

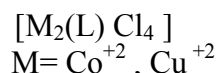
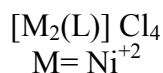
## Synthesis and preparation of new tetra dentate macrocyclic ligand type $N_2S_2$ and metal complexes with di valence cobalte nickel and copper and studying thermodynamic properties of complexes

تحضير وتشخيص ليكاند حلقة كبيرة رباعي السن جديد من نوع  $N_2S_2$  ومعقداته الفلزية للكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية التكافؤ مع الدراسة الترموديناميكية للمعقدات المحضرة

م.م شذى عبد الامير جواد أ.م.د عاشور حمود أ.د صالح مهدي حداوي  
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

### الخلاصة :

تضمن البحث تحضير وتشخيص ليكاند حلقة كبيرة جديد من نوع ( $N_2S_2$ ) ومعقدات ثنائية النواة مع بعض الايونات للعناصر الانتقالية الثنائية ذات الصيغة العامة :



حيث

حضر الليكاند بخطوتين تضمنت الخطوة الاولى مفاعلة مكافئين من حامض الخليك الكبريتي مع مكافئ واحد من اثيلين ثنائي امين . وبعد اتمام تحضير هذا المشتق تم تحضير الليكاند النهائي من خلال مفاعلة مكافئين من المشتق مع مكافئ واحد فقط من المركب (بنثا ارثريتول تترابرومايد) وبعد ذلك تم تحضير المعقدات من خلال مفاعلة الليكاند الناتج مع مكافئين من الايونات الفلزية ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) . شخخص الليكاند والمعقدات المحضرة بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية – المرئية وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة لليكاند والتحليل الكمي الدقيق للعناصر . اضافة الى قياسات التوصيلية المولارية و قياسات درجات الانصهار والحساسية المغناطيسية . بينت الدراسات ان الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المحضرة هي ثمانية السطوح المشوهة ( distorted octahedral ) للكوبلت و للنحاس ورباعي السطوح للنيكل (tetrahedral) . كما تم ايجاد نسبة الايون الى الليكاند (M:L) بطريقة النسب المولية فكانت (2:1) لكل المعقدات المحضرة وحسبت ثوابت الاستقرارية ( $K_{sta}$ ) والدوال الترموديناميكية ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ) اذ بينت ان المعقدات ذات استقرارية عالية والتفاعلات ماصة للحرارة وتحصل بصورة تلقائية.

### Abstract :

The macrocycle ligand type  $N_2S_2$  have been prepared in through two steps . The first included the reaction between two equivalent of mercapto acetic acid and one equivalent of ethylene di amine , the second included the reaction of first step precursor with penta erythritol tetra bromide , to obtained the target ligand .  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  from there action of the ligand Complexes were prepared with metal ions 1:2 ratio , the prepousd compounds were characterized by FT-IR , UV-Vis , NMR , C.H.N spectrosopies , mass spectra as well as the molar conductivity and magnetic successptibility , stability constant and mole ratio was carried out of prepared complexes these measurements shows the suggested geometry around the cobalt ion and cupper ion is distorted octahedral and tetrahedral around nickel ion . The effect of temperature on the stability constants were found to raising the Temperature . the thermodynamic function ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) of the formed complexes were calculated at range of temperature that showed complexes formation reaction was undo thermic and spontaneous .

**Key words :** mercapto acetic acid , ethylene di amine , thermodynamice study.

## المقدمة :

ربما ان اكبر مساحة طورت في الكيمياء في العقود الاربعة الاخيرة هي الكيمياء التناسقية والتي طبقت خصوصا على معقدات العناصر الانتقالية ، ليس لتطورها السريع من الناحية العملية فقط ، ولكن لما كان لها من اسهام متجدد في تراكيب هذه المعقدات وفي تحديد التركيب والتاصر.

تلعب المعقدات دورا مهما ومتزايدا في الصناعة ، من عوامل مقاومات للتاكل ، ومعاملات التربة ، الى المعاملات الطبية والتي اختبرت واكدت اهميتها في الحياة المعاصرة [1]. كما ان لبعض المعقدات البيولوجية المهمة مثل الكلوروفيل، الهيموكلوبين وفيتامين (B<sub>12</sub>) دورا مهما في الكائنات الحية التي تحتويها .

ان تكوين المعقدات في الحقيقة هي ظاهرة عامة. ولكنها لوحظت خصوصا في ايونات العناصر الانتقالية. يتكون كل معقد من ناتج تفاعل انواع من حوامض- قواعد لويس حيث ان احدى الذرات الحاوية على اوربييتال خال (عموما فلز) تجذب زوجا من الالكترونات من ذرة اخرى (عموما لافلز) [2]، ولكي يحدث الارتباط نتيجة تفاعل كهذا ، يجب ان يكون الفلز حاويا على اوربييتالات ممتاثلة ، متوفرة ، خالية ، وذات طاقة واطنة معتدلة. لذلك فقد اصبحت دراسة المركبات التناسقية من المجالات الرئيسية للابحاث الكيميائية اللاعضوية لما تتميز به هذه المركبات من الوان غير اعتيادية وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة.

وفي الوقت الحاضر ينصب الاهتمام بصورة كبيرة على دراسة طبيعة المعقدات من نوع ثنائية النواة المتجانسة ( homo dinuclear ) اذ يكون لليكاند فيها القابلية على التفاعل مع اثنين من ايونات العناصر الانتقالية حيث تتصرف هذه المعقدات كنماذج حياتية ( mimics ) للمواقع الفعالة لبعض الانزيمات المعدنية ( metalloenzymes ) الموجودة في الانسان [3].

## الجزء العملي :

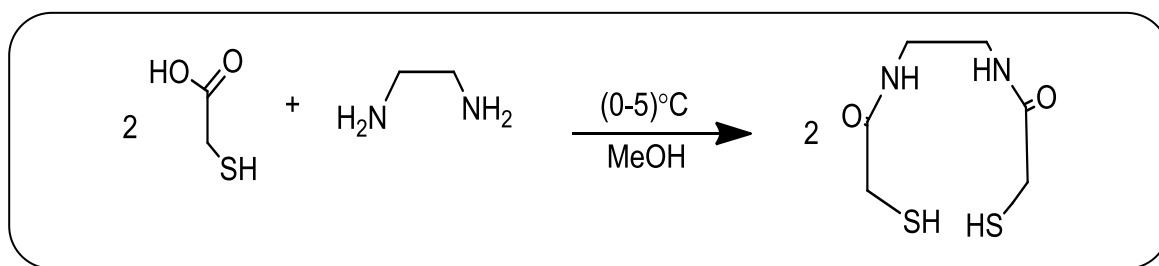
جهزت معظم المواد المستخدمة من شركتي Merck و BDH و بدون اي عمليات تنقية اضافية ، قيست درجات الانصهار باستخدام Digt . Electrothermal M.P App ، وسجلت اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية باستخدام جهاز ( Shimadzu , Japan ) , UV-Visible Spectro photometer – 1800 ، سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز [ Shimadzu (Japan) FTIR-8400 S ] ، وسجلت اطياف NMR باستخدام جهاز [ Broker – 400 Germany ] وسجلت اطياف الكتلة باستخدام الجهاز [ Shimadzu UFms Gcms – TQ 8030 ] اجريت الدراسة الترموديناميكية باستخدام حمام مائي Mennent W13/0137-45 ، قيست التوصيلية الكهربائية باستخدام جهاز Digital Conductivity meter – WT – 720 – inolab (Germany) .

## تحضير الليكاند (L) :

حضر الليكاند [L] بخطوتين رئيسيتين :

### الخطوة الاولى / تحضير المشتق

أذيب (2.2 mL، 3.2×10<sup>-2</sup> mol) من مادة حامض الخليك الكبريتي (mercapto acetic acid) في (15mL) من الميثانول ثم اضيف اليه مع التحريك المستمر (1.11mL ، 1.6×10<sup>-2</sup>mol) من مادة اثيلين ثنائي امين ethylene di (amine) مع التحريك بالمحرك المغناطيسي لمدة ساعة في حمام ثلجي ذو درجة حرارة (0-5)°C . ثم سخن (15mL) من الميثانول الى درجة حرارة 30°C واطيف الى محلول التفاعل مع التحريك . إذ لوحظ تكون راسب ابيض بعد غسله مرتان بالايثانول البارد والأثير كان ذو وزن (1.578 g) ونسبة منتج (46.4%) ودرجة غليان (101-103)°C .

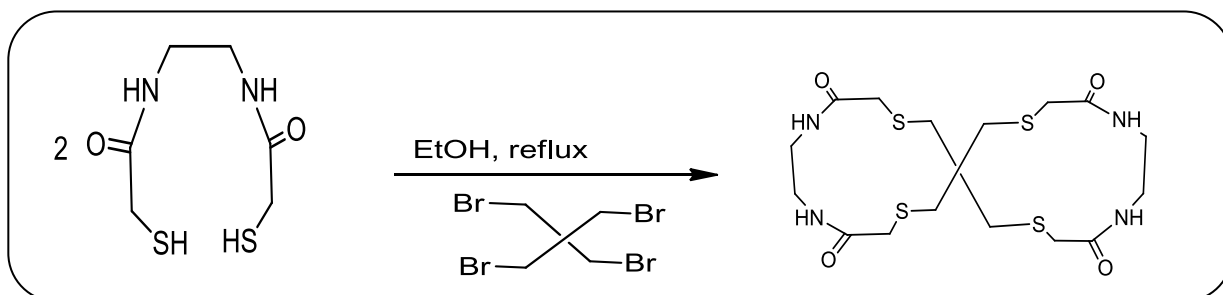


الشكل (1) : تحضير المشتق

### الخطوة الثانية / تحضير الليكاند [L]

أذيب (0.537 g، 0.25×10<sup>-2</sup>mol) من المشتق بكمية قليلة من الايثانول . ومع التحريك المستمر اضيف الى المحلول (10<sup>-2</sup> 0.5 ×10<sup>-3</sup> mol) من KOH المذاب في الكحول الايثيلي . وبعدها اضيف الى المزيج وبشكل بطيء (0.5 ×10<sup>-3</sup> mol)

1.28g) من المادة الجسرية (penta erythryle tetra - bromide) و ترك المحلول للتحريك والتصعيد لمدة ساعتين وبدرجة حرارة  $^{\circ}\text{C}$  (70-80) وبعد الترشيح والغسل مرتان بالايثانول البارد و الايثر يكون الراسب ذو لون ابيض و بوزن (0.317 g) و بنسبة منتج (58 %) و درجة انصهار  $^{\circ}\text{C}$  (262-265) .



الشكل (2) : تحضير الليكاند [L]

### تحضير المعقدات :

#### تحضير المعقد $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$

حضر هذا المعقد بطريقة القالب (Template reaction) بأستخدام المشتق مع المادة الجسرية (erythryle tetra bromide) و بوجود كلوريد الكوبلت المائي ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) وكما يلي : انيب ( $1.3 \times 10^{-3} \text{ molL}$ , 0.27 g) من المشتق المحضر في (15ml) من الايثانول ثم اضيف الى المحلول مع التحريك المستمر ( $0.5 \times 10^{-3} \text{ molL}$ , 0.29 g) من KOH المذاب في الكحول الايثانولي ثم اضيف الى المزيج و ببطيء ( $6.4 \times 10^{-4} \text{ molL}$ , 0.25 g) من المادة الجسرية (penta erythryle tetra bromide) ، ترك المزيج للتحريك لمدة عشر دقائق ثم اضيف اليه بالتدريج مع التحريك المستمر ( $0.31 \times 10^{-3} \text{ molL}$ ) من كلوريد الكوبلت المائي ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) المذاب في (10ml) من الايثانول . ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعتين حيث لوحظ تغير اللون وبعد الترشيح والغسل مرتان بالايثانول و الايثر اعطى راسبا (اسود) و بوزن (0.37 g) و بنسبة منتج (39%) و درجة انصهار  $^{\circ}\text{C}$  (222-225) .

#### تحضير المعقد $[\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$

حضر هذا المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة . ما عدا استخدام (0.31 g) من كلوريد النيكل المائي ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) حيث تكون راسب ذو لون (اخضر ترابي) و بوزن (0.339 g) و بنسبة منتج (44.1%) و درجة انصهار  $^{\circ}\text{C}$  (299) dec.

#### تحضير المعقد $[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$

حضر هذا المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة . ما عدا استخدام (0.22 g) من كلوريد النحاس الثنائي المائي ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) حيث تكون راسب ذو لون (ازرق) و بوزن (0.48 g) و بنسبة منتج (72.9%) و درجة انصهار  $^{\circ}\text{C}$  (-181) . (178)

#### والجدول (1) يبين معلومات عن الليكاند المحضر ومعقداته

| Comp.                                | M.wt   | Formula  | Color      | Melting point $^{\circ}\text{C}$ | Yield% |
|--------------------------------------|--------|--|------------|----------------------------------|--------|
| [L]                                  | 480.68 | $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$                         | ابيض       | 262-265                          | 58     |
| $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$ | 740.37 | $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{Co})_2\text{Cl}_4$ | اسود       | 222-225                          | 39     |
| $[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$ | 749.59 | $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{Cu})_2\text{Cl}_4$ | ازرق       | 178 -181                         | 72.9   |
| $[\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$ | 739.89 | $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{Ni})_2\text{Cl}_4$ | اخضر ترابي | 299 dec.                         | 44.1   |

### النتائج والمناقشة :

اتصفت المعقدات الكيليتية المحضرة مع الليكاند بألوان مغايرة للون الليكاند كما واتصفت بأستقراريتها تجاه الهواء . كما اتصفت بقابلية ذوبانها في البعض من المذيبات العضوية القطبية وغير القطبية والجدول (2) يبين نتائج اختبار الذوبانية لها :

جدول (2): نتائج اختبار الذوبانية لليكاند ومعقداته

| Compound                              | DMF | DMSO | MeOH | H <sub>2</sub> O | Acetone | benzen | n-hexan | Aceto-nitryl | dichloro-methane |
|---------------------------------------|-----|------|------|------------------|---------|--------|---------|--------------|------------------|
| [L]                                   | +   | +    | +    | +                | -       | -      | -       | -            | +                |
| [Co <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ] | +   | +    | ÷    | +                | -       | -      | -       | -            | -                |
| [Cu <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ] | +   | +    | ÷    | ÷                | -       | -      | -       | -            | -                |
| [Ni <sub>2</sub> (L) ]Cl <sub>4</sub> | +   | +    | ÷    | ÷                | ÷       | -      | -       | +            | -                |

+ ذائب، - غير ذائب، ÷ ذائب جزئياً

وافقت قيم التحليل الكمي للعناصر العملية لليكاند ومعقداته القيم النظرية

جدول (3): قيم التحليل الكمي للعناصر العملية والنظرية لليكاند ومعقداته

| Compound                               | %C    |       | %H   |      | %N    |       | %S    |       |
|--|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
|  | Cal.  | Exp.  | Cal. | Exp. | Cal.  | Exp.  | Cal.  | Exp.  |
| [L]                                    | 42.48 | 42.47 | 5.87 | 5.86 | 11.66 | 11.65 | 26.68 | 26.66 |
| [Co <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ]  | 27.58 | 27.52 | 3.81 | 3.83 | 7.51  | 7.61  | 17.32 | 17.35 |
| [Ni <sub>2</sub> (L) ]Cl <sub>4</sub>  | 27.60 | 27.66 | 3.81 | 3.84 | 7.57  | 7.42  | 17.34 | 17.25 |
| [Cu <sub>2</sub> (L) Cl <sub>4</sub> ] | 27.24 | 27.28 | 3.74 | 3.79 | 7.47  | 7.52  | 17.11 | 17.12 |

دراسة طيفية لتقدير الايونات الفلزية (Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>) بواسطة اليكاند [L] المحضر .

#### تأثير الدالة الحامضية

تعد حامضية محاليل مزج الايونات الفلزية والليكاند مهمة في عملية التناسق . اذ يفضل كل ايون فلزي عند تناسقه مع الليكاند دالة حامضية معينة تختلف عن الدالة الحامضية لايون فلزي اخر و هذه تسمى الدالة الحامضية الفضلى . وقد استدل على الدالة الحامضية الفضلى لتكوين معقدات الايونات (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) و ذلك بقياس الامتصاص لعدد من محاليل مزج الايونات الفلزية مع الليكاند [L] ضمن مدى من الدوال الحامضية تراوحت ما بين (pH=4) و (pH=7) و (pH=10) وقد تبين بأن المعقدات اعطت امتصاص اعظم عند الدالة الحامضية (pH=10) اي في الوسط القاعدي .

#### تأثير الزمن

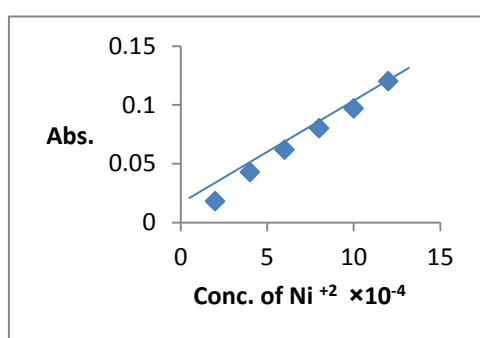
ينصب اهتمام العاملين في الكيمياء و خاصة في الكيمياء التحليلية على الزمن اللازم لبلوغ المعقد اقصى استقرارية من جهة وعلى بقاء المعقد مستقر لاقصى مدة زمنية من جهة اخرى [4] . لقد تمت دراسة الزمن الاقصى لكل معقد ومتابعة التغيرات الحاصلة على قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات لمدة زمنية تراوحت من لحظة المزج وصولاً الى (60) دقيقة اذ يتضح جلياً مدى استقرارية محاليل هذه المعقدات في الجدول التالي :

| Time/min                                   | 5     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs.[Co <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ]  | 0.573 | 0.572 | 0.573 | 0.574 | 0.575 | 0.576 | 0.576 |
| Abs.[Ni <sub>2</sub> (L) Cl <sub>4</sub> ] | 0.112 | 0.111 | 0.110 | 0.112 | 0.113 | 0.114 | 0.114 |
| Abs.[Cu <sub>2</sub> (L) Cl <sub>4</sub> ] | 0.825 | 0.824 | 0.822 | 0.826 | 0.827 | 0.828 | 0.828 |

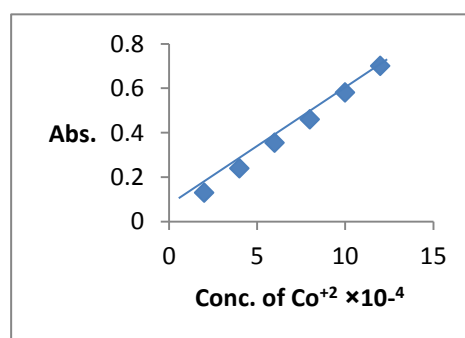
جدول (4) : تأثير الزمن على امتصاص محاليل الايونات الفلزية مع الليكاند [L].

### (3-3) منحنيات المعايرة القياسية :

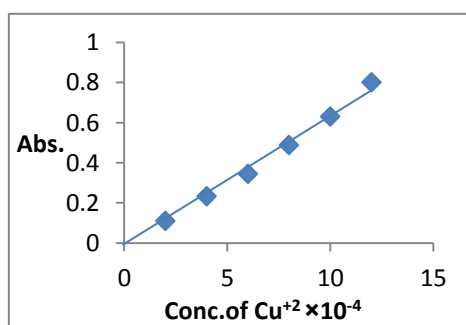
تم اعداد منحني المعايرة للايونات موضوع الدراسة مع الليكاند [L] بتحضير مجموعة من المحاليل ذات تراكيز مختلفة و قد تبين ان التراكيز المختارة تخضع لقانون لامبرت – بير وذلك لاعطائها امتصاصا طيفيا مقبولا عند التراكيز ( $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  مولاري).



Ni<sup>2+</sup>



Co<sup>2+</sup>



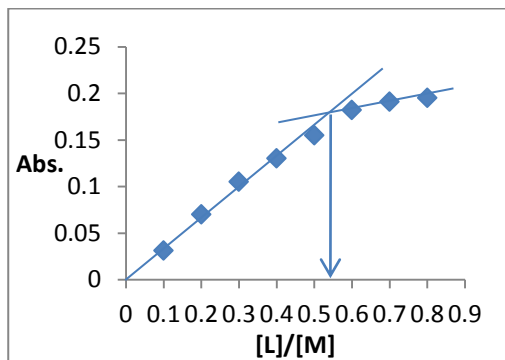
Cu<sup>2+</sup>

الشكل (3) : منحنيات المعايرة للمعدن قيد الدراسة

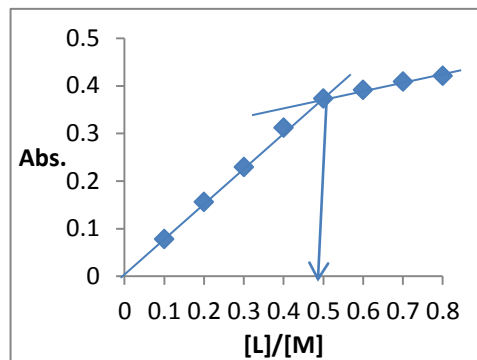
### تعيين التراكيب المحتملة للمعدن :

ان الطريقة الطيفية تعد من الطرق المهمة لايجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعدن وخاصة الملونة منها . و تستعمل اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية بشكل واسع في هذا المجال . وتعد طريقة النسب المولية من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز: الليكاند)، وتتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين الامتصاص على المحور الصادي و نسبة تركيز (الفلز: الليكاند) على المحور السيني ، ثم نرسم الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هي نسبة (الفلز: الليكاند) في المعدن [5]

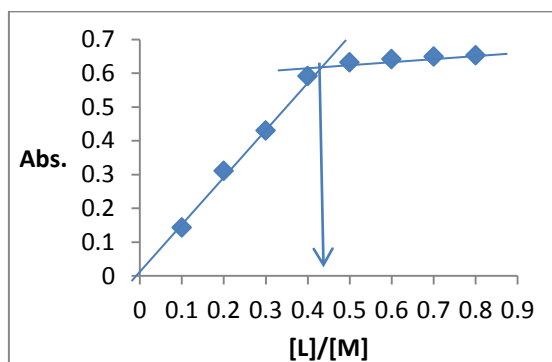
وقد تبين ان نسبة الليكاند الى الفلز هي (M:L) هي (2:1) ولكافة المعقدات قيد الدراسة



Ni<sup>2+</sup>



Co<sup>2+</sup>

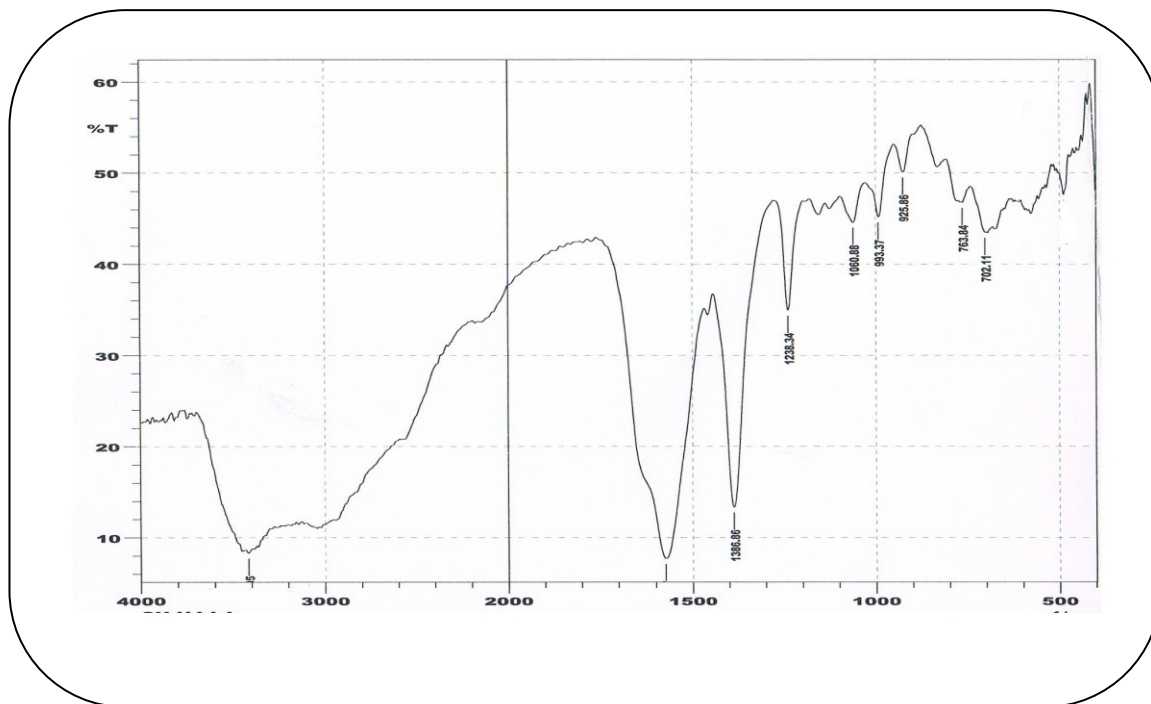


Cu<sup>2+</sup>

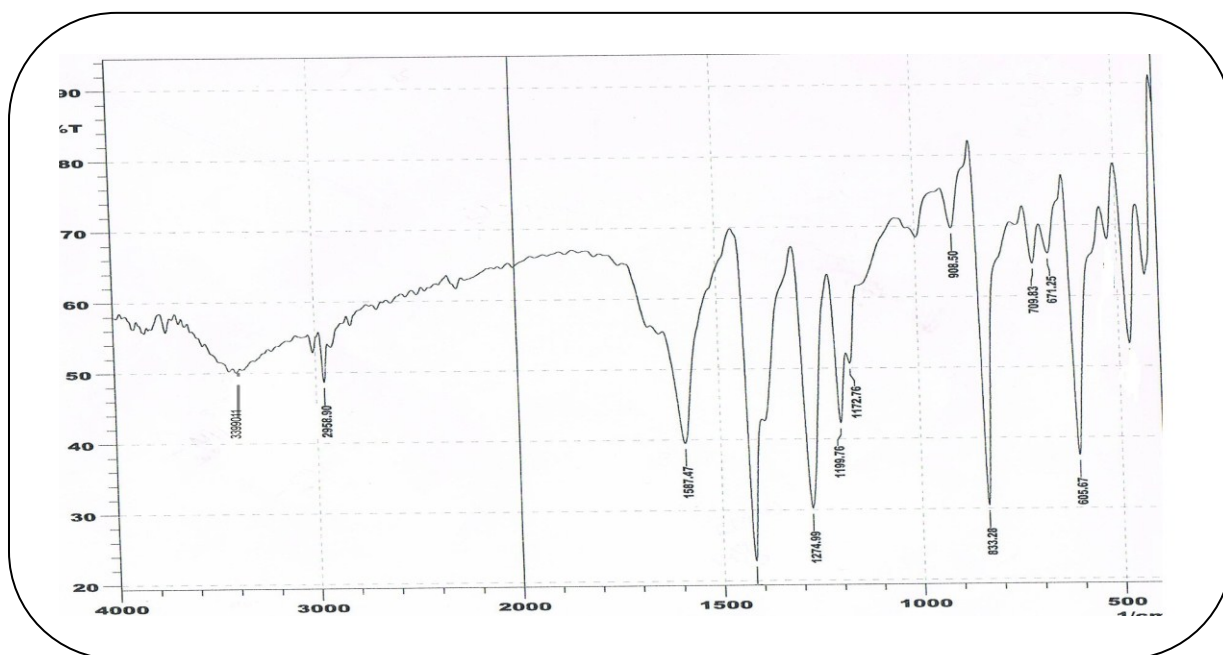
الشكل (4) : النسبة المولية للأيونات مع الليكاند

اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند [L] و معقداته :  
طياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند [L] والمشتق

شخص الليكاند [L] عن طريق تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء له ومقارنته مع طيف (FT-IR) للمشتق شكل (3). اذ ظهرت حزمة ضعيفة تعود لمط الأصرة  $\nu$ (S-H) عند العدد الموجي (2569) سم<sup>-1</sup>. كما وظهرت حزمة مط الكربونيل بعدد موجي اقل من المعتاد عند (1573) سم<sup>-1</sup> بسبب تكون الاصرة الامايدية . كما وظهرت حزمة عند (3416) سم<sup>-1</sup> تعود لمط  $\nu$ (N-H) . وبمقارنة طيف المشتق مع طيف الليكاند [L] يتبين ظهور حزم جديدة واختفاء اخرى . حيث اختفت حزمة مط  $\nu$ (S-H) عند العدد الموجي (2569) سم<sup>-1</sup> دليل فقدان البروتون وارتباط الجسر (بننا ارثرل نتررا بروميد) عن طريق ذرة الكبريت [6] و ظهرت حزمة مميزة الكربونيل  $\nu$ (C=O) بتردد (1583) سم<sup>-1</sup> وهي حزمة الكربونيل الامايدية . كما ظهرت حزمة حادة في (3405) سم<sup>-1</sup> تعود الى مط  $\nu$ (N-H) فيما اظهرت  $\nu$ (C-H) الاليفاتية حزمة عند (2958) سم<sup>-1</sup> و (C-S) عند التردد (833) سم<sup>-1</sup>.



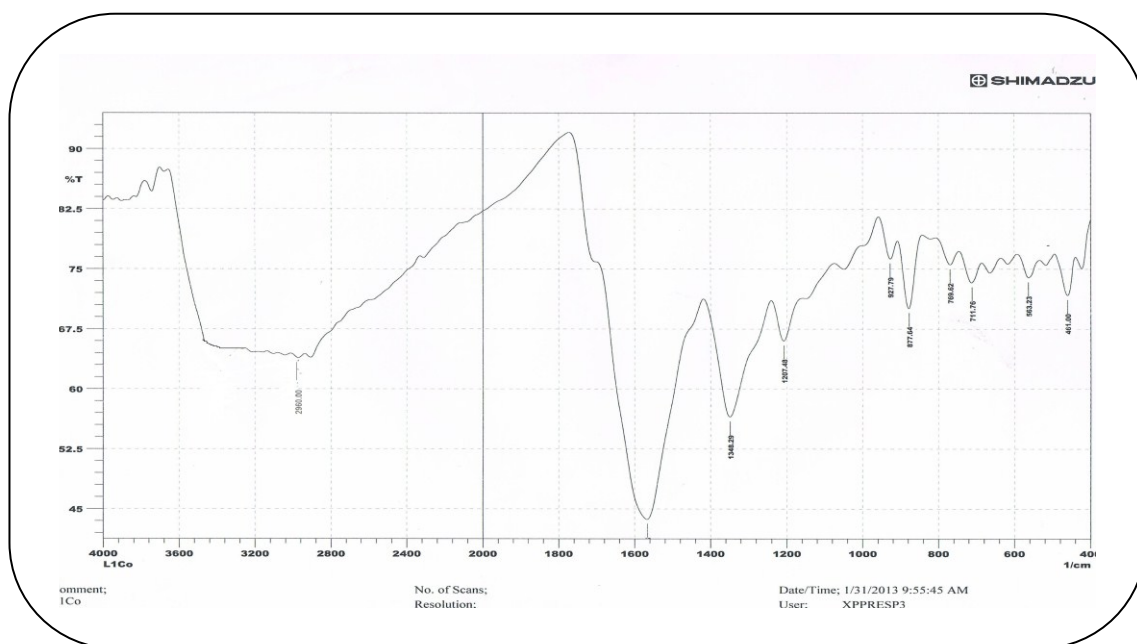
الشكل (5) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمشتق



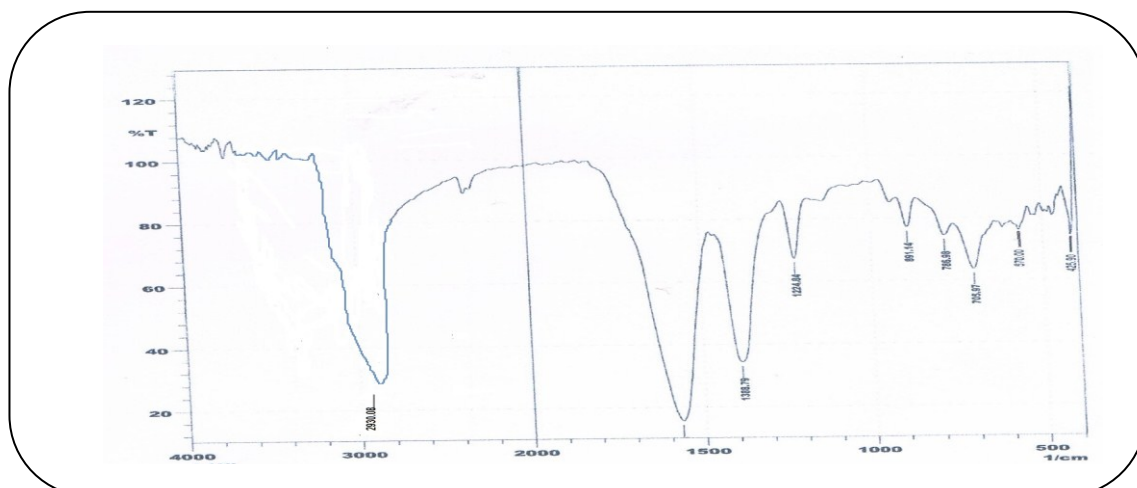
الشكل (6) : طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند [L]

طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدنات الليكاند [L]

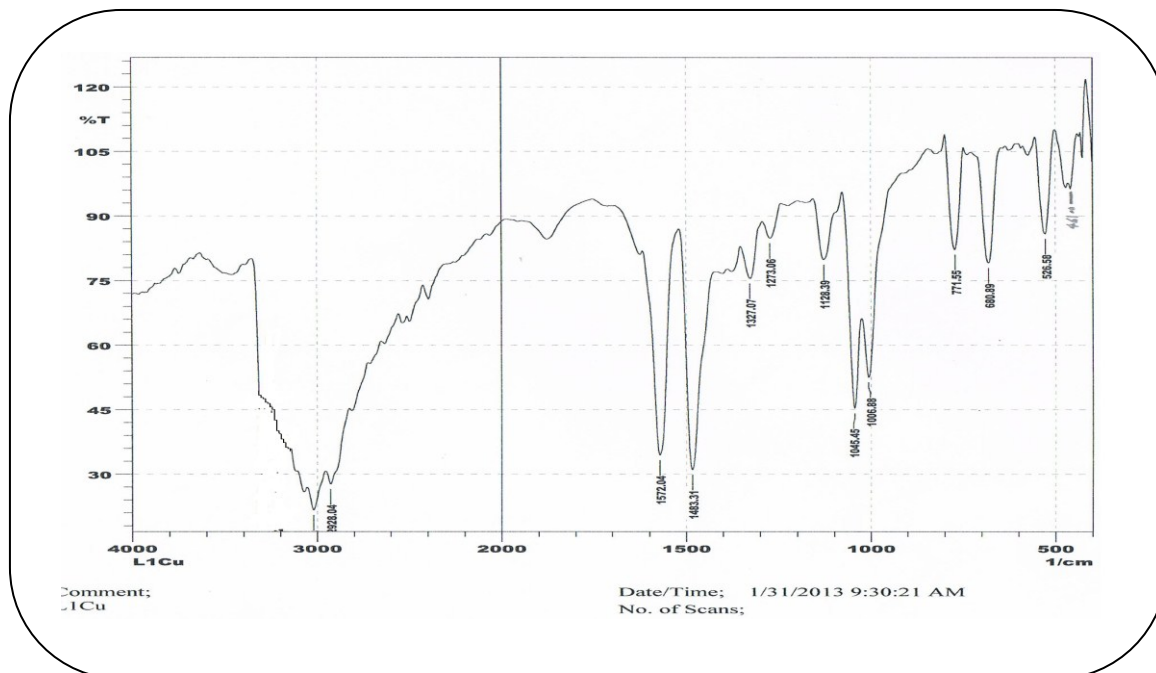
شخصت المعدنات المحضرة بتتبع طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدنات ومقارنته مع طيف الليكاند [L] الحر ، اذ ازيحت بعض الحزم واختفت بعضها مع ظهور حزم اخرى دلالة على تكون الليكاند حزمة من جهة وحصول التناسق بينه وبين الفلزات من جهة اخرى . اظهر الليكاند حزمة ضعيفة عند التردد (3405) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة  $\nu(N-H)$  . اما اطيف الأشعة تحت الحمراء للمعدنات المحضرة فقد اظهرت انزياحا نحو تردد اعلى في حزمة الامتصاص  $\nu(N-H)$  بسبب تناسق ذرة النيتروجين الامايدية مع الايون الفلزي مكونة الاصرة (M-N) وبمقارنة الاصرة  $\nu(C-S)$  ذات التردد (833) سم<sup>-1</sup> لليكاند [L] مع ترددات نفس الاصرة للمعدنات نلاحظ انزياح نحو ترددات مختلفة دلالة على تناسق ذرة الكبريت مع الايون الفلزي مكونة الاصرة (M-S). حيث ظهرت قمم جديدة عند المدى (570-526) سم<sup>-1</sup> و (425- 461) سم<sup>-1</sup> والعائدة للاصرة (M-N) و (M-S) على التوالي [7] . و لوحظ ان هذه الترددات تظهر في منطقة التردد الواطئ من اطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المعدنة ولا نلاحظ مثل هذه الترددات في طيف الليكاند [8]



الشكل (7): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن [Co<sub>2</sub>(L)Cl<sub>4</sub>]



الشكل (8) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن [Ni<sub>2</sub>(L)Cl<sub>4</sub>]



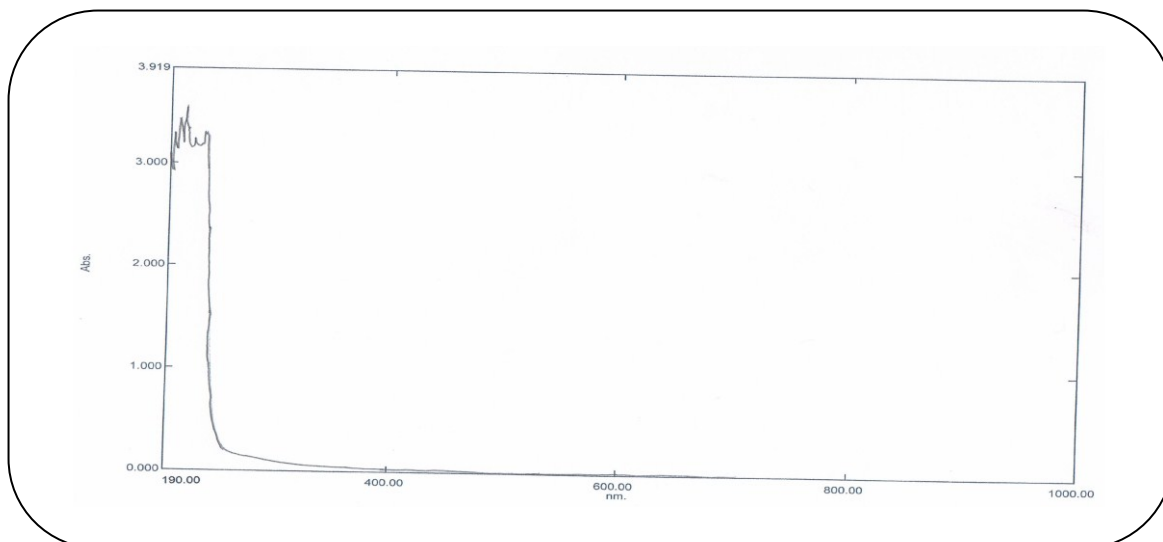
الشكل (9) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Cu_2(L)]Cl_4$

جدول (5) : بعض الترددات الاساسية للاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته

| Comp.           | $\nu(N-H)$          | $\nu(CH_2)$<br>aliphatic | $\nu(C=O)$          | $\nu(C-S)$         | (M-N)<br>$\nu$     | $\nu(M-S)$         |
|-----------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| [L]             | (3405) <sub>w</sub> | (2958) <sub>w</sub>      | (1587) <sub>s</sub> | (833) <sub>m</sub> | ....               | ....               |
| $[Co_2(L)Cl_4]$ | (3490) <sub>m</sub> | (2958) <sub>w</sub>      | (1587) <sub>s</sub> | (877) <sub>m</sub> | (563) <sub>w</sub> | (461) <sub>w</sub> |
| $[Ni_2(L)Cl_4]$ | (3420) <sub>w</sub> | (2930) <sub>w</sub>      | (1587) <sub>s</sub> | (891) <sub>m</sub> | (570) <sub>w</sub> | (425) <sub>w</sub> |
| $[Cu_2(L)Cl_4]$ | (3419) <sub>m</sub> | (2928) <sub>s</sub>      | (1572) <sub>s</sub> | (771) <sub>m</sub> | (526) <sub>w</sub> | (461) <sub>w</sub> |

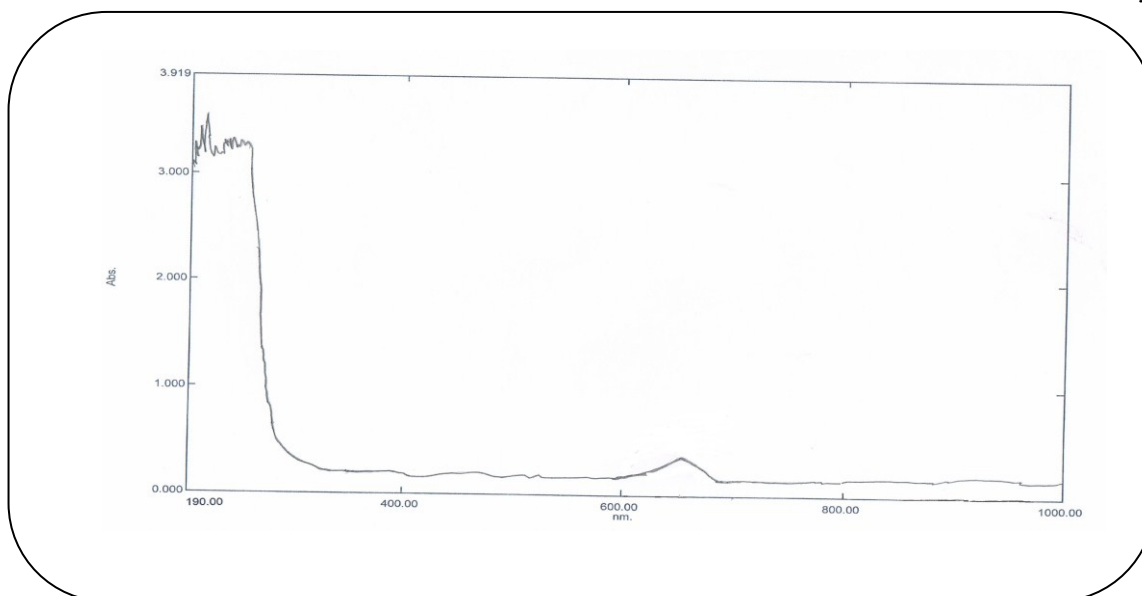
### اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند و معقداته

. اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر [L] ، شكل (10) قمة عريض عند المدى  $(\lambda = 234 - 275)$  نانومتر ،  $(42735.04)$  سم<sup>-1</sup> ،  $(39062.50)$  سم<sup>-1</sup> ،  $(\epsilon_{max} = 2995)$  مولاري<sup>-1</sup> . سم<sup>-1</sup> ،  $(\epsilon_{max} = 2608)$  مولاري<sup>-1</sup> . سم<sup>-1</sup> ، تعود الى انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  على التوالي [6]

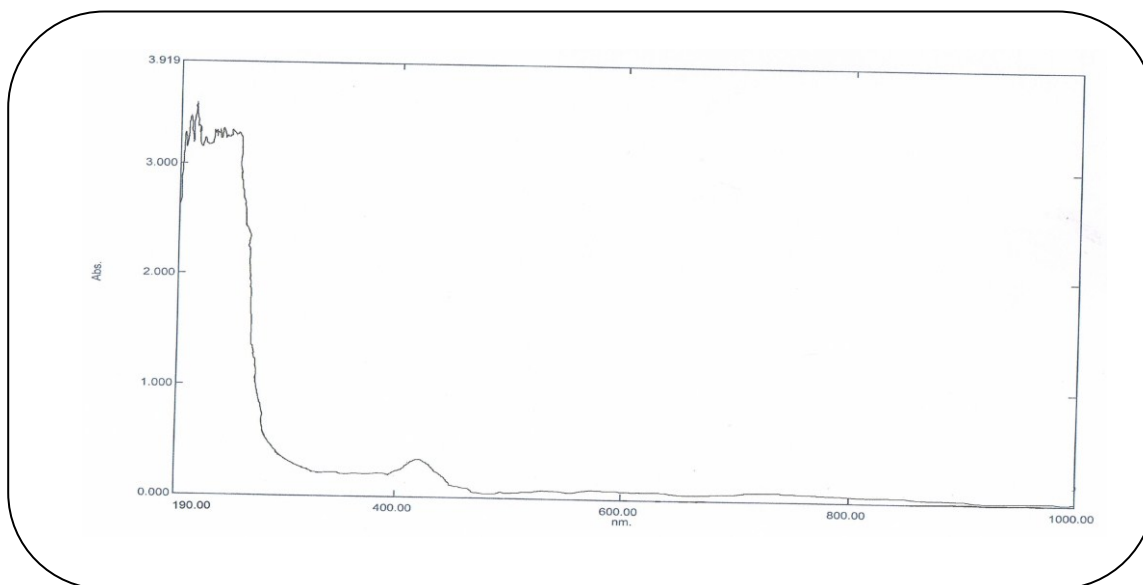


الشكل ( 10 ) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند [ L ]

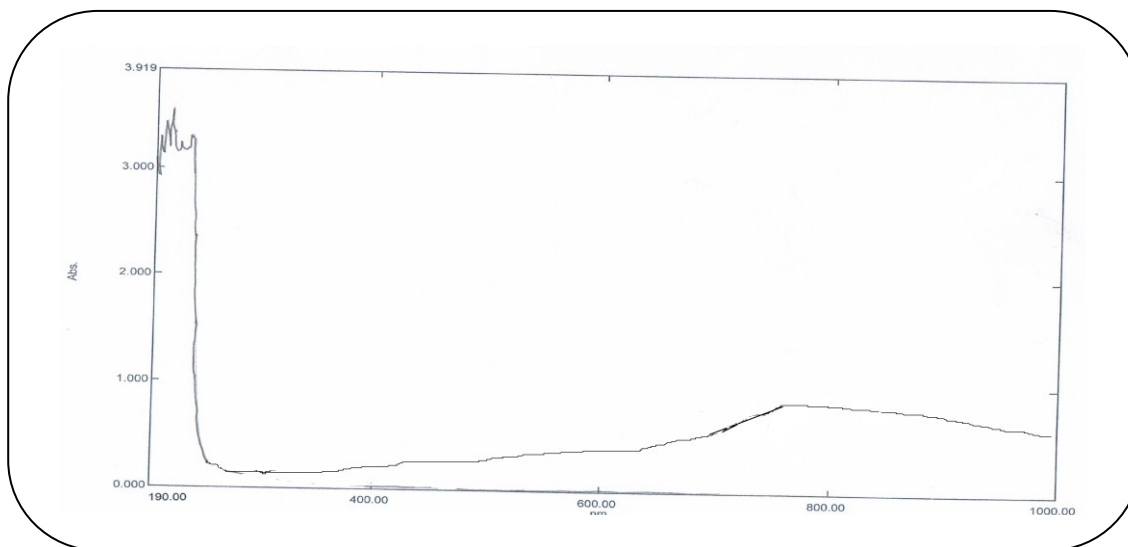
اظهر طيف المعقد [Co<sub>2</sub>(L)] شكل (11) قمة عريضة بين (276 – 243  $\lambda$ ) نانومتر تعود الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة . كما اظهر طيف المنطقة المرئية قمة واحدة مميزة عند (656  $\lambda$ ) نانومتر، (15243.90 سم<sup>-1</sup>،  $\epsilon_{max} = 590$ ) مولاري<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup>. تعود الى انتقالات (d-d) من نوع  $^4T_1g^F \rightarrow ^4T_2g^F$  والتي تعود لمعقدات الكوبلت [9] ثمانية السطوح حسب مخطط اوركل. اما طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل [Ni(L)] شكل (12) فقد بينت قمة عريضة عند المدى (275 – 234  $\lambda$ ) نانومتر تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة ، اما المنطقة المرئية فقد بينت قمة واحدة عند (420  $\lambda$ ) نانومتر ، (23809.52 سم<sup>-1</sup>،  $\epsilon_{max} = 99$ ) مولاري<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup>. تعود الى انتقالات (d – d) من نوع  $^4T_1 \rightarrow ^4T_2$  والتي توافق معقدات رباعي السطوح المنتظم . واطهر طيف المعقد [Cu<sub>2</sub>L] شكل (13) قمة عريضة بين (310-234 $\lambda$ ) نانومتر تعود الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة واطهر طيف المنطقة المرئية قمة واحدة عند (782 $\lambda$ ) نانومتر ، (12787.72 سم<sup>-1</sup>،  $\epsilon_{max}=636$ ) مولاري<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup>. تعود الى انتقالات (d-d) من نوع ( $^2Eg \rightarrow ^2T_2g$ ) للمعقدات الثمانية السطوح حسب مخطط اوركل.



الشكل (11) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد [ Co<sub>2</sub>(L)Cl<sub>4</sub> ]



الشكل (12) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد  $[Ni(L)]Cl_4$



الشكل(13): طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد  $[Cu_2(L)]Cl_4$

#### الحساسية المغناطيسية

استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية اذ ان اغلب هذه الفلزات تمتلك الكترولونات منفردة وتظهر صفات بارامغناطيسية وفضلا عن ذلك كلما كان عدد الالكترولونات المنفردة اكبر كان العزم المغناطيسي للايون اكبر [10].

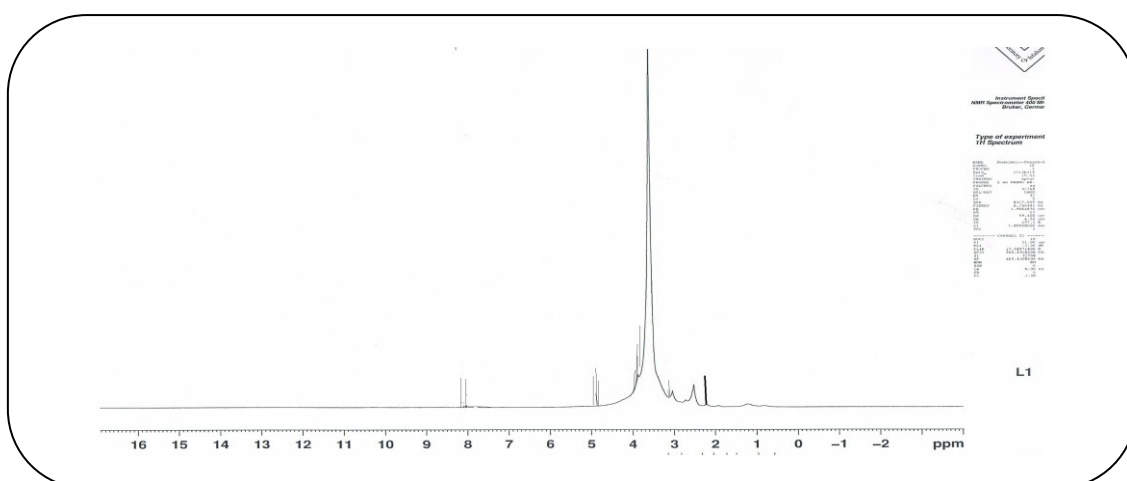
| Complexes                            | $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M})$ | $\lambda_{\text{max}}$ | Assignment  | Absorption Band( $\text{cm}^{-1}$ ) | Proposed structure |
|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------|---|-------------------------------------|--------------------|
| $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$ | 3.68                           | 656                    | ${}^4\text{T}_{1g}^F \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}^F$ | 15243.90                            | distorted<br>oh    |
| $[\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$ | 2.82                           | 420                    | ${}^4\text{T}_1^F \rightarrow {}^4\text{T}_2^F$       | 23809.52                            | Td                 |
| $[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$ | 1.69                           | 702                    | ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_2g$          | 11148.27                            | distorted<br>Oh    |

جدول (13) : يبين قيم الحساسية المغناطيسية والاطياف الالكترونية للمعقدات

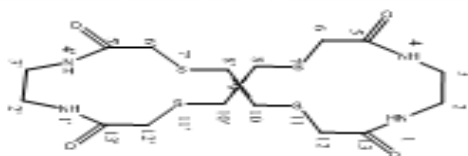
### اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند ومعقداته

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( ${}^1\text{H NMR}$ ) لليكاند الحر (L) في مذيب  $\text{DMSO-d}_6$ , شكل (14) الازاحة الكيميائية عند ( $\delta = 8.1, 8.2 \text{ ppm}$ , 4H) يمكن اعزائها الى بروتونات ذرة النتروجين الامايدية حيث تعزى الاشارة عند ( $\delta = 8.1$ ) الى ذرتي النتروجين الامايدية 4,1 والاشارة عند ( $\delta = 8.2 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي النتروجين الامايدية 1',4' ويعزى سبب وجود اشارتين لهذه المجاميع بسبب اختلاف البيئة لتعامد احدى الحلقات على الاخرى . وازاحة كيميائية عند ( $\delta = 4.8, 4.9 \text{ ppm}$ , 4H) يمكن اعزائها الى نوع من التوتومية بين مجموعة الكاربونيل ونايتروجين الاميد

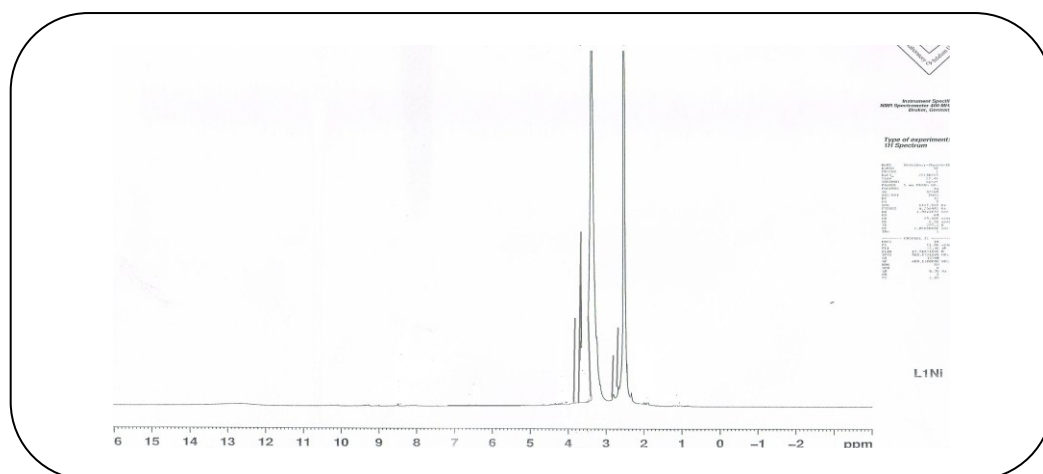
اذ تعزى الاشارة عند ( $\delta = 4.8 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي الكاربون  $\text{C}_5, \text{C}_{13}$  والاشارة عند ( $\delta = 4.9 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي الكاربون  $\text{C}'_5, \text{C}'_{13}$ . اما الازاحة الكيميائية عند ( $\delta = 3.8, 3.9 \text{ ppm}$ , 8H) فتعود الى بروتونات مجموعة المثيلين عند  $\text{C}_3, \text{C}_2, \text{C}'_2, \text{C}'_3$  اذ تعود الاشارة عند ( $\delta = 3.8 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي الكاربون  $\text{C}_3, \text{C}_2$  والاشارة عند ( $\delta = 3.9 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي الكاربون  $\text{C}'_3, \text{C}'_2$ . وظهرت ازاحة اخرى ( $\delta = 3.0, 3.1 \text{ ppm}$ , 8H) تعود لبروتونات مجاميع المثيلين عند  $\text{C}_6, \text{C}_{12}, \text{C}'_6, \text{C}'_{12}$  اذ تعود الاشارة عند ( $\delta = 3.0 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي الكاربون  $\text{C}_{12}, \text{C}_6$  والاشارة عند ( $\delta = 3.1 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي الكاربون  $\text{C}'_{12}, \text{C}'_6$ . والازاحة عند ( $\delta = 2.5, 2.3 \text{ ppm}$ , 8H) تعود لبروتونات المثيلين الجسرية [12]  $\text{C}'_{10}, \text{C}'_8, \text{C}_{10}, \text{C}_8$  اذ تعود الاشارة عند ( $\delta = 2.5 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي الكاربون  $\text{C}_{10}, \text{C}_8$  والاشارة عند ( $\delta = 2.2 \text{ ppm}$ ) الى ذرتي الكاربون  $\text{C}'_{10}, \text{C}'_8$  وظهر اشارتين لنفس السبب في ظهور بروتونات النتروجين الامايدية في بيئات مختلفة .



الشكل(14): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند [ L ]



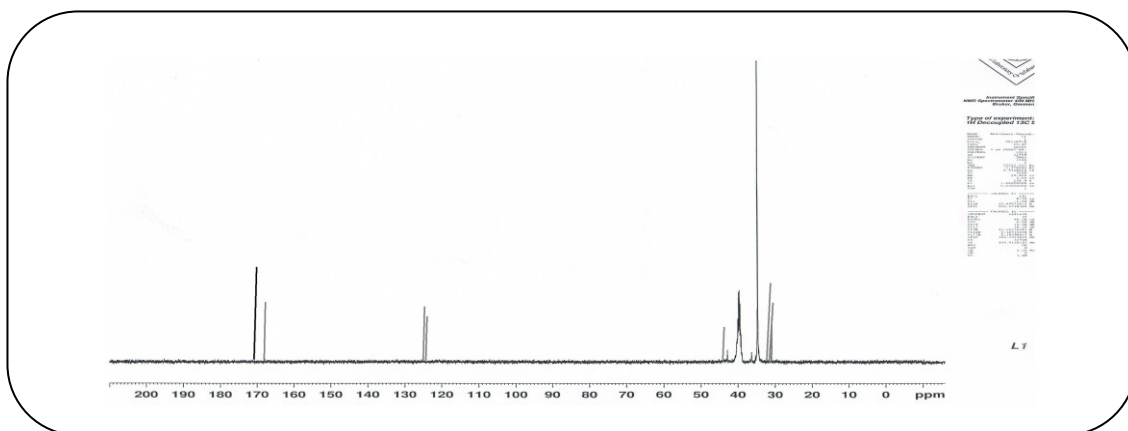
في حين اظهر طيف المعقد  $Ni_2L$  شكل (15) الاشارات الكيميائية عند ( $\delta = 3.71, 3.61 \text{ ppm}, 8H$ ) والتي تعود الى بروتونات مجموعة الاثيلين ( $C'_2, C'_3, C_2, C_3$ ) ، اما بروتونات مجموعة المثلين عند ذرة الكربون ( $C'_6, C'_{12}, C_6, C_{12}$ ) فقد اظهرت ازاحة كيميائية عند ( $\delta = 3.3, 3.4 \text{ ppm}, 8H$ )، كما اظهر الطيف ازاحة كيميائية عند ( $\delta = 2.8, 2.9 \text{ ppm}, 8H$ ) تعود الى بروتونات مجموعة المثلين الجسرية ( $C'_8, C_8, C'_{10}, C_{10}$ )، ان اختلاف ظهور الاشارة عند ( $\delta = 4.1, 10.4 \text{ ppm}, 4H$ ) عن موقع ظهورها في طيف الليكاند والتي تعود الى بروتونات مجموعة الاميد دليل على حصول التناسق بين الايون الفلزي وذرة النتروجين .



الشكل(15): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمعقد  $[Ni_2L]$

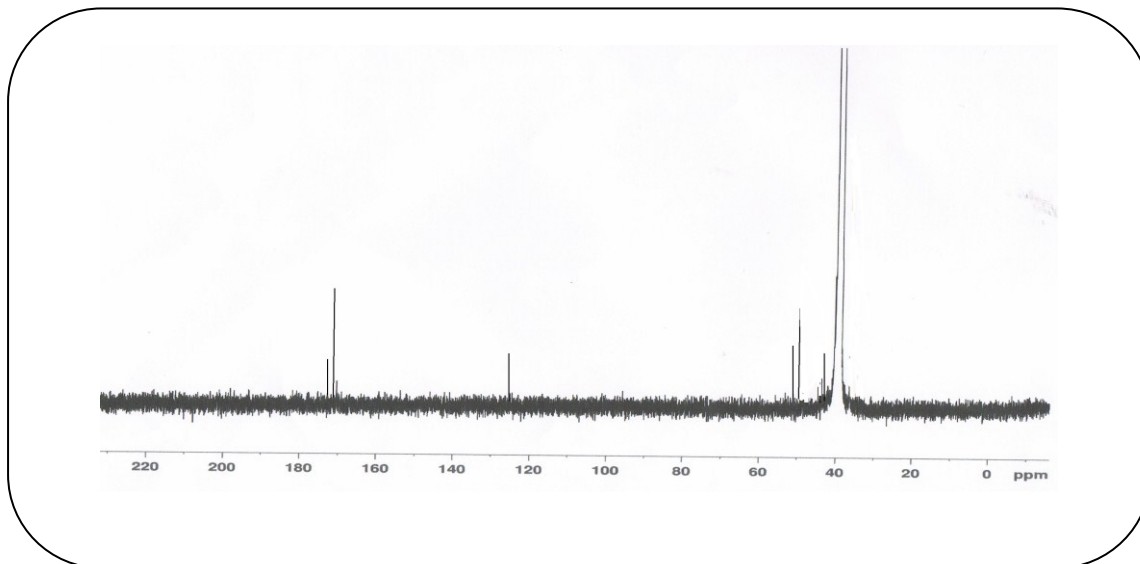
### طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون – 13- لليكاند [L] ومعقداته

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون  $^{13}C-NMR$  لليكاند [L] الشكل (16) في مذيب  $DMSO-d_6$  الازاحات الكيميائية عند ( $\delta = 166 \text{ ppm}$  و  $\delta = 171 \text{ ppm}$ ) تعود الى كربون مجموعة الكربونيل في الليكاند وقد لوحظ ظهور بيئتين لهذه المجاميع اذ تكون احدى الحلقتين عمودية على الحلقة الاخرى مما سبب ظهور هذه الازاحات . وظهرت ازاحة كيميائية عند ( $\delta = 124 \text{ ppm}$ ) يمكن اعزائها الى ذرة الكربون ( $C-S$ ) ( $C_9, C_{12}, C'_9, C'_{12}$ ) اما الازاحات ( $\delta = 45 \text{ ppm}$  و  $\delta = 43 \text{ ppm}$ ) تعود الى مجموعة المثلين في الليكاند عند  $C_2, C_3, C'_2, C'_3$  حيث  $\delta = 45$  تعود الى  $C_2, C_3$  و الازاحة  $\delta = 43$  تعود الى  $C'_2, C'_3$  ، وعند ( $\delta = 34, 33 \text{ ppm}$ ) التابعة لمجموعة المثلين الجسرية [11] ( $C_8, C_{10}, C'_8, C'_{10}$ ) حيث  $\delta = 34$  تعود الى  $C_8, C_{10}$  و  $\delta = 33$  تعود الى  $C'_8, C'_{10}$  وظهر اشارتين يعود الى نفس السبب في ظهور كربون الكربونيل في بيئات مختلفة .



الشكل(16): طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون – 13 - لليكاند

في حين اظهر طيف المعقد Ni<sub>2</sub>L (17) الاشارات الكيميائية عند ( $\delta = 170.0, 171.0$  ppm) والتي تعود الى كاربون مجموعة الكربونيل (C<sub>5</sub>, C<sub>13</sub>, C'<sub>5</sub>, C'<sub>13</sub>) ، وقد لوحظ ظهور بيئتين لهذه المجاميع حيث تكون احدى الحلقتين عمودية على الحلقة الاخرى مما سبب ظهور هذه الازاحات. وظهرت ازاحة كيميائية عند ( $\delta = 124, 123$  ppm) يمكن عزوها الى ذرة الكاربون C-S عند C<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>, C'<sub>6</sub>, C'<sub>12</sub> اما الازاحات ( $\delta = 50.7, 51.0$  ppm) تعود الى مجموعة المثيلين عند C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C'<sub>2</sub>, C'<sub>3</sub> وعند ( $\delta = 42.0, 43.0$  ppm) التابعة لكاربون مجموعة المثيلين الجسرية [11] C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C'<sub>8</sub>, C'<sub>10</sub>. وظهر اشارتين لكل منها لنفس السبب في ظهور مجاميع الليكاند في بيئات مختلفة.



الشكل(17): طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون – 13 – للمعقد [Ni<sub>2</sub>(L)]

#### كروماتوغرافيا الغاز لليكاند [L]

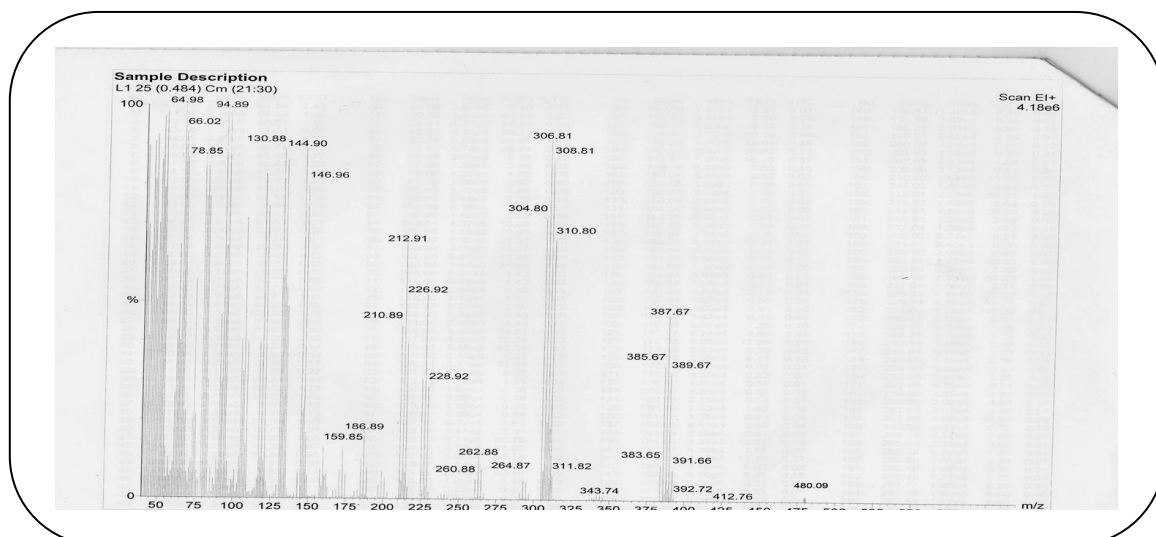
اظهر كروماتوغرام الغاز لليكاند [L] قمتان عند زمن احتجاز (0.48) و (0.92) الشكل (18) مشيرة الى وجود المركب بصيغتين فراغيتين Cis و trans وبنقاوة عالية ونسبة 40% - 60% .



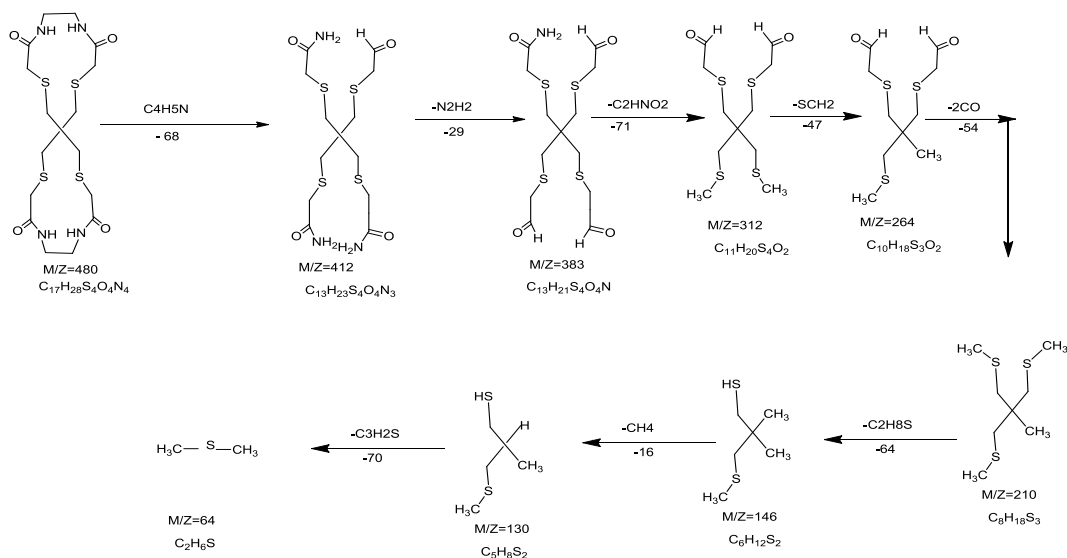
الشكل(18): كروماتوغرام الغاز لليكاند

#### طيف الكتلة لليكاند [L]

اظهر طيف الكتلة لليكاند الحر [L] نسبة الشحنة الى الكتلة ( $M/Z^+ = 480$ ) و الذي يتناسب مع الوزن الجزيئي للمركب [13]. والشكل التالي يوضح طريقة التجزئة لطيف كتلة المركب :



الشكل (19): طيف الكتلة لليكاند



الشكل (20): مخطط تجزئة الليكاند

في بحثنا هذا قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكابتية الصلبة للأيونات المعنية بالدراسة مع الليكاندات المحضرة عند تركيز  $(1 \times 10^{-3} M)$  في مذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت (DMSO) وفي درجة حرارة المختبر وقد تبين من نتائج التوصيلية الكهربائية ان معقدات الكوبلت والنحاس غير اللكترولينية بينما معقد النيكل يكون الكتروليتي وكما هو موضح في الجدول ( 14 ).

الجدول (14) : قيم التوصيلية المولارية للمعقدات

| Complex         | $\Lambda_m(S.mol^{-1}.cm^2)$<br>In(DMSO) |
|-----------------|--|
| L               | 26.0                                     |
| $[Co_2(L)Cl_4]$ | 3.8                                      |
| $[Ni_2(L)]Cl_4$ | 95.8                                     |
| $[Cu_2(L)Cl_4]$ | 29.4                                     |

### حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G$ , $\Delta H$ , $\Delta S$ )

تم حساب الدوال الترموديناميكية للمعقدات المحضرة في مدى من الدرجات الحرارية المختلفة تراوحت بين (278-298) مطلقة وكما موضح في الجدول (15) ويبين الشكل ارتفاعا تدريجيا في قيم ثوابت الاستقرار عند ارتفاع درجات الحرارة . ومن هذا الارتفاع تمكنا من استخراج المتغيرات الترموديناميكية وهي كل من التغير في طاقة جيبس الحرة  $\Delta G$  والتغير بحرارة الانتالبي  $\Delta H$  والتغير في الانتروبي  $\Delta S$  . حسب قيمة  $\Delta H$  اي حرارة التفاعل من معادلة فانت هوف التكاملية [14] وفي كافة الدرجات الحرارية والمتمثلة بـ :

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + Constant$$

حيث :

K = ثابت الاستقرارية .

R = ثابت الغاز = 8.314 جول . مطلقة<sup>-1</sup> . مول<sup>-1</sup> .

T = درجة الحرارة المطلقة .

و طبقا لهذه المعادلة نحصل على خط مستقيم بميل سالب ( $-\Delta H/R$ ) عند رسم العلاقة بين  $\ln K$  ضد مقلوب درجة الحرارة ( $1/T$ ) .

كما تم قياس طاقة جيبس الحرة باستخدام المعادلة التالية [15] :

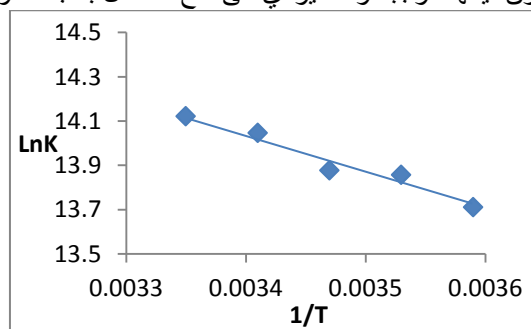
$$\Delta G = -RT \ln K$$

وعليه يمكن حساب التغير في الانتروبي  $\Delta S$  من العلاقة بين  $\Delta S, \Delta H, \Delta G$  والمتمثلة بـ :

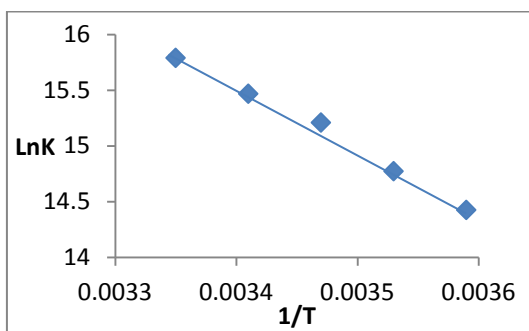
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S = (\Delta G - \Delta H)/T$$

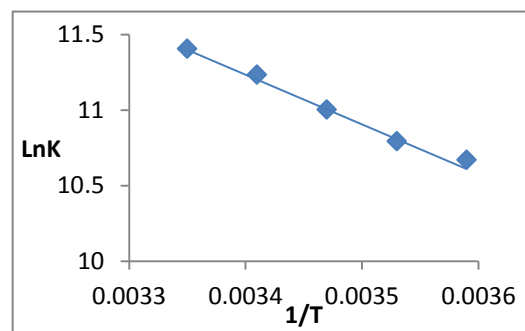
ان القيمة الموجبة ( $\Delta H$ ) دلالة على ان التفاعل ماص للحرارة . كما وان عملية التناسق تلقائية من خلال قيم  $\Delta G$  السالبة الكبيرة . اما  $\Delta S$  والتي هي مقياس للعشوائية فتكون قيمها موجبة وهذا يؤدي الى دفع التفاعل باتجاه تكوين المعقد . اي باتجاه النواتج .



Co<sup>2+</sup>



Cu<sup>2+</sup>



Ni<sup>2+</sup>

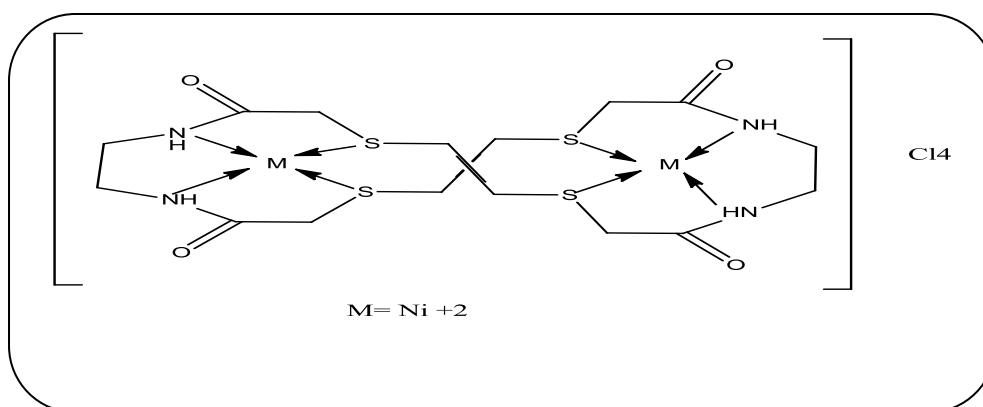
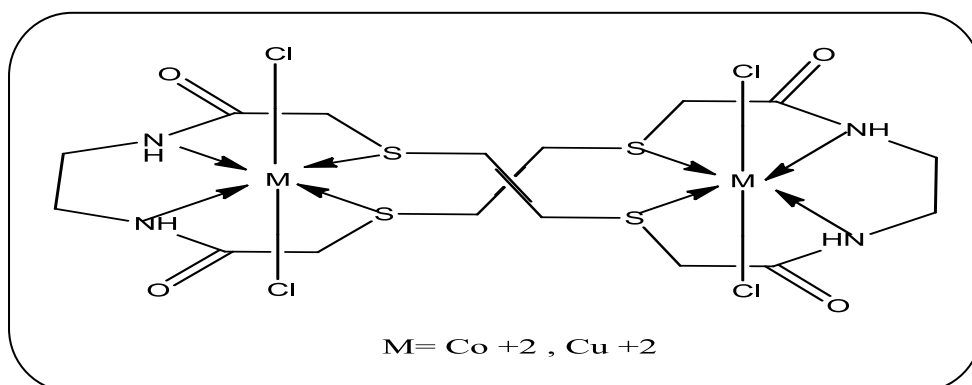
الشكل (21): المنحنيات البيانية بين قيم (LnK) وقيم (1/T) للأيونات قيد الدراسة مع الليكاند [L]

جدول ( 15 ) : قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاند [ L ]

| Compound  | T(°K) | LnK     | ΔH<br>Kj.mol <sup>-1</sup> | ΔG<br>Kj.mol <sup>-1</sup> | ΔS<br>Kj.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |
|---|-------|---------|----------------------------|----------------------------|---|
| [Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )Cl <sub>4</sub> ] | 278   | 13.7111 | 16.967                     | -31.960                    | 0.1760                                      |
|   | 283   | 13.8571 |                            | -32.603                    | 0.1751                                      |
|   | 288   | 13.8766 |                            | -33.226                    | 0.1742                                      |
|   | 293   | 14.0458 |                            | -34.215                    | 0.1746                                      |
|   | 298   | 14.1208 |                            | -34.985                    | 0.1743                                      |
| [ Ni <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )]Cl <sub>4</sub> | 278   | 10.6714 | 19.387                     | -24.664                    | 0.1584                                      |
|   | 283   | 10.7933 |                            | -25.395                    | 0.1582                                      |
|   | 288   | 11.0023 |                            | -26.344                    | 0.1587                                      |
|   | 293   | 11.2340 |                            | -27.366                    | 0.1595                                      |
|   | 298   | 11.4063 |                            | -28.259                    | 0.1598                                      |
| [Cu <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )Cl <sub>4</sub> ] | 278   | 14.4237 | 24.942                     | -33.337                    | 0.2096                                      |
|   | 283   | 14.7706 |                            | -34.753                    | 0.2109                                      |
|   | 288   | 15.2081 |                            | -36.414                    | 0.2130                                      |
|   | 293   | 15.4674 |                            | -37.678                    | 0.2137                                      |
|   | 298   | 15.7880 |                            | -39.115                    | 0.2149                                      |

### الشكل المقترح للمعقدات

بينت القياسات المختلفة المأخوذة ان لمعقدي الكوبلت و النحاس شكل الثماني السطوح المشوه (distorted octahedral) ولمعقد النيكل شكل الرباعي السطوح (tetrahedral) كما في الاشكال ادناه :



### المصادر

- 1- V.G.Dave & P.J.Vyas , " synthesis , structural elucidation and antimicrobial activities of some complexes of Mg(II) having N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> potential donors in 18- 24 membered macrocyclic rings " , Inter . J. of chem. Applications , 2,2,88-102 (2010).
- 2- S.A.Kettle, " **Coordination Compounds** " , Tomasnelson and Sons , London,(1975).
- 3- D.Sellmann, B.Herbert, H.B.Daniel, H.W.Frank & S.Jorg, "transition metal complexes with Sulfur ligands part CXLIV . square planar nickel complexes with NiS<sub>4</sub> in three deffernt oxid Ation states : synthesis,X-ray structural and spectroscopic studies", Inorg. Chimica Acta , 300,302,829-836 (2000) .
- 4- E.Ember, S.Rothbart, R.Puchta & R.Eldik, "metal ion – catalytic oxidative of orange II by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, High catalytic activity of simple manganese salts " , **New J.Chem.**, 1, 33, 34-49 (2009).
- 5- J.E.Wungi, "**Instrumental Methods of chemical Analysis** " , Megraw – Hill, (1985).
- 6- A.H.Dawood, E.T.Kareem & A.M.Madloul, "Binuclear Divalent Complexes of Cobalt, Nickel And Copper with N<sub>2</sub>S Ligand Derived from 1,3,4-Thiadiazole 2,5- dithiolate Dipotassium Synthesized via Click Chemistry" , . **Inter. J. of Chem.**, 4, 6, 64-74 (2012).

- 7- H.P.S.Chauhan, "The chemistry an Application of Alkoxy ,Aryloxy and Applied Derivatives of Elements.", R.B.S.A.Publishers, Jaipur, 339 (2003) .
- 8- K.Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of Inorganic Coordination ", 5<sup>th</sup> Ed. Part B, Joh N Wiley & Sons, New York, pp. 87, 154, 173 (1997).
- 9 - S.K.Abass ; “new Schiff ligand type  $N_2O_2$  , $N_4$  and their complexes with some metal ions, Synthesis, characterization and study of the ability in spectral determination of these ions”; **M.Sc. thesis** ; karbala University ; (2011) .
- 10- لینا صدقي، "الكيمياء الفراغية"، ط ، دار صفاء للنشر والتوزيع عمان ص 122, 152 (2010).
- 11- R.M.Silverstein, F.X.Webster, " Spectrometric identification of organic compounds ", 6<sup>th</sup> Ed. John wiley and Sons, New York (1998).
- 12- C.Clark, R.Andrew, J.R.Dilworth & P.S.Donnely, "pyridyl thio semicarbazide complexes of Rhenium with potential radio pharmaceutical applications ", **Dalton Trans.**, 2402- 2403 (2004) .
- 13- N.El-Metwally, I.Gaber, A.Shallaby & A.El-Asmy, "synthesis and spectroscopic characterization of new mono and binuclear complexes of some NH(1) ization of new mono and binuclear complexes of some NH(1) thiosemi-carbazides ", **J. Coord. Chem.**, 58, 13, 1145-1159 (2005).
- 14- P.W.Atkins, "Physical Chemistry ", 5<sup>Th</sup> Ed., Oxford University Press , UK, 225 (2006).
- 15- S.Michiels, J.Zhang, J.Du & H.J.Lee, " Gibbs free energy of liguid drops on conical fibers ", **Pub Med**, 27, 19, 11867-72 (2011).