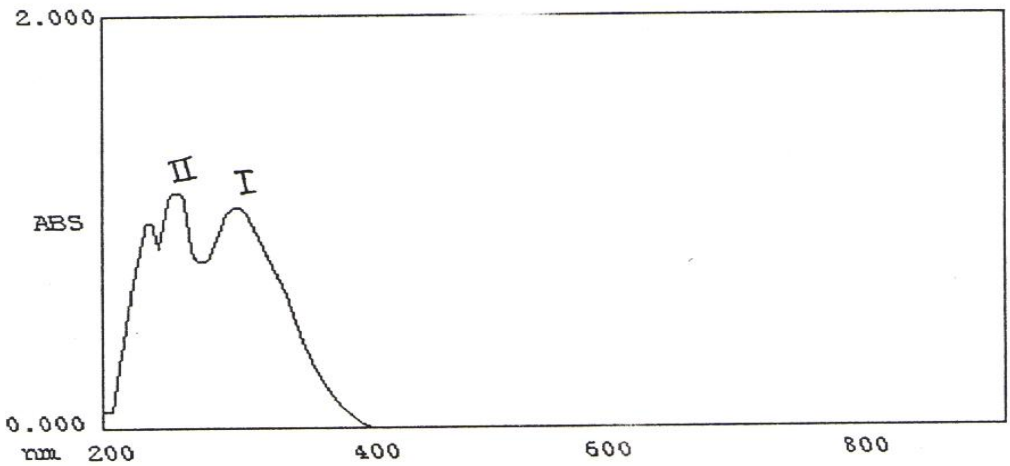
شكل (1) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند DBTBP



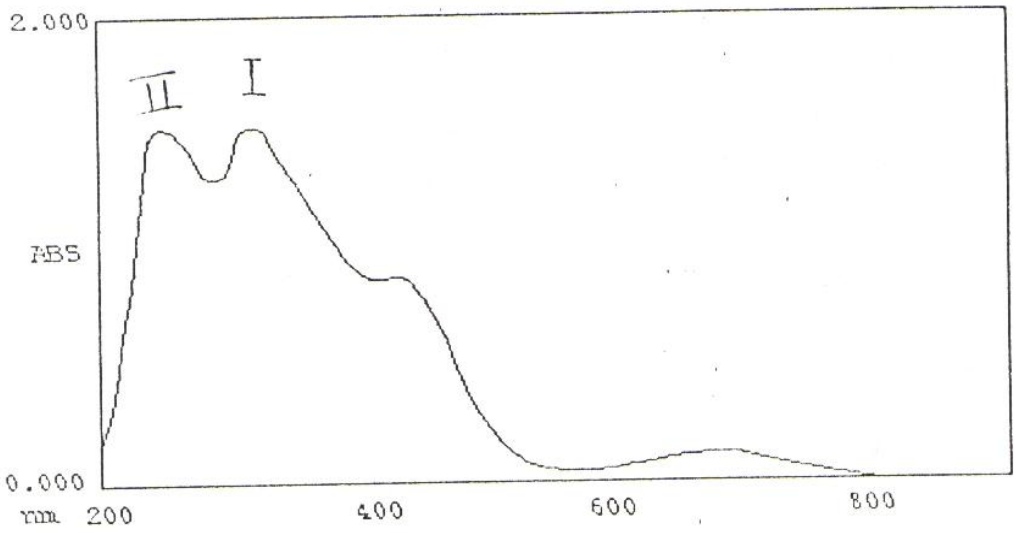
شكل (2) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند $[Cd_2(DBTBP)_2Cl_4]$

2- أطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية

أظهر طيف الليكاند (BTBP) حزمتي امتصاص (الاولى) عند 245nm وهي (حزمة II) وتعزى الى الانتقال ($n\rightarrow\Pi^*$) لمجموعة الكاربونيل والحزمة الاخرى عند 269nn وهي (حزمةI) وتعزى ايضا الى الانتقال ($n\rightarrow\Pi^*$) لمجموعة الثايوكاربونيل بالاضافة الى حزمة ثالثة تظهر عند (224nm). اما في المعقدات المحضرة فقد ازيحت الحزمة (1) نحو طول موجي اعلى (Bathochromic) وبمقدار (45-4nm)، من خلال ذرتي الكبريت والاوكسجين وطبقا لما ورد في الادبيات [18، 20، 22] اضافة الى ما سبق فقد ظهرت حزمة امتصاص جديدة في اطياف المعقدات عند (431-387nm) تمثل حزمة انتقال الشحنة (Charge transfer) والثانية عند (740-604nm) ذات شدة واطئة وعريضة وهي تمثل الانتقال الالكتروني (d-d transition) لذرة الفلز مع الليكند (جدول 3).



شكل (3) يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند DBTBP



شكل (3) يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند DBTBP

3- تم حساب النسبة المئوية لبعض الذرات الداخلة في تركيب المعقدات المحضرة بواسطة تقنية الامتصاص الذري (Atomic Absorption) والتحليل الدقيق للعناصر [(C.H.N) Micro Analysis] وحساب النسبة المئوية للكلور.

4- يوضح الجدول (5) قياسات الموصلية الكهربائية المولارية في مذيب مناسب (DMF) حيث ان قسماً منها يسلك كمركبات متعادلة وغير الكتروليتية أي غير موصلة او ضعيفة التوصيل جدا في المحلول مما يؤكد الطبيعة التساهمية للاواصر بين الايون الفلزي وايون الكلوريد وعدم تواجد الاخيرة بشكل حر، عدا حالة المعقدين (1، 3) حيث اظهرتا قابلية واضحة على التوصيل الكهربائي وهذا يفسر على اساس وجود بعض من ايونات الكلوريد بشكل حر في المحلول وخارج الكرة التناسقية.

5- قياسات الحسية المغناطيسية (Magnetic Suscebtibility)

يوضح الجدول (6) قياسات الحسية المغناطيسية لبعض المعقدات المحضرة وعند مقارنتها مع تلك القيم الواردة في الادبيات [17، 30-31] تبين انها تتفق تماما مع تلك القيم حيث ان معقدات Cr(III) سداسية التناسق تعتبر بارامغناطيسية وقيم العزم المغناطيسي (3.89-3.67B.M) وكذلك معقدات Mn(II) و Fe(III) سداسية التناسق وذات عزم قدره (5.99-5.87B.M) اما معقدات Co(II) فلها عزم مقداره (4.83-4.61B.M) واخيرا معقدات Ni(II) (3.21-3.13B.M) في حين كانت معقدات Cu(II) رباعية السطوح وعزمها المغناطيسي يتراوح بين (1.62-1.37B.M). ويعود سبب ذلك الى العزوم المغناطيسية الثانوية في التبادل المضاد للفيرومغناطيسية.

6- ايجاد الصيغة التركيبية للمعقدات

تم ايجاد الصيغة التركيبية للمعقدات المحضرة باستخدام طريقة المتغيرات المستمرة (Continous Variation) اضافة الى حساب ثابت قيمة التكوين (K_f) لبعض منها، وقد تبين من خلال النتائج ان جميع الفلزات تتناسق مع الايون الفلزي بنسبة (2:2) عدا

Cu(II) فان النسبة (1:2) اما قيم (K_f) فقد تراوحت بين (102×7.8 – 103×1.56).

7- دراسة الدالة الحمضية (PH Effect Study)

حضرت محاليل منظمة تراوحت قيم (PH) لها بين (2-8) وعند اضافتها الى محاليل المعقدات لاحظنا ان انخفاض قيمة (PH) يصاحبه ازاحة الطول الموجي نحو الاقل (hypso chromic shift) مما يدل على نقصان استقرارية المعقدات المحضرة في المحيط الحامضي، اما زيادة قيمة PH (أي في الوسط القاعدي) فتؤدي الى زيادة استقرارية المعقدات المحضرة، ويلاحظ ذلك من خلال الزيادة في الطول الموجي.

8- الصيغ المقترحة للمعقدات

بناءاً على معطيات النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة فقد تم اقتراح الاشكال الفراغية المتوقعة للمعقدات والتي كانت ذات شكل ثماني السطوح (Octahedral) بالنسبة لمعقدات العناصر Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) , Cd(II), Hg(II) وصيغتها العامة هي $[M_2L_2Cl_4]$ في حين كانت لمعقدي Cr(III),Fe(III) ثمانية السطوح وذات الصيغة العامة $[M_2L_2Cl_4]Cl_2$ واخيراً معقد النحاس الثنائي هو مربع مستوي (Tetrahedral) ويملك الصيغة $[M_2LCl_2]$ وكما موضح في الاشكال (1، 2، 3).

جدول (2) أطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (DBTBP) ومعقداته

NO.	COMPOUND	$\nu C=S$ cm^{-1}	ν C(=S)-N cm^{-1}	ν C(=O)-N cm^{-1}	$\nu C=O$ cm^{-1}
	[DBTBP]	715(s)	1175(s)	1530(s)	1690(s)
1	$[Cr_2(DBTBP)_2Cl_4]Cl_2$	680(m)	1150(s)	1510(b,m)	1670(s) 1700(w)
2	$[Mn_2(DBTBP)_2Cl_4]$	690(m)	1155(s)	1520(b,s)	1670(s)
3	$[Fe_2(DBTBP)_2Cl_4]Cl_2$	680(w)	1160(s)	1515(b,m)	1660(s)
4	$[Co_2(DBTBP)_2Cl_4]$	690(m)	1160(s)	1525(b,s)	1660(s) 1680(w)
5	$[Ni_2(DBTBP)_2Cl_4]$	690(m)	1170(m)	1540(b,s)	1680(s) 1700(s)
6	$[Cu_2(DBTBP)Cl_4]$	680(w)	1150(s)	1520(b,m)	1670(m)
7	$[Zn_2(DBTBP)_2Cl_4]$	675(m)	1170(s)	1540(b,s)	1670(s)
8	$[Cd_2(DBTBP)_2Cl_4]$	690(m)	1150(s)	1525(s)	1660(m)
9	$[Hg_2(DBTBP)_2Cl_4]$	680(w)	1155(s)	1520(b,s)	1655(s)

جدول(3) طيف الاشعة فوق البنفسجية–المرئية لليكاند(DBTBP) ومعقداته باستخدام مذيب الميثانول

No.	Compound	λ_{max} nm	ε_{max} $L.mol^{-1}$ cm^{-1}	λ_{max} Nm	ε_{max} $L.mol^{-1}$ cm^{-1}	λ_{max} nm	ε_{max} $L.mol^{-1}$ cm^{-1}	λ_{max} nm	ε_{max} $L.mol^{-1}$ cm^{-1}
	[DBTBP]	245	1159	269	1106				
1	$[Cr_2(DBTBP)_2Cl_4]Cl_2$	244	1272	279	1275	398	274	604	93
2	$[Mn_2(DBTBP)_2Cl_4]$	244	1340	290	1156	402	395		
3	$[Fe_2(DBTBP)_2Cl_4]Cl_2$	246	1417	299	1290	412	859	669	104
4	$[Co_2(DBTBP)_2Cl_4]$	249	1340	294	1309	419	748	740	429
5	$[Ni_2(DBTBP)_2Cl_4]$	248	1389	294	1370	431	583	628	128
6	$[Cu_2(DBTBP)Cl_4]$	244	1102	295	1447	408	416		
7	$[Zn_2(DBTBP)_2Cl_4]$	238	1040	294	1192	397	176		
8	$[Cd_2(DBTBP)_2Cl_4]$	246	1046	307	1186	387	107		
9	$[Hg_2(DBTBP)_2Cl_4]$	246	1441	293	1370				

جدول (4) نسبة الذرات الداخلة في تركيب الليكاند (DBTBR) ومعقداته. (المحسوبة%) العملية %

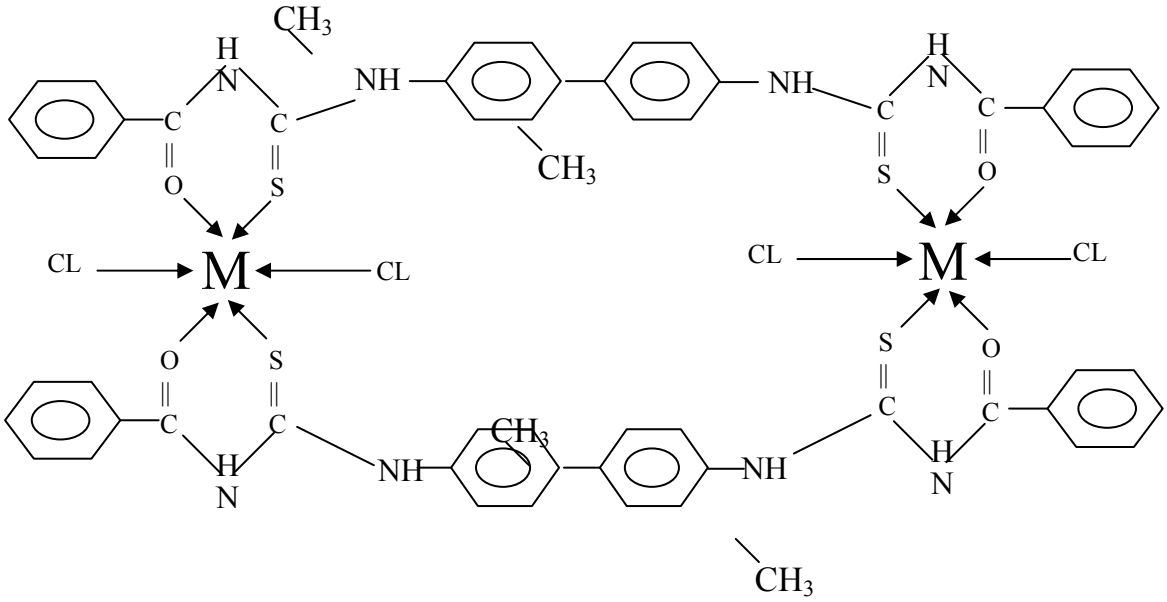
NO.	COMPOUND	M%	C%	H%	N%	Cl%
	$[C_{30}H_{26}N_4S_2O_2]$		66.6 (66.9)	4.5 (4.8)	9.9 (10.9)	
1	$[Cr_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]Cl_2$	7.1 (7.4)	3.1(3.7)	3.1(3.7)	7.4(8.0)	19.2 (19.5)
2	$[Mn_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	7.9 (8.3)	54.1(54.3)	3.5(3.9)	8.0(8.4)	10.3(10.7)
3	$[Fe_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]Cl_2$	8.6 (8.0)	51.7 (51.5)	3.2 (3.7)	7.1 (8.0)	15.0 (15.0)
4	$[Co_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	8.3 (8.8)	53.2(53.7)	3.4(3.8)	8.0(8.3)	10.2(10.6)
5	$[Ni_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	8.7 (8.8)	51.7 (53.9)	3.4 (3.9)	8.6 (8.4)	9.8 (10.5)
6	$[Cu_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)Cl_4]$	14.8 (15.7)	43.6 (44.7)	3.3 (3.2)	6.5 (6.9)	16.9 (17.3)
7	$[Zn_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	10.2 (9.6)	52.7(53.1)	3.2(3.8)	8.8(8.3)	10.0(10.5)
8	$[Cd_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	15.1 (15.6)	48.2(49.9)	3.3(3.6)	7.0(7.7)	9.3(9.8)
9	$[Hg_2(C_{30}H_{26}N_4S_2O_2)_2Cl_4]$	24.5 (24.7)	44.2 (44.5)	3.0 (3.2)	6.5 (6.9)	8.9 (8.6)

جدول (5) قيم الموصلية الكهربائية المولارية عند 10^{-3}M لمعقدات الليكاند DBTBP في مذيب DMF

No.	Compound	ΔM ($s\ cm^2\ mol^{-1}$)
1	$[Cr_2(DBTBP)_2Cl_4]Cl_2$	98
2	$[Mn_2(DBTBP)_2Cl_4]$	42
3	$[Fe_2(DBTBP)_2Cl_4]Cl_2$	95
4	$[Co_2(DBTBP)_2Cl_4]$	39
5	$[Ni_2(DBTBP)_2Cl_4]$	44
6	$[Cu_2(DBTBP)Cl_4]$	19
7	$[Zn_2(DBTBP)_2Cl_4]$	17
8	$[Cd_2(DBTBP)_2Cl_4]$	25
9	$[Hg_2(DBTBP)_2Cl_4]$	31

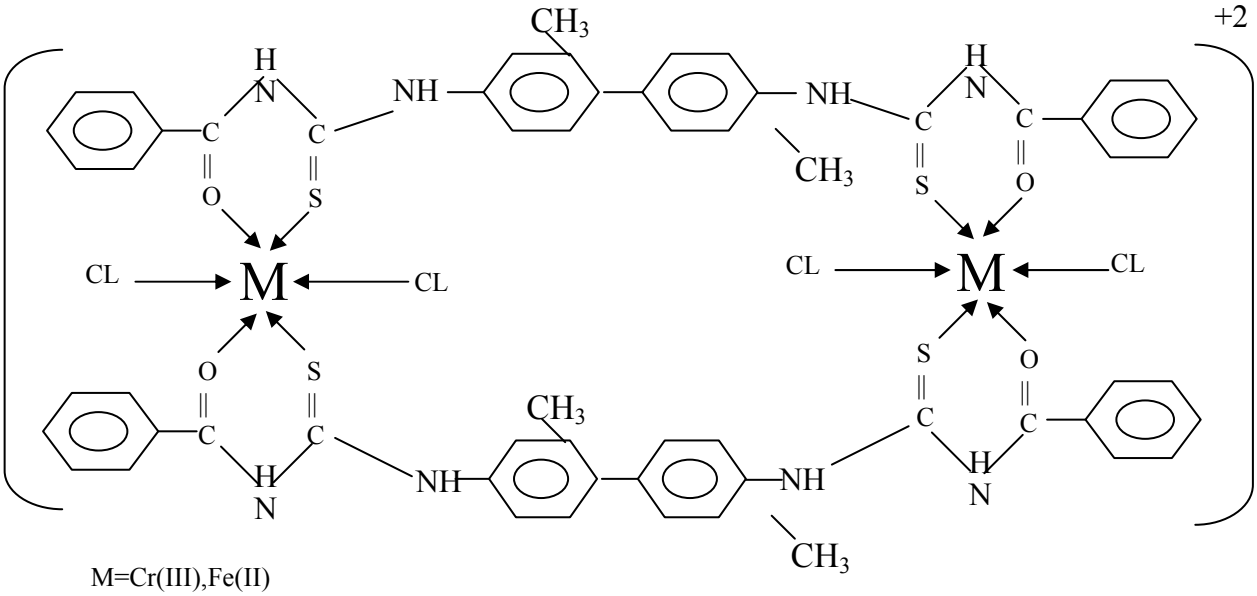
جدول (6) القياسات المغناطيسية لمعقدات الليكاند (DBTBP)

No.	Compound	$\chi_g \times 10^{-6}$ c.g.s.u	$(D) \times 10^{-6}$ c.g.s.u	$\chi_A \times 10^{-6}$ c.g.s.u	μ_{eff} B.M
1	$[Cr_2(DBTBP)_2Cl_4]Cl_2$	4.27367	745.4	6685.8	3.89
2	$[Mn_2(DBTBP)_2Cl_4]$	11.10532	706.6	15432.2	5.91
3	$[Fe_2(DBTBP)_2Cl_4]Cl_2$	10.54158	747.4	15484.5	5.92
4	$[Co_2(DBTBP)_2Cl_4]$	7.19879	704.2	10307.3	4.83
5	$[Ni_2(DBTBP)_2Cl_4]$	2.716911	704.2	4328.5	3.13
6	$[Cu_2(DBTBP)Cl_4]$	0.51807	411.7	829.2	1.37



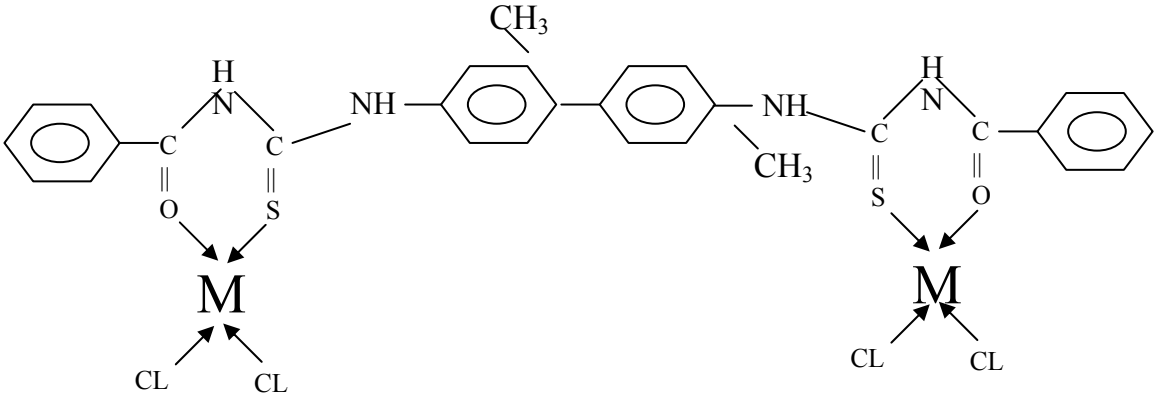
M=Mn(II),Co(II),Ni(II),Zn(II),Cd(II),Hg(II)

شكل (1)



M=Cr(III),Fe(II)

شكل (2)



M=Cu(II)

شكل (3)

References

1- V. K. Swami, S. P. Mathur, ***Asian J. Chem***., 1993, **5(1)**, 7.

2- Kumar Atul, S. K. Arora, S. P. Mathur, ***J. Inst. Chem.***, 1997, **69(4)**, 127.

3- M. Quamrul Islam, A. B. M. Mizanur Rahman Ansary, M. Umar Ali, ***Pak. J. Sci, Ind. Res***., 1995, **38(7)**, 233.

4- C. S. G. Prasad and Samir K. Ban enji., ***J. Inorg. Mucl. Chem.***, 1967, **38**, 1387.

5- A. Chatlerjee, B. Das, N. Adityachau duru and S. D. Kirtaniya, ***Indian J. Chem.***, 1980, **19,** 163.

6- Okamato, Toshihito, et al, Eur. Pat. APPl., 10, 770 (1980); C. A.., 93, 220598m(1980).

7- J. Josef, Czeck. CS., 1, 3 (1985). C. A., 110, 7876. P. (1989).

8- Shunske Ide, Makoto Takogi, ***Ana. Sci.***, 1990, **6(4)**, 599.

9- Z. A. Ryspekova and Z. Kh. Azimova, ***Industrial Laboratory*** (USSR0 (English translation of Zovodskaya Laboratoriya), 1986, **52**, 523.

10- R. G. Sandberg and J. L. Huiatt, ***J. of Metals***, 1986, **38**, 18.

11- Michael Schuster, Koenig, Ger. Offer., 4P.P.

12- S. M. Sayyah, S. S. H. EL-Hamouly, M. A. AbdEL-Gaffar, ***J. Applied Polymer Science,*** 1989, **37**, 65.

13- O. Piovesane and C. Furlani., ***J. Inorg. Nucl. Chem.***, 1968, **30**, 249.

14- R. Rivest, ***Can. J. Chem.***, 1962, **40**, 2234.

15- T. J. Lane, et al., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1959, **81**, 3824.

16- S. R. Michael Schofen and C. Curran., ***J. Chem,*** 1966, **5**, 265.

17- D. Nicholls, 'The chemistry of Iron, Cobalt and Nickel" Pergamon press, Oxford, 1st Ed., 1087, 1090, 1151, 1152, 1155 and 1156, (1973).

18- Dutta Ahmed And P. K. Mandal, ***J. Inorg. Nucl. Chem.***, 1967, **29**, 2347.

19- Dutta Ahmed and S. N. Bose, ***J. Inorg. Nuch. Chem.***, 1969, **31**, 2883.

20- B.C. Kashyap. A. D. Taneja and S. M. Ban erji, ***J. inorg. Nucl. Chem.***, 1975, **37**, 612, 1542.

21- K. A. Mohamed *et al.*, ***Indian Chem. Soc.***, 1993, **70(8)**, 4.

22- B. G. Saha. R. P. Shatnagan and K. Banerji, ***J. Indian Chem. Soc. Lix,*** 1982, 927.

23- M. S. Saleh, Z. A. Khafagy, ***Afinidad,*** 1997, **54 (468)**, 147.

24- K. Afkar. Abdel-Hadi, Afaf Abdel-Razik, M. M. Shoukry, Shaheria M. Shoheib, ***Egypt J/ Chem.***, 1996, **39(2)**, 179.

25- J. C. Ambelang and T. B. Johnson, ***J. Am. Chem. Soc.***, 1939, 632.

26- M. M. Mostafa, A. M. Shallaby and A. A. EL-Asmy, ***J. Indian Chem. Soc.***, 1983, **70**, 109.

27- D. X. West, S.A. Van Rockel and R. K. Buntiry., ***Transition Met. Chem.***, 1988, **13**, 53.

28- You-feng Yaun, Suming, ***Tansition Met. Chem.***, 1997, **22**, 561.

29- L. Grehn and H. Lindberg, ***Chemica Scripta***, 1977, **11**, 199.

30- D. Nicholls, "The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel", pergamon press, Oxford, 1048, 1087, 1093 and 1152 (1975).

31- R. N. Murty, R. N. Dash and D. V. Raman Rao., ***J. Indian Chem. Soc.***, 1984, **61**, 943.

32- A. Syamal, S. Ahmed and M. A. Bari Niazi, ***J. Indian Chem. Soc.***, 1983, **70**, 493.