

تحضير وتشخيص بعض معقدات العناصر الانتقالية مع ليكند حاوي على الكبريت

آمنة فاروق صنع الله العمري

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(تاريخ الاستلام: ١٨ / ٧ / ٢٠١٠ ---- تاريخ القبول: ١١ / ٥ / ٢٠١١)

الملخص

يتضمن البحث تحضير عدد من المعقدات الجديدة احادية النوى لبعض العناصر الانتقالية مثل Co(II) Cu(II) Ni(II) ولعناصر الخارصين من خلال مفاعلة املاح هذه العناصر مع ليكند بس (N,N-ثنائي ايثايل فنييل بيوتائل ثنائي ثايو كاريميت) المحضر من مفاعلة بارا-امينو -N,N-ثنائي ايثايل فنييل ثنائي ثايو كاريميت مع 4,1 داي بروموبوتان حيث تم تكوين المعقدات ذات الصيغة [M(EtS2R)2Cl2] ثم تم مفاعلة هذه المعقدات مع قواعد لويس احادية السن مثل 4- بيكولين وثنائية السن مثل اثيلين ثنائي امين واعطت معقدات ذوات الصيغة [M(EtS2R)2Cl2] و [M(EtS2R)2Cl2] حيث M = Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) و R = بارا امينو -N,N-ثنائي ايثايل انيلين و "L=4- بيكولين و 'L= اثيلين ثنائي امين تمت دراسة وتشخيص هذه المعقدات المحضرة باستخدام التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) والتوصيلية المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية وطيف الاشعة تحت الحمراء والطيف الالكتروني

المقدمة

ثم تفاعلها مع ٤،١ ثنائي بروموبوتان وازضافة املاح لعدد من العناصر الانتقالية Co(II), Ni(II), Cu(II) ولعناصر الخارصين وتكوين معقدات جديدة ودراستها.

الجزء العملي

١. تحضير بارا-(امينو -N,N-ثنائي ايثيل فنييل ثنائي ثايو كاريميت (الصوديوم) (١) :

حضر المركب باضافة هيدروكسيد الصوديوم (٤ غم ، ٠،١ مول) المذاب في (١٠ مل) ماء مقطر الى (١٦،٤ غم ، ٠،١ مول) من -pامينو-N,N-ثنائي ايثايل انيلين اضافة تدريجية مع الرج المستمر ثم اضيف الى المزيج ثنائي كبريتيد الكاربون (٧،٦١ غم ، ٠،١ مول) تدريجيا ومع الرج المستمر والتبريد في حمام ثلجي الى درجة حرارة (٥٠-٥٥)° . اذ تكونت عجينة صفراء اللون ، تم غسلها عدة مرات بالايثر ورشح الراسب المتكون وجفف تحت التفريغ .

٢. تحضير الليكند بس-(N,N-ثنائي ايثيل فنييل بيوتائل ثنائي ثايو كاريميت) (L) :

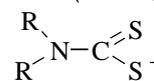
حضر الليكند بإذابة (٥،٢٦ غم ، ٠،٢ مول) من p-امينو-N,N-ثنائي ايثايل انيلين ثنائي ثايو كاريميت الصوديوم المحضر في الفقرة (١) ب (١٥٠ مل) ماء مقطر واضيف اليه (٢،١٦ غم ، ٠،٠١ مول) من ٤،١-ثنائي بروموبوتان وصعد المزيج حراريا لمدة (٦ ساعات) ثم رشح الراسب المتكون وغسل عدة مرات بالايثر وجفف تحت التفريغ و الجدول (١) يوضح الصيغة الوضعية والتحليل الدقيق للعناصر وبعض الخواص الفيزيائية للمادة الأولية المحضرة والليكاند المحضرين

الجدول (١): الصيغة الوضعية والتحليل الدقيق للعناصر وبعض الخواص

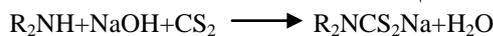
الفيزيائية للمادة الأولية والليكاند المحضرين

رقم المركب	رمز الليكند	الصيغة الوضعية	اللون	درجة الانصهار	التحليل الدقيق للعناصر العملية (النظرية)		
					C%	H%	N%
1	١	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ S ₂ Na	اصفر	140	50.14 (49.23)	5.69 (5.13)	10.63 (10.05)
2	L	C ₂₆ H ₃₈ N ₄ S ₄	اخضر فاتح	158	58.18 (57.62)	7.08 (6.83)	10.44 (10.12)

ان معظم الليكاندات المحتوية على الكبريت يتم الحصول عليها بالتفاعل العام بين ثنائي كبريتيد الكاربون (CS₂) وكواشف مختلفة باحثة عن النواة^(١) لذلك فان دراسة المعقدات الحاوية على الكبريت بوصفها ذرات مانحة عدت احد المواضيع المهمة في مجال الكيمياء التناسقية^(٢،٣) ، وكان اول الاهتمامات بالمعقدات ذات الليكاندات الحاوية على الكبريت متمركزا حول معقدات ذوات الليكاندات احادية الشحنة السالبة (١،١-ثنائي ثايوليت) ومنها ثنائي ثايو كاريميت^(٤) .



حيث ان R تمثل مجموعة الكيل او اريل . تعد ايونات ثنائي ثايو كاريميت [R₂NCS₂]⁻ من الليكاندات الكليتيية المهمة في الكيمياء التناسقية اذ تسلك سلوك ليكند ثنائي السن غير ان سلوكها بشكل احادي السن قد شخص ايضا وينتج في الغالبية بسبب الاعاقة الفراغية حول الذرة المركزية^(٥) . تحضر ليكاندات ثنائي ثايو كاريميت من مفاعلة ثنائي كبريتيد الكاربون مع امين اولي او ثانوي بوجود قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم^(٦) وحسب المعادلة الاتية :



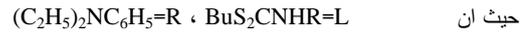
تعتبر مركبات الداى ثايو كاريميت من المواد السامة ويمكن انقاص تأثير سميتها عن طريق زيادة الوزن الجزيئي للمركبات او زيادة عدد حلقات البنزين نسبيا^(٧) . استخدمت معقدات العناصر الانتقالية للثنائي ثايو كاريميت في عملية فلكنة المطاط وتستخدم هذه المعقدات كذلك في تسريع عملية الفلكنة^(٨) . تمكن (Mitani) وجماعته^(٩) من تحضير معقدات النحاس I و II بشكل ثماني النوى ذي الصيغة [Cu^ICu^{II}(n-pr₂dtC)₂Cl₂]₂[Cu^{II}₂(n-pr₂dtC)₂Cl₂]_١ حيث ان n-pr₂dtC=di-n-propyl-dithio carbamate . في هذا البحث تم التركيز على تكوين ليكند ثنائي ثايو كاريميت جديد ودراسة معقداته Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) . في هذا البحث تم التركيز على تكوين ليكند ثنائي ثايو كاريميت جديد من خلال تفاعل بارا امينو -N-ثنائي ايثيل انيلين مع ثنائي كبريتيد الكاربون في وسط قاعدي ومن

تضمنت تقدير كل من النيكل(II) والنحاس(II) والخاصين(II) لبعض المعقدات بطريقة طيفية (لاحظ الجدول ٢) وذلك باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري PYEONICAM SP9-Atomic Absorption spectrophotometer (Phillips) بعد هضم المعقدات بحامض النتريك المركز وحامض الكبريتيك المركز ومن ثم اكمال الحجم المطلوب بماء خال من الايونات (Deionized water) وقد حضرت المعقدات بتراكيز تقع ضمن حدود تراكيز النماذج القياسية المتوافقة مع المدى الخطي للمحنى المعياري للعناصر المقاسة .

القياسات الفيزيائية :

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز قياس التوصيلية $PMC_3(JENWAY)conductivity$ Model وقد تم القياس عند تركيز $(10^{-3}$ مولاري) وبدرجة حرارة $(25^{\circ}C)$ وباستخدام ثنائي مثيل فوراميد (DMF) كمذيب . فضلا عن ذلك قيس الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة $(25^{\circ}C)$ باستخدام طريقة فراادي (Faraday method) وباستخدام جهاز من نوع (Bruker BM6) . قيس الأطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام (DMF) كمذيب عند تركيز 10^{-3} مولاري وباستخدام جهاز Shmadzu,UV-1650PC-Spectrophotometer تحت الحمراء للمعقدات المحضرة فضلا عن اطياف الليكنات باستخدام Perkin Elemer580B Infrared Spectrophotometer ضمن المدى $(200-4000 \text{ سم}^{-1})$ بدلالة العدد الموجي وباستخدام أقراص CsI .

٣. تحضير المعقدات من النوع $[MLCl_2]$:



حيث ان $M= Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)$
اذيب (٢,٦٨ غم ، ٠,٠١ مول) من L المحضرفي (٢) بـ ٥٠ مل ايثانول واذيف إليه (٠,٠١ مول) من ملح الفلز $MCl_2.XH_2O$ المذاب في ٢٥ مل من الايثانول وصعد المزيج حراريا لمدة ساعتين ثم ترك ليبرد و رشح الراسب المتكون وتم تجفيفه تحت التفريغ .

٤. تحضير المعقدات من النوع $[ML(en)Cl_2]$:

حضر المعقد اعلاه من مفاعلة (٠,٠٠١ مول) من المعقد $[MLCl_2]$ المحضرفي(٣) المذاب في (٥٠ مل) تولوين مع (٠,٠٠١ مول) من اثلين ثنائي أمين وصعد المزيج حراريا لمدة ساعتين ثم رشح الراسب المتكون وتم غسله عدة مرات بالايثر وتم تجفيفه تحت التفريغ .

٥. تحضير المعقدات من النوع $[ML(4-pic)_2Cl_2]$:

تمت معاملة المعقد $[MLCl_2]$ المحضرفي (٣) بإذابة (٠,٠٠١ مول) منه في (٥٠ مل) تولوين واذيف إليه (٠,٠٠٢ مول) من ٤-بيكولين وصعد المزيج حراريا لمدة ساعتين ثم رشح الراسب المتكون وتم تجفيفه تحت التفريغ .

تحليل المعقدات : تمت عملية تحليل المعقدات على مرحلتين :

المرحلة الأولى :

تحليل العناصر (الكاربون والهيدروجين والنتروجين) للمعقدات المحضرة وفضلا عن المركب الاول والليكاند المحضرين وذلك باستخدام جهاز تحليل العناصر الدقيق Costoch-CHNS-O

المرحلة الثانية :

الجدول (٢): يوضح الصيغة الوضعية والتحليل الدقيق للعناصر وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

رقم المعقد	الصيغة الوضعية	اللون	درجة الانصهار $^{\circ}C$	النسبة المئوية للناتج %	النسبة المئوية للفلز % (النسبة النظرية)	التوصيلية المولارية الكهربائية $سم^2.اوم^{-1}.مول^{-1}$	التحليل الدقيق للعناصر		
							C%	H%	N%
1	$[CoC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2]$	وردي مخضر	160-165	52		13.8	46.85 (45.02)	5.66 (5.12)	8.35 (7.92)
2	$[NiC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2]$	اخضر	85-89	64	10.94 (10.31)	16.3	46.86 (45.21)	5.70 (5.34)	8.41 (8.24)
3	$[CuC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2]$	رصاصي	176-181	87	9.49 (9.23)	12.1	46.52 (46.12)	5.66 (5.23)	8.35 (8.01)
4	$[NiC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2.L]_2$	اخضر غامق	120-124	45	7.73 (7.25)	20.4	41.11 (40.81)	5.0 (4.42)	7.37 (6.83)
5	$[CuC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2.L]_2$	رصاصي مخضر	190-196	81	8.31 (7.92)	15.6	40.85 (40.19)	4.97 (4.32)	7.33 (7.25)
6	$[NiC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2.L]$	اخضر غامق	210-213	43	8.08 (7.81)	21.2	42.98 (42.67)	5.23 (4.99)	7.71 (7.21)
7	$[CuC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2.L]$	رصاصي مخضر	200-205	78	8.69 (8.91)	23.5	42.70 (41.91)	5.20 (5.15)	7.66 (7.29)
8	$[CoC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2.L]_2$	اخضر محمر	180*	59		10.3	41.10 (40.89)	5.0 (4.62)	7.37 (7.03)
9	$[ZnC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2]$	ابيض مصفر	102*	70	12.15 (12.64)	26.7	46.40 (46.22)	5.56 (5.31)	8.32 (8.11)
10	$[ZnC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2.L]$	ابيض مصفر	250*	54	8.91 (8.31)	8.2	42.59 (42.12)	5.18 (5.03)	7.64 (7.26)
11	$[ZnC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2.L]_2$	ابيض مصفر	170-174	50	8.53 (8.12)	14.7	40.75 (40.41)	4.96 (4.25)	7.31 (7.26)
12	$[CoC_6H_{12}S_4N_2R_2Cl_2.L]$	اخضر محمر	225*	41		11.6	42.97 (42.31)	5.23 (5.16)	7.71 (7.27)

*Decomposition temp. , $C_6H_7N=L'$, $C_2H_8N_2=L'$, $C_{10}H_{14}N=L'$

النتائج والمناقشة

قياس طيف الأشعة تحت الحمراء :

للمجموعة (N-H) ^(١٦) ولوحظ إن مواقع هذه الحزمة ثابتة أو قريبة من مواقعها في طيف المعقدات المحضرة مما يدل على إن مجموعة (N-H) لم تشترك في التناسق مع الفلز. جدول (٣) ظهرت للمعقدات حزم امتصاص مط في المدى (٤٧٢-٥٥٥ سم^{-١}) وهذه الحزم تقم ضمن مدى حزم امتصاص مط مجموعة الـ (M-N) ^(١٧). كما ظهرت للمعقدات حزم امتصاص مط في المدى (٤١٠-٤٤٠ سم^{-١}) وهذه الحزم تقع ضمن مدى حزم امتصاص مط مجموعة (M-S) ^(١٨). وظهرت اهتزازات مط المجموعة (M-Cl) في المعقدات المحضرة في المدى (٢٤٥-٣١١ سم^{-١}) وهذا يدل على تناسق الكلوريد مع الفلز ^(١٩)، جدول (٤).

جدول (٣) : أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات (cm⁻¹)

رمز المركب	C-N	C=S	C-S	N-H
١	(s) ١٤٦٢	(s) ١٠٠٣	(s) ٩١٠	(m) ٣٣٤٩
L	(s) ١٤٧٩	(s) ١٠١٤	(s) ٩٢١	(m) ٣٣٥٢

*s= strong , m = medium

لقد دل قياس الأشعة تحت الحمراء للبيكند L على وجود حزمة امتصاص قوية وحادة عند (١٤٧٩ سم^{-١}) وهذه القيمة تدل على وجود أصرة مزدوجة جزئياً (C=N) وهي متفقة مع ما نشر من بحوث سابقة ^(١١،١٠). ففي حالة تكوين المعقدات أزيحت ترددات هذه المجموعة نحو قيم أعلى مقارنة بالبيكند اذ تراوح المدى (١٤٩١-١٥٢٠ سم^{-١}) جدول (٤) بسبب ارتباط مجموعة الـ (C-N) بحلقة البنزين فينتج التأثير الريزونانسي. كما ظهرت حزمة امتصاص للبيكند L عند (١٠١٤ سم^{-١}) وهذه القيمة تدل على وجود أصرة مزدوجة (C=S) ^(١٢)، وقد أزيحت هذه المجموعة نحو ترددات اوطا عند تكوين المعقدات إذ أظهرت حزمة امتصاص مط في المدى (٨١١-٨٦١ سم^{-١}) ^(١٤،١٣) بسبب حصول تناسق مع الايون الفلزي. وظهرت حزمة امتصاص عند (٩٢١ سم^{-١}) وهذه القيمة تدل على وجود اصرة مفردة (C-S) وعند تكوين المعقدات ظهرت في المدى (٨٨٩-١٠٠١ سم^{-١}) وهي متفقة مع ما نشر من بحوث سابقة ^(١٥) جدول (٤) وعند المدى (٣٣٥٢ سم^{-١}) ظهرت حزم امتصاص مط

جدول (٤) : أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة (cm⁻¹)

رقم المعقد	C-N	C-S	C=S	M-S	M-Cl	N-H	M-N
١	1513 (s)	889 (m)	815 (m)	419(w)	301(w)	3340(m)	555(m)
٢	١٥١٩ (m)	924 (s)	811 (s)	440(m)	292(w)	3342(w)	500(m)
٣	١٥٠٤ (s)	916 (w)	818 (s)	430(w)	306(w)	3339(s)	497(w)
٤	1519 (m)	920 (w)	812 (m)	422(m)	264(m)	3324(w)	496(m)
٥	1517 (s)	910 (s)	860 (s)	432(m)	268(w)	3329(w)	492(w)
٦	1515 (w)	880 (w)	861(s)	410(w)	278(w)	3335(w)	480(w)
٧	1518 (s)	911 (m)	858 (m)	435(w)	245(w)	3355(m)	474(w)
٨	1520(s)	1001 (s)	810(m)	427(w)	248(w)	3357(s)	476(m)
٩	1512 (m)	912 (m)	820 (w)	435(m)	273(w)	3341(w)	472(m)
١٠	1516 (m)	918 (m)	835 (m)	429(m)	311(m)	3351(w)	482(s)
١١	1511 (m)	920 (w)	842(w)	434(w)	285(w)	3346(w)	475(w)
١٢	1491 (w)	923 (m)	852(m)	439(m)	280(w)	3350(w)	477(w)

*s= strong , m= medium , w = weak

القياسات المغناطيسية والأطيايف الالكترونية :

١. معقدات الكوبلت (II) :

(v₁) (v₁) ⁴T_{2g}(F) في شكل ثنائي السطوح حول الكوبلت (II) ^(٢١). اما تردد (v₂) تظهر في المدى (١٢٩٥٠-١٤٢٥٣ سم^{-١}) وتعود الى الانتقال ⁴T_{1g}(F) \rightarrow ⁴A_{2g}(F) وتكون حزمة v₂ ضعيفة نسبيا بالمقارنة مع v₁ و v₃ وذلك لكونها تتضمن انتقال الكترونيين من الحالة المستقرة ⁴T_{1g}(F) ⁴T_{1g}(F) ⁴T_{1g}(F) ⁴T_{1g}(F) الى الحالة المثارة ⁴A_{2g}(F) ⁴T_{1g}(F) ⁴T_{1g}(F) ⁴T_{1g}(F) وهذا يتفق مع معقدات الكوبلت ثمانية السطوح عالية البرم. اظهر معقد الكوبلت (II) رقم (١) قيمة للجزم المغناطيسي (٢,٥٠ M.B) وهي تتفق بصورة عامة مع معقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق ذات ترتيب مربع مستو ^(٢٤،٢٣). الطيف

أظهرت معقدات الكوبلت (II) (١٢,٨) قيمة للجزم المغناطيسية B.M (٥,١٣-٤,٩٢) وهذه القيم تتفق بشكل عام مع معقدات الكوبلت ثمانية السطوح عالية البرم ^(٢٠) الجدول (٥). تم قياس الأطيايف الالكترونية لهذين المعقدين ولوحظ ان المعقدين (١٢,٨) اعطيا حزمة على التوالي عند (٢١٩٢٣ و ٢٢١٠٢ سم^{-١}) وحزمة اخرى عند (٩٦٦٣ و ٩٦٤٢ سم^{-١}) والاولى ويمكن ان تعود الى ⁴T_{1g}(p) ⁴T_{1g}(F) ⁴T_{1g}(F) والثانية تعود الى ⁴T_{1g}(F) \rightarrow

أظهرت معقدات النحاس (II) (٧,٥) قيمة للعزم المغناطيسية (B.M) 1.75-2.20 على التوالي وهذه القيمة تتفق مع معقدات النحاس (II) ثمانية السطوح^(٣٢). جدول (٥). وقد تم قياس الأطياف الالكترونية لمعقد النحاس (II) (٧,٥) سداسي التناسق حيث أظهرت حزمة امتصاص واحدة عريضة (broad) عند (١٨٧٢٧ و ١٩٠٤٧ سم^{-١}) على التوالي تعود إلى تجمع انتقاليين أو ثلاث انتقالات وهذه الانتقالات هي $\nu_1 \text{ } ^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ و $\nu_2 \text{ } ^2\text{B}_{2g} \rightarrow ^2\text{B}_{1g}$ و $\nu_3 \text{ } ^2\text{Eg} \rightarrow ^2\text{B}_{1g}$ وظهرت حزم امتصاص اخرى بحدود

(٢٣٤٧٤-٣٦٧٦٥ سم^{-١}) تابعة الى حزم انتقال الشحنة وان هذه القيم تتفق مع معقدات النحاس (II) ثمانية السطوح^(٣٣,٣٤). جدول (٥). اما معقد النحاس (II) (٣) اظهر قيمة للعزم المغناطيسي مساويا لـ (2.17 B.M) وهذه القيمة متفقة مع معقدات النحاس (II) رباعية السطوح^(٣٥). وبالنسبة للطيف الالكتروني لمعقد (٣) فقد اظهر حزم امتصاص عند (١١٥٦٢ سم^{-١})^(٣٦) تابعة للانتقال $^2\text{E} \rightarrow ^2\text{T}_2$ و حزم امتصاص اخرى بحدود (٣٦٢٤٥ سم^{-١}) تابعة الى حزم انتقال لشحنة (C.T) وهذه القيمة تتفق مع معقدات النحاس (II) رباعية التناسق رباعية السطوح^(٣٧).

٤ . معقدات الخارصين (II) :

تم قياس الطيف الالكتروني لمعقدات الخارصين (II) (١١,١٠,٩) وقد اعطت حزم امتصاص بحدود (٢٢٣٩٤-٤٤١٥٢ سم^{-١}) وهذه الامتصاصات تمثل اطياف نقل الشحنة^(٣٨). اما القياسات المغناطيسية لمعقدات الخارصين فقد اظهرت قيما دايا مغناطيسية، جدول (٥) ومن هذا يمكن الاستنتاج ان معقدات الخارصين (II) (١١,١٠) تتخذ شكل ثماني السطوح اما معقد الخارصين (II) (٩) فيتخذ شكل رباعية السطوح . والجدول (5) يوضح الأطياف الالكترونية والقياسات المغناطيسية لمعقدات العناصر الانتقالية المحضرة

جدول (٥) : القياسات المغناطيسية والأطياف الالكترونية للمعقدات

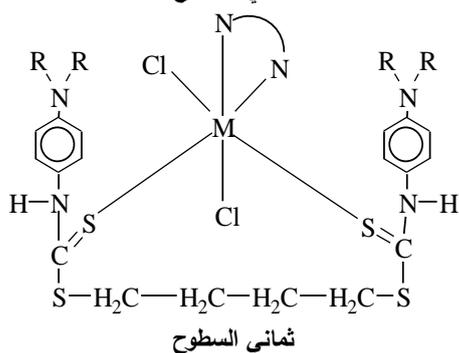
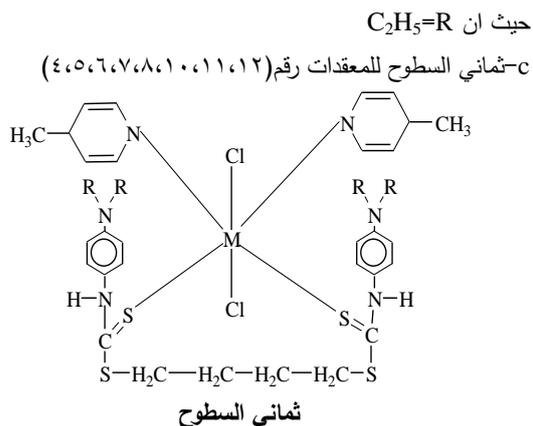
رقم المعقد	Meff(B.M)	الأطياف الالكترونية (cm ⁻¹)	الهيئة
١	٢,٥٠	١٧٧٩٣,٩٤٦٩	Sq.pl
٢	٣,٧٢	١٠,٨٩٣,١٢٧٥٢	Td
٣	٢,١٧	١١٥٦٢,٣٥٩٤٢	Td
٤	٣,٢٤	١٠,٣٢٩,١٧٩٨٥,٢١٨٣٤	Oh
٥	١,٧٥	١٨٧٢٧,٢٣٤٧٤,٣٢٢٥٨,٣٦٧٦٥	Oh
٦	٣,١٦	١٠,٨٩٣,١٩٥١٧,٢١٩٢١	Oh
٧	٢,٢٠	١٩٠٤٧,٣٤٧٢٢	Oh
٨	٤,٩٢	٩٦٤٢,١٤٢٥٣,٢١٩٢٣	Oh
٩	----	٣٧٩٢١,٤١٩٢٦	Td
١٠	----	٢٥٦٨٠,٣٢٠٥٦,٤٣٧٣٥	Oh
١١	----	٢٢٣٩٤,٣١٩٢١,٤٤١٥٢	Oh
١٢	٥,١٣	٩٦٦٣,١٢٩٥٠,٢٢١٠٢	Oh

الالكتروني لمعقدات الكوبلت (II) ذات البرم الواطي(مربع مستوي) يكون من الصعب تفسيرها حيث تظهر حزمة امتصاص واحدة عند (١٧٧٩٣ سم^{-١}) والتي تمثل الانتقال $\nu_3 \text{ } ^2\text{Eg} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ اما الانتقال $\nu_1 \text{ } ^2\text{Eg} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ و $\nu_2 \text{ } ^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ فلم تظهر قيمها لانها تقع خارج مدى الجهاز^(٣٥) جدول (٥).

٢ . معقدات النيكل (II) :

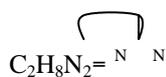
تكون القيمة العملية لمعقدات النيكل (II) رباعي السطوح (3.0-4.0 B.M) اذا ان هذه القيمة تميل إلى الارتفاع إلى (3.5-4.0 B.M) عندما يكون الشكل رباعي السطوح منتظم وذلك بسبب وجود المساهمة الاوربيبتالية، وقد أعطى المعقد (٢) قيمة للعزم المغناطيسي مساويا لـ (3.72 B.M) وهذه القيمة تتفق بشكل عام مع معقدات النيكل رباعي السطوح^(٣٦). وقد تم قياس الأطياف الالكترونية لمعقد النيكل (٢) وقد اعطى حزم امتصاص عند (١٠,٨٩٣ و ١٢,٧٥٢ سم^{-١}) وهذه تعود إلى الانتقال $\nu_2 \text{ } ^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ و $\nu_3 \text{ } ^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ على التوالي في ترتيب رباعي السطوح حول النيكل (II) اما تردد الحزمة $\nu_1 \text{ } ^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_2(\text{F})$ فلا تظهر لانها تقع خارج مدى الجهاز المستخدم كما في الجدول (٥). اما معقدات النيكل (II) (٦,٤) فأظهرت قيما للعزم المغناطيسية مساويا لـ (3.16-3.24 B.M) وهذه القيمة تتفق مع معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح^(٣٧,٣٨). تم قياس الطيف الالكتروني لمعقد النيكل (II) (٦,٤) حزم امتصاص عند (٢١,٨٣٤ و ٢١,٩٢٩ سم^{-١}) على التوالي $\nu_3 \text{ } ^3\text{T}_1(\text{g}) \rightarrow ^3\text{A}_2(\text{g})$ و حزم اخرى بحدود (١٩,٥١٧ و ١٧,٩٨٥ سم^{-١}) تعود إلى $\nu_2 \text{ } ^3\text{T}_1(\text{g}) \rightarrow ^3\text{A}_2(\text{g})$ و حزم امتصاص بحدود (١٠,٨٩٣ و ١٠,٣٢٩ سم^{-١}) على التوالي $\nu_1 \text{ } ^3\text{T}_2(\text{g}) \rightarrow ^3\text{A}_2(\text{g})$ وان هذه القيم تتفق مع ترتيب النيكل (II) ثمانية السطوح^(٣٩,٤٠)

٣ . معقدات النحاس (II) :



حيث ان $C_2H_5=R$

Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)=M



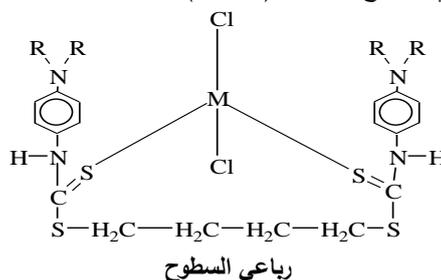
التوصيلية الكهربائية المولارية :

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية عند تركيز (10^{-3} مولاري) في محلول ثنائي مثيل فورماميد DMF وبعد السماح للمحلول ان يكون في حالة اتزان حراري عند درجة حرارة (25°M) وظهر ان المعقدات المحضرة جميعا غير موصلة (مركبات متعادلة) اذ تراوحت قيم التوصيلية الكهربائية لها ما بين (٢،٧-٨،٢ سم^٢ . اوم^{-١} . مول^{-١}) كما موضح في الجدول رقم (٢)

الاستنتاجات

استنادا الى نتائج القياسات الفيزيائية الواردة انفا يمكن اقتراح تراكيب المعقدات المحضرة:

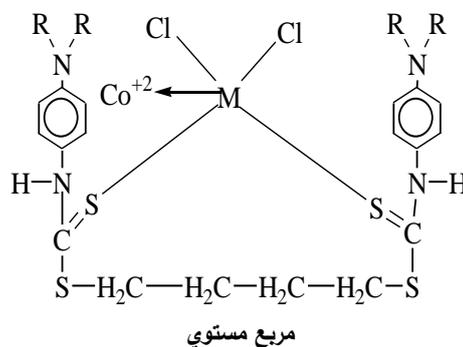
a- رباعي السطوح للمعدنات (٢-٣-٩)



حيث ان $C_2H_5=R$

Zn(II), Cu(II), Ni(II)=M

b-مربع مستوي للمعدن رقم ١



References

1. D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem., 26,302, (1978) .
2. D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem., 11,233, (1969) .
3. T. Konno, K. Yonenobu, J. Hidaka and K. Okamoto, Inorg. Chem., 33,861, (1994) .
4. A. Nieuw Poort, Ph.d.Thesis, University of Nijegen, (1975) .
5. I. A. Mustafa and A. A. Taka, Synth. React. Inorg. Met-Org. chem.,31,517,(2001).
6. R.H.Goshorn and E. Ritter, Org. Synth., Coll., 4, 307, (1963) .
7. N.Segovia, G. Crovetto, P. Lardelli and M. Espigares, J. Appl. Toxicology, 22, 353,-357, 2002 .
8. A. B. Norman, J. Eric, A. M. Lorraine, D. M. Sean, W. N. Ian and W. Yvonne, Inorg. Chim. Acta, 156, 205, (1989) .
9. T. Mitani, R. Kawajiri, T. Okubo, Polyhedron, 25, 2650, (2006) .
10. R. C. Aggarwal, B. Singh and N. K. Singh, J. Indian Chem. Soc., LIX, 269, (1982) .
11. C. P. Sharma, N. Kumar and S. Chandra, J. Indian. Chem. Soc., LX, 434, (1983) .
12. N. H. Buttrus, Mu`tah, J. Res. And Stud., 12, 225, (1997) .
13. R. H. K. Varma and C. P. Prabhakaran, Indian J. Chem. 28A, 119, (1989) .
14. R. C. Aggarwal, B. Singh and S. Singh, Indian J. Chem. 63, 988, (1986) .
15. I. A. Mustafa and A. A. Taka, Synth. React. Inorg. Metorg. Chem., 31, 517, (2001) .
16. E. J. Duff, M. N. Hughes and K. J. Rutt, Inorg.Chim. Acta, 6, 408, (1972) .
17. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound ", 5th Ed.,

- Wiley Interscience publication, New York, pp. 35, 197, 253, (1997) .
18. D. Couconvanis, Prog. Inorg. Chem., 11, 233, (1970) .
19. S. N. Choi, R. D. Bereman and J. R. Wasson, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 2087, (1975) .
20. K. Thompson, N. Bridson and L. qurrence, Inorg. Chem., 33, 54, (1994) .
21. D. Nicholls, " The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel", Pergamon press, Oxford, 1st Ed., 1155, (1973) .
22. V. S. Shrivastave, C. P. Bhasin and G. C. Saxena, J. Indian Chem. Soc., LX III, 865, (1986) .
23. H. Nishikawa and S. Yamada, Bull. chem. Soc.Jpn., 37,(1),8, (1964) .
24. B. B. Kanl and K. B. Pandeya, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1035, (1989) .
25. Y. Nishida and S. Kida, Inorg. Nucl. Chem., Lett., 7, 325, (1971) .
26. I. A. Mustafa and B. Kh. Al-Asa`ady. National. J. Chem., 13, 65-72, (2004) .
27. N. Saha and N. C. Gayen, J. Indian Chem. Soc., 60, 317, (1983) .
28. P. Comba, T. W. Hambley, P. Hill Fenhaus and D. T. Richens, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 533, (1996) .
29. D. K. Dwired, R. K. Shukla and B. K. Shukla, Asian J. Chem., 2, 286, (1990).
30. H. S. Verma, R. C. Saxena and J. L. Vats, J. Indian Chem. Soc., LIX, 1184, (1982) .
31. I. J. Sallomi and A. J. Shaheen, Polyhedron, 17, 142, (1998) .
32. N. V. Huggi, M. B. Halli and A. C. Hiremath, J. Indian Chem. Soc., LIX, 1017, (1982) .
33. M.R.Gopalakrishnan and C.P.Prabhakaran, J.Inorg.Nucl.Chem., 43,3390,(1981).
34. B. V. Agarwala, B. Singh, V. Banerjie and A. K. Day, J. Indian Chem. Soc., LVIII, 365, (1980) .
35. T. A. Kabanos and J. M. Tsangaris, J. Coord. Chem., 13, 89, (1984) .
36. S. P. Perlepes, T. Kabanos, V. Lazaridou and J. M. Tsangaris, Inorg. Chim. Acta, 117, 27, (1986) .
37. R. K. Verma, B. K. Mishar and K. C. Satplathy, Asian J. Chem., 2, 365, (1997) .
38. R. K. Parihri, R. K. Patel and R. N. Patel, Oriental J. Chem., 15, 397, (1999).

Synthesis and Characterization of Some Transition metal Complexes with sulphur Containing ligand

Amena F.Al-Omari

Department of Chemistry ,College of Science ,University of Mosul, Mosul , Iraq

(Received: 18 / 7 / 2010 ---- Accepted: 11 / 5 / 2011)

Abstract

This research include preparing some of new mononuclear complexes for some transition metal Co(II),Ni(II),Cu(II) and Zn(II) through the reaction of the salt in these elements with ligand bis (N,N-diethyl phenyl butyl dithiocarbamate). The ligand prepared by the reaction of p-Amino N,N-diethyl phenyl dithiocarbamate with 1,4,dibromo butane . which resulted in the formation of the following complexes $[M(Et_2S_2R)_2Cl_2]$.Then these complexes were reacted with monodentate Lewis base (4-Picolin) and neutral bidentate Lewis base (ethylene diamine) .The result of this reaction gave the complexes $[M(Et_2S_2R)_2Cl_2L]$, $[M(Et_2S_2R)_2Cl_2L']$

M=Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II)

R= p-Amino N,N-diethyl aniline

L''= 4-picolin , L'= Ethylenediamine

All the prepared complexes have been characterized by element analysis ,molar conductance ,magnetic susceptibility ,infrared and electronic spectral studies.