تحضير و دراسة طيفية و ثرموديناميكية لمشتق ثايازوليل آزو جديد ومعقداته مع بعض أيونات العناصر الأنتقالية

هشام محمد حسن كلية العلوم– جامعة المثنى

مثنى صالح مشكور كلية العلوم– جامعة الكوفة

إسراء نور كاظم

الخلاصة

تضمن البحث تحضير ليكاند جديد هو (MBAHB) **5-[(6-methyl-2-benzothiazolyl)azo]-2-hydroxy benzoic acid** من خلال إزدِوَاج ملح الديازونيوم للمركب 2-أمينو6-مثيل بنزوثايازول مع حامض السالساليك في محيطٍ كحولي قاعدي.

حضرت ثلاث معقدات كيليتية جديدة لليكاند مع أيونات Co^{2+},Ni^{2+}, Cu^{2+} وتم تعيين صيغها بإستخدام طريقة النسبة المولية , تم حساب ثوابت الإستقرارية لهذه المعقدات بإستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية– المرئية وعندَ درجاتٍ حرارية مختلفةٍ وبالتالي حساب الدوال الثرموديناميكية لتكوّين هذه المعقدات .

تم تشخيص ودراسة المعقدات الصلبة بعد عزلها بإستخدام الأشعة فوق البنفسجية – المرئية إذ أظهرت محاليلها في الإيثانول إزاحةً حمراء مقارنةً بمحلول الليكاند في حين أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء تغيراتٍ عديدة إذ ظهرت حزم جديدة لم تكن موجودة بينما عانت حزمٌ أخرى من تغيراتٍ في الشكل والشدة والموقع وقد أعزي السبب إلى حصول عملية التناسق مع الأيونات الفلزية .

بينت دراسة التوصيلية الكهربائية المولارية إنعدام الصفة الأيونية لمعقدات الليكاند ومن النتائج أعلاه فقد أقترحت الصيغ التركيبية والأشكال الفراغية لكلٍ من الليكاند ومعقداتهِ والتي توصلت الى إقتراح الصيغة ثمانية الوجوه مشوهة للمعقدات المحضرة.

Abstract

This wark include synthesis of new ligand 5-[6-methyl-2-benzothaizolyl azo] -2-hydroxy benzoicacid (MBAHB)by coupling of diazonium salt of (2-amino- 6- methyl benzothiazole) with salicylic acid (2-hydroxy benzoic acid) in basic ethanolic media.

Stability constant of these complexes were determine using UV-Vis Spectroscopy at five different temperatures , then their thermodynamic functions of complexes formation.

Using UV-Vis ,FTIR spectra techniques , their solutions in ethanol solution Showed red shift compared with ligand solution , when their FTIR spectra showed many changes , new band appears which were not found in ligand spectra spectrum , while many other bands served changes in shape ,position , and intensity which are explained by the coordination with metal ions .

The molar conductivity study showed that ,the complexes solutions were non- ionic ,from the above results we assume the next structural formula and stereo structures for each of the ligand and it's complexes which all were distorted octahedral.

المقدمة

الكواشف او الليكاندات العضوية مركبات ذات اوزان جزيئيه عاليه قليله الذوبان في الماء نظرا لطبيعة اواصرها التساهميه, ولها مزايا متعدده جعلت استخدامها ينتشر بشكل واسع ولاقت تطبيقات واستخدامات متنوعة في شتى المجـــالات كالطـــب والتكنولوجيـــا والعلـــوم واعطـــت نتـــائج ذات اهميـــه كبيـــره (Marc Zen Ko, 1976; Hol Zecher *et al.,* 1976; Pavon, *et al.,* 1989) وفي حقل الكيمياء استخدمت هذه الليكاندات في مجالات الكيمياء المختلفة وخاصه الكيمياء التحليليه في مجال التقدير الكمي والنوعي للتراكيـــز الضـــئيلة لكثيـــر مـــن الايونـــات الفلزيـــه وفـــي نمـــاذج مختلفـــه وباســـتخدام تقنيـــات متنوعـــة (Marc Zen Ko, 1976).

تعد أصباغ الآزو من أهم الأنواع المستخدمة كواشفآ عضويه في التقدير الطيفي وخاصة تلك المحتويه على مجموعة الازو –N=N– حيث تمتاز بسهولة تحضيرها واستقراريتها وحساسيتها العاليتين تجاه ايونات الفلزات الانتقالية (Walton, 1964; . Siron and Strzyewska, 1999).

تعد كواشف الثايوزوليل أزو أحد كواشف الآزو غير المتجانسة الحلقة حيث استخدمت هذه الكواشف بشكل واسع مؤخرا في الكثير من مجالات الكيمياء (Kurahashi ,1976; Lin and Lin ,2001; Ikeda, 2001) ، لا سيما في الطرق الطيفية، و كذلك لها تطبيقات في المجالات الطبية (Bhalotra and Blu, 2000; Al- Khafaji, 1999) .

في هذا البحث تم تحضير مشتق ثايوزوليل أزو جديد وحضرت ثلاث معقدات كليتية له مع أيونات Cu^{2+} Ni^{2+},Co^{2+}.

الجزء العملي:

جهزت جميع المواد المستخدمة من شركتي Merck و BDH وبدون أية عمليات تنقية إضافية , قيست درجات الإنصهار بإستخدام .Digt. Electrothermal M.P App , سجلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية بإستخدام جهاز Pc[E] (1650) Uv Shimadzu UV-Vis double beam spectrophotometer, قيست إمتصاصيات المحاليل بإستخدام جهاز PD- Aple UV-Vis single beam spectrophotometer 303 , سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء بإستخدام جهاز 8400 F.T.I.R Shimadzu spectrophotometer , أجريت الدراسة الثرموديناميكية بإستخدام حمام مائي W13/0137-45 Mennent , قيست التوصيلية المولارية بإستخدام جهاز WTW. 720 conductivitymeter .

تحضير الليكاند:

تم تحضير المادة الأولية 2-amino-6-methylbenzothiazole حسب ماورد في الأدبيات (Byabartta, *et al.,* 2002) بالطريقة التي إعتمدها العالم شيباتا وجماعته لإجراء عملية الأزوته إذ تم إذابة (0.002) مول (0.328) غم من المشتق الأميني للبنزوثايازول في مزيج مكوّن من (5) مل من حامض الكبريتيك المركز (18) مولاري و (5) مل من حامض الخليك الثلجي و (50) مل م الماء المقطر البارد ووضع المزيج في حمام ثلجي لمدة (15) دقيقة وتم ملاحظة درجة الحرارة (5-0) مئوية بإضافة كلوريد الصوديوم الى الحمام الثلجي ثم أضيف (0.01) مول (0.69) غم من نتريت الصوديوم المذاب في (50) مل من الماء المقطر البارد قطرة فقطرة خلال ساعة ونصف مع التحريك المستمر وملاحظة عدم إرتفاع درجة الحرارة عن (5) مئوية, ترك المحلول لمدة (15) دقيقة لإتمام عملية الديدزة فتكون محلول أصفر برتقالي دلالة على تكوّن ملح الديازونيوم ثم أضيف هذا المحلول قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى محلول (0.002) مول (0.276) غم من حامض السالساليك المذاب في (50) مل من الكحول الأثيلي القاعدي والمبرد الى درجة الصفر المئوي فلوحظ تلون المحلول باللون الأحمر الغامق وبعد إتمام الإضافة أضيف المحلول الى (700) مل من الماء المقطر فتكوّن راسب أحمر داكن ترك ليستقر ثم وغسل عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من الشوائب العضوية والأملاح اللاعضوية وبعد ذلك جفف في الهواء , النسبة المئوية للناتج (71%) ليتفكك فوق 145 مئوية.

حضر محلول القوة الأيونية القياسية بتركيز (0.1) مولاري حيث أذيب (5.843)غم من NaCl وأكمل الحجم الى (1) لتر في قنينة حجمية .أما المحاليل القياسية لأملاح Ni(II), Nl(II), Cu(II) فقد حضرت محاليلها القياسية بتركيز (10^{-3}) مولاري بإذابة الوزن المطلوب من كلوريدات الفلزات وإكمال الحجم إلى 50 مل من الماء المقطر لكل ملح على حدة.

تم إجراء المسح الطيفي لمحاليل كل من الليكاند ومعقداته المحضرة فكان الطول الموجي لإعظم إمتصاص لليكاند الحر في الإيثانول 431 نانوميتر ولمعقدات Cu(II)، Ni(II) ، Co(II) هي (477, 548، 484) نانوميتر على التوالي .

تم بناء منحنيات المعايرة للمعقدات بإستخدام محاليل تراوحت تراكيزها بين($5x10^{-5}$–$1x10^{-3}$) مولاري عينت صيغ المعقدات المحضرة بإستخدام طريقة النسبة المولية.

تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الإستقرارية لكل من المعقدات المتكونة بإستخدام الطريقة المطيافية وحسب العلاقات الأتية:

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am}$$

$$K_{st} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C}$$

حيث يمثل Am إمتصاص المعقد بحالته الغير متفككة.

As إمتصاص المعقد بحالة تفكك جزئي.

تم حساب الدوال الثرموديناميكية لتكوين المعقدات كالآتي :

تم حساب ΔG^0 من العلاقة :

$$\Delta G = - RT \ln K_{st}$$

وتم حساب ΔH° من خلال آيزومرات فانت هوف وبالتالي حساب ΔS° من العلاقة:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

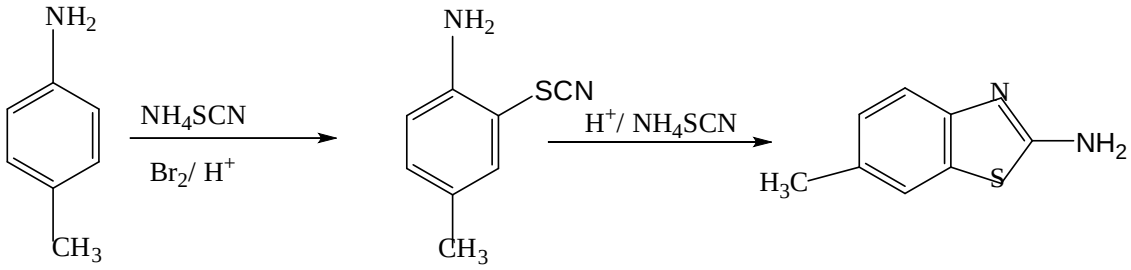
تم تشخيص المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة المحضرة بشكل اقراص في صلب بروميد البوتاسيوم KBr و عند المدى($400-4000\ cm^{-1}$)، كما اجريت قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية لمحاليل المعقدات المحضرة المذابة في الكحول الاثيلي و بتراكيز ($10^{-4}M$) وباستخدام خلايا ذات مسار ضوئي(1cm)مصنوعة من الكوارتز .

قيست التوصيلية لمحاليل المعقدات المحضرة في درجة ($25^\circ C$) في مذيبي الكحول المثيلي والـ DMF و بتركيز ($10^{-3}M$)لكافة المعقدات

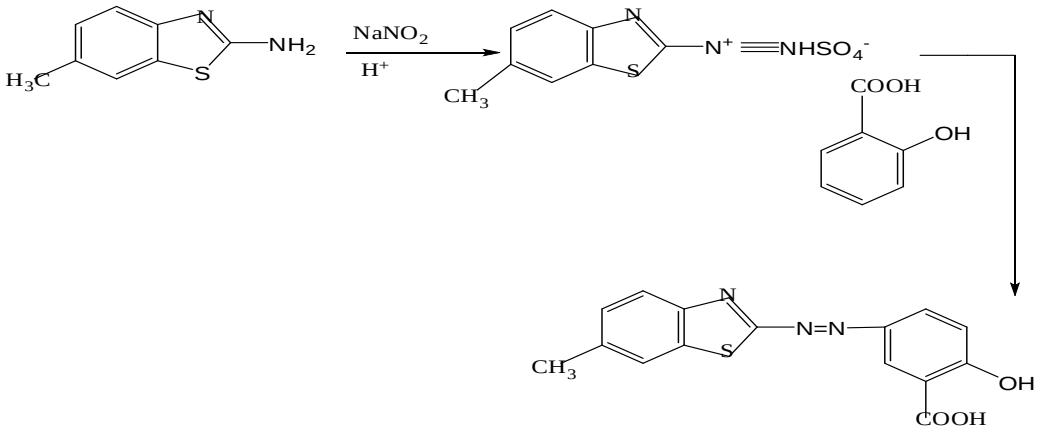
النتائج و المناقشة

3-1 تحضير الليكاند (MBAB) :

تضمنت الخطوة الأولى في تحضير أمين الثيازول إدخال مجموعة (SCN–) بطريقة الثايوسيانوجين (Byabartta *et al.,* 2002) 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 لتكوّين مشتق الثيازول يتم الترسيب في محيطٍ قاعدي حسب المعادلة:

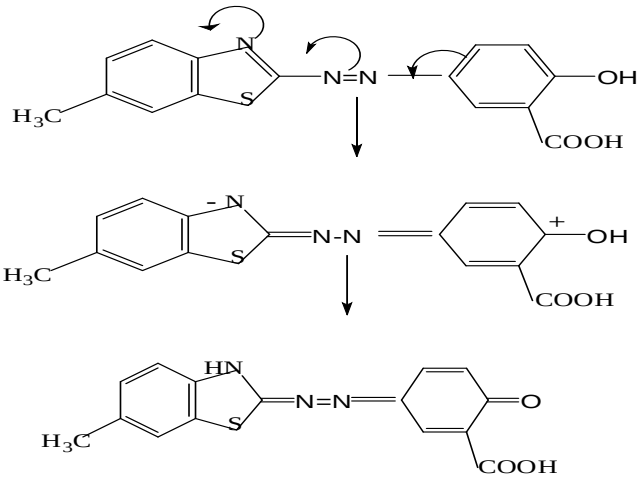


تم تحضير الليكاند بإتباع طريقة شيباتا مع إجراء بعض التحويرات التي تتضمن أزوتة مشتق الثايازول بإضافة محلول نتريت الصوديوم إلى المشتق أعلاه المذاب في مزيج بارد من حامض الخليك و حامض الكبريتيك المركزين ثم إضافة هذا المحلول إالى محلول حامض السالساليك ومراعاة التبريد إلى مادون C^0(5) لإنجاح تفاعل الإزواج و الحصول على الناتج وحسب المعادلة الأتية:



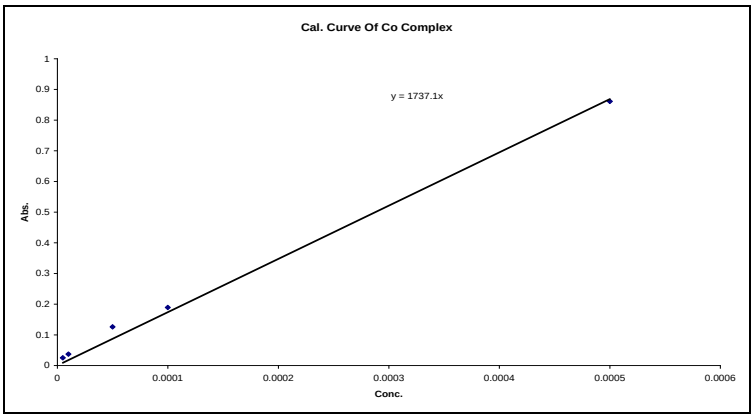
3-2 تشخيص الليكاند:

تم التشخيص الأولي لليكاند بإستخدام مطيافية (UV-Vis) ضمن المدى (800 -200) نانوميتر حيث أعطى الليكاند قمة إمتصاص عظمى عند الطول الموجي (431) نانوميتر حيث تمثل هذه القمة الإنتقالات الألكترونية عبر مجموعة الآزو الجسرية (-N=N-) أطياف إنتقال الشحنة والمعروف عنها إنها تحدث في حلقة البنزين (أي من حامض السالساليك) بإتجاه حلقة الثايازول عبر محجموعة الآزو الجسرية كما أظهر الطيف قمة ثانية عند الطول الموجي (227) نانوميتر تعود إلى الإثارات الموضعية $\pi^*-\pi$ للحلقات الأروماتية وكما موضح في الشكل الآتي:

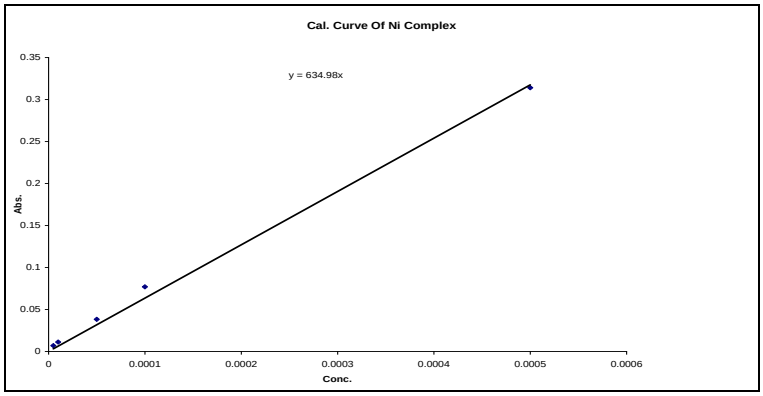


اجري المسح الطيفي لمحاليل المعقدات المحضرة بمطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ضمن المدى (200–800nm) وقد كانت مواقع قسم الامتصاص الاعظم لهذه المعقدات (,482,548,477nm) لمعقدات ايونات (Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}) مع الليكاند MBAHB على التوالي ، وقد لوحظ ان قمم الامتصاص هذه قد شهدت ازاحة حمراء عن قمة امتصاص الليكاند الحر بمقادير تراوحت بين (64–87nm) مما يشير الى حدوث عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية وتمتاز محاليل هذه المعقدات بالوانها الواضحة حتى في التراكيز الضئيلة، وتراوحت الازاحة الحمراء عن قمة امتصاص الليكاند الحر بين (46–117nm) (Hejzi *et al.,* 2004). وهذا مايشير الى حدوث عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية.

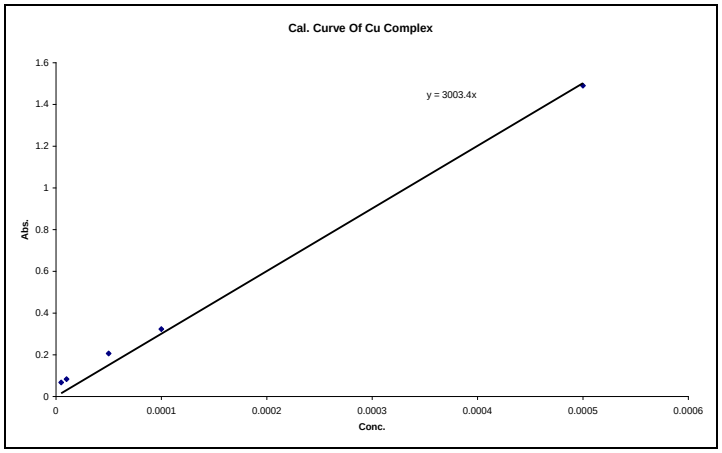
درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط كل ايون فلزي من الايونات قيد الدراسة مع اليكاند لمعرفة التراكيز التي تمتثل للقياسات الطيفية أي تلك التي تخضع لقانون لامبرت – بير، وقد تبين ان التراكيز من ($1x10^{-4}M$) فما دون هي التراكيز المناسبة للدراسة الطيفية اما التراكيز الاعلى فقد استبعدت لعدم خضوعها لهذا القانون والاشكال(3–1)–(3–3). تبين العلاقة بين التراكيز و الامتصاصيات المقابلة لمحاليل مزج كل ايون فلزي مع الليكاند .



(3–1)منحني معايرة معقد الكوبلت مع MBAHB



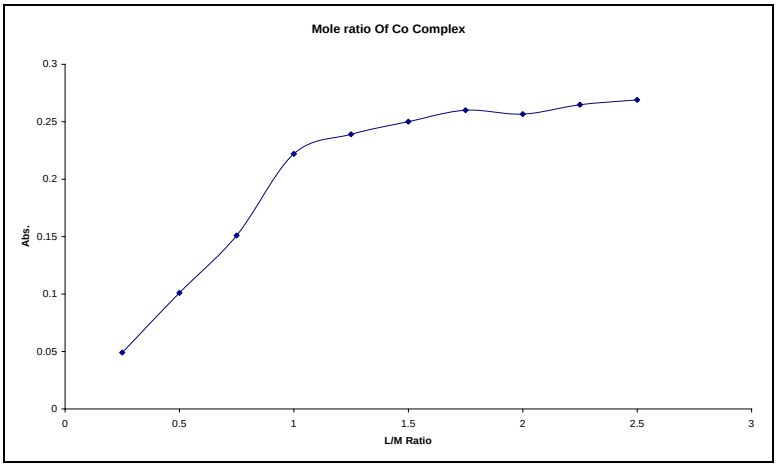
(3–2) منحني معايرة معقد النيكل مع MBAH



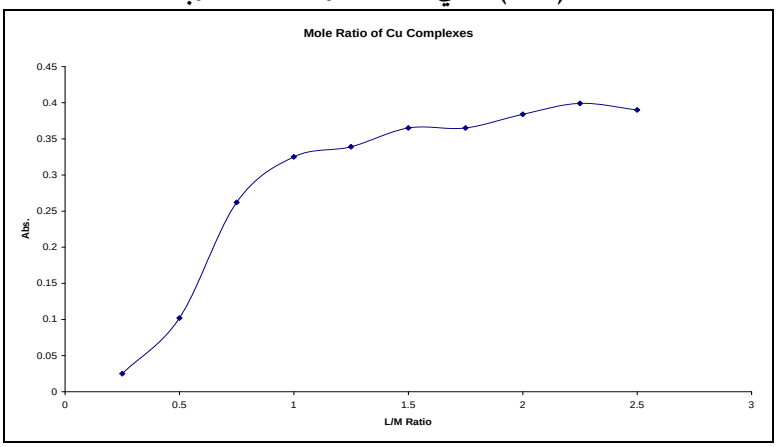
شكل (3-3)منحني معايرة معقد النحاس مع MBAHB

تعد طريقة النسبة المولية .(Mangsup and Chai:chit, 2003) هي الأفضل والأكثر استخداما في تحديد صيغة المعقدات الذاتية إذ يتم قياس امتصاصية سلسلة من المحاليل الحاوية على كميات متغيرة من احد المكونات بثبوت المكونة الأخرى عند (λmax) للمعقد وترسم العلاقة بين الامتصاص والنسبة المولية فلز : ليكاند.

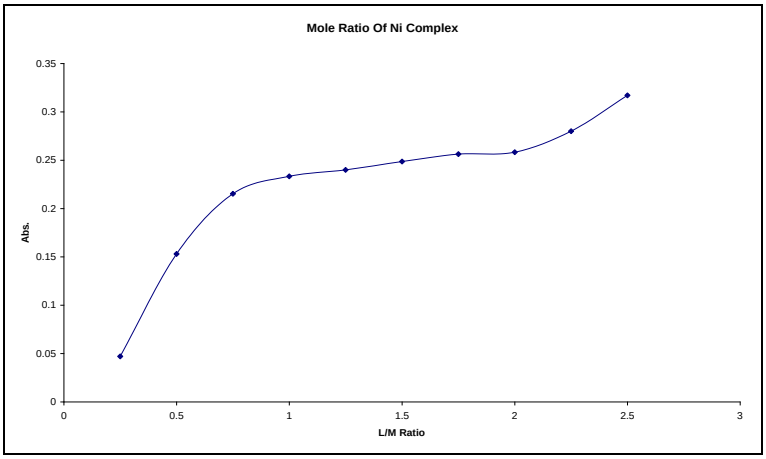
وتبين الأشكال (3-4)-(3-6)منحنيات النسبة المولية لهذه المعقدات والتي تشير جميعها إلى إن النسبة المولية للمعقدات المتكونة هي (1:1).



شكل (3-4)منحني النسبة المولية لمعقد الكوبلت



شكل (3-5)منحني النسبة المولية لمعقد النحاس



شكل (3-6)منحني النسبة المولية لمعقد النيكل

تم حساب K st ، ln Kst لكل من المعقدات المتكونة وهي موضحة في الجداول (3-1) إلى (3-3) ومنها يتبن الإستقرارية العالية لهذه المعقدات.(Huheey ,1972).

ونلاحظ ان ثوابت استقرارية معقدات الليكاندات تتفق مع سلسلة ايرفنك – ويليامس التي تشير الى زيادة استقرارية معقدات ايونات عناصر الدورة الانتقالية الاولى ثنائية الشحنة بسبب زيادة الجهد الايوني (نسبة الشحنة/نصف القطر) حسب السلسلة $Co^{+2} < Ni^{+2} < Cu^{+2}$.(Atkins, 2001).

تبين الجداول (3-1) –(3-3) قيم الدوال الثرموديناميكية لمعقدات الليكاند مع الايونات الفلزية قيد البحث، وتم الاعتماد على ثابت الاستقرارية المحسوبة في كل درجة حرارية لحساب (ΔG) من العلاقة (Shriver, *et al.,* 1990)

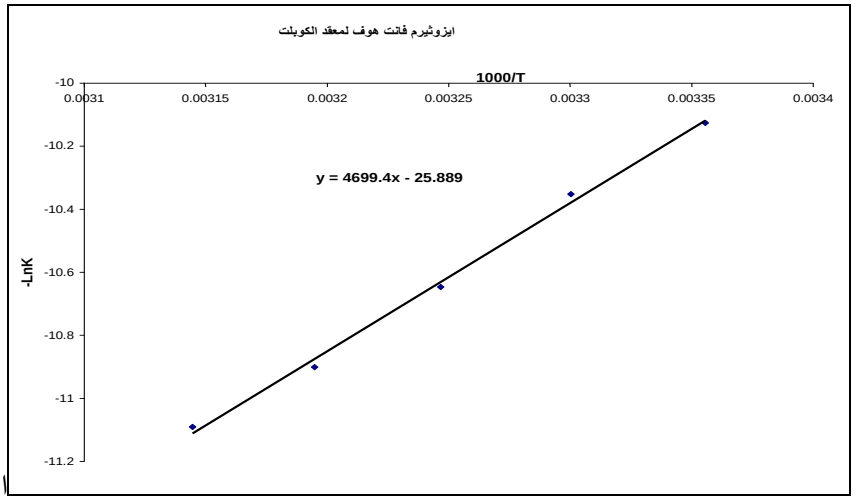
$$\Delta G = -RT\ 1n\ K$$

اما (ΔH^o) فقد تم حسابها باستخدام أيزومرات فانت هوف :

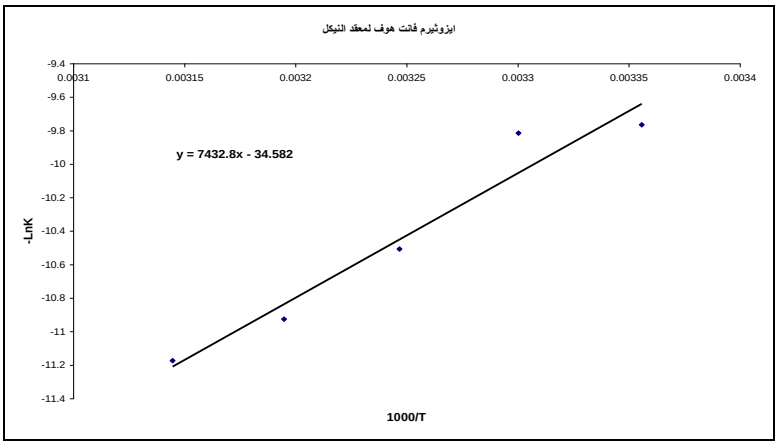
تم حساب (ΔS^o) كما مثبت في الجدولين المشار اليهما اعلاه من العلاقة:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

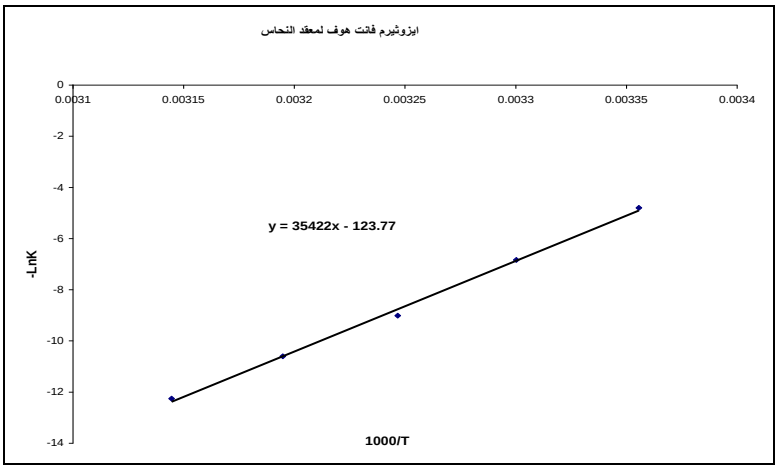
ان الطاقة الحرة لعملية التناسق يمكن تجزئتها الى جزأين هما انثالبي التناسق وانتروبي التناسق ومن خلال القيم التي تم الحصول عليها يتبين ان تفاعلات تكوين معقدات النحاس الثنائي والكوبلت الثنائي والنيكل الثنائي مع الليكاند (MBAHB) هي جميعها تفاعلات ماصة للحرارة (ΔH+)، أي ان زيادة درجة الحرارة تسبب زيادة ثوابت استقرارية معقدات كل من النحاس والكوبلت والنيكل. اما (ΔS) فكانت ذات قيمة موجبة كبيرة في تفاعلات تكوين معقدات النحاس والكوبلت والنيكل، ويظهر ان عملية التناسق هنا تلقائية وذلك من خلال القيم السالبة الكبيرة للطاقة الحرة. وبالرغم من ان انثالبي التناسق مفضل لتكوين المعقدات (ماص للحرارة) الا ان القيم العالية ل (ΔS) تؤدي الى دفع التفاعل باتجاه اليمين (أي باتجاه النواتج وتكوين المعقد)، وان هذه القيم العالية تبين ان نقصان الانتروبي نتيجة تكوين اواصر ليكاند– فلز يعوض تماما نتيجة تغير الانتروبي الحاصل من تحرر جزيئات المذيب المتناسقة مع الايونات الفلزية وهذا امر ملاحظ في اغلب تفاعلات التعقيد التي تحصل في اوساط مائية ومما يظهر في قيم (ΔS, ΔH) فان مشاركة (ΔH) في قيم (ΔG) لكل المعقدات هي قليلة وبذلك فان الانتروبي يشكل القوة الدافعة الرئسية لحدوث التفاعل هذا يعود الى التاثير الكيليتي لليكاند المستخدم.



لشكل (3-7) : أيزومرات فان هوف لمعقد الكوبلت



الشكل (3-8) : أيزومرات فانت هوف لمعقد النيكل



الشكل (3-9) : أيزومرات فانت هوف لمعقد النحاس

جدول (3-1) : القيم الثرموديناميكية لمعقد الكوبلت مع الليكاند

Temp. K	-LnK	-ΔG Jmol-1K-1	+ ΔH Jmol-1K-1	+ ΔS Jmol-1
298	10.126	25087.89	565.23	86.08
303	10.352	26078.15		87.93
308	10.647	27263.9		90.35
313	10.901	28367.47		92.43
318	11.091	29322.96		93.98

جدول (3-2) : القيم الثرموديناميكية لمعقد النيكل مع الليكاند

Temp. K	-LnK	-ΔG Jmol-1K-1	+ ΔH Jmol-1K-1	+ ΔS Jmol-1
298	9.765	24193.49	894.01	81.18
303	9.815	24725.37		84.55
308	10.506	26902.84		90.24
313	10.925	28429.93		93.68
318	11.173	29539.75		95.70

جدول (3-3) : القيم الثرموديناميكية لمعقد االنحاس مع الليكاند

Temp. K.	-LnK	-ΔG Jmol-1K-1	+ ΔH Jmol-1K-1	+ ΔS Jmol-1
298	4.8	11892.34	4260.52	54.20
303	6.84	17230.93		69.77
308	9.02	23097.62		88.82
313	10.601	27585.79		101.74
318	12.258	32408.33		115.31

اطياف الاشعة تحت الحمراء

اطياف الليكاند (MBAHB) ومعقداته

طيف الليكاند معقد بعض الشيء لوجود مجاميع متعددة ومتشابهة في مواقع مختلفة من الليكاند ولكن المجاميع المهمة تخص تكوين المعقدات التناسقية في دراستنا هذه مجاميع الازو الجسرية ν(C–N=N–C)، ν(–N=N–) ν(N=C–C=N) وكذلك مجموعة (–OH) في حلقة حامض السالساليك و (COOH) ومجموعة (C=N) في حلقة الثيازول.

منطقة الطيف المحصورة بين ($4000-1700cm^{-1}$)

اظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص شديدة وواسعة ضمن المدى ($2700cm^{-1}$) التي تعود الى الاهتزاز المطي لاصرة ν(OH) كاربوكسيلة (Habiban, 1999), اما مجموعة (OH)في الموقع اورثو بالنسبة لمجموعة

الازو فانها ترتبط باصرة هيدروجنية مع مجموعة (NH) [صيغتي الازو الهيدرازو]التي ذكرت في الفصل الاول والتي قد تحجبها من اظهار الترددات الخاصة بالمجموعتين الحرتين.

ان الحزمة الخاصة بالاصرة الهيدروجينية تظهر ضمن المدى ($3200-3500cm^{-1}$) مما يزيد من شدة اتساع هذه الحزمة في طيف الليكاند

ان اتساع شدة الحزمة يحجب ظهور ترددات الاصرة v(CH) الاليفاتية ($2921cm^{-1}$) والاروماتية ($3068cm^{-1}$) (Mayo *et al.*, 2003 . 0) ان تغير الحزمة ($2700- 3500\ cm^{-1}$) في اطياف المعقدات وزيادة شدتها يعود الى وجود جزيئات من الماء المتناسقة مع الايونات الفلزية (Habiban, 1999).

منطقة الطيف المحصورة بين ($1700-400\ cm^{-1}$)

تأتي أهمية هذه المنطقة من كونها تضم معظم قمم الامتصاص الخاصة بالمجاميع الفعالة بالليكاند كالمجاميع (N=N) ,(C=N),(C=O-)ولدى متابعة التغيرات الحاصلة على هذه الاطياف لوحظ مايلي :

الحزم العائدة لل(C=N), (-C=C-),(C=O-)

تظهر طيف الليكاند حزمة قوية عند الموقع ($1589cm^{-1}$)مع حزمتين كثيفتين عند ($1595-1647cm^{-1}$) متوسطتي الشدة تعود الى الاهتزازات المطية لهذه الاواصر على التوالي, حيث تعود الحزمة الثانية الى اهتزازات مط الآصرة v(C=N) لحلقة الثيازول المقترحة. ان بقاء الحزمتين الاولى والثالثة في أطياف المعقدات دليل على عدم اشتراك مجموعة الكاربونيل في عملية التناسق اما الحزمة الثانية فقد لوحظ ازدياد في شدتها او انفصامها هو ترددات اوطأ. ان التغير الحاصل في شكل وشدة هذه الحزمة يؤكد اشتراك ذرة نيتروجين حلقة الثيازول في عملية التناسق مع الايون الفلزي .

الحزم الخاصة بمجموعة v(-N=N-) الازوجسرية :

تعتبر هذه الحزم مهمة في دراسة اطياف ليكاندات الازو الانها تشكل موقع للتناسق مهم في هذه الليكاندات, ومن خلال دراسات العديد من الباحثين لاطياف الاشعة تحت الحمراء لمثل هذا النوع من الليكاند التي تم التاكيد فيها على ان حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى ($1481cm^{-1}$) تعود الى الاهتزاز المطي لهذه الاصرة وقد اكدت دراسات الاشعة السينية ان الذرة التي اشتركت في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة

الحزم الخاصة بمجموعة v(-C-S),v(-C-N):

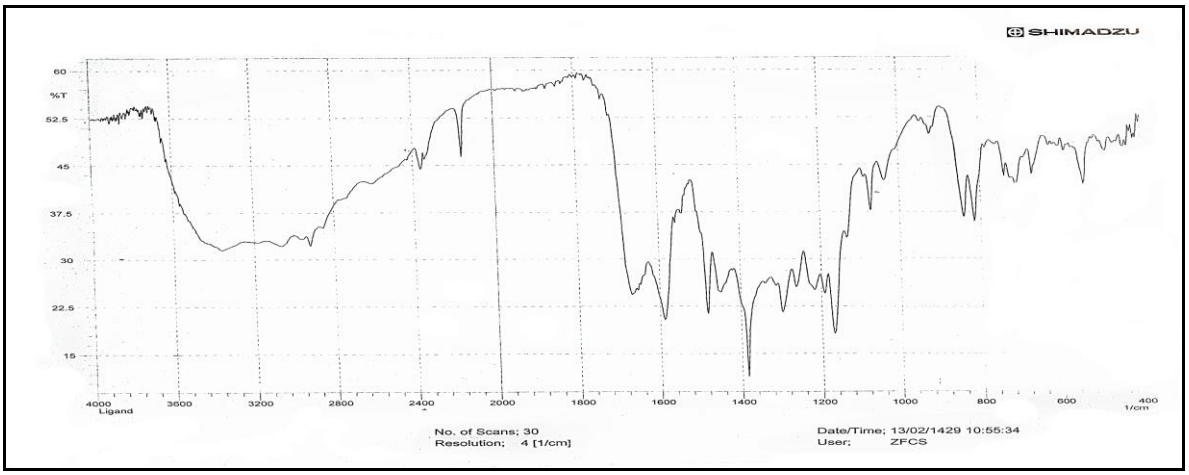
اظهر طيف الليكاند حزمة متوسطة الشدة عند التردد ($1296cm^{-1}$) تعود الى الاهتزاز المطي (C-S) حيث لم يحصل عليها أي تغير واضح عند تكوين المعقدات له على عدم اشتراك ذرة الكبريت في عملية التناسق , في حين اظهر طيف الليكاند حزمتين متوسطتي الشدة عند ($1261cm^{-1}$), ($1217cm^{-1}$) تعودان الى اهتزاز المطي للاصرة v(C-N) وهذه الحزم ازيحت نحو طاقات اوطئ مع ازدياد شدتها في اطياف المعقدات.

الحزم العائدة لارتباط فلز-ليكاند

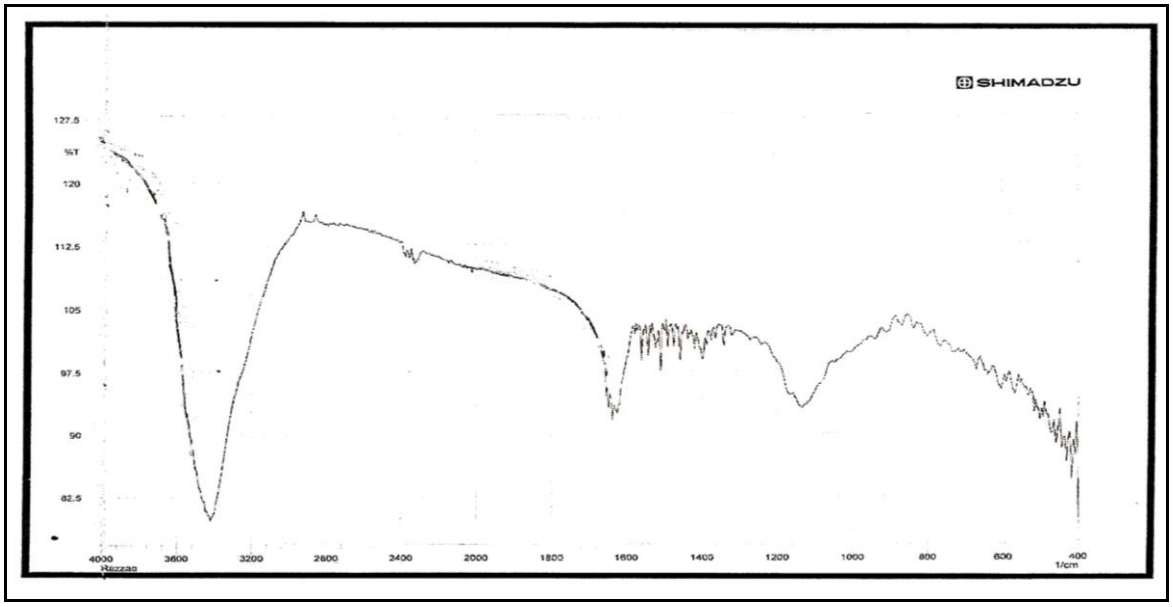
ان الحزم العائد لارتباط الفلز مع المجاميع الفعالة في هذا الليكاند تقع ضمن المدى ($200-600cm^{-1}$) وان دراسة هذه الحزم له اهميه كبيرة , ونظرا لاستخدام KI وعدم توفر CsI لعمل اقراص FTIR لهذه المعقدات فقد اقتصر مدى المسح الطيفي للمعقدات الى ($400cm^{-1}$). ان سبب ظهور حزم امتصاص هذا النوع من الاواصر في منطقة التردد الواطئ يعود الى الكتلة الثقلية للايون الفلزي .

لقد اشارت الدراسات ان حزم امتصاص الاصرة (M-O) تقع في المنطقة المحصورة بين ($400-500cm^{-1}$) ان حزم الاواصر (M-O) تظهر في المنطقة ($100-400cm^{-1}$) وان الحزم عند الترددات ($400-500cm^{-1}$) تكون ضعيفة كما اظهرت اطياف جميع المعقدات المحضرة حزما جديدة متفاوتة الشدة في

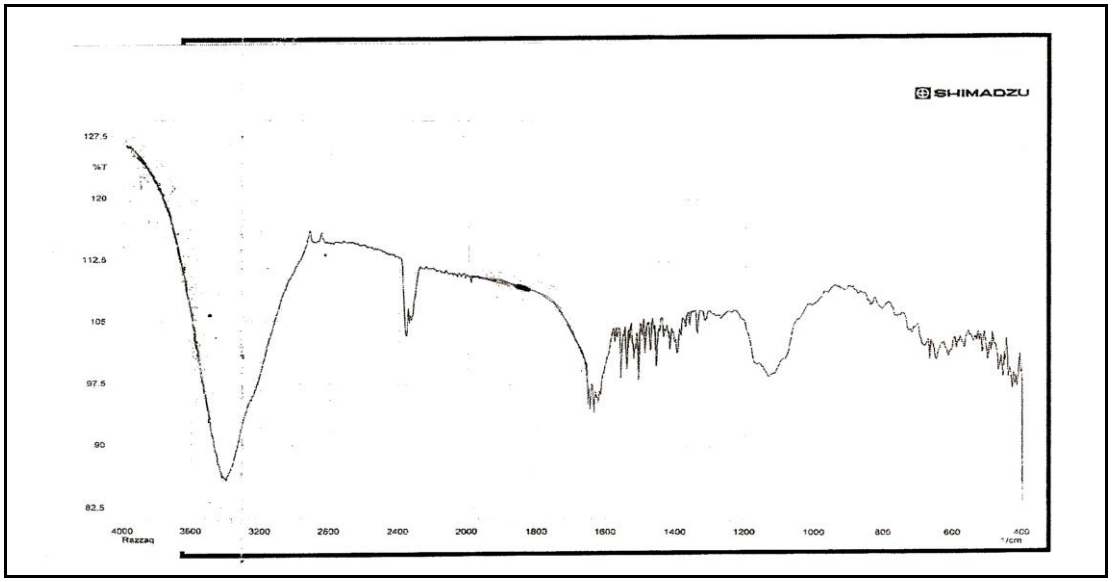
المنطقة ($400-500cm^{-1}$) . فقد اختفت بعض الحزم ضمن المنطقة نفسها وقد شخصت الحزم الجديدة على انها ارتباطات (M–O) للمجموعة الفينولية لحامض السلساليك او لجزيئات الماء المتناسقة .



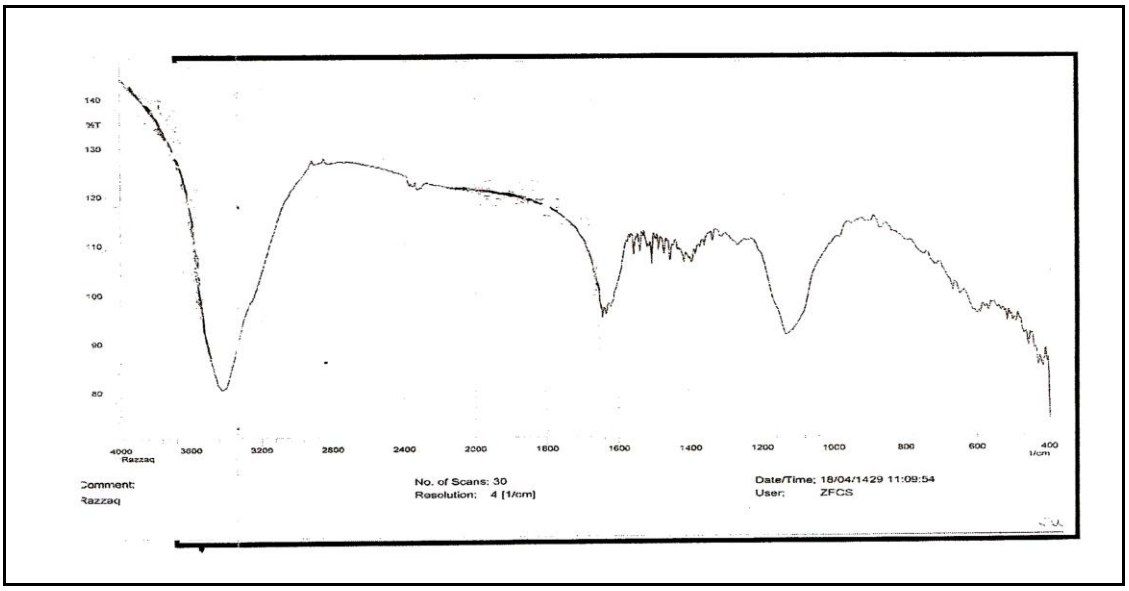
شكل (3–10) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندMBAH B



شكل (3–11) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد CoMBAHB



شكل (3-12) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد NiMBAHB



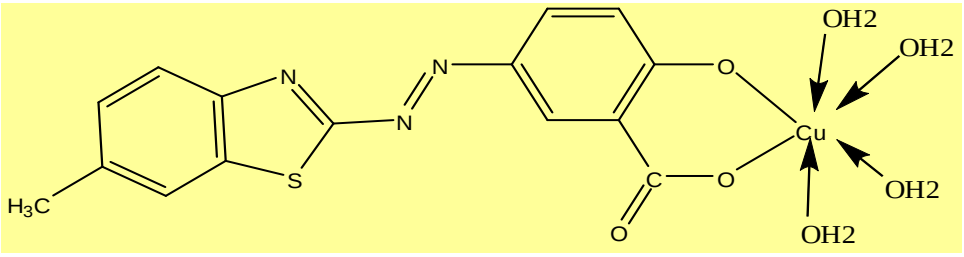
شكل (3-13) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد CuMBAHB

تم دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات و التي بينت ان جميع المعقدات غير الكترولتية وليس لها صفة ايونية وكما موضح في الجدول الأتي :

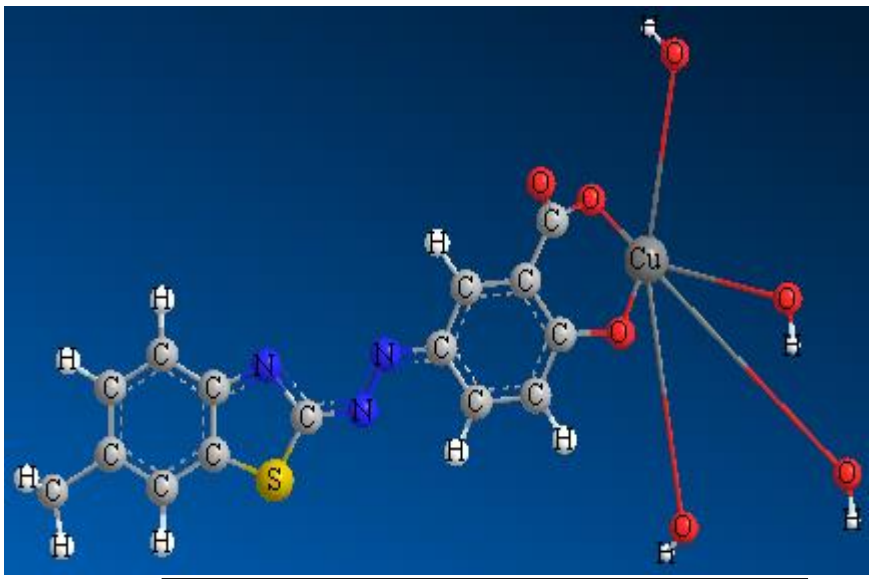
جدول(3-4) نتائج التوصيلية الكهربائية المولارية لمعقدات الليكاند MBAHB

المعقد	MeOH	DMF
معقد النحاس	18	13
معقد النيكل	20	15
معقد الكوبلت	16	11

ان الليكاند المحضرة في هذه الدراسة هي ليكاند ثلاثية 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 (6) .



الصيغة المقترحة لأحد المعقدات المحضرة



الشكل الفراغي المقترح لإحد المعقدات المحضرة

المصادر

Al- Khafaji, J. ; Al Qasim, S.; Mohammed, M; Al-Djaili A. and Al-Mahawi M. (1999). Industrial Chistry ; 2nd Edition , University of Baghdad.

Atkins, P.W. (2001). Physical Chemistry, 6th Edition, Oxford University press,(2001).

Bhalotra A. and Blu .Puri, (2000). Micro chim.Actu,134.

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

Habiban (1999). ph.D.Thesis ,University of Baghdad.

Hejzi, L. *et al.*, (2004). Talanta, 62,185.

Hol Zecher, Z.; Divis,M.Karl, L.; Sucha L.; and Vlacil, F. (1976). Translated by S.Uotrly, Hand book of organic Reagent in Inorganic Analysis, 1st Edition, Ellis Horwood limited, England, p.24-25.

Huheey J.E. (1972). , Inorganic Chemistry principles of structure and reactivity, Harper international Edition.

Ikeda, S.; Murakami, Y.; and Akatsuka K. (2001). Chem. Lett. ,363,(198112. J. J. Kim and K. Funabiki, First puplished as an Advanced Article on the Web.

Kurahashi (1976). Bull. Chem. Soc . Jpn. ,49, 2927.

Lin, S.P. and Lin Q (2001). Anal . SC. 17,239.

Mangsup L. and Chai:chit; N. (2003).Anal.Sci.,19.

Marc Zen Ko Z.(1976). ; Spectrophotometric determination of Elements ; John Wiley and Sons; New York.

Mayo, D.W.; Miller F.A. and Hannah R.W. (2003).Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spertra ,John Wiley and Sons .Inc..

Pavon, J.L.P.; Cardero, B.M.; Mendez J.H. and Mirallis J.C. (1989). Analyst.., 114,849.

Shriver, D.F.; Atuins, P. W.; Langford C.H. (1990). Inorganic Chemistry , Oxford University press.

Siron L. and Strzyewska, M.B.(1999). Acta Cryst. , 55, 169.

Walton, H.F. (1964). Principles And Methods of Chemical Analysis ; 2nd edition , Ince, Englewood diffs, N.J. P.89.