المجلة العراقية للبحوث الانسانية والاجتماعية والعلمية
Iraqi Journal of Humanitarian, Social and Scientific Research
Print ISSN 2710-0952 Electronic ISSN 2790-1254
العدد 12 A آذار 2024
No.12A March 2024

تحضير وتشخيص عدد من معقدات فلزات السلسلة الانتقالية الاولى فضلا عن الخارصين مع ليكاندات الزانيت

م.د. سندس جميل موسى كرشون عقراوي
أ.د. سعد عز الدين المختار
جامعة الموصل / كلية العلوم
Sundusjameelgmail.com

ملخص البحث

تتضمن هذا البحث تحضير وتشخيص مائة وخمس معقداً جديداً احادية الفلز الحاوية على عدد من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى [Fe(II) و Co(II) و Ni(II) و Cu(II)] فضلاً عن الخارصين (II) مع ليكاندات الزانثيت الآتية :

1- انيسيل زانثيت البوتاسيوم KAnisyl Xant

2- 2- بروبين زانثيت البوتاسيوم K 2-Propen Xant

3- 4-بايروليدينو 2-بيوتاين زانثيت البوتاسيوم K(4-(Pyrr)2-butyn Xant)

وقد تم تحضير معقدات الزانثيت ذوات الصيغة $[M(Xan)_2]$

إذ [Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) =M]

[Xan=Anisyl Xant, 2-Propen Xant, (4-(Pyrr)2-butyn Xant]

كما تم تحضير معقدات الإضافة من النوع $[M(Xan)_2. nL]$ وذلك بتفاعل المعقدات رباعية التناسق مع عدد من القواعد النيتروجينية كالبيريدين (Py) كوينولين (Qui)، أيزوكوينولين (isoQui)، كاما-بيكولين (γ-pic)، 1، 10 – فينانثرولين (Phen) وأثيلين ثنائي أمين (en) لتكوين معقدات إضافة سداسية التناسق حيث تمثل L قواعد لويس المضافة وأن n=2 عندما L = بيريدين (py)، كوينولين (Qui)، ايزوكوينولين (isoQui)، كاما-بيكولين (γ-pic) n=1 عندما L = 1، 10- فينانثرولين (Phen) وأثيلين ثنائي أمين (en) وقد شخصت المعقدات المحضرة بالتقنيات المختلفة مثل التوصيلية الكهربائية المولارية والحساسية المغناطيسية والاطياف الالكترونية وطيف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية وطيف رامان وتم تقدير نسبة الفلزات بطريقة الامتصاص الذري. وقد دلت قياسات الحساسية المغناطيسية والأطياف الالكترونية وأطياف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان على اتخاذ شكل المربع المستوي حول (Cu(II), Ni(II), Fe(II)) في المعقدات ذوات الصيغة $[M(Xan)_2]$ وإتخاذ شكل رباعي السطوح حول Co(II) في المعقدات ذوات الصيغة $[Co(Xan)_2]$ في حين اتخذت شكل ثماني السطوح في المعقدات ذوات الصيغة $[M(Xan)_2nL]$. كما دلت نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة، بانها غير الكتروليتية. أما القياسات المستحصلة من تقنية حيود الأشعة السينية فقد اعطت بعض المعلومات البلورية للمعقدات المحضرة التي تشمل انواع الانظمة البلورية ومجموعة النقطة ومعاملات وحدة الخلية (المحاور والزوايا) وغيرها من المعلومات البلورية اما بالنسبة لقياسات طيف رامان فقد تم الحصول على الترددات الاهتزازية الجزيئية إذ ان هذه القياسات اكدت المعلومات الجزيئية المستحصلة من طيف الأشعة تحت الحمراء إذ تعتبر احدهما مكملة للأخرى.

الكلمات المفتاحية : مائة وخمس معقداً جديداً احادية الفلز الحاوية و عناصر السلسلة الانتقالية الاولى [Fe(II) و Co(II) و Ni(II) و Cu(II)]

Preparation and characterization of a number of first-series transition metal complexes, as well as zinc with zanite ligands.

L.D. Sondos Jamil Musa Karshon Akrawi
Professor Dr. Saad Ezz El-Din Al-Mukhtar

University of Mosul / College of Science
sundusjameelgmail.com

Abstract

This thesis the preparation and investigation of one hundred and five new homometallic complexes of some transition metal ions of the first series [Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)], in addition to Zn(II) with Xanthate Ligands (KR xan) where (KR xan)=

1- Potassium Anisyl xanthate (K anisyl Xant)

2- Potassium 2-Propen xanthate (K 2-Propen Xant)

3- Potassium 4-Pyrrolidino 2-butyn xanthate K(4-(Pyrr)2-butyn Xant).

The prepared xanthate complexes of the general formula $[M(Xan)_2]$ where [M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)] and Zn(II)

[Xan=Anisyl Xant, 2-Propen Xant, (4-(Pyrr)2-butyn Xant].The prepared complexes were interact tetracoordinated complexes with a number of nitrogeneous bases such as: Pyridine, Quinoline, isoQuinoline, γ-Picoline, 1,10-Phenanthroline and ethylenediamine to form an adducts of the type $[M(R\ Xan)_2.nl]$. where [L=Lewis bases] [n=2 when L=pyride, Quinoline, isoquinoline, γ-Picoline] [n=1 when L=1,10-Phenanthroline, ethylene diamine]

All prepared complexes have been characterized by conductance measurement, Magnetic susceptibility, Electronic spectra and Infrared spectrum, X-ray diffraction, Raman spectra and the metal analysis has been carried out using atomic absorption spectrophotometer.The measurements shows as square planar geometry around [Fe(II), Ni(II), Cu(II)] and a tetrahedral geometry Co(II) for homometallic complexes of the type $[MR(Xan)_2]$, also these measurements shows an octahedral geometry for complexes of the type $[M(RXan)_2.nL]$, conductivity measurement showed that, all of the prepared complexes where non-electrolyte X-ray diffraction measurements showed some crystal data about prepared complexes like crystal systems and point group, cell parameters (lengths, angles). Raman spectrum measurements showed the same molecular horizontal like Infrared spectrum.

Keywords: One hundred and five new monometallic complexes containing the elements of the first transition series [Fe(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II)]

Introduction المقدمة .

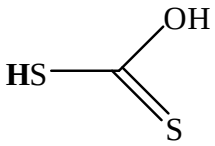
1:1 الليكاندات المحتوية على الكبريت

معظم اصناف الليكاندات المحتوية على الكبريت (Sulfur containing ligands) يتم الحصول عليها بالتفاعل العام بين ثنائي كبريتيد الكاربون (CS_2) وكواشف مختلفة باحثة عن النواة[1]، ونظراً للحاجة المستمرة لهذا النوع من المركبات فقد ازداد اهتمام الباحثين بدراسة كيمياء وآليات تفاعل المركبات الحاوية على الكبريت وذلك من خلال ايجاد طرق جديدة لإدخال ذرة الكبريت الى المركبات بأقل كلفة

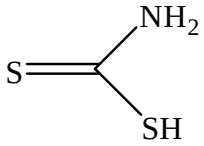
وبمردود اكبر[2-4]. من أول الاهتمامات بالمعقدات ذات الليكاندات الحاوية على الكبريت كانت متمركزة على صنفين من المعقدات[5].

- **الصنف الاول:** المعقدات ذوات الليكاندات ثنائية الشحنة السالبة (1،2-ثنائي ثايوليت) $(R_2C_2S_2)^{-2}$[6]، ومنها ثلاثية الثايوكاربونات و1،1-اثين ثنائي الثايولات.
- **الصنف الثاني:** المعقدات ذوات الليكاندات احادية الشحنة السالبة (1،1-ثنائي ثايوليت) $ROCS^{-}_2$ ومنها ثنائي الثايوكارباميت والزانثيت والثايوزانثيت وثنائي الثايوفوسفينات وثنائي ثايوفوسفات[5، 7].

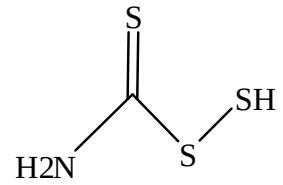
ان الزانثيت وثنائي الثايوكاربميت هي مشتقات حامض الزانثيك (Xanthic acid) وحامض ثنائي ثايوكاربميك (Dithiocarbamic acid). وتمتلك مشتقات حامض الزانثيك Xanthic acid وحامض ثنائي ثايوكارباميك Dithiocarbamic acid والمركبات المشابهة والشكل (1) يوضح الصيغ التركيبية لهكذا نوع من المركبات.



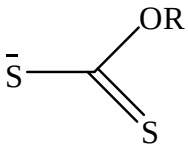
Xanthic acid



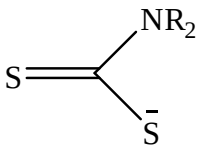
dithiocarbamic acid



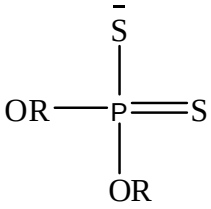
trithiocarbamic acid



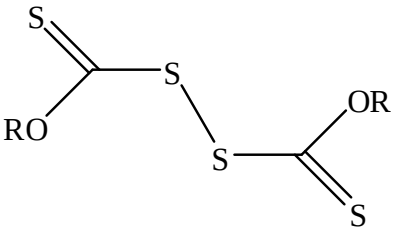
Xanthate



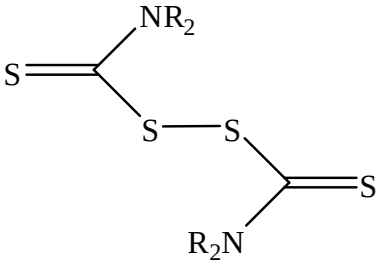
dialkyl dithiocarbamate



dialkyl dithiophosphate



dixanthogens

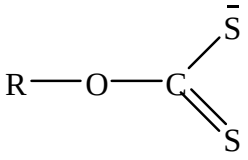


thiuram disulphides

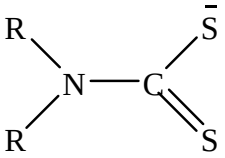
R = Alkyl or Aryl group

الشكل (1): ليكاندات حاوية على الكبريت

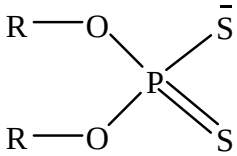
ولمعظم هذه الليكاندات (الشكل 2) خواص تناسقية.



I



II



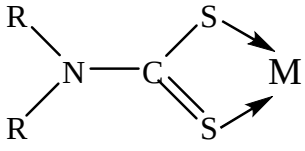
III

الشكل (2):

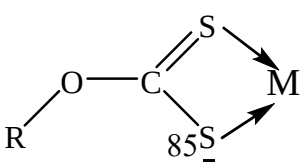
الكيل زانثيت، (II) ثنائي الكيل ثنائي ثايوكاربميت، III ثنائي ثايوفوسفيت

R = مجموعة الكيل أو اريل

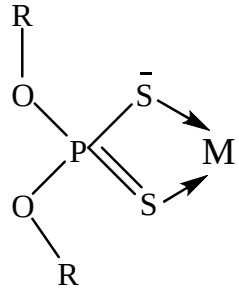
وتكون ليكاندات الكيل زانثيت وثنائي ثايوكاربميت وثنائي ثايوفوسفات حلقة رباعية مخلبية مع العديد من الفلزات الثنائية والثلاثية التكافؤ كما في الشكل (3).



I



II



III

الشكل (3): الأرتباط المخلبي لليكاندات الكيل زانثيت وثنائي ثايوكارباميت وثنائي ثايوفوسفات

ويتم تحضير الزانثيت بمفاعلة هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم مع الكحول المناسب لتكوين الالكوكسيد ثم باضافة نيوكليوفيلية لأيون الألكوكسيد الى ثنائي كبريتيد الكاربون[8].

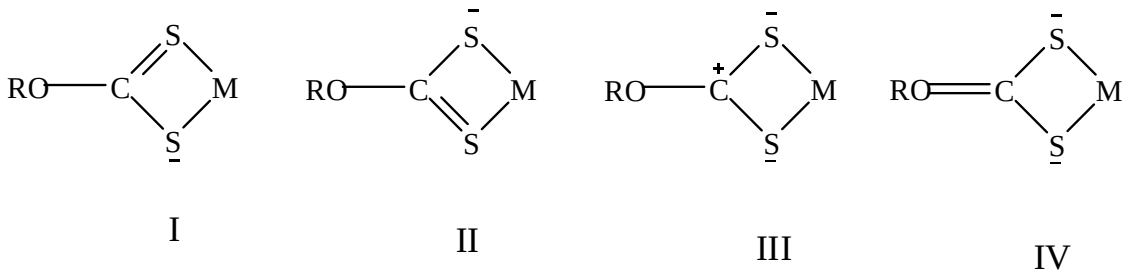
$$ROH + KOH \rightleftharpoons RO^{-}K^{+} + H_2O$$

$$RO^{-}K^{+} + CS2 \longrightarrow ROCS_2^{-}\,K^{+}$$

أما ليكاندات ثنائي الثايوكاربميت فيتم تحضيرها من مفاعلة ثنائي كبريتيد الكاربون مع أمين ثانوي بوجود قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم.

$$R_2NH + NaOH + CS_2 \longrightarrow R_2NCS_2Na + H_2O$$

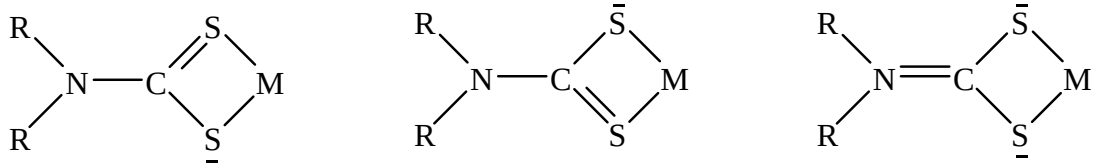
أشارت دراسات الأشعة السينية لأيون الزانثيت الى أن معدل طول الآصرة هو قيمة وسطية بين طول الآصرة المنفردة (C – S) وطول الآصرة (C = S) كما أن معدل طول الآصرة (C – O) هو قيمة وسطية بين طول الآصرة المنفردة (C – O) والمزدوجة (C = O)[9، 10]. وقد توصل العالم جات (Chatt) ومساعدوه[11] الى أن ذرات مجموعة (S_2CO) في أيون الزانثيت تقع في مستوى واحد (Planar) وان طول الآصرة (C – O) أقصر مقارنة مع طول الآصرة (C – O) الاعتيادية، ويعزى هذا الاختلاف في طول الأواصر الى مساهمة الحالة الريزونانسية (III) في الشكل (4) اكثر من الاشكال الريزونانسية الأخرى.



I II III IV

الشكل (4): الأشكال الريزونانسية لأيون الزانثيت

اما التراكيب الريزونانسية لمعقدات ثنائي ثايوكاربميت فموضحة بالشكل الآتي:



I II III

الشكل (5): التراكيب الريزونانسية لمعقدات ثنائي ثايوكاربميت

ووجد بان زيادة احتمال اسهام التركيب الريزونانسي (III) في معقدات ثنائي ثايوكاربميت مقارنة مع الزانثيت يرجع الى القابلية الكبيرة لتحرير الالكترونات للمجموعة NR_2 مقارنة مع المجموعة OR وعليه فان لذرات الكبريت مع الثنائي ثايوكاربميت الفة الكترونية واطئة وقابلية كبيرة على منح الالكترونات مقارنة مع ذرة كبريت الزانثيت[11].

2.1 أهمية الزانثيت

يعد الزانثيت من المواضيع المهمة للعديد من الدراسات بسبب التطبيق الواسع لها في مجال الصناعة[1، 12]. اذ تستخدم بعض معقدات الزانثيت في صناعة الخيوط والاقمشة الصناعية (Rayon)[13]، وصناعة أنواع الأصباغ المستعملة كالوان في رسم الصور[14]، وتستخدم بعض أملاح الزانثيت في صناعة السكرين (الذي يمتاز بطعم حلو المذاق كبديل للسكر).

وقد أدى ازدياد القيمة التجارية لمركبات الزانثيت ومعقداتها مع العناصر الانتقالية فضلاً عن فعاليتها الحيوية الواسعة الى جذب اهتمام الباحثين لدراسة كيميائها والتعرف على خصائصها[2، 3]، فمنذ عام 1931 بين دوبونت (Dupont) فاعلية بعض مشتقات حامض الدايثايوكارباميت في القضاء على الفطريات (Antifungicid) والبكتريا (Antibacterial)، تلت ذلك اكتشافات عديدة لفاعليتها الحيوية كمضاد للأعشاب والأدغال (Potentherbicides) والحشرات (Insecticides).

ولأهمية الزانثيت في مجال الكيمياء الحيوية قام سليمان (Sellman) ومساعدوه[15-18] وكذلك يانيف (Yanev) ومساعدوه[19، 20] بدراسة مكثفة لهذا النوع من الليكاندات ومن الدراسات التي استخدم فيها الزانثيت ككاشف لتقدير السيلينيوم في نماذج حياتية باستخدام ينزيل زانثيت البوتاسيوم[21]. واستخدم كذلك بوصفه كاشفاً في تقدير النحاس.

واستخدم الزانثيت الأحادي والثنائي كمادة معجلة في نمو النباتات وزيادة تركيز الكلوروفيل[22]، وفي تحسين نوعية النتروجين الموجود في التربة[14]، كذلك استخدم في تركيز خامات الكبريتيدات بعمليات تقويم الرغوة (Froth floatation process for concentration of sulphide ores).

ومن جانب آخر استعرضت الأهمية الصناعية والتحليلية لمركب الزانثيت وثنائي ثايوكاربامیت ومعقداتهما من قبل مجموعة من الباحثين[23، 24] اذ استخدمت كمضادات لتحسين نوعية زيوت التشحيم وجعلها تمتلك خصائص مانعة للتآكل (Anticorrosion) والسوفان (Antiwear) والأكسدة (Antioxidants)[10، 25]، وكذلك أستخدم الزانثيت وبعض معقداته في تحضير أنواع جديدة من البوليمرات المشتركة (Copolymers) وفي تصنيع البوليمرات الشبكية (Cross linked polymers) والتي تستخدم لإزالة أيونات الفلزات الثقيلة واستعادتها مثل (Cd^{+2}, Cr^{+2}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Mn^{+2}, Hg^{+2}, Ni^{+2}, Ag^{+}, Zn^{+2}) من المياه الملوثة والحاوية على هذه الأيونات[26، 27]، وإزالة الأيونات المذكورة سابقاً من الرماد المتطاير من المحارق المستخدمة لحرق القمامة وذلك بعد تجميعه ومعاملته[28] وفي معالجة المياه الاسنة[29]. كذلك استخدمت معقدات العناصر الأنتقالية لمركبات الزانثيت وثنائي ثايوكاربامیت في عملية فلكنة المطاط (Vulcanization of rubber) وقد وجد بأن هذه المعقدات تستخدم في تسريع عملية الفلكنة (Vulcanization accelerator)[13، 29].

ويعد الزانثيت ومعقداته ذا أهمية كبيرة في المجال البايولوجي إذ استخدمت علاجاً للأورام الخبيثة (Antitumor)[30]، فضلاً عن استخدامها ككواشف في الكيمياء التحليلية[31] إذ استخدمت معقدات الزانثيت في تنقية خامات الذهب من الفضة، كما ويتم استخدامها في استخلاص الزئبق من المياه الجوفية[32]، واستخدم اثيل زانثيت البوتاسيوم ضد التأثيرات السمية في حالات التسمم الزئبقي الحاد، كذلك استخدمت معقدات الزانثيت للعناصر الانتقالية للتحري عن التطبيقات البصرية غير الخطية[33] وحديثاً استخدمت لعلاج عدوى (HIV)[34].

لقد ناقش لفنجستون (Livingstone)[35] خواص الكبريت بوصفه ذرة واهبة بشيء من التفصيل ولخص ذلك بما يأتي:

1- تقل السالبية الكهربائية للذرات الواهبة حسب الترتيب:

$$Sb < As < P < Te < C - Se - S - I < Br < Cl < N < O < F$$

علماً بان السالبية الكهربائية لهذه الذرات تتأثر بما يتربط بها مباشرة من ذرات أو مجاميع ذرية مختلفة، وفضلاً عن السالبية الكهربائية فان قابلية التناسق لليكاند تعتمد على عزم ثنائي القطب الكلي، اذ ان كلاً

من عزم ثنائي القطب وقابلية التناسق في حالة الليكاندات الحاوية على الكبريت كذرة واهبة يزداد حسب الترتيب:

$$R_2S > RSH > H_2S$$

2- اوربيتالات (d) المتوفرة في الكبريت التي يمكن استعمالها في الترابط ($d_\pi - d_\pi$) تقوي عادة التآصر مع أيون الفلز وتؤدي الى قلب ترتيب قوة التآصر الآتي:

$R_2O < R_2S$, $RO^- < RS^-$ لكي يصبح $R_2S < R_2O$, $RS^- < RO^-$

3- الاستقطابية (Polarizability) وعدد الالكترونات المزدوجة تقل حسب الترتيب الآتي لليكاندات الكبريت.

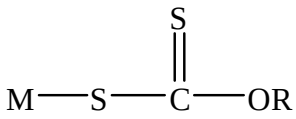
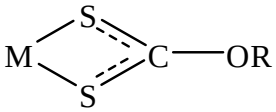
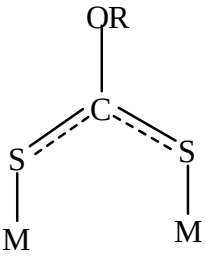
$$R_2S < RS^- < S^{-2}$$

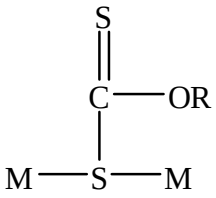
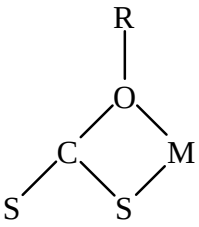
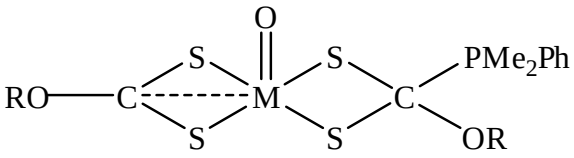
4- تشغل ليكاندات الكبريت الموقع المتأخر في سلسلة النفيلوكزاتك (Nepheloauxetic series) وهذا يدل على تآصر تساهمي مميز بين الفلز والليكاند (المحتوي على ذرات الكبريت).

3.1 طريقة تناسق الزانثيت مع بعض العناصر[5]

تتناسق مجموع الزانثيت مع بعض العناصر بعدة أشكال منها أحادي السن وثنائي السن مخلبي، كذلك لوحظ في بعض الحالات إرتباط ذرتي الكبريت بشكل جسري مع عنصرين ويسمى بالكبريت الجسري، كما يرتبط الزانثيت ايضاً بشكل ثنائي السن مخلبي إحداها عن طريق ذرة الكبريت والأخرى عن طريق ذرة الأوكسجين[36] مع عنصر التليريوم والموليبدنيوم والقصدير وتكون الآصرة (M – O) ضعيفة نوعاً ما اذ يصل طولها الى (3.05A°) وقد تبين احياناً بأن الزانثيت يمكن ان يرتبط بشكل ثلاثي السن اذ يرتبط الكاربون بالإضافة لذرتي الكبريت[37]. والجدول (1) يوضح أشكال تناسق الزانثيت مع عدد العناصر.

الجدول (1): الطرق المختلفة لتناسق الزانثيت

العناصر	التركيب	نوع التناسق
Sn, Cd, Pt, Pd		احادي السن
معظم العناصر		ثنائي السن مخلبي
معقدات ثنائية الفلز غير المتجانسة		ثنائي السن جسري

الكبريت الجسري		Mo, Te
ثنائي السن مخلبي		Te, Ge, Sn
ثلاثي السن		Mo, W

4.1 بعض خواص الحديد (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والخارصين (II) ومعقداتها مع الزانثيت والثنائي ثايوكاربميت

يعد الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس من عناصر السلسلة الإنتقالية الاولى، وتمتاز هذه العناصر بان لها قابلية على تكوين مركبات تكون فيها اورتبالات (d) الخمسة مملؤة جزئياً في اغلب الاحيان[38، 39]. كما ان استقرارية مثل هذه الاغلفة الخارجية سوف تكون مسؤولة بشكل او بآخر عن الألوان المختلفة وكذلك عن الصفات البارامغناطيسية التي تظهرها العديد من مركبات العناصر الأنتقالية. إن استقرارية المعقدات تتحكم بها العوامل الآتية:

1- جهد التأين لذرات الفلزات.
2- أنصاف أقطار أيونات الفلزات.
3- الترتيب الإلكتروني لأيونات الفلزات ويظهر الجدول (2) الترتيب الالكتروني وجهود تأين الفلزات (Cu, Ni, Co, Fe).
4- طبيعة الليكاند اعتماداً على استقطابيته (تآصر P_π الواهب أم d_π المستقبل).
5- الكيمياء الفراغية للمعقد المدروس.
6- طبيعة المذيب.

الجدول (2): الترتيب الإلكتروني وجهد التأين لعدد من عناصر السلسلة الأنتقالية الأولى[40]

العنصر	الترتيب الإلكتروني	طاقات التأين (كيلوجول/مول)			
		1st	2nd	3rd	4th
Fe	$3d^6\ 4S^2$	762.5	1561.9	3064.3	5680
Co	$3d^7\ 4S^2$	758	1644	2331	5114
Ni	$3d^8\ 4S^2$	737	1752	3489	5409

5683	3542	1958	745	$3d^{10}\ 4S^{1}$	Cu

1.4.1 بعض خواص الحديد

الحديد رابع عنصر من حيث وفرته في القشرة الأرضية، يندر وجوده بحالة عنصر لكنه يوجد بشكل مألوف وشائع بحالة متحدة، وهو أول عنصر من الزمرة VIII الثلاثية ويقع فوق الريثنيوم والاوزميوم[40].

الجزء العملي Experimental

تم تحضير ليكاندات الزانثيت التي استخدمت في تحضير المعقدات إذ حضرت ليكاندات انيسيل زانثيت البوتاسيوم (KAnisyl Xant) و 2- بروبين زانثيت البوتاسيوم (K2-PropenXant) و4- (بايروليدينو) 2- بيوتاين زانثيت البوتاسيوم (K(4-Pyrr)2-butyn Xant).

ومن ثم مفاعلة هذه الليكاندات مع أملاح الفلزات المختلفة لتكوين عدد من معقدات الزانثيت احادية الفلز ذوات الصيغة $[M(Xan)_2]$ حيث أن [M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)] فضلاً عن Zn(II) و[Xan=Anisyl Xant, 2-Propen Xant, 4-(Pyrr)2-butyn Xant].

كما تم إضافة عدد من قواعد لويس لمعقدات الزانثيت أحادية الفلز مثل البيريدين (Pyridine)، كوينولين (Quinoline)، أيزوكوينولين (isoQuinoline)، γ-بيكولين (γ-Picoline)، أثيلين ثنائي أمين (ethylenediamine)، 1، 10- فينانثرولين (1, 10-phenanthroline) ونتجت عنها معقدات إضافة من النوع $[M(Xan)_2nL]$ إذ ان:

L : قواعد لويس المضافة

n=2 عندما L= بيريدين (py)، γ-بيكولين (γ-pic)، كوينولين (Qui)، أيزوكوينولين (iso Qui)

n=1 عندما L = 1، 10 فينانثرولين (Phen) وأثيلين ثنائي أمين (en).

1.2 تحضير الليكاندات

1.1.2 تحضير ليكاند أنيسيل زانثيت البوتاسيوم [146]

Potassium Anisyl Xanthate Ligand

يحضر هذا الليكاند باضافة (11.2 غم ، 0.2 مول) من هيدروكسيد البوتاسيوم إلى (27.62 سم^3، 0.2 مول) من كحول الأنيسيل (Anisyl alcohol) في دورق زجاجي سعته (250 سم^3) وتم تصعيد المزيج بعد وضع حجر الغليان لمدة ساعة واحدة، بعد ذلك يبرد المزيج إلى 15° درجة مئوية ويتم التخلص من هيدروكسيد البوتاسيوم غير المتفاعل ثم يضاف (12.03سم^3، 0.2 مول) ثنائي كبريتيد الكاربون إلى هذا المزيج تدريجيا ومع الرج المستمر والتبريد في حمام ثلجي فتتكون عجينة بنية اللون مائلة إلى الاصفرار تغسل العجينة عدة مرات بالايثر فيتكون راسب بني مصفر ويرشح الراسب المتكون بواسطة قمع بخنر ويجفف تحت التفريغ لساعات عدة. الشكل (a).

2.1.2 تحضير ليكاند 2- بروبين زانثيت البوتاسيوم

Potassium 2-Propen Xanthate Ligand

يحضر هذا الليكاند باضافة (11.2غم ، 0.2 مول) من هيدروكسيد البوتاسيوم إلى (11.26 سم^3، 0.2 مول) من 2-بروبين-1-اول (2-Propen-1-ol) في دورق زجاجي سعته (250 سم^3)، يصعد المزيج بعد وضع حجر الغليان ولمدة ساعة واحدة، بعد ذلك يبرد إلى 15˚ درجة مئوية ، يفصل هيدروكسيد البوتاسيوم غير المتفاعل ثم يضاف (12.03 سم^3 ، 0.2 مول) ثنائي كبريتيد الكاربون إلى هذا المزيج تدريجيا ومع الرج المستمر والتبريد في حمام ثلجي فتتكون عجينة بنية اللون مائلة إلى الاصفرار تغسل العجينة عدة مرات بالايثر لتكوين الراسب ويرشح الراسب المتكون بواسطة قمع بخنر ويجفف تحت التفريغ لساعات عدة. الشكل (b).

3.1.2 تحضير ليكاند 4- بايروليدينو 2- بيوتاين زانثيت البوتاسيوم

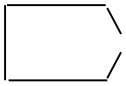
Potassium 4- (Pyrrolidino)-2-butyn Xanthate Ligand

يحضر هذا الليكاند باضافة (11.2غم ، 0.2 مول) من هيدروكسيد البوتاسيوم إلى (27.83 سم3 ، 0.2 مول) من 4- (بايروليدينو)-2 بيوتاين-1-اول 4-(Pyrorolidino) -2 – butyn -1-ol في دورق زجاجي سعته (250 سم^3) وتم تصعيد المزيج بعد وضع حجر الغليان مدة ساعة واحدة، بعد ذلك يبرد المزيج إلى درجة 15˚م ويتم التخلص من هيدروكسيد البوتاسيوم غير المتفاعل ثم يضاف (12.03 سم^3، 0.2 مول) ثنائي كبريتيد الكاربون إلى هذا المزيج تدريجيا ومع الرج المستمر والتبريد في حمام ثلجي فتتكون عجينة بنية اللون، تغسل العجينة عدة مرات بالاثير فيتكون راسب بني اسود ويرشح الراسب المتكون بواسطة قمع بخنر ويجفف تحت التفريغ لساعات عدة الشكل (c). وتم تحضير الكحول المستخدم من تفاعل مانخ Mannich reaction [8، 147] وذلك باستخدام مزيج من (مركب استيليني (0.03 مول) من كحول البروبارجيل Propargyl alcohol وما يكافئه من أمين ثانوي (0.036 مول) من بايرولدين Pyrrolidine و (0.036 مول) من بارافورمالديهايد Paraformaldehyde و (3.5 مول) حامض الخليك الثلجي glacial acetic acid و (0.06 غم) كلوريد النحاسوز CuCl Cuperous chloride في(10 مل) مذيب دايوكسان Dioxan خالي من البيروكسيد Peroxide، يحرك المزيج عند درجة حرارة الغرفة لمدة خمس دقائق، بعد ذلك ترفع درجة الحرارة إلى 90˚م ويستمر التفاعل عند هذه الدرجة لمدة ساعتين مع التحريك المستمر. وبعد تبريد المزيج يضاف اليه (100 مل) من الماء البارد ويحمض إلى درجة الحموضة (pH=1) باضافة قطرة – قطرة من محلول حامض الهيدروكلوريك HCl (5M) مع التحريك، بعد ذلك يستخلص المزيج بوساطة (2×50 مل) من الايثر (تهمل طبقة الايثر العليا) وتعادل الطبقة المائية باستخدام محلول مركز من بيكاربونات الصوديوم إلى ان يصبح المحلول قاعدياً، بعد ذلك يستخلص المزيج بواسطة (6×50 مل) من الكلوروفورم ثم يجفف مع Potassium carbonate (K_2CO_3) ثم يزال المذيب باستخدام ضغط مخلخل وكما مبين في المعادلات ادناه :

$$N - H + (HCHO)M + HC \equiv C\text{-}\ CH_2OH$$

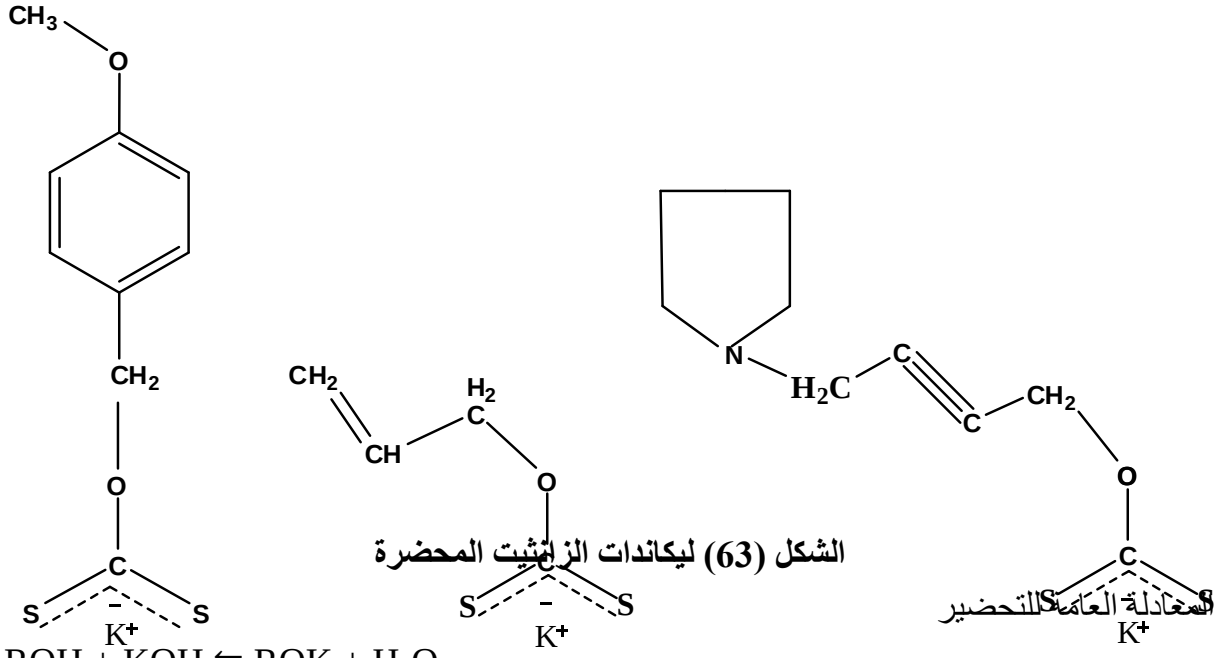
Pyrrolidine Paraformaldehyde Propargyl alcohol

↓



$$N\text{-}\ CH_2C \equiv C\text{-}\ CH_2OH$$

4- (Pyrrolidino)-2- butyn -1- ol



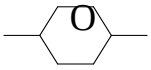
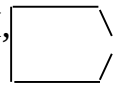
الشكل (63) ليكاندات الزانثيت المحضرة

$$ROH + KOH \leftrightarrows ROK + H_2O$$

$$ROK + CS_2 \rightarrow ROCS_2K$$

ROH = (أنيسيل، 2- بروبين ، 4- (بايروليدينو)-2-بيوتاين) الكحول

(Anisyl, 2-Propen, 4-(Pyrrolidino)-2-butyn)Alcohol

CH_3O  CH_2-OH, CH_2= CH-CH_2-OH,  N-CH_2-C≡C-CH_2OH

1.2.2 تحضير المعقدات

I.A .1.2.2 تحضير معقدات من النوع $[M(Anisyl\ Xant)_2]$

حيث أن [Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) = M]

إذ يتفاعل الفلز مع الليكاند بنسبة مولية 1 : 2 وباستخدام الاملاح

$FeCl_2.4H_2O$ ، $CoCL_2.6H_2O$ ، $NiCl_2.6H_2O$ ، $CuCl_2.2H_2O$ ، $ZnCl_2$ يذاب (5.05 غم، 0.02 مول) من أنيسيل زانثيت البوتاسيوم في (100سم^3)80% ايثانول ومع التحريك المستمر يضاف (0.01 مول) من ملح الفلز ($MCl_2.H_2O$) المذاب في مزيج من الماء المقطر والايثانول بنسبة (20 : 80%) كما هو مبين في الجدول (4) فيبدأ الراسب بالتكوين، يستمر رج المحلول مدة نصف ساعة لاكمال عملية الترسيب ثم يرشح الراسب الاخضر الداكن المتكون بواسطة قمع بخنر ويغسل عدة مرات بالايثر ويجفف تحت التفريغ لعدة ساعات.

الجدول (4): يوضح كميات ملح الفلز المضافة

$MCl_2.XH_2O$	وزن الملح المضاف
$FeCl_2.4H_2O$	1.989 غم

$COCl_2.6H_2O$	2.379 غم
$NiCl_2.6H_2O$	2.377 غم
$CuCl_2.2H_2O$	1.705 غم
$ZnCl_2$	1.364 غم

II.A. 1.2.2 تحضير معقدات من النوع [M(Anisyl Xant)$_2$ 2L]

إذ [M=(Zn(II), Cu(II), Ni(II), CO(II), Fe(II)]

L = بيردين (Py) وكاما-بيكولين (γ-pic) وايزوكوينولين (isoQui) وكوينولين (Qui).

يذاب (5.05 غم، 0.02 مول) من أنيسيل زانثيت البوتاسيوم في (100سم^3) ايثانول ومع التحريك المستمر، يضاف (0.01 مول) من ملح الفلز ($MCl_2.XH_2O$) المذاب في مزيج من الماء المقطر والايثانول بنسبة (20-80%) ، الجدول (4) ثم يضاف (0.02 مول) من قواعد لويس (بيريدين، γ-بيكولين، أيزوكوينولين، كوينولين) تدريجياً مع التحريك المستمر إلى هذا المزيج فتتكون عجينة خضراء مسودة تعاد بلورة هذه العجينة باستخدام الايثر ثم تغسل بالايثر عدة مرات ويجفف الراسب تحت التفريغ لعدة ساعات.

III.A. 1.2.2 تحضير معقدات من النوع [M(Anisyl Xant)$_2$L]

إذ [M=(Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II)]

حيث أن L = 1، 10 فينانثرولين phenanthroline (phen) 10 و 1

= أثيلين ثنائي أمين (en) ethylenediamine، يذاب (0.01 مول) من (1، 10-فينانثرولين، أثيلين ثنائي أمين) في (80 سم^3) ، (70%) ايثانول وباضافة تدريجية إلى كل من المعقدات المحضرة في (I.A) ومع التحريك المستمر لمدة ساعة، يترك المزيج لمدة ساعتين لاكمال الترسيب، يرشح الراسب ويغسل بالايثانول عدة مرات ثم يجفف تحت التفريغ لعدة ساعات.

I.B. 1.2.2 تحضير معقدات من النوع [M(2-Propen Xant)$_2$]

إذ أن [M=(Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II)]

إذ يتفاعل الفلز مع الليكاند بنسبة مولية 1: 2 وباستخدام الاملاح $FeCl_2.4H_2O$، $CoCl_2.6H_2O$، $NiCl_2.6H_2O$، $CuCl_2.2H_2O$، $ZnCl_2$.

يذاب(3.45 غم، 0.02 مول) من 2- بروبين زانثيت البوتاسيوم في (100 سم^3) 80% ايثانول ومع التحريك المستمر يضاف (0.01 مول) من ملح الفلز ($MCl_2.XH_2O$) المذاب في مزيج من الماء المقطر والإيثانول بنسبة (20: 80%)،

الجدول(4) فيبدأ الراسب بالتكوين، يستمر رج المحلول مدة نصف ساعة لاكمال عملية الترسيب ثم يرشح الراسب البني المتكون بواسطة قمع بخنر ويغسل عدة مرات بالايثر ويجفف تحت التفريغ لعدة ساعات.

II.B. 1.2.2 تحضير معقدات من النوع [M(2-Propen Xant)$_2$ 2L]

إذ [M=(Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II)]

L= ببريدين (Py) وكاما-بيكولين (γ-Pic) وأيزوكوينولين (isoQui) وكوينولين (Qui).

يذاب (3.45 غم، 0.02 مول) من 2-بروبين زانثيت البوتاسيوم في (100 سم^3) ايثانول ومع التحريك المستمر يضاف (0.01 مول) من ملح الفلز ($MCl_2.XH_2O$) المذاب في مزيج من الماء المقطر

والايثانول بنسبة (20: 80%) ثم يضاف (0.02 مول) من قواعد لويس (بيريدين، γ- بيكولين، أيزوكوينولين، كوينولين) تدريجيا مع التحريك المستمر إلى هذا المزيج فتتكون عجينة بنية غامقة تعاد بلورة هذه العجينة باستخدام الايثر لتكوين الراسب ويغسل الراسب بالايثر عدة مرات ويجفف تحت التفريغ.

الجدول (7): قيم التوصيلية المولارية (10^{-3}M) الملاحظة لأنواع متعددة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة

المذيب	غير الكتروليت	أنواع الالكتروليتات			
		1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1
الماء	0	120	240	360	480
ناثيروميثان	0-20	75-95	150-180	220-260	290-330
ثنائي مثيل فورماميد	0-30	65-90	130-170	200-240	-300
سيانيد المثيل	0-30	120-160	220-300	340-420	-500
إيثانول	0-20	35-45	70-90	-120	-160
ثنائي مثيل سلفوكسيد	0-20	30-40	70-80	-	-

في بحثنا هذا قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات عند تركيز (10^{-3}M) وذلك باستخدام المذيب ثنائي مثيل فورماميد (DMF) بعد السماح للمحلول ان يكون في حالة توازن حراري عند (25°م).

وقد تبين من خلال قياس التوصيلية الكهربائية ان معقدات الزانثيت احادية الفلز المحضرة رباعية التناسق ذوات الصيغة $[M(AnisylXant)_2]$، $[M(2\text{-}PropenXant)_2]$، $[M(4\text{-}(Pyrr)2\text{-}butyn\ Xant)_2]$ تتفق مع الصيغة التركيبية المقترحة لها ويلاحظ في الجدول (8) ان قيم التوصيلية الكهربائية لهذه المعقدات في مذيب ثنائي مثيل فورماميد تراوحت ما بين (31.12-7.57) سم^2 أو م$^{-1}$ مول$^{-1}$ وهذا المدى لقيم التوصيلية الكهربائية يقع ضمن تصنيف المعقدات ذوات السلوك المتعادل وبذلك فهي معقدات غير الكتروليتية (أي ذوات توصيلية كهربائية ضعيفة جداً). والنتائج متفقة مع ما نشر من بحوث سابقة[51، 160].

اما فيما يخص المعقدات سداسية التناسق ذوات الصيغة $[M(AnisylXant)_2nL]$، $[M(2\text{-}PropenXant)_2nL]$، $[M(4\text{-}(Pyrr)2\text{-}butyXant)_2nL]$.

إذ ان n=2 عندما [L= بيريدين (Pyridine)، كوينولين (Quinoline)، أيزوكوينولين (IsoQuinoline) γ- بيكولين (γ-Picoline)].

n=1 عندما [L= 1، 10- فينانثرولين (1,10—phena nthroline) أثيلين ثنائي أمين (ethylenediamine)] فقد تراوحت قيم التوصيلية المولارية لها في مذيب ثنائي مثيل فورماميد ما بين (31.77-5.63) سم^2. أوم$^{-1}$. مول$^{-1}$ (الجدول 9)، وهذه القيم تدل على ان هذه المعقدات تسلك سلوك المركبات المتعادلة فهي غير إلكتروليتية ايضاً.

الجدول (8): **قيم التوصيلية الكهربائية المولارية (سم^2.اوم$^{-1}$.مول$^{-1}$) عند تركيز (10^{-3}M) للمعقدات رباعية التناسق المحضرة في مذيب ثنائي مثيل فورماميد (DMF)**

رقم المعقد	□M (DMF)	رقم المعقد	□M (DMF)	رقم المعقد	□M (DMF)
1	16.23	36	23.00	71	31.12
8	27.81	43	16.41	78	14.18
15	24.22	50	29.10	85	25.42
22	2.57	57	11.30	92	12.27
29	12.19	64	27.10	99	26.77

الجدول (9): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية (سم^2.اوم$^{-1}$.مول$^{-1}$) عند تركيز (10^{-3}M) للمعقدات سداسية التناسق المحضرة في مذيب ثنائي مثيل فورماميد (DMF)

رقم المعقد	□M (DMF)	رقم المعقد	□M (DMF)	رقم المعقد	□M (DMF)
2	12.25	40	22.62	79	30.35
3	9.26	41	29.91	80	16.18
4	15.13	42	28.40	81	29.59
5	14.27	44	16.82	82	28.30
6	15.70	45	28.91	84	13.44
7	30.52	46	30.19	86	29.56
9	10.55	47	29.13	87	17.70
10	7.14	48	31.54	88	11.26
11	9.17	49	9.33	89	24.45
12	8.42	51	15.12	90	31.77
13	30.62	52	23.30	91	7.54
14	10.60	53	19.81	93	24.58
16	8.48	54	28.77	94	19.33
17	28.89	55	27.31	95	20.60
18	14.49	56	12.87	96	17.23
19	17.15	58	17.50	97	12.60
20	11.66	59	12.64	98	18.42
21	12.63	60	23.87	100	15.81
23	10.40	61	11.90	101	21.65
24	12.69	62	15.72	102	9.90
25	15.70	63	16.29	103	7.39
26	11.31	65	20.33	104	5.63

27	27.90	66	20.77	105	22.19
28	13.56	67	25.32		
30	18.54	68	14.39		
31	28.82	69	23.90		
32	28.31	70	21.63		
33	19.53	72	30.10		
34	25.00	73	9.88		
35	30.33	74	8.78		
37	24.11	75	10.15		
38	11.72	76	8.23		
39	26.41	77	28.82		

3.3 القياسات المغناطيسية Magnetic Measurements

ان القياسات المغناطيسية تعطي معلومات عن المركب من ناحية التركيب الالكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلز الانتقالية فتعيين عدد الإلكترونات المنفردة لايون الفلز يدل على ان المعقد المدروس ذا برم عال أو واطيء وقد استعملت بكثرة في تشخيص معقدات الفلزات الانتقالية ودراستها[161، 162] وقد تبين بأن الجانب الاكثر أهمية هو الذي يتعلق بالتأثيرات الناتجة عن استعمال الاغلفة الخارجية المملوءة أو شبه المملوئة بالإلكترونات.

إن العزوم المغناطيسية التي تكون فيها المراكز البارامغناطيسية غير متداخلة يقال عنها انها مخففة مغناطيسيا (Magnetically diluted) وفي حالة حدوث تداخل لعزوم الذرات المتجاورة بعضها مع البعض الآخر فإنها تؤدي إلى ما يعرف بالفيرومغناطيسية (Ferromagnetism) (تنتظم الاقطاب المغناطيسية المتجاورة باتجاه واحد) والمضادة للفيرو مغناطيسية (Anti ferromagnetism) (تتجه الاقطاب المغناطيسية باتجاهات متعاكسة).

تحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة للحركة الأوربيتالية والحركة البرمية ويعرف العزم المغناطيسي النظري لأيونات فلزات السلسلة الانتقالية الاولى بالعلاقة :

$$\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}\ \text{B.M}$$

إذ ان :

S = عدد كم البرم الكلي.

L = عدد كم الزخم الزاوي الاوربيتالي الكلي.

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية فقط عندما لا تكون هنالك مساهمة اوبيتالية (L = 0).

لذلك فان العلاقة السابقة تختصر إلى صيغة برم فقط (Spin-only formula)

$$\mu_{s.o} = \sqrt{4S(S+1)}B.M.$$

$$S = \frac{n}{2}$$

$$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)}B.M.$$

اذ ان n = عدد الإلكترونات المنفردة للذرة المركزية

ان قيمة الحساسية المغناطيسية (Magnetic susceptibility) للمعقدات المحضرة حسبت عند درجة حرارة 25° م وقد حسب العزم المغناطيسي الفعال (Effective magnetic moment) من العلاقة:

References

1. D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem., 26, 302, (1978).
2. W.V. Malik, R. Bembi and V.K. Bhardwaj, J. Indian Chem. Soc., 57, 35, (1980).
3. M.R. Chaurasia, A.K. Sharma and S.K. Sharma, J. Indian Chem. Soc., 58, 687, (1981).
4. M. Sarmini, M.Sc. Thesis, University of Aleppo, (1999).
5. G. Winter, Rev. Inorg. Chem., "Inorganic Xanthates", 2, 263, 267, (1980).
6. A. Nieuwpoort, Ph.D. Thesis, University of Nijmegen, (1975).
7. G. Winter, and E.R.T. Tiekink, Rev. Inorg. Chem., "Inorganic Xanthates", 12, 183, 187, 188, 211, 193, (1992).
8. A.I. Vogel, "A Text Book of Practical Organic Chemistry", Third Ed., 499, (1956).
9. E.R.T. Tiekink and G. Winter, Reviews in Inorganic Chemistry, Inorganic Xanthates: A Structural Perspective, Vol. 12, No. 3-4, (1992).
10. L. Pauling "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., Conell University Press, N.Y., (1960).
11. D.J. Chatt, L.A. Duncanson and L.M. Venzani, S.Khemistilehti, 29B, 75, (1956), Nature, 177, 1042, (1956).
12. D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem., 11, 233, (1970).
13. N.T. Davy and N.M. Dunwell, J. Chem., 173, (2004), (Internet).
14. F.A. Cotton, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed., Wiley Inc., New York, Vol. 24, p.658, (1981).
15. D. Sellmann, W. Soglowek, F. Konch, G. Ritters and J. Dengler, Inorg. Chem., 31, 3711, (1993).
16. D. Sellmann, G. Maher, F. Konck and M. Moll, Inrog. Chem. Acta, 22A, 45, (1994).
17. D. Sellmann, P. Ball, F. Knock and M. Moll, Chem. Ber., 128, 653, (1995).
18. D. Sellmann, R. Rufe, F. Knock and M. Moll, Z. Nature Forsch., 50b, 791, (1995).
19. S.G. Yanev, U.M. Kent, E.S. Roberts, D.P. Bollou, P.F. Hollenberg, J. Arch. Biochem. Biophys. 1, 387(1), 157-166, (2000).
20. S.G. Yanev, U.M. Kent, B. Pandova, P.F. Hollenberg, J. Drug. Metab. Dispos., 27(5), 600-604, (1999).
21. B. Polaiah, K.V. Muralikrishna and B. Rangamannar, J. of Radio-analytical, Abs., 175(5): 351-357, (1993).
22. M.J.Danzing and A.M. Kinnereley. U.S. 806, 149(1989), Chem. Abs., 11, 2683j, (1989).

23. J. Bulandr, M. Dolezil and J. Petrovicky, Chem. Listry, 57, 803, (1963).
24. C. Berti, E. Marianucci, and F. Pilati, Makromol. Chem., 189, 132, (1988).
25. A.M. Kuliev. Ch. A. Yusifov, M. Kulieva, F. Yu. Alive and A.A. Amirova Khim. Tekhnol. Topl. Masel., 2, 15, (1989) Chem. Abs., 110, 176324n, (1989).
26. M.G.B. Drew, W.A. Hopkins and P.C.H. Mitohell, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 351, (1962).
27. E.E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Vol. IV, Chemical Publishing Co., New York, 4, 153, (1962).
28. T. Manabu, T. Kenji and S. Argoshi, Jon Kokai Tokkyo, 9, 7, (1996).
29. Y.K. Chang, J.E. Chng and T.T. Lin, J. Hazaydmater, Sep2, 94, 1, 89, (2002), (Internet).
30. M.N. Ansari, M.C. Jain and W.U. Malik, Proc. Nature Forsch., Acad. Sci. India. 50A, 111, 131, (1980). R.J. Magee, Rev. Anal. Chem., 1, 335, (1973).
31. P.K. Paria and S.K. Majumdar, Indian J. Chem., 24A, 629, (1985).
32. Wolf, N.; Roundhill, D.M. Polyhedron, 13, 2801-2808, (1994).
33. Victoriano, L.I.; Cortes, H.B.J. Coord, Chem., 39, 231-239, (1996).
34. S.E. Livingstone, Quart, Rev., 19, 386, (1965).
35. J. Drake and J. Yang, Can. J. Chem., 78, 1214-1221, (2000).
36. E. Caramona, A. Galindo, G.G. Photin, I. Richard, A. Monge, C. Ruiz and L. Sanches, J. Inorg. Chem., 27(3), 488-492, (1988).
37. L.E. Orgel, "An Introduction to Transition Metal Chemistry", 4th Ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 11, (1970).
38. F.A. Cotton and G. Wilkison, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th Ed., Interscience, New York, 598, 599, 427, 733, (1988).
39. D. Nicholls, "Complexes and First-Row Transition Elements", Translated by Wissam Ibrahim, University of Mosul, (1984).
40. ar.Wikipedia.org/wiki/ (Internet).
41. D. Nicholls, "The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel", Pergamon Press Oxford, 1087, 1088, 1090, 1091, 1151, (1975).
42. F.A. Cotton and M.D. Meyers, J. Am. Chem. Soc., 82, 5023, (1960).
43. E. koning and K. Madeja, Inorg. Chem., 6, 48, (1967).
44. R.L. Martin and A.H. White, Inorg. Chem., 6(4), 712, (1967).