------ مجلة علوم الرافدين، المجلد 20، العدد 1، ص93-109، 2009 ------

تحضير وتشخيص عدد من معقدات الفلزات ثنائية التكافؤ مع ليكاندات قواعد شيف المشتقة من بعض الأحماض الامينية

أحسان عبد الغني مصطفى **ثناء يعقوب يوسف أمين**

قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2008/7/1 ؛ تاريخ القبول 2008/10/27)

الملخص

يتضمن البحث تحضير عدد من المعقدات الجديدة لبعض العناصر الانتقالية مثل Co(II)، Ni(II)، Cu(II) وبعض العناصر غير الانتقالية Zn(II)، Cd(II) مع عدد من قواعد شيف الناتجة مـن التفاعـل التكثيفي بين الحامض الاميني مثيونين و3-اسيتيل بريدين و 4-اسيتيل بريدين واسيتواسـيتانليد. تمـت دراسة وتشخيص هذه المعقدات المحضرة باستخدام الطرائق الفيزيائية الآتية: التحليل الـدقيق للعناصـر (C,H,N) والتوصيلية المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية وطيف الأشعة تحت الحمراء والطيف الالكتروني، وصنفت هذه المعقدات الى:

A. معقدات أحادية النوى:

معقدات ذوات الصيغ $[ML(CH_3COO)](H_2O)$ $[ML(H_2O)]$ و $[ML(CH_3COO)(H_2O)_2]$.

B- معقدات ثنائية النوى المتجانسة:

معقـدات ذوات الـصيغ $[M_2(L)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$ و$[M_2(L)(CH_3COO)_3]H_2O$ و $[M_2(L)(CH_3COO)_2(H_2O)]$.

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

L=3-اسيتيل بريدين مثيونين ايمين، 4-اسيتيل بريدين مثيونين ايمين،اسيتواسيتانليد مثيونين ايمين.

تشير القياسات الفيزيائية الى احتمال امتلاك المعقدات المحضرة ترتيب رباعي التناسـق (ربـاعي السطوح والمربع المستوي) وسداسي التناسق (ثماني الـسطوح) كمـا أن المعقـدات المحـضرة غيـر الكتروليتية.

Preparation and Characterization of some Divalent Metal Ion Complexes with Schiff Base Ligands Derived from Amino Acids

Ihsan A. Mustafa **Thana Y. Yousif Amein**
Department of Chemistry
College of Science
Mosul University

ABSTRACT

A new complexes of some transition metal ions (Co(II),Ni(II),Cu(II)) and some non transition metal ions (Zn(II),Cd(II)) with a number of Schiff bases obtained from the condensation of some amino acids (Methionine) and (3-acetyl pyridine, 4-acetyl pyridine, acetoacetaanilide) have been prepared. All the prepared complexes have been characterized by elemental analysis, molar conductance, magnetic susceptibility infrared and electronic spectral. The complexes were classified as:

A-mononuclear complexes:

Complexes with the formulas $[ML(CH_3COO)]$ (H_2O) ,$[ML(H_2O)]$ and $[ML(CH_3COO)(H_2O)_2]$.

B-Di nuclear complexes:

Complexes with the formulas $[M_2(L)_2(CH_3COO)_2]$ $.2H_2O$ and $[M_2(L)(CH_3COO)_3]$ H_2O and $[M_2(L)(CH_3COO)_2(H_2O)]$

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

L= 3-acetylpyridine Methionineimine, 4-acetylpyridine Methionineimine and acetoacetanilide Methionineimine.

The physical measurements showed that the prepared complexes may have a tetra coordinated (tetrahedral or square planer) and hexa-coordinated (octahedral) structure and that all the prepared complexes were non electrolyte.

المقدمة

تمتلك قواعد شيف (Chohan *et al*., 2000) فعاليات بايولوجية واسعة النطاق تعزى إلـى تكـوين كيليتات مستقرة مع الايونات المعدنية الموجودة في الخلية وأن وجـود مجموعـة الازوميثـان (C=N) في هذه الجزيئات تعمل كعوامل فعالة وملائمة كليكانـدات (Wu *et al*., 2001; Ciobanu *et al*., 2003) مع الايونات المعدنية وتكون مختلف المركبات التناسقية.

ان عملية التكثيف (Nawar, 2001) بين مجموعة الامـين فـي الاحمـاض الامينيـة ومجموعـة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات صعبة الحصول بسبب تاثير ايون زويتـر وان محاولـة العلمـاء الحصول على معقدات قواعد شيف لفلزات ثنائية التكافؤ وباستخدام 3-اسيتايل بريدين والحامض الاميني وبطريقة التحضير الموضعي لم تنجح عند استخدام كلوريدات الفلزات لان الدالة الحامضية كانت منخفضة pH=(1.8-4.0) ولكن عند استخدام خلات الفلزات ارتفعت الدالة الحامضية pH=(5-6.6).

ولاحظ الباحثون امكانية الحصول على قاعدة شيف بالتحضير الموضعي (Sharma *et al.*, 1996) وتمكن العالم (Wong) وجماعته (Wong *et al.*, 1994) من تحضير قواعد شيف الناتجة من تكثيف 2،4-ثنائي هيدروكسي بنزالديهايد مع بعض الاحماض الامينية، ومن اجراء القياسات تبين ان قواعد شيف تسلك شكل ثلاثي السن (O,N,O).

كما تمكن العالم (Khalifa) وجماعته (Khalifa *et al.*, 1996) من تحضير قواعد شيف المشتقة من 7-كاربوكسي الديهايد-8-هيدروكسي كوينولين مع الاحماض الامينية (كلايسين والانين وسيرين) بوجود العناصر المعدنية Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) وبعد تشخيص المعقدات وجدت بأنها غير اليكتروليتية وذات بنية المربع المستوي.

في هذا البحث تم التركيز على تكوين قواعد شيف جديدة من تفاعل تكثيفي بين الحامض الاميني ميثونين و3-اسيتايل بريدين و 4-اسيتايل بريدين واسيتواسيتانليد ، ودراسة معقداتها الأحادية والثنائية مع Co(II)، Ni(II)، Cu(II)، Zn(II)، Cd(II).

الجزء العملي

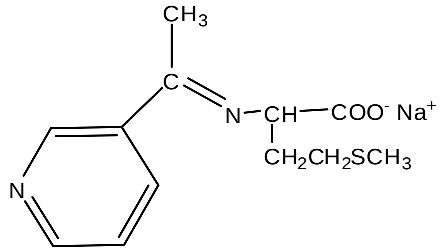
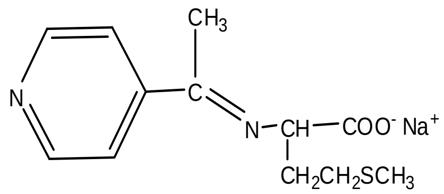
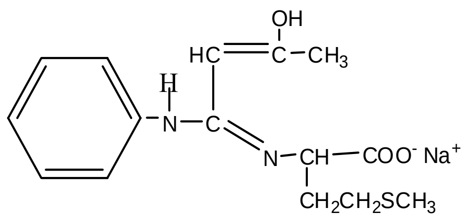
تحضير أملاح قواعد شيف

1. صوديوم -3-اسيتايل بريدين ميثونين ايمين

1. Sodium-3-acetylpyridine Methionineimine

تمزج نسب متساوية من الحامض الاميني ميثونين (0.01 مول ، 1.5 غم) مع 3-اسيتايل بريدين (0.01 مول، 1.21 غم) في (20 سم^3) من 50% ايثانول بوجود خلات الصوديوم (0.01 مول، 0.82 غم) ويسخن المزيج عند درجة حرارة (50°م) بوجود مكثف (تسخين تحت التصعيد) ولمدة (20) دقيقة ثم يبرد وتقاس الدالة الحامضية ثم يبخر المحلول الى 4/1 حجمه الأصلي ويضاف الايثانول بكمية (10 سم^3) لحين ملاحظة تكون راسب ويترك الى اليوم التالي لإتمام عملية الترسيب، يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بكميات قليلة من الايثانول (5 سم^3) في كل مرة ويجفف تحت الضغط المخلخل، وبالطريقة نفسها أعلاه، يتم تحضير الليكاند الثاني 4-اسيتايل بريدين (0.01 مول، 1.21 غم) والليكاند الثالث اسيتواسيتانليد (0.01 مول، 1.77غم)، المدرجة في الجدول رقم (1) و(2).

الجدول 1: أسماء وتراكيب ومختصرات أملاح قواعد شيف.

رمز الليكاند	الصيغة التركيبية	المركبات
NaL_1		Sodium-3-acetylpyridine Methionineimine
NaL_2		Sodium-4-acetylpyridine Methionineimine
$NaHL_3$		Sodium acetoacetanilide Methionineimine

الجدول 2: يوضح الصيغة الوضعية والتحليل الدقيق للعناصر والنسب المئوية وبعض الخواص الفيزياوية لليكاندات المحضرة.

رقم الليكاند	رمز الليكاند	الصيغة الوضعية	اللون	درجة التفكك °C	pH	النسبة المئوية %	التحليل الدقيق للعناصر		
							C%	H%	N%
1	NaL_1	$C_{12}H_{15}N_2O_2SNa$	ابيض لماع	184	6.46	91.2	52.55 (52.25)	5.47 (5.40)	10.21 (10.12)
2	NaL_2	$C_{12}H_{15}N_2O_2SNa$	ابيض لماع	180	6.35	94.8	52.55 (52.23)	5.47 (5.39)	10.21 (10.11)
3	$NaHL_3$	$C_{15}H_{19}N_2O_3SNa$	ابيض لماع	188	6.00	81.8	54.54 (54.16)	5.75 (5.56)	8.48 (8.26)

تحضير المعقدات

تحضير المعقد رقم (1) $[Co(L_1)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$

يمزج نسب متساوية من الحامض الاميني مثيونين (0.01 مول، 1.5 غم) مع 3-اسيتايل بريدين (0.01 مول، 1.21 غم) في (20 سم^3) من 50% ايثانول وبوجود خلات الكوبلت المائية (0.01 مول، 2.49 غم) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$، يصعد المزيج عند درجة حرارة (50^{o}م) ولمدة ساعتين، ثم يبرد لدرجة حرارة المختبر وتقاس الدالة الحامضية ويبخر المحلول إلى 4/1 حجمه الأصلي ويضاف الايثانول بكمية (20 سم^3) ويترك حتى اليوم التالي للحصول على الناتج بشكل راسب بنفسجي، يرشح ويغسل الراسب بالايثانول ثم بالايثر الكحولي ويجفف تحت الضغط المخلخل، وباستخدام الطريقة الواردة أعلاه يتم تحضير بقية المعقدات في الجدول (3).

تم مقارنة المركبات الناتجة من هذه الطريقة مع المركبات الناتجة باستخدام طريقة ثانية وذلك بمفاعلة كلوريدات الفلزات المائية مع أملاح الليكاندات المحضرة ولبعض المعقدات وكما يلي:

يذاب (0.01 مول، 2.42 غم) من قاعدة شيف (NaL_1) بأقل كمية ممكنة من الايثانول الساخن ويضاف اليها (0.02 مول، 1.64 غم) من خلات الصوديوم ثم يضاف بشكل قطرات متتابعة مع الرج (0.01 مول، 2.38 غم) من محلول كلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2.6H_2O$) مذاباً ايضا بأقل كمية ممكنة من الايثانول، يصعد المزيج عند درجة حرارة (50 ^{o}م) لمدة (15) دقيقة، ثم يترك ليبرد، اذ يتكون راسب بنفسجي، يفصل الراسب بالترشيح ويغسل عدة مرات بالايثانول ويجفف تحت الضغط المخلخل. لقد استخدمت الطريقة الثانية هذه لتحضير ثلاثة معقدات بمعدل معقد من كل مجموعة وكانت النتيجة دائما الحصول على المعقد المحضر نفسه بالطريقة الأولى.

الجدول 3: الصيغة الوضعية وقيم التحليل الدقيق للعناصر والنسب المئوية للنواتج مع بعض الخواص الفيزياوية للمعقدات المحضرة.

رقم المعقد	الصيغة الوضعية للمركب	اللون	درجة الانصهار °م	pH	النسبة المئوية للناتج%	النسبة المئوية للفلز%	التوصيلية الكهربائية المولارية سم2.اوم-1.مول-1	التحليل الدقيق للعناصر C%	H%	N%
1	$[Co_2(L_1)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$	بنفسجي	175*	6.23	61.1	15.23 (15.55)	40	43.41 (43.27)	5.16 (5.27)	7.23 (7.19)
2	$[Co (L_2)(CH_3COO) (H_2O)_2]$	وردي	165*	6.35	60.7		30	41.48 (41.34)	5.43 (5.30)	6.91 (6.08)
3	$[Co (L_3) H_2O]$	بنفسجي	76	6.54	67.6		28	47.00 (46.66)	5.22 (5.18)	7.31 (7.20)
4	$[Ni(L_1)(CH_3COO).(H_2O)_2]$	ازرق فاتح	270*	6.20	60.0		22	(41.48) (41.16)	5.43 (5.27)	6.91 (6.78)
5	$[Ni(L_2)(CH_3COO)].H_2O$	ازرق مخضر	250*	5.95	62.7		24	43.44 (42.99)	5.17 (5.08)	7.24 (7.11)
6	$[Ni(L_3)(H_2O)]$	اخضر	75	6.00	61.3	15.34 (14.16)	47	47.03 (46.95)	5.22 (5.18)	7.31 (7.20)
7	$[Cu_2(L_1)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$	ازرق غامق	191	5.58	87.8		25	42.90 (42.79)	5.10 (5.02)	7.15 (7.08)
8	$[Cu_2(L_2) (CH_3COO)_3]. H_2O$	ازرق غامق	204	5.43	88.8	22.17 (21.64)	32	37.69 (37.53)	4.53 (4.81)	4.88 (4.72)
9	$[Cu_2(L_3) (CH_3COO)_2(H_2O)]$	رصاصي	220	5.65	73.8		23	40.06 (40.39)	4.56 (4.38)	4.92 (4.18)
10	$[Zn(L_1)(CH_3COO)].H_2O$	ابيض	192	5.85	82.8	16.61 (15.98)	30	42.90 (42.79)	5.10 (5.02)	7.15 (7.08)
11	$[Zn(L_2)(CH_3COO)].H_2O$	ابيض	160	5.96	84.4		29	42.70 (42.33)	5.08 (4.98)	7.11 (7.04)
12	$[Zn(L_3)(H_2O)]$	ابيض	195	5.87	68.3		37	46.22 (45.78)	5.13 (5.08)	7.19 (7.06)
13	$[Cd(L_1)(CH_3COO)].H_2O$	ابيض لماع	110	6.58	75.3		29	38.14 (38.20)	4.54 (4.45)	6.35 (6.30)
14	$[Cd(L_2)(CH_3COO)].H_2O$	ابيض	157	6.22	68.5		24	38.14 (37.22)	4.54 (4.63)	6.35 (6.11)
15	$[Cd(L_3)(H_2O)]$	ابيض	225	6.18	72.8	25.75 (25.31)	21	41.24 (40.65)	4.58 (4.69)	6.41 (6.20)

* = درجة تفكك المركب

تحليل المعقدات

تمت عملية تحليل المعقدات على مرحلتين:

المرحلة الأولى: وتشمل تحليل العناصر (الكاربون والهيدروجين والنتروجين) للمعقدات المحضرة جميعاً وفضلاً عن الليكاندات المحضرة وذلك باستخدام جهاز تحليل العناصر الدقيق Elementral analyzer model 1106 والمجهز من الشركة الايطالية Carlo Erba Stramentazion.

المرحلة الثانية: تضمنت تقدير كل من الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والزنك (II) والكادميوم (II) لبعض المعقدات بطريقة طيفية وذلك باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري PYE Unicam SPg Atomic Absorption Spectrophotometer.

بعد هضم المعقدات بحامض الهيدروكلوريك (Dawod and Khalili, 1989) (HCl) ومن ثم اكمال الحجم المطلوب بماء خال من التأين (Deionzied water) وقد حضرت المعقدات بتراكيز تقع ضمن حدود تراكيز النماذج القياسية المتوافقة مع المدى الخطي للمنحني المعياري للعناصر المقاسة.

القياسات الفيزياوية

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز قياس التوصيلية PCM3(Jenway)conductivity، تم القياس عند تركيز (10^{-3} مول) بعد السماح للمحلول ان يكون في حالة اتزان حراري وبدرجة حرارة (25 °م) وباستخدام الميثانول كمذيب فضلا عن ذلك قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (25 °م) باستخدام طريقة فاراداي (Faraday Method)، وباستخدام جهاز من نوع (Brucker B,M,6).

قيست الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام مذيب الميثانول ضمن المدى ($9100-50000cm^{-1}$) باستخدام جهاز Shimadzu U.V.-Vis Recording U.V.-160 Spectrophotometer .

كما تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة فضلا عن أطياف الليكاندات اذ عملت على شكل اقراص بمادة KBr وباستخدام جهاز Perkin Elmer 580 Infrared spectrophotometer ضمن المنطقة المحصورة ما بين (400-4000) سم$^{-1}$ بدلالة العدد الموجي.

النتائج والمناقشة

التوصيلية الكهربائية المولارية:

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية عند تركيز (10^{-3} مولاري) في محلول الميثانول بعد السماح للمحلول أن يكون في حالة اتزان حراري عند درجة حرارة (25°م) وظهر أن المعقدات المحضرة

جميعها غير موصلة (مركبـات متعادلـة) اذ تراوحـت قـيم التوصـيلية الكهربائيـة لهـا مـا بـين (21-47 سم^2.اوم$^{-1}$.مول$^{-1}$) جدول رقم (3).

القياسات المغناطيسية والأطياف الالكترونية:

معقدات الكوبلت (II):

أظهرت معقدات الكوبلت (II) ثنائي النوى رقم (1) قيماً للعزم المغناطيـسي (2.45 B.M) وهـذه تعود الى شكل المربع المستوي حول الكوبلت (II) (Cotton and Wilkinsan, 1988) وقـد تـم قيـاس الطيف الالكتروني لهذا المعقد ولوحظ انه اعطى حزمة عند (16607سم$^{-1}$) التـي تعـود الـى الانتقـال $^2E_1g \longrightarrow {}^2A_1g$ في ترتيب المربع المستوي (Martel, 1971) وحزمة ثانية في بعـض الاحيـان غيـر موجودة عند (10800-11400 سم$^{-1}$) تعود للانتقال $dyz \longrightarrow dxy$ في حين اظهر معقد الكوبلـت (II) رقم (2) ثماني السطوح قيمة للعزم المغناطيسي (5.12 B.M) وهي اعلى لما متوقع لقيمة ثماني السطوح المقاس نظريا بسبب وجود مساهمة اوربيتالية من الدرجة الاولـى (Thompson, 1994) بينمـا معقـد الكوبلت (II) رقم (3) اعطى قيمة للعزم المغناطيسي مقدارها (4.47 B.M) وهذه القيمة ايضا اعلى بكثير من القيمة النظرية بسبب وجود مـساهمة اوربيتاليـة مـن الدرجـة الثانيـة يعـود هـذا الـى ازدواج برم-اوربيتال (Spin- Orbital coupling) (Figgs and Lewis, 1960) وهذه القيمة تتفق بشكل عام مع معقد الكوبلت رباعية السطوح (Samantray, 1980). اما قياس الطيف الالكتروني للمعقد (2) فقد اعطى حزمة منقسمة عند (19982-21841 سم$^{-1}$) وحزمة اخرى عند (9615 سـم$^{-1}$) والاولـى تعـود الـى $^4T_1g(p)(\upsilon_3) \longrightarrow {}^4T_1g(F)$ والثانية تعود الى (υ_1) $^4T_2g(F) \longrightarrow {}^4T_1g(F)$ في شكل ثمـاني الـسطوح حول الكوبلت (II). اما تردد (υ_2) فتعود الى الانتقال $^4A_2g(F) \longrightarrow {}^4T_1g(F)$ وتكون حزمة (υ_2) ضعيفة نسبياً بالمقارنة مع $(\upsilon_1$ و$\upsilon_3)$ وذلك لكونها تحتاج الى طاقة عالية لانتقال الكترونين من الحالـة المـستقرة $[^4T_1g(F)]t_2g^5\ eg^2$ الى الحالة المثارة $[^4A_2g(F)]t_2g^3\ eg^4$ (Nicholls, 1973).

اما معقد الكوبلت (II) رقم (3) اعطى حزمة عند (16780 سم$^{-1}$) والتي تعود الـى الانتقـال (υ_3) $^4T_1(P) \longrightarrow {}^4A_2(F)$ في ترتيب رباعي السطوح (Bailar, 1973). الجدول رقم (4).

معقدات النيكل (II)

قيمة العزم المغناطيسي المتوقعة لمعقدات النيكل (II) ثماني الـسطوح (2.83 B.M) لكـن القيمـة العملية تتراوح بين (2.93-3.30 B.M) (Buchanan, 1989). معقد النيكل (II) احادي النوى رقـم (4) اعطى قيمة لبنية ثماني السطوح العزم المغناطيسي لـه (3.28 B.M) ومعقـدات النيكـل (II) ربـاعي السطوح (Patel and Ikekwere, 1981) تكون القيمة العملية له (3.0-4.0 B.M)، اذ ان هذه القيمة تميل الى الارتفاع الى (3.5-4.0 B.M) عندما يكون الشكل رباعي السطوح منتظم وتميل هـذه القيمـة الـى

الانخفاض عندما يكون الشكل رباعي السطوح مشوه (3.5-3.0 B.M) حيث اعطت معقدات النيكل (II) احادية النوى رقم (6،5) قيما للعزوم المغناطيسية تراوحت بين(3.69 B.M ، 3.57) على التوالي وهـذه القيم تتفق بشكل عام مع معقـدات النيكـل ربـاعي الـسطوح (Mustafa and AL-Asa'ady, 2004). قد تم قياس الاطياف الالكترونية لمعقد النيكـل (II) رقـم (4) المحـضر ولـوحظ انـه يعطـي حـزم انتقــال عنــد (18461 ســم$^{-1}$) و ~25000 ســم$^{-1}$ ويمكــن ان تعــود هــذه الحــزم إلــى $^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(F)$ (υ_2) و$^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(p)$ (υ_3) في ترتيب ثماني السطوح حول النيكل (II)(Sallomi and Shaheen, 1998)، اما المعقدين (5،6) فقد اعطيا حزمة عند (13101 و14222 سم$^{-1}$) على التـوالي وهـذه تعـود الـى (υ_3) $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ فـي ترتيـب ربـاعي الـسطوح (Cotton and Wilkinson, 1988) حول النيكل (II).

الجدول 4: القياسات المغناطيسية والأطياف الالكترونية للمعقدات.

رقـم المعقد	μ_{eff} (B.M)	الأطياف الالكترونية (cm^{-1})	الهيئة
1	2.45	10935,16607,21645	Sq.PI
2	5.12	9615,19982,21841	Oh
3	4.47	16780,23444,36453	Td
4	3.28	18461,31322,35668	Oh
5	3.69	13101,29493,33668	Td
6	3.57	14222,28311,30160	Td
7	1.37	15021,39840	Td
8	1.51	15437,22313,25587	Td
9	1.60	15112,24764,35666	Td

Oh = octahedral, Sq.PI= Sequare planer, Td= tetrahedral

معقدات النحاس (II)

أظهرت معقدات النحاس (II) ثنائية النوى رقم (7،8،9) قيماً للعزوم المغناطيسية تراوحـت بـين (1.60-1.37 B.M) اذ تمتلك ترتيب رباعي التناسق ، ان الوضع الفراغي للجزيئة سوف يولد نوعاً مـن التداخلات المضادة للفيرومغناطيسية والتي بدورها تؤثر في قيمة العزم المغناطيـسي مـسببة انخفـاض قيمته(Kabanos and Tsangaris, 1984).

أما الأطياف الالكترونية لمعقدات النحاس (II) ثنائية النوى رقـم (7،8،9) فانهـا تعطـي حزمـة امتصاص بحدود (15021-15437 سم$^{-1}$) فأنها تشير الـى امـتلاك هـذه المعقـدات بنيـة ربـاعي السطوح (Manoussakis and Bolos, 1985) بالإضافة الى ذلك ظهرت حزم امتصاص اخرى بحـدود

(22313-24763سم$^{-1}$) اذ تعود هـذه الحـزم الـى اطيـاف انتقـال الـشحنة (Charge –Transfer Spectra(C.T)) (الجدول رقم 4).

قياس طيف الأشعة تحت الحمراء:

نلاحظ فـي بحثنـا هـذا ظهـور التـردد الامتطـاطي لمجموعـة الازوميثـان فـي المنطقـة (1628-1640 سم$^{-1}$) وعند ارتباطها مع الفلز تزاح إلى ترددات اوطأ مما يشير إلى تناسـق مجموعـة الازوميثان مع الايونات الفلزية (Narula *et al.*, 1982) ظهر التـردد الامتطـاطي لمجموعـة (C-O) الاينولية في الليكاند الثالث (L_3) عند (1226 سم$^{-1}$) وعند الارتباط مع الفلز أزيح إلى تردد اوطا مما يدل على فقدان البروتون وتناسق الأوكسجين بشكل ايون سالب (Narula *et al.*, 1982) تظهر حزمتا التـردد الامتطاطي والانحنائي لمجموعة (O-H) في الليكاند الثالث في المنطقة (3300 سم$^{-1}$) بشكل حزمة واسعة والمنطقة (1312 سم$^{-1}$) على التوالي حيث يعود المدى الواسع لحزمة التردد الامتطـاطي إلـى وجـود الأواصر الهيدروجينية الضمنية. ومن خلال تكوين المعقدات فقد تم فقـدان بروتـون مجموعـة (O-H) الاينولية مما يؤدي إلى فقدان هـاتين الحـزمتين مـن أطيـاف الأشـعة تحـت الحمـراء للمعقـدات المحضرة. كما لوحظ التردد الامتطاطي لمجموعة (NH) في طيـف الليكانـد الثالث (L_3) عند (3100 سم$^{-1}$) وعند تكوين المعقدات ظهرت حزمة (NH) في الموقع نفسه تقريباً ممـا يدل على عدم حدوث تناسق بين ذرة نتروجين لمجموعة NH مع الفلزات وهذا متفق مع ما أشير إليه في البحث (Iskender *et al.*, 1974)، (Dey *et al.*, 1985)، جدول رقم (5،6).

أما حزمة الامتطاط التماثلية (COO^-) في الليكاندات المحضرة ظهرت عند (1378-1383 سم$^{-1}$) وحزمة الامتطاط اللاتماثلية عند (1577-1600 سم$^{-1}$) وعند الارتباط مع ايونات الفلزات أزيحت حزمة الامتطاط التماثلي إلى تردد اعلى (1380-1435 سم$^{-1}$) بينما أزيحت حزمة الامتطاط اللاتماثلي في هذه المعقدات إلى منطقة اوطا (1543-1598 سم$^{-1}$) (Das *et al.*, 1980)، ويعد الفرق فـي قـيم تـرددات الامتطاط التماثلي واللاتماثلي لـ (COO^-) مشخصا لسلوك مجموعة الكاربوكـسيل فقيمـة ΔV لايـون الكاربوكسيل المرتبط بشكل احادي السن مساوي لـ (150-180 سم$^{-1}$) وبشكل ثنائي السن مساوية لاقل من (120 سم$^{-1}$) ومن قيمة ΔV المبينة في الجدول (6) (153-185 سم$^{-1}$) يتضح ان ايون الكاربوكسيل يرتبط بشكل أحادي السن دائما بعد فقدان البروتون. اما مجموعة الخلات المتبقية من خلات الفلزات عند تكوين المعقدات فقد تتصرف كمجاميع احادية السن كما في المعقدين (1،7) او ثنائية الـسن. أن وجـود مجموعة الكاربوكسيل (COO^-) يجعل عملية تشخيص مجموعة الخلات التابعة للفلزات أمراً صعباً للغاية حيث يتوقع ظهورها في مواقع قريبة من بعضها. عليه فقد تم استنباط نوع التناسق في مجموعة الخـلات عن طريق تكملة الأعداد التناسقية لفلزات المعقدات المحضرة.

حدد الباحث (Gamo) (Gamo, 1961) حزم التارجح في المعقدات المائية عند (650-880 سم$^{-1}$) للاملاح اللاعضوية للماء المتناسق. كذلك اوضح بعـض البـاحثين (Kabanos and Tsangaris, 1984) ان وجود ماء التبلور يشخص بظهور حزمة عريضة وضـعيفة تـشمل المـدى (3200-3600 سـم$^{-1}$) وعند وجود ماء تناسق اضافة لماء تبلور فـان مـاء التناسـق يعطـي حزمـة قويـة عنـد المنطقـة (3400-3440 سم$^{-1}$) المطبوعة على الحزمة العريضة انفة الذكر، والجدول (6) يظهر تفاصيل ونـوع جزيئات الماء الموجودة في المعقدات حيث يلاحظ وجود حزمة عريضة وضعيفة في غالبيـة المعقـدات بينما يتميز القسم الأخر بوجود حزمة حادة وقوية في المنطقة (3400-3450 سـم$^{-1}$) وتمثـل υ (H_2O) إضافة إلى حزمة أخرى ضعيفة عند (841-887 سم$^{-1}$) وتمثل $R(H_2O)$.

اما حزمة امتصاص الاصـرة (M – N) فقـد لوحظـت فـي جميـع المعقـدات فـي المنطقـة (415-436سم$^{-1}$) وتتفق هذه القيم مع ما ذكره (Nakamoto) (Nakamoto, 1997) في هذا المجال أمـا حزمة امتصاص أصرة (M – O) فقد ظهرت في المنطقة (460-475 سم$^{-1}$) مؤكدة بذلك ارتباط ايونات الفلزات مع قواعد شيف عن طريق ذرة الأوكسجين. كما في الجداول (6،5).

ظهرت حزم امتـصاص مجموعـة البريـدين فـي الليكانـدات مـا بـين (621-630 سـم$^{-1}$) (Nakamoto, 1997) وعند قياس اطياف المعقدات ازيحت حزم الامتصاص لهذا المجموعة نحو ترددات اعلى من ترددات الليكاند تتراوح بين (640-655 سم$^{-1}$) للمعقـدين (7،1) دلالـة علـى اشـتراك ذرة نتروجين مجموعة البريدين، بينما لوحظ تغير طفيف في موقع الحزمة لبقيـة المعقـدات الحاويـة علـى مجموعة البريدين حيث تزاح نحو ترددات اوطأ بحدود (5 سم$^{-1}$) تقريباً مما يدل على عدم اشـتراك ذرة نتروجين مجموعة البريدين في التناسق مع الفلز كما في الجدول (6،5). ظهرت حزم الامتطاط لمجموعة (C-S-C) في الموقع (Silverstein, 1974) (631-660 سم$^{-1}$) في الليكانـدات (L_3-L_1) وعنـد قيـاس أطياف المعقدات أظهرت بأن قيمة الترددات غير متغيرة او مزاحة الى تردد أعلى بمقدار (5 سم$^{-1}$) وهذا يدل على أنها غير مشتركة في التناسق مع ذرات الفلز.

الجدول 5: أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات (cm^{-1})

	υ(C=N)	υ(C-O)	التردد الامتطاطي υ(O-H)	التردد الانحنائيδ (O-H)	υ NH	υ(COO) sym	υ(COO) asy	δ(Py)	υ(C-S-C)
L_1	$1640_{(S)}$	---	---	---	---	$1378_{(S)}$	$1583_{(S)}$	$3630_{(w)}$	$657_{(w)}$
L_2	$1633_{(m)}$	---	---	---	---	$1380_{(S)}$	$1600_{(S)}$	$621_{(m)}$	$631_{(m)}$
L_3	$1628_{(m)}$	$1226_{(w)}$	$(3300)_{(b)}$	$(1312_{(m)}$	$3100_{(w)}$	$1383_{(m)}$	$1577_{(S)}$	---	$660_{(w)}$

S= قوية (strong)

m = متوسطة القوة(medium)

w = ضعيفة (weak)

الجدول 6: أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات.

رقم المعقد	υ (C=N)	υ (C-O)	υ (COO^-) sym.	υ (COO^-)asy.	ΔV	υ(M-N)	υ(M-O)	υH_2O	R(H_2O)	δ(Py)	υ(C-S-C)
1	$1617_{(S)}$		$1390_{(w)}$	$1548_{(m)}$	158	$436_{(S)}$	$473_{(m)}$	$(3280\text{-}3590)_{(w)}$	---	$655_{(w)}$	$661_{(m)}$
2	$1619_{(m)}$		$1422_{(w)}$	$1593_{(w)}$	171	$415_{(w)}$	$470_{(m)}$	$3450_{(S)}$	$872_{(m)}$	$616_{(m)}$	$636_{(m)}$
3	$1618_{(S)}$	$1206_{(m)}$	$1380_{(w)}$	$1543_{(w)}$	163	$436_{(m)}$	$463_{(m)}$	$3450_{(S)}$	$879_{(m)}$	---	$665_{(w)}$
4	$1622_{(m)}$		$1420_{(w)}$	$1593_{(w)}$	173	$435_{(m)}$	$470_{(w)}$	$3430_{(S)}$	$887_{(m)}$	$625_{(w)}$	$662_{(w)}$
5	$1621_{(w)}$		$1415_{(vw)}$	$1590_{(vw)}$	175	$431_{(m)}$	$468_{(S)}$	(3220-3600 $_{(w)}$	---	$618_{(vw)}$	$635_{(w)}$
6	$1607_{(m)}$	$1209_{(S)}$	$1405_{(w)}$	$1582_{(w)}$	177	$426_{(w)}$	$463_{(w)}$	$3430_{(S)}$	$865_{(m)}$	---	$666_{(w)}$
7	$1605_{(m)}$		$1400_{(m)}$	$1577_{(m)}$	177	$429_{(m)}$	$469_{(m)}$	$(3310\text{-}3610)_{(w)}$	---	$640_{(m)}$	$661_{(m)}$
8	$1612_{(S)}$		$1402_{(m)}$	$1555_{(vw)}$	153	$434_{(m)}$	$474_{(S)}$	$(3290\text{-}3600)_{(w)}$	---	$616_{(w)}$	$636_{(w)}$
9	$1610_{(m)}$	$1221_{(m)}$	$1435_{(w)}$	$1598_{(m)}$	163	$433_{(m)}$	$460_{(m)}$	$(3400\text{-}3640)_{(w)}$	---	---	$665_{(m)}$
10	$1610_{(S)}$		$1385_{(w)}$	$1545_{(m)}$	160	$425_{(S)}$	$475_{(m)}$	$(3240\text{-}3590)_{(w)}$	---	$627_{(w)}$	$662_{(w)}$
11	$1614_{(m)}$		$1382_{(vw)}$	$1545_{(vw)}$	163	$427_{(w)}$	$463_{(m)}$	$(3200\text{-}3580)_{(w)}$	---	$616_{(m)}$	$636_{(w)}$
12	$1621_{(S)}$	$1215_{(w)}$	$1388_{(w)}$	$1548_{(m)}$	160	$425_{(w)}$	$475_{(m)}$	$3410_{(S)}$	$866_{(w)}$	---	$667_{(w)}$
13	$1607_{(S)}$		$1410_{(w)}$	$1592_{(w)}$	182	$436_{(m)}$	$469_{(W)}$	$(3210\text{-}3600)_{(w)}$	---	$625_{(w)}$	$661_{(w)}$
14	$1627_{(S)}$		$1400_{(w)}$	$1585_{(w)}$	185	$425_{(w)}$	$472_{(w)}$	$(3230\text{-}3610)_{(w)}$	---	$617_{(S)}$	$635_{(w)}$
15	$1605_{(m)}$	$1217_{(m)}$	$1381_{(m)}$	$1547_{(w)}$	166	$430_{(vw)}$	$470_{(w)}$	$3440_{(S)}$	$841_{(w)}$	---	$666_{(w)}$

S = قوية (strong)

m = متوسطة القوة (medium)

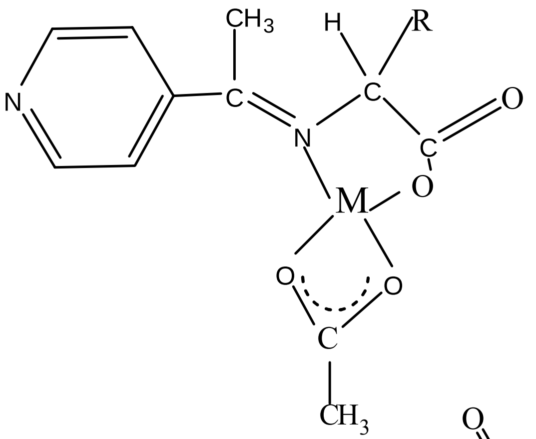
w = ضعيفة (weak)

vw = ضعيفة جدا (very weak)

استناداً إلى نتائج القياسات الفيزيائية الواردة آنفا، يمكن اقتراح تراكيب المعقدات المحضرة أحاديـة وثنائية النوى المتجانسة كالأتي:

1- معقدات احادية النوى.

a- التراكيب المتوقعة لمعقدات من نوع $[ML(CH_3COO)].H_2O$ ونوع $[ML(H_2O)]$ اذ يرجح ترتيـب رباعي السطوح إذ أن:

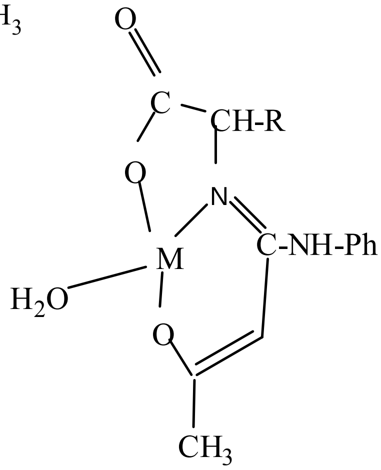


$R = CH_3-S-(CH_2)_2$

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

L=L_1 =L_2 المعقدين رقم (10,5).

M= Zn(II) ،L=L_2 ، المعقد رقم(11).

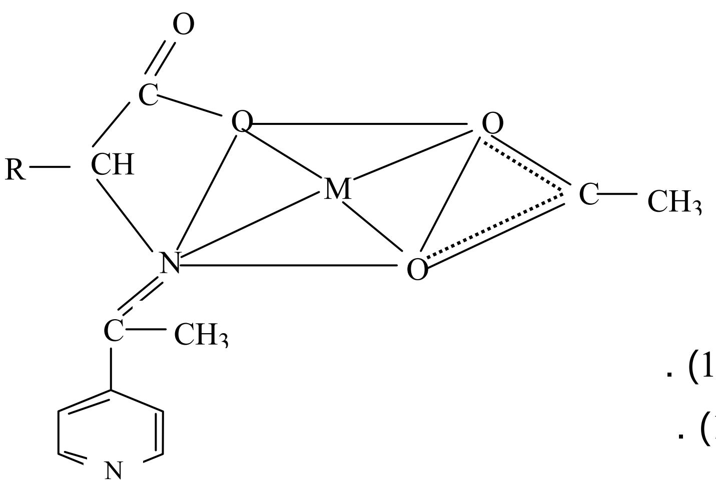


$R = CH_3-S-(CH_2)_2$

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

L=L_3 المعقدات رقم (12,6,3).

b- معقدات من نوع $[ML(CH_3COO)]H_2O$ و $[ML(H_2O)]$ إذ أن الترتيـب المقتـرح هـو المربـع المستوي حول الايون الفلزي

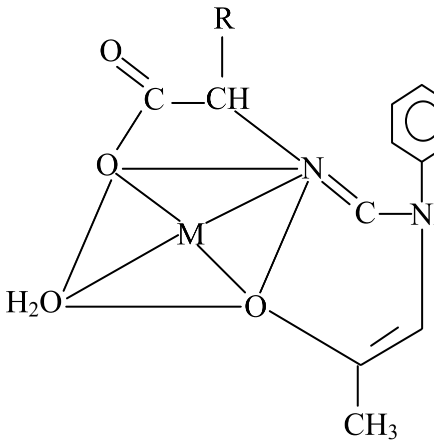


حيث ان:

$R = CH_3-S-(CH_2)_2$

M= Cd(II) , L=L_1 المعقد رقم (13) .

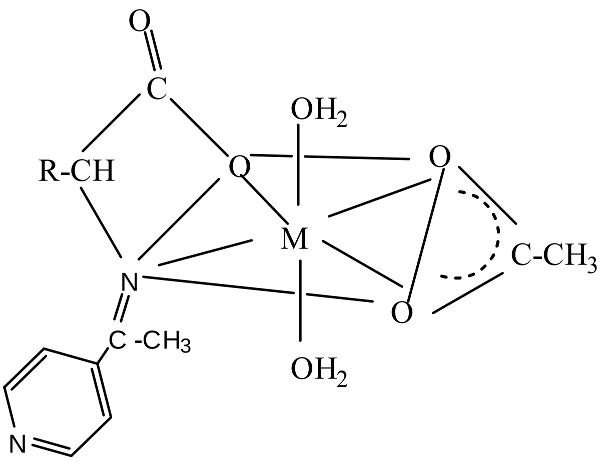
M= Cd(II) ،L=L_2 المعقد رقم (14) .



حيث ان:

CH_3 | $S-(CH_2)_2=R$ ، $Cd(II)=M$, $L_3=L$ المعقد رقم (15) .

c- معقدات من نوع $[ML(CH_3COO)(H_2O)_2]$ سداسي التناسق وبترتيب ثماني السطوح (منتظم او مشوه).



حيث ان:

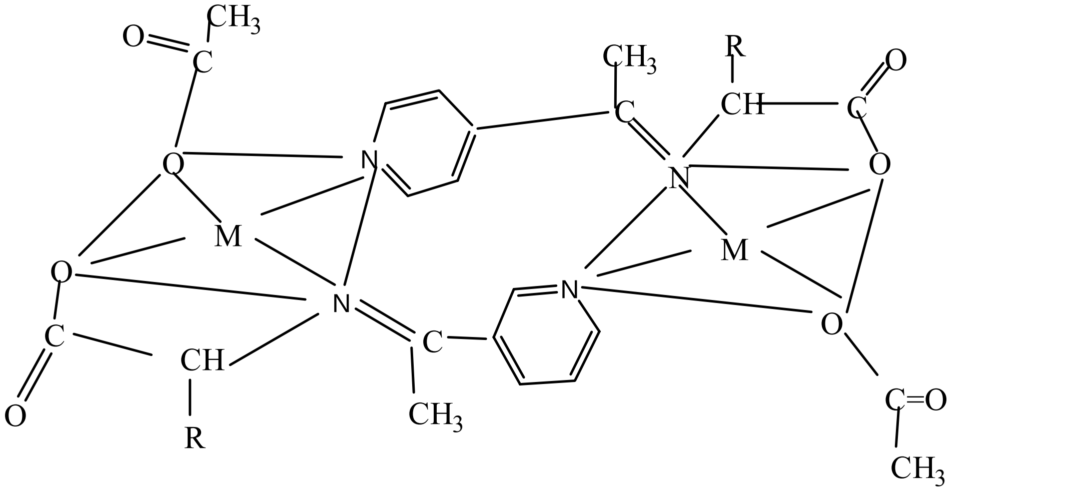
CH_3 | $S-(CH_2)_2$ =R

$Ni(II)=M$ ، $L_1=L$ ، المعقد رقم (4)

$Co(II)=M$ ، $L_2=L$ ، المعقد رقم (2)

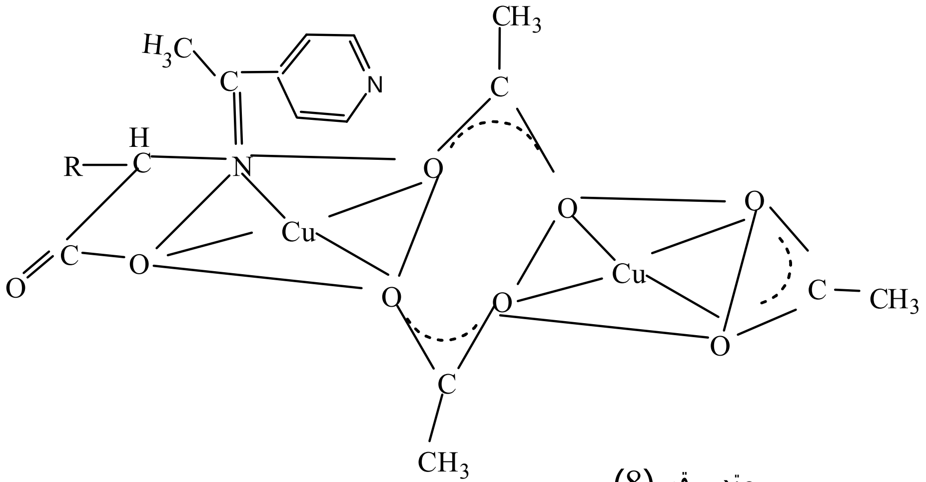
2- معقدات ثنائية النوى المتجانسة.

a- التركيب المقترح للمعقدين بصيغة $[M_2(L_1)_2(CH_3COO)_2].2H_2O$



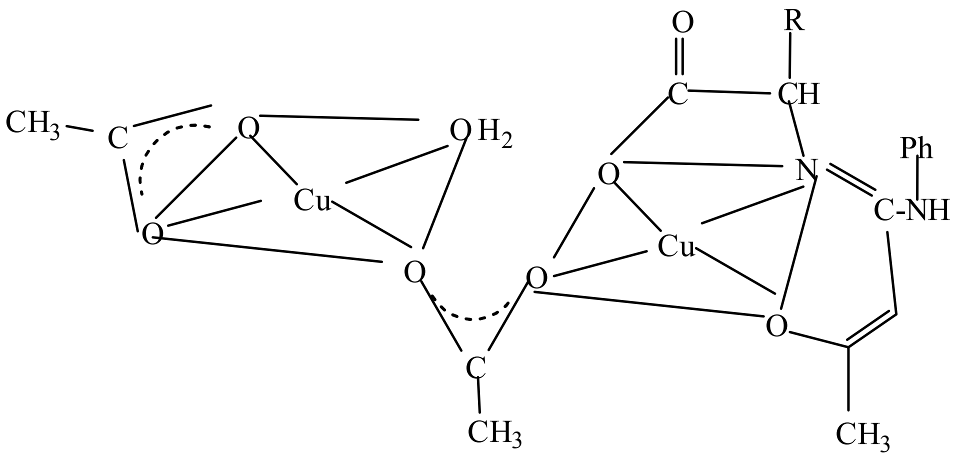
حيث ان: R = CH_3 | $S-(CH_2)_2$ ، $Cu(II), Co(II)=M$ ، معقد رقم (1،7).

b- التركيب المقترح للمعقد بصيغة $[Cu_2(L_2)(CH_3COO)_3].H_2O$



حيث ان: $R = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ S — (CH_2)_2 \end{array}$ ، معقد رقم (8).

C- التركيب المقترح للمعقد بصيغة $[Cu_2(L_3)(CH_3COO)_2.(H_2O)]$



حيث ان: $R = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ S — (CH_2)_2 \end{array}$ ، معقد رقم (9).

المصادر الأجنبية

Bailar, J.C.; Emeleus, H.J.; Nyholm, S.R., and Dekenson, A.F.T., 1973. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Binuclear Ni(II) Complex Containing a Polyimidazole Ligand. Comprehensive Inorganic Chemistry.1st Edn., Pergamon Press, Oxford.

Buchanan, R.M.; Mashuta, M.S.; Oberhansen, K.J., and Charoson, J.F.R., 1989. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Binuclear Ni(II) Complex Containing a Polyimidazole Ligand. J. Amer. Chem. Soc., 111:4497p.

Chohan, Z.H.; Farooq, M.A., and Iqbal, M.S., 2000. Synthesis, Characterization and Biologyical Properties of Anions on Bivalent Transition Metal Co(II) and Ni(II)

Complexes with a Cylhydrazine Derived ONO donor Schiff Bases. Metal. Based. Drugs.7, 133p.

Ciobanu, A.; Zalaru, F.; Zalaru, C.; Dumitrascus, F., and Draghici, C., 2003. Coordination Compounds of Cu(II) with Schiff Bases Derived from Formylmenthone and Aromatic Amines. Acta Chim. Slov.,50, 441p.

Cotton, F.A., and Wilkinsan, D., 1988. Advanced Inorganic Chemistry. 5th Edn. Wiley-Interscience, New York.

Das, R.C.; Mishra, M.K., and Mohanty, S.K., 1980. Mixed Ligand Complexes of Nickel(II) with Salicyclidene Amino-carboxylic Acids and N-donor Ligands. J. IndianChem. Soc., 57: 667p.

Dawod, M.M., and Khalili, F.I., 1989. Preparation and Study of some Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes with Furfural Aldehyde Schiff Bases. Polyhedron,8: 21p.

Dey, K.; Ray, S.; Bhattacharyya, P.K.; Gangopadh, A.; Bhasin, K.K., and Verma, R.D., 1985. Salicylialdehyde-4-Methoxybenzoylhydrazne and Diacetyl Bis (4-Methoxybenzoylhydrazne) as Ligands for tin, Lead and Zirconium. J. Indian Chem. Soc., 62: 809p.

Figgs, B.N., and Lewis, J., 1960. Modern Coordination Chemistry. Interscience, NewYork, USA. 400p.

Gamo, I., 1961. Infrared Absorpation Spectra of Water of Crystallization in Cobaltous Chloride Hexa and Dehydrate Crystals. Bull. Chem. Soc., 34: pp.760,1430.

Iskender, M.F.; Zayan, S.E.; Khlifa, M.A., and Sayed, L.Ei., 1974. Coordination Compounds of Hydrazine Derivatives with Transition Metal (The Reaction of Aroylhydrazines with Nickel(II), Cobalt(II) and Copper(II) salts). J. Inorg. Nucl. Chem., 36: 551p.

Kabanos, T.A., and Tsangaris, J.M., 1984. Deprotonated and Non-deprotonated Complexes of N-(2-Aminophenyl)Pyridine-2-Carboxamide and N-(-Aminophenyl) Pyridine-2-Carboxamide with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II). J.Coord.Chem., 13: 89p.

Khalifa, M.; Mohammed, A., and Ali, M., 1996. Tridentate Chlate Compounds. Bull. Fac. Sci. 36(1): pp.81-85.

Manoussakis, G.E., and Bolos, C.A., 1985. Synthesis and Characterization of a Series of New Mixed Ligand Complexes of Manganese(III), Iron(III), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) with Schiff Bases of N,N-Diethylamino-Dithiocarbamate as Ligands. Inorg. Chim. Acta Bioinorg. Chem.108: 215p.

Martel, A.E., 1971. Coordination Chemistry. Van Nostrans Reinhold, NewYork,1p.

Mustafa, I.A., and AL-Asa'ady, B.Kh., 2004. Di and Tetra- Nuclear Schiff- Base Complexes Derived from 3,3-Diamino Benzidine and Acetylacetone. Nation. J.Chem., 13: pp.65-72.

Nakamoto, K., 1997. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds. 5th Edn.,Wiley-Inter Science Publication, New York,part B, 24p.

Narula, A.K.; Singh, B., and Kappor, R.N., 1982. Anthranilic Acid Hydrzide Complexes of Aluminium (III) and Titanium (IV). J. Indian Chem. Soc. 59:1296p.

Nawar, N.A.; Shallaby, A.M.; Hosney, N.M., and Mostafa, M.M., 2001. Mono- and Binuclear Schiff Base Complexes Derived From Glycine, 3-Acetylpyridine and Transition Metal Ions. Transition Metal Chem.,26: pp.180-185.

Nicholls, D., 1973. The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel., Pergamon Press, Oxford,1st Edn., 1155p.

Patel, K.S., and Ikekwere, P.O., 1981. Magnetic and Spectral Properties of Cu (II) Cyanobenzoates. J. Inorg. Nucl. Chem., 43: 51p.

Samantray, A.; Mishara, S.B., and Mohapatra, B.K., 1980. Diethanolamine Complexes of Co (II), Ni (II), Zn (II) and Cd (II). J. Indian Chem. Soc., 57: 14p.

Sharma, P.K.; Handa, R.N., and Dubey, S.N., 1996. Synthesis and Characterization of some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphthylidene) Amino Acids. Synth. React. Inorg. Met-Org.Chem., 26(7): pp.1219-1230.

Silverstein, R.M.; Bassler, G.C., and Morril, T.C., 1974. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley, New York, 100p.

Sallomi, I.J., and Shaheen, A., 1998. Complexes of Cobalt (II), Nickel (lI) and Copper (II) with Ortho- and Para-phenylenediamine Derivatives J. Polyhedron, 17: pp.1429-1434.

Thompson, K.; Bridson, N., and Lqurence, H., 1994. Dinuclear Copper(II) and Cobalt(II) Complexes of the Tetrakis (Benzimidazol-2-yl) Benzene (BTBI): Metallacyclic and Non Metallacyclic Derivatives .x-ray Crystal Structures of $[Cu_2(BTBI)_2][Cu_2(BTBI)Cl_2(DMF)_4]Cl_4$. 12DMF and $[Co_2(BTBI) Br_4]$. 4DMF. Inorg.Chem.,33: 54p.

Wong, A.; Guargbin, Chang, Jams, C., 1994. Nickel (II) Complexes of a Symmetrical Tridentate and Sciff Bases. Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 24(7): pp.1091-1097.

Wu, J.C.; Tang, N.; Liu, W.S.; Tan, M.Y., and Chan, A.S.C., 2001. Intremolecular Hydrogen Bond Self-template Synthesis of some New Robson-type Macrocyclic Ligands. Chin. Chem. Lett.,12: 757p.