

تحضير وتشخيص معقدات ايونات الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية
لليكاند الجديد نوع N_2O_2 ودراسة تكافؤية المعقدات
Synthesis & Characterization of Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} and Cu^{+2} for A
new Ligand Type N_2O_2 and Stoichiometric Study

سهاد كريم عباس

أ.م.د. عاشور حمود داود
كلية العلوم / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء

أ.د. علاء فراك حسين

الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير وتشخيص ليكاند جديد من قواعد شف نوع (N_2O_2) ذات الصيغة ($C_{18}H_{18}N_2O_2$). كما تضمن هذا البحث تحضير وتشخيص معقدات الليكاند مع مجموعة من ايونات العناصر الانتقالية ذوات الصيغ العامة $[M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} \text{ and } Cu^{+2}], [M(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$ شخّص الليكاند والمعقدات المحضرة بواسطة اطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Visible) والتحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) كما تم قياس درجات الانصهار والتوصيلية المولارية (Molar Conductivity) للمعقدات المحضرة.

أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة اختلافا 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.) لليكاند وبعض المعقدات المحضرة وقد لوحظ التوافق الكبير بين النسب النظرية والعملية.

بينت الدراسات أعلاه أن الشكل الفراغي المتوقع لمعقدات [الحديد (II), الكوبلت (II), النيكل (II) والنحاس (II)] مع الليكاند هو مربع مستوي (Square Planar) أو رباعي السطوح (Tetrahedral). كما بينت نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية إن بعض المعقدات المحضرة تمتلك صفة الدايا مغناطيسية والبعض الآخر يمتلك صفة البارامغناطيسية والذي بدوره يعزز الشكل المقترح.

أما دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات فقد أثبتت أن جميع المعقدات المحضرة أيونية وبنسبة (2:1). كما تم دراسة تكافؤية المعقدات المحضرة من خلال إيجاد نسبة الايون إلى الليكاند (M:L) باستخدام طريقة النسبة المولية، بينت هذه الطريقة ان نسبة (M:L) هي نسبة (1:1) لكل المعقدات المحضرة حيث تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الاستقرارية (K_{sta}) للمعقدات المتكونة فكانت قيمتها عالية مما يدل على الاستقرارية العالية للمعقدات.

Abstract

The work the synthesis and characterisation of the new Ligand from Schiff base type (N_2O_2) with general formula $[C_{18}H_{18}N_2O_2]$. All compounds have been characterised as needed using spectroscopic methods, such as [FTIR, UV-Vis.], micro analysis of elements C.H.N, and molar conductivity measurements.

The FT 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 ($Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$ and Cu^{+2}) ions with the ligand is square planner or tetrahedral. The supported studies by magnetic measurements the value of magnetic moments of Fe(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes shows that they are paramagnetic, other complexes show diamagnetic properties.

The stoichiometry of formed complexes were studies using the mole ratio method which showed that the ratio (M:L) is (1:1) for the all ion complexes.

The degree of dissociation (α) and the stability constant (K_{sta}) of the complexes were calculated.

The conductivity measurements showed that, All complexes are electrolyte with (1:2).

المقدمة: Introduction

إن قواعد شف من الليكاندات التي لها أهمية بارزة في الكيمياء التناسقية اذ تستخدم في تحضير عدد كبير من المعقدات باتحادها مع العناصر أو الأيونات الفلزية وذلك بسبب قدرتها على التناسق⁽¹⁾، أطلق مصطلح قواعد شف على المركبات التي تحتوي على المجموعة الفعالة $C = N$ ⁽²⁾. أستعمل هذا النوع من المركبات في مجالات الكيمياء والصناعة والطب وذلك لاحتوائها على مجموعة الأيمين ذات التأثير الواضح في النشاط الأنزيمي للأنظمة الحيوية. لذا تم تحضير عدد كبير منها ودراسة فعاليتها البايولوجية اذ تتميز قواعد شف ومعقداتها بامتلاكها فعالية بايولوجية واسعة النطاق مما دعا العلماء والباحثين إلى تحضير ودراسة هذه المركبات بشكل واسع فلقد حضر عدد من المعقدات الجديدة من قبل (Sallomi & Hadad)⁽³⁾ وثبت إن لهذه المعقدات المحضرة فعالية ونشاطاً بايولوجياً إلا أنها أقوى من فعالية الليكاندات المشتقة منها،

وحضر (Satyanarayana) وجماعته⁽⁴⁾ قواعد شف أخرى وقد تمت دراسة تلك الليكاندات كمضادات للمكروبات. أما في مجال علم البوليمرات فقد استعملت في تحضير عددٍ من البوليمرات التكتيفية التي تشكل جزءاً مهماً من المركبات العضوية⁽⁵⁾. وأما في جانب الكيمياء التحليلية فقد استعملت ككواشف للتقدير والكشف عن الكميات الضئيلة من الأيونات الفلزية. تمكن (Lokhand) وجماعته⁽⁶⁾ من تقدير أيون النحاس (II) باستعمال الكاشف 4 - كلورو ثايوسميكاربازون وبنسبة مولية (2:1) عند دالة حامضية تراوحت بين (pH = 7.5 - 8.5).

واستطاع Reddy وجماعته⁽⁷⁾ أيضاً تقدير النحاس (II) طيفياً في نماذج بيئية ونماذج صيدلانية وذلك باستخدام الكاشف Benzildithiosemicarbazone فكان معامل الامتصاص المولاري 16347 لتر.مول⁻¹.سم⁻¹ عند الطول الموجي 380 نانوميتر وفي مذيب الكلوروفورم، ونسبة M:L كانت 1:1 وال R.S.D % تساوي 0.6%. وفي دراسة حديثة تمكن (Kumar) وجماعته⁽⁸⁾ من تحضير بعض قواعد شف واستخدامها كمضادات للمكروبات وذلك من مفاعلة الديهايدات اروماتية مع سلفوناميد

الجزء العملي: Experimental Part

جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت مجهزة من شركتي Fulka و Aldrich وكانت على درجة عالية من الجودة والنقاوة ولا تحتاج الى تنقية .

1- مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية نوع

[Uv-Visible Spectrophotometer-1800, Shimadzu, (Japan)].

2- جهاز قياس التوصيلية

[Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab(Germany)]

3- مطياف الأشعة تحت الحمراء

[FTIR-8400S Shimadzu(Japan)]spectrophotometer

4- مسخن كهربائي

[IKA RH Basic2 (Korea)] Electro thermal

5- جهاز قياس درجات الانصهار

[Stuart Melting points apparatus(England)]melting point

6- جهاز التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.)

[GGG.WWW(49), (Italia)]

تحضير الليكاند [L]

*تم تحضير الليكاند بخطوتين رئيسيتين:

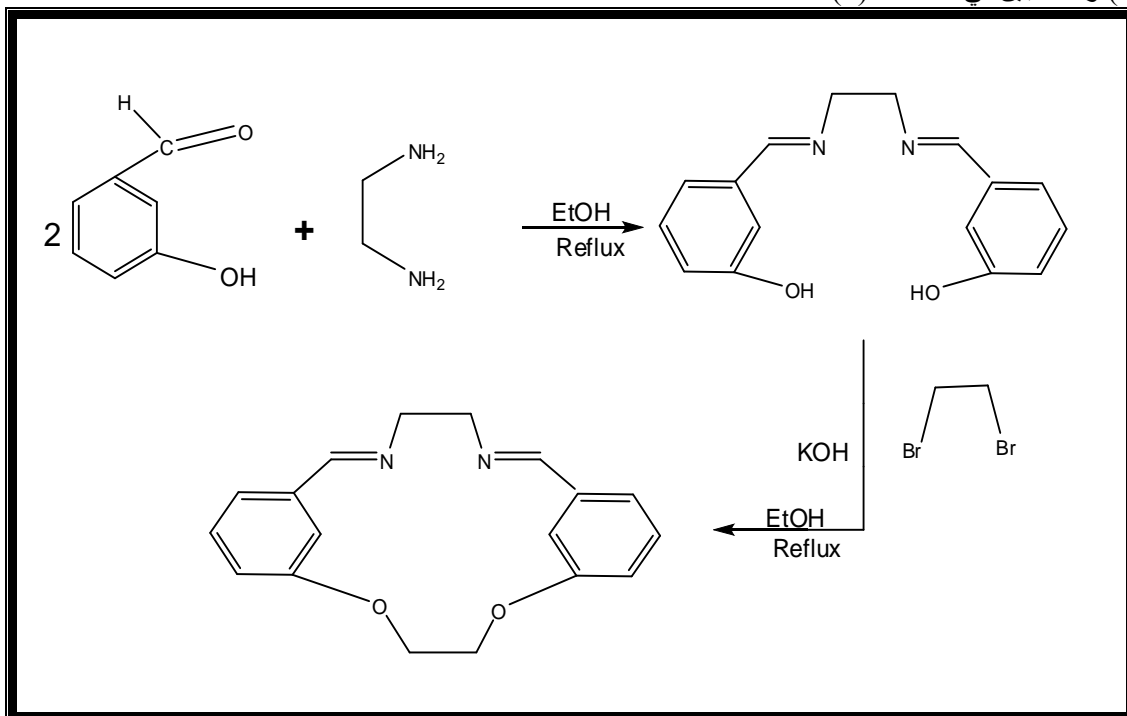
1- تحضير المشتق

ethylene bis(m-hydroxybenzylideneimine)

أذيب (2g,33.277mmol) من (Ethylenediamine) في (20ml) من الكحول الايثيلي المطلق. أضيف إليه مع التحريك المستمر (8.133g,66.554mmol) من (m-hydroxybenzaldehyde) المذاب في (20ml) من الكحول الايثيلي المطلق حرك مزيج التفاعل بالمحرك المغناطيسي مع التصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف إذ لوحظ تكون راسب، رشح، غسل بالكحول الايثيلي المطلق البارد، أعطى بعد التجفيف راسباً رصاصي اللون.

(N¹E,N²E)-N¹-ethylidene-N²-(3-(2-phenoxyethoxy)benzylidene)ethane-1,2-diamine

في دورق دائري ذو فتحتين سعة (250ml) وضع (0.5g,1.863mmol) من المشتق المحضر بالخطوة (1) المذاب في (10ml) من الكحول الايثيلي المطلق. أضيف إلى المحلول مع التحريك المستمر (0.209g,3.726mmol) من KOH الكحولي بعد ذلك أضيف إلى المزيج وبشكل بطئ (0.349g,1.863mmol) من (1,2-Dibromoethane) ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة لوحظ تكون راسب جوزي اللون رشح المحلول وغسل الراسب بـ (5ml) من الكحول الايثيلي المطلق البارد ثم (5ml) ثنائي اثير ليحفظ ليغطي راسب بني اللون فاتحاً بوزن (0.643 g) وبمنتوج (72٪) ودرجة الانصهار (-120-118°C) وكما مبين في المخطط (1).

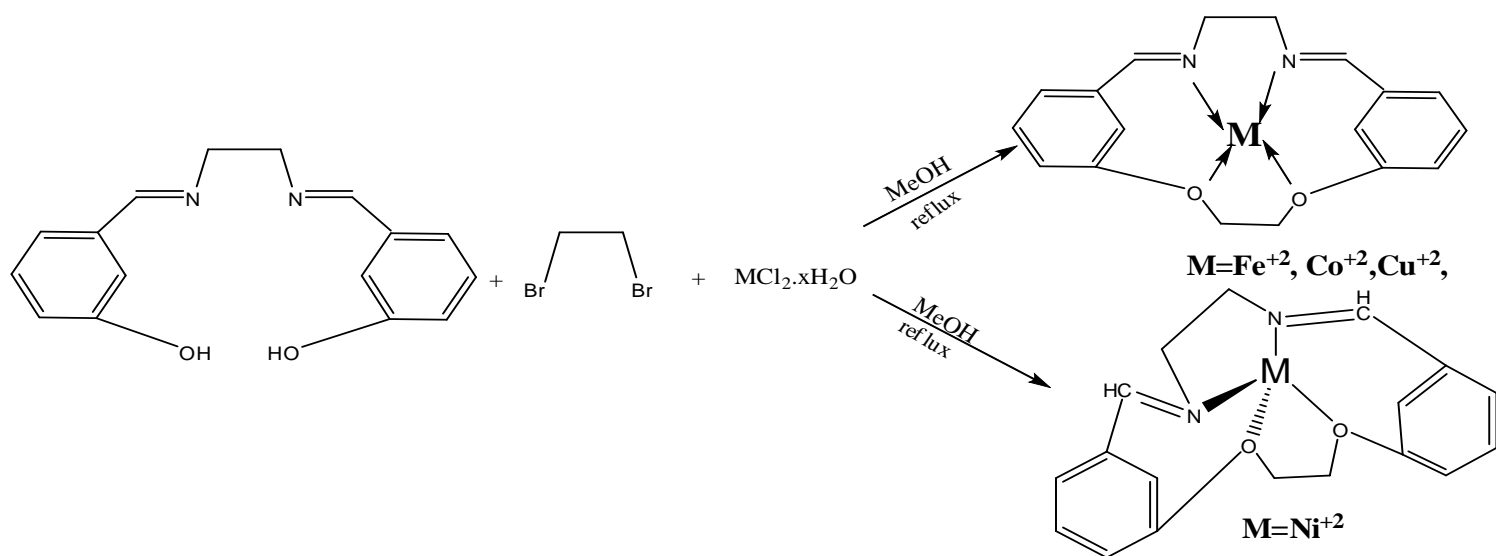


مخطط (1): خطوات تحضير الليكاند [L]

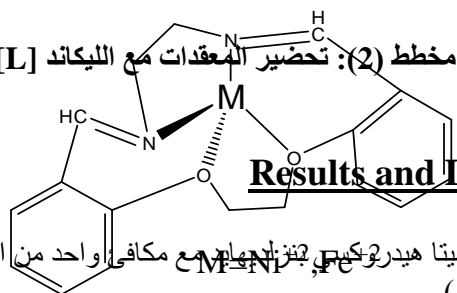
تحضير معقدات الليكاند (L)

Synthesis of the [L] Complexes

تم تحضير المعقدات بطريقة القالب (Template reaction) ابتداء من المشتق المحضر بالخطوة (1) وباستخدام ثنائي برومو ايثان بنسبة (1:1) (فلز: ليكاند) وكما يلي:-
 في دورق دائري سعة (100ml) اخذ (0.5g,1.863mmol) من المشتق المحضر بالخطوة (1) المذاب في (10ml) من الكحول الميثيلي. أضيف إلى المحلول مع التحريك المستمر (0.209g,3.726mmol) من KOH الكحولي بعد ذلك أضيف إلى المزيج وبشكل بطئ (0.349g,1.863mmol) من (1,2-Dibromoethane)، ترك المزيج للتحريك لمدة عشرة دقائق ثم أضيف إليه بالتدريج مع التحريك المستمر الأوزان (0.370g,0.403g,0.402g,0.317g) من أملاح الفلزات المستخدمة [(FeCl₂. 4H₂O, CoCl₂. 6H₂O , NiCl₂.6H₂O , CuCl₂. 2H₂O)] من الكحول الميثيلي (5ml) من الكحول الميثيلي في (5ml) من الكحول الميثيلي البارد (5ml) ثم بالآيثر للحصول على المعقد المطلوب وكما موضح في المخطط (2).



مخطط (2): تحضير المعقدات مع الليكاند [L]



النتائج والمناقشة: Results and Discussion

حضر الليكاند من تفاعل مكافئين من الميتا هيدرونيكس وبنزينامين مع مكافئ واحد من الاثيلين ثنائي الأمين ومن ثم إضافة ثنائي برومو إيثان إلى المركب الناتج مخطط (1).
 اما المعقدات فقد تم تحضيرها من خلال مفاعلة المشتق الناتج مع ايونات فلزات الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية من خلال تفاعل القالب مخطط (2).
 شخّصت المركبات الناتجة بوساطة اطياف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية - المرئية والتوصيلية المولارية والتحليل الكمي الدقيق للعناصر.

(Melting point)

1- درجة الانصهار

قيست درجات الانصهار للمعقدات قيد الدراسة اذ بينت النتائج في الجدول (1) ان جميع المعقدات المحضرة ذات درجات انصهار اعلى من (200°C)

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

| Compound | m.p °C | M.wt | Colour | Yield % |
|------------------------|----------|--------|------------|---------|
| [L] | 118- 120 | 294.00 | Brown | 72 |
| [Fe(L)]Cl ₂ | 280-282 | 420.84 | Orange | 73 |
| [Co(L)]Cl ₂ | 203-205 | 423.90 | Deep brown | 69 |

| | | | | |
|-------------------------|---------|--------|-------------|----|
| [Ni (L)]Cl ₂ | 250-252 | 423.69 | Green | 88 |
| [Cu(L)]Cl ₂ | 260-262 | 428.54 | Deep orange | 85 |

(Molar Conductivity)

2- التوصيلية المولارية (9)

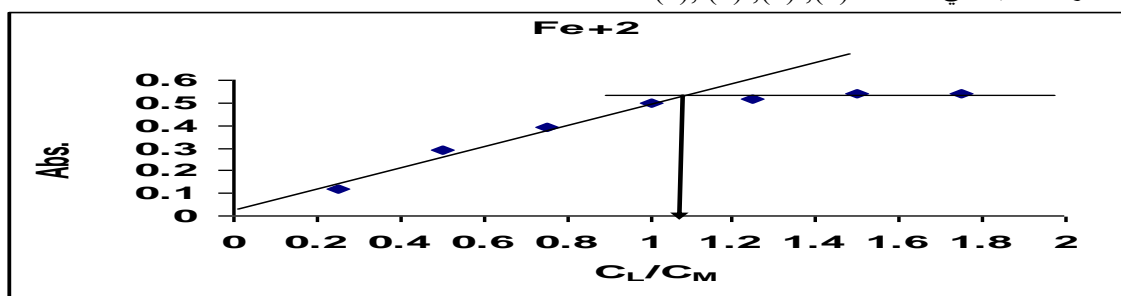
تبين النتائج الموضحة في الجدول (2) التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة المذابة في الكحول الايثيلي وبدرجة حرارة المختبر وبتراكيز (10⁻³×1) مولاري ومن خلال هذه النتائج تبين أن جميع المعقدات المحضرة هي معقدات الكتروليتية.

جدول (2): قيم التوصيلية المولارية لليكاند ومعقداته المحضرة في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد بتراكيز (10⁻³) مولاري وبدرجة حرارة المختبر .

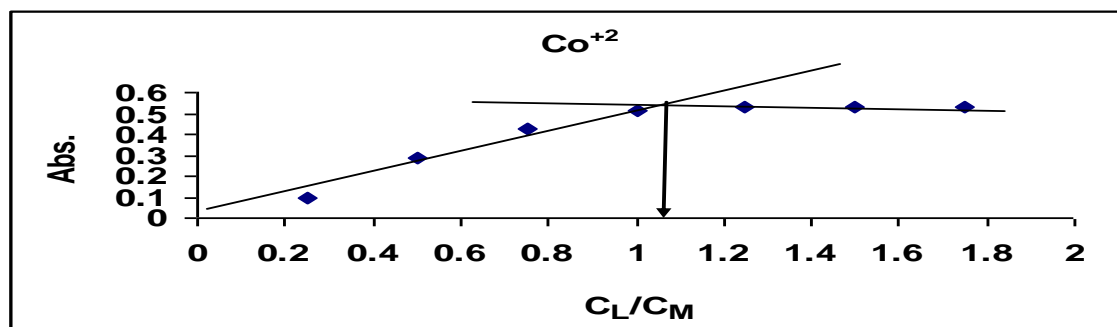
| Complex | Λ _m (S.mol ⁻¹ .cm ²) In(DMSO) |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| [Fe(L)]Cl ₂ | 79.2 |
| [Co(L)]Cl ₂ | 79.7 |
| [Ni (L)]Cl ₂ | 78.3 |
| [Cu(L)]Cl ₂ | 71.1 |

3- تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة

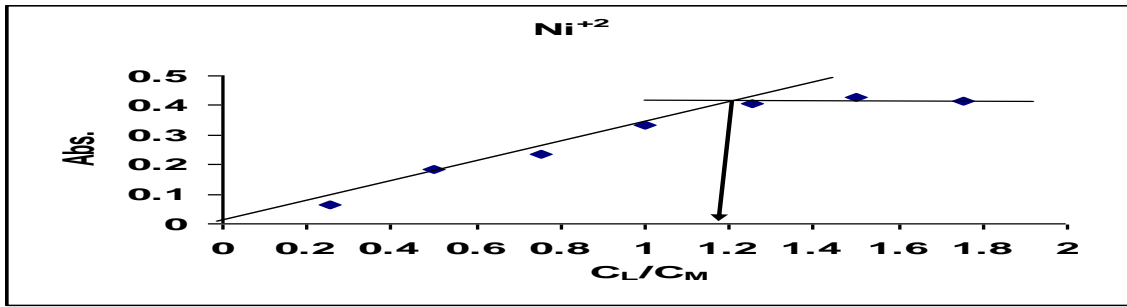
نتائج هذه الدراسة مبينة في الاشكال (1), (2), (3), (4).



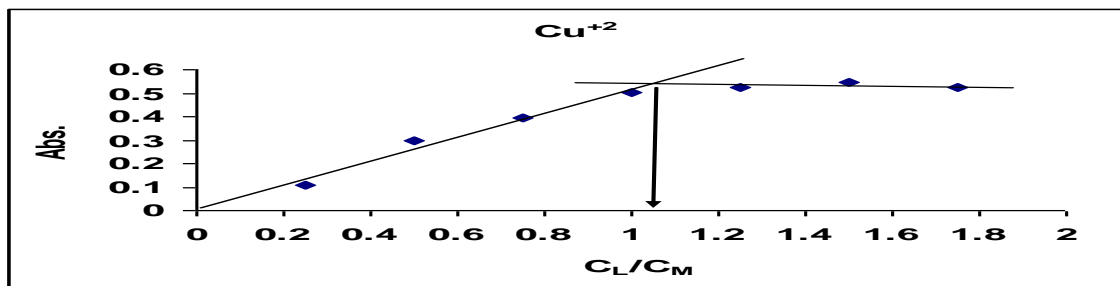
شكل (1) : النسبة المولية للمعقد [Fe(C₁₈H₁₈N₂O₂)]Cl₂



شكل (2) : النسبة المولية للمعقد $[Co(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



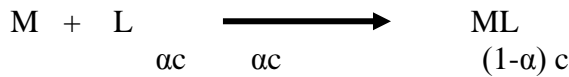
شكل (3) : النسبة المولية للمعقد $[Ni(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (4) : النسبة المولية للمعقد $[Cu(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$

4- حساب ثابت استقرارية المعقدات المحضرة⁽¹⁰⁾

تم حساب ثابت استقرارية المعقدات المحضرة بالاعتماد على طريقة النسب المولية وحسب المعادلات الآتية :



$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \dots\dots\dots (1)$$

حيث أن:

M هو الايون الفلزي

L هو الكاشف

إذا كانت α درجة التفكك و (c) التركيز المولاري للمعقد المتكون، تكتب المعادلة (1) بالشكل الآتي:

$$K = \frac{(1-\alpha) c}{\alpha^2 c^2} \dots\dots\dots (2)$$

ويمكن حساب قيمة (α) من العلاقة الآتية

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots\dots\dots (3)$$

حيث أن:

A_s امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ، A_m الامتصاص الاعظم للمعقد.

جدول (3): ثوابت استقرار المعقدات المحضرة

| Complex | A _s | A _m | α | K _{stab.} |
|-------------------------|----------------|----------------|-------|-----------------------|
| [Fe(L)]Cl ₂ | 0.505 | 0.543 | 0.069 | 1.955×10 ⁶ |
| [Co(L)]Cl ₂ | 0.510 | 0.532 | 0.041 | 5.704×10 ⁶ |
| [Ni (L)]Cl ₂ | 0.338 | 0.429 | 0.212 | 1.753×10 ⁵ |
| [Cu(L)]Cl ₂ | 0.520 | 0.546 | 0.047 | 4.314×10 ⁶ |

الدراسات الطيفية (Spectral Studies)

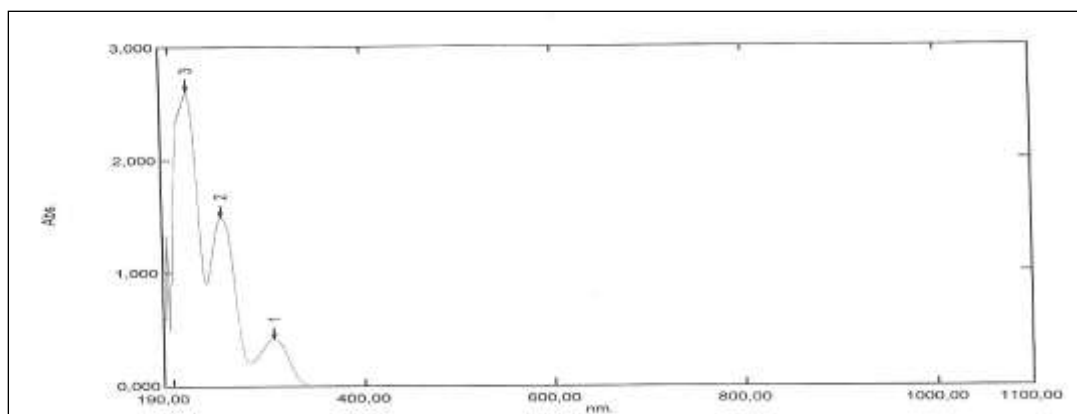
أولاً:- أطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (U.V-Vis) Spectra

أظهر قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية لليكاند المحضر في هذا البحث قمم امتصاص عند الموقع

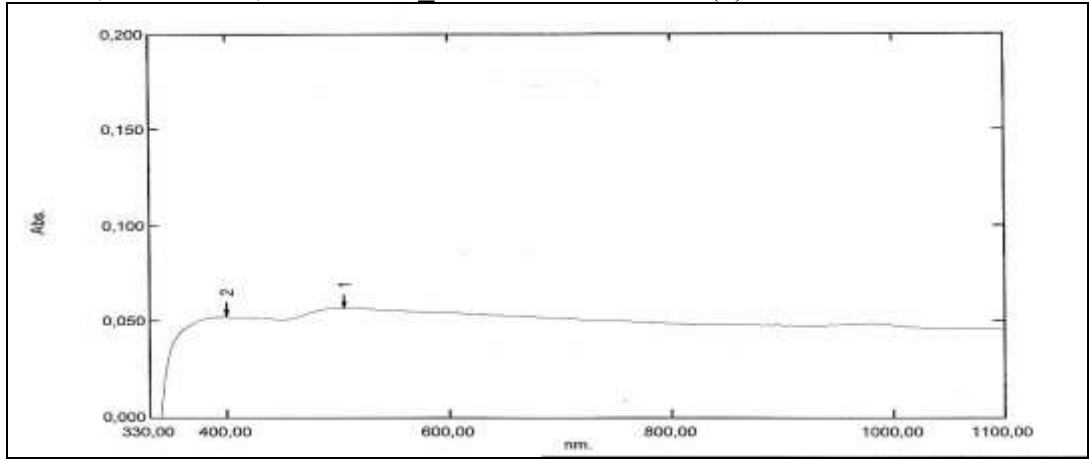
(253, 306) نانوميتر والتي تعود الى الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، كما ظهرت قمة امتصاص عند الموقع (219nm) والتي تعود الى الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$. كما وجد حدوث انزياحات في مواقع هذه القمم عن تلك العائدة للمعقدات المحضرة مما يؤكد حدوث التناسق بين الليكاند وبين كل من الفلزات المستخدمة، فضلا عن ظهور قمم امتصاص جديدة للمعقدات المحضرة والتي تعزى الى طيف انتقال الشحنة (Charge transfer). وهذا يتفق مع ما نشر من بحوث في هذا المجال^(12,11) وكما مبين في الأشكال (5 - 9) والجدول رقم (4).

جدول (4):- نتائج قياسات الأطياف الإلكترونية لليكاند ومعقداته المحضرة بتركيز (10⁻³) ولأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

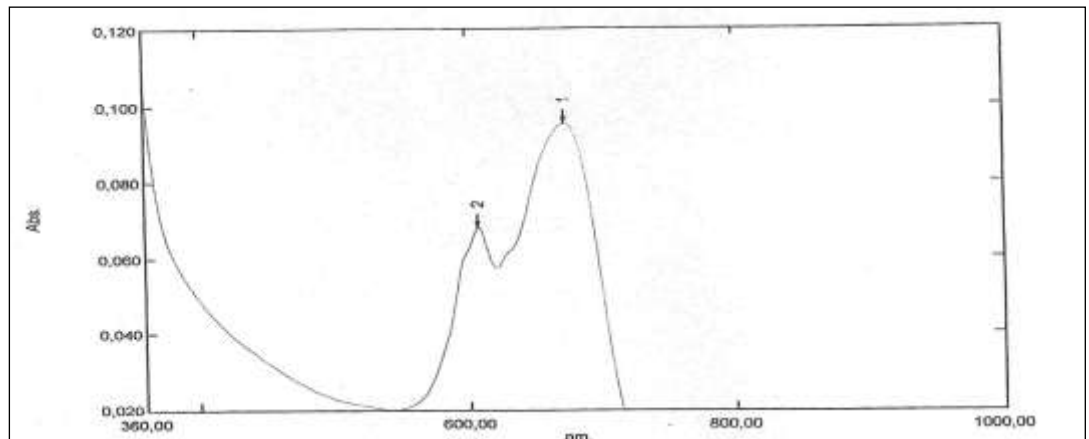
| Complex | λ (nm) | ν (cm ⁻¹) | Assignment | Proposed Structure |
|-------------------------|------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| [L] | 400 506 | 25000 19762 | ¹ A _{1g} → ¹ B _{2g} ¹ A _{1g} → ¹ B _{1g} | S.p |
| [Fe(L)]Cl ₂ | 608 673 | 16447 14858 | ² A _{1g} → ² E _g ² A _{1g} → ² T _{1g} | S.p |
| [Co(L)]Cl ₂ | 333 | 30030 | ³ T ₁ (F)→ ³ T ₂ (F) | Td |
| [Ni (L)]Cl ₂ | 451 684 | 22172 14619 | ² B _{1g} → ² A _{1g} ² B _{1g} → ² E _g | S.p |



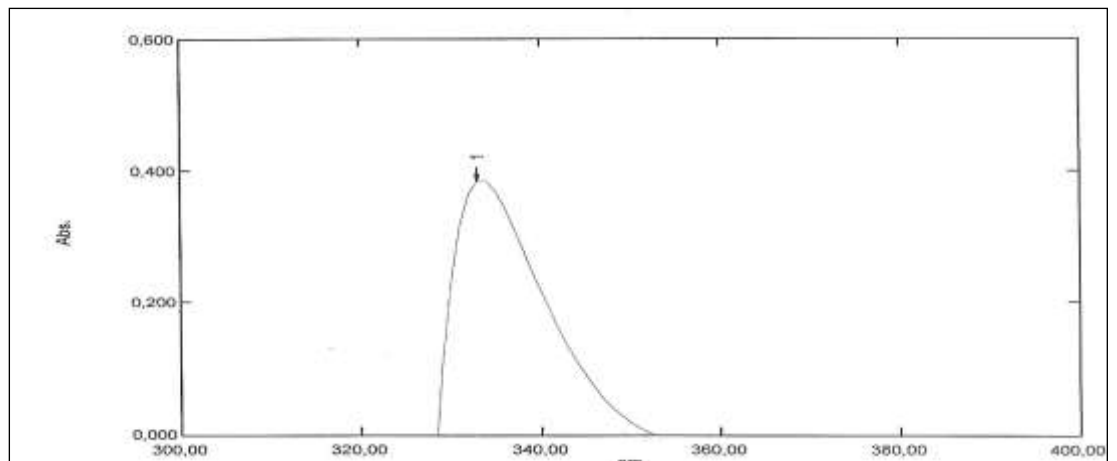
شكل (5) طيف الاشعه فوق البنفسجية المرئيه لليلكاند ($C_{18}H_{18}N_2O_2$)



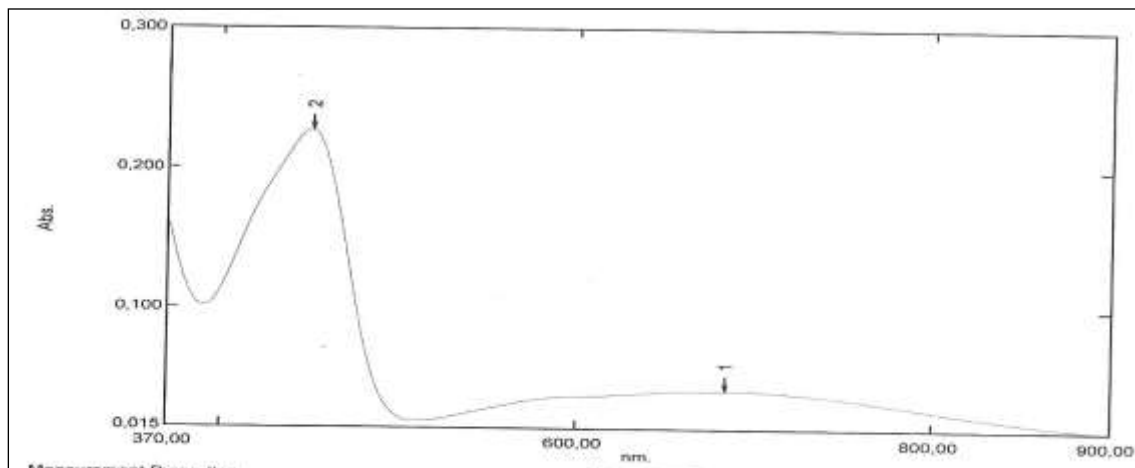
شكل (6) طيف الاشعه فوق البنفسجية المرئيه للمعقد $[Fe(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (7) طيف الاشعه فوق البنفسجية المرئيه للمعقد $[Co(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (8) طيف الاشعه فوق البنفسجية المرئيه للمعقد $[Ni(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (9) طيف الأشعة فوق البنفسجية_ المرئية للمعقد $[Cu(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$

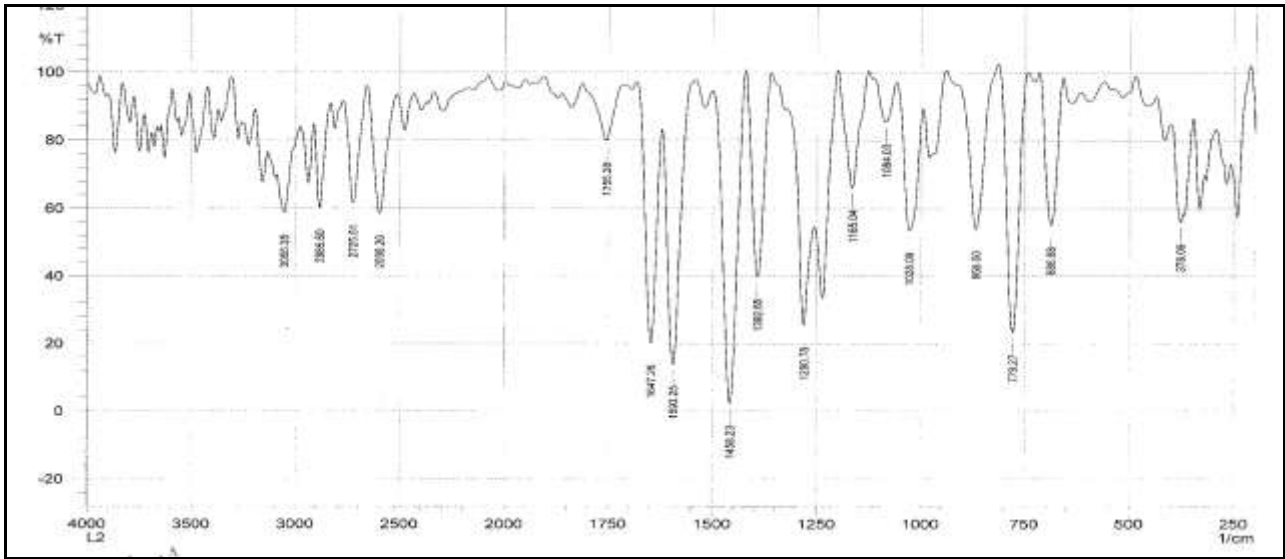
ثانياً- اطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

شخص الليكاند [L] عن طريق تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) له ومقارنته باطياف (FTIR) للمشتق اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمشتق والليكاند (10 و 11) الحزم المميزة التالية حزمة امتصاص عند العدد الموجي $(3620 cm^{-1})$ تعود لمط الاصرة (O-H) الفينولية للمشتق. في حين اظهر الليكاند شكل (5) حزمة مميزة عند العدد الموجي $(1633 cm^{-1})$ تعود الى مط الاصرة (C=N) دلالة على اختفاء الحزمة المميزة لمجموعة الكاربونيل الالديهيدية في الميتا هيدروكسي بنز الديهيد اما اختفاء الحزمة المميزة عند العدد الموجي $(3620 cm^{-1})$ والتي لوحظت عند المشتق فهو دليل على ارتباط ثنائي برومو ايثان بالمشتق وتكوين الليكاند. من خلال ازالة بروتون مجموعة الهيدروكسيل كما ورد في الأدبيات⁽⁴⁾ اما اطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة شكل (12,13,14,15) فقد أظهرت انزياحاً نحو تردد أعلى لحزمة الامتصاص العائدة لمجموعة الايزوميثين^(13,14) إضافة إلى تغير مط الاصرة (C-O) ويعود ذلك الى تناسق ذرة الأوكسجين إضافة إلى تغير مط الاصرة (C-O) والتي ظهرت عند العدد الموجي $(1269-1290 cm^{-1})$ إضافة إلى ظهور قمم جديدة عند العدد الموجي $(524-565 cm^{-1})$ و $(437-481 cm^{-1})$ والعائدة لمط الاصرة (M-O) (M-N) على التوالي دليل على تناسق الايون الفلزي مع الليكاند المحضر.

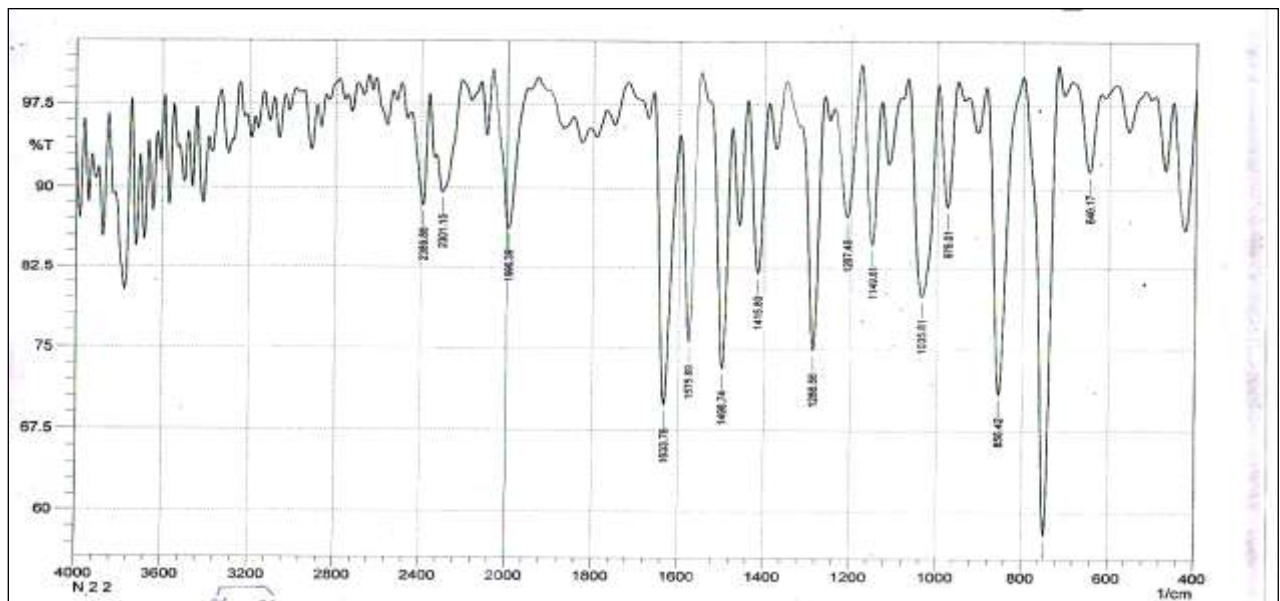
جدول (5): يوضح بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند والمعقدات المحضرة بوحدات cm^{-1}

| Compound | $\nu(C-H)$ arom. | $\nu(C-H)$ alipha. | $\nu(C=N)$ | $\nu(C-O)$ | $\nu(C-N)$ | $\nu(M-O)$ | $\nu(M-N)$ |
|------------------------|---------------------|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| [L] | (3063)w | (2910)w | (1633)s | (1207)m | (1149)m | - | - |
| [Fe(L)]Cl ₂ | (3149)s | (2929)w | (1680)w | (1290)w | (1169)w | (565)w | (481)m |
| [Co(L)]Cl ₂ | (3084)w | (2949)w | (1674)s | (1273)m | (1165)m | (524)w | (441)w |
| [Ni(L)]Cl ₂ | (3005)w | (2962)w | (1683)m | (1271)m | (1157)w | (540)w | (437)w |
| [Cu(L)]Cl ₂ | (3085)w | (2955)m | (1679)w | (1269)w | (1130)w | (532)m | (450)w |

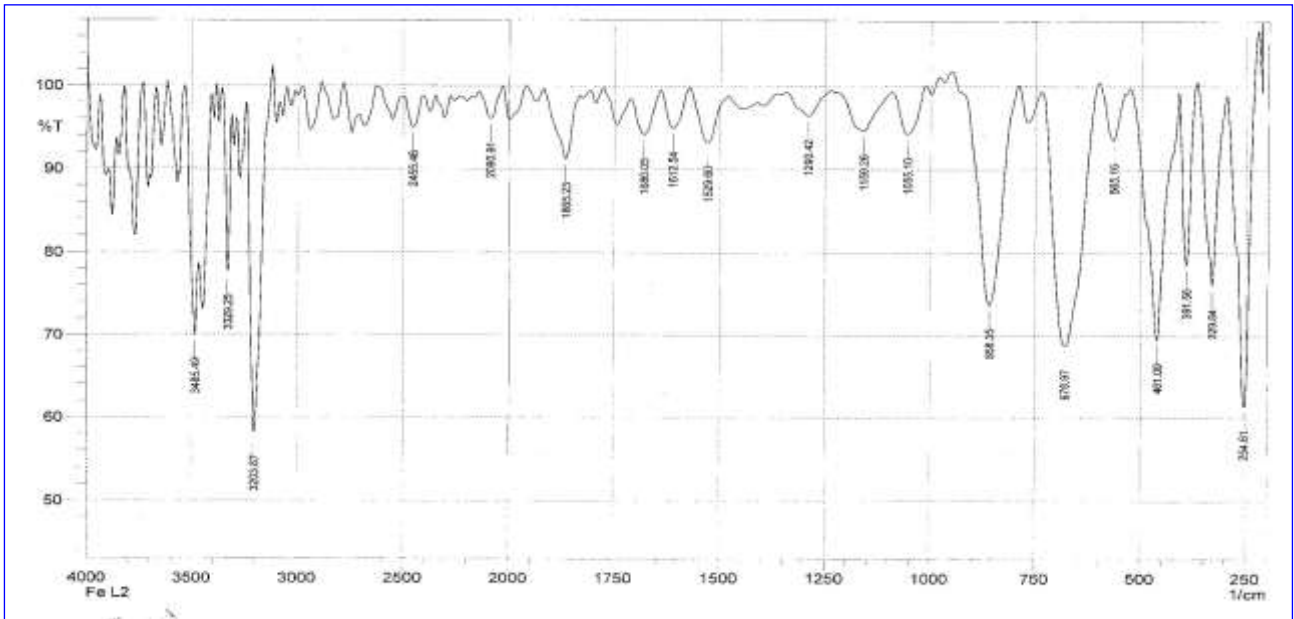
s = strong, w = weak, m = medium



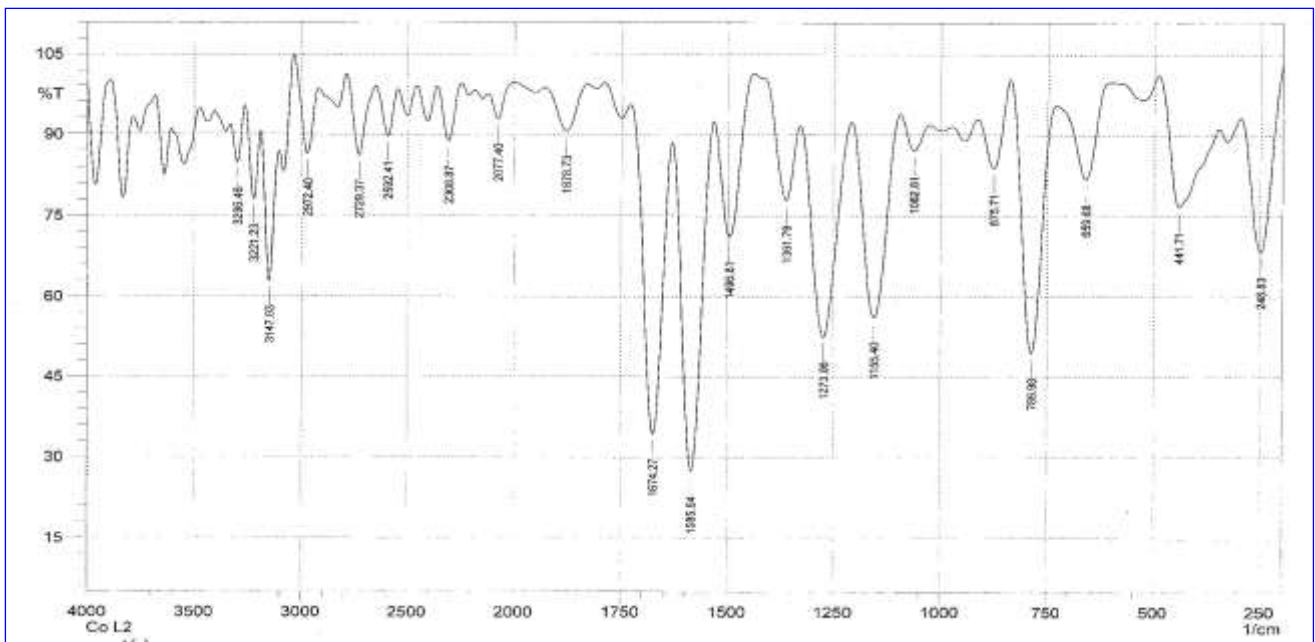
شكل (10) طيف الاشعه تحت الحمراء للمشتق ($C_{16}H_{16}N_2O_2$)



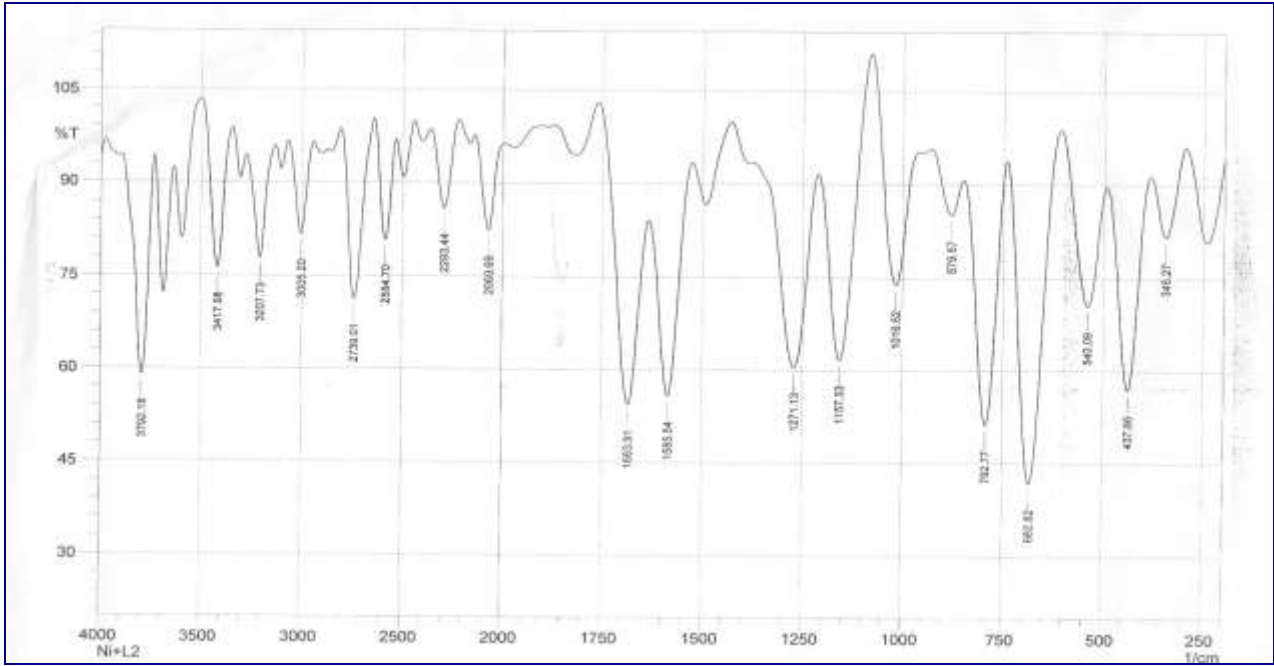
شكل (11) طيف الاشعه تحت الحمراء لليكاند ($C_{18}H_{18}N_2O_2$)



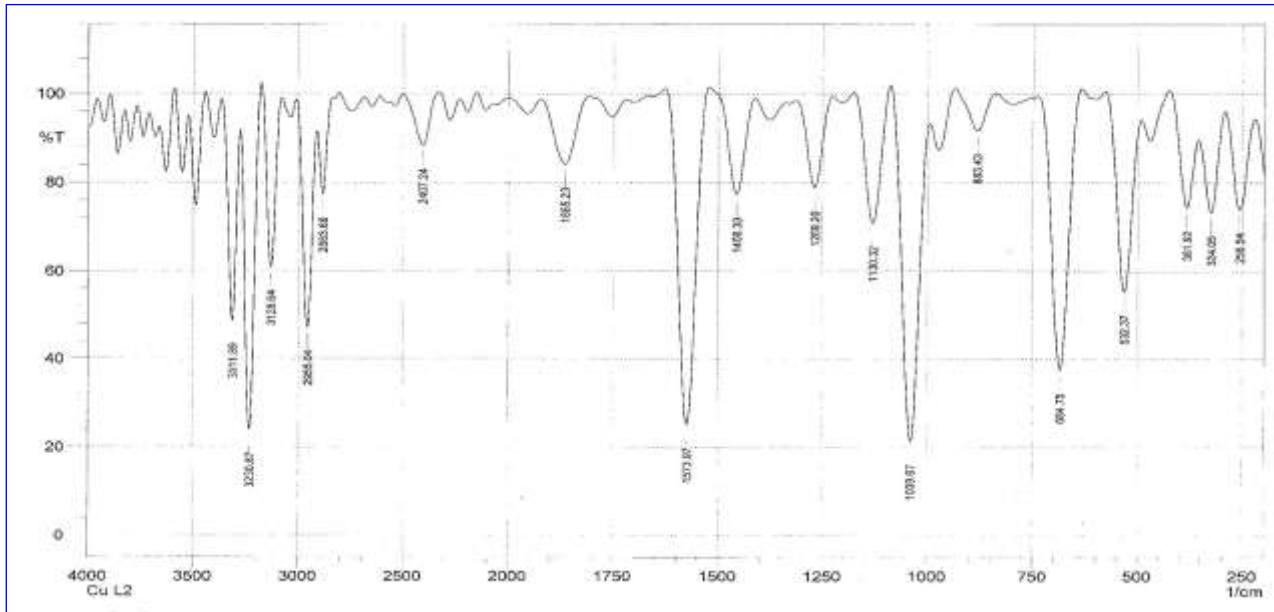
شكل (12) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Fe(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (13) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Co(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (14) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Ni(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$



شكل (15) طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد $[Cu(C_{18}H_{18}N_2O_2)]Cl_2$

ثالثاً- التحليل الكمي الدقيق للعناصر (Elemental Analysis)

استخدمت هذه التقنية لتشخيص الليكاند المحضر وبعض من معقداته الصلبة ، وقد أدرجت نتائج هذه التحليل في الجدول (6) 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 (6): نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N) لليكاند وبعض معقداته

| Compound | C% | | H% | | N% | |
|-------------------------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| | Cal. | Found | Cal. | Found | Cal. | Found |
| [L] | (73.469) | (73.183) | (6.122) | (5.961) | (9.523) | (9.385) |
| [Fe(L)] Cl ₂ | - | - | - | - | - | - |
| [Co(L)] Cl ₂ | - | - | - | - | - | - |
| [Ni(L)] Cl ₂ | (50.980) | (50.664) | (4.248) | (4.319) | (6.608) | (6.723) |
| [Cu(L)] Cl ₂ | (50.403) | (50.682) | (4.200) | (4.403) | (6.533) | (6.890) |

رابعاً-القياسات المغناطيسية (Magnetic Measurements)

استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية إذ إن أغلب الفلزات الانتقالية تمتلك الكترونات منفردة وتظهر صفات بارامغناطيسية. فضلاً عن ذلك، فكلما كان عدد الإلكترونات المنفردة أكبر، كان العزم المغناطيسي للأيون أكبر⁽¹⁵⁾، إذ أنها تعطي معلومات عن المركب من ناحية التركيب الإلكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الانتقالية، فتعيين عدد الإلكترونات المنفردة لأيون فلزي يوضح لنا فيما إذا كانت حالة المعقد قيد البحث ذات برم عالٍ أو واطئ. لقد تم حساب قيمة الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، فوجد العزم المغناطيسي الفعال (μ_{eff}) من العلاقة الآتية:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi_A \cdot T} \text{ B.M.}$$

حيث: $D + \chi_M = \chi_A$

$$\chi_M = \chi_g \times \text{الوزن الجزيئي للمعقد}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة}$$

$$\chi_A = \text{الحساسية الذرية المصححة من وجود الدايمغناطيسية D}$$

$$\chi_M = \text{الحساسية المولارية}$$

$$\chi_g = \text{الحساسية الغرامية}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \text{العزم المغناطيسي الفعال}$$

$$D = \text{معامل التصحيح للمركبات المحضرة ضمن هذه الدراسة.}$$

ومن قيم العزم المغناطيسي الفعال الذي يبين عدد الإلكترونات المنفردة في الغلاف الخارجي للأيون الفلزي يمكن معرفة ان المركب عالي أو واطئ البرم.

واعتماداً على هذه القواعد فلقد أظهرت معقد الحديد(II) مع الليكاند(L) عزماً مغناطيسياً مقدارها (1.209)B.M وهذه القيمة مشابهة لقيم معقدات الحديد (II) ذات الشكل المربع المستوي⁽¹⁶⁾.

ولقد أظهرت معقد الكوبلت(II) مع كل من الليكاند (L) عزماً مغناطيسياً مقدارها (2.388B.M) وهي تتفق بصورة عامة مع معقدات الكوبلت (II) رباعية التناسق ذات الترتيب المربع المستوي⁽¹⁷⁾.

في حين معقد النيكل(II) المحضر مع الليكاند (L) اعطى عزماً مغناطيسياً مساوية لـ (4.162B.M) وهذه القيمة تتفق مع معقدات النيكل (II) رباعية السطوح ذات مساهمة أوربنتالية عالية والتي سببت ارتفاع قيمة العزم المغناطيسي للمعقدات⁽¹⁸⁾.

أظهر معقد النحاس (II) المحضر مع الليكاند(L) عزماً مغناطيسياً مساوياً لـ (1.846B.M) وعلى هذه القيمة تتفق مع معقدات النحاس (II) ذات الشكل المربع المستوي (1.80-1.90)B.M⁽¹⁹⁾ وقد تم أدراج النتائج في الجدول رقم (7).

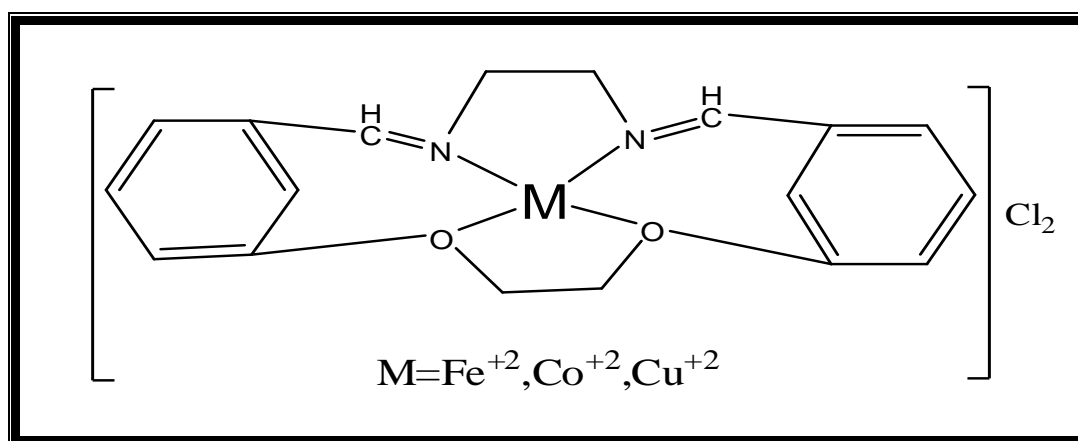
جدول (7): يوضح قيم μ_{eff} و λ_{max} للمعقدات المحضرة بدرجة 25°C

| المعقدات | $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ | الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$ | الحساسية المولارية $X_M \times 10^{-6}$ | معامل تصحيح الدايامغناطيسي سوية $D \times 10^{-6}$ | الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$ | العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M) |
|----------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| [Fe (L ²)] Cl ₂ | 506 | 1.176 | 494.907 | 119.020 | 613.927 | 1.209 |
| [Co (L ²)] Cl ₂ | 673 | 5.368 | 2275.495 | 119.020 | 2394.515 | 2.388 |
| [Ni (L ²)] Cl ₂ | 333 | 16.882 | 7152.734 | 119.020 | 7271.754 | 4.162 |
| [Cu (L ²)] Cl ₂ | 684 | 3.060 | 1311.332 | 119.020 | 1430.352 | 1.846 |

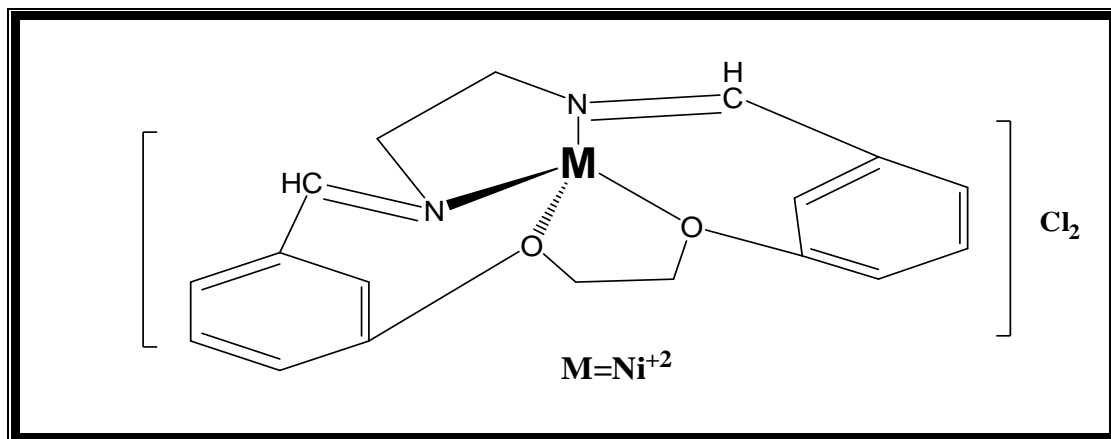
الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

إن الأشكال الفراغية لهذه المعقدات تختلف تبعاً لاختلاف مراكز التناسق المتاحة في الليكاند فضلاً عن طبيعة الأيونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقد ، لذلك اقترحت أشكالاً فراغية عديدة رباعي السطوح والمربع المستوي. استناداً إلى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة آنفاً للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الأدبيات حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الأيونات الفلزية يمكننا الاستنتاج بأن الليكاند سلك كليكند رباعي السن ، إذ تتناسق من خلال ذرتي نيتروجين وذرتي أوكسجين . من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغ المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والأشكال الفراغية لها ويمكن تصنيفها وفق أشكالها الفراغية كما يأتي :-

1-معقدات الحديد(II) والكوبلت(II) والنحاس(II) $\text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$ من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقترح شكل المربع المستوي لمعقدات $\text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$ مع الليكاند $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)$ وكما هو موضح في الشكل الفراغي أدناه:



2- معقد النيكل(II) Ni^{+2} من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقترح شكل رباعي السطوح لمعقد Ni^{+2} مع الليكاند $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)$ وكما هو موضح في الشكل الفراغي أدناه:



References

1. G. A. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. Cleverty, "*Comprehensive coordination chemistry*", 2Ed., Pergamon Press, Oxford, England, 1987, P. 716, 717, 733, 735.
2. A. S. P. Azzouz, A. A. A. Rahman and A. G. Taki, *J. Edu. Sci.*, 2003, 15, 1.
3. I. J. Sallomi and R. A. Hadad, *J. Edu. Sci.*, 2004, 16, 2, 110.
4. V. Satyanarayana, P. Sreevani, A. Sivakumar, and V. Vijayakumar, *Indian J. Chem.*, 2008, (xvii) 221.
5. A. Y. Meli; *M.Sc. Thesis*, 2004, Al-Mustansiria University.
6. R. S. Lokhande, S. V. Poman, and H. R. Kapadi; *Asian. J. Chem.*, 2001, 13(3), 1222.
7. B. K. Reddy, J. R. Kumar, K. J. Reddy, L. S. Sarma and A. V. Reddy., *J. Analytical Sci.*, 2003, 19, 423.
8. S. Kumar, M. Niranjan, K. Chaluvaraju, C. Jamakhandi and D. Kadadevar., *Indian J. Pharm.*, 2010, 01, 39.
9. I. J. Sallomi and A. J. Shaheen, *Mu'tah/Jordan*, 1995, 10, 93.
10. S. E. Saeed, *M.sc. Thesis*, 2010, University of Karbala.
11. N. H. Buttrus, "*Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem*", 1998, 28, 1641.
12. A. El-Idrissi, K. Tebbji and S. Radi, *Molecules*, 2001, 6, 232.
13. R. P. Shukla and M. A. Jaiswal, *J. Indian Chem. Soc.*, 1983, LX, 1014.
14. O. P. Arora and N. S. Misra, *J. Indian Chem. Soc.*, 1982, LX, 32.
15. لبنا صدقي عبد القادر، "الكيمياء الفراغية"، ط 1، دار صفاء للنشر والتوزيع، عمان، 2010، ص 122، 152.
16. D. Nicholls *The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel* Pergomon press, Oxford, 1st Ed., (1973), 1090.
17. B. B. Kaul and K. B. Pandeya, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1989, 40, 1035.
18. T. A. K. Al-Allaf and A. Z. M. Sheat, *Asian J. Chem.*, 1996, 8, 305.
19. J. Becher, D. J. Brockway, K. S. Murray and P. J. Newman, *J. Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1791.