

Synthesis , characterization new ligand from secondary ammines type N_2O_2 and this complexes with some transitions ions

تحضير وتشخيص ليكاند جديد من الامينات الثانوية نوع N_2O_2 مع معقداته لبعض الايونات الانتقالية

م.م.سهاد كريم عباس

كلية العلوم / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء

الخلاصة:

تضمن هذا البحث تحضير وتشخيص ليكاند جديد من الامينات الثانوية نوع (N_2O_2) ذات الصيغة ($C_{19}H_{24}N_2O_2$) . كما تضمن هذا البحث تحضير وتشخيص معقدات الليكاند مع مجموعة من ايونات العناصر الانتقالية ذوات الصيغ العامة : $[M(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$, $[M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} \text{ and } Cu^{+2}]$, شُخص الليكاند والمعادن المحضرة بواسطة اطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible) والتحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N)، وتم قياس درجات الانصهار، والتوصيلية المولارية (Molar Conductivity) للمعادن المحضرة. أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعادن الصلبة إختلافاً في الموقع والشكل والشدة لبعض الحزم مقارنة بحزم الليكاند الحرة وظهرت حزم جديدة في أطياف المعقدات يخلو منها طيف الليكاند مما يدل على حصول تناسق بين الليكاند والفلزات المدروسة. كذلك تم حساب نسب العناصر (C. H. N) لليكاندات وبعض المعقدات المحضرة وقد لوحظ التوافق الكبير بين النسب النظرية والعملية. بينت الدراسات اعلاه أن الشكل الفراغي المتوقع لمعقد النحاس (II) مع الليكاند المحضر هو مربع مستوي (Planar Square) ولمعادن [الحديد (II)، الكوبلت (II)، النيكل (II)] مع الليكاند المحضر شكل رباعي السطوح (Tetrahedral). كما بينت نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية إن معقد النحاس المحضر يمتلك صفة الدايا مغناطيسية والمعادن الأخرى تمتلك صفة البارامغناطيسية والذي بدوره يعزز الشكل المقترح. أما دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات فقد أثبتت أن جميع المعقدات المحضرة أيونية ونسبة (2:1).

مفاتيح الكلمات: قواعد شف، الامينات الثانوية، معقدات الفلزات، السالسالديهايد، اثيلين ثنائي أمين، 1,2 - ثنائي بروبان

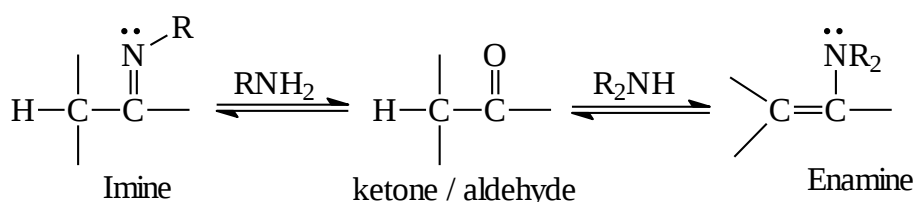
Abstract

The work included the synthesis and characterisation of the new Ligand from secondary ammines type (N_2O_2) with general formula $[(C_{19}H_{24}N_2O_2)]$. Also the work covers the reaction of some metal ions with ligands complexes have general formula: $[M(L)]Cl_2$, $M = [Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} \text{ and } Cu^{+2}]$. All compounds have been characterised as needed by spectroscopic methods [FTIR, UV-Vis.], elemental analysis (C.H.N), m.p and molar conductivity measurements. The IR spectra of prepared complexes showed some charges in the band shape and density compared with those of the free ligand, new bands have been also observed which may indicate that the coordination between the metal ions and ligand are exist. The C.H.N result shows the corresponding between the actual and calculated values. From the above data the proposed geometry around Cu^{+2} is square planner while ($Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$) ions with the ligand is tetrahedral. The supported studies by magnetic measurements the value of magnetic moments of Cu(II) complex shows diamagnetic properties, other complexes Fe(II), Co(II), Ni(II), show paramagnetic properties. The conductivity measurements showed that, All complexes are electrolyte with (1:2).

Keywords: Schiff base; secondary ammines; metal complexes; Salicyldehyde; Ethylene diamine; 1,2-Dibromo propane .

المقدمة:

تتناول الكيمياء التناسقية كيمياء المركبات المعقدة. لذلك يعرف هذا النوع باسم المركبات التناسقية (Coordination Compounds) أو المركبات المعقدة (Complex Compounds) أو المعقدات (Complexes) التي تتكون من ذرة أو أيون فلزي مركزي محاط بعدد من الايونات أو الجزيئات التي تسمى بالليكاندات المرتبطة بأواصر تناسقية⁽¹⁾. وقد أدت هذه المركبات دوراً مهماً ومنتامياً في مجالات مختلفة كالصناعة والزراعة والطب⁽²⁻⁴⁾ إذ أثبت جدواها في مثل هذه المجالات. ومن بين هذا العدد الكبير من المركبات العضوية، احتلت قواعد شف أهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية إذ تستخدم في تحضير عدد كبير من المعقدات باتحادها مع العناصر أو الايونات الفلزية وذلك بسبب قدرتها على التناسق⁽⁷⁾، أطلق مصطلح قواعد شف على المركبات التي تحتوي على المجموعة الفعالة $C = N$ ⁽⁵⁾. بشكل عام تيم الحصول على قواعد شف من تفاعل اللديهايدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية على وفق المعادلات الآتية^(6,7). عموماً تضاف الأمينات الأولية ($R-NH_2$) إلى اللديهايدات أو الكيتونات لإعطاء اليمين (Imine). وفي حين الأمينات الثانوية (R_2-NH) تعطي الينامين (Enamine).



يمكن أختزال قواعد شف لتحويلها الى الامينات باستخدام عوامل مختزلة عديدة ومن الامثلة على هذه العوامل هي $(NaBH_4)$ ⁽⁸⁾، وفي عام (2004) حضر (Plieger) وجماعته⁽⁹⁾ معقد للنحاس (II) ثنائي النواة والحاوي على ليكاند نوع امين ذو الصيغة العامة



إذ أن :-

$L = 3,6 - \text{diaminomethylenepyridazine bis-}N,N'-(2\text{-ethylenepyridine})$

حضر اليكاند (L) باختزال الليكاند $(3,6\text{-diazomethinepyridazine bis-}N,N'-(2\text{-ethylpyridine})$

بوساطة $(NaBH_4)$.

حُضِرَ معقد النحاس (II) بتفاعل الليكاند (L) مع ملح النحاس (II) في وسط الميثانول. شُخِصَ المعقد طيفياً باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R.)، طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR)، طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (U.V-Vis.) [ودراسة أنكسارات حيود الأشعة السينية (X-ray) والتي أثبتت ان الشكل الفراغي للمعقد هو ثماني السطوح، وتعرف الامينات على انها مركبات عضوية مشتقة من الامونيا، وقد تكون ألفاتية أو أروماتية وتُصنّف الى أمينات أولية وثانوية وثالثية⁽¹⁰⁾. وتعد الامينات من المركبات الشائعة التي تنتشر بصورة كبيرة في النباتات والحيوانات وللعديد منها فعالية ضد البكتريا⁽¹¹⁾

الجزء العملي: Experimental Part

Chemicals

(1) المواد

جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت مجهزة من شركات Aldric, Fulka, و B.D.H وكانت على درجة عالية من الجودة والنقاوة ولا تحتاج الى تنقية

Apparatus used

(2) الأجهزة المستعملة

تم ضبط الأوزان المطلوبة من المواد المستعملة في تحضير المركبات بواسطة الميزان الكهربائي [BL 2105 Sartorius (korea)] وقيست درجات الانصهار للمركبات المحضرة باستعمال جهاز قياس درجه الانصهار الكهرو حراري من نوع [Stuart Melting points apparatus(korea)] و استخدم في اجراء التفاعلات جهاز مسخن كهربائي من نوع [IKA RH Basic2 (Korea)] كما سجلت أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمحاليل المركبات قيد الدراسة (الليكاندات ومعقداتها الفلزية) في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد باستخدام [Shimadzu, (Japan)] اما أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها الفلزية فلقد سجلت باستعمال الجهاز [Shimadzu(Japan)] قيسست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكليتيّة المحضرة في مذيب داي مثيل فورم أميد (DMF) باستعمال الجهاز [Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab (Germany)] تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكليتيّة الصلبة باستعمال الجهاز [Johnson Matthey(England)] وتم تعيين نسب العناصر الكربون، الهيدروجين والنيتروجين (C.H.N) لليكاندات وبعض من معقداتها الفلزية باستعمال الجهاز [Costech ECS 4010, (Italia)]

(3) تحضير الليكاند

Synthesis of Ligand

*تم تحضير الليكاند بثلاث خطوات رئيسية:
الخطوة الاولى/تحضير السالين⁽¹²⁾

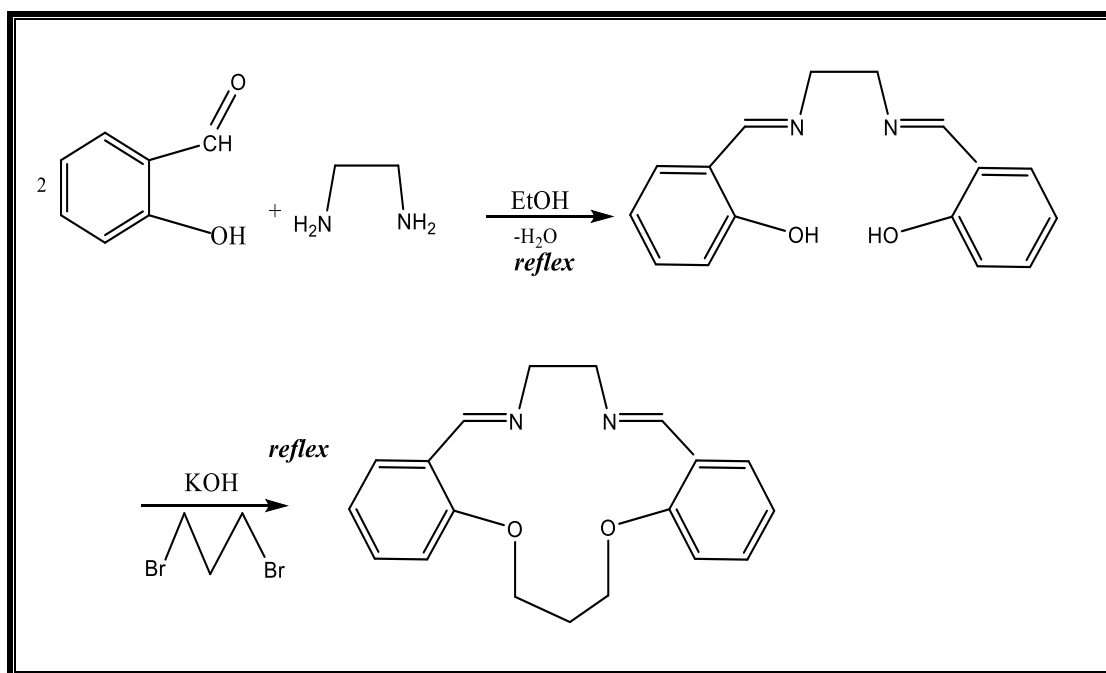
ethylene bis(o-hydroxybenzylideneimine)

أذيب (2g,33.333 mmol) (Ethylenediamine) في (20ml) من الايثانول. أضيف إليه مع التحريك المستمر (6.8g,66.666 mmol) من (Salicylaldehyde) المذاب في (20ml) من الايثانول حرك مزيج التفاعل بالمحرك المغناطيسي مع التصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف إذ لوحظ تكون راسب، رشح غسل بالايثانول البارد والايثانول الساخن ، أعطى بعد التجفيف راسباً اصفر اللون بوزن (2g) وبنسبة(88.15%) ودرجة الانصهار (121°C).

الخطوة الثانية/ تحضير المشتق

(E)-N-(2-(((E)-2-(3-phenoxypropoxy)benzylidene)amino)ethyl)ethanimine compound with methane

أذيب (1g,3.7313 mmol) من السالين في (20ml) من الايثانول وأضيف إليه وبشكل بطيء مع التحريك المستمر (7.63g,3.731 mmol) من (1,2-Dibromopropane) ثم أضيف إلى المحلول KOH الكحولية لجعل المحلول قاعدي ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف ثم رشح المحلول وغسل الراسب بـ (5ml) من الايثانول البارد والايثانول الساخن وتم التأكد من نقاوته باستخدام كروماتوغرافيا الورقة الرقيقة واعطي بعد التجفيف راسب جوزي بوزن (1.839g) وبنسبة(80.52%) ودرجة الانصهار (115°C).

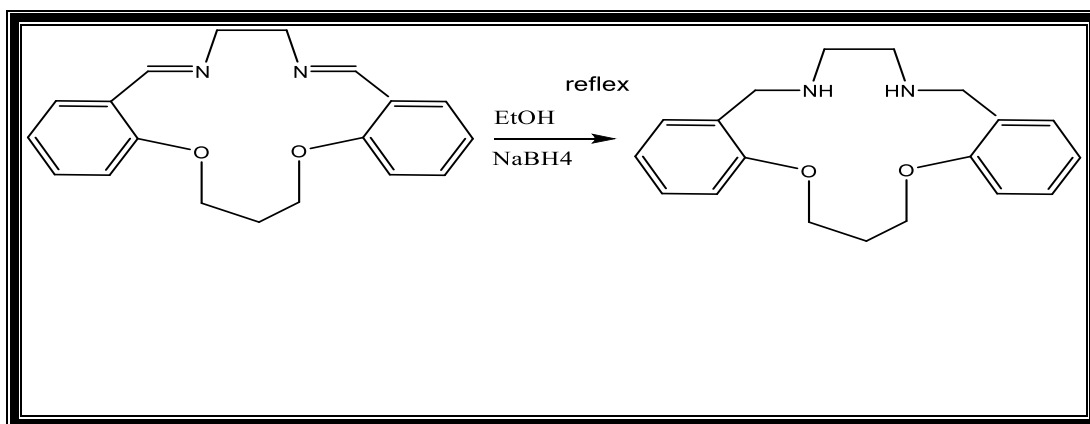


مخطط(1): يوضح سير التفاعل لتحضير المشتق

الخطوة الثالثة/ تحضير الليكاند(الامين الثانوي)

N¹-ethyl-N²-(2-(3-phenoxypropoxy)benzyl)ethane-1,2-diamine compound with methane

أذيب (1.5967g,5.184 mmol) من المشتق في (20ml) من الايثانول مع التحريك المستمر بعد ذلك أضيف إلى المزيج وبشكل بطيء زيادة من (NaBH₄) ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة 12 ساعة لوحظ تكون راسب كريمي اللون، رشح المحلول وغسل الراسب بـ (5ml) من الايثانول البارد ثم (5ml) ايثانول ساخن وترك ليالجف ليعطي راسب كريمي بوزن(0.980g) وبنسبة(55.01%) ودرجة الانصهار(235 C°).

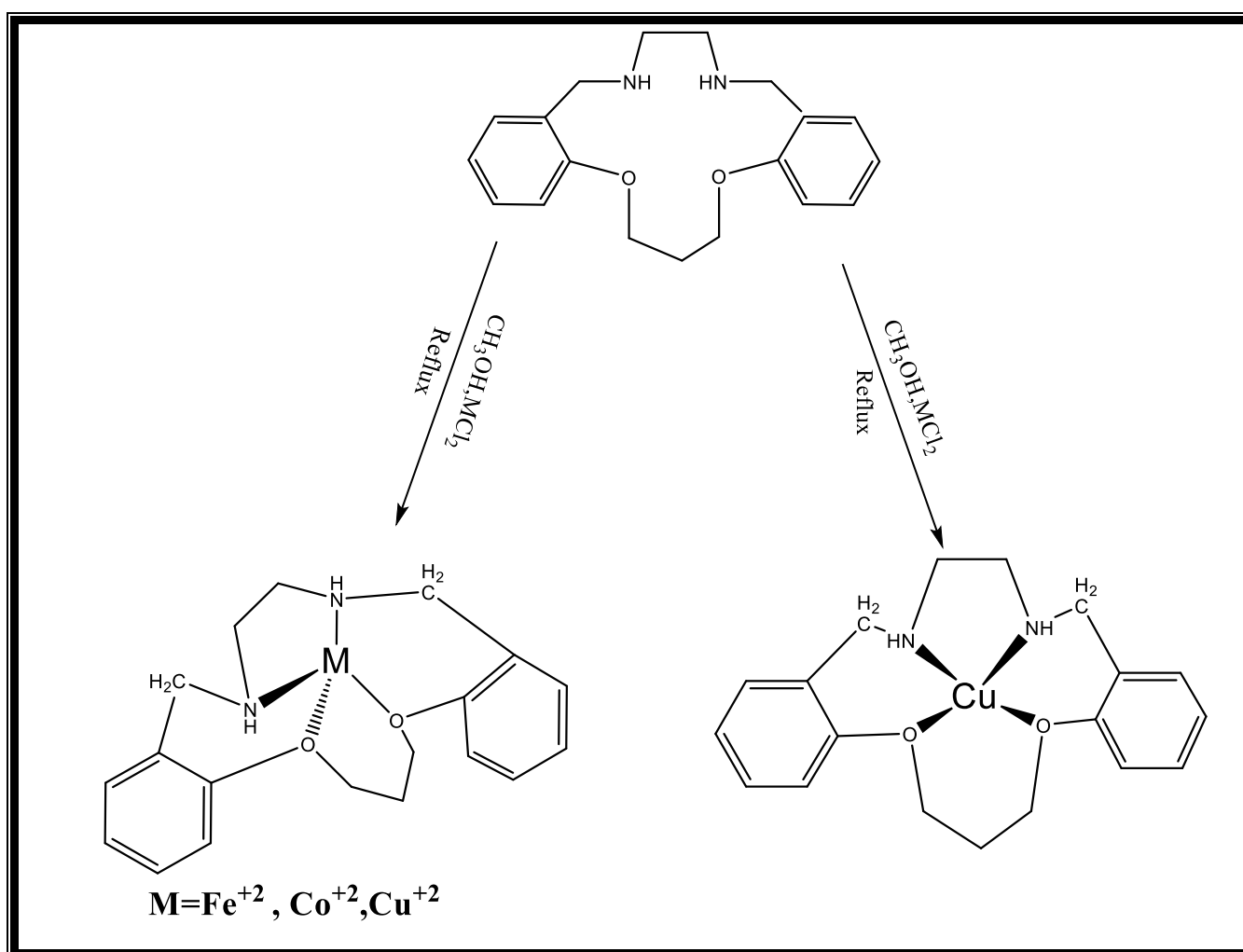


مخطط (2): يوضح سير التفاعل لتحضير الليكاند

(4) تحضير المعقدات مع الليكاند

Synthesis of the Complexes with Ligand

تم استخدام الطريقة الآتية في تحضير المعقدات مع الليكاند بنسبة (1:1) (فلز : ليكاند) وكما يلي:-
 أستخدم دورق دائري سعة (100ml) يحتوي على (0.32g, 1.0256mmol) من الليكاند المذاب في (10ml) من الميثانول، أضيف مع التحريك المستمر الأوزان (0.396, 0.402, 0.401, 0.288) من أملاح الفلزات المستخدمة ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) على التوالي، حرك مزيج التفاعل بالمحرك المغناطيسي مع التصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف إذ تكون راسباً بلون معين، رشح، غسل الراسب في (5ml) من الإيثانول البارد ثم (5ml) من الإيثانول الساخن ثم ترك الراسب ليُجف للحصول على المعقد المطلوب.



مخطط (3): يوضح سير التفاعل لتحضير المعقدات مع الليكاند

النتائج والمناقشة:

Results & Discussion

شخصت المركبات الناتجة بواسطة اطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية – المرئية والتوصيلية المولارية اضافة الى كشف نترات الفضة واختبار ذوبانية المركبات المحضرة بمذيبات مختلفة

1-الاستقرارية الحرارية

(Thermal Stability)

قيست درجات الانصهار للمعقدات قيد الدراسة اذ بينت النتائج في الجدول (1) ان جميع المعقدات المحضرة ذات درجات انصهار اعلى من (200 م) مما يدل على ان المعقدات المحضرة ذات استقرارية حرارية جيدة. كذلك يبين الجدول (1) ألوان المركبات المحضرة ونسب منتوجاتها .

جدول (1): يبين بعض الخصائص الفيزيائية للبيكاند والمعقدات المحضرة مع النسب المئوية

النسبة المئوية للنتائج (%) Yield)	درجة الانصهار M.P(C°)	اللون (Color)	المركب (Compound)
88.15	121	اصفر	(C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂)
80.52	115	جوزي	(C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂)
55.01	235	كريمي	(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂) البيكاند
65.31	354	اخضر فاتح	[Ni (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)Cl ₂
77.34	279	وردي فاتح	[Co(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂
78.98	248	اخضر غامق	[Cu(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂
60.25	285	احمر	[Fe(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)] Cl ₂

2-الذوبانية

(Solubility)

اختبرت قابلية ذوبان البيكاند و المعقدات المحضرة في مذيبات مختلفة اذ لوحظ بان البيكاند والمعقدات المحضرة ذات قابلية ذوبان جيدة في بعض المذيبات وشحيحة الذوبان او لا تذوب في مذيبات اخرى. نتائج هذه الدراسة مبينة في الجدول (2)

جدول (2): يبين ذوبانية البيكاند ومعقداته في مذيبات مختلفة

HCl	Aceton	CCl ₄	H ₂ O	EtOH	DMSO	DMF	CHCl ₃	Compound
+	-	÷	-	+	+	+	+	(C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂)
+	+	÷	-	+	+	+	+	(C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂)
+	-	+	÷	+	+	+	-	(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)
+	+	÷	-	÷	+	+	+	[Ni(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)] Cl ₂
+	+	+	÷	÷	+	+	+	[Co(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)] Cl ₂
-	-	+	-	-	+	+	+	[Cu(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)] Cl ₂
-	+	+	-	÷	+	+	÷	[Fe(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)] Cl ₂

ملاحظة: (-) غير ذائب، (+) ذائب، (÷) ذائب جزئياً

3- التوصيلية المولارية

(Molar Conductivity)

تبين النتائج الموضحة في الجدول (3) التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة المذابة في ثنائي مثيل فورم أميد وبدرجة حرارة المختبر وبتركيز (1×10^{-3}) ومن خلال هذه النتائج يتبين ان جميع المعقدات المحضرة هي معقدات كتروليتية وبنسبة (2:1).

جدول (3): قيم التوصيلية المولارية للكاند ومعقداته المحضرة في مذيب DMF بتركيز (10^{-3}) مولاري وبدرجة حرارة المختبر

المعقدات (Complexes)	التوصيلية المولارية (سم ² . اوم ⁻¹ . مول ⁻¹) Λ_M
(C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂)	7.8
(C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂)	10.3
الليكاند (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)	8.6
[Fe(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂	132.8
[Co(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂	148.1
[Ni (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂	136.9
[Cu(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂	163.2

4- الكشف عن ايونات الكلور في المعقدات المحضرة

لغرض التأكد من وجود ايونات الكلور خارج مجال التناسق للمعقدات المحضرة. تم اضافة محلول نترات الفضة الى محاليل المعقدات المحضرة كل على حده حيث لوحظ تعكر جميع محاليل المعقدات وظهور راسب دلالة على وجود ايونات الكلور خارج مجال التناسق.

5- الدراسات الطيفية

(Spectral Studies)

في دراستنا هذه قيست الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة باستخدام مذيب ثنائي مثيل فورم أميد (DMF) وقد اعطت المعقدات المحضرة اطياف (d-d) فضلاً عن اطياف انتقال الشحنة.

(A) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاند

اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للساليين , شكل(1) قمتين امتصاص الأولى عند الطول الموجي(249)نانوميتر (40160.6)سم⁻¹ ($\epsilon_{\max} = 3997$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) تعود إلى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$, اما القمة الثانية عند الطول الموجي (405)نانوميتر (24691.3)سم⁻¹ ($\epsilon_{\max} = 1019$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) تعود إلى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow n$.
بينما اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمشتق , شكل(2) قمة امتصاص واحدة عند الطول الموجي(302)نانوميتر (33112.6)سم⁻¹ ($\epsilon_{\max} = 3999$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) تعود إلى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow n$.
في حين اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاند , شكل(3) قمتين امتصاص الأولى عند الطول الموجي(200)نانوميتر (50000.0)سم⁻¹ ($\epsilon_{\max} = 1240$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) تعود إلى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$. لمجموعة الامين اما القمة الثانية عند الطول الموجي (281)نانوميتر (35587.1)سم⁻¹ ($\epsilon_{\max} = 4300$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) تعود إلى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow n$.

(B) أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات

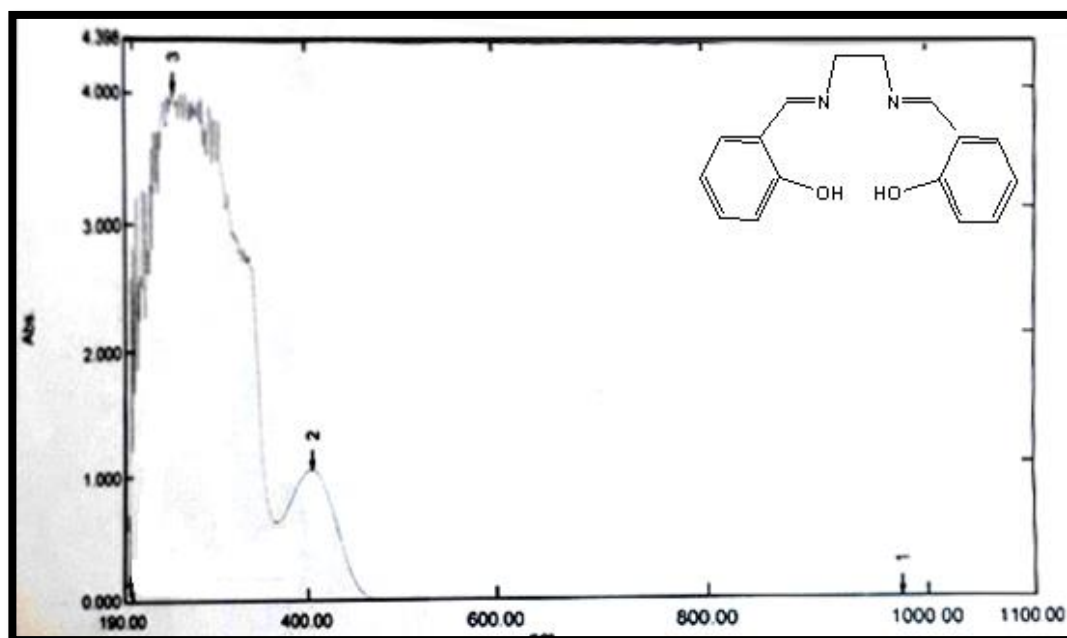
[Fe(L)]Cl₂, [Co(L)]Cl₂, [Ni(L)]Cl₂, [Cu(L)]Cl₂

اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد [Fe(L)]Cl₂ شكل (4) قمة امتصاص واحدة عند الطول الموجي (433)نانوميتر (23094.6)سم⁻¹ ($\epsilon_{\max} = 146$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) والتي تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^1E \rightarrow {}^1T_2$ (13).

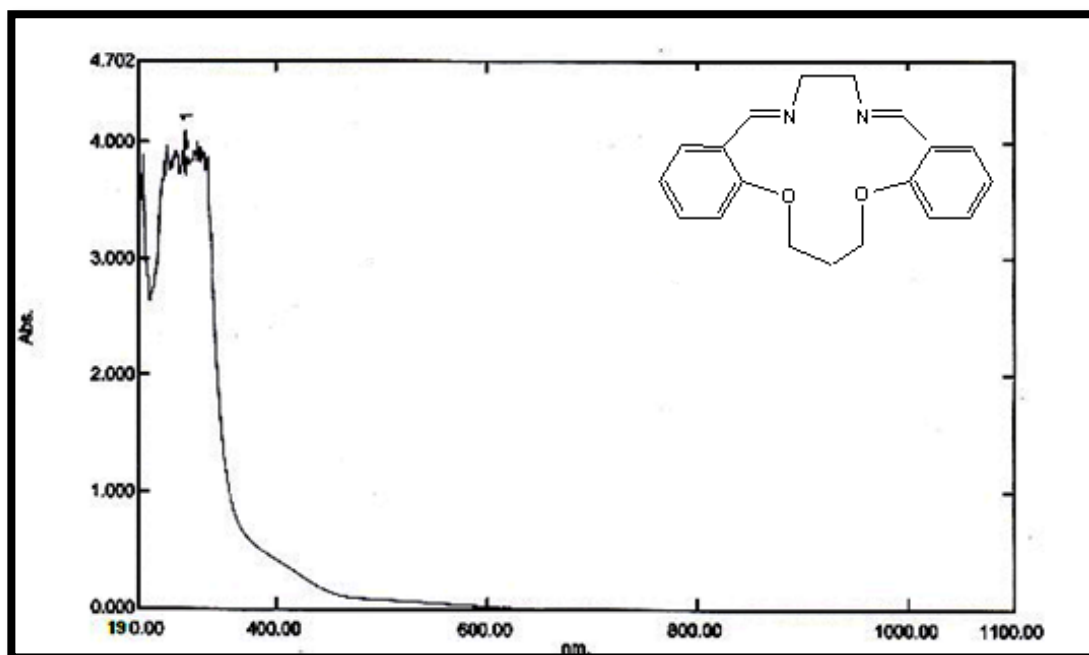
بينما اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد $[\text{Co}(\text{L})]\text{Cl}_2$ شكل (5) ثلاث قمم امتصاص امتصاص الاولى (280) نانوميتر (35714.2) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 580$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) والتي تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^2\text{A}_{2(\text{F})} \rightarrow {}^2\text{T}_{1(\text{P})}$. اما القمة الثانية عند الطول الموجي (440) نانوميتر (22727.2) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 189$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^2\text{A}_{2(\text{F})} \rightarrow {}^2\text{T}_{1(\text{F})}$. اما القمة الثالثة عند الطول الموجي (653) نانوميتر (15313.9) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 1200$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) والتي تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^2\text{A}_{2(\text{F})} \rightarrow {}^2\text{T}_{2(\text{F})}$ (13).

اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد $[\text{Ni}(\text{L})]\text{Cl}_2$ شكل (6) قمتي امتصاص الاولى عند الطول الموجي (330) نانوميتر (30303.0) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 19$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^3\text{T}_{1(\text{F})} \rightarrow {}^3\text{A}_{2(\text{F})}$. اما الثانية عند الطول الموجي (352) نانوميتر (28409.0) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 14$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^3\text{T}_{1(\text{F})} \rightarrow {}^3\text{T}_{1(\text{P})}$. اما الثالثة عند الطول الموجي (633) نانوميتر (15797.7) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 1540$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^3\text{T}_{1(\text{F})} \rightarrow {}^3\text{T}_{1(\text{P})}$ (13).

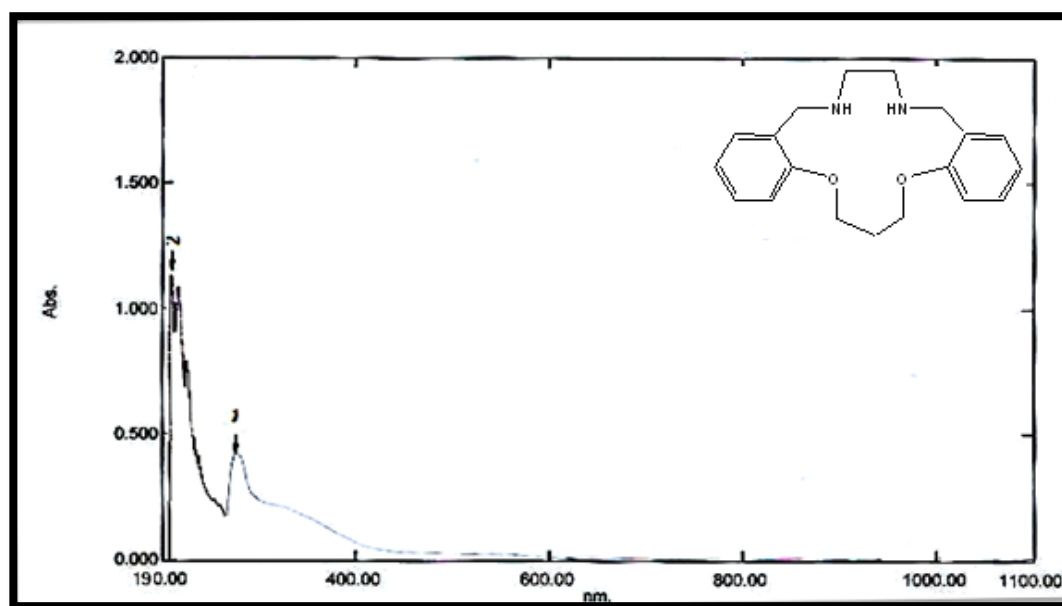
اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد $[\text{Cu}(\text{L})]\text{Cl}_2$ شكل (7) ثلاث قمم امتصاص الاولى عند الطول (266) نانوميتر (37593.9) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 423$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) والتي تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^2\text{B}_{1\text{g}} \rightarrow {}^2\text{E}_{\text{g}}$ أما الثانية عند الطول الموجي (360) نانوميتر (27777.7) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 210$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^2\text{B}_{1\text{g}} \rightarrow {}^2\text{B}_{2\text{g}}$ ، أما الثالثة عند الطول (466) نانوميتر (21459.2) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 213$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) والتي تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^2\text{B}_{1\text{g}} \rightarrow {}^2\text{A}_{1\text{g}}$ (13).



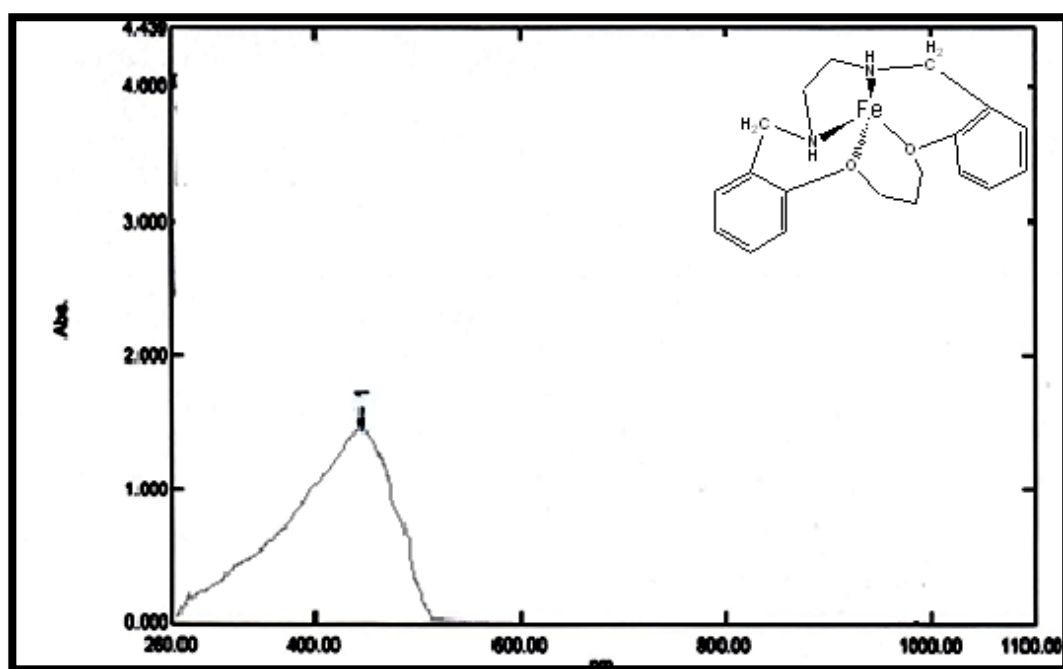
شكل (1) طيف الاشعه فوق البنفسجيه _ المرئيه للسالين (C₁₆H₁₆N₂O₂)



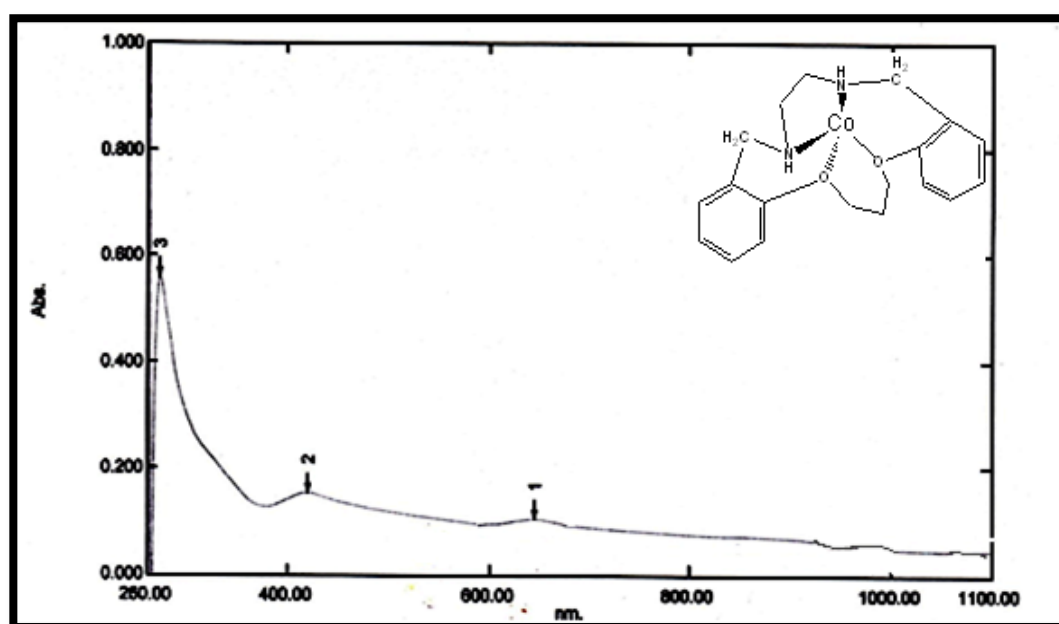
شكل (2) طيف الاشعه فوق البنفسجية _ المرئيه للمشتق ($C_{19}H_{20}N_2O_2$)



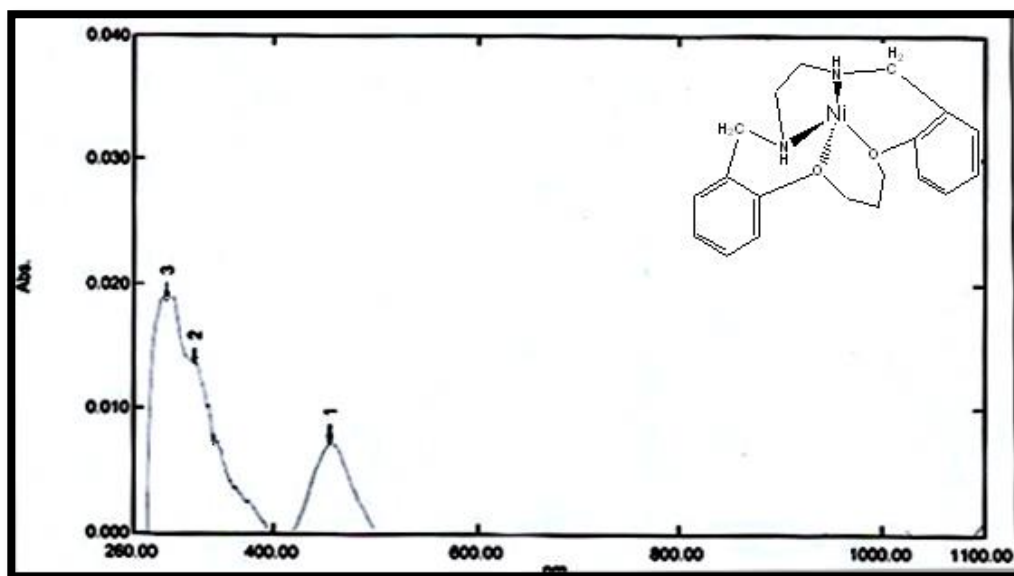
شكل (3) طيف الاشعه فوق البنفسجية _ المرئيه لليلكاند ($C_{19}H_{24}N_2O_2$)



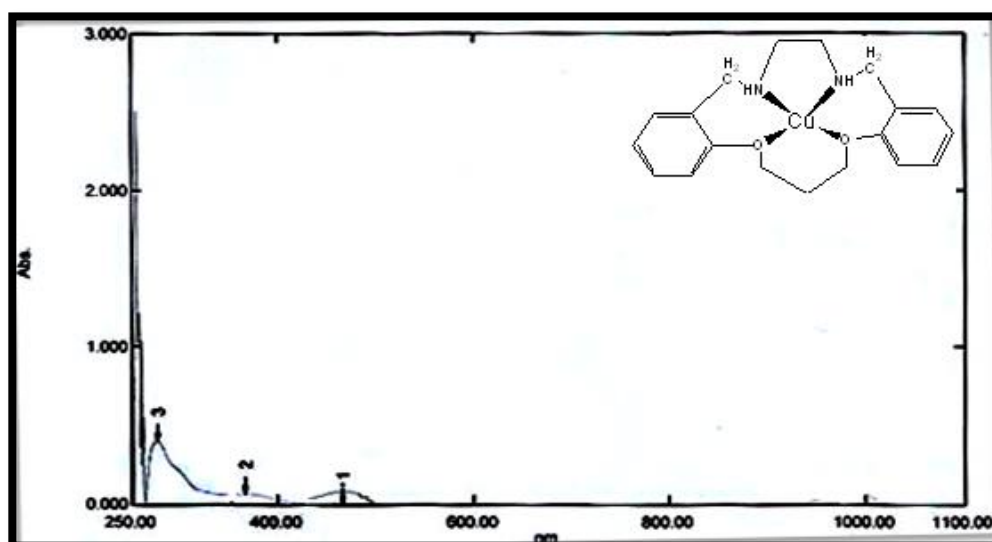
شكل (4) طيف الاشعه فوق البنفسجية_ المرئيه للمعقد $[Fe(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$



شكل(5) طيف الاشعه فوق البنفسجية_ المرئيه للمعقد $[Co(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (6) طيف الاشعة فوق البنفسجية_ المرئية للمعقد $[Ni(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (7) طيف الاشعة فوق البنفسجية_ المرئية للمعقد $[Cu(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$

ثانيا- اطياف الأشعة تحت الحمراء (FT.IR)

طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته

شخص الليكاند عن طريق تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) له ومقارنته باطياف (FTIR) للمشتق وبتتبع طيف الأشعة تحت الحمراء للمشتق ومقارنته مع السالين.

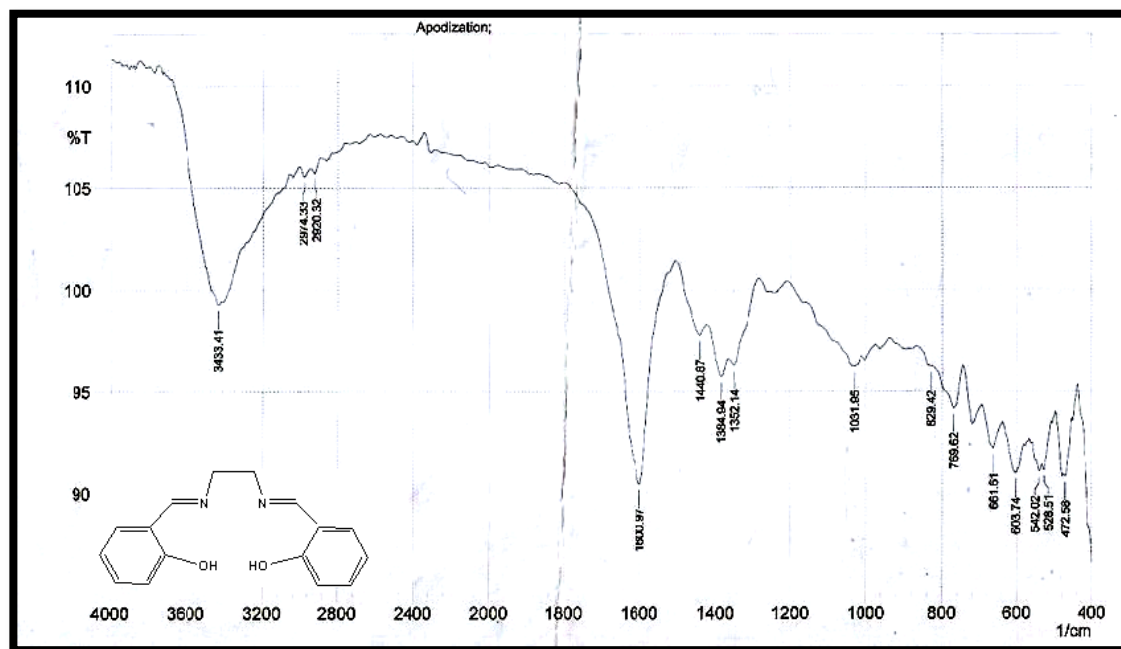
اذ اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للسالين شكل (8) حزمة امتصاص حادة وقوية عند العدد الموجي (1600 cm^{-1}) والتي تعود الى مط الاصرة $\nu(C=N)$ دلالة على اختفاء الحزمة المميزة لمجموعة الكربونيل الالديهيدية في السلسلديهايد وتكوين السالين. اما اختفاء الحزمة المميزة عند العدد الموجي (3433 cm^{-1}) والتي تعود لمط الاصرة $\nu(OH)$ الفينولية للسالين فهي دليل ارتباط ثنائي برومو بروبان بالسالين وتكوين المشتق شكل (9) في حين اظهر الليكاند شكل (10) حزمة امتصاص عند العدد الموجي (3610 cm^{-1}) والتي تعود لمط الاصرة $\nu(N-H)$ فهي دليل على اختزال المشتق وتكوين الليكاند .

اما اطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة فقد أظهرت قمم جديدة عند العدد الموجي $(500-678\text{ سم}^{-1})$ و $(420-484\text{ سم}^{-1})$ والعائدة لمط الاصرة $(M-N)$, $(M-O)$ على التوالي ولوحظ ان هذا التردد يظهر في منطقة التردد الواطئ من اطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المعقدة وهذه الترددات لا نلاحظها في اطياف الليكاندات ^[15,14].

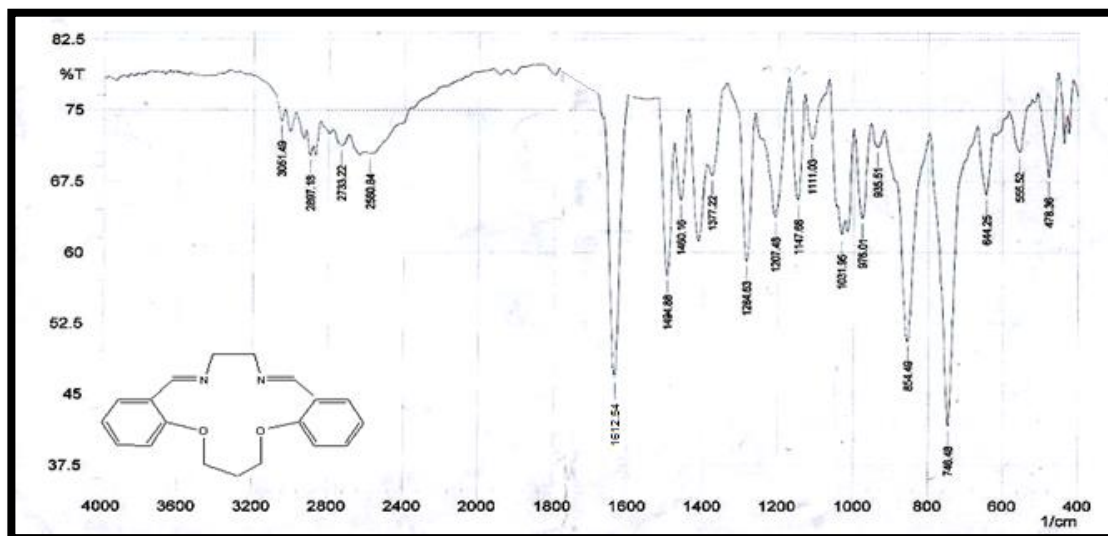
جدول (4): يوضح بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند والمعدن المحضرة

$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-H})$ aromatic	$\nu(\text{C-H})$ aliphatic	Compound
3433.41)w	-	-	-	1031.95)w (	1440.87)w (	(1600.97)s	(2974.33)w	(2920.32)w	(C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂)
-	-	-	-	1207.48)w (	1494.88)w (	(1612.54)s	(3051.49)w	(2897.18)w	(C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂)
-	(3610.86)w	-	-	1068.60)w (	1490.84)w (	-	(3064.99)w	(2897.18)w	(C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)
-	(3431.49)w	(484.15)w	(555.62)w	1136.11)w (	(1425.44) w	-	(3051)w	(2895)w	[Fe (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂
-	(3556.85) w	(441.71)w	(584.45)w	(1061.24) w	w (1490.88)	-	(3015)w	(2893)w	[Co (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂
-	(455.22) w	(455.22)w	(678.97)w	(1045.45) w	1460.16)w (	-	(3061)w	(2796)w	[Ni (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂
-	(3610.86)w	(420.18)w	(500.1) w	1134.18)w (	(1496.81) w	-	(3060.42)w	(2800)w	[Cu (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂)]Cl ₂

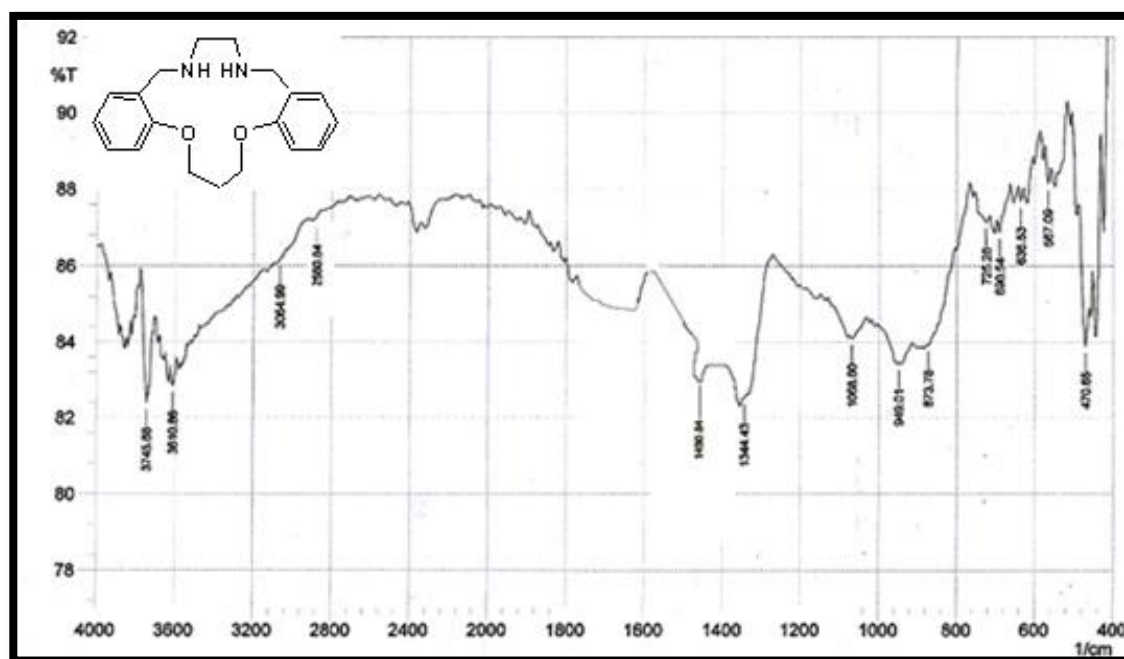
w = قمة ضعيفة, s = قمة حادة



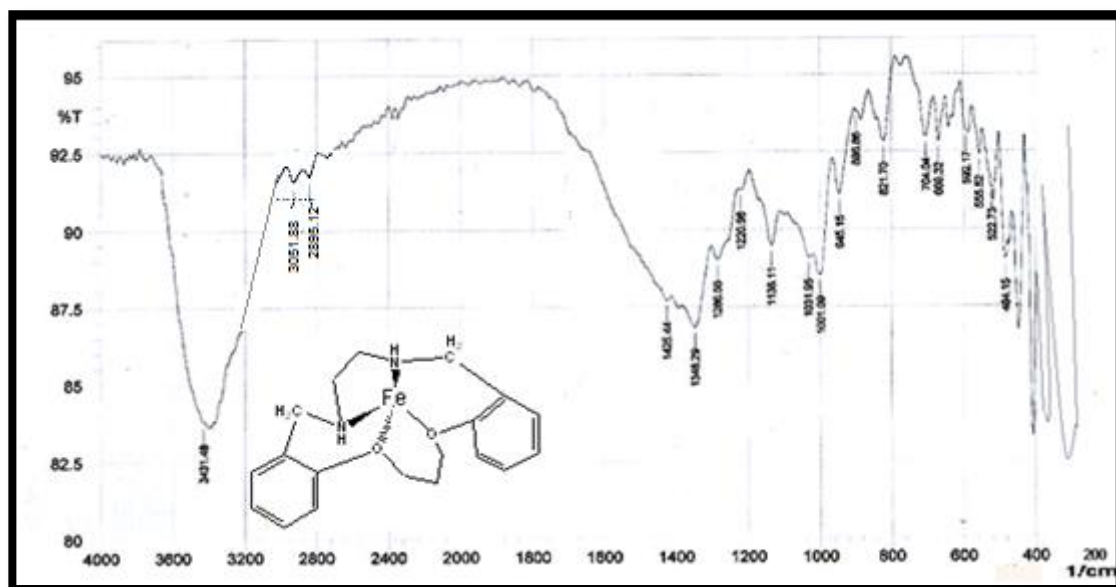
شكل (8) طيف الاشعة تحت الحمراء للساليين (C₁₆H₁₆N₂O₂)



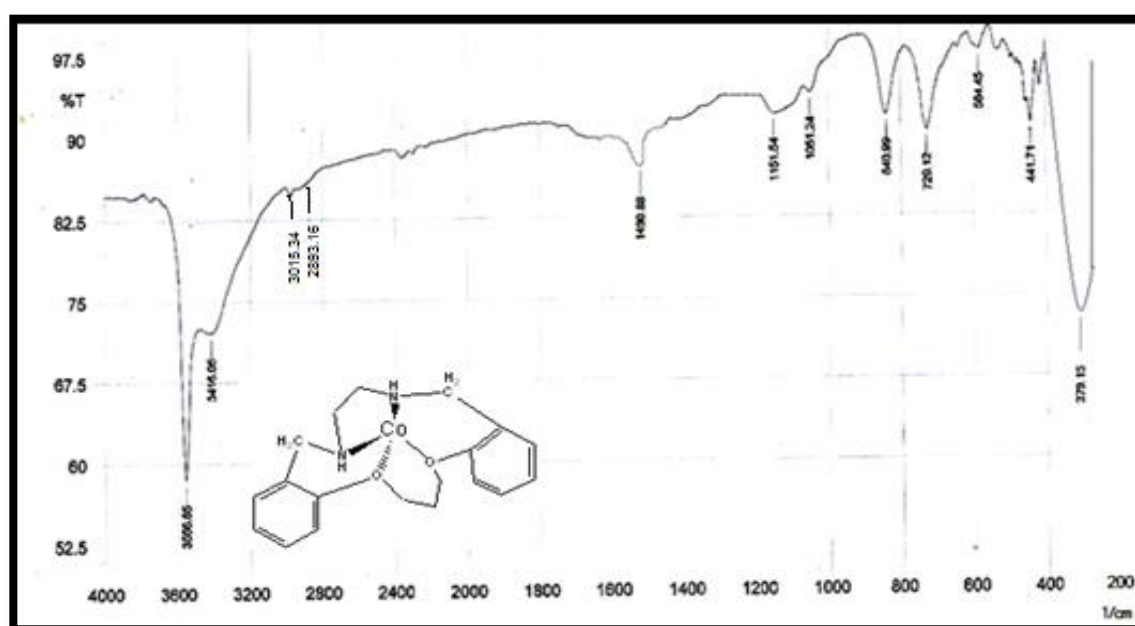
شكل (9) طيف الاشعه تحت الحمراء للمشتق ($C_{19}H_{20}N_2O_2$)



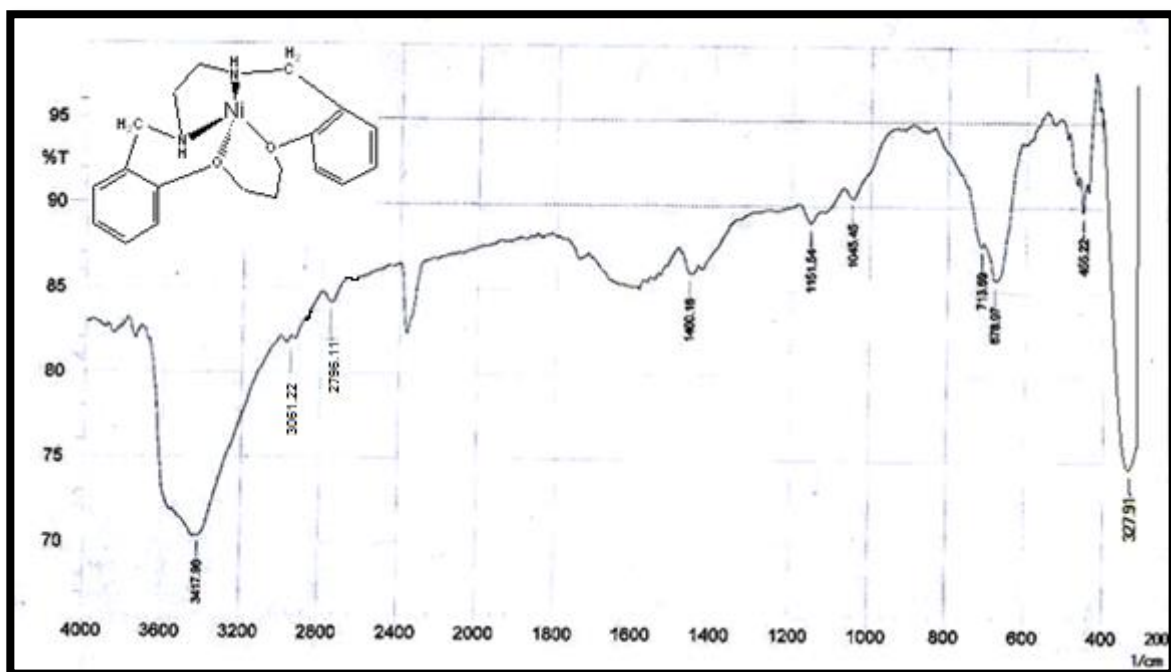
شكل (10) طيف الاشعه تحت الحمراء لليكاند ($C_{19}H_{24}N_2O_2$)



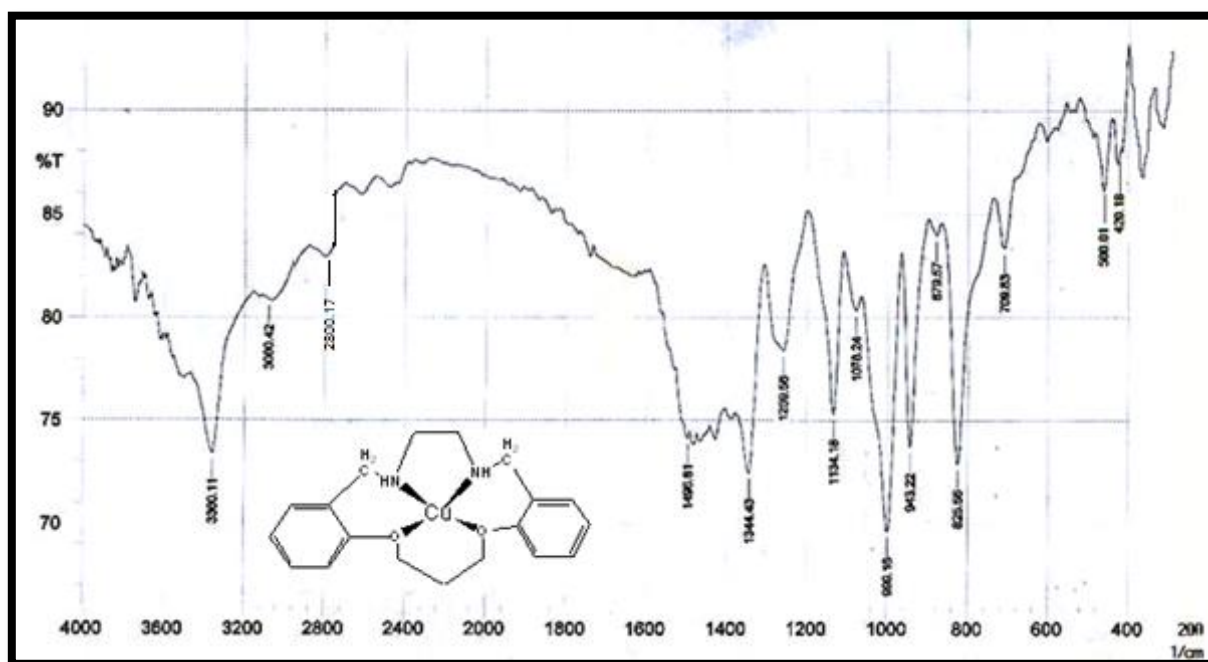
شكل (11) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Fe(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (12) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Co(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (13) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Ni(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (14) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Cu(C_{19}H_{24}N_2O_2)]Cl_2$

Elemental Analysis

(6) التحليل الكمي الدقيق للعناصر

استخدمت هذه التقنية لتشخيص الليكاندات المحضرة والمعدنات الصلبة لليكاند، وقد أدرجت نتائج هذه التحليل في الجدول (5) وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع تلك المحسوبة نظرياً تبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (فلز: ليكاند).

جدول(5): نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N) لليكاندات وبعض معقداتها

Compound	C%		H%		N%	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
$(C_{16}H_{16}N_2O_2)$	(71.641)	(71.423)	(5.970)	(5.724)	(10.447)	(10.289)
$(C_{19}H_{20}N_2O_2)$	(74.025)	(74.145)	(6.493)	(6.359)	(9.090)	(9.391)
$(C_{19}H_{24}N_2O_2)$ Ligand	(73.076)	(73.231)	(7.692)	(7.423)	(8.974)	(8.871)
$[Fe(L)]Cl_2$	(51.936)	(51.856)	(5.466)	(5.277)	(6.378)	(6.577)
$[Co(L)]Cl_2$	(51.583)	(51.391)	(5.429)	(5.381)	(6.334)	(6.143)
$[Ni(L)]Cl_2$	(51.611)	(51.471)	(5.433)	(5.299)	(6.339)	(6.458)
$[Cu(L)]Cl_2$	(51.063)	(51.264)	(5.375)	(5.481)	(6.270)	(6.086)

(7) القياسات المغناطيسية

استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية إذ إن أغلب الفلزات الانتقالية تمتلك إلكترونات منفردة وتظهر صفات بارامغناطيسية. فضلاً عن ذلك، فكلما كان عدد الإلكترونات المنفردة أكبر، كان العزم المغناطيسي للإيون أكبر^[15]، إذ أنها تعطي معلومات عن المركب من ناحية التركيب الإلكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الانتقالية، فتعيين عدد الإلكترونات المنفردة للإيون فلزي يوضح لنا فيما إذا كانت حالة المعقد قيد البحث ذات برم عالٍ أو واطئ.

ومن قيم العزم المغناطيسي الفعال يمكن معرفة المركب في ما إذا كان ذات صفات داي أو بارامغناطيسية واعتماداً على هذه القواعد فلقد أظهر معقد الحديد(II) مع الليكاند عزماً مغناطيسياً مقداره $4.996 B.M$ على التوالي وهذه القيم مشابهة لقيم معقدات الحديد (II) ذات الشكل رباعية السطوح⁽¹⁶⁾.

ولقد أظهر معقد الكوبلت مع الليكاند عزماً مغناطيسياً مقداره $4.213 B.M$ وبهذا فهو ضمن مدى معقدات الكوبلت (II) رباعية السطوح عالية البرم.

في حين أظهر معقد النيكل (II) المحضرة مع الليكاند عزماً مغناطيسياً مساوياً لـ $4.140 B.M$ وهذه القيمة تتفق مع معقدات النيكل (II) رباعية السطوح ذات مساهمة أوريبيتالية عالية والتي سببت ارتفاع قيمة العزم المغناطيسي للمعقدات.

بينما أظهر معقد النحاس (II) المحضرة مع الليكاند عزماً مغناطيسياً مساوياً لـ $1.710 B.M$ وعلى هذه القيمة تتفق مع معقدات النحاس (II) ذات الشكل المربع المستوي.

والجدول (6) يبين قيم χ_g الحساسية الغرامية وقيم χ_A الحساسية الذرية و μ_{eff} العزم المغناطيسي الفعال ومعامل التصحيح للمركبات المحضرة.

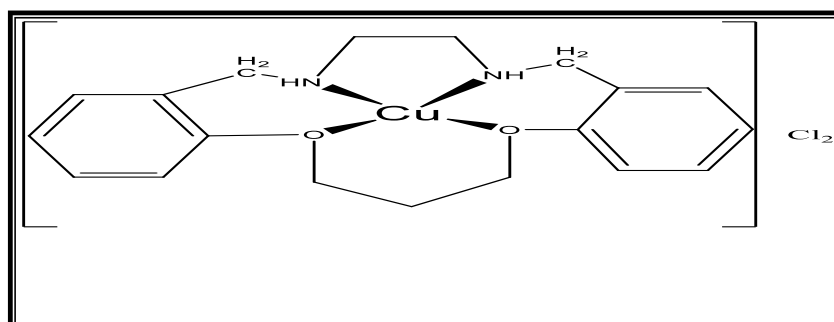
جدول (6): يوضح كيفية استخراج قيم μ_{eff} للمعقدات المحضرة بدرجة C 25°

المعقدات	الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$	الحساسية المولارية $X_M \times 10^{-6}$	معامل تصحيح الدايماغناطيسية $D \times 10^{-6}$	الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$	العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M)
[Fe (L)] Cl ₂	23.863	8679.908	-219.5	8899.408	4.605
[Co (L)] Cl ₂	18.000	7956.000	-221.000	8177.000	4.413
[Ni (L)] Cl ₂	13.448	5939.981	-220.850	6160.831	3.830
[Cu (L)] Cl ₂	2.250	1004.625	-223.250	1227.875	1.708

الأشكال المقترحة للمعقدات المحضرة

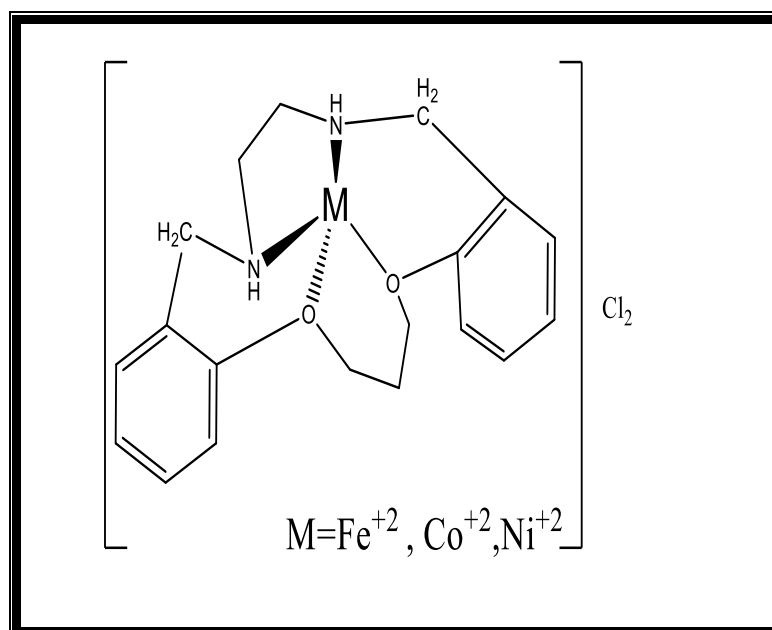
1- معقد النحاس (II)

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقترح شكل المربع المستوي لمعقد Cu^{+2} , مع الكاشف وكما موضح في الشكل الفراغي أدناه:



2- معقدات الحديد (II) الكوبلت (II) والنيكل (II)

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقترح شكل رباعي السطوح لمعقدات Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} مع الكاشف وكما موضح في الشكل الفراغي أدناه:



الاستنتاجات :

- 1 – تبين من نتائج التشخيص الطبي والصيغ التركيبية المقترحة بأن هذه الليكاند يسلك كليكاند رباعي السن مع جميع الأيونات الانتقالية موضوع الدراسة , اذ تتناسق تلك الأيونات الفلزية مع الليكاند من خلال ذرتي الأوكسجين و ذرتي النيتروجين .
 - 2- من خلال دراسة التوصيلية المولارية التي تهيء معلومات عن حالة التأكسد التي يتواجد فيها الايون الفلزي في المعقدات المتكونة , أثبتت القيمة العالية للتوصيلية إن جميع المعقدات مشحونة بنسبة 1:2.
 - 3- بينت الدراسة أنّ المعقدات الكلتيبة مع هذا الليكاند تتمتع باستقرارية عالية وثابتة تجاه الهواء والرطوبة ويدعم ذلك درجات انصهارها العالية.
 - 4- احتلت الامينات مع معقداتها والمتكونة من اختزال قواعد شف أهمية كبيرة في الكيمياء اذ تعد مركبات أساسية وتستعمل على نطاق واسع، حيث وجد إن بعضها يمتلك فعالية حيوية ضد البكتريا (antibacterial)⁽¹¹⁾
 - 5- من خلال اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات الصلبة واستناداً للتقنيات المتاحة وقياسات الحساسية المغناطيسية تبين أن معقد النحاس يتخذ شكل المربع المستوي والمعقدات المحضرة الاخرى تتخذ شكل رباعي السطوح .
- 1.D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke , M. T. Weller, T. F. Salmon, J. H. Weber and F. A. Armstrong, "Inorganic Chemistry", 6th Ed., New York, 219 (2009).
 - 2.L. Zhang, Q. H. Liu, F. peng and M. Du, *polish J.Chem.*, 79,655(2005).
 3. S. K. Kumar, P. S. Rao, L. Krishnaiah, B. Jayaraj and P. Chiranjecvi, *J.Anal. Sci.*, 20, 951 (2004).
 4. A. papakyriakou, I. Bratsos and N. Katsaros, *J. Serb. Chem. Soc*;68, 4, 337 (2003).
 - 5.A. S. P. Azzouz, A. A. A. Rahman and A. G. Taki, *J. Edu. Sci.*, 15, 1 (2003).
 - 6.H. A. Habeeb, F. H. Hussein and S.W. Radi, *National J. Chem.*, 4, 577-587 (2001).
 - 7.A. Emady, *M.sc. Thesis* , University of Shiraz,Iran, (2003).
 - 8.V. K. Aghera, and P. H. Parsania, *J. Ind. Chem.*, 48B, 438-442 (2009).
 - 9.P. G. Plieger, A.J. Downarg , B. Moubaraki , K. S. Nurray and S.Brooker , *J. Chem. Soc Dalton Trans*, 2157, (2004) .
 10. Y-Q. Cao, Z.Dai, B. H. Chen and R. Liu, *J. Chem Technol Biotechnol*, 80:834–836 (2005)
 11. S.Pattanaik, S.S.Rout, J.Panda , P.K.Sahu and M Banerjee,*Rasayan J. Chem* .Vol.4, No.1, 136-141(2011).
 12. A. Emady *M.sc. Thesis* , University of Shiraz, Iran, (2002).
 13. M. N. Ali, *M.sc. Thesis* , University of Karbala, (2000).
 14. W. A. Al-Zeadan, *J. Edu. Sci.*, 51, 45-55 (2001).
 15. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds ", 5th Ed., Part B, John Wiley & Sons, New York, pp. 87, 154, 173, 187 (1997).
 - 16.لينا صدقي عبد القادر، "الكيمياء الفراغية"، ط 1، دار صفاء للنشر والتوزيع، عمان، ص 152، 122 (2010).

References

- 1.D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke , M. T. Weller, T. F. Salmon, J. H. Weber and F. A. Armstrong, "*Inorganic Chemistry*", 6th Ed., New York, 219 (2009).
- 2.L. Zhang, Q. H. Liu, F. peng and M. Du, *polish J.Chem.*, 79,655(2005).
3. S. K. Kumar, P. S. Rao, L. Krishnaiah, B. Jayaraj and P. Chiranjecvi, *J.Anal. Sci.*, 20, 951 (2004).
4. A. papakyriakou, I. Bratsos and N. Katsaros, *J. Serb. Chem. Soc*;68, 4, 337 (2003).
- 5.A. S. P. Azzouz, A. A. A. Rahman and A. G. Taki, *J. Edu. Sci.*, 15, 1 (2003).
- 6.H. A. Habeeb, F. H. Hussein and S.W. Radi, *National J. Chem.*, 4, 577-587 (2001).
- 7.A. Emady, *M.sc. Thesis* , University of Shiraz,Iran, (2003).
- 8.V. K. Aghera, and P. H. Parsania, *J. Ind. Chem.*, 48B, 438-442 (2009).
- 9.P. G. Plieger, A.J. Downarg , B. Moubaraki , K. S. Nurray and S.Brooker , *J. Chem. Soc Dalton Trans*, 2157, (2004) .
10. Y-Q. Cao, Z.Dai, B. H. Chen and R. Liu, *J. Chem Technol Biotechnol*, 80:834–836 (2005)
11. S.Pattanaik, S.S.Rout, J.Panda , P.K.Sahu and M Banerjee,*Rasayan J. Chem* .Vol.4, No.1, 136-141(2011).
12. A. Emady *M.sc. Thesis* , University of Shiraz, Iran, (2002).
13. M. N. Ali, *M.sc. Thesis* , University of Karbala, (2000).
14. W. A. Al-Zeadan, *J. Edu. Sci.*, 51, 45-55 (2001).
15. K. Nakamoto, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds* ", 5th Ed., Part B, John Wiley & Sons, New York, pp. 87, 154, 173, 187 (1997).
- 16.(2010) 122،152، ص لينا صدقي عبد القادر، "الكيمياء الفراغية"، ط 1، دار صفاء للنشر والتوزيع، عمان،