# تحضير وتشخيص بعض معقدات $Hg^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+}$ مع معوضات الليكاند 4-(N,Ndimethylamine) benzylidene

**احمد عبد الستار ارزوقي**

*قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق*

**( تاريخ الاستلام:** ١ / ٩ / ٢٠٠٩ ---- **تاريخ القبول:** ٢٧ / ٤ / ٢٠١٠ )

**الملخص :**

في هذه الدراسة تم تحضير نوعين من ليكاندات قواعد شف الاروماتية بواسطة تكاثف ٢- ثنائي مثيل بنزلدهايد مع ١-امينو٢-هيدروكسي ٤-سلفوكسي نفثالين او ٢-امينو حامض البنزويك وان هذه الليكاندات تم الكشف عنها باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء وطيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية وقياس درجة الانصهار. كما تم تحضير معقداتها مع الايونات ثنائية الشحنة $Hg^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+}$ وشخصت بواسطة طيف الاشعة فوق البنفسجية وقد بينت منحنيات النسبة المولارية ان تركيب هذه المعقدات هو ١:٢ ليكاند :فلز .

واستخلصت المعقدات بالحالة الصلبة في الوسط القاعدي وشخصت بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء وطيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية وقياس درجة الانصهار ودراسة التوصيلية الكهربائية . ان أشكال المعقدات قد اقترحت طبقاً للنتائج التي بينت ان معقدات Hg,Zn ثمانية السطوح بينما معقدات Cd رباعية السطوح في الوسط القاعدي .

## المقدمة

لعبت المعقدات الفلزية لقواعد شف دوراً اساسياً في تطور الكيمياء التناسقية[1] واظهرت مركبات البنزلدين ومعوضاتها اهمية باستخدامها كعوامل بايولوجية فعالة ومعقدة وكذلك كعوامل تحليلية [2].

ان خواص واستقرارية قواعد شيف لها صلة وثيقة جداً بمركبات الكاربونيل التي تعطي قواعد شيف في كون هذه المركبات تحتوي على بعض المعوضات سواء كانت اليفاتية أو اروماتية وقد وجد ان الانيلات تتفكك بسرعة في المحاليل المائية للحوامض الفلزية ولكنها مستقرة في المحاليل المائية للقواعد الفلزية[3]. كما تصنف قواعد شيف استناداً إلى عدد المواقع المانحة للمزدوجات الالكترونية فيها والتي تتمثل بذرات النتروجين لمجموعة الازوميثان والاوكسجين لمجاميع الكاربونيل أو الهيدروكسيل والكبريت لمجاميع الثايوكاربونيل أو الثايول والتي من خلالها يتم تناسق قواعد شيف مع الفلزات الانتقالية[4] وتمتلك المركبات الحاوية على مجموعة الازوميثاين خواصاً قاعدية بسبب وجود المزدوج الاليكتروني المنفرد على ذرة النتروجين فضلاً عن الاصرة المزدوجة لمجموعة الازوميثاين ، ان قاعدية مجموعة (C=N) غير كافية لتكوين معقدات مستقرة ، لذا يعد وجود ذرة مانحة اخرى قريبة من مجموعة (C=N) ضرورياً لتكوين معقدات مستقرة مع ايونات الفلزات من خلال تكوين حلقات كيليتية خماسية أو سداسية[5].

## تحضير الليكاندات

تم مفاعلة(٠,٠١ مول ١,٤٩غم) من ٤- N,N ثنائي مثل امين بنزلدهايد مع مقدار مكافئ (٠,٠١ مول) من ١-امينو٢-هيدروكسي٤-سلفوكسي نفثالين(٢,٣٩غم) بعد اذابته بـ ١٠ مل من الايثانول المطلق وتجرى عملية التصعيد لمدة ساعة بدرجة غليان المذيب ثم يبرد الناتج في حمام ثلجي حيث ينفصل الراسب ثم يرشح الراسب ويغسل باليثانول الحار وتعاد بلورته بالإيثانول والماء(٢:١)على التوالي [٦] للحصول على الليكاند L1، وبنفس طريقة العمل وبستعمال (١,٣٧غم) من ٢-امينو حامض البنزويك يحضر الليكاند الثاني L2 والجدول رقم (١) يوضح درجات انصهار الليكاندات وألوانها ونسبة منتوجها.

## تحضير محاليل المعقدات

وتعرف هذه الطريقة بطريقة النسبة المولاية لإيجاد الصيغة التركيبية للمعقدات المحضرة حيث تم تحضير محاليل معقدات أيونات الزنك والكادميوم والزئبق بحالة التأكسد (٢+) مع كل من الليكاندين المحضرين المبينين في الجدول (١) وذلك باستخدام الايثانول المطلق كمذيب مع كل ليكاند محضر الذي يحتوي تراكيز مختلفة منها تكون بين ($0.5-4x10^{-4}$M) مع محلول يحتوي على تراكيز ثابتة من أيون العنصر ($1x10^{-4}$M) .ثم تسجيل الأطياف والوانها رغم ان هذه الفلزات لاتعطي الواناً في معقداتها لأن الغلاف d ممتلئ الا ان الالوان الظاهرة عائدة بشكل اساسي لليكاند[٧]. وقد تم قياس طيف المعقدات بمرور فترة زمنية مقدارها (٢٤) ساعة لأن مثل هذه الفترة تساعد على تكون المعقد ولذلك فقد تم قياس المعقدات بعد (٢٤) ساعة تقريباً وتسجيل النتائج الطيفية لمعرفة النسب المولارية لهذه المعقدات[٧].

## تحضير المعقدات في الحالة الصلبة

حضرت المعقدات الصلبة وفقاً للنتائج الخاصة التي تم التوصل إليها من خلال دراسة النسب المولية لمحاليل مزيج أيونات $Hg^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+}$ مع محاليل الليكاندين المحضرين إذ مزجت المواد الأولية التي تدخل في تحضير المعقد والتي تحتوي على نسب مولية متكافئة (١:٢)من الليكاند المحضر واملاح العناصر بحالتها الصلبة وباستخدام أقل كمية من مذيب الأيثانول تم أذابة المواد المتفاعلة فيها ثم أجريت عملية التقطير الأرجاعي للمحاليل لمدة ساعة للحصول على المعقدات بعد جعل وسط التفاعل قاعدياً بإضافة قطرات من محلول (KOH 1N) عند رقم هيدروجيني ( PH [8] (9-9.5=) ثم برد الناتج في حمام ثلجي و يرشح الراسب ثم يغسل باليثانول الحار واعيدت بلورته بالإيثانول والماء(٢:١) حيث تم الحصول على المعقدات بالحالة الصلبة وتشخيصها بالطرق المعروفة والجدول رقم (١) يوضح درجات انصهار المعقدات وألوانها ونسبة منتوجها.

**قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء**

حضرت محاليل الليكاندين والمعقدات في مذيب الايثانول المطلق بتراكيز ($1x10^{-4}$mol) وتم اخذ طيف الاشعة فوق البنفسجية لها باستخدام الايثانول المطلق في خلية المرجع وباستخدام خلايا الكوارتز في جهاز طيف الاشعة فوق البنفسجية ثنائي الحزمة نوع UV-1601 المجهز من شركة Shimadzu اليابانية.

كما حضرت اقراص من عينات الليكاندين والمعقدات بطحن كل منها مع KBr وكبسها بالمكبس المجهز من شركة Shimadzu وفحصها بجهاز طيف الاشعة تحت الحمراء نوع FT-IR المجهز من شركة Shimadzu اليابانية.

**قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة**

حضرت سلسلة من محاليل المعقدات لغرض قياس التوصيلية لمزيج من محاليل كل من الليكاندين المحضرين ومحاليل الأيونات الفلزية والتي يكون فيها التركيز للليكاند المحضر متغيراً ($0.5-4x10^{-5}$ mol.dm$^{-3}$) والتركيز لأيونات الفلزات ثابتاً ($1x10^{-5}$mol.dm$^{-3}$) ، علماً بأنه تم قياس التوصيلية (بعد تصحيح التوصيلية باستخدام المذيب) لمحاليل الليكاند المحضر والأيونات الفلزية وكلاً على حدة قبل قياس التوصيلية للمعقدات المحضرة، بحيث كان تركيز الأيونات الفلزية ($1x10^{-5}$mol.dm$^{-3}$) والليكاند المحضر بتركيز ($1x10^{-5}$mol.dm$^{-3}$) أيضاً لغرض متابعة التغير في التوصيلية بعد مزج المحاليل وتأثير تغير التركيز.

**الخواص الفيزيائية لليكاندين والمعقدات المحضرة**

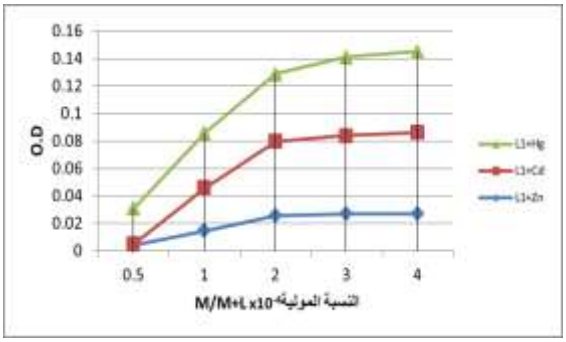
بعض الخواص الفيزيائية لليكاندين المحضرين والمعقدات المقابلة يوضحها الجدول (١) .

**جدول (١) درجات انصهار الليكاندات والمعقدات وألوانها ونسبة منتوجها**

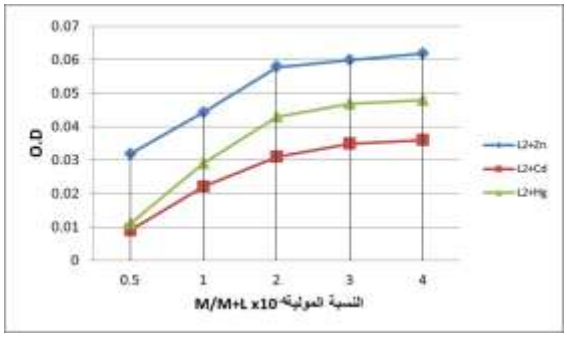
| Ligand& Complex | Symbol | Melting point C$^0$ | yield % | Colour |
|---|---|---|---|---|
| 4-(N,N-dimethyl amino) benzylidene 2-hydroxy 3-sulfonyl naphthyl amine | L1 | 252-254 | ٧٦ | جوزي |
| $[Zn(L1)_2(H_2O)_2]$ | | 336 dc. | ٨٠ | احمر |
| $[Cd(L1)_2]$ | | 366 dc. | ٦٥ | احمر |
| $[Hg(L1)_2(H_2O)_2]$ | | 355 dc. | ٧٢ | احمر فاتح |
| 4-(N,N-dimethyl amino)benzylidene 2-carboxyl aniline | L2 | 182-184 | ٨٠ | اصفر |
| $[Zn(L2)_2(H_2O)_2]$ | | 284 dc. | ٧٨ | اصفر فاتح |
| $[Cd(L2)_2]$ | | 345 dc. | ٦٨ | اصفر |
| $[Hg(L2)_2(H_2O)_2]$ | | 348 dc. | ٧٥ | اصفر |

**أيجاد الصيغة التركيبية للمعقدات**

استخدمت طريقة النسبة المولاية لإيجاد الصيغة التركيبية للمعقدات المحضرة ،وتتضمن هذه الطريقة تحضير سلسلة من المحاليل التي تحتوي على تركيز ثابت من أيون الفلز ($1x10^{-4}$ M) وتراكيز مختلفة من الليكاند ($x10^{-4}$M ٤,٠-٠,٥) وترسم العلاقة بين الامتصاصية وعدد مولات الليكاند لكل مول من محلول الأيون الفلزي ،ويمثل تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة الليكاند:أيون الفلز الداخلة في تركيب المعقد وهي مساوية للنسبة المولية والتيعندها يتكون المعقد وتوضح الأشكال (٢،١)هذه العلاقة البيانية، حيث كانت نتائج النسبة المولارية للمعقدات جميعها ولمختلف العناصر الفلزية تجاه الليكاند المستخدم هي (١:٢) ليكاند :فلز وعند دالة حامضية تتراوح ما بين(١٠-٩) [10,9] .




**الشكل (١) يوضح منحني النسبة المولية لليكاند L١ مع كل من الفلزات Zn ,Cd,Hg**




**الشكل (٢) يوضح منحني النسبة المولية لليكاند L2 مع كل من الفلزات Zn ,Cd,Hg**

تم قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدات في مذيب الايثانول المطلق عند تراكيز مختلفة ومخففة لكل من الليكاندين ( $10^{-5}$mol.dm$^{-3}$ ٤-٠,٥) مع ثبوت تراكيز الفلزات عند ($1x10^{-5}$ mol.dm$^{-3}$) ويوضح الجدول (٢) التوصيلية والتوصيلية المولارية لكل من الليكاندات المحضرة واملاح الفلزات في مذيب الايثانول المطلق

عند ($1x10^{-5}$ mol.dm$^{-3}$) كلاً على حده لمعرفة التغير الحاصل عند مزج المحاليل

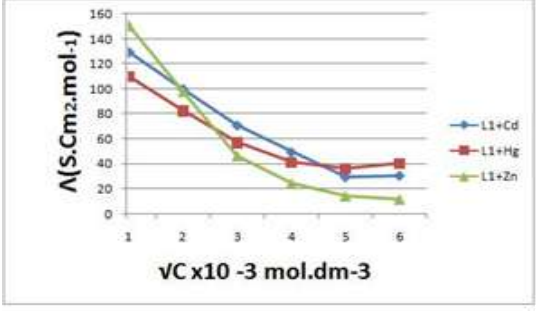
**جدول (٢) يوضح التوصيلية والتوصيلية المولارية لليكاند المحضر و لاملاح الفلزات عند($1x10^{-5}$ mol.dm$^{-3}$)**

| compound | L(S.cm$^{-1}$) | $\Lambda_m$(S.cm$^2$.mol$^{-1}$) |
|---|---|---|
| L1 | 0.253 x10$^{-7}$ | 2.53 |
| L2 | 0.487 x10$^{-7}$ | 4.87 |
| $ZnCl_2$ | 0.357 x10$^{-6}$ | 35.7 |
| $CdCl_2$ | 0.471 x10$^{-6}$ | 47.1 |
| $HgCl_2$ | 0.329 x 10$^{-6}$ | 32.9 |

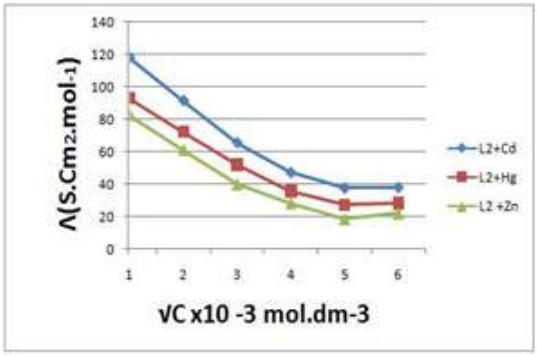
نلاحظ من خلال الجدول (٢) التوصيلية الضعيفة لليكاندين في مذيب الايثانول ولكن تزداد هذه التوصيلية بوجود الايونات الفلزية معها كمعقدات محضرة كما يبينها الجدول (٣) حيث يوضح التوصيلية المولارية ($\Lambda_m$) للمعقدات المحضرة في مذيب الايثانول والتي تم حسابها من المعادلة $\Lambda_m$= 1000L/C حيث ان C التركيز المولاري وبرسم العلاقة بين التوصيلية المولارية ($\Lambda_m$) والجذر التربيعي للتركيز ($\sqrt{C}$) تظهر منحنيات كما في الأشكال (٤،٣)المبينة ، ومن هذه الأشكال تم تعيين التوصيلية الكهربائية عند التخفيف اللانهائي بالطريقة الاستقرائية ثم استخراج درجة التفكك ($\alpha$) للمعقدات المحضرة من علاقة اريبنيوس[١١]: $\alpha = \Lambda / \Lambda_\infty$

**جدول (٣) يوضح التوصيلية المولارية والتوصيلية عند التخفيف اللانهائي ودرجة التفكك للمعقدات المحضرة**

| Complex | $\Lambda_m$ (mol$^{-1}$. S.cm$^2$) | $\Lambda_\infty$ (mol$^{-1}$. S.cm$^2$) | $\alpha$ |
|---|---|---|---|
| $[Zn(L1)_2(H_2O)_2]$ | 24.5 | 150.7 | 0.16 |
| $[Cd(L1)_2]$ | 49.3 | 129.5 | 0.38 |
| $[Hg(L1)_2(H_2O)_2]$ | 41.2 | 110 | 0.37 |
| $[Zn(L2)_2(H_2O)_2]$ | 28.5 | 82.6 | 0.34 |
| $[Cd(L2)_2]$ | 47.1 | 118 | 0.39 |
| $[Hg(L2)_2(H_2O)_2]$ | 35.7 | 92.8 | 0.38 |




**لشكل (٣)العلاقة بين التوصيلية الكهربائية والجذر التربيعي للتركيز بين الليكاند L1والعناصر Zn ,Cd,Hg**




**الشكل (٤)العلاقة بين التوصيلية الكهربائية والجذر التربيعي للتركيز بين الليكاند L2 والعناصر Zn ,Cd,Hg**

حيث يظهر من خلال درجة التفكك إن المعقد$[Zn(L1)_2(H_2O)_2]$ اقل درجة تفكك حيث تبلغ (0.16) مما يوضح استقراريته في المحاليل الكحولية ،يأتي بعد ذلك معقدات $[Hg(L1)_2(H_2O)_2]$ و$[Cd(L1)_2]$ حيث تبلغ درجة تفكك (0.37 , 0.38)على التوالي ،اما المعقد $[Zn(L2)_2(H_2O)_2]$ فان اقل درجة تفكك حيث تبلغ (0.34) مما يوضح استقراريته في المحاليل الكحولية ،يأتي بعد ذلك معقدات $[Hg(L2)_2(H_2O)_2]$و $[Cd(L2)_2]$ حيث تبلغ درجة تفـــــكك (0.39 , 0.38) على التوالي وهذه ما تؤكدها تقريبا نسبة الناتج المستحصل عليها من عملية الترسيب للمعقدات أعلاه . تبين من خلال قيم ثوابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة بان استقرارية هذه المعقدات تتبع الترتيب الاتي[12-14]: $[Zn(L)_2(H_2O)_2]$> $[Hg(L)_2(H_2O)_2]$> $[Cd(L)_2]$

**أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاندين المحضرين**

يتميز طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركبات الحاوية على كروموفور غير مقترن (اواصر مزدوجة متعاقبة مع اواصر فردية) . بظهور حزم تعزى الى انتقال $\pi^* \leftarrow n$ في المدى (٢٢٥-٢٧٢ nm) . يسبب الاقتران مع مجاميع الالكيل او الاريل تغيراً كبيراً في الطيف ، اذ يغطي ظهور الحزم القوية التي تعـــــزى الى انتقال $\pi^* \leftarrow \pi$ امتصاصات $\pi^* \leftarrow n$ الضعيفة [15].

تشير نتائج طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاندين المذابين في الأيثانول المطلق وبتركيز ($10^{-4}$ M) في جدول (٤) إلى وضوح حزمة الانتقال الإلكتروني Electron transfer ($n-\pi^*$) لمجموعة (ph−N=C−) عند (244nm) لـ L1 و(٢٤٠nm) لـ L2 [17,16].

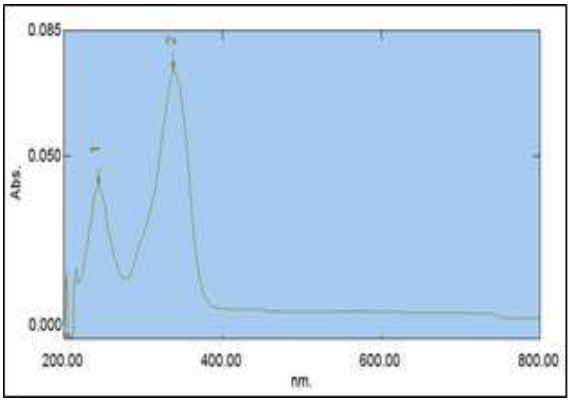
**أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقدات المحضرة**

أن معقدات الفلزات الانتقالية أعطت قمماً جديدة لانتقال الشحنة كانت غير موجودة لليكاند الحر مما يؤكد حدوث التآصر بين الفلز والليكاند ، ففي معقدات الزنك والكادميوم والزئبق مع L1 اعطت قمم انتقال الشحنة من الليكاند الى الفلز عند (340 nm)،( 484 nm)،( 478 nm) على التوالي ، اما معقدات الزنك والكادميوم والزئبق مع L٢ اعطت قمم انتقال الشحنة من الليكاند الى الفلز عند

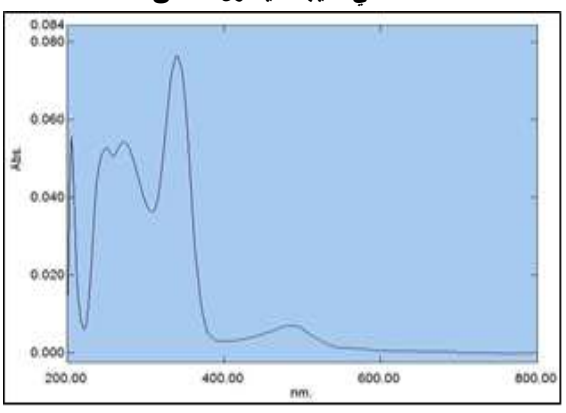
(440nm)،(480 nm)، (480 nm ) على التوالي[5] ، كما بينت القمم الجديدة للمعقدات انزياح احمر عن مواقع الاصلية لليكاندين مما يدل على حدوث التناسق بين اللكاند والفلز، والاشكال (5–6) توضح طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية–المرئية للمعقدات المحضرة.الجدول (4) يوضح قيم $\lambda_{max}$ ومعامل الامتصاص المولاري للمعقدات المحضرة.

**الجدول (4) يوضح قيم λmax ومعامل الامتصاص المولاري لليكاندين المحضرين والمعقدات المحضرة في مذيب الأيثانول المطلق وبتركيز $10^{-4}$**

| Complex | $(\lambda_{max})$ nm. | $(\epsilon_{max})$ $mol^{-1}.cm^{-1}$ | Complex | $(\lambda_{max})$ nm. | $(\epsilon_{max})$ mol-1.cm-1 |
|---|---|---|---|---|---|
| L1 | ٣٣٨ | ٧٣٠ | L2 | ٣٤٠ | ٥٣١٠ |
| | ٢٤٤ | ٤١٠ | | ٢٤٠ | ٢٢٥٠ |
| $[Zn(L1)_2(H_2O)_2]$ | ٣٤٠ (LMCT) | ١٢٤٠ | $[Zn(L2)_2(H_2O)_2]$ | ٤٤٠ (LMCT) | ٨٩٠ |
| | ٢٦٢ | ٥٤٠ | | ٣٤٠ | ٩٦٩٠ |
| | | | | ٢٤٦ | ٤١٧٠ |
| | | | $[Cd(L2)_2]$ | ٤٨٠ (LMCT) | ١٤٠ |
| $[Cd(L1)_2]$ | ٤٨٤ (LMCT) | ٧٠ | | ٣٤٥ | ١٥٤٠ |
| | ٣٤٠ | ٧٧٠ | | ٢٧٧ | ٦٧٠ |
| | ٢٧٢ | ٥٤٠ | | ٢٤٤ | ٨٦٠ |
| | ٢٥٠ | ٥٣٠ | | ٢١٠ | ٦٩٠ |
| $[Hg(L1)_2(H_2O)_2]$ | ٤٧٨ (LMCT) | ٢١٠ | $[Hg(L2)_2(H_2O)_2]$ | ٤٨٠ (LMCT) | ١٩٠ |
| | ٣٣٨ | ١٩٥٠ | | ٣٤٥ | ٢٢٩٠ |
| | ٢٧٨ | ١٢٤٠ | | ٢٨٤ | ٨٧٠ |
| | ٢٤٦ | ٣٦٤٠ | | ٢١٦ | ٣٧٥٠ |




**الشكل (٥) يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية لليكاند L١ في مذيب الأيثانول المطلق**




**الشكل (6) يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية لليكاند CdL1 في مذيب الأيثانول المطلق**

**أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر**

لقد تم تحديد مواقع الحزم في طيف I.R لمركبات شف المحضرة ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ما هو مذكور في الأدبيات بشأن الجزيئات المكونة للمركب المحضر كما يوضح الجدول (٦ و7) مواقع هذه الحزم:

يظهر التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثاين ( $>C=N-$ ) في طيف الاشعة تحت الحمراء لقواعد شيف في المنطقة ($١٦٣٩cm^{-1}$ –١٦٤٨) لكلا الليكاندين L1 وL2 على التوالي عندما يرتبط هيدروجين أو مجموعة الكيل أو اريل بمجموعة الازوميثاين [15]. ان طبيعة المعوضات المختلفة على هاتين الذرتين (النتروجين والكاربون) تحدد موقع التردد الامتطاطي لمجموعة ( $>C=N-$ ).

اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L1 وL2 حزم امتصاص قوية عند ($1600\ cm^{-1}$) لكلا الليكاندين ناتجة عن التردد الامتطاطي للاصرة υ (C=C) [18].

اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L1 وL2 حزم امتصاص قوية عند ($3050\ cm^{-1}$) لكلا الليكاندين ناتجة عن التردد الامتطاطي للاصرة υ (C–H) اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L2

حزم امتصاص قوية عند ($1738\ cm^{-1}$) ناتجة عن التردد الامتطاطي للاصرة (C=O) υ [5].

واظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L1 وL2 حزم امتصاص قوية عند ($3446\ cm^{-1}$) و ($3442cm^{-1}$)على التوالي ناتجة عن التردد الامتطاطي للاصرة (OH) υ الفينولية والكاربوكسيلية[18] .

**أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات**

اظهر طيف المعقدات حزم امتصاص تابعة للتردد الامتطاطي للاصرة (C=N) υ في مدى ($1631cm^{-1}$ –١٦٠٠) لليكاند L1 ولليكاند L2 في مدى ($1614cm^{-1}$–١٦٠٠) حيث عانت هذه الحزم في أطياف المعقدات من تغيرات في الموقع والشدة والشكل ويعزى سبب الإزاحة الحمراء لهذه الحزم لعملية التناسق الحاصل بين الأيون الفلزي وذرة النتروجين لمجموعة الآزوميثين القريبة عن الحلقة غير المتجانسة من خلال المزدوج الإلكتروني الحر وقد دلت عليه العديد من الدراسات [١٩-٢٢].

كما اظهر طيف المعقدات لليكاندين L1 وL2 على التوالي حزم امتصاص عند ($440cm^{-1}$،٤٤٥،٤٤٠،٤٢٣،٤٤٨،٤٣٨،٤٢٤) تابعة للتردد الامتطاطي للاصرة (M–N) υ حيث إن هذه الاصرة تمتد من ($445\ cm^{-1}$ – ٤١٠) وهي دليل على تكون المعقدات[23].

ولقد اظهر طيف المعقدات لليكاند L1 حزم امتصاص عند ($cm^{-1}$ ٥٣٧، ٥٢٥، ٥٢٣) تعود للتردد الامتطاطي للاصرة (M–O) υ و لمعقدات الليكاند L2 عند ($525,520,530,534cm^{-1}$ 25,24).

ان الماء المتناسق ايضاً يبين اشكال اخرى ، اهتزازات تأرجح ومط [٢٦]. الاشكال M–O فعالة في IR اذا كانت حزمة M–O ذات ترابط تساهمي كافي . ان وجود هذه الحزم في المعقدات المائية اقترحت اولا من قبل (Fujita) [٢٧] اما (Gamo) [٢٨] فقد حدد الحزم عند ($880-650cm^{-1}$) للاملاح اللاعضوية لشكل التأرجح للماء المتناسق، واوضح (Nakagawa and Shimanouchi) [٢٩] ان مواقع التأرجح والتمايل للمعقدات المائية للنيكل تظهر بحدود ($645cm^{-1}$، ٧٥٥) على التوالي ، لقد اظهر طيف المعقدات حزم امتصاص عريضة تابعة ($M–OH_2$) υ عند ($cm^{-1}$ ٧١٠،٦١٨،٦٨٧،٦٤٥) لكل من Hg, Zn لليكاندين L1 وL2 على التوالي مما يدل على دخول جزيئات الماء كليكاند بينما لم تظهر معقدات الCd اي قمم مما يدل على تناسقها بشكل رباعي السطوح وهو النمط الوحيد لها[١١].

ولقد اظهر طيف المعقدات حزم امتصاص عند ($cm^{-1}$ ١٥٨٥، ١٥٨٠، ١٥٩٢) تعود للتردد الامتطاطي للاصرة (C=C) υ لليكاند L1 ولليكاند L2 عند ($1587cm^{-1}$،١٥٩٤،١٥٩٣) [30–32] .

**جدول (٦) بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندL1 والمعقدات المحضرة منه**

| Complex | ν C=N $cm^{-1}$ | ν C=C $cm^{-1}$ | ν C=O $cm^{-1}$ | ν M-O $cm^{-1}$ | ν M-N $cm^{-1}$ | ν M-$OH_2$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L1 | ١٦٣٩ | ١٦٠٠ | - | - | - | - |
| $[Zn(L1)_2(H_2O)_2]$ | 1600 | 1585 | - | 523 | $440_m$ | ٦٤٥ |
| $[Cd(L1)_2]$ | ١٦٣١ | 1580 | - | 525 | $445_m$ | - |
| $[Hg(L1)_2(H_2O)_2]$ | ١٦١٥ | 1592 | - | 537 | ٤٢٣ | ٦٨٧ |

**جدول (7) بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندL2 والمعقدات المحضرة منه**

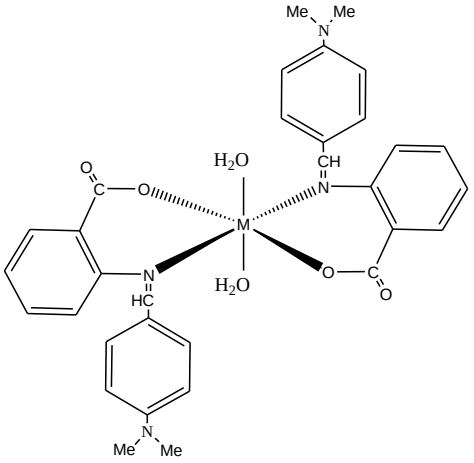
| Complex | ν C=N $cm^{-1}$ | ν C=C $cm^{-1}$ | ν C=O $cm^{-1}$ | ν M-O $cm^{-1}$ | ν M-N $cm^{-1}$ | ν M-$OH_2$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L2 | ١٦٤٨ | ١٦٠٠ | ١٧٣٨ | - | - | - |
| $[Zn(L2)_2(H_2O)_2]$ | 1600 | 1587 | 1678 | 520 | ٤٤٨ | ٨١٦ |
| $[Cd(L2)_2]$ | ١٦٠٤ | 1594 | 1689 | 530 | ٤٣٨ | - |
| $[Hg(L2)_2(H_2O)_2]$ | ١٦١٤ | 1593 | 1648 | 534 | $٤٢٤_b$ | ٧١٠ |

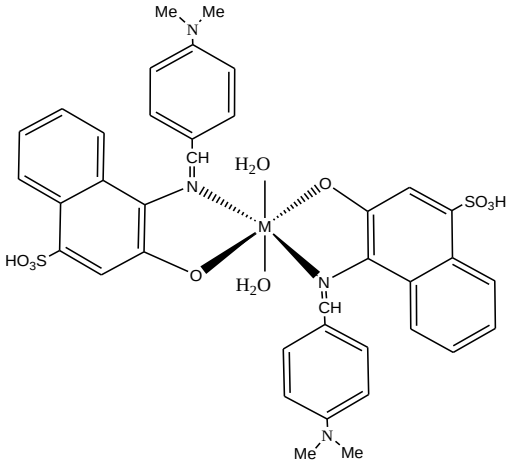
**اقتراح صيغة المعقدات**

في هذا النوع من الليكاندات يرتبط الأيون الفلزي بنتروجين مجموعة الأزوميثين من جهة ومجموعة (OH–)المعوضة بالموقع اورثو او اوكسجين (O–) لمجموعة (OH–) للكاربوكسيل المعوضة ايضا بالموقع اورثو من جهة اخرى بعد سحب البروتون بواسطة القاعدة، إذ يؤدي هذا الارتباط الى تكوين حلقتين خماسية واخرى سداسية مستقرتين، وعلى ضوء ما ورد من نتائج ولدخول جزيئات الماء كليكاند مع معقدات Hg, Zn وعدم دخولها في معقدات Cd لذلك يمكن اقتراح الصيغ آلاتية مع بيان تراكيب المعقدات المحضرة وذلك في:

١. المعقدات ثمانية السطوح من نوع $[M(L)_2(H_2O)_2]$

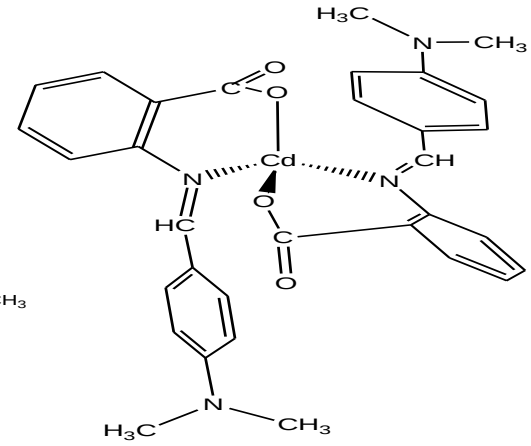
حيث إن :M =Hg, Zn

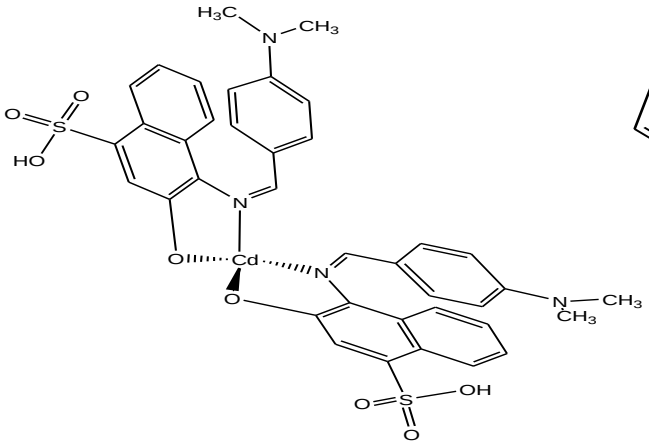




٢. المعقدات رباعية السطوح من نوع $[M(L)_2]$

حيث إن :M =Cd





**References**


1. N.Raman, S.Ravichandran and C.Thangaraja , J. Chem. Soc.,vol.116,No.4 , p. 215. (2004).
2. A. Sinha and U. Sharma, Asian.J. Chem. 14, p. 1221, (2002).
3. G. Reddelien and H. Danilof, Ber., 3132, (1921). Chem Abst. 16, p. 1761, (1922).
4. S. Doyagi and Y. Degani, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Wiley-Interscience, New York, (1970).
5. R.Rajavel, M. Senthil , E.J. Chem. Soc.,vol.5,No.3, p. 620. (2008).
6. Bayoumi, M.A.; El-Aasser, M. and Abdel-Halim, F., J. Am. Chem. Soc., 93: 586. (1971).
7. J.J.Lagowski," Modren Inorganic Chemistry", transilatted by S.K.Aldilaimi and S.K.Tobia,p.704,(1985).
8. U.H.Kalaf,M.Sc.,Thesis, University of Anbar ,(2001) .
9. W.J.Moore, "Physical Chemistry",5th end.,Longman, London, P.425(1972).
10. K.C.Gupta,H.K.Abdulkadir and S.Chad, J.Applied polymer Sci.,90(5),p.1398.(2003).
11. A.Albert and E.P.Serjeant;"The Determination of Ionization constant",3rd ed.,(chapman, New York, andHall,London);(1984).
12. A. Holliday and C. Chambers, "Modren Inorganic Chemistry", transilatted by W. Aziz and E. Khatab, P. 469, (1988).
13. M. Nagash, M Sc. Thesis, University of Baghdad (1982).
14. J. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd edition, Harper and Row, New York, (1975).
15. Ed. S.P. Patai, "The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond", John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 1, 64, 149, 181. (1970).
16. Parikh, V.M., "Absorption Spectroscopy of Organic Molecules", 189, 528, 53. (1985).
17. Cheronis, N.D. and Entrikin, J.B., "Identification of Organic Compounds", John Wiley and Sons, Inc, New York, London, Sydney, 167, 95. (1986).
18. W.Kemp, "Organic Spectroscopy",The Macmillan press LTD,p.47(1975).
19. M.Thankamony and K.Mohanan, Ind. J.Chem, 46A,249,(2007).

20. B.Shunlichiro, D.Carter and Q.Fernand, Chem. Commum., 1301(1967).
21. R.C.Deuning and J.Thater, J.Amer. Chem.Soc.,90 :5917(1986).
22. J.R.Allan, W.E.Smith and A.Renton, Thermochem .Acta, 161 :111(1990).
23. K.Nakamoto , "Infrared and Raman Spectra Of Inorganic and Coordiration Compounals" ,3nd edn., (New York: Wiley ),(1997).
24. F.A.Abdlseed and M.M.El-ajaily, International J. pharm. tech. research, vol.1, No.4,p 1097 (2009).
25. H.S.Seleem, B.A.El-shetary and S.M.Khalil, J.Serb.Chem.Soc., 68(10): 7129 (2003).
26. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Part B, Applications in Coordination Organometallic and Bioinorganic Chemistry, (a)38, (b)202, (c)205, (d)196, (e)186, (f)184, (g)55, (1997).
27. J. Fujita, K. Nakamoto and M. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., 78, 3963, (1956).
28. I. Gamo, Bull. Chem. Soc. Japan., 34, 760, 765, 1430, 1433, (1961).
29. I. Nakagawa and T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta., 20, 429, (1964).
30. D.M. Boghai and B. Ghanbari, Synth. React. Inorg. Met. Org. chem., 27(10), 1553, (1997).
31. H. Adams, N.A. Bailey, W.D. Carlisle, D.E. Fenton and G. Rossi., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1271, (1990).
32. M. Dolaz, M. Tumer, A. Golcu and S. Serin., Turk. J. Chem., 25, 491, (2001).

# Synthesis and characterization of some complexes $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$ with ligands substitute 4-(dimethylamine) benzylidene

**Ahmed Abdullsattar Irzoqi**
*Department of Chemistry, College of Education, University of Tikrit, Tikrit, IRAQ*
(**Received:** 1 / 9 / 2009 ---- **Accepted:** 27 / 4 / 2010)

## Abstract
In the present work, preparation of two types of aromatic Schiff bases derived by condensation of 2-dimethylbenzildihaid with 1-amino ٢-hydroxy 4-sulphoxynaphthaline or 2-aminobanzoic acid.
These ligands have been identified by using IR spectroscopy, UV-visible and melting point measurements.
Their complexes with divalent ion $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$ have been prepared and investigated by UV-visible spectroscopy and their molar ratio plots suggest that their composition have the ratio of 2:1(ligand :metal).
These complexes were isolated in the solid state in alkaline media and identified by IR spectroscopy, UV-visible , melting point measurements and electric conductivity studies.
The structure of the complexes was suggested according to the results which show that Complexes of Zn, Hg was octahedral, while Complexes of Cd was tetrahedral in alkaline media.