تحضير وتشخيص ليكاندين من قواعد شف [مشتقة من 6-برومو-2-امينوبنزوثايازول] ومعقداتها مع ايونات المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية التكافؤ

مظهر يونس محمد

صالح عبد الله احمد

ضامر اسماعيل مدب

جامعة تكريت / كلية التربية (للبنات) / قسم الكيمياء

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير وتشخيص عدد من معقدات جديدة للمنغنيز (ll) والكوبلت (ll) والنيكل (ll) والنحاس (ll) مع ليكندات من نوع قواعد شف والتي تم الحصول عليها من خلال تكاثف (6-برومو-2-امينوبنزوثايازول) مع 4-هيدروكسي بنزلديهايد و4-ن-ثنائي مثيل بنزلديهايد للحصول على الليكاندين (L_1 و L_2) ومن ثم تم مفاعلتهما مع الفلزات الثنائية التكافؤ المذكورين اعلاه في مذيب الايثانول والاسيتون وكانت نسبة (الليكاند:فلز) (1:2) للحصول على المعقدات التي لها الصيغة [ML_2Cl_2] (ويمثل $L=L_1,L_2$) وقد شخصا الليكاندين المحضرين ومعقداتها بواسطة تحليل العناصر (C.H.N) واطياف الاشعة تحت الحمراءوالحساسية المغناطيسية والاطياف الالكترونية ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي كما درست التوصيلية المولارية لهذه المعقدات. ومن خلال نتائج البحث تبين ان الليكاندين تسلكا سلوك كليكاندين ثنائية السن وترتبطان مع جميع الايونات الفلزية عن طريق ذرة النيتروجين الموجودة في حلقة الثايازول وكذلك عن طريق نتروجين مجموعة الايزوميثين. واقترح الشكل الثماني السطوح لجميع المعقدات الفلزية بالاعتماد على نتائج التحاليل التي تم الحصول عليها .

المقدمة

تسمى المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الأزوميثاين (C=N) (Azomethine)[1] بقواعد شف (Schiff Base) وحضرت قواعد شف لأول مرة عام (1864) [2]من قبل العالم الألماني هوكو شف (Hugo Schiff) بعملية تكاثف للالديهايدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية الاليفاتية أو الاورماتية لذلك سميت قواعد شف. تعد مركبات 6-برومو- 2-امينوبنزوثايازول من الثايازولات الملتحمة المهمة التي حظيت بعدد كبير من التطبيقات. تحضر هذه المركبات بطرائق عدة اهمها طريقة هوبكرشوف Hugerschoff synthesis[3] تعد هذه الطريقة من اكثر الطرائق استعمالاً وهي تتضمن تحضير مشتق الثايويوريا من تفاعل امين ثنائي التعويض مع فنيل ايزوثايوسيانات ثم يعامل مشتق الثايويوريا الناتج مع البرومين في مذيب مناسب. تعد الايمينات ومعقداتها الفلزية صنفا من المركبات التي درست بشكل واسع بسبب فعاليتها الكيميائية وقدرتها المخلبية وخصائصها الفيزيائية وتطبيقاتها الكثيرة في مجالات عديدة ومنها المجالات الصناعية[4]إذ أستخدمت بوصفها مواد مانعة للتآكل[5,6]،ومحفزات[7]، وفي تحضير البوليمرات[8].كما أن للأيمينات أيضا تطبيقات في كيمياء العقاقير والصناعات الدوائية وذلك لامتلاكها فاعلية بيولوجية بسبب احتواء هذه المركبات على مجموعة الأزوميثين ,لهذا تستخدم بوصفها مضادات لكثير من ألأمراض كونها تعمل مضادات للتشنج ومخفضات ضغط ألدم[9] ، وكذلك مضادات للفطريات والبكتريا [10,11]كما تعد الايمينات مضادات لمرض السل[12] ولها أهمية كبيرة في عملية الرؤية[13] (visual processes) والتفاعلات المتضمنة نقل مجموعة الأمين بتأثير أنزيمي[14,15] .حيث قام (Kulkarni) وجماعته[16] بتحضير ودراسة معقدين للنيكل(II) والنحاس(II)من النوع $[M(C_{28}H_{23}N_4OF)_2.Cl_2]$ ، Ni (II) = M و Cu(II).حيث أن الليكاند المستخدم (قاعدة شف) غير متماثلة فقد شُخص المعقدان بواسطة القياسات الطيفية (^{1}HNMR, VIS , U.V, IR) وكذلك قياس CHN وقياس نسبة الفلز (M%) وطيف ESR وطيف الكتلة. إذ كان المعقدان بهيئة ثماني السطوح سداسي التناسق.

الهدف من البحث

تحضير ليكاندين بهيئة قواعد شف ودراسة معقداتها مع بعض العناصر الانتقالية في الحالة الصلبة وعلى النحو التالي:

أ- تحضير الليكاندين (L_1,L_2) من مفاعلة 6-برومو-2-امينوبنزوثايازول مع N,N-داي مثيل-4- امينوبنزلديهايد و 4-هيدروكسي بنزلديهايد

ب- تحضير وتشخيص معقدات فلزية جديدة من مفاعلة هذه الليكاندات مع العناصر Mn(II),Co(II),Ni(II),Cu(II)

ت- تشخيص الليكاندات المحضرة بالتحليل الكمي الدقيق للعناصر وبالطرائق الطيفية ومنها الاشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible) والاشعة تحت الحمراء (FT.IR) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي (H^1.NMR) لليكاندات (L_1,L_2)

ث- تشخيص المعقدات الصلبة مع هذه الليكاندات ودراسة طبيعة التناسق بين هذه الليكاندات والفلزات المذكورة أعلاه واقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات المحضرة بأستخدام التقنيات الطيفية ومنها الاشعة فوق البنفسجية –المرئية (UV-Visible) والاشعة تحت الحمراء (FT.IR) والتحليل الكمي الدقيق للعناصر وقياس التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية وتقنية الامتصاص الذري لتعيين النسب المئوية للأيونات الفلزية.

ج-تحديد الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات.

الجزء العملي

جهزت جميع المواد المستخدمة من شركتي Merck و BDH وبدون أية عمليات تنقية إضافية.

1- قياس طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات والمعقدات المحضرة وعلى شكل أقراص CsI وبمدى(4000-200) سم$^{-1}$ أو KBr وبمدى (4000-400)سم$^{-1}$ وباستخدام جهاز Shimadzu FTIR-Spectraphotometer وجهاز Perkin Elmer FTIR- Spectraphotometer في المختبر الخدمي لكلية العلوم /جامعة بغداد .

2-أطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Visible spectra سجلت أطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية بأستعمال خلية عرضها (1cm) مصنوعة من الكوارتز وباستعمال مذيب (DMF) وبتركيز (10^{-3}m) في مختبرات شركة ابن سينا الجهاز المستعمل هو (u.v Visibe spectrophotometer) shimadzu UV-240 ضمن المدى [200-900] نانوميتر

3-درجات الانصهار Melting point تم قياس درجات انصهار ودرجات التفكك لليكاندات والمعقدات المحضرة باستخدام جهاز من نوع Electro thermal 9300 في مختبرات كلية التربية للبنات/ جامعة تكريت .

4-التوصيلية المولارية Molar conductivity قيست التوصيلية الكهربائية لمحاليل للمعقدات باستعمال جهاز قياس التوصيلية من نوع Digital Meter Conductivity لمحاليل المعقدات والمحضرة بتركيز (10^{-3}) مولاري في المذيب (DMF) وعند درجة حرارة (25°C)في مختبرات كلية التربية/ جامعة تكريت .

5- التحليل الكمي لتعيين نسبة الفلزMetal analysis:بأستعمال تقنية الامتصاص اللهبي (flame Atomic absorption) أجريت القياسات للعناصر في مختبرات ابن سينا بأستعمال جهاز [Atomic absorption] shimadzu موديل (AA-680)

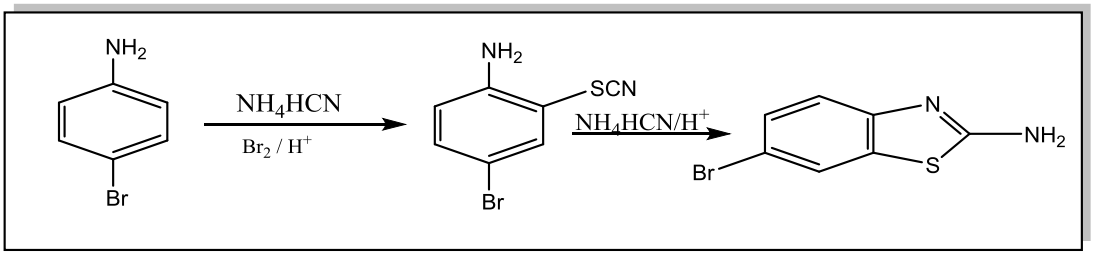
6- التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) Elemental Micro Analysis :عينت نسب كل من الكاربون والهيدروجين والنتروجين والكبريت لليكاندين في مختبرات قسم الكيمياء – كلية العلوم – الجامعة المستنصرية .كذلك اجريت تحاليل (C.H.N) للمعقدات في جهاز من نوع Eurovectro EA 3000 Italy في مختبرات قسم الكيمياء / جامعة آل البيت في المملكة الاردنية الهاشمية.

7- أطياف الرنين النووي المغناطيسي N.M.R. Spectra : قيست أطياف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H.N.M.R باستخدام جهاز من نوع Bruker Ultra Shild 300MHz في مختبرات قسم الكيمياء/ جامعة آل البيت في المملكة الأردنية الهاشمية .

(1-1) تحضير الليكاندات

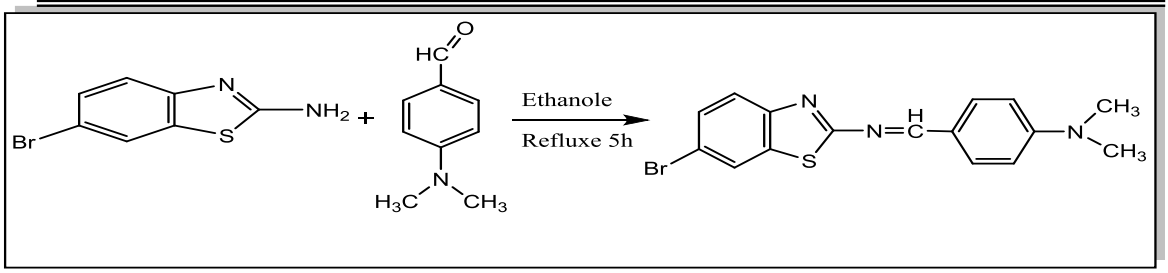
أ-تحضير 6-برومو-2-امينوبنزوثايازول[17]:

تضمنت الخطوة الأولى في تحضير أمين الثيازول إدخال مجموعة (SCN-) بطريقة الثايوسيانوجين في الموقع أورثو للأمين الأروماتي المعوض بمجموعة مثيل في الموقع بارا في وسطٍ حامضي وذلك بإستخدام سائل البروم المذاب في حامض الخليك الثلجي ثم يأتي بعد ذلك تفاعل ثانوي بين مجموعة الأمين ومجموعة الثايوسيانات, إذ يتم الغلق الحلقي في وسطٍ حامضي مبرد بين(5-0م) لتكوّين مشتق الثيازول يتم الترسيب في محيطٍ قاعدي وحسب المعادلة التالية:



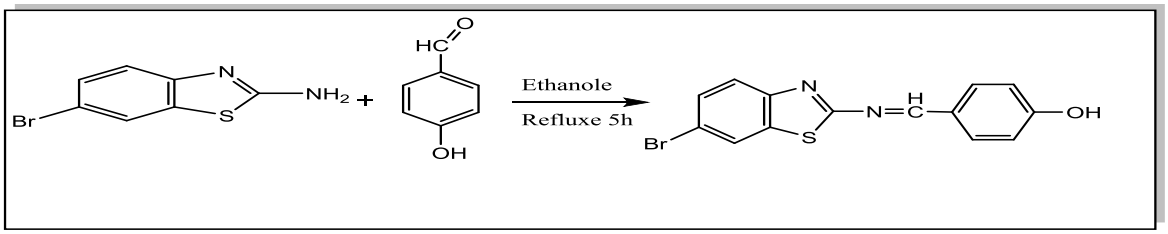
ب- تحضير قاعدة شف الليكاند(L_1)

حضرت قاعدة شف ذات الرمز (L_1) وكالأتي : يمزج (0.01mol 1.49g) من N,N ثنائي مثيل ايمين بنزلديهايد (N,N-Di methyl imine benzldehyde) المذاب في 10ml من الايثانول المطلق في دورق دائري سعته (100ml) حرك المزيج لحين اكتمال الاذابة , ثم اظيف اليه (0.01mol 2.28g) من 6-bromo-1,3-bezothiazole-2-imine) في (10ml) من الايثانول المطلق وأضيف الى مزيج التفاعل بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي وحرك المزيج مع التصعيد الحراري لدرجة 70 م^0 وبعد مرور (10min) يتكون راسب اصفر برتقالي ذو منتوج عالي يصل الى (90%) وتبقى عملية التصعيد جارية على المزيج (4h) الاتمام التفاعل بعد ذلك يبخر المزيج الى (1/4) الحجم الاصلي ويترك لمدة 24 ساعة الاتمام عملية الترسيب ثم يرشح الراسب ويغسل بالايثر عدة مرات وتعاد بلورتة بالايثانول حيث تتكون بلورات برتقالية أبرية الشكل ذات نقاوة عالية يوزن الراسب ويجفف في فرن كهربائي بدرجة (40-50م) وبنسبة منتوج (81%) والمعادلة الاتية توضح التفاعل .



ج- تحضير قاعدة شف L_2

يمزج (1.22g 0.01mol) من باراهيدروكسي بنزلديهايد مذاب في (10ml) ايثانول مطلق مع (2.28g 0.01mol) من 6-bromo-1,3-benzaldehyde-2-amine مذاب في (10ml) من الايثانول حيث كانت نسبة المنتوج (77%) ثم نتبع الخطوات السابقة في الفقرة (ب) والمعادلة الاتية توضح ذلك .



(1-2) تحضير معقدات قواعد شف

تحضير معقدات الليكاند (L_1) مع الايون الفلزي Cu(II)

يوضع (1mmol و0.42g) من الليكاند (L_1) المحضر في الفقرة (1-1) في (10ml) من مزيج من الايثانول والاسيتون بنسبه(1:1) في دورق دائري سعته (100ml)مع (0.5mmol و0.1g) من ملح كلوريد النحاس المائي ($CuCI_2.2H_2O$) المذاب في (10ml) من الايثانول فتكون محلول اخضر غامق حرك المزيج مع التصعيد (Refluxe) لمدة (2) ساعة نلاحظ تكون راسب ذو لون أخضر ثم يبخر المحلول الى (1/4) الحجم الاصلي ويفصل الراسب بالترشيح ويغسل بالماء المقطر ويجفف في فرن كهربائي بدرجة (50م) ويوزن الراسب وتحسب النسبة المئوية . بنفس الطريقة المتبعة في تحضير معقد النحاس (II) تم تحضير باقي المعقدات مع مراعاة الاختلاف في زمن التصعيد ولون (المحاليل عند المزج والمعقدات بعد الترشيح) علماً ان النسبة المولية للمزيج والجميع المعقدات المحضرة (2:1 فلز- ليكاند)

تم تحضير معقدات الليكاند الثاني (L_2) بالطريقة نفسها المذكورة اعلاه واستعمال الاملاح نفسها.

النتائج والمناقشة

●التوصيلية المولارية:

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة في هذه الدراسة عند تركيز (10^{-3} مولاري) وباستخدام المذيب ثنائي مثيل فورماميد (DMF) عند حصول حالة توازن حراري للمحلول عند درجة حرارة (25م) وقد تبين من نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية انها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات، أن قيم التوصيلية للمعقدات المحضرة تقع ضمن مدى صنف المعقدات ذوات السلوك المتعادل الكتروليتيه أو غير موصلة في المحلول.

●أطياف الاشعة المرئية- الفوق البنفسجية والحساسية المغناطيسية

أظهر المعقدين (1,2) عزوماً مغناطيسية مساوية (2.06,2.19)B.M على التوالي وهذه القيم تتفق مع معقدات المنغنيز (II) ثمانية السطوح واطئة البرم[18] اما نتائج الطيف الالكتروني فقد ظهرت حزمتي امتصاص وهما (13368,13586) سم$^{-1}$ على التوالي إن موقع هذه الحزم تتفق مع معقدات المنغنيز(II) ثمانية السطوح واطئة البرم[19].أظهرت معقدات الكوبلت (II) المحضرة(3,4) عزوماً مغناطيسية (4.85, 5.08)B.M على التوالي وان هذه القيم تتفق مع معقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح عالية البرم [20] أما نتائج الطيف الالكتروني فقد ظهرت حزمتين امتصاص (11862 – 12019) سم$^{-}$ وتعود إلى الحزمة υ_1والحزمة υ_2 ظهرت عند(15105-15479) سم$^{-1}$ أما الحزمة υ_3 فقد ظهرت عند(18083-18587) سم$^{-1}$ إن ظهور الحزم الثلاثة المذكورة أعلاه يبين أن المعقدات من نوع ثماني السطوح عالي البرم[19]. كذلك ظهرت امتصاصات قوية في كل معقدات الكوبلت (II) في المدى(28409-28985)سم$^{-1}$ والتي تعود إلى حزم انتقال الشحنة[21]. أظهرت معقدات النيكل (II) المحضرة (5,6) عزوماً مغناطيسية مساوية ل(3.32,3.13)B.M على التوالي وان هذه القيم تتفق مع معقدات النيكل (II) ذات الشكل ثماني السطوح [22] أما نتائج الطيف الالكتروني فقد ظهرت

حزم امتصاص (10204,10857) سم$^{-1}$ على التوالي وتعود إلى حزمة υ_1 وحزمة υ_2 ظهرت عند (16207,18416) سم$^{-1}$ على التوالي أما حزمة υ_3 فقد ظهرت عند (24630,22935) سم$^{-1}$ على التوالي إن ظهور الحزم الثلاثة المذكورة أعلاه يتفق مع ترتيب معقدات النيكل (II) ثماني السطوح[23]. أظهرت معقدات النحاس (II) المحضرة (7,8) عزوماً مغناطيسية مساوية (1.88,2.00)B.M على التوالي وأن هذه القيم تقع ضمن مدى شكل ثماني السطوح المشوه (Distorted Octahedral) إذ إن هذه العزوم المغناطيسية قريبة جداً من قيمة عزم البرم النظري (μ_{eff} = 1.73B.M) وهذا يدل على عدم وجود معقد رباعي السطوح (T.h) ($e^2t_2^5$) الذي تحدث فية مساهمة اوربيتالية , وكما يعطي دليل على إن المعقد ثماني السطوح (O.h) ($t_2g^6eg^3$) عالي البرم [24] أما نتائج الطيف الالكتروني فقد ظهرت حزم امتصاص ضمن المدى(13422-14903)سم$^{-1}$, وإن هذه الحزم تتفق مع معقدات النحاس (II) ثماني السطوح[25]. ان الليكاندين المحضرة في هذه الدراسة هي ليكاند ثنائية السن ومن خلال النتائج والقياسات التي تم الحصول عليها لمعقدات هذه الليكاند يمكن اقتراح الاشكال الهندسية التالية للمعقدات المحضرة حيث كانت جميعها معقدات ثمانية السطوح ذات عدد تناسق سداسي .

- **أطياف الاشعة تحت الحمراء**

في هذه الدراسة تم قياس الأطياف الأهتزازية لليكاندات المحضرة في المدى(400-4000) cm^{-1} اما المعقدات في المدى (200-4000) cm^{-1} إذ قورنت الأطياف الأهتزازية للمعقدات المحضرة بأطياف الليكاند للتأكد من مواقع التناسق.ظهر التردد الامتطاطي لمجموعة الايزوميثين لليكاندين المحضرين بحدود (1583-1585) cm^{-1} والتي تعود إلى مجموعة الازوميثين[26]، الجدول (3)، وعند قياس أطياف المعقدات. نلاحظ أن معقدات L_1 و L_2 ظهرت في ترددات أوطى يختلف عن تردد الايزوميثين في الليكاندين وحزم امتصاص المعقدات المحضرة تنحصر ما بين (1566-1578) cm^{-1} والذي يؤكد ارتباط الفلزات بالليكاند عن طريق مجموعة الايمين (C=N)، [27]. كذلك أظهرت أطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندين المحضرة (L_1,L_2) حزم أمتصاص في المنطقة (1627-1631) cm^{-1} تعزى الى مط المجموعة (C=N) الثايازول [26] وعند تكوين المعقدات

نلاحظ أن معقدات L_1 و L_2 ظهرت في ترددات أعلى يختلف عن تردد الايمين في الليكاند وحزم امتصاص المعقدات المحضرة تنحصر ما بين (1635–1666)cm^{-1} والذي يؤكد ارتباط الفلزات بالليكاند عن طريق مجموعة الايمين (C=N)، أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة **(L_2-L_1)**حزم امتصاص في المنطقة (810–812)cm^{-1} [28] تعزى إلى مط المجموعة (C-S)كما موضح في الجدول(3) وعند تكوين المعقدات لوحظ تغيير طفيف جداً في مواقع هذه الحزم عما كانت عليه في الليكاندات الحرة مما يدل على عدم إرتباط الأيون الفلزي مع ذرة كبريت هذه المجموعة.كذلك أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء مط المجموعة (M-N) في المنطقة المحصورة بين (405–415)cm^{-1} مؤكدة إرتباط الفلز مع قواعد شف عن طريق ذرة النتروجين [29]. عند قياس طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة ظهر إمتصاص اَصرة (M-Cl) ضمن المدى (271–320)cm^{-1} بشكل حزم امتصاص ضعيفة أو متوسطة أو قوية أحياناً كما موضح في الجدول (3) وهذا يتفق مع ما نشر من بحوث في هذا المجال[30].

- **طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H.NMR لليكاند (L_1)**

أظهر طيف ^{1}H.NMRللمركب (L_1) في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO-d^6) الشكل (8) إشارة أحادية عند الموقع(δ H=3.08p.p.m)تقابل ست بروتونات كما تم استنتاج ذلك من الإزاحة الكيمياوية لهذه الإشارة ومن قيم التكامل لها أعزيت إلى مجموعتي مثيل (CH_3).كما اظهر الطيف عدة اشارات مجتمعة ضمن المدى-H=6.82 (δ 8.62p.p.m) تقابل سبع بروتونات كما تم استنتاج ذلك من الازاحة الكيمياوية لهذه الاشارات وبهذا أعزيت الى بروتونات الحلقتين الاورماتية.كذلك أظهر الطيف اشارة احادية عند الموقع (δ H=8.91p.p.m)تقابل بروتون واحد, كما تم استنتاج ذلك من الإزاحة الكيماوية لهذه الإشارة وبهذا أعزيت إلى بروتونات مجموعة الايزوميثين (HC=N) .كذلك أظهر الطيف إشارة أحادية عند الموقع(δ H=1.62p.p.m)تقابل بروتونين, كما تم استنتاج ذلك من الإزاحة الكيمياوية لهذه الإشارة وبهذا تعود هذه الإشارة إلى بروتونات حلقة الثايازول.

● طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H.NMR لليكاند (L_2)

أظهر طيف ^{1}H.NMR للمركب (L_3) في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO-d^6) الشكل(9) مجموعه اشارات ضمن المدى (δ H=6.89-8.29 p.p.m) تقابل سبع بروتونات, كما تم استنتاج ذلك من الإزاحة الكيماوية لهذه الإشارتين وبهذا أعزيت إلى بروتونات الحلقتين الأروماتية .اظهر الطيف إشارة احادية عند الموقع (δ H=8.97p.p.m) تقابل بروتون واحد كما تم استنتاج ذلك من الازاحة الكيمياوية لهذه الاشارة وبهذا أعزيت الى بروتون مجموعة الايزوميثين (HC=N). كما أظهر الطيف إشارة احاديه ضمن المدى (δ H=9.87p.p.m) تقابل بروتون واحد, كما تم استنتاج ذلك من الإزاحة الكيماوية لهذه الإشارة وبهذا أعزيت إلى بروتون مجموعة (OH)

● التحليل الدقيق للعناصر

تم قياس التحليل الدقيق لعناصر الليكاندات وبعض المعقدات المحضرة وقد أدرجت نتائج هذه التحاليل في الجدول(1) وعند مقارنة القيم المستحصلة عليها عملياً مع تلك القيم المحسوبة نظرياً لوحظ التقارب فيما بينها مما يؤكد صحة النسب المولية (L:M) المستخدمة في تحضير تلك المعقدات التي تؤكد صحة قياساتنا الطيفية, مما يدعم صحة الصيغ المقترحة للمعقدات.

References :

1- Cotton,F., and G. wikin son "Advanced inorganic chemistry" 4 ed Interscincience puplishers,New York(1980).
2- Wilkionson, G.,R.Gillordandj"Comrensive coordination chemistry" pregamon press,Oxford ,England,1st ed,Vol,11(1987).
3-Hugerschiff, Ber., 36, 3121(1903)
4- Harikumaran. M. and V. Siji, *J. Indian Chem. Soc*.,Vol(86), pp. 441-448(2009).
5- Ibrahim. W.,M.Shamsuffin and B. Yamin, *J.of Analytical Science*,Vol(11),p 98-104(2007).
6- Alfred. C.,W. Leung and M. Maclachlan, ,*J.Article*, 17,57-89(2007).
7- Baghaei. F. and A.Dadgranezhad, *Asian,J.Chem*,17,224-232(2005).
8- Toliwal. S. and P. Tegas, *J .OF Scientific industrial research*,Vol(69),pp 43-47(2010).
9- Krishn. B., P. Subrahm,J. Dilipkumar and P. Chira, *E-Journal of Chemistry* Vol(3), No.13, pp 286-297, October (2006).
10- Sengupta. S., O.Pandey, A.Srivastava, M. Mishra andC. Tripathi, *J. Indian Chem*. Soc.,Vol(85), pp 247-251(2008).

11- Prakash. D., C. Kumar, A. Gupta, S. Prakash and K. Singh, *J. Indian Chem*. Soc., Vol(85), , pp. 252-256(2008).

12- Rana. A., N. Parekh,H. Dabhi and S. Nadkarni, *E-Journal of Chemistry*, 6(3), 747-752(2009).

13- Verma. A., K. Bansal, M. Gupta and S. Varshney, *Indian Science* Congress, January 3-7(2010).

14- Mishra. A. and P. Gupta, 97th Indian Science Congress, January 3-7 (2010).

15- Rosu. T., A. Gulea , A. Nicolae and R. Georgescu, *Molecules*, *12*, 782-796(2007).

16- Kulkarni. A. K.. S. A. Patil and P. S. Badami. J. Electro.Chem. Sci., 4, 717- 729. (2009).

17-Byabartta, P; Pal. S.; Misra, T. K.; Sinha, C. ; Liao, F.; Panneersel Vam K. and lu T.H.. J. Coord.Chem. , 55, 479. (2002).

18- Banwell .C. N., "Fundamental of Molecular Spectroscopy", 2nd Ed. McGraw-Hill company(UK),p.249, (1975).

19- Nicholls .D., "The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel", Ist Ed., Pergamon Press, Oxford, pp. 1037,1070,1087-1091(1973).

20- Revanasiddappa .M.,T. Suresh and S. Khasim, S. C. Regha-Vendra, C. Basavaraja and S- Angad. C:, *E-J of Chem* 5(2):395-403(2008).

21- Bigoli. F, S. Curreli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985,(2002).

22- Gudasi .K., S. Patil, R. Vadavi, R. Sheuoy, and M. Patil, *J. Serb. Chem. Res*, 71 (5):529-542(2006).

23- Lever. A. B. P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company, Amsterdam,pp 333-341,356-360(1968).

24- Abdul-Ghani .A. J ., and A. M. N. Khaleed, .*Bioinorg.Chem.and Applic*, 1:1-12(2009).

25- Huheey. J. E, E. A. Kriter, R. L. Keiter, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity" 4th Ed. Harper-Colins Publishers, p. 452. (1993).

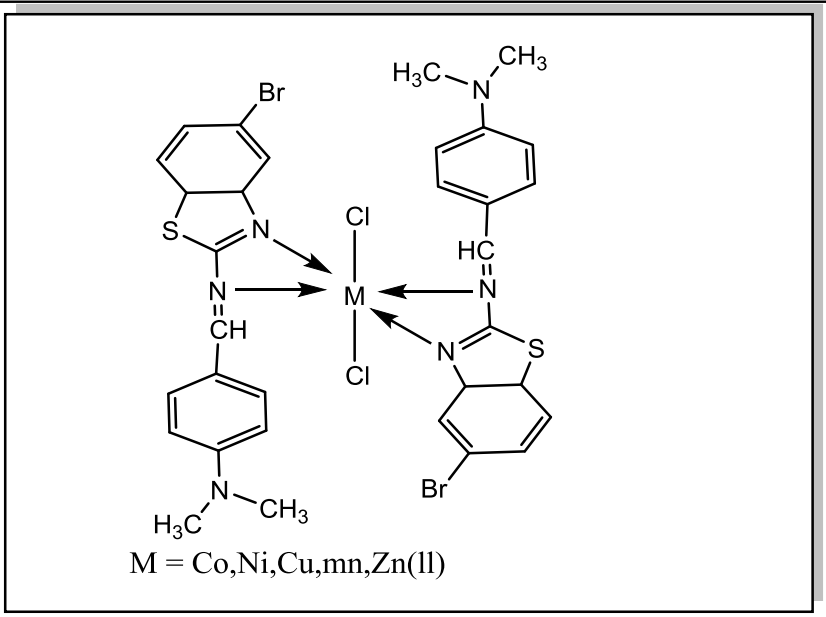
26- Mahmood .T.H.,K.S.ALNuma and O.M.AL-Ramadany,Inter.Chem.,20(1) ,61 , (2010).

27- M.AL-Daher .A.,I.AL-Qassar,Raf.J.Sic.,22,(4),109,(2011).

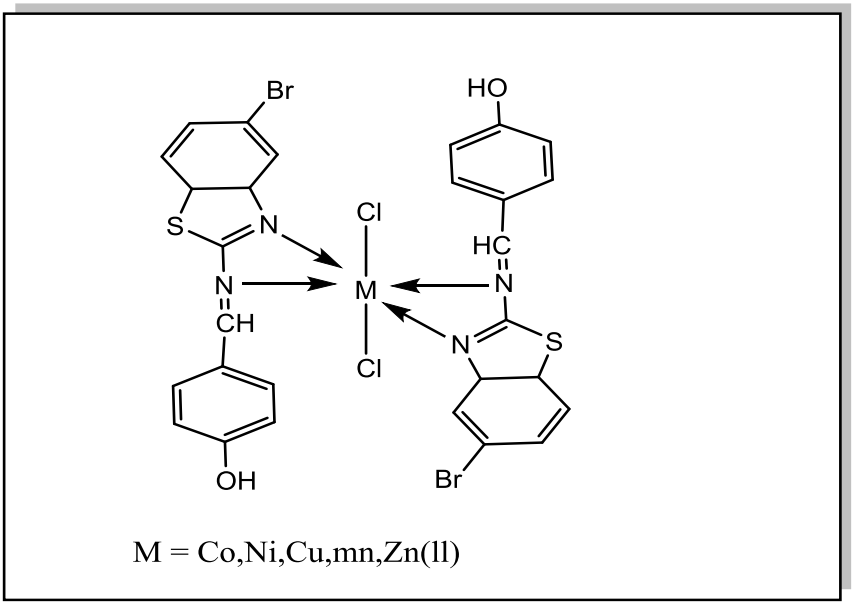
28- Kini .S. G., S. Choudhary, M. Mubeen, *J. Comput. Met. Mole. Des.*, 2(1): 51-60 (2012).

29- Senguta .S. K., S. K. Sahni, R. N. Kapoor, *J.Coord.Chem*. (12):113(1982).

30- Khan.M. M. T., D. Srinivas, R. I. Kureshy and N. H. Khan, Inorg. Chem., 29, 2324, (1990).



الشكل الهندسي المقترح لمعقدات الليكاند الاول (1)



الشكل الهندسي المقترح لمعقدات الليكاند الثاني (2)

جدول (1) يبين الخصائص الفيزيائية الليكاندات المحضرة ومعقداتها

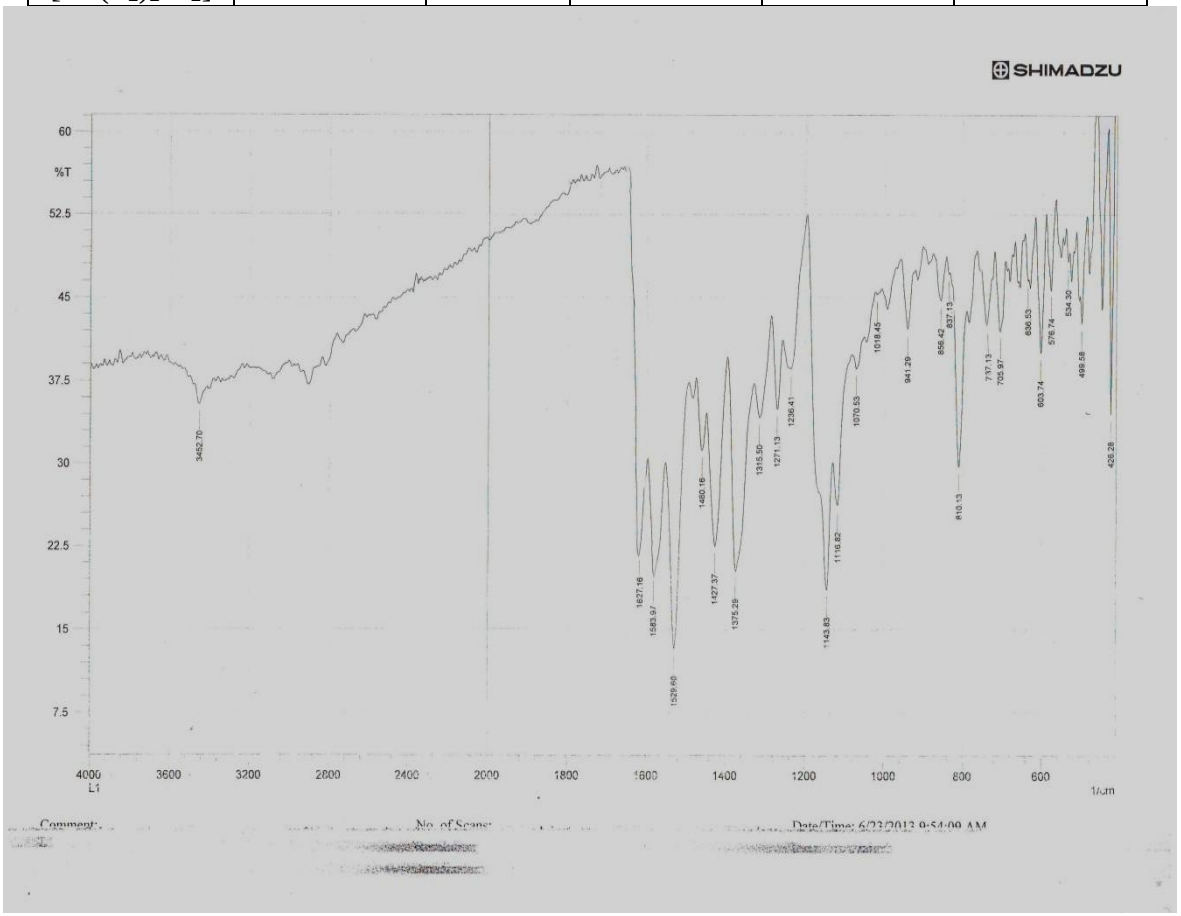
المركبات	m.p C°	M.wt	Color	Found%				(Cala%)
				C	H	N	S	Metal
L_1	195-199	360.13	برتقالي	52.40 (53.36)	3.10 (3.89)	10.99 (11.6)	8.78 (8.90)	
$[Cu(L_1)_2Cl_2]$	253-256	854.71	أخضر	44.34 (44.96)	2.75 (3.28)	914 (9.83)	7.18 (7.50)	7.22(7.43)
$[Co(L_1)_2Cl_2]$	287-291	850.12	بني غامق					6.24(6.93)
$[Mn(L_1)_2Cl_2]$	310-312	846.11	بنفسجي	45.36 (45.42)	2.16 (3.31)	9.13 (9.93)	6.87 (7.58)	5.98(6.49)
$[Ni(L_1)_2Cl_2]$	283-285	849.88	جوزي	44.52 (45.22)	2.89 (3.29)	9.56 (9.88)	6.94 (7.55)	6.54(6.91)
L_2	201-203	333.11	أصفر	50.16 (50.48)	1.98 (2.70)	7.66 (8.41)	9.25 (9.63)	
$[Cu(L_2)_2Cl_2]$	223-227	800.67	زيتوني غامق	41.67 (41.99)	1.45 (2.25)	5.87 (6.99)	7.93 (8.01)	
$[Co(L_2)_2Cl_2]$	241-244	796.06	أخضر غامق	42.09 (42.24)	1.45 (2.26)	6.57 (7.03)	7.78 (8.06)	6.98(7.40)
$[Mn(L_2)_2Cl_2]$	221-226	792.07	اصفر فاتح					6.87(6.94)
$[Ni(L_2)_2Cl_2]$	234-236	795.84	أخضر فاتح					7.24(7.38)

جدول(2) يوضح الانتقالات الالكترونية والحساسية المغناطيسية والاشكال الهندسية المتوقعة وقيم التوصيلية المولارية للمعقدات

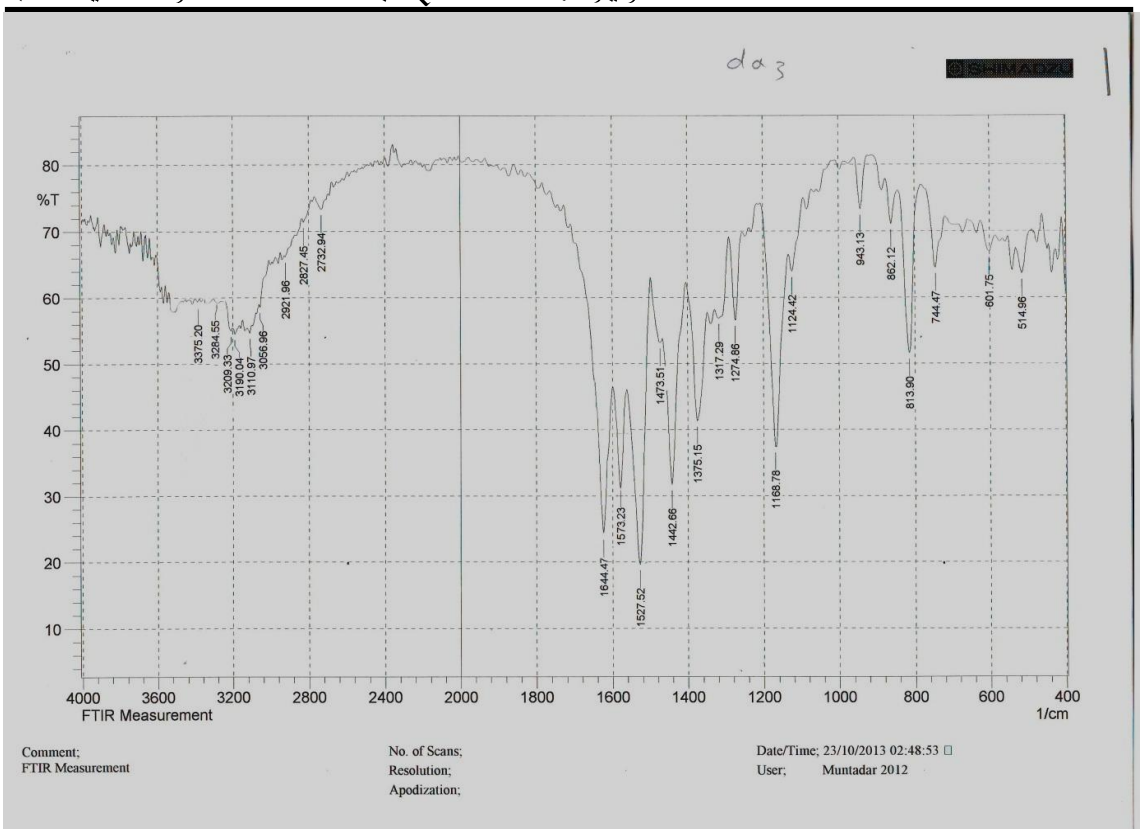
Comp .No.	Complexes	Band absorption		C.T	Assignments	μeff. (B.)	Conductivity $Ohm^{-1}.cm^{-1}$ $mole^{-1}$In DMF	Structure
		cm^{-1}	nm					
1	$[Mn(L_1)_2Cl_2]$	13568	737	27379	$^6A_1g \rightarrow {}^4Eg(D)$	2.06	11	O.h
2	$[Mn(L_2)_2Cl_2]$	13586	736	27778	$^6A_1g \rightarrow {}^4Eg(D)$	2.19	4	O.h
3	$[Co(L_1)_2Cl_2]$	12019 15105 18587	832 662 538	28985	$^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_2(P)$	4.85	21	O.h
4	$[Co(L_2)_2Cl_2]$	11862 15479 18083	843 646 553	28409	$^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_2(P)$	5.08	16	O.h
5	$[Ni(L_1)_2Cl_2]$	10204 16207 24630	980 617 406	34965	$^3A_2\ g(F) \rightarrow {}^3T_2g(F)$ $^3A_2\ g(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ $^3A_2\ g(F) \rightarrow {}^3T_2(P)$	3.32	13	O.h
6	$[Ni(L_2)_2Cl_2]$	10857 18416 22935	921 543 436	33723	$^3A_2\ g(F) \rightarrow {}^3T_2g(F)$ $^3A_2\ g(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ $^3A_2\ g(F) \rightarrow {}^3T_2(P)$	3.13	23	O.h
7	$[Cu(L_1)_2Cl_2]$	13422	745	31250	$^2Eg \rightarrow {}^2T_2g$	1.88	12	O.h
8	$[Cu(L_2)_2Cl_2]$	14903	671	33421	$^2Eg \rightarrow {}^2T_2g$	2.00	3	O.h

جدول (3) يوضح بعض الترددات المهمة لاطياف الاشعة تحت الحمراء(cm^{-1}) في الليكاندات والمعقدات.

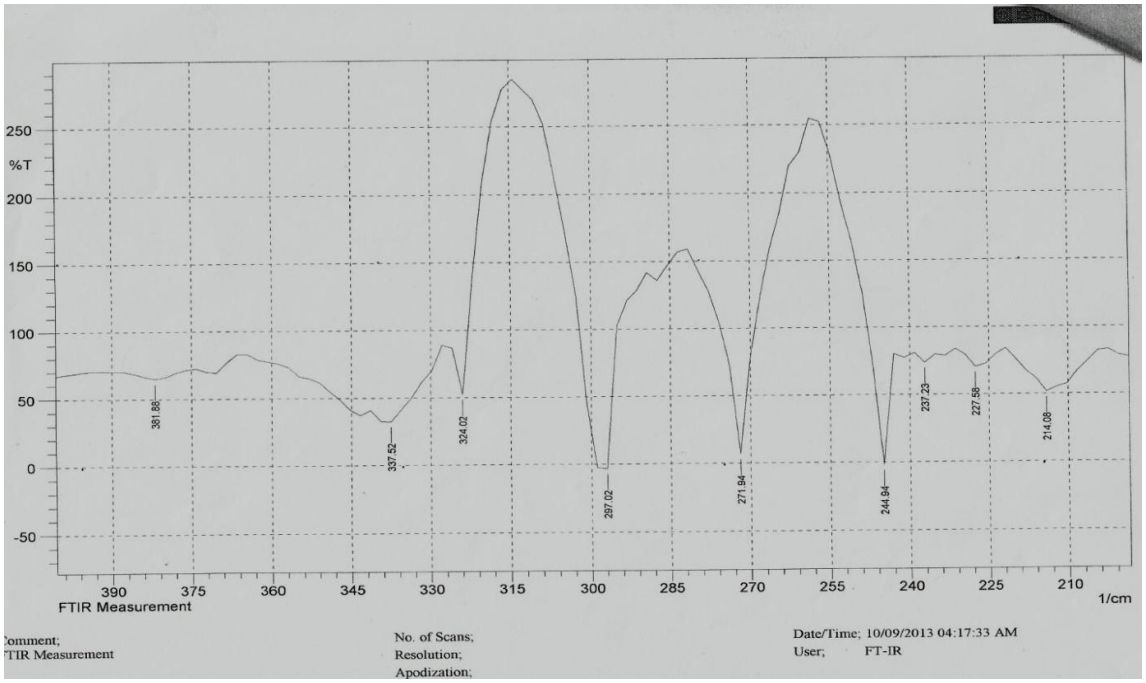
Compounds	V(C=N) Azomithine	V(S-C)	V(C=N) Thiazole	V(M-N)	V(M-Cl)
L_1	1583	810	1631	.....	....
L_2	1585	812	1627	.....	....
$[Mn(L_1)_2Cl_2]$	1573	813	1644	415	271
$[Co(L_1)_2Cl_2]$	1567	814	1645	410	298
$[Ni(L_1)_2Cl_2]$	1573	815	1639	412	312
$[Cu(L_1)_2Cl_2]$	1573	815	1648	408	314
$[Mn(L_2)_2Cl_2]$	1575	811	1637	411	299
$[Co(L_2)_2CI_2]$	1569	812	1639	411	280
$[Ni(L_2)_2Cl_2]$	1568	812	1635	412	289
$[Cu(L_2)_2Cl_2]$	1576	811	1652	413	320



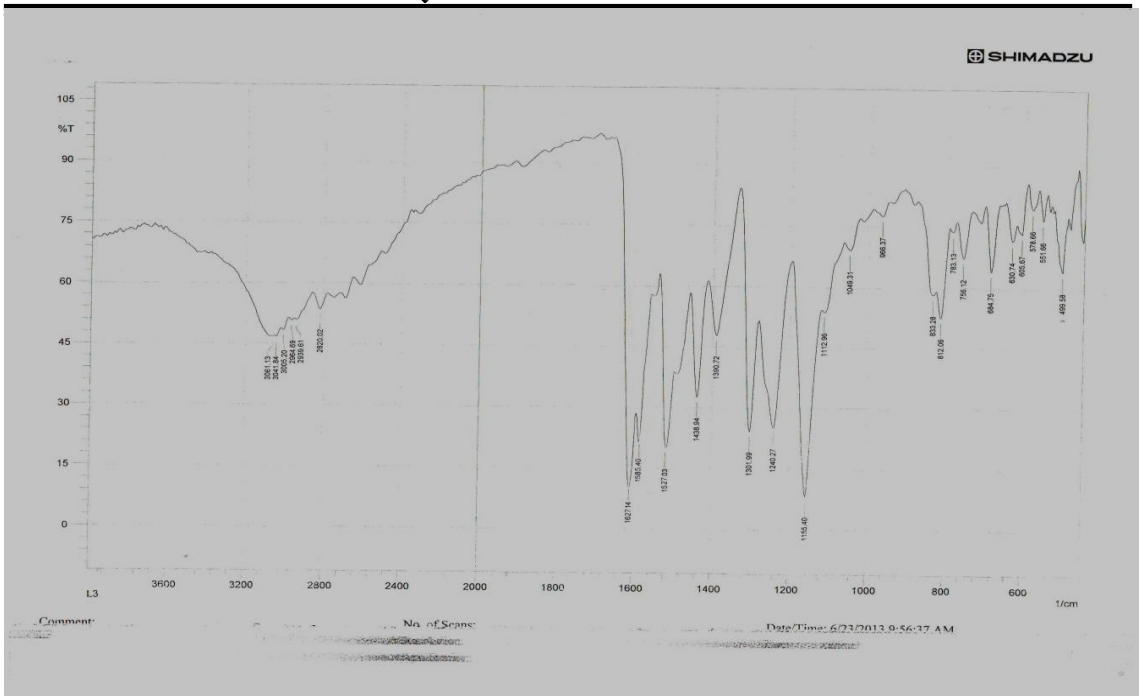
شكل(3) طيف الاشعة تحت الحمراء الليكاند (L_1)



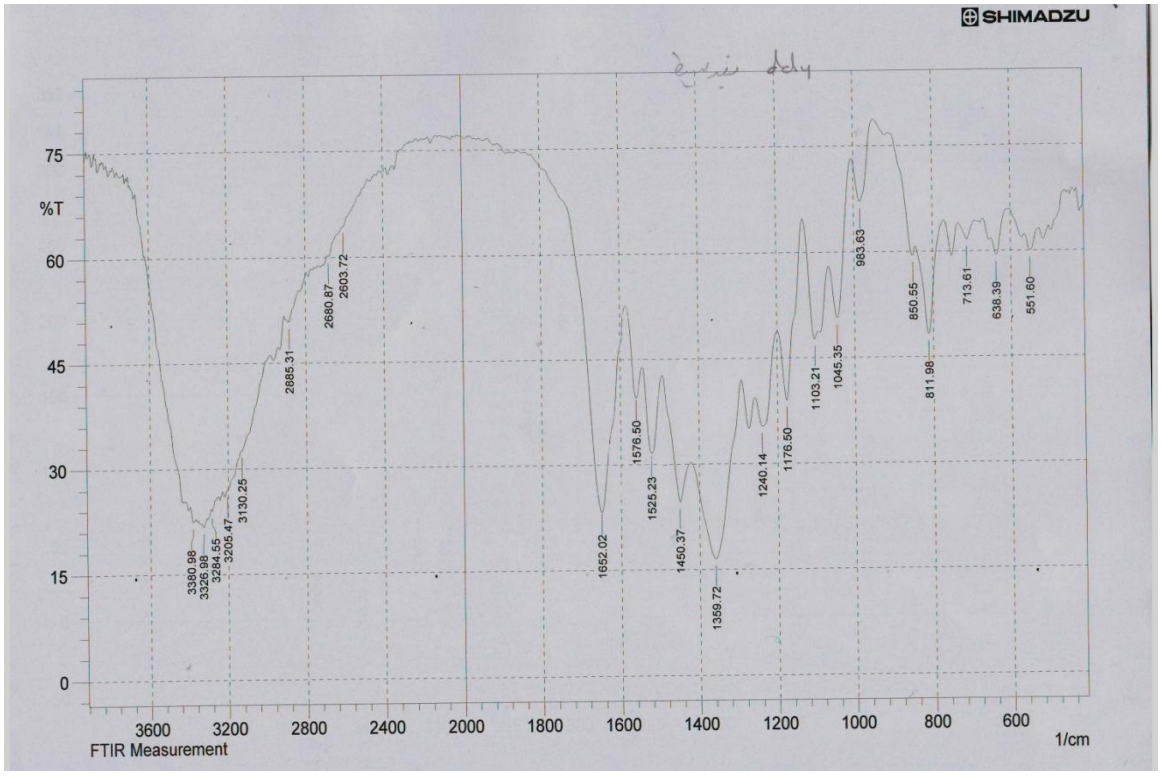
شكل(4) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد المنغنيز $[Mn(L_1)_2Cl_2]$



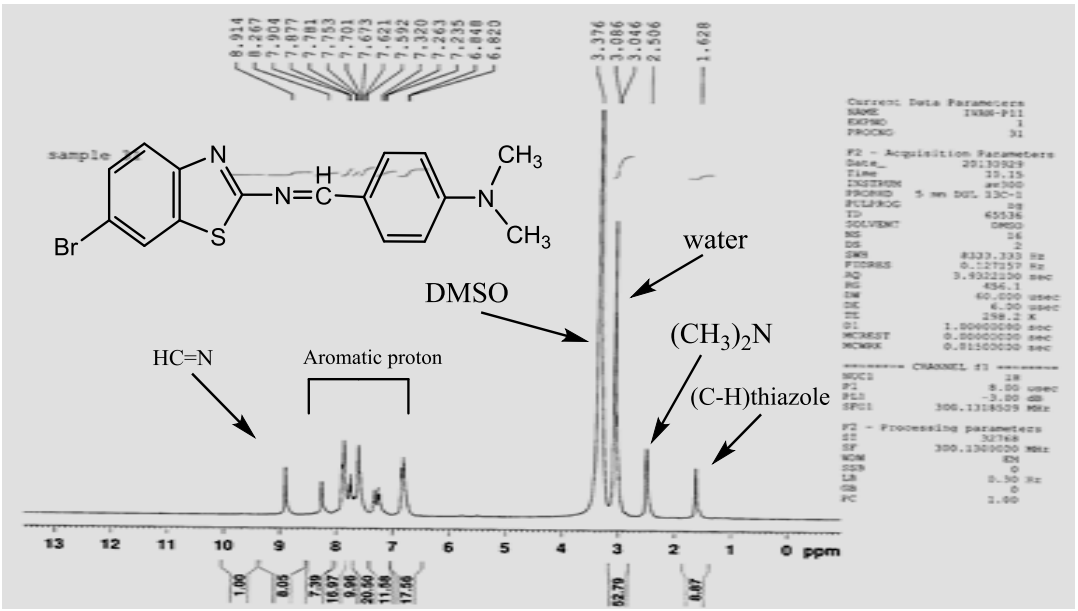
شكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Mn(L_1)_2Cl_2]$ ضمن المدى (200-400)



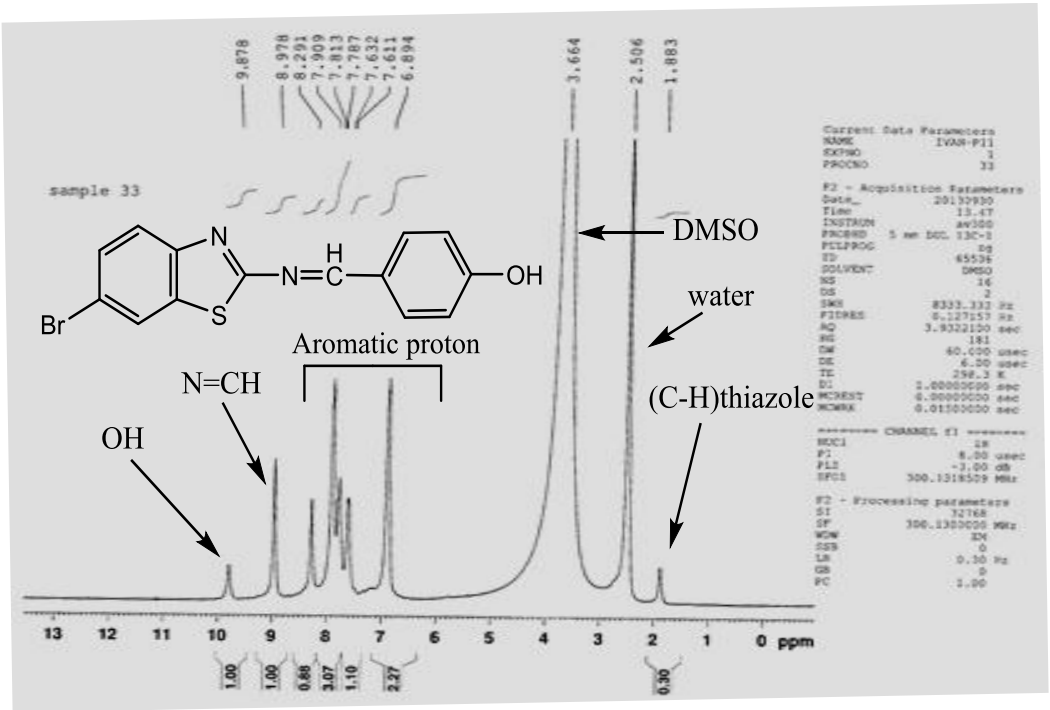
شكل(6) طيف الاشعة تحت الحمراءالليكاند (L_2)



شكل(7) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس $[Cu(L_2)_2Cl_2]$



شكل (8) طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (L_1)



شكل(9) طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (L_2)

Synthesis and Characterization of two ligands of Schiff Bases (derived from 6-Bromo-2-amino benzothiazole) and Their Complexes With Mn,Co,Ni,Cu (ll)

M. Y. Mohammed
Salh Abd Alla Ahmed
Dhamer .A.Modeb
debartment of Chemistry\ College of Education for women
University of Tikrit

Abstract

The synthesis of some new coordination compounds for manganis(II) and cobalt(II), nickel(II)and copper(II)with Schiff bases derived from(6-Bromo -2-aminobenzothiazole,) and 4-N-dimethylbezaldehyde,4-hydroxybenzaldehyde to give ligands (L_1,L_2) were prepared and then reacted with metal salts in ethanol and acitone as a solvent in 1:2 ratio (metal : ligand). The complexes which have the general formula [ML_2Cl_2] Where M= Mn(ll)Co (II) , Ni (II) Cu (II),(L=L_1,L_2,) all ligands and it's metal complexes were characterized using metal analysis by Atomic absorption,(^{1}H.NMR) Infrared spectra ,Electronic spectra, Molar conductance and Magnetic moment measurements ; These measurements indicated that the ligands coordinate with metal (II) ions in a bidentate manner through the nitrogen atoms in the thiazole ring and the nitrogen atom of the azomthine group ligands, Octahedral structures were suggested for metal complexes depending on the analysis results that got it.