



جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص ليكاندي قواعد شف المشتقة من امينات اروماتية و عدد من
معقداتها الفلزية مع دراسة بعض الخصائص الترموديناميكية لها

رسالة مقدمة إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة
الماجستير في علوم الكيمياء

كُتبت بواسطة

سلوى جاسم حاجي عبيد

بإشراف

أ.م. د. شذى عبد الامير جواد

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

رَبِّ اشْرَحْ لِي صَدْرِي ﴿٢٥﴾

وَيَسِّرْ لِي أَمْرِي ﴿٢٦﴾

وَأَحْلِلْ عُقْدَةَ مِنِّ لِسَانِي ﴿٢٧﴾

يَفْقَهُوا قَوْلِي ﴿٢٨﴾

طه الآيات ٢٥-٢٨

صدق الله العلي العظيم

"سورة طه"

إقرار المشرف

أقر بأن إعداد هذه الرسالة الموسومة:
(تحضير وتشخيص ليكاتدي قواعد شف المشتقة من امينات اروماتية و عدد من
معقداتها الفلزية مع دراسة بعض الخصائص الترموديناميكية لها) قد جرى تحت
إشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من
متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

التوقيع : 

المشرف : د. شذى عبد الامير جواد

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2024

إقرار رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصية اعلاه المقدمة من قبل المشرف احيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة
لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع : 

الاسم : د. محمد ناظم بهجت

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2024

«إقرار المقوم اللغوي»

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ليكائدي قواعد شف المشتقة من امينات اروماتية و عدد من معقداتها الفلزية مع دراسة بعض الخصائص الثرموديناميكية لها) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (سلوى جاسم حاجي عبيد) تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع:

الاسم: د. مسلم مالك الاسدي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية العلوم الاسلامية

التاريخ: / / ٢٠٢٤

﴿إقرار المقوم العلمي الأول﴾

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ليكاندي قواعد شف المشتقة من امينات اروماتية و عدد من معقداتها الفلزية مع دراسة بعض الخصائص الترموديناميكية لها) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (سلوى جاسم حاجي عبيد) قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع:

الاسم: د. حيدر عبيد جامل

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: / / ٢٠٢٤

﴿إقرار المقوم العلمي الثاني﴾

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ليكاتدي قواعد شف المشتقة من امينات اروماتية و عدد من معقداتها الفلزية مع دراسة بعض الخصائص الثرموديناميكية لها) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (سلوى جاسم حاجي عبيد) قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة .

التوقيع:

الاسم: د. طارق حسين مغير

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بابل / كلية الطب

التاريخ: / / ٢٠٢٤

إقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة
تحضير وتشخيص ليكاندي قواعد شف المشتقة من امينات اروماتية وعدد من معقداتها الفلزية
مع دراسة بعض الخصائص الترموديناميكية لها
وقد ناقشنا الطالبة سلوى جاسم حاجي عبيد في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها جديرة
بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/كيمياء اللاعضوية وبتقدير ()

رئيس اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024/ /

عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.م.د. علا مهدي عبد علي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024/ /

عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.د. ميثاق سعيد محمد

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات

التاريخ: 2024/ /

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع: 

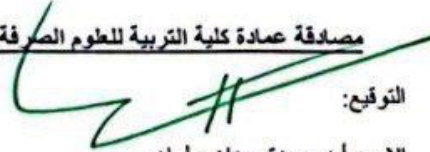
المشرف: أ.م.د. شذى عبد الأمير جواد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024/ /

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة

التوقيع: 

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024/10/15

الإهداء

إلى من تنتظر الخلائق طلعت شوقاً.....
"صاحب الزمان عجل الله فرجه"

إلى صاحب القلب الكبير وصاحب الوجه النضر، وتاج الزمان يا سندي يا
أمان.....
"أبي العزيز"

إلى الزهرة التي تفتحت لتروينا بعطر صفائها الزاكي
"أمي الحنون"

إلى من ملؤا حياتي بالبهجة والسرور حفظهم الله من كل شرور.....
"أخوتي وأخواتي"

إلى كل من مدّ لي يد العون وساعدني لكم مني جميعا الثناء والشكر
الجزيل.....

الشكر و التقدير

الحمد لله الذي جعل الشكر مفتاحاً لذكره والصلاة والسلام على خير خلقه نبيه الصادق

الامين محمد (ﷺ) وعلى اله الطيبين الطاهرين وصحبه الغر الميامين وبعد

اود ان اعبر عن خالص امتناني وتقديري إلى الدكتورة الفاضلة (شذى عبد الامير جواد) التي

مهما قلت فلن أوفيها جزء من حقها في توجيهها إياي وعلى ما قدمته لي من وقتها الثمين

وتوجيهاتها السديدة وآرائها العلمية الرصينة ، فكان لها الفضل في إخراج الرسالة ، بشكلها

ومضمونها الحاليين وفي تذليل الكثير من الصعاب التي واجهتني عند أعدادها فجزاها الله خير

الجزء ووهبها الصحة والعافية.

وأقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة وأخص بالذكر عميد الكلية

الأستاذة الدكتورة حميدة عيدان سلمان ، ورئيس قسم الكيمياء أ.د. محمد ناظم بهجت ،

والدكتورة (جهان حميد عبد الأمير) وأساتذة قسم الكيمياء لما أبدوه من مساعدة في توفير متطلبات

انجاز هذه الرسالة .

والى عائلتي الذي لولا جهودهم المبذولة لما تمكنتُ من مواصلة الطريق . واشكر كل من ساندني،

وعلمني فجزاهم الله عني كل خير

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير وتشخيص ليكاندين ثنائية السن ومعقداتها مع الايونات الفلزية للعناصر ثنائية التكافؤ (النيكل ، النحاس ، الزنك ، الكاديوم ، الزئبق) . إذ حضر الليكاند الاول بخطوة واحدة تضمنت تفاعل (acetyl acetone) المذاب في الإيثانول المطلق مع (4-phenoxy aniline) بوجود حامض الخليك الثلجي بطريقة تفاعل التصعيد.

أما الليكاند الثاني حضر من تفاعل ((acetyl acetone) مع (2-ethyl aniline) بوجود (NaOH 10%) بطريقة التصعيد.

تم تشخيص الليكاندين والمعقدات المحضرة بالطرق الطيفية المتاحة . مثل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، قياس درجة الانصهار والتحليل الكمي الدقيق للعناصر اضافة الى طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي (^1H-NMR) وطيف الكتلة (Mass spectrum) لليكاندات، و تم قياس التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة.

ومن دراسة الطرق الطيفية والحساسية المغناطيسية تم اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات المحضرة إذ تبين أن معقدات الليكاند الاول والثاني تمتلك الصفة الالكتروليتيية عدا $[HgL_1Cl_2]$ و $[NiL_2Cl_2]$ يمتلكان الصفة غير الكتروليتية والشكل الفراغي المقترح الرباعي السطوح حول الأيونات الثنائية للنيكل والنحاس، الزنك ، الكاديوم والزنبق مع الليكاندات L_1 , L_2 على التوالي.

كذلك تم تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات مثل الدالة الحامضية ، تركيز محلول الليكاند ، المدة الزمنية لأستقرارية المعقدات المتكونة ، تأثير درجة الحرارة على أستقرارية المعقدات ، كما تم تعيين مديات التراكيز التي تطوع قانون بير - لامبرت بواسطة منحنيات المعايرة ضمن مدى $(10^{-6} - 9 \times 10^{-4})$. كذلك درست التراكيب المحتملة للمعقدات المحضرة عبر ايجاد نسبة الايون الفلزي إلى الليكاند (M : L) باستخدام طريقة النسب المولية وتشير النتائج إلى أن النسبة كانت (1 : 1) لجميع المعقدات ، حسبت ثوابت الاستقرارية لمعقد النيكل ، النحاس ، الزنك ، الكاديوم والزنبق على التوالي لليكاند الاول والثاني. كذلك جرى حساب الدوال الترموديناميكية (ΔG , ΔH , ΔS) للمعقدات

المحضرة قيد الدراسة عند درجات حرارية (278-298k) فوجد بأن ثوابت استقرار المعقدات تزداد بارتفاع درجات الحرارة ، لأنها تفاعلات ماصة للحرارة وإن تفاعلات تكوين جميع المعقدات تحدث بصورة تلقائية وهذا ما لوحظ عبر قيم التغير بالطاقة الحرة

فهرس المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	التسلسل
VI - IV	فهرس المحتويات	
V	فهرس المخططات	
V- VI	فهرس الجداول	
VI- VIII	فهرس الاشكال	
IX	قائمة المختصرات	
	الفصل الاول / المقدمة	1
١	مقدمة عامة	1-1
1-2	قواعد شف	2.1
٣	اهمية قواعد شف	3-1
٣	تصنيف معقدات قواعد شف	٤-1
٤	معقدات قواعد شف احادية السن	1-4.1
4	معقدات قواعد شف ثنائية السن	2-4.1
5	معقدات قواعد شف ثلاثية السن	3-4.1
5	معقدات قواعد شف متعددة السن	٤-4.1
6-7	خصائص قواعد شف	5-1
٧-9	تحضير قواعد شف	6.1
١٠-١٣	تفاعلات قواعد شف	٧-١
١٣	الدراسات الطيفية لقواعد شف	٨-١
13-14	اطياف فوق البنفسجية-المرئية	8.1.1
١٤	الامينات	٩-١
15	الخواص الفيزيائية للأمينات	1-٩-١
15-16	الكيتونات	١٠-١
16	الخصائص الفيزيائية للكيتونات	1-١٠-١

16-17	فلزات العناصر الانتقالية	١١-١
17	فلز النيكل	1-11-1
18	فلز النحاس	2-11-1
19	فلز الخارصين	3-11-1
٢٠-19	فلز الكاديوم	4-11-1
20	فلز الزئبق	5-11-1
21-23	علاقة ثوابت الاستقرار بالعوامل الثرموديناميكية	12-1
٢٤	اهداف الدراسة	
	الفصل الثاني / الجزء العملي	2
٢٥	المواد الكيميائية المستخدمة	١.٢
26-27	الاجهزة المستخدمة	2.2
28	تحضير الليكاندات	٣.٢
28	تحضير الليكاند الاول L_1	١.٣.٢
28	تحضير الليكاند الثاني L_2	٢.٣.٢
29	تحضير المعقدات	٤.٢
29	تحضير معقدات الليكاند الاول L_1	1.4.2
29	تحضير معقد النيكل $[NiL_1]$	1.1.4.2
28	تحضير معقد النحاس $[CuL_1]$	2.1.4.2
29	تحضير معقد الخارصين $[ZnL_1]$	3.1.4.2
29	تحضير معقد الكاديوم $[CdL_1]$	4.1.4.2
30	تحضير معقد الزئبق $[HgL_1]$	5.1.4.2
30	تحضير معقدات الليكاند الثاني L_2	2.4.2
30	تحضير معقد النيكل $[NiL_2]$	1.2.4.2
30	تحضير معقد النحاس $[CuL_2]$	2.2.4.4
30	تحضير معقد الخارصين $[ZnL_2]$	3.2.4.2
31	تحضير معقد الكاديوم $[CdL_2]$	4.2.4.2

31	تحضير معقد الزئبق $[HgL_2]$	5.2.4.2
31	القياسات الطيفية لليكاندات ومعقداتها	5.2
32	القياسات المغناطيسية للمعقدات	6.2
32	القياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات	7.2
32	تحضير محاليل الليكاندات	8.2
32	تحضير محلول الليكاند الأول L_1	1.8.2
33	تحضير محلول الليكاند الثاني L_2	2.8.2
33	تحضير محاليل الايونات الفلزية	9.2
33	محلول النيكل (II)	1.9.2
33	محلول النحاس (II)	2.9.2
33	محلول الزنك (II)	3.9.2
33	محلول الكاديوم (II)	4.9.2
34	محلول الزئبق (II)	5.9.2
34	تحديد الوسط الأمثل لتكوين المعقد	10.2
34	تحديد الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لمحاليل مزج الأيون الفلزي والليكاندات	11.2
34	اعداد منحني المعايرة للمعقدات الفلزية	12.2
34-35	تعيين التركيز الأفضل لليكاند	1.12.2
35	تحديد الزمن الأفضل	2.12.2
35	تحديد درجة الحرارة الفضلى	3.12.2
35-36	تعيين التركيز الأمثل لمحاليل الأيونات الفلزية لكل من Cd (II), Hg (II), Ni (II), Cu(II), Zn(II),	4.12.2
36	تعيين تكافؤية المعقدات	13.2
36-37	حساب الدوال الترموديناميكية $\Delta G, \Delta H, \Delta S$	14.2
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	٣

38	تحضير وتشخيص الليكاندات مع معقداتها الفلزية	1.3
38	تحضير الليكاند الاول L_1	1.1.3
38-39	تحضير معقدات الليكاند $[L_1]$	2.1.3
39	تحضير الليكاند الثاني L_2	3.1.3
40-41	تحضير معقدات الليكاند $[L_2]$	4.1.3
41	التشخيص الطيفي للمركبات المحضرة	2.3
41-49	أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها	1.2.3
50-59	أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	2.2.3
60-61	أطياف الرنين النووي المغناطيسي	3.2.3
62-65	طيف الكتلة	4.2.3
66	التحليل الكمي الدقيق للعناصر	3.3
67-69	القياسات الحساسة المغناطيسية	4.3
69-71	التوصيلية الكهربائية المولارية	5.3
71-74	الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات	6.3
75	تحديد الظروف الفضلى	7.3
75	تأثير الدالة الحامضية	1.7.3
75	اختيار التراكيز الفضلى	2.7.3
75-76	تأثير الزمن	3.7.3
75-77	تأثير درجة الحرارة	4.7.3
77-79	منحنيات المعايرة القياسية	5.7.3
80-83	تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات	8.3
83-84	حساب ثابت الاستقرار	9.3
84-89	حساب الدوال الترموديناميكية $\Delta G, \Delta H, \Delta S$	10.3
90	الاستنتاجات	11.3
91	التوصيات	12.3
92-101	المصادر	
A-B	Abstract	

فهرس المخططات

رقم الصفحة	العنوان	التسلسل
38	تحضير الليكاند الاول	1-3
39	تحضير معقدات الليكاند الاول	٢-٣
39	تحضير الليكاند [L ₂]	٣-٣
40	تحضير المعقدات مع الليكاند [L ₂]	4-3
63	تجزئة الليكاند L ₁	5-3
65	تجزئة الليكاند L ₂	6-3

فهرس الجداول

رقم الصفحة	العنوان	التسلسل
15	الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية.	1-1
25	المواد الكيماوية المستعملة ووزنها الجزيئي والشركات المصنعة ودرجة نقاوتها	1-2
28	يبين الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية لليكاندين المحضرين	2-2
40-41	يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندين المحضرة ومعقداتها	1-3
45	قيم ترددات بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدة سم ⁻¹ لليكاند [L ₁] ومعقدات	2-3
49	قيم ترددات بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدة سم ⁻¹ لليكاند [L ₂] ومعقدات	3-3
59	نتائج قياسات الأطياف الإلكترونية والأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المعنية بالدراسة	4-3
66	نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N) لليكاندات و معقداتها الفلزية	5-3
70	قيم التوصيلية المولارية (1×10 ⁻³ M) لأنواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة.	6-3

71	قيم التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة مع الليكاند في مذيب ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) وبدرجة حرارة المختبر	7-3
76	يبين تأثير الزمن على امتصاصية المعقدات المحضرة	8-3
77	تأثير درجة الحرارة في الامتصاص لمحاليل المعقدات المحضرة .	9-3
84	قيم درجة التفكك و ثوابت الاستقرار لمعقدات الأيونات الفلزية مع الليكاندين المحضرة	10-3
86	قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاندات المحضرة عند درجات الحرارة المختلفة.	11-3

فهرس الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	التسلسل
2	التفاعل التكتيفي لتحضير قواعد شف	1-1
4	تحضير احد معقدات الكوبلت	2-1
4	احد معقدات النيكل المحتوي على ليكاند ثنائي السن من نوع (N,N)	3-1
5	احد معقدات الكوبلت المحتوي على ليكاند ثلاثي السن لقاعدة شف من نوع (N,N,O)	4-1
5	احد معقدات المنغنيز المحتوي على ليكاند متعدد السن من نوع (N3S2)	5-1
6	استقرارية مركبات قواعد شف	6-1
7	تفكك قاعدة شف الناتجة من تكاثف الامينات الاليفاتية مع (Cyclohexene-1-carboxy aldehyde).	7-1
8	تحضير قواعد شف بإضافة الامونيا او الامين الاولي الى مجموعة الكاربونيل	8-1
8	ميكانيكية تحضير قواعد شف باستخدام الحامض كعامل محفز	9-1
9	تحضير قواعد شف بوجود حامض الخليك الثلجي	10-1

٩	ميكانيكية تحضير قواعد شف باستخدام القاعدة كعامل محفز	11-1
١٠	يوضح تفاعل مركبات الازوميثين مع كواشف كرينيارد	12-1
١١	اضافة هاليد الالكيل الى مجموعة الازوميثين	15-1
١٢	هدرجة قواعد شف	16-1
١٢	تفاعل قواعد شف مع حامض الماليك اللامائي بوجود الماء	17-1
١٣	يوضح تكاثف benzylidene methyl amine مع حامض السكسنيك اللامائي	18-1
23	العلاقة الخطية بين $\ln k$ مقابل $1/T$	2١-١
42	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الاول L_1	5-3
43	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL_1)	6-3
43	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL_1)	7-3
44	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (ZnL_1)	8-3
44	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CdL_1)	9-3
45	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[HgL_1]$	10-3
46	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني L_2	11-3
47	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL_2)	12-3
47	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL_2)	13-3
48	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (ZnL_2)	14-3
48	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CdL_2)	15-3
49	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد HgL_2	16-3
51	طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحلول الليكاند $[L_1]$	17-3
52	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $Ni L_1$	18-3
53	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد CuL_1	19-3
53	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $Zn L_1$	20-3
54	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $Cd L_1$	21-3
54	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $Hg L_1$	22-3
55	طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحلول الليكاند $[L_2]$	23-3

56	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $L_2 Ni$	24-3
57	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد CuL_2	25-3
57	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $L_2 Zn$	26-3
58	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد CdL_2	27-3
58	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $L_2 Hg$	28-3
60	طيف $^1H NMR$ لليكاند L_1	29-3
61	طيف $^1H NMR$ لليكاند L_2	30-3
63	الشكل (31-3) : طيف الكتلة لليكاند الحر (L_1)	31-3
65	الشكل (32-3) : طيف الكتلة لليكاند الحر (L_2)	32-3
72	الشكل الهندسي لمعقدات النيكل ، النحاس ، الزنك ، الكاديوم مع الليكاند L_1	33-3
73	الشكل الهندسي لمعقدات النحاس ، الزنك ، الكاديوم ، الزئبق مع الليكاند L_2	34-3
73	الشكل الهندسي لمعقد الزئبق مع الليكاند L_1	35-3
74	الشكل الهندسي لمعقد النيكل مع الليكاند L_2	36-3
78	منحني المعايرة للأيونات قيد الدراسة مع الليكاند (L_1)	37-3
79	منحني المعايرة للأيونات قيد الدراسة مع الليكاند (L_2)	38-3
80-81	يبين النسبة المولية للأيونات $Hg^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$ مع الليكاند [L_1]	39-3
82	يبين النسبة المولية للأيونات $Hg^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$ مع الليكاند [L_2]	40-3
88	يبين المنحنيات البيانية بين ($Ln k$) وقيم ($1/T$) للأيونات الفلزية $Zn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$ مع الليكاند [L_1]	41-3
88-89	يبين المنحنيات البيانية بين ($Ln k$) وقيم ($1/T$) للأيونات الفلزية $Zn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$ مع الليكاند [L_2]	42-3

قائمة المختصرات

الرمز أو المختصر	المعنى
Abs	Absorbance
pH	Acid function
ΔH	Change in Enthalpy
ΔS	Change in Entropy
ΔG	Free energy
FTIR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
λ_{max}	Maximum wavelength
1H -NMR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
K_{st}	Stability constant
T	Time
UV-Vis	Ultraviolet-Visible spectroscopy
T	Temperature
C	Molar concentration of the complex formed
A_s	Absorption of the complex at the equivalence point
A_m	absorption of the complex at the greatest value
α	درجة التفكك

الفصل الاول

المقدمة

Introduction

تعرف كيمياء المركبات التناسقية (compounds Coordination) أو المعقدات الفلزية (Metal Complexes) بأنها المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات ، سواء كانت عضوية أم لاعضوية ، والتي تحتوي على أزواج إلكترونية غير مشتركة والتي يطلق عليها الليكاندات (Ligands) [١]. إذ ترتبط هذه الليكاندات بأواصر تناسقية مع الذرة المركزية، لقد نالت الكيمياء التناسقية في العقود القليلة المنصرمة أهمية كبيرة لدى الباحثين في المجال الأكاديمي والتطبيقي نظرا لتطبيقاتها الواسعة في مجالات عدة مثل الطب إذ استخدمت معقداتها التناسقية بشكل مضادات للسرطان (anti cancer) [٢] و الصناعة كصبغات ملونة وفي صناعة الاحبار السرية لمعقدات الكوبلت [٣] وكمواد مضادة للتآكل (anticorrosion) [٤] وكعوامل حفزية (catalyst) [٥] للعديد من التفاعلات مثل الهدرجة ، كما استخدمت كمضادات للأكسدة (antioxidant) [٦]. كما أصبحت دراسة المركبات التناسقية من المجالات الرئيسية والمهمة للأبحاث الكيميائية اللاعضوية لما تتميز به هذه المركبات من خواص مغناطيسية و ألوان ، وتفاعلات كيميائية متعددة [٧]، ومن بين العدد الكبير من الليكاندات العضوية فقد عدت قواعد شف (Schiff bases) واحدة من أهم أنواع الليكاندات والتي يمكنها تكوين الكثير من المعقدات التناسقية عن طريق منحها الإلكترونات إلى العناصر عامة والانتقالية منها خاصة [٨] ، وتعد قواعد شف من المركبات العضوية الأساسية المنتشرة بشكل كبير وذات استعمالات متعددة ومهمة في مجالات مختلفة لما تتمتع به من مزايا عديدة مثل صفة اللون والاوزان الجزيئية ودرجات الانصهار العالية مما دفع إلى استعمالها في مجالات الكيمياء المختلفة . وتختلف الليكاندات باختلاف المجاميع الفعالة المرتبطة في تركيبها الكيميائي ، أي قد تحتوي على مجموعة واحدة أو أكثر والتي تكون حاملة للون chromophoric group مثل (CN, CO ,CS) ويمكن ان تحتوي على مجاميع معوضه تعمل على زيادة الشدة اللونية ، يطلق عليها مجاميع مطورة للون Auxocromic group مثل (-SH , -Cl , -OH , -Br) بعضها يعمل على زيادة ذوبانية المعقدات الفلزية وزيادة حساسيتها المغناطيسية عند الاستعمال في مجال الكيمياء التحليلية ، كما أن هناك عوامل تؤثر على تكوين المعقد الناتج عند تفاعل الليكاند مع الأيون الفلزّي منها طبيعة الأيون الفلزّي و تكافؤه و الكيمياء الفراغية للمعقد المتكون الذي يشكل الذرة أو الذرات الداخلة في تركيبه [٩]. حيث جذبت قواعد شف انتباه الكثير خصوصا في التخليق العضوي وتكوين معقدات أيونية [10]. وان المسح في الأدبيات قد بين أن قواعد شف تمتلك فاعلية حيوية ضد الفطريات، وضد البكتيريا، وضد الأورام، وضد الحمى

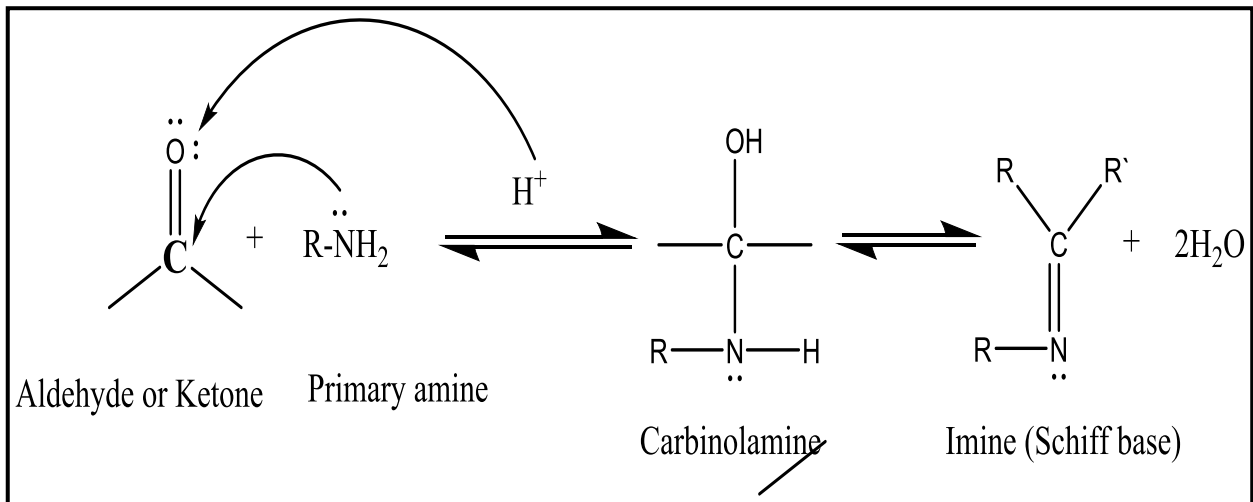
بصفتها خافضة للحرارة. ولأهمية قواعد شف فقد ارتأينا في دراستنا هذه أن نختار قواعد شف جديدة ولتعلق موضوع بحثنا بهذا النوع من المركبات سوف نتطرق هنا بشيء من الإيجاز إلى التعريف بقواعد شف وطرق تحضيرها وخصائصها واستعمالاتها.

Schiff

٢-١ قواعد شف

Bases

تحتل قواعد شف موقعا مهما كليكاندات لكيمياء العناصر الانتقالية خلال الأعوام الماضية ، وهذا يعود الى تحضيرها السهل وتطبيقاتها المتعددة ، قواعد شف عبارة عن مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الازوميثين تتكون من اتحاد ذرة النتروجين في الأمين الاولي مع مجموعة الكربونيل في الالديهيدات والكيتونات المختلفة لتكوين مجموعة الازوميثين (N=C) azomethine وهذا ما أدى الى تسمية هذه المركبات بالازوميثينات [١١] إن لقواعد شف تسميات عديدة مثل الانيلات (Aniles) [12] والامينات (Imines) وكذلك عندما تشتق من الكيتونات تسمى الكيتيمينات (Kitimines) [١٣] أو الالديمينات (aldimines) عندما تشتق من الالديهيدات [١٤] وكذلك تدعى بالهيدرازونات (Hydrazones) [١٥] في حالة تكاثف بين هيدرازيدات الحوامض المناسبة مع الكيتونات أو الالديهيدات في مذيبات مناسبة ، حضرت لأول مرة من قبل العالم الالمانى هوغو شف (Hugo Schiff) [١٦] وذلك في عام (١٨٦٤ م) [١٧] من تفاعل تكثيفي بين مركبات الكربونيل (الديهيدات او كيتونات) مع الامينات الاولية الاروماتية او الاليفاتية وكما موضح في الشكل (١-١)



الشكل (١-١) التفاعل التكثيفي لتحضير قواعد شف [١٨ ، ١٩]

تمثل R مجموعة الكيلية أو اربيلية أو ذرة هيدروجين . تفاعل التكثيف اعلاه يعد من التفاعلات الانعكاسية حيث من الممكن أن تنفك النواتج لتعطي المتفاعلات نفسها بسبب وجود جزيئة الماء الناتجة

من تفاعل التكتيف وهذا ما يسمى بالتحلل المائي لقواعد شف ، أذ يمكن أن يضاف إلى كربون مجموعة الكربونيل الأمين احادي الاريل ($Ar-NH_2$) او الامين احادي الالكيل ($R-NH_2$) التابعة للالديهيدات او الكيتونات وهذا يؤدي الى تكوين المركب الوسطي غير المستقر الكاربينول امين (Carbinolamine) الذي يفقد جزيئة ماء ليتكون (N – substituted imine) و التي تمثل الناتج النهائي لقاعدة شف [٢٠]

Schiff base important

٣-١ أهمية قواعد شف

تحلل قواعد شف كليكاندات موقعا مهما خلال الأعوام الماضية لكيمياء العناصر الانتقالية ، وهذا يعود الى تطبيقاتها المتعددة و تحضيرها السهل [٢١] لقواعد شف تطبيقات واسعة منها المجالات الصيدلانية بوصفها مضادة للتشنج ومسرعة لألتام الجروح و المجالات الدوائية والتحليلية والسرييرية والبيولوجية إذ أن لها فعالية بيولوجية في عمليات بناء البورفيرينات (Porphyrins) المهمة في الجسم [٢٢] كذلك استخدمت بوصفها مضادات للالتهابات وخافضة للحرارة و لضغط الدم ، وبوصفها مبيدات للبكتيريا والطحالب والفطريات [٢٣، ٢٤] . إذ أن أعظم أهمية لقواعد شف في الوقت الحاضر هي استخدامها كمضادات للأورام السرطانية والسل إذ اظهرت الكثير من الدراسات لمعدات قواعد شف فعالية مضادة لكثير من أنواع السرطان ، وكذلك فعاليتها ضد توقف انقسام الخلايا السرطانية [٢٥، ٢٦] . كما تم استخدام قواعد شف في حقل الكيمياء التحليلية لقابليتها على تكوين معدات ملونة مع العديد من الفلزات لتقدير هذه الفلزات بالطرق الانتقائية والحساسة ، كذلك تم استخدام بعض من قواعد شف مع معدات النحاس في صناعة الاصبغ وحبر الطباعة [٢٧]. أما الاستخدامات الأخرى لقواعد شف إذ تعتبر المادة الاولية التي يمكن بواسطتها تحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة ومعداتنا التناسقية، وفي مجال الكيمياء الصناعية لها العديد من الاستعمالات ومنها تحضير الأوزان الجزيئية الكبيرة للبوليمرات ، وكمحفزات في عمليات تحضير مركبات الايبوكسي Epoxidation اللاوليفينات، كذلك تستخدم مشتقاتها كمادة مضادة للأكسدة وكباسط للعضلات [٢٨].

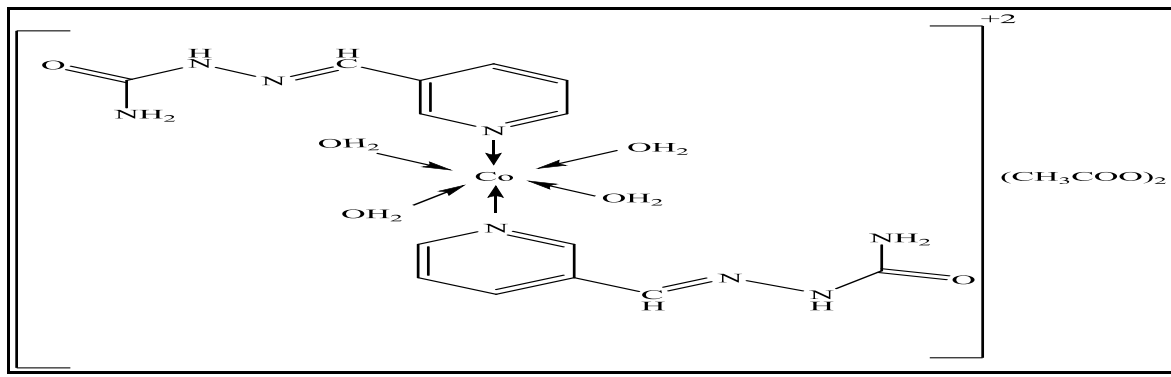
٤-١ تصنيف معدات قواعد شف Classification of Schiff bases complexes

تصنف قواعد شف إلى عدة انواع وذلك بالاعتماد على اختلاف الاسس إذ صنفت على اساس عدد المزدوجات الالكترونية المانحة ، و نوع الذرات المانحة (عدا ذرة النتروجين لمجموعة الأزوميثين) ، كذلك صنفت على أساس عدد الجهات التناسقية ونوع التآصر مع الذرات أو الايونات الفلزية وهناك العديد من الطرق الأخرى لتصنيف الليكاندات ،ومن بين طرق التصنيف تعتبر طريقة الاختلاف في عدد

الجهات التناسقية هي افضل الطرق لتصنيف معقدات شف وعلى هذا الاساس تصنف قواعد شف الى عدة أصناف [٣٠، ٢٩].

١-٤-١ قواعد شف أحادية السن Mono dentate Schiff base

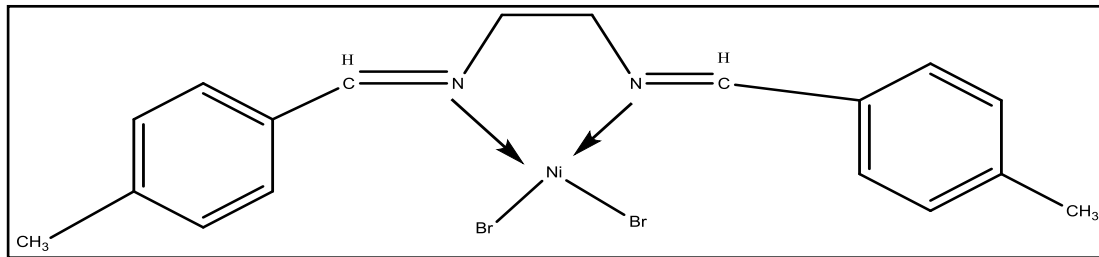
يرتبط الليكاند عن طريق ذرة نتروجين واحدة مجموعة الازوميثين (C=N) الداخلة ضمن تركيب الجزيئة والتي تعمل بشكل ذرة مانحة وأن معظم المعقدات الناتجة عن هذه النوع من الليكاندات تكون ذات استقرار واطى نسبيا السبب في ذلك يعود إلى كون الصفة القاعدية لمجموعة الازوميثين ليست قوية وكما في الشكل (٢-١).



الشكل (٢-١) تحضير احد معقدات الكوبلت [٣١]

٢-٤-١ قواعد شف ثنائية السن di dentate Schiff bases [٣٢].

يحضر هذا النوع من قواعد شف بنوعين هما (N,O) و (N,N) ، وذلك من تكثيف جزيئة واحدة من الالديهيد او الكيتون الذي يتضمن في تركيبه على مجموعة هيدروكسيل في الموقع أورثو لينتج قاعدة شف من النوع (N,O) ، اما اذا تم تكثيف امين اولي ثنائي الامين مع جزيئين من الالديهيد او الكيتون لينتج قاعدة شف من النوع (N,N) او العكس وكما في الشكل (٣-١)

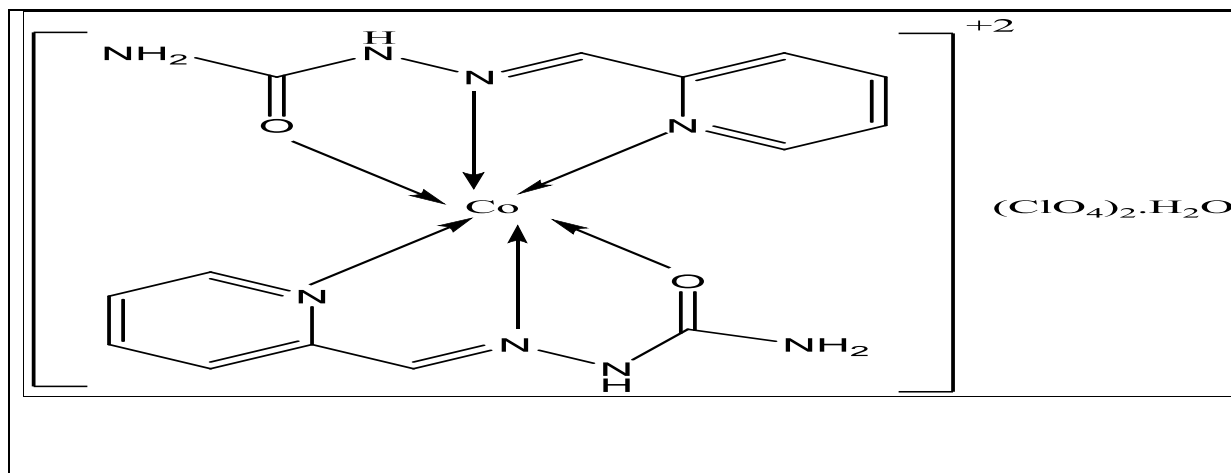


الشكل (٣-١) احد معقدات النيكل المحتوي على ليكاند ثنائي السن من نوع (N,N) [٣٣]

Tridentate schiff base

٣-٤-١ قواعد شف ثلاثية السن

هذا النوع من قاعدة شف يعد مستقرا لأنه مشتق من ليكاندات ثنائية السن المتشابهة بإضافة مجموعة أخرى واهبة مثل مجاميع الثايول أو الهيدروكسيل أو الأمين أو مجموعات أخرى وهذه الليكاندات تكون معقدات فلزية مستقرة [٣٤]. تم تحضير قواعد شف ثلاثية السن التي تحتوي على المجاميع الواهبة (N,S,O) و (N,N,O) و (N,N,N) و (N,O,O) و (N,N,S) وكما في الشكل (٤-١)

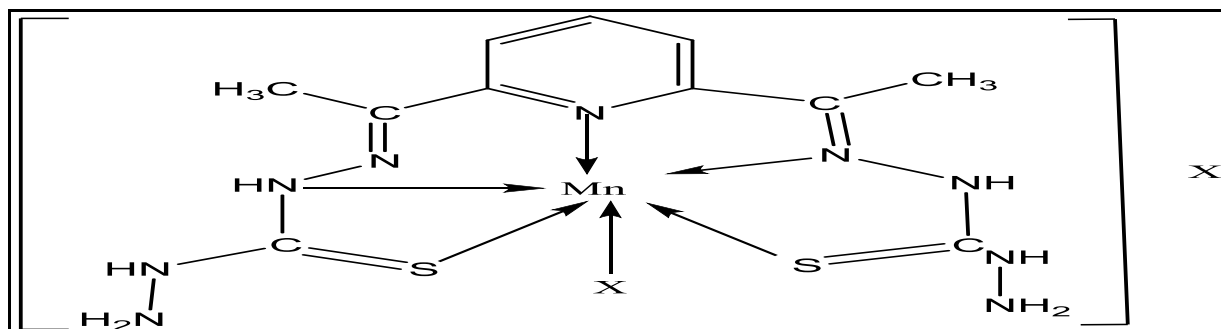


الشكل (٤-١) احد معقدات الكوبلت المحتوي على ليكاند ثلاثي السن لقاعدة شف من نوع (N,N,O) [٣٥]

Poly dentate schiff bases

4-٤-1 قواعد شف متعددة السن

هذه القواعد تكون مستقرة للغاية وتم تحضير العديد من معقدات قواعد شف متعددة السن منها رباعية السن حيث يحتوي هذا النوع من قواعد شف على مجموعة الذرات المانحة (N,N,N,N) [36] وكذلك هناك قواعد شف خماسية السن التي تحتوي على المجاميع المانحة (N₂O₂S و N₃O₂ و N₄S و N₃S₂) فضلا عن قواعد شف سداسية وسباعية السن التي تكون متناسقة مع ايونات فلزية مختلفة وتحتوي هذه القواعد على الذرات المانحة (N₂O₄) و (N₇) و (N₄S₂) [٣٧] وغيرها وكما في الشكل (٥-١)

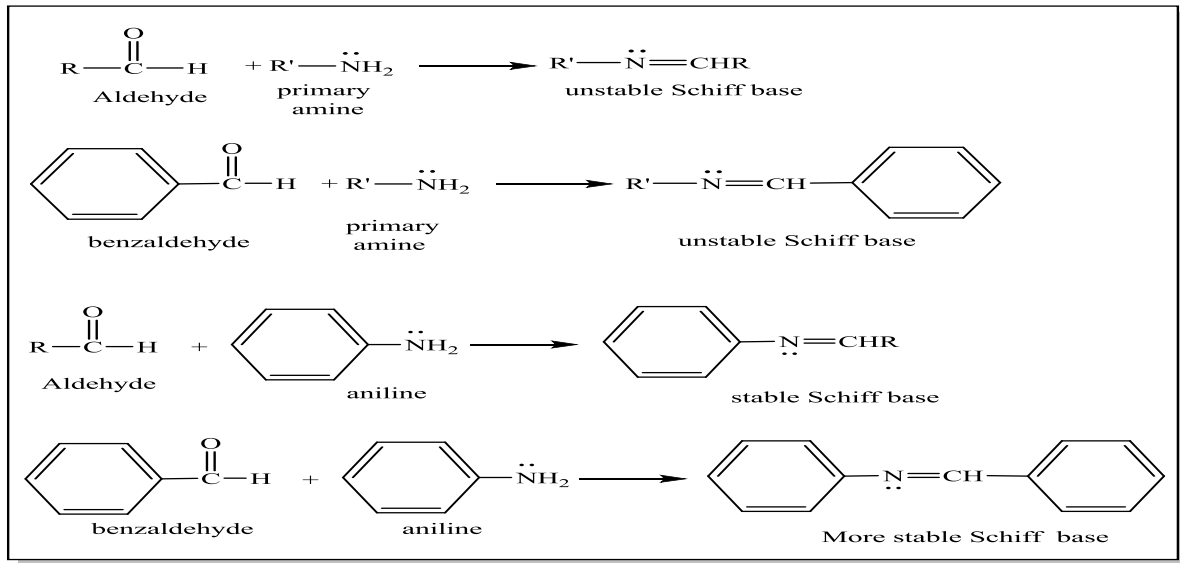


شكل (٥-١) احد معقدات المنغنيز المحتوي على ليكاند متعدد السن من نوع (N₃S₂)

properties of Schiff base

٥-١ خصائص قواعد شيف

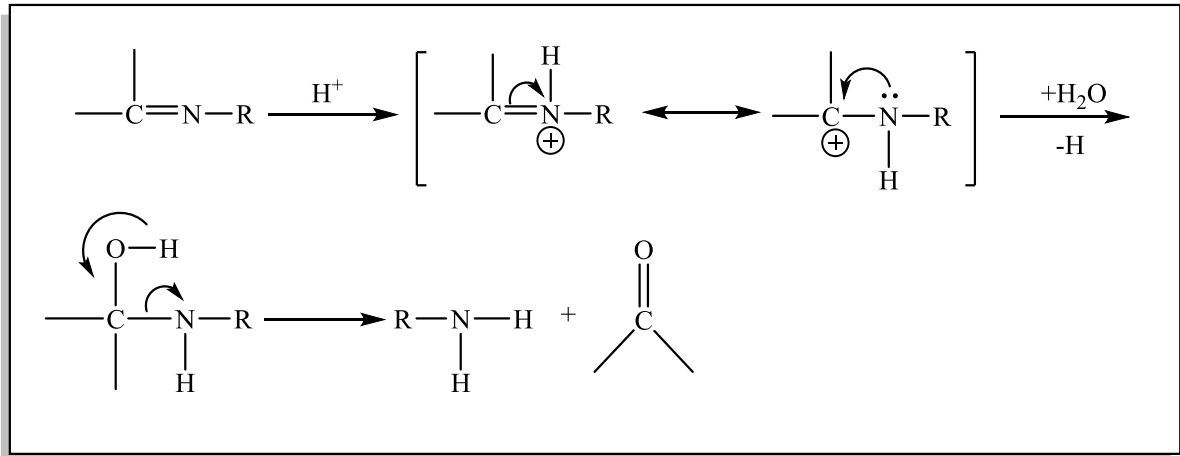
تعتمد خواص قواعد شيف و ثبوتيتها في الغالب على مركبات الكربونيل وكذلك على نوع الامينات سواءا كانت اليقاتية أم أورماتية ، كما تعتمد استقرارية هذا النوع من المركبات على كل من الأمين والالدهايد أو الكيتون المستعمل حيث تكون قواعد شيف المحضرة من الالدهايد الاورماتي والامين الاورماتي الاكثر استقرارية بين قواعد شيف ويعزى سبب ذلك الى زيادة الاستقرارية بالرنين. ويمكننا استنتاج ثبات قواعد شيف المعدة من الأنواع التالية من المركبات كما في الشكل (٦-١) .



الشكل (٦-١) استقرارية مركبات قواعد شيف [٣٨]

كذلك تكون ملونة في أغلب الاحيان [٣٩]، ويعتمد ذوبانها في الماء أو المذيبات على طبيعة المجاميع المكونة لها فمثلا تزداد ذوبانيتها في الماء عندما تشتق من السكريات وذلك لاحتوائها على مجاميع الهيدروكسيل [٤٠] ، امتازت القواعد المحضرة من مشتقات اليقاتية بحالتها السائلة [٤١]، أما المركبات المشتقة من الامونيا تكون غير مستقرة بسبب تفاعلها مع بعضها وتكون بوليمرات ، يمكن الافادة من قواعد شيف في تنقية مركبات الكربونيل وذلك عن طريق تحويلها إلى الاوكزيمات أو المشتقات الأخرى ثم استرجاع مركب الكربونيل بتحليل هذه المشتقات مائيا [٤٢]، وإن سبب تكوين هذه العملية، لأن قواعد شيف تمتاز بعدم استقرارها في المحاليل المائية، كما اثبت العالم Pollack وجماعته على أن قواعد شيف المحضرة من تكاثف الامينات الاليقاتية مع (Cyclohexene-1-carboxy aldehyde) إذ كانت الخطوة الأولى للتحلل تبدأ بإضافة بروتون إلى ذرة نايتروجين مجموعة

الازوميثين مكونا (iminium ion) يليها اضافة جزيئة الماء لتكوين (Carbinol amine) والذي سرعان ما يتفكك إلى مركبات الكاربونيل كما يوضح الشكل (٢-١) التالي :



الشكل (7-١) تفكك قاعدة شف الناتجة من تكاثف الامينات الالفاتية مع (Cyclohexene-1-carboxy aldehyde)

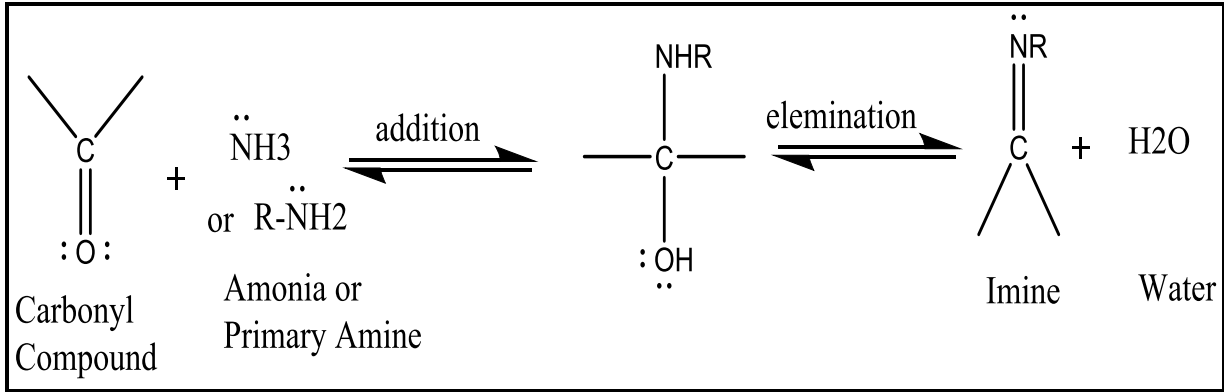
[٤٣]

وعندما تكون مجموعة الكاربونيل في التفاعل عبارة عن الالديهيد فإن أصرة الأزوميثين ($\text{C}=\text{N}$) تتكون بسهولة عند مقارنتها بالكيتون ، ويعود سبب ذلك لكون مركز تفاعل الالديهيد أقل إعاقة ، مقارنة بمركز تفاعل الكيتون ، وكذلك فإن ذرة كاربون الكاربونيل في الكيتون تهب كثافتها الالكترونية وتصبح بذلك أقل شحنة الكترونية مقارنة بذرة كاربون الكاربونيل للالديهيد

Preparation of Schiff bases

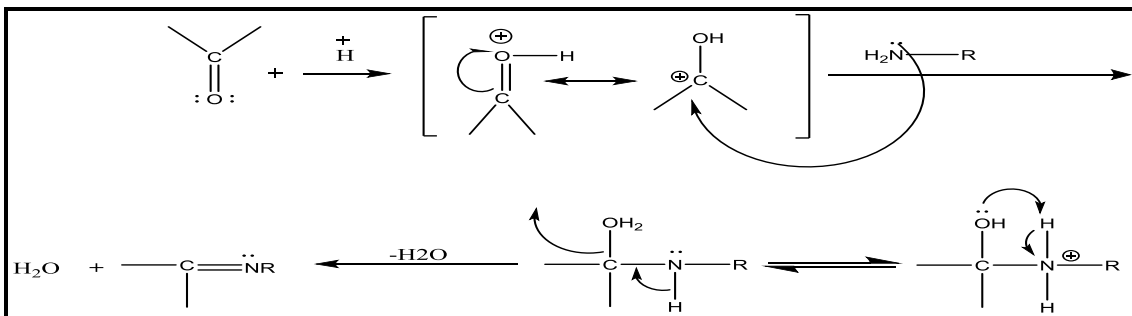
٦-١ تحضير قواعد شف

تحضر قواعد شف بإضافة الامونيا أو الأمين الأولي الى مجموعة الكاربونيل الموجودة في الالديهيدات أو الكيتونات (الالفاتية او الاروماتية) في مذيب مناسب(الايثانول المطلق) ويسمى ناتج الاضافة (hemiaminal) (وتسمى أيضا aldehyde ammonias) والذي يتفكك إلى الأيمين أو قواعد شف والماء . كما في الشكل التالي (٨-١)



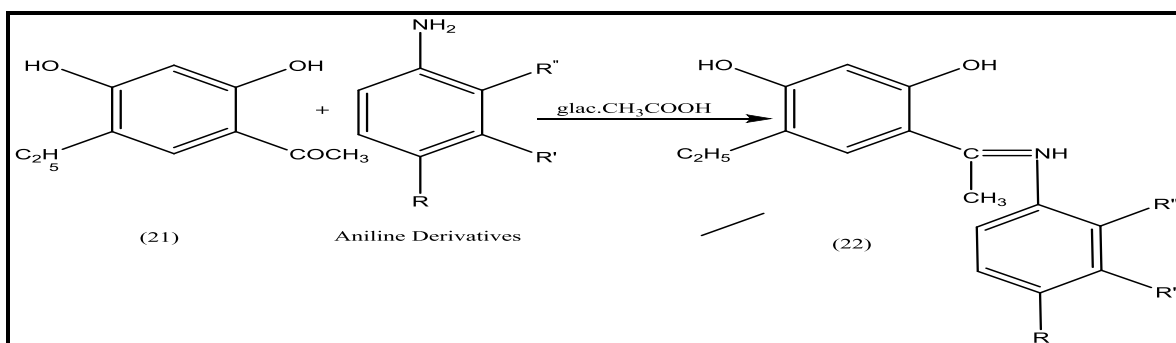
الشكل (٨-١) تحضير قواعد شف بإضافة الامونيا أو الامين الاولي الى مجموعة الكربونيل [٤٤]

يمكن أن يحفز التفاعل ببرتنة مجموعة الكربونيل بواسطة الحامض ، إذ اقترح العالم Hammett في تحضير قواعد شف استعمال الحامض كعامل مساعد حيث يفضل ان يكون وسط التفاعل مانلا الى الحموضة ، إذ يعمل الحامض على منح بروتون لذرة أوكسجين مجموعة الكربونيل لتكوين أيون الأوكسونيوم (Oxoniumion) ، في خطوة لاحقة تضاف اليه مجموعة الأمين إذ يتكون الكاربينول امين المبرتن الذي بدوره يعاني من انتقال بروتون من ذرة النتروجين إلى الأوكسجين ليعطي مركباً وسطياً ، هذا المركب الوسيط يعاني بدوره في النهاية من فقدان جزيئة ماء وبروتونا كما يوضحه الشكل (٣-١)



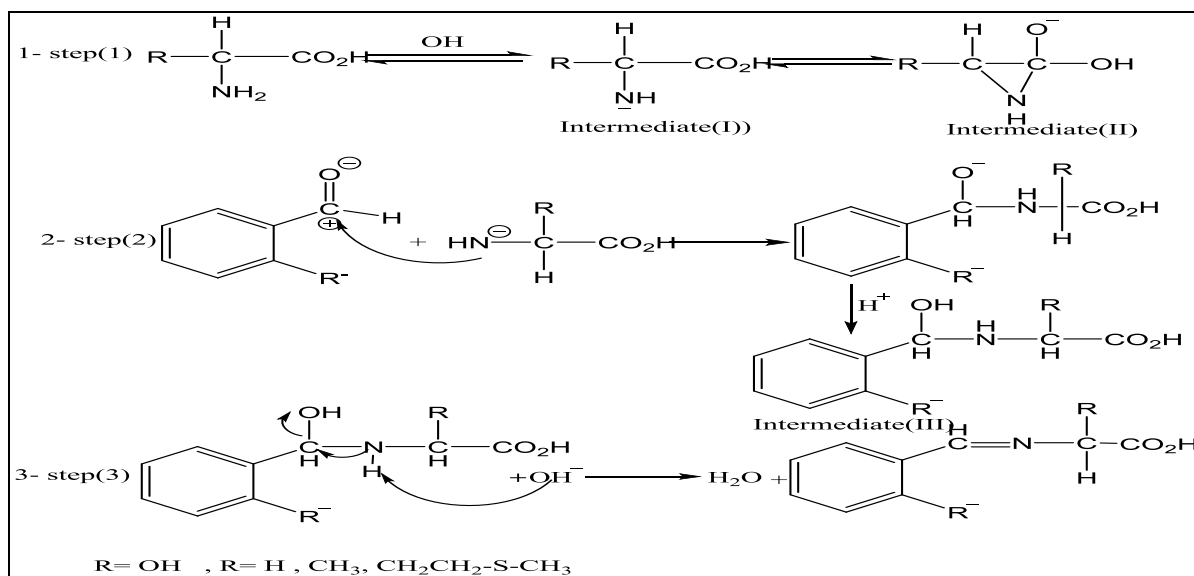
الشكل (9-١) ميكانيكية تحضير قواعد شف باستخدام الحامض كعامل محفز [٤٥]

وفي دراسة حديثة اجريت تم بواسطتها تحضير قواعد شف (٢٢) بوجود حامض الخليك الثلجي من تكاثف مشتق الكيتون (٢١) (o-ethyl resacetophenone) مع مشتقات الانيلين المختلفة (Aniline derivatives) ، وكما موضح في الشكل (١٠-١) أدناه :



الشكل (١٠-١) تحضير قواعد شف بوجود حامض الخليك الثلجي

كما ويمكن استخدام القاعدة كعامل محفز في تحضير قواعد شف ، اذ قام كل من الباحثين (Ali,) من جامعة الموصل بطريقة بديلة التحديث بتحضير قواعد شف مشتقة من البنزلديهايد والسالسالديهايد مع الأحماض الامينية الاتية (L-الانين ، D-الانين ، L- ميثونين ، الكلايسين) تتضمن طريقة التحضير استعمال 10^{-2} مولاري من NaOH كعامل محفز وان الباحثين اعلاه قد طبقا بنجاح هذه الطريقة في تحضير مجموعة امينات من الاحماض المشار اليها اعلاه تم اقتراح ميكانيكية تفاعل جديدة من قبل العالمين و التي تتضمن ثلاث خطوات، خطوتين سريعتين وخطوة بطيئة وكما موضح في الشكل ادناه (٤-١)



الشكل (١١-١) ميكانيكية تحضير قواعد شف باستخدام القاعدة كعامل محفز [٤٦]

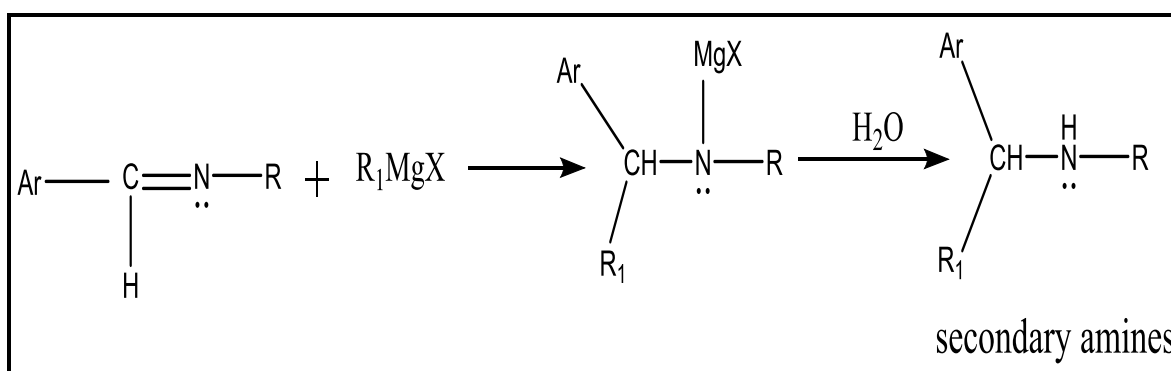
Reaction of Schiff 's Bases

٧-١ تفاعلات قواعد شيف

لقواعد شيف عدة التفاعلات منها :

١-٧-١ التفاعل مع كاشف كرينيارد Reaction With greenard's reagent

تتفاعل مركبات الازوميثين مع كواشف كرينيارد بطريقة مشابهة لتفاعل مركبات الكربونيل (C=O) مع هذا الكاشف إذ ينتج بعد التحلل المائي لنواتج الاضافة للامين الثانوي ، التفاعل عادة يتكون من قواعد شيف محضرة من الديهايدات اروماتية كما في الشكل ادناه :



الشكل (١٢-١) يوضح تفاعل مركبات الازوميثين مع كواشف كرينيارد [٤٧]

٢-٧-١ تفاعلات الاضافة لمركبات شيف

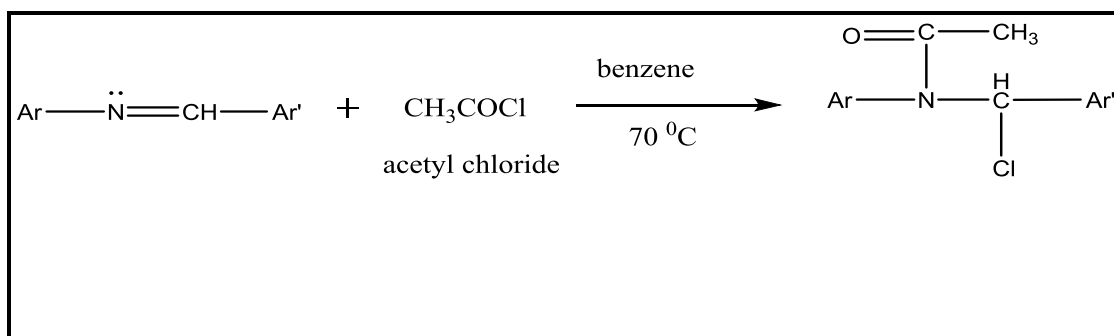
for Schiff compounds Addition reactions

تمتلك الأصرة (N = C) قطبية عالية لذا يضاف الجزء الموجب من الكاشف إلى ذرة النتروجين ويضاف الجزء السالب إلى ذرة الكربون. حيث تضاف الكواشف إلى الأصرة المزدوجة المستقطبة $\text{>C}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus}$ لذلك سوف تهاجم هذه الكواشف النيكلوفيلية ذرة الكربون في رابطة الازوميثين، تندرج تفاعلات قواعد الشيف من ضمن تفاعلات الاضافة لمجموعة الازوميثين [٤٨]. ويمكن تقسيم هذا النوع من تفاعلات الاضافة الى :

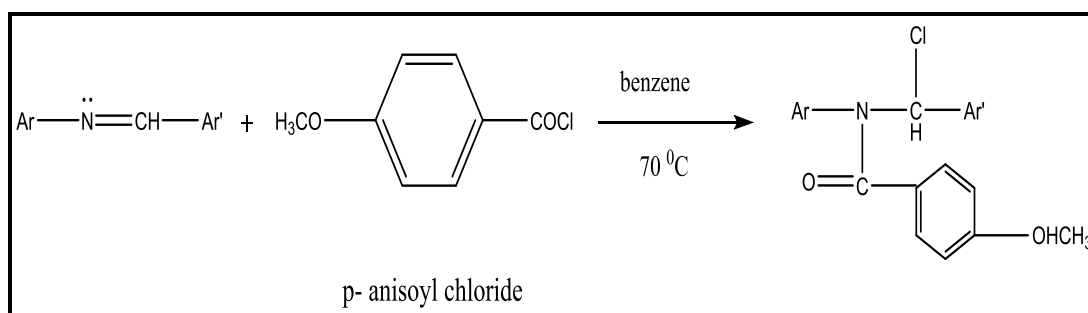
أ- اضافة كلوريدات الحوامض الكربوكسيلية Addition of carboxylic acid chlorides

تضاف كلوريدات الحوامض مثل P-anisoylchloride acetylchloride إلى قواعد شيف معطية

نواتج اضافة بالترتيب على التوالي كما في المعادلات الآتية: [٤٩]



الشكل (13-1)

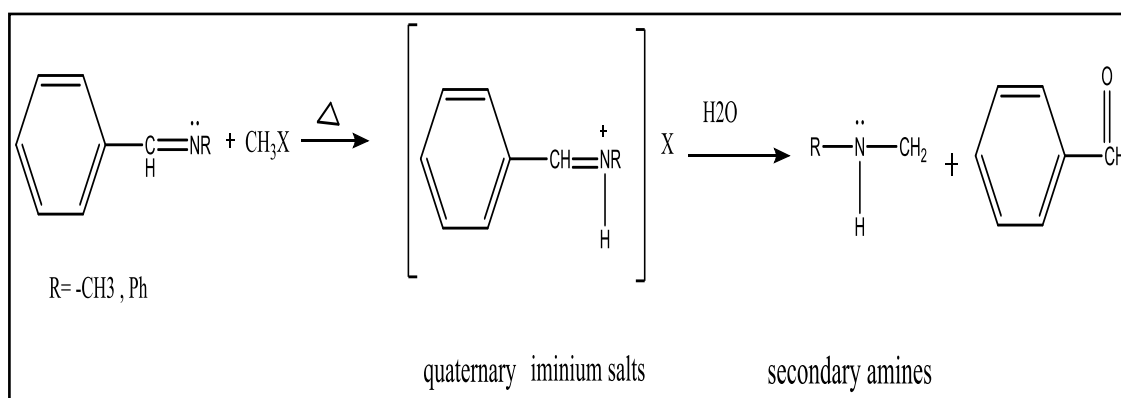


الشكل (14-1)

Addition of alkyl halides

ب- إضافة هاليدات الالكيل

ان الكلة قواعد شف بأستخدام هاليدات الالكيل تنتج أملاح الامينات الرباعية والتي تتحول بعد التحلل المائي إلى امينات ثانوية الشكل. عملية الالكلة هذه تستخدم في تصنيع الامينات الثانوية. كما في الشكل التالية :



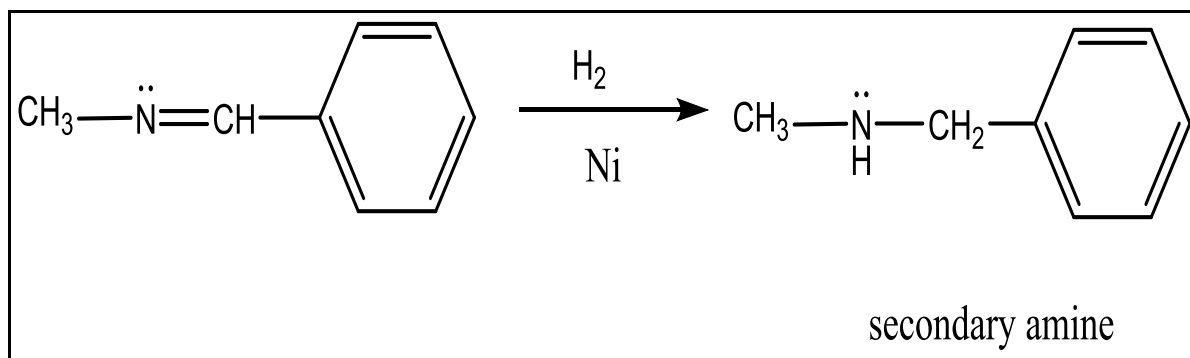
الشكل (15-1) اضافة هاليد الالكيل الى مجموعة الازوميثين [٥٠]

Addition of hydrogen

ج- إضافة الهيدروجين

بوجود العامل المساعد ممكن ان تتهدرج قواعد شف لتعطي الامينات الثانوية المقابلة كما في التفاعل

التالي :

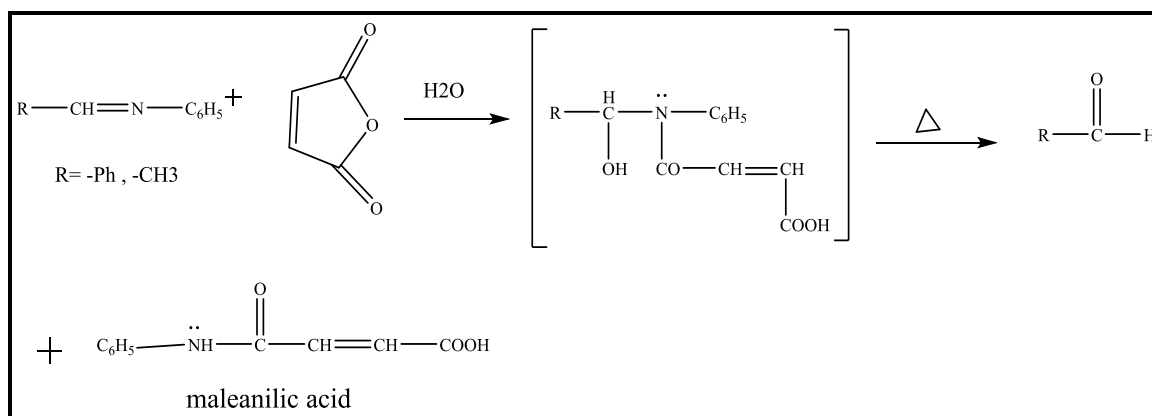


الشكل (16-1) يوضح هدرجة قواعد شف [٥١]

Addition of anhydrous malic acid

د- اضافة حامض المالك اللامائي

تتفاعل قواعد شف مع حامض المالك اللامائي بوجود الماء لتنتج حامض maleanilic والالديهيدات ، كذلك عند تسخين قاعدة شف مع حامض المالك اللامائي بوجود التولوين (Toluene) يتكون حامض maleanilic أيضا. كما هو موضح في التفاعل ادناه (19-1)

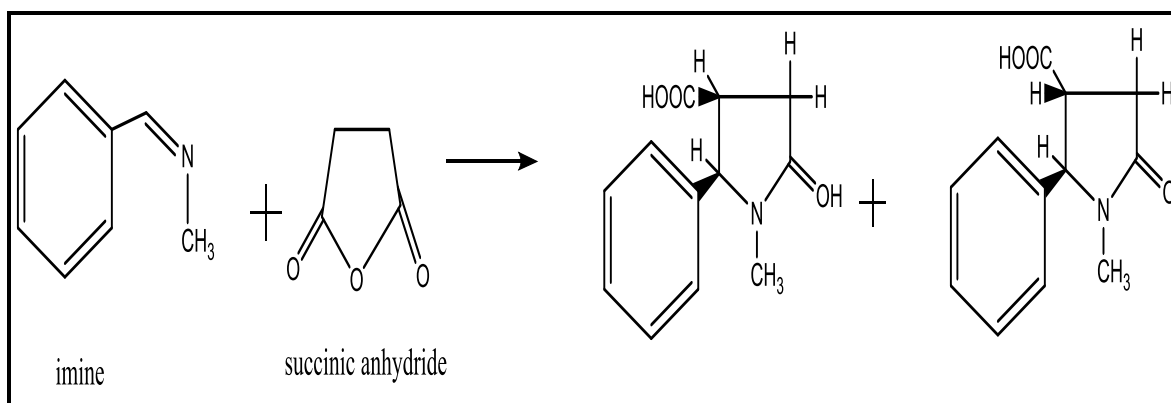


الشكل (17-1) تفاعل قواعد شف مع حامض المالك اللامائي بوجود الماء [٥٢]

ان تكاثف benzylidene methyl amine مع السكسنيك اللامائي ينتج :

Trans- and cis-1-methyl 4-carboxy-5-phenyl-2-pyrrolidin-one على التوالي [٥٣]. و

كما هو موضح في التفاعل ادناه (٧-1)



الشكل (١--18) يوضح تكاثف benzylidene methyl amine مع حامض السكسينيك اللامائي

8.1. بعض الدراسات الطيفية لقواعد شف

Some the spectroscopic Studies of Schiff Base

استعملت تقنية الأشعة تحت الحمراء FTIR للكشف عن المجاميع الفعالة المتميزة في قواعد شف وهي مجموعة الازوميثين (C=N)، وقد بينت النتائج أن حزم الامتصاص العائدة للـ(C=N) تظهر بحدود ($1680-1530\text{ cm}^{-1}$)، ويعتمد موقع التردد على طبيعة المجاميع المتصلة على طرفي المجموعة المذكورة [٥٤].

توجد عدة عوامل تؤثر على موقع امتصاص مجموعة الازوميثين منها إذا كانت مجاميع دافعة أو ساحبة للإلكترونات، كذلك تعاقب الأواصر المزدوجة مع مجموعة (C=N) [٥٥]، وإن وجود الأواصر الهيدروجينية الضمنية أيضا يؤثر على موقع الازوميثين، عندما تكون المجموعة المعوضة على أحد طرفي مجموعة الازوميثين هي (Ar) فأنها تسبب ازاحة نحو ترددات اوطى، وقد يصل الى مدى ($1630-1620\text{ cm}^{-1}$)، أما عندما يكون التعويض بمجموعة هيدروكسيل وفي موقع أورثو على حلقة الفينيل لجزيئة البزالديهايد فأن تردد حزمة الازوميثين يظهر عند تردد اوطى [٥٦]، ويعود سبب ذلك إلى تكوين الاصرة الهيدروجينية الضمنية والمتكونة بين هيدروجين مجموعة (OH) وذرة (N) مجموعة الازوميثين. وعند حصول عملية التناسق بين قاعدة شف والذرة الفلزية لتكوين المعقدات الكيليتية فأننا نلاحظ ازاحة مجموعة الازوميثين نحو ترددات اوطأ أو أعلى عن تلك العائدة للمجموعة (C=N).

UV-Visible spectra

1.8.1. اطياف فوق البنفسجية-المرئية

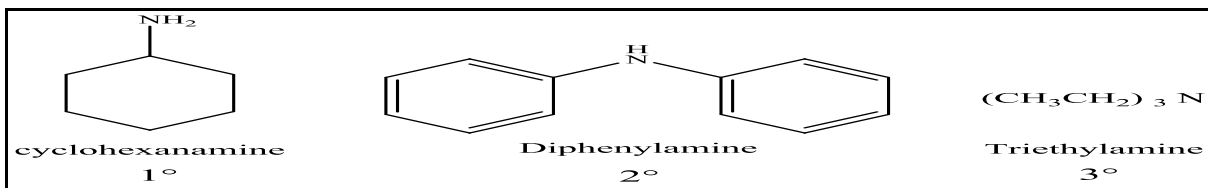
امتازت الأطياف الالكترونية لقواعد شيف احتوائها على مجموعة حاملة للون (Chromophore) بظهور حزم (Bands) والتي تعود للانتقال ($n - \pi^*$) وتظهر هذه الحزمة ضمن المدى (272 - 235nm) وفي حال الاقتران مع المجاميع الأريلية أو الأوليفينية فتحدث تغيرات جذرية في الطيف السبب في ذلك يعود إلى إن الحزم الناتجة عن ($\pi - \pi^*$) القوية تغطي تلك الناتجة عن الإنتقالات ($n - \pi^*$) الضعيفة نسبياً [٥٧] .

Amines

9-1-الأمينات

الأمينات amines هي مركبات عضوية مشتقة من الأمونيا حيث يتم استبدال ذرة هيدروجين (أو أكثر) بمجموعه الكيل او اريل ، وقد تكون الكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أروماتية) . وهي مركبات عضوية قاعدية لأحتوائها على ذرة النتروجين والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة (الغير المشاركة) . وتأخذ الأمينات عموماً الصيغ العامة التالية R_3N, R_2NH, RNH_2 ، حيث تعبر R عن مجموعة الكيلية أو أريلية [٥٨] . تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية إذ تدخل تلك المجموعات الأمينية في تركيب الحموض الأمينية المكونة للبروتينات وتدخل في تركيب الجزيئات المسؤولة عن الخصائص الوراثية للكائنات الحية كما تدخل في تركيب عدد كبير من العقاقير الطبية (الأدوية) إلا أن الأمينات الاروماتية تعتبر مركبات سامة إذ يمكن أن تمتص عن طريق الجلد مؤدية إلى عواقب وخيمة. تعد الأمينات من المركبات القطبية (polar) وعلى هذا الأساس فان الأمينات عدا الثالثة يمكنها أن تكون أواصر هيدروجينية بينية hydrogen bonds (Intermolecular) وبهذا فأنا تشبه الامونيا. الامينات عباره عن قواعد لويس وذلك بسبب وجود المزدوج الالكتروني الموجود على ذرة النيتروجين [٥٩] .

وتصنف الأمينات على أساس عدد المجاميع (الالكيلية او الاريلية) المتصلة بذرة النتروجين الى الامينات الاولية (primary Amines)، والامينات الثانوية (Secondary amines)، والامينات الثالثة (tertiary Amines) [٦٠]



الشكل (١-19)

Physical properties of

1-9-1- الخواص الفيزيائية للأمينات

الأمينات عبارة عن مركبات قطبية [٦١] وتتميز المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء مكونة محاليل قاعدية مثل $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_2NH$, CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$ تتميز الأمينات الأولية والأمينات الثانوية بأن لها القدرة على تكوين أواصر هيدروجينية بينية Intermolecular hydrogen bonds، أما الأمينات الثلاثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بينية وذلك لعدم ارتباط النتروجين فيها بذرة هيدروجين. اما الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون فقد تكون سائلة (٤ - ١١ ذرة كربون) أو تكون صلبة (أكثر من ١١ ذرة كربون) وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الكحولات والإثيرات والبنزين. مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية (الهيدروكربونية المطابقة) تعد درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية عالية نسبياً بسبب وجود القطبية والرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولكنها أقل من الكحولات أو الاحماض الكربوكسيلية التي لها الوزن الجزيئي نفسه [٦٢].

الجدول (١-١) يوضح الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية.

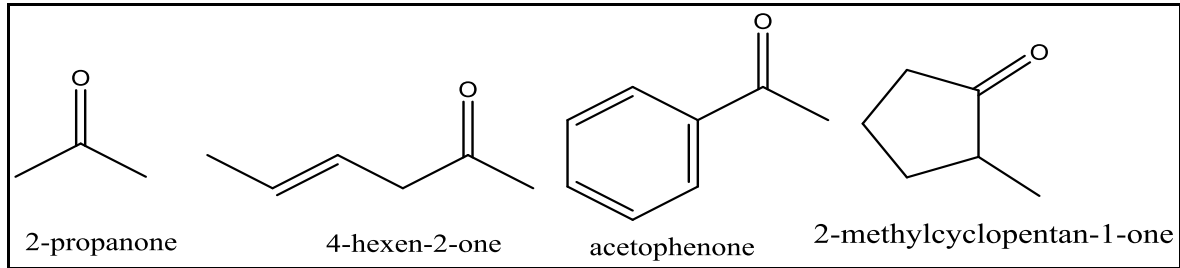
الصيغة الجزيئية	اسم المركب	الوزن الجزيئي	درجة الغليان	الذوبانية في الماء
$CH_3CH_2CH_2$	Propane	٤٤	-٤٢	لا يذوب
$CH_3CH_2NH_2$	Ethylamine	٤٥	١٧	يذوب
CH_3NHCH_3	Dimethylamine	٤٥	٧.٥	يذوب

Ketones

10-1- الكيتونات

الكيتونات عبارة عن مركبات عضوية [٦٣] تتميز بوجود مجموعة الكربونيل متصلة بمجموعتين الكيل أو أريل وهي واسعة الانتشار في الطبيعة حيث توجد هذه المجموعة في الكربوهيدرات وبعض الهرمونات [٦٤]، مجموعة الكربونيل هي مجموعة قطبية بسبب الفرق في السالبية الكهربائية بين الأوكسجين والكربون حيث تحمل ذره الاوكسجين شحنة سالبة جزئية والكربون شحنة موجبة جزئية وتسمى مجموعة الكربونيل بمجموعه الاوكسو oxo group أو مجموعه الكيتو keto group في الكيتونات. وتتواجد مجاميع الكربونيل في الأدوية والعقاقير الطبية والصناعات البوليميرية والكواشف الكيميائية والمذيبات والنواتج الطبيعية والبروتينات والكربوهيدرات والاحماض النووية في النباتات والحيوانات وغيرها [٦٥].

وتصنف الكيتونات على حسب المجموعة المرتبطة بمجموعة الكيتون إلى مركبات (أليفاتية مشبعة أو غير مشبعة) أو أروماتية [٦٦]، كما في الشكل (٢٠-١).



الشكل (١-٢٠)

Physical Properties of Ketone

1-١٠-1 الخصائص الفيزيائية للكيتونات

1- الحالة الفيزيائية: اغلب الكيتونات غير المعوضة كمجاميع تكون سوائل عند درجة حرارة الغرفة [٦٧].

2- درجة الغليان: إن قطبية مجموعة الكربونيل تجعل الكيتونات مركبات عالية القطبية وهذه الخاصية تعمل على إنشاء قوى تجاذب بين الجزيئات أو ما يطلق عليه تجاذب بين الشحنة الجزئية السالبة على أكسجين مجموعة الكربونيل لجزيء والشحنة الجزئية الموجبة على كربون مجموعة الكربونيل لجزيء آخر. وبسبب هذه القطبية يكون لها درجات غليان أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات والإثيرات المقابلة لها في الوزن الجزيئي، ولكنها أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نظراً لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها [٦٨].

3- الذوبانية: تمتزج الكيتونات منخفضة الوزن الجزيئي في الماء بدرجة عالية وذلك لمقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في جزئ الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي وطول السلسلة الهيدروكربونية لجزيء الكيتون [٦٩].

Transition element metals

11-1 فلزات العناصر الانتقالية

إن لعناصر النيكل والنحاس والزنك تعد من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى القابلة على تكوين مركبات تكون فيها أوربيتالات d الخمسة مملوءة جزئياً في اغلب الاحيان عدا الزنك الذي يكون أوربتال d فيه مملوء كلياً، ويكون الترتيب الإلكتروني لها، $[Ar]_{18}4s^2 3d^8$ ، $[Ar]_{18}4s^2 3d^9$ ، $[Ar]_{18}4s^2$ ، $3d^{10}$ على التوالي ، اما بالنسبة لعنصر الكاديوم الموجود في السلسلة الانتقالية الثانية يكون الترتيب

الالكتروني له $[Kr]_{36} 5s^2 4d^{10}$ حيث اوربيتالات (d) مملوءة كليا بالإلكترونات، وفيما يخص الزئبق الموجود في السلسلة الانتقالية الثالثة حيث الترتيب الالكتروني له $[Xe]_{54} 4f^{14} 6s^2 5d^{10}$ إذ تكون اوربيتالات f مملوءة بالإلكترونات واوربيتالات d مملوءة كليا [٧٠]. ان لأستقرار الاغلفة الخارجية المسؤولية بشكل أو بآخر عن ظهور الصفات البارامغناطيسية وكذلك اللون المختلفة التي تظهرها معظم مركبات العناصر الانتقالية. ويعد جهد التاين للفلز وطبيعة الليكاند المشترك من حيث موقع المجاميع المعوضة سواء كانت دافعة او ساحبة للإلكترونات و طبيعة ذراته المانحة للإلكترونات، فضلا عن طبيعة المذيب و نصف قطر ايون الفلز و بالاضافة للترتيب الالكتروني لايونات الفلز من العوامل المؤثرة على استقرارية معقدات العناصر الانتقالية [٧١].

Nickel metal

1-11-1 فلز النيكل

النيكل هو معدن انتقالي صلب [٧٢] ، نادر الوجود إذ يؤلف حوالي (0.1%) من القشرة الارضية و النيكل فلز فضي اللون عدده الذري ٢٨ ووزنه الذري ٥٦.٦٩ غم / مول ودرجة انصهار ١٤٥٣م^١ ودرجة غليانه ٢٧٣٠م^٢ وكثافته ٨.٩٠ غم / سم^٣ وهو العنصر الثامن ضمن السلسلة الانتقالية الاولى . يمتلك النيكل حالتي التاكسد (II) الاكثر استقرارا و (III) الأقل استقرارا و تقل استقرارية معقداته بازدياد حالة تأكسده. يمتلك النيكل الترتيب الإلكتروني $[Ar]_{18} 4s^2 3d^8$ ويعطي في مجال ثماني السطوح معقدات $t_2g^6 e_g^2$ يمتلك الخواص البارامغناطيسية كما يظهر طيف معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح عالي البرم ثلاث انتقالات مسموحة برما [٧٣] و للنيكل استعمالات عديدة منها استخدامه في عمل الصفائح ذات المقاومة والمتانة الكبيرة ويستعمل ايضا كعوامل مساعدة في الصناعة وفي تفاعلات الهدرجة في وكذلك عمل السبائك. ويمكن الحصول على العنصر المذكور اقتصادياً من بعض رواسبه من الكبريت والزرنيخ والأنتيمون. بفضل خصائصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة، يستخدم النيكل في الصناعات المعدنية الحديثة في مجموعة واسعة من العمليات المعدنية، مثل إنتاج السبائك، والطلاء الكهربائي، وفي إنتاج بطاريات النيكل والكادميوم وكمحفز في الصناعات الكيميائية ، وكذلك في صناعة بعض أنواع الفولاذ ، وأدوات تخزين المواد الصيدلانية، وفي صناعة العناصر التي تتطلب استخدام سبائك من مواد غير سامة ومقاومة للتآكل . كما يستعمل إنتاج أوعية تخزين المواد الغذائية، فهي مادة مرنة ومقاومة للتآكل. يستخدم النيكل أيضاً في المواد المحفزة للعمليات الصناعية [٧٤]. ومركباته ذات أهمية كبيرة لعدة أسباب، منها أن لمعقداته أهمية طبية، لأنها فضلا عن وجودها في الانظمة البيولوجية [٧٥] فإنها تستخدم كعوامل مضادة للجراثيم ولأنه يكون معقدات مع الاديونوسين ثلاثي الفوسفات (ATP) والبروتينات والاحماض الامينية والبيبتيديتات والحامض الديوكسي - رايبوزي (DNA).

2-11-1 فلز النحاس

Copper metal

النحاس هو العنصر التاسع من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى (3d) و يعود إلى المجموعة الأولى (IB) التي تسمى الآن المجموعة الحادية عشرة ويقع أعلى الزمرة (IB) فوق الفضة والذهب [٧٦] ، النحاس معدن ناعم محمر اللون ذو موصلية حرارية وكهربائية عالية. يوجد النحاس في الطبيعة بكميات قليلة كمعدن حر، ولكن معظم مركباته توجد على شكل كبريتيدات [٧٧]. إذ تبلغ نسبته في القشرة الأرضية %٠.٠٠٧، إن العدد الذري للنحاس ٢٩ ووزنه الذري ٦٣.٥٤ غم / مول .

درجة انصهاره ١٠٨٣ م ودرجة غليانه ٢٥٩٥ م وكثافته ٨.٩٦ غم/سم^٣. وللنحاس ثلاث حالات تاكسد (III) ، (II) ، (I) وأكثرها شيوعا واهمية (II) وقد لوحظ أن معظم مركبات النحاس (I) تكون قادرة بصورة اسرع للتاكسد الى مركبات النحاس الثنائية (II) Cu ولكن حالة التاكسد (III) Cu أكثر صعوبة [٧٨]. إن تناسق ثماني السطوح المنتظم لمعقدات النحاس (II) نادر جدا وذلك لوجود الألكترون التاسع في أوربتال (eg) والذي يؤدي إلى تشوّهه بسبب تأثير جان تيلر ، إذ يتضمن هذا التشوّه عادة استئطالة الرابطين على المحور الرأسي وتقصير الروابط الأربعة المتبقية على المستوى الأفقي وينتهي هذا التشوّه إلى شكل المربع المستوي [٧٩]، يمتلك النحاس الترتيب الإلكتروني $29\text{Cu}:[\text{Ar}]_{18} 4s^1 3d^{10}$ ، اما ايونات النحاس (II) فيكون ترتيبها الإلكتروني $29\text{Cu}:[\text{Ar}]_{18} 3d^9$. للنحاس العديد من الاستخدامات في مجالات الحياة إذ يستخدم في صناعة الأسلاك الكهربائية التي تستخدم في نقل الطاقة الكهربائية إلى المصانع والمنازل وغيرها ، كما انه يستخدم لأنتاج بعض المواد المبيدة للفطريات وكمادة مساعدة في العديد من الصناعات، يعد النحاس ثالث أهم عنصر في جسم الانسان بعد عنصري الحديد والزنك ، إذ يلعب دوراً هاماً في تنشيط العديد من الإنزيمات التي تنشط الكثير من التفاعلات داخل الجسم الحي. ايونات النحاس الموجودة في المواقع الفعالة للإنزيمات تكون إما بشكل (I) Cu او (II) Cu. كما وتستخدم مركبات النحاس في تعقيم مياه الشرب وعلاج الجروح ومعالجة التلوث البيئي وهذا امر مهم بالنظر الى الأدلة الحديثة على استخدام النحاس في الوقاية من مرض السرطان وللمعالجين بالأشعاع التي اثبتتها فعاليته في مكافحة هذا المرض ، كما انه يساعد على امتصاص الحديد من الأمعاء وهو مهم لتكوين الهيموجلوبين في الدم وكريات الدم الحمراء في نواة الهيكل العظمي [٨٠] ، وهو مهم أيضا في التركيب الكيميائي للمادة البروتونية.

3-11-1 فلز الزنك

Zinc metal

الزنك أو الخارصين عبارة عن عنصر كيميائي يقع ضمن عناصر السلسلة الأولى من الفلزات الانتقالية في الجدول الدوري [٨١] وهو فلز لامع ذو لون رمادي فضي صلب، و يصبح قابلاً للطرق والسحب عند درجات حرارة من 100°C – 150°C ، ومقاوم للصدأ. الرمز الكيميائي له (Zn) وعدده الذري (30) يشتعل عند حوالي 1000°C معطياً لهبا أبيض يمتلك الخارصين الترتيب الإلكتروني $3d^{10}4s^2$: $30\text{Zn}: [\text{Ar}]$ ، و بما إن غلافه الخارجي $3d^{10}$ مملوء فإن احتمالية تكوينه أواصراً من نوع $d\pi$ ضعيف جداً مقارنة بالعناصر الانتقالية وهذا ما يفسر غياب الأملاح الملونة وعدم تكوين معقدات مع (NO, CO، الاولفينات) وهو معدن موصل للكهرباء ولديه درجة انصهار منخفضة [٨٢]. يمتلك الخارصين حالات التأكسد هي (I, II)، إذ يتأكسد Zn(I) بسهولة إلى Zn(II) و الذي يعد أكثر استقراراً [٨٣]. غالباً ما يوجد في الطبيعة مع الرصاص الذي تم صهره في افران عند حوالي 1000°C ، بحيث يتبخر الزنك بسرعة ويبقى الرصاص فقط [٨٤]. ولهذا العنصر أهمية كبيرة في العديد من المجالات المختلفة، و تبرز اهميته أيضاً في النباتات، يدخل في بناء جدران الخلايا النباتية و يزيد من نسبة الفسفور في الاجزاء الهوائية منه [٨٥]. للخارصين العديد من المركبات و الاملاح ولعل من اهمها اوكسيد الزنك ZnO ، فوق اوكسيد الزنك ZnO₂ ، كاربونات الزنك ZnCO₃ ، تيلوريد الزنك ZnTe ، هيدروكسيد الزنك Zn(OH)₂ ، هاليدات الزنك ZnI₂, ZnBr₂, ZnF₂, ZnCl₂ بالإضافة الى كبريتاته و فوسفاته وهي ZnSO₄ , Zn₃(PO₄)₂ على التوالي وغيرها .

4-11-1 فلز الكاديوم

Cadmium metal

يعتبر عنصر الكاديوم اخر عناصر السلسلة الانتقالية الثانية ، رمزه الكيميائي Cd وله العدد الذري 48 ، وهو فلزي لين قابل للسحب لونه ازرق يميل الى البياض و ينصهر عند درجة حرارة مقدارها 320.9°C أما درجة الغليان فتبلغ 767°C كتلته الذرية 112.411 وكثافته 8.65 g/cm^3 ، على الرغم من وجوده في حالة الأكسدة (II) يمكن أن يوجد أيضاً في حالة الأكسدة (I) والكاديوم يشبه في سلوكه الكيمياء عناصر المعادن القلوية ويحترق في الهواء ليكون طبقة من اوكسيد الكاديوم ، و حالة التأكسد Cd(I) غير مستقر سرعان ما يتحول بسهولة الى Cd(II) [86] والكاديوم يشبه الزنك في خواصه الكيميائية حيث لا يتأثر بالأكسجين أو الهواء الجاف عند درجة الحرارة العادية ولكن بالتسخين يحترق لتكوين CdO وهو بني اللون. له مضار منها تسببه بمشاكل صحيه مثل الفشل الكلوي وارتفاع ضغط الدم ، وبالمقابل فان له اهمية صحية مثل مقاومه التعب ، واستنشاق بخاره يسبب اضرار في الرئة والم في الامعاء كما انه يسبب السرطان والوفاه ويستخدم هذا العنصر في الطلاءات الحمراء

والبرتقالية والصفراء [٨٧] ويوجد الكاديوم في خامات الزنك وهناك اطعمه تحتوي على مستويات عالية من الكاديوم مثل الخضار الورقية ،الفول السوداني ،بذور دوار الشمس يدخل الكاديوم الى الجسم عن طريق التنفس المباشر وعن طريق التدخين ويضر الكلى والكبد ويتم التخلص منه عن طريق البول والبراز . يستخدم الكاديوم في الكاميرات ،الحواسيب ،الاضواء كما يدخل في صناعة البطاريات ،اللحام بالإضافة الى حماية المفاعلات الذرية . كما تستخدم كبريتيد الكاديوم في تقنية الاغشية الرقيقة التي تعددت تطبيقاتها حيث دخلت في اغلب الميادين العلمية والصناعية ومنها الضوئيات ، الالكترونيات و الطلاء [٨٨] .

Mercury metal

5-11-1 فلز الزئبق

أما بالنسبة للزئبق فهو آخر عنصر من عناصر السلسلة الانتقالية الثالثة ، رمزه الكيميائي Hg وعده الذري 80 ، على الرغم من أن قوامه سائلاً وليس صلباً الا انه يُعرف على أنه معدن ، مقارنةً بضغطه البخاري المرتفع جداً تعد درجة انصهاره منخفضة ، كما أنّ له مقاومة كهربائية مرتفعة و لزوجة منخفضة ، ويذوب في الميثانول و البنزين والماء ، ويكون بلونين الابيض الفضي والاحمر ، كما إن معظم المعادن المألوفة تنحل في الزئبق مكونة الملائم amalgams ، غير أن البلاتين يصعب تملغه [89]، أما الحديد فيتملغ بطريقه غير مباشرة. كما أن له الكثير من المركبات ومنها كلوريد الزئبقيك (الكالوميل) Hg_2Cl_2 ، كلوريد الزئبق الابيض $HgCl_2$ ، أوكسيد الزئبق HgO ، هالوجينات الزئبق HgI_2 , HgF_2 ونترات الزئبق $Hg(NO_3)_2$ وكبريتات الزئبق $HgSO_4$ وكبريتيد الزئبق HgS وغيرها [٩٠] . يستخلص معدن الزئبق الحر (Hg) بعد قطع الصخر الحاوي على HgS ثم طحنه وتركيزه باستخدام مذيبات مناسبة، ثم التسخين بالهواء للدرجة ٦٠٠ م° ، فيتحول الزئبق إلى بخار الزئبق. وبتكثيفه نحصل على معدن الزئبق السائل . ولهذا العنصر العديد من الاستخدامات المفيدة [٩١] العملية خصوصاً في المجالات الطبية والصناعية، كتصنيع بطاريات السيارات، الصناعات الورقية و الأصباغ. كما يدخل في تصنيع الأجهزة الطبية مثل أجهزة قياس ضغط الدم وموازين الحرارة. يدخل أيضا في تصنيع حشوة الأسنان. ويُستخدم كمنظف لبعض المعادن وخصوصاً المعادن النفيسة، يُستخدم في تصنيع المصابيح الكهربائية، يدخل في إنتاج بعض المواد الكيميائية مثل الكلور والمبيدات ، كما يمتاز بسميته العالية وتأثيراته السلبية على صحة الانسان اذ تؤثر ابخرته للعديد من الامراض الجسمية حيث يتراكم في الخلايا العصبية للدماغ محدثة اضرار كبيرة ، والنفسية نتيجة لمهاجمة جميع خلايا الدماغ وهو سام ايضا بالنسبة للحيوانات والنباتات التي تتعرض له ، إذ تصبح غير صالحة للاستهلاك البشري والحيواني بسبب سميته.

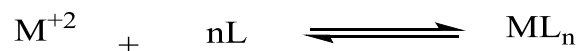
12-1- علاقة ثوابت الاستقرار بالعوامل الترموديناميكية

The Relation between stability constants and thermodynamic parameters

أستند الترموديناميك الذي أهتم بتغيرات الطاقة وتحولات أشكالها المختلفة (الحرارية والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والكيميائية....أخ) من واحدة لأخرى على بعض القوانين التي تتحكم بسلوك المادة الإجمالي في النظام، وعلى أساس التطبيقات الكونية لهذه القوانين يجد الترموديناميك استخداماً ليس فقط في الكيمياء فحسب بل في مجالات أخرى كالهندسة والفيزياء والبيولوجيا [٩٢].

توسع الاهتمام بدراسة ثوابت الاستقرار بشكل كبير إذ تناول العديد في هذا المجال موضوعات مختلفة. إذ قام باحثون بدراسة تأثير درجة الحرارة لبعض معقدات النحاس على قيم ثابت الاستقرار وحساب الدوال الترموديناميكية (ΔG , ΔS , ΔH) لها [٩٣].

تضمنت دراسة تحليله قام بها Mahmood حساب ثوابت الاستقرار لبعض المستحضرات الصيدلانية، ووجد أن نسبة تكوين فلز- ليكاند من المعقدات المدروسة كانت (١:١) أو (٢:١). يمكن التعبير عن كمية الترابط الذي حدث في المحلول الذي أحتوى على أكثر من صنف في حالة التوازن بالاستقرار (Stability) [٩٤] وكلما أزداد ذلك الترابط بين الأصناف المختلفة أزدادت الاستقرار والثبات للمعقد الناتج. وتمكن من وصف علاقة قوى تداخل الايون الفلزي والليكاند مع قوى تداخل الأيون الفلزي والمذيب بواسطة ما أطلق عليه بثابت الاستقرار. فقد وجد انه في المزيج المتفاعل للأيون الفلزي والليكاند في حالة الاتزان وعند درجة حرارة معينة يكون ناتج فعاليات المواد الناتجة مقسوماً على ناتج فعاليات المواد المتفاعلة مساوياً قيمة ثابتة [٩٥].



$$K = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_{L^n}}$$

إذ أن:

K: ثابت الاستقرار، a: الفعالية، M: الفلز

L: الليكاند ، n: عدد المولات

$$a = [C]^\gamma$$

وفي محاليل المخففة جداً يأخذ (γ) القيمة العددية (١) عندئذ ممكن تطبيق التركيز بدل الفعالية.

$$K = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n}$$

فكلما ازداد التداخل ازدادت استقرارية المعقد المتكون وعبر عن مقدار الاستقرارية بقيمة تسمى ثابت الاستقرارية أو ثابت التكوين تحت ظروف معينة [٩٦]. إذ تتنافس جزئيات الليكاند في المحلول مع جزئيات المذيب على أيونات الفلزات التي نادرا ما توجد بصورة طليقة في المحاليل إذ تقوم جزئيات المذيب بالتعاقب وتحل محلها وأن كل خطوة من هذه الخطوات محددة بثابت تكوين منفصل. قد شار إلى استقرارية المعقدات في المحاليل بدرجة أو مقدار التداخل بين جزئيات (فلز- ليكاند) المنضمة في حالة توازن فكلما ازداد التداخل ازدادت استقرارية المعقد المتكون وعبر عن مقدار استقرارية بقيمة تسمى ثابت أو ثابت التكوين تحت ظروف معينة [٩٧].

$$K_n = K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$$

تمثل هذه العلاقة أعلاه الاستقرارية للتفاعلات المتعاقبة مع ثابت الاستقرارية للتفاعل. أن قيم (k) هنا (ثابت الاستقرار الديناميكي الحراري). وفي بعض الأحيان قد عبر عن المعقدات بدلالة ثابت التفكك. وتمثل قيمة ثابت التفكك مقلوب قيمة ثابت التكوين لأن الأخير شار إلى مجمل التفاعلات الكلية لتكوين المعقد. ولغرض معرفة قيم ثوابت الاستقرار لا بد من دراسة تراكيز النواعيات المختلفة الموجودة في مخاليط ذات أتران واسع، تحتوي على الايون الفلزي والليكاند بنسب مختلفة. ومن الضروري أيضا تعيين عدد الخطوات في عملية الاتزان أي العدد الممكن من الليكاندات التي ترتبط بكل ذرة فلز وغالبا ما يكون عدد التناسق غير مساو لعدد الليكاندات المرتبطة بالفلز لأي مركب صلب من الممكن فصله. بينما في المحلول قد تتراح بعض الليكاندات بفعل المذيب.

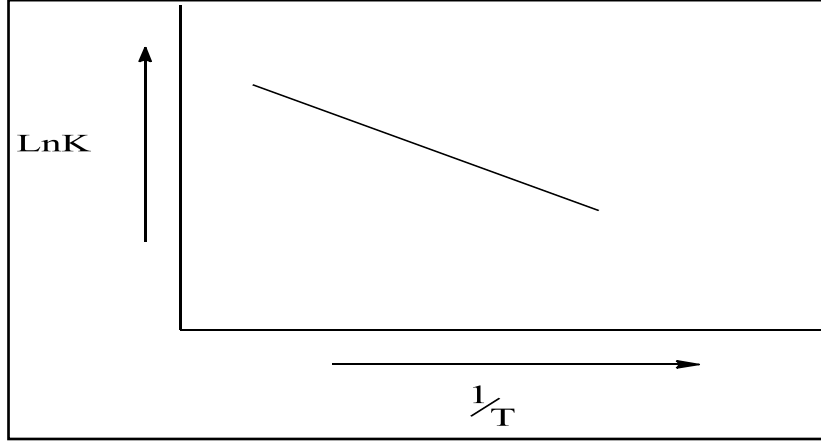
هنالك عدة طرق ممكن حساب ثوابت الاستقرار من خلالها ولكن الطريقة الطيفية (Optical Method) [٩٨] التي تعتمد على الاختلاف باللون أو الاختلاف بامتصاص الأطياف بين الايونات الفلزية الحرة والأيونات المعقدة هي الطريقة المتبعة في دراستنا هذه. أن تغير في التركيز أو الضغط أو الحجم من الممكن أن يؤثر على موقع التوازن إلا أنه لا يؤثر على قيمة ثابت التوازن، لذا فالعامل الوحيد الذي يؤثر على (k) هو درجة الحرارة وبذلك أتضح أن هذا الثابت لا يعتمد على التركيب في حالة التوازن [95] ويرتبط بتغير الطاقة الحرة بالمعادلة التالية:

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

إذ إن من الممكن تعيين ΔH من معرفة قيم ثوابت التوازن عند درجات حرارية مختلفة بالاعتماد على معادلة فانن هوف (Vant Hoff's equation) والتي تكتب بالشكل الآتي :-

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \text{CONSTANT}$$

وطبقا لمعادلة فاننت هوف تم تقدير ΔH من ميل المنحني (slope = $-\Delta H/R$) الناتج من رسم $\ln k$ مقابل $1/T$ كما مبين في الشكل الآتي:



الشكل (1-21) العلاقة الخطية بين $\ln K$ مقابل $1/T$

وهذا ضمن الممكن الإفادة من هذه المعادلة في تعيين ΔH من معرفة قيم ثوابت التوازن عند درجتين حراريتين مختلفتين مع الأخذ بنظر الاعتبار أنه لا يمكن بقاء ΔH ثابتة على مدى واسع من درجات الحرارة لذا لا بد من مراعاة أن كون الفرق في درجات الحرارة صغير.

أما بالنسبة لقيمة ΔS فإنه ممكن تعيينها بالاعتماد على معادلة جيبس للطاقة الحرة Gibbs Free Energy والتي تجمع بين المتغيرات الترموديناميكية الثلاثة وهي التغير في الانتروبي ΔS ، والانتالبي ΔH والطاقة الحرة ΔG [٩٨]. وتكتب هذه المعادلة على النحو الآتي:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

1.14. أهداف الدراسة

١. تحضير ليكاندين جديدين من مركبات شف بطريقة التصعيد مشتقة من كيتون ثنائي مجموعة الكربونيل .
٢. تشخيص الليكاندين المحضرين بتقنيات الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^1H-NMR) وطيف الكتلة (mass spectrum) .
٣. استعمال الليكاندات المحضرة في تكوين معقدات مع الايونات الفلزية (النكل ، النحاس ، الزنك، الكاديوم والزنبق) ثنائية الشحنة الموجبة.
٤. تشخيص المعقدات الفلزية الصلبة بتقنية (FT-IR) وطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis) وقياسات الحساسية المغناطيسية و التوصيل الكهربائي المولاري و التحليل الدقيق للعناصر. (C.H.N)
٥. دراسة الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة وقياس الدوال الترموديناميكية للمعقدات في درجات حرارية مختلفة.
٦. دراسة ثوابت استقرارية المركبات و طبيعة الارتباط بين الليكاندين والايونات الفلزية المختارة قيد الدراسة باستخدام طريقة النسب المولية .
٧. اعتماد النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات الوسائل التشخيصية المختلفة لاقتراح الأشكال الهندسية للمعقدات قيد الدراسة.

الفصل الثاني

الجزء العملي

Chapter Two

Experimental part

Experimental part

٢- الجزء العملي

١.٢. المواد الكيميائية المستخدمة

استخدمت في هذه الدراسة المواد الكيميائية الموضحة في الجدول رقم (١-٢) .

جدول (١-٢): المواد الكيميائية المستعملة ووزنها الجزيئي والشركات المصنعة ودرجة نقاوتها

No.	Name	Molecular Formula	Molecular weight (g/mole)	Company	Purity%
1	Acetyl acetone	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	MACLIN	98
2	4-phenoxy aniline	C ₁₂ H ₁₁ NO	185.1	MACLIN	98
4	٢-ethyl aniline	C ₈ H ₁₁ N	121.2	MACLIN	9٨
٥	Diethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	74.1	B.D.H	98
٧	Distilled Water	H ₂ O	18.02	B.D.H	98
٨	Nickel (II)chloride Hexa- hydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	237.70	Merek	98.0
٩	Zinc (II) chloride	ZnCl ₂	136.2٨	Merek	99.0
١٢	Glacial acetic acid	C ₄ H ₆ O ₃	102	Merek	99.9
١٣	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	G.C.C	99.0
١٤	Cupper (II) chloride di-hydrate	CuCl ₂ .2H ₂ O	170.5	Merek	99.0
١٥	Cadmium (II) chloride	CdCl ₂	183.4	Merek	99.0
١٧	Hydrochloric acid	HCl	36.45	Merek	36
18	Sodium hydroxide	NaOH	40	Merek	99.5
19	Acetone	(CH ₃) ₂ CO	58.08	B.D.H	99.0
20	Mercury (II) chloride	HgCl ₂	271.52	Merek	99.0

Apparatus used**2-2 الاجهزة المستعملة**

لغرض اجراء القياسات التحليلية والطيفية والتعرف على بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندين المحضرين ومعقداتهما تم استخدام الاجهزة الاتية:

1- جهاز قياس درجة الانصهار : Melting points apparatus

قيست درجات الانصهار للمركبات المحضرة باستعمال جهاز قياس درجة الانصهار الكهروحراري من نوع [Stuart Melting points apparatus (England)] في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة كربلاء .

2- جهاز قياس اطيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية**UV-Visible –Spectrophotometer**

سجلت اطيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل المركبات المحضرة (الليكاندين ومعقداتها الفلزية) المذابة في الايثانول كمذيب باستخدام خلية من الكوارتز بمسار طولي (1سم) في كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة كربلاء وباستخدام الجهاز

[UV-Visible spectrophotometer – 1800 , shimadzu , (japan)]

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

3- جهاز مطيف الاشعة تحت الحمراء**Fourier Transform Infrared spectrophotometer**

سجلت اطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندين ومعقداتها الفلزية بدلالة العدد الموجي و باستخدام الجهاز

FT-IR Test scan shimadza model 8000, the IR spectra of the compounds

4000-400 cm⁻¹

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

4- ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية :

Balance BL 2105, Sartorius, Germany.

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

٥- فرن تجفيف :

Oven BS size two, Gallenkamp, England.

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

Heater with magnetic stirrer

٦- مسخن مع محرك مغناطيسي

Heater with magnetic stirrer MR Hei-standard, Heldolph, Germany.

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

¹H-NMR Spectrophotometer

٧- مطياف الرنين النووي المغناطيسي

Mnova 400MHZ ,¹HNMR, Spectrophotometer.

المختبر المركزي – جامعة طهران.

Mass Spectra

٨- جهاز قياس الكتلة:

استخدم الجهاز من نوع (Shimadzu UFms Gcms – TQ 8030) في الجمهورية الإسلامية

في ايران /جامعة طهران في تسجيل اطياف الكتلة للمركبات قيد الدراسة (الليكاندات).

Magnetic Susceptibility Balance

٩- جهاز قياس الحساسية المغناطيسية

قيست الحساسية المغناطيسية للمعدات الصلبة في كلية العلوم /جامعة المستنصرية باستخدام الجهاز

[Magnetic Susceptibility Balance , Johnson Matthey (England)]

Elemental Analysis (C.H.N)

١٠- جهاز التحليل الكمي الدقيق للعناصر

عينت نسب العناصر الكربون ، الهيدروجين و النيتروجين ((C.H.N). لليكاندات ومعدات الفلزات

باستعمال الجهاز [EURO EA 3000 Single. Instruction

Manual(V.3.0.Single) في جامعة اصفهان/ الجمهورية الاسلامية في ايران .

Molar Conductivity

١١- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية المولارية

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكليتيية المحضرة في مذيب الايثانول في جامعة

كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة و باستعمال الجهاز

[Digital Conductivity Meter WT -720 – ino Lab (Germany)]

3-2 تحضير الليكاندات

Synthesis of Ligand (L₁)

1.3.2 تحضير الليكاند الاول (L₁)

في دورق دائري القعر سعة (100mL) مغمور في حمام مائي تم وضع (0.001mol, 0.102ml) من المذاب في 20 mL من الإيثانول المطلق مع اضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي ، أضيف إليه تدريجيا (0.001mol, 0.216g) من (4-phenoxy aniline) المذاب في (20mL) من الإيثانول. بعدها يترك المزيج للتحريك والتصعيد العكسي (Reflux) في حمام مائي مع التحريك لمدة ثلاث ساعات وبدرجة حرارة C (٦٠- ٧٠) وبعد انتهاء التفاعل ترك المزيج ليحفظ في الهواء لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة الغرفة، بعدها تم غسله بواسطة بالإيثانول، واعيدت بلورته بثنائي إيثيل الإيثر ، إذ تم الحصول على ناتج ذو لون اصفر فاتح وبوزن 0.409gm وبنسبة مئوية 81% وبمدى انصهار بلغ C (280-٢٨3)

Synthesis of Ligand (L₂)

٢.٣.٢ تحضير الليكاند الثاني

في دورق دائري القعر سعة (100mL) مغمور في حمام مائي تم وضع (0.001mol, 0.123ml) من (acetylacetone) مع اضافة (٣ mL) من الإيثانول المطلق، أضيف إليه تدريجيا (0.001mol, 0.2325ml) من (٢-ethyl aniline). ثم يضاف إلى المزيج من (٢-٣ml) من محلول (NaOH 10%) وصعد المزيج في حمام مائي بدرجة حرارة C (60-70) مع التحريك لمدة اربع ساعات. وبعد انتهاء التفاعل ترك المزيج ليحفظ في الهواء لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة الغرفة، بعدها تم غسله بواسطة بالإيثانول، وتم اعادة بلورته بثنائي إيثيل الإيثر تكون راسب ابيض مصفر وزنه ٠.٢٢٩gm وبنسبة مئوية (٧٥%) ذي درجة انصهار C (279-٢٨0).

جدول (٢-2): يبين الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية لليكاندين المحضرين.

اللون	نسبة المنتج	درجة الانصهار	الوزن الجزيئي	الصيغة الجزيئية	رمز المركب
اصفر فاتح	81%	(280-283)	٤٣٤.٥	C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₂	L ₁
ابيض مصفر	٧٥%	(279-280)	٣٠٦.٥	C ₂₁ H ₂₆ N ₂	L ₂

Preparation of complexes

٤.٢. تحضير المعقدات

(1-4-2) تحضير معقدات الليكاند الاول L_1 (1- 1-4-2) تحضير معقد النيكل $[NiL_1]$

وضع (0.409g , 0.001 mol) من الليكاند (L_1) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.234 g , (0.001mol) من $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق دائري سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة (60-70) وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليحفظ ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل لوحظ تكون راسب اخضر فاتح وكان وزنه 0.423 g ونسبته المئوية 75% .

(2- 1-4-2) تحضير معقد النحاس $[CuL_1]$

وضع (0.409 g, 0.001 mol) من الليكاند(L_1) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.23 g (0.001mol, من $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ في دورق دائري سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $^{\circ}C$ (60-70) وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليحفظ ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب اخضر غامق اللون وزنه 0.398 g ونسبته المئوية 70% .

(3- 1-4-2) تحضير معقد الخارصين $[ZnL_1]$

وضع (0.409 g, 0.001 mol) الليكاند (L_1) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.237g (0.001mol) من $ZnCl_2$ في دورق دائري سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $^{\circ}C$ (60-70) وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليحفظ ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب ذو لون بني فاتح وزنه 0.456 g ونسبته المئوية 80% .

(4- 1-4-2) تحضير معقد الكاديوم $[CdL_1]$

وضع (0.409 g, 0.001 mol) من الليكاند(L_1) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.170g (0.001mol, من $CdCl_2$ في دورق سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $^{\circ}C$ (60-70) وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليحفظ ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب اصفر اللون وزنه 0.517 g وبنسبة مئوية 84% .

(5-1-4-2) تحضير معقد الزئبق [HgL₁]

وضع (0.409 g, 0.001 mol) من الليكاند (L₁) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.234 g 0.001mole من HgCl₂ في دورق سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة (60-70 °C) وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليجف ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب رمادي اللون وكان وزنه 0.445 g ، نسبته المئوية 67% .

(2-4-2) تحضير معقدات الليكاند الثاني L₂**(1-2-4-2) تحضير معقد النيكل [NiL₂]**

وضع (0.229 g , 0.001 mol) من الليكاند (L₂) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.234 g 0.001mol (g) من NiCl₂ 6H₂O في دورق دائري سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة (60-70)°C وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليجف ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب اخضر فاتح اللون وكان وزنه 0.285 g ونسبته المئوية 81% .

(2-2-4-2) تحضير معقد النحاس [CuL₂]

وضع (0.229 g, 0.001 mol) من الليكاند(L₂) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.23 g 0.001mol, من CuCl₂ 2H₂O في دورق دائري سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة (60-70) °C وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليجف ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب اخضر غامق اللون وزنه 0.249 g ونسبته المئوية 70% .

(3-2-4-2) تحضير معقد الخارصين [ZnL₂]

وضع (0.229 g, 0.001 mol) من الليكاند (L₂) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.237g 0.001mol , من ZnCl₂ في دورق دائري سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة (60-70)°C وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليجف ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب ذو لون بني فاتح وزنه 0.233 g ونسبته المئوية 65% .

(4-2-4-2) تحضير معقد الكاديوم $[CdL_2]$

وضع (0.229 g, 0.001 mol) من الليكاند (L_2) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.170g (0.001mol, من $CdCl_2$ في دورق سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $(60-70)^\circ C$ وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليجف ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب اصفر اللون وزنه 0.329 g ونسبته المئوية 84 %.

(5-2-4-2) تحضير معقد الزئبق $[HgL_2]$

وضع (0.229 g, 0.001 mol) من الليكاند (L_2) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.234 g (0.001mole, من $HgCl_2$ في دورق سعته 100ml وتم تصعيد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $(60-70)^\circ C$ وبعد اتمام عملية التصعيد لوحظ تكون راسب المعقد ، ترك المحلول وراسبه ليجف ، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بثنائي إيثيل إيثر وبعد الترشيح والغسل ، لوحظ تكون راسب رمادي اللون وكان وزنه 0.349 g ، نسبته المئوية 81 %.

5.2. القياسات الطيفية لليكاندات ومعقداتها**Spectroscopic measurements of ligands and their complexes**

شخصت الليكاندات والمعقدات ثنائية السن الصلبة باستعمال أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis.) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (1H NMR) وقياس طيف الكتلة (Mass Spectra) لليكاندات (L_1)، (L_2) كما سجلت أطياف الـ (FTIR) لهذه المعقدات على شكل اقراص صلبة من (CsBr) عند المدى cm^{-1} (4000-400) واجريت قياسات اطياف (UV-Visible) لمحاليل المعقدات المحضرة والمذابة في الايثانول بتركيز (1×10^{-3} M) وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات مسار ضوئي بطول (1cm).

6.2. القياسات المغناطيسية للمعقدات Magnetic measurements of complexes

قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات بدرجة حرارة (25°C) باستعمال طريقة فراادي (Faraday Method) اذ يوضع النموذج المراد قياسه في إناء صغير من الزجاج الحراري (Pyrex) يتدلى من كفة ميزان حساس وسط قطبي مغناطيس كهربائي قوي وقد تم الحصول على قيم الحساسية الغرامية (X_g) التي جرى تحويلها الى الحساسية المولارية (X_m) ومن ثم الى الحساسية الذرية (X_A) وبذلك يمكن حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff})⁽¹⁰⁶⁾ على وفق القانون الاتي :

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{X_A T} \text{ B.M} \dots\dots\dots (1)$$

$$X_m = X_g \times Mwt \dots\dots\dots (2)$$

$$X_A = X_m - D \dots\dots\dots (3)$$

حيث درجة الحرارة المطلقة = T ، الحساسية الذرية = X_A ، الحساسية المولارية = X_m ، الحساسية الغرامية = X_g ، معامل التصحيح الدايمغناطيسي = D ، العزم المغناطيسي المؤثر = μ_{eff} ، الوزن الجزيئي للمعقد = Mwt ، وحدة العزم المغناطيسي (بور مغنيتون) = B.M .

7.2. القياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات

Molar Conductivity Measurements of complexes

أجريت قياس التوصيلية الكهربائية المولارية (Λ_m) لمحاليل المعقدات المحضرة في درجة 25°C في مذيب DMSO وبتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) لكافة المعقدات المحضرة.

8.2. تحضير محاليل الليكاندات Preparation of ligand solutions

(1-8-2) تحضير محلول الليكاند [L_1] بتركيز (0.001M)

حُضِر المحلول القياسي لليكاند الأول بتركيز (0.001 M) من إذابة (0.043 g) من الليكاند [L_1] المحضر في (100 mL) من الايثانول ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالإيثانول.

(2-8-2) تحضير محلول الليكاند [L₂] بتركيز (0.001M)

حُضِرَ المحلول القياسي لليكاند الثاني بتركيز (0.001 M) من إذابة (0.031 g) من الليكاند [L₂] المحضّر في (100 ml) من الإيثانول ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالإيثانول.

Preparing solutions of metal ions**9-2. تحضير محاليل الايونات الفلزية****(1-9-2) محلول النيكل (II) بتركيز (0.001M)**

حضر المحلول القياسي لأيون النيكل الثنائي بتركيز (0.001 M) وذلك بإذابة (0.023 g) من ملح NiCl₂.6H₂O (100 ml) من الإيثانول المطلق ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالإيثانول.

(2-9-2) محلول النحاس (II) بتركيز (0.001M)

حضر المحلول القياسي لأيون النحاس الثنائي بتركيز (0.001 M) من إذابة (0.017 g) من ملح كلوريد النحاس (II) المائي في (100mL) من الأيثانول المطلق ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالأيثانول.

(3-9-2) محلول الزنك (II) بتركيز (0.001M)

حضر المحلول القياسي لأيون الزنك الثنائي بتركيز (0.001 M) من إذابة (0.013 g) من ملح كلوريد الزنك (II) المائي في (100 mL) من الأيثانول المطلق ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالأيثانول.

(4-9-2) محلول الكاديوم (II) بتركيز (0.001M)

حضر المحلول القياسي لأيون الكاديوم الثنائي بتركيز (0.001 M) من إذابة (0.018 g) من ملح كلوريد الكاديوم (II) في (100 mL) من الأيثانول المطلق ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالأيثانول.

(5-9-2) محلول الزئبق (II) بتركيز (0.001M)

حضر المحلول القياسي لأيون الزئبق الثنائي بتركيز (0.001 M) من إذابة (0.027 g) من ملح كلوريد الزئبق (II) في (100 mL) من الأيثانول المطلق ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالأيثانول.

10.2. تحديد الوسط الأمثل لتكوين المعقد

Determination of The Optimum Media to Complex Formation

تم مزج محاليل املاح الفلزات النيكل (II)، النحاس (II)، الزنك (II)، الكاديوم (II) والزرنيق (II) مع ما يقابلها من الحجم والتركيز نفسه من محلول الليكاند (L₁). أعقبها إضافة عدة قطرات من المحلول الحامضي HCl والمحلول القاعدي (NaOH) للحصول على قيم الدالة الحامضية 4,5, 7, 8,9 pH وقد جرى تعيين الوسط الأفضل (قاعدي أو حامضي) اعتماداً على الشدة اللونية الملاحظة للمحاليل الناتجة، وقد كررت هذه العملية مع بأجملها مع الليكاند (L₂).

11.2. تحديد الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لمحاليل مزج الأيون الفلزي والليكاندات**Determination of (λ_{max}) to Solutions of The Metal with The Ligands**

تم مزج محاليل املاح الفلزات مع ما يقابلها من الحجم والتركيز نفسه من محلول الليكاند (L₁) ، ثم حدد الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للمحلول الناتج بإجراء المسح الطيفي له في جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis.) وللمدى (1000-190) نانومتر. وقد كررت هذه العملية بأجملها مع الليكاند (L₂).

12.2. إعداد منحنيات المعايرة للمعقدات الفلزية

Determination of Calibration Curves of Metal's Complexes

لغرض تحديد منحنى معايرة لكل من المعقدات النيكل (II)، النحاس (II)، الزنك (II)، الكاديوم (II) والزرنيق (II) مع ليكاندات (L₁، L₂) تم تثبيت أفضل الظروف لتكوين كل معقد وكالاتي:

(1-12-2) تعيين التركيز الأفضل لليكاند

Determination of The Optimum Concentration of Ligand

لتحديد التركيز الأفضل لليكاند (L_1) تم التعامل مع تراكيز مختلفة منها تراوحت بين ($9 \times 10^{-4} M$ - 1×10^{-6}) والمحضرة في الفقرة (4,3) وتم مزج حجوم متكافئة (3 mL) من كل تركيز مع مايقابله من الحجم لمحاليل الأيونات الفلزية المثبتة تراكيزها عند ($1 \times 10^{-4} M$) مع الحفاظ على pH الفضلى للمحلول، ثم قيست قيم الامتصاص لهذه المحاليل عند (λ_{\max}) العائدة لذلك المعقد. وبعد القياس وقع الاختيار على التراكيز الواقعة بين ($1.2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-5} M$) كونها أعطت امتصاصا مطووعاً لقانون (بيير - لامبرت). وبذلك ثبت التركيز الأمثل من الليكاند الذي يساوي ($1.2 \times 10^{-4} M$) والذي يقابل أفضل قيمة امتصاص مطووعة لقانون (بيير - لامبرت). وكررت العملية بأجملها مع الليكاند (L_2) وأيضاً وقع الاختيار على التراكيز الواقعة بين ($1.2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-5} M$) كونها أعطت امتصاصا مطووعاً لقانون (بيير - لامبرت).

Determination of The Optimum Time

(2-12-2) تحديد الزمن الأفضل

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 mL) ووُضع فيها حجوم متكافئة (3 mL) من التركيز الأفضل لمحلول الليكاند (L_1) المحضر مع التركيز الثابت ($1 \times 10^{-4} M$) من محاليل الأيونات الفلزية كل على حدة مع الحفاظ على pH الفضلى للمحلول. وتم متابعة تكون المعقد ومدة استقراره بواسطة قياس قيم امتصاص هذا المحلول عند (λ_{\max}) الخاصة به وبفترات زمنية تراوحت بين ($0-60 \text{ min}$) وقد ثبت الزمن الأفضل لإتمام التفاعل.. وكررت العملية بأجملها مع الليكاند (L_2).

Determination of The Optimum Temperature المثلى

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 mL) وأضيف إليها حجوم متكافئة (3 ml) من التركيز الأفضل لمحلول الليكاند المحضر مع التركيز ($1 \times 10^{-4} M$) من محلول الأيون الفلزي مع الحفاظ على pH الفضلى للمحلول، ثم وضعت القنينة في حمام مائي أو ثلجي للحصول على درجات حرارة تتراوح ما بين ($5-60^\circ \text{C}$) وقيس الامتصاص لهذا المحلول عند (λ_{\max}) للمعقد في كل درجة حرارية بعد الوصول للفترة الزمنية المثلى على بدء المزج. وجرى تثبيت درجة الحرارة الفضلى والتي أعطت أعلى قيمة امتصاص لمحلول المعقد وكررت العملية بأجملها مع الليكاند (L_2).

(4-12-2) تعيين التركيز الأمثل لمحاليل الأيونات الفلزية لكل من Cu (II), Zn (II), Cd(II),

Ni (II), Hg(II),

Determination of The Optimum Concentration of Ni (II), Cu(II), Zn(II),

Cd(II) Hg(II) Solution.

تم تعيين التركيز الأفضل لكل محلول من محاليل الايونات الفلزية من خلال أخذ تراكيز مختلفة من المحلول تراوحت بين ($9 \times 10^{-4} \text{ M}$ - $1 \times 10^{-6} \text{ M}$) مع تثبيت تركيز محلول الليكاند عند القيمة الفضلى له ($1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$) ثم مزجت حجوم متكافئة (3 mL) من المحلولين عند كل تركيز من هذه التراكيز في قنينة حجميه سعة (10 mL) (مع الحفاظ على pH الفضلى للمحلول)، ثم وضعت في حمام مائي او ثلجي وفقاً لدرجة الحرارة الفضلى. وقد قيست قيمة الامتصاص للمحلول عند (λ_{max}) الخاصة بالمعقد بعد مرور الفترة الزمنية الفضلى لتكوين ذلك المعقد. وبذلك ثبت التركيز الأفضل من محلول كل ايون من الايونات الفلزية والذي أعطى قيمة امتصاص تطاوع قانون (لامبرت - بير). وقد كررت العملية بأجملها مع الليكاند (L_2). وبموجب ذلك تم الحصول على منحنيات المعايرة القياسية لمحاليل الليكاندات (L_2, L_1) ومحاليل الأيون المذكور من رسم الخطوط البيانية بين التركيز على الإحداثي السيني والامتصاص على الإحداثي الصادي.

13.2. تعيين تكافؤية المعقدات

Determination of Stoichiometry of Complexes

استعملت طريقة النسبة المولية لتعيين التراكيب المحتملة لمعقدات ($\text{Hg}^{+2}, \text{Cd}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$) مع الليكاندات المحضرة (L_2, L_1). إذ تم حساب نسبة ($L:M$) (اليكاند:الفلز) وذلك من قياس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لمجموعة من المحاليل تحتوي على تركيز ثابت ومعلوم من الايون الفلزي بتركيز ($1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$) مع تراكيز متزايدة ومتناسبة من محلول الليكاند الأول تراوحت بين ($0.25 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) ومن رسم العلاقة بين الامتصاص (Abs.) للمحاليل على المحور الصادي ونسبة تركيز الليكاند والفلز على المحور السيني يتم الحصول على النسبة المولية لمحاليل المعقدات.

14.2. حساب الدوال الترموديناميكية [$\Delta G, \Delta H$ and ΔS]

Calculation of Thermodynamic Parameters

لغرض دراسة تأثير درجة الحرارة على قيمة ثابت استقرارية المعقدات وحساب الدوال الترموديناميكية، تم دراسة امتصاصية المعقدات عند درجات حرارية مختلفة، حيث أخذت قنيتان حجميتان سعة كل واحدة (10 mL) وضع في القنينة الاولى (5 mL) من محلول كل ايون فلزي كل على حده بتركيز ($1.000 \times 10^{-4} \text{ M}$) ثم أضيف (5 mL) من محلول الليكاند (L_1) بتركيز (10^{-4} M) (1.000). أما في القنينة الثانية، فقد تم اضافة (5 mL) من محلول كل ايون فلزي كل على حده

بتركيز $(1.000 \times 10^{-4} \text{ M})$ ثم أضيف إليها (5mL) من محلول الليكاند (L_1) بتركيز (10^{-4} M) بعد ذلك وضعت القنبتان في حمام مائي لمدة عشرة دقائق في مدى من درجات الحرارة بين

$(5-25 \text{ }^\circ\text{C})$. بعدها قيس الامتصاص للمحاليل عند الطول الموجي الأعظم للمعد عند كل درجة حرارية مقابل المحلول المقارن (Blank).

تم حساب ثابت الاستقرارية (K) من المعادلة الآتية:

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

حيث ان:

$C =$ التركيز المولاري المستخدم لكلا المكونين (الليكاند والايون الفلزي).

$\alpha =$ درجة تفكك المعد وتحسب من المعادلة الآتية :

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots\dots\dots (2)$$

حيث ان:

$A_s =$ امتصاص المعد عند نقطة التكافؤ

$A_m =$ امتصاص المعد عند أعظم قيمة

لحساب الدوال الترموديناميكية لتفاعل (فلز: ليكاند) تم الاعتماد على قيم ثوابت الاستقرار المستحصلة عند درجات حرارة مختلفة تراوحت بين $(5-60)^\circ\text{C}$. وبعد معرفة قيم ثوابت الاستقرار (K) تم الرسم البياني بين قيم $(\ln K)$ على الاحداثي الصادي وبين قيم $(1/T)$ على الاحداثي السيني وطبقا الى معادلة فان ت هوف التكاملية والممثلة بما يلي :

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{CONSTANT} \dots\dots\dots (3)$$

اذ ان

$$R = 8.314 \text{ جول . كلفن}^{-1} \text{ . مول}^{-1} \text{ ، } T = \text{درجة الحرارة المطلقة}$$

وعندها تم الحصول على خط مستقيم ميله مساو الى $(- \Delta H / R)$ الذي من خلاله حسبت قيم (ΔH) لجميع المعقدات المدروسة . وقد حسبت قيم التغير في طاقة جيبس الحرة باستخدام المعادلة الآتية :

$$\Delta G = -RT \ln K \dots\dots\dots (4)$$

ويمكن إيجاد التغير في الانتروبي (ΔS) بتطبيق المعادلة الآتية :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots (5)$$

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results And

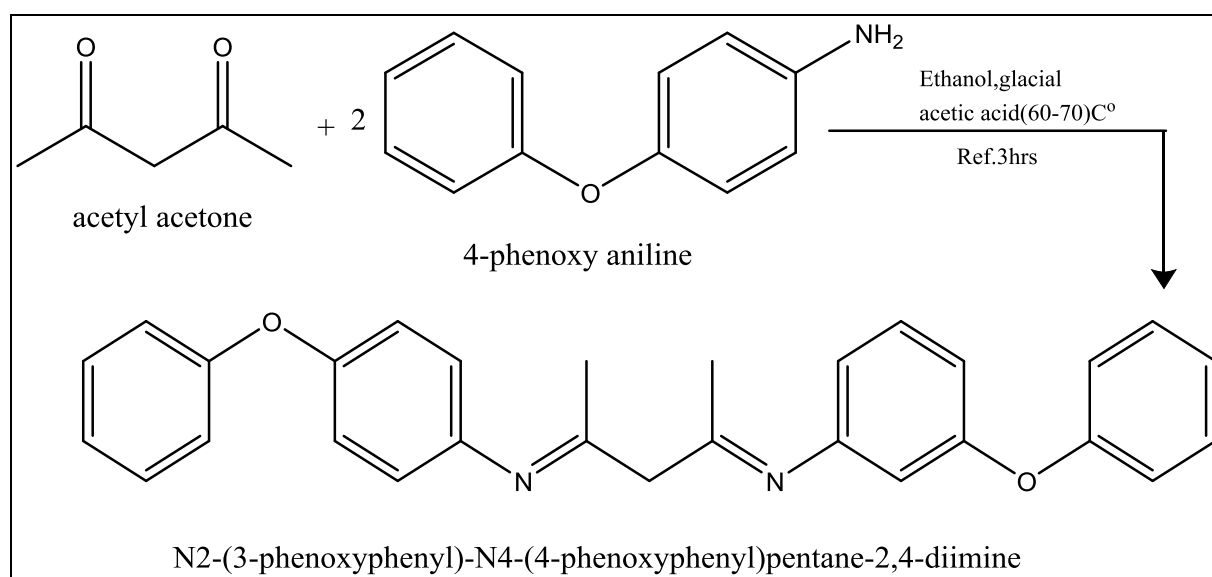
Discussion

٣- النتائج والمناقشة

(١-٣) تحضير وتشخيص الليكاندات مع معقداتها الفلزية

Synthesis of [L₁]L₁ تحضير الليكاند الاول (١-١-٣)

حضر الليكاند الاول من تفاعل مول واحد من الثنائي كيتون (acetyl acetone) مع مولين من الامين الالفاتي (4-phenoxy aniline) وبوجود ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي في وسط من الايثانول المطلق مع التحريك والتصعيد بدرجة حرارة C° (60-70). وكما مبين في المخطط (٣-١).

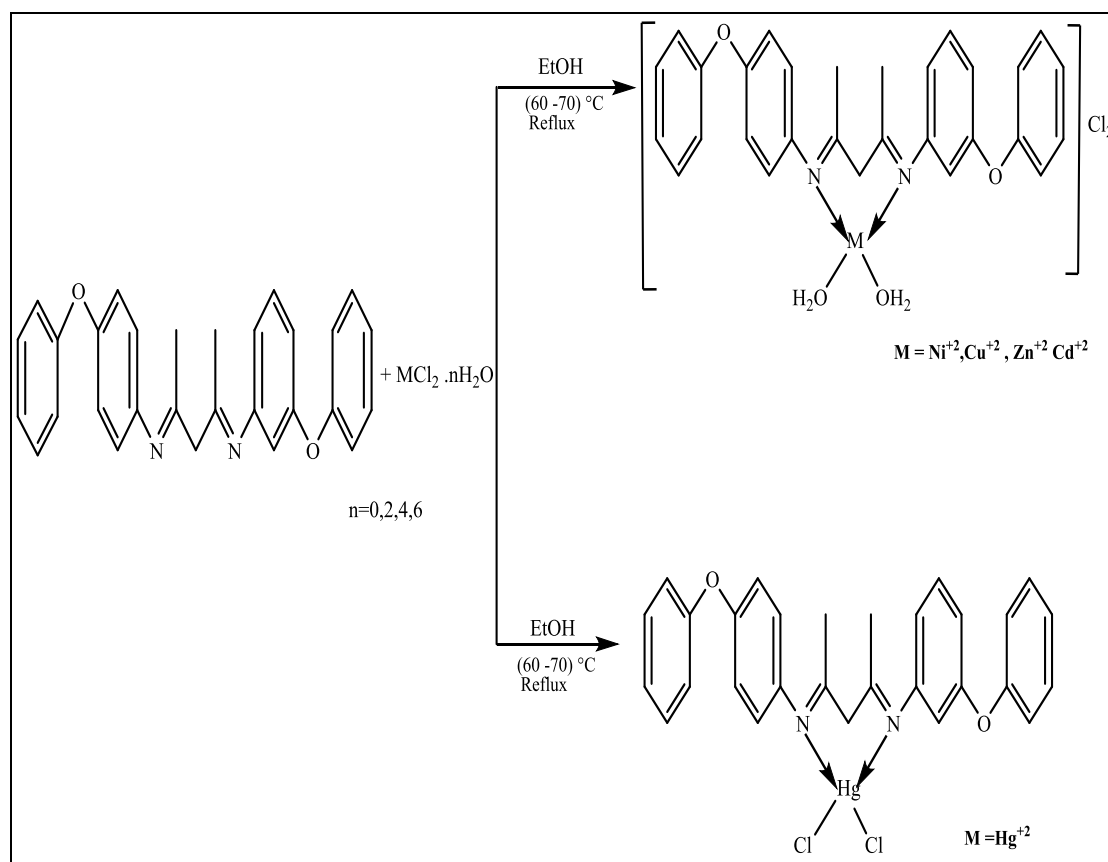


المخطط (١-٣): تحضير الليكاند [L¹]

Synthesis of the Complexes

(2-1-3) تحضير معقدات الليكاند [L₁]

حضرت معقدات الليكاند الاول L₁ عن طريق مفاعلة ٠.٠٠١ مول من الليكاند L₁ المحضر في الخطوة السابقة مع ايونات الفلزات (النكل Ni(II)، النحاس Cu(II)، الزنك Zn(II)، الكاديوم Cd(II) والزنبق (Hg(II)) في وسط من الايثانول المطلق مع التحريك والتصعيد بدرجة حرارة C° (60-70)، كما في المخطط (2-3) ادناه :

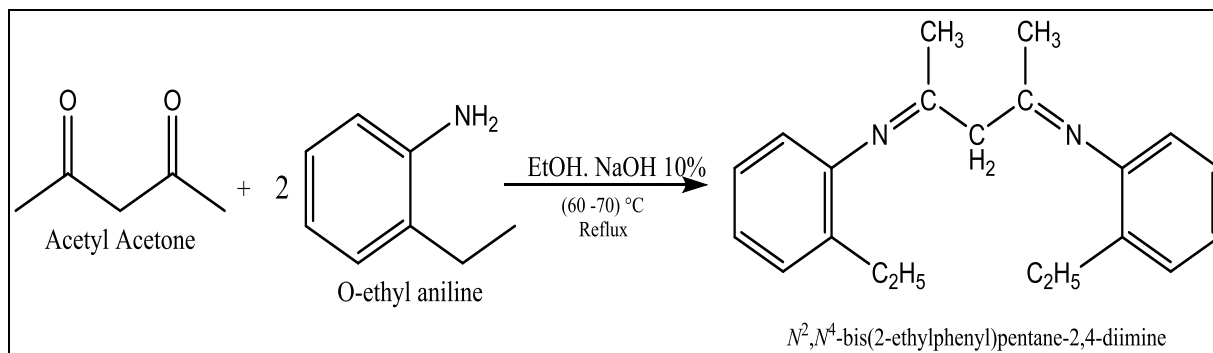


المخطط (2-3) : تحضير معقدات الليكاند الاول

Synthesis of [L₂]

3-1-3 تحضير الليكاند الثاني L₂

حضر الليكاند الثاني من تفاعل مول واحد من الكيتون الثنائي (acetyl acetone) مع مولين من (ethyl aniline - 2) بإضافة من (2-3 ml) من محلول (NaOH 10%) في وسط من الايثانول المطلق مع التحريك والتصعيد بدرجة حرارة $^{\circ}\text{C}$ (60-70). وكما مبين في المخطط (3-3).

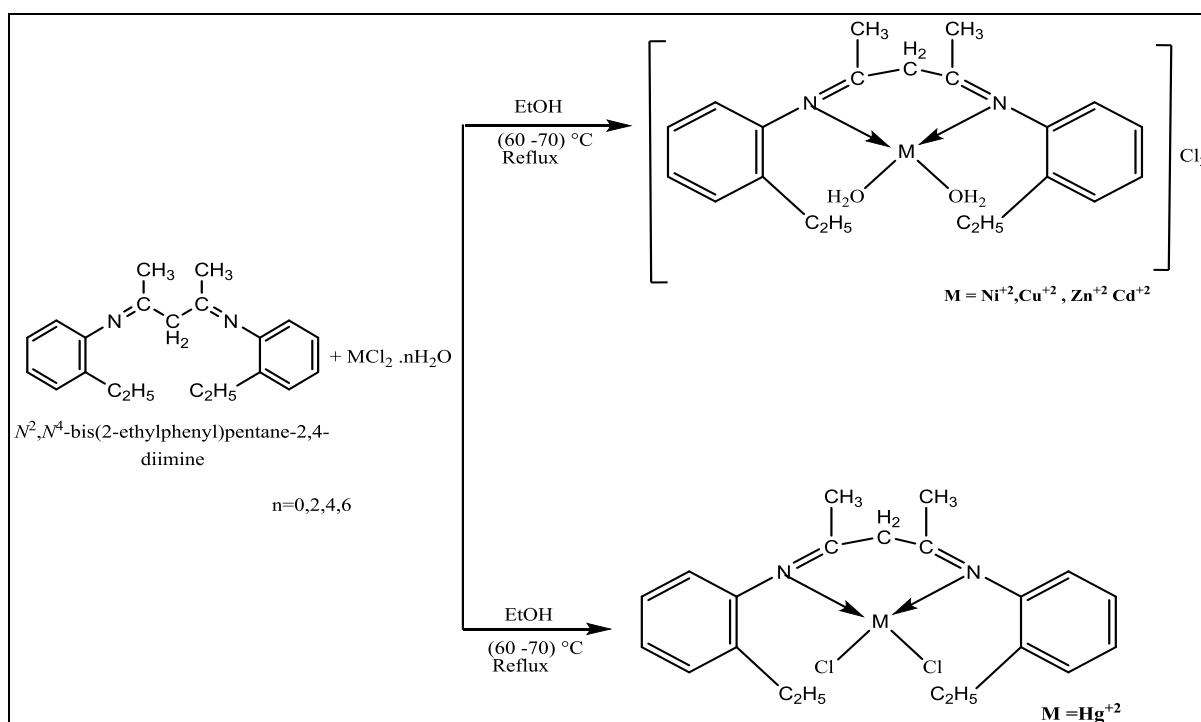


المخطط (3-3): تحضير الليكاند $[L_2]$

Synthesis of the Complexes

(4-1-3) تحضير معقدات الليكاند $[L_2]$

حضرت معقدات الليكاند الثاني L_2 من خلال مفاعلة 0.001 مول الليكاند L_2 المحضر في الخطوة السابقة مع ايونات الفلزات (النيلك $Ni(II)$ ، النحاس $Cu(II)$ ، الزنك $Zn(II)$ ، الكاديوم $Cd(II)$ والزنابق $Hg(II)$) في وسط من الايثانول المطلق مع التحريك والتصعيد بدرجة حرارة $(60-70)^\circ C$ ، كما في المخطط (4-3) ادناه :

المخطط (4-3): تحضير المعقدات مع الليكاند $[L^2]$

جدول (1-3) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندين المحضرة ومعقداتها

Compound	M.P $^\circ C$	M.W g/mol	Colour	Yield %
$L_1=C_{29}H_{26}N_2O_2$	280-283	434.5	Light yellow	81
$[Ni (C_{29}H_{26}N_2O_2)] Cl_2$	dec. 170	600.2	Light green	75
$[Cu (C_{29}H_{26}N_2O_2) (H_2O)_2] Cl_2$	182-184	606.2	dark green	70

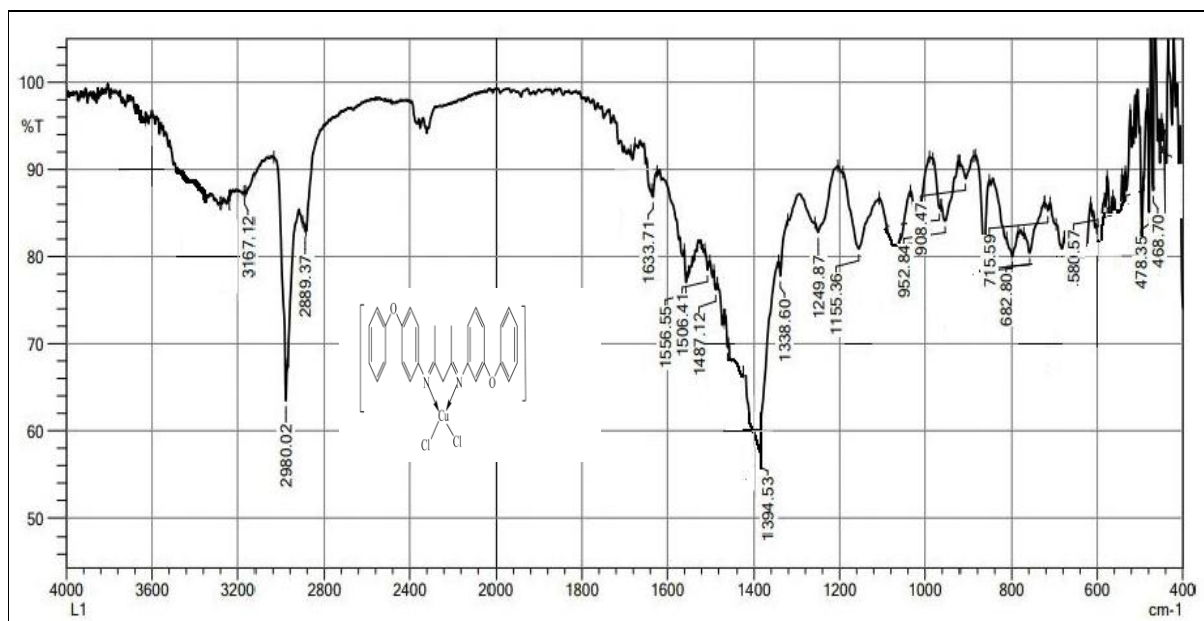
[Zn (C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₂) (H ₂ O) ₂] Cl ₂	248-250	606.8	light brown	80
[Cd (C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₂) (H ₂ O) ₂] Cl ₂	282-285	653.9.	yellow	84
[Hg (C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₂) Cl ₂]	277-280	706	brown	67
L2=C ₂₁ H ₂₆ N ₂	dec.280	306.5	Yellowish white	75
[Ni (C ₂₁ H ₂₆ N ₂) Cl ₂]	dec.177	436	Light green	81
[Cu(C ₂₁ H ₂₆ N ₂) (H ₂ O) ₂] Cl ₂	dec.119	476.9	dark green	70
[Zn C ₂₁ H ₂₆ N ₂) (H ₂ O) ₂] Cl ₂	dec.270	478.8	light brown	65
[Cd(C ₂₁ H ₃₀ N ₂) (H ₂ O) ₂] Cl ₂	285-287	525.8	yellow	84
[Hg(C ₂₁ H ₂₆ N ₂) (H ₂ O) ₂] Cl ₂	dec.260	614	brown	81

(2-3) التشخيص الطيفي للمركبات المحضرة

(1-2-3) اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات و معقداتها

أ - طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الاول L₁

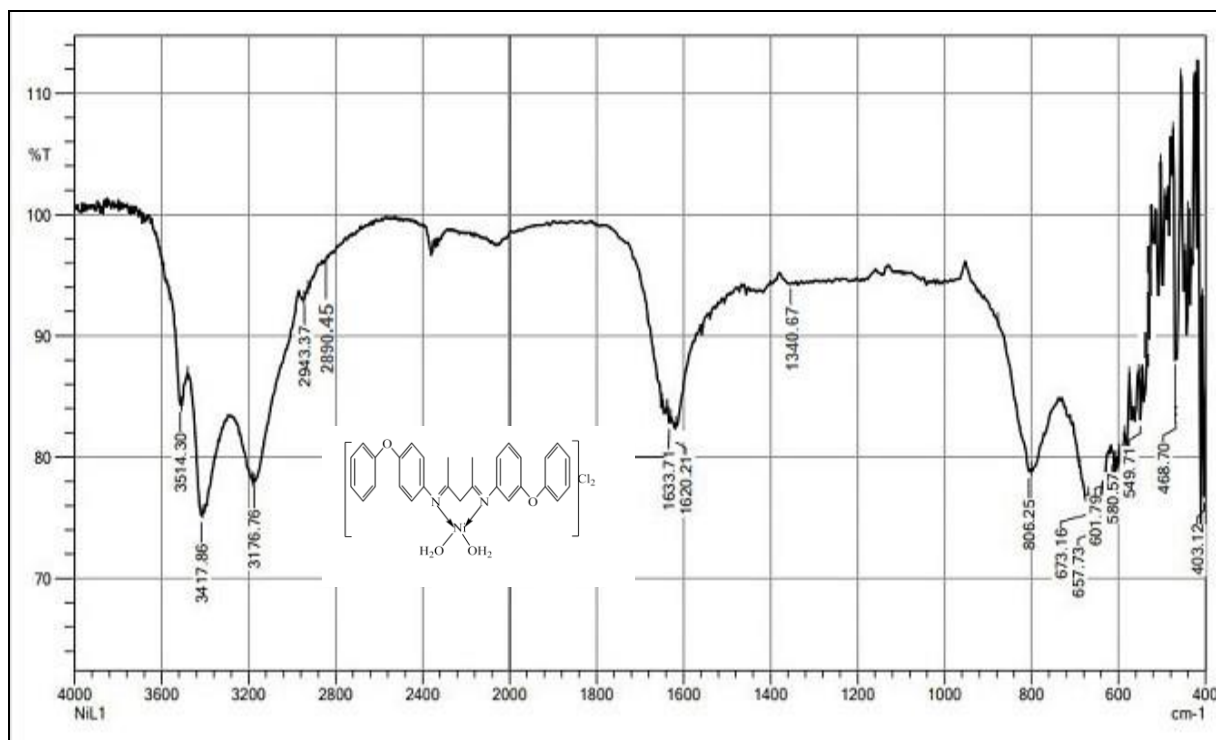
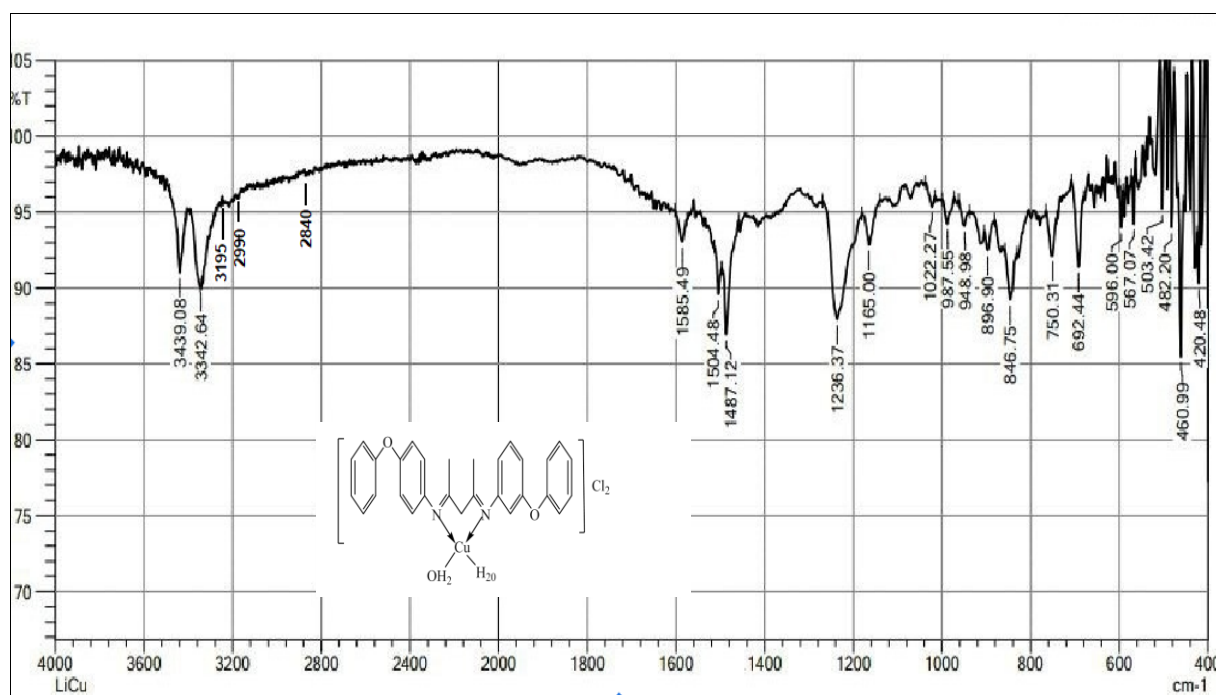
أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الاول (L₁) كما في الشكل (3-5) بعض الحزمة المميزة مثل (C-H) عند التردد (3167) سم⁻¹ التابعة للحلقات الاروماتية مع اختفاء الترددات التابعة لمجموعة الكربونيل (C=O) في المركب الكيتوني (acetyl acetone) المستخدم في كلا الليكاندين كمادة أولية وكذلك اختفاء حزمة امتصاص مجموعة الأمين الاولى (NH₂) نتيجة لحدوث التناسق. أما الحزمة عند التردد (2980) سم⁻¹ تعود لمط الاصرة الاليفاتية (CH₂) وكذلك U(-CH₃) عند التردد (2889) سم⁻¹ كما أظهرت حزمة مميزة عند التردد (1633) سم⁻¹ تعود لمجموعة ν(C=N) [99]. وعند المدى (1338- 1249) سم⁻¹ ظهرت الترددات العائدة للاصرة U(C-N) وحزمة عند التردد (1394) سم⁻¹ تعود لمط الاصرة ν(C-O-C) الايثرية.

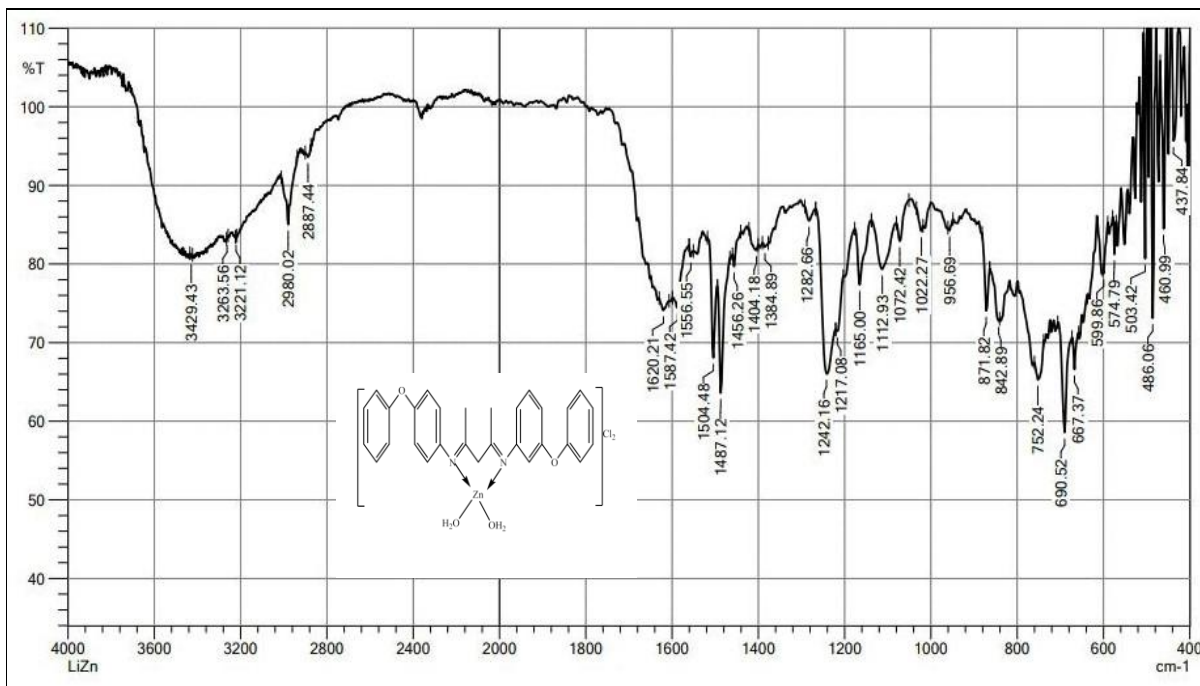


الشكل (3-5): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الاول L_1

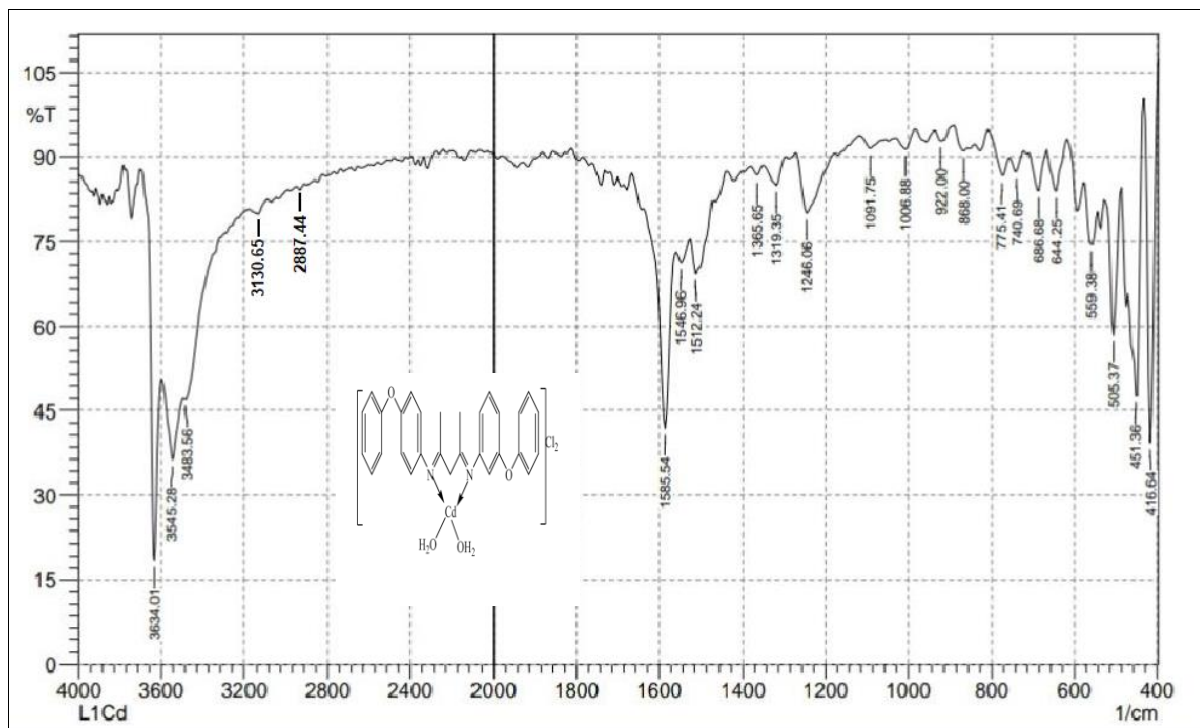
ب- أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعدقات الليكاند الاول L_1

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدقات المحضرة مع الليكاند (L_1) شكل (3-6)، (3-7)، (3-8)، (3-9)، (3-10) حزم مميزة تختلف عما أظهره طيف الليكاند (L_1) الحر، إذ لوحظ أنزياح بعض الحزم وأختفاء بعضها مع ظهور حزم أخرى دلالة على التناسق بين الليكاند والفلز. أما طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدقات المحضرة لكل من NiL_1 , CuL_1 , ZnL_1 , CdL_1 , HgL_1 فقد ظهرت حزم الامتصاص العائدة لمجموعة $\nu(C=N)$ بترددات مختلفة عند المدى (1585-1653) $سم^{-1}$ كما ظهرت ترددات أصرة الهيدروكسيل (H-O) ν المائية عند المدى (3263-3634) $سم^{-1}$ ماعدا في معقد الزئبق. كما اظهر الطيف حزم عند المدى للتردد (493-403) $سم^{-1}$ و (503-599) $سم^{-1}$ والعائد لمط الأصرة (M-O) و (M-N) [100] على التوالي. وقد لوحظ أن هذه الترددات تظهر في منطقة التردد الواطئ من أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعدقات الفلزية ولا نلاحظ هذه الترددات في طيف الليكاند الحر، تم تلخيص بقية الحزم في الجدول (3-2).

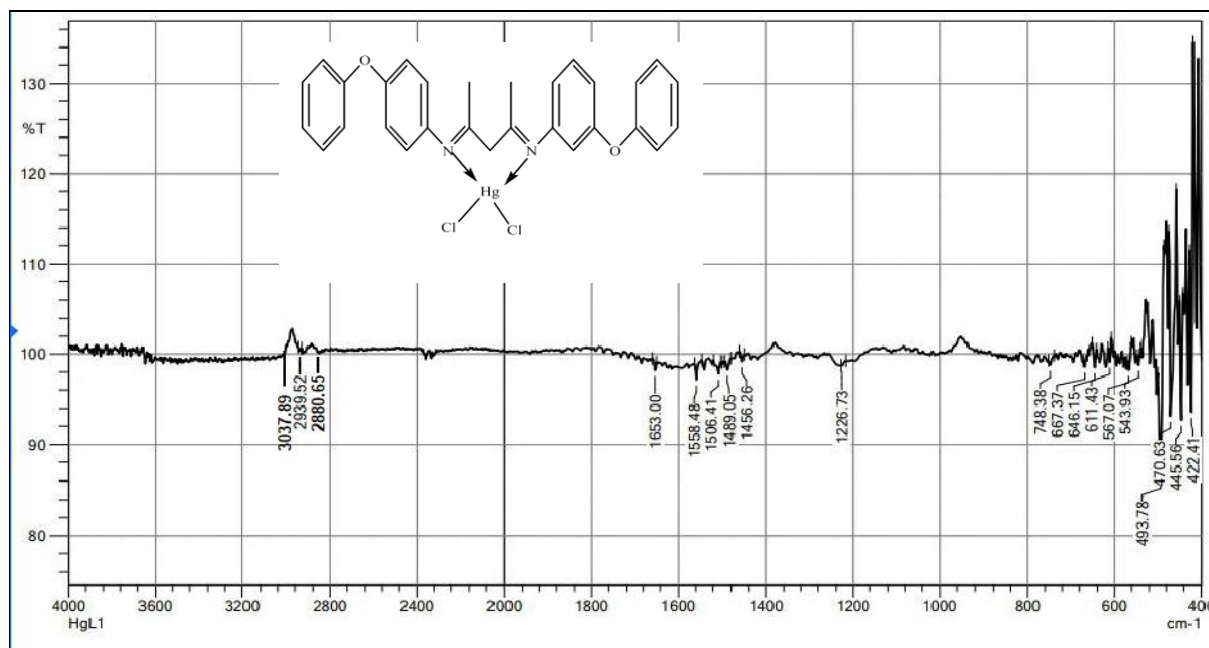
شكل (6-3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL₁)شكل (7-3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL₁)



شكل (8-3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (ZnL₁)



شكل (9-3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (CdL₁)

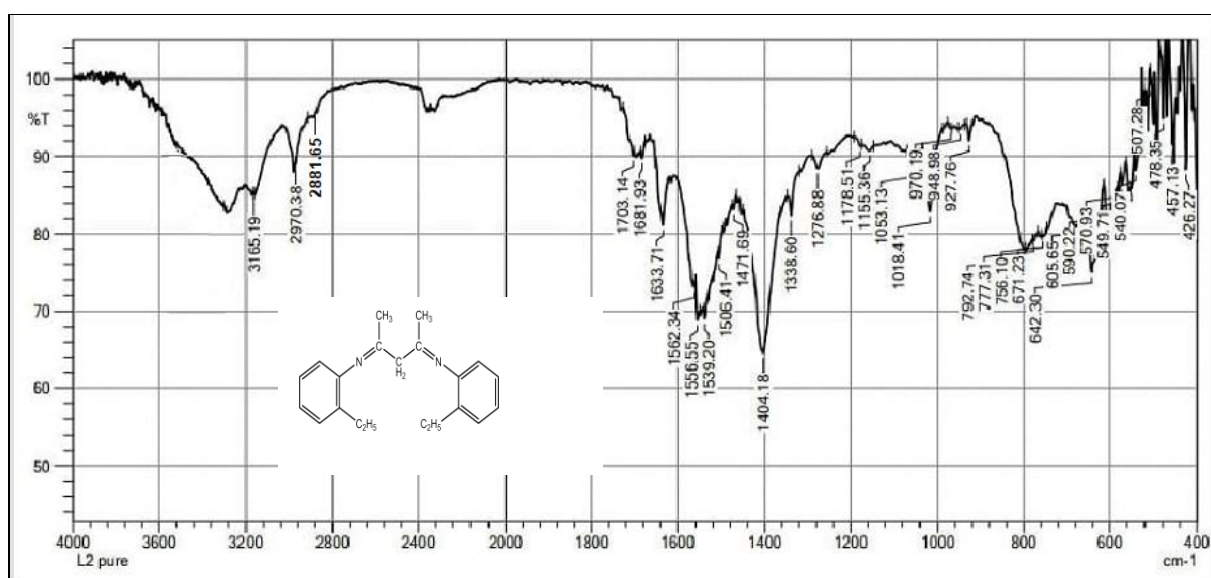
شكل (10-3) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[HgL_1]$

الجدول (٣-٢): قيم ترددات بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدات (سم⁻¹) لليكاند $[L_1]$ ومعقدات

Compound	ν (O-H) Water	ν (-CH) aromatic	ν (CH ₂) aliphatic	ν (CH ₃) aliphatic	(C = N) ν	(C-O-C) ν	ν (M-O)	ν (M-N)
$L_1 = C_{29}H_{26}N_2O_2$	3167	2980	2889	1633	1394
$[Ni(C_{29}H_{26}N_2O_2)]Cl_2$	- 34173514	3176	2943	2890	1633	1340	403-468	(549-580)
$[Cu(C_{29}H_{26}N_2O_2)(H_2O)_2]Cl_2$	3439-3342	3195	2990	2840	1585	1236	420-460	(503-599)
$[Zn(C_{29}H_{26}N_2O_2)(H_2O)_2]Cl_2$	3429-3262	3221	(2980)	2887	(1620)	1112	437-486	(503-599)
$[Cd(C_{29}H_{26}N_2O_2)(H_2O)_2]Cl_2$	3634-3545	3130	2924	2887	1585	1246	416-451	(505-559)
$[Hg(C_{29}H_{26}N_2O_2)Cl_2]$	3037	2939	2880	1653	1226	422-470	(543-567)

ت- اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني L_2

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني (L_2) كما في الشكل شكل (3-11) بعض الحزم المميزة مثل (C-H) عند التردد (3165) سم⁻¹ التابعة للحلقات الأروماتية مع اختفاء الترددات التابعة لمجموعة لمجموعة الكاربونيل (C=O) في المركب الكيتوني (acetyl acetone) المستخدم في كلا القاعدتين كمادة أولية وكذلك اختفاء حزمة امتصاص مجموعة الامين الأولي (NH₂) نتيجة لحدوث التناسق. كما اظهر الطيف حزمة عند التردد (2970) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة الاليفاتية (CH₂) وكذلك U(-CH₃) عند التردد (2881) سم⁻¹ كما أظهرت حزمة مميزة عند التردد (1633) سم⁻¹ تعود لمجموعة ν (C=N). وعند المدى (1338- 1276) سم⁻¹ ظهرت الترددات العائدة للأصرة U(C-N) وحزمة عند التردد (1404) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة ν (C-O-C) الايثرية [101].

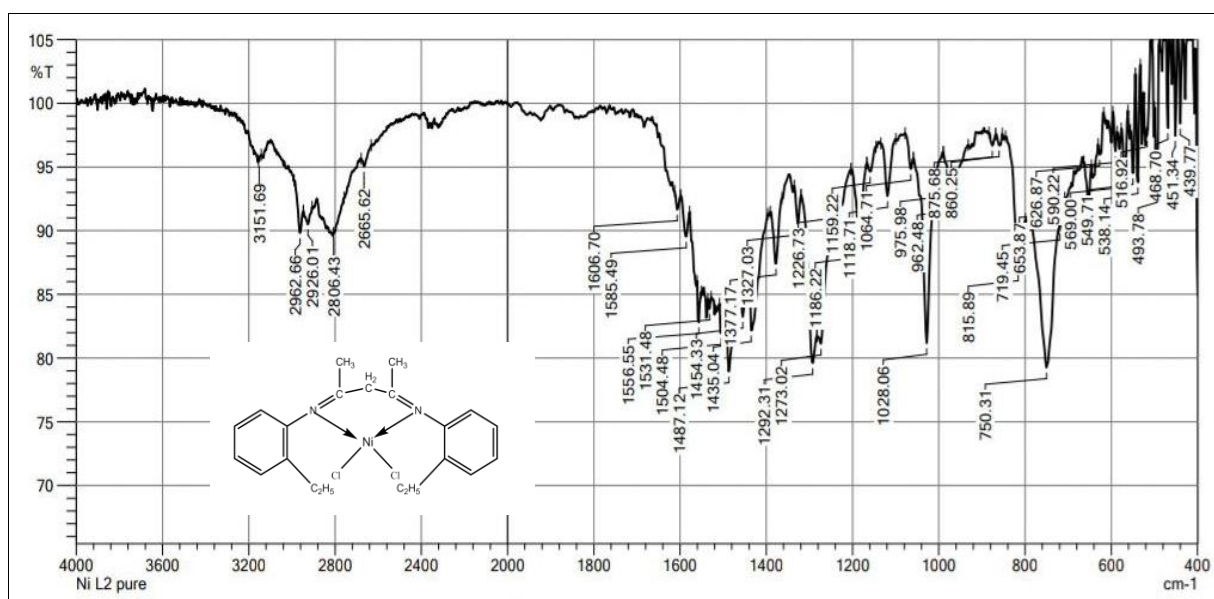


الشكل (3-11): طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني L_2

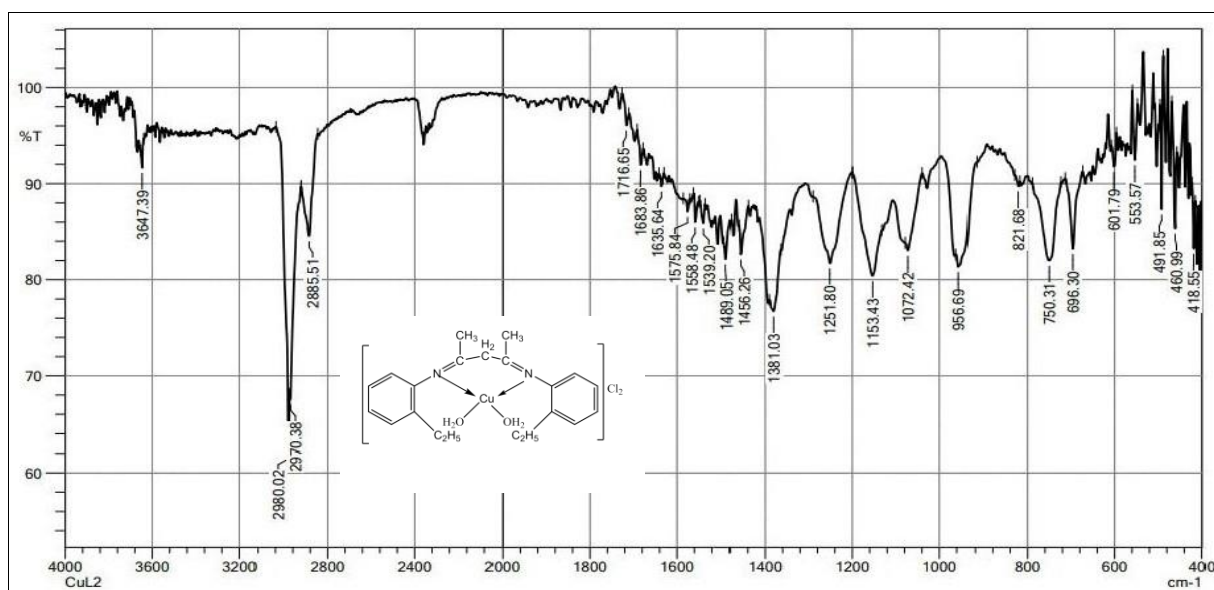
ث- اطياف الأشعة تحت الحمراء لمعدقات الليكاند الثاني L_2

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدقات المحضرة مع الليكاند (L_2) كما في الشكل (3-12)، (3-13)، (3-14)، (3-15)، (3-16) حزم مميزة تختلف عما أظهره طيف الليكاند (L_2) الحر، اذ لوحظ أنزياح بعض الحزم واختفاء بعضها مع ظهور حزم اخرى دلالة على التناسق بين الليكاند والفلز [102]. أما طيف الاشعة تحت الحمراء للمعدقات المحضرة لكل

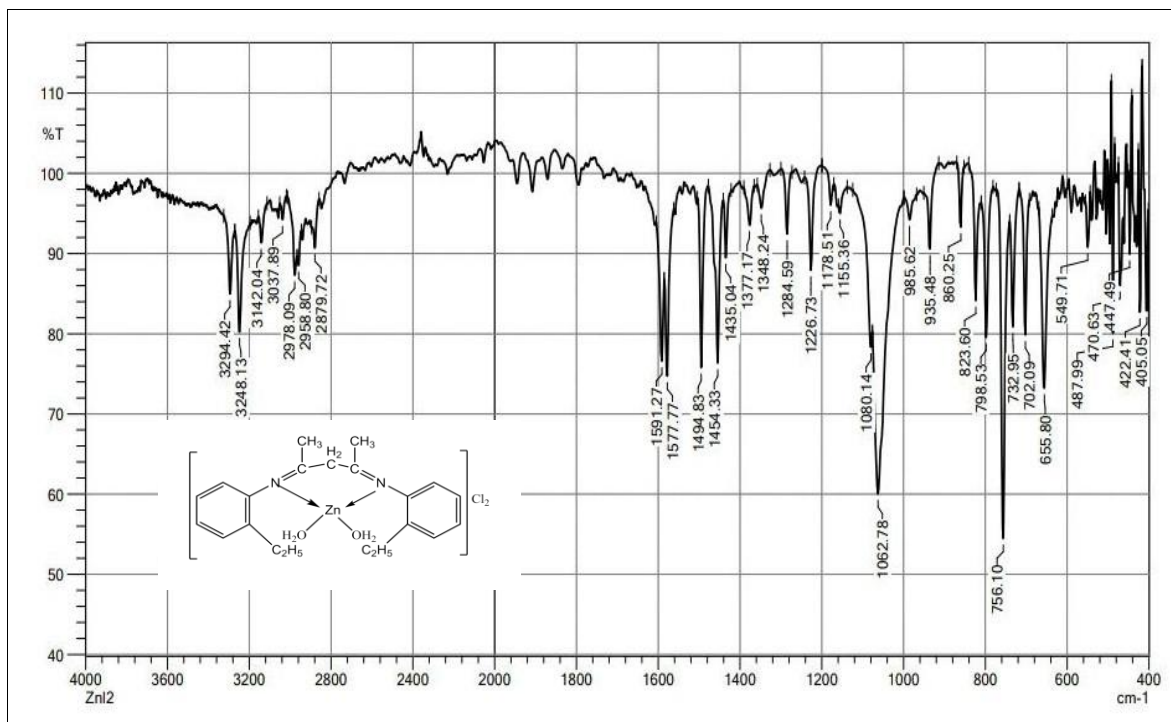
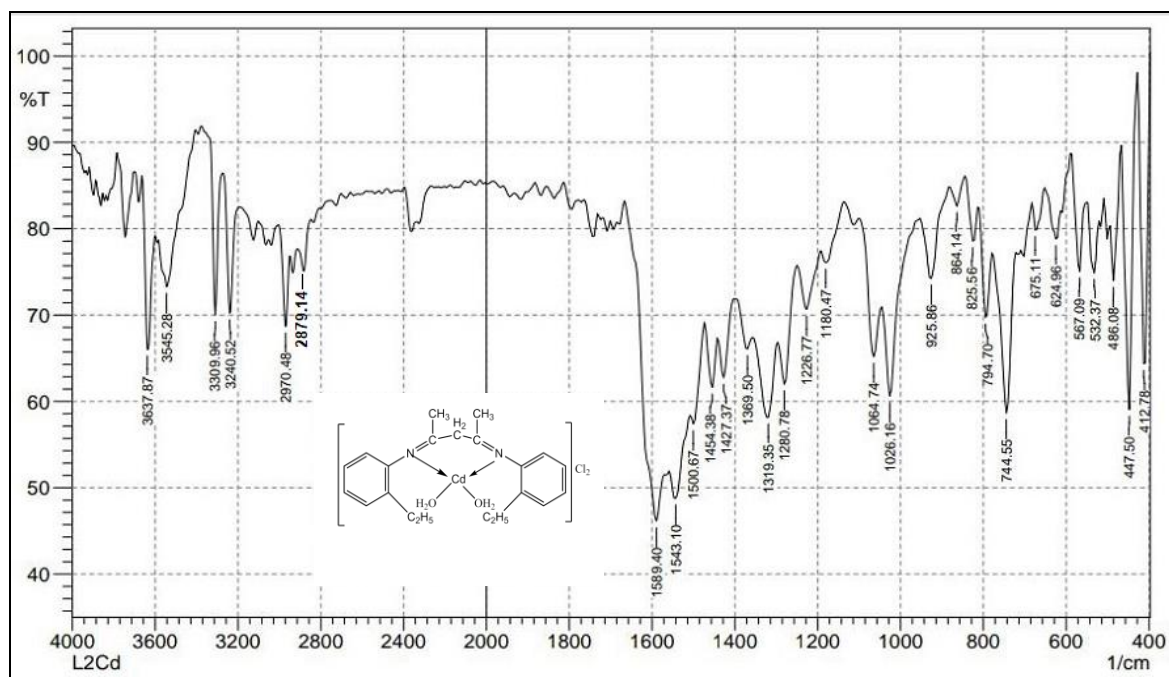
من NiL_2 , CuL_2 , ZnL_2 , CdL_2 , HgL_2 فقد ظهرت حزم الامتصاص العائدة لمجموعة $\text{C}=\text{N}$ (ν) بترددات مختلفة عند المدى (1543-1639) سم^{-1} كما ظهرت ترددات أصرة الهيدروكسيل ν (H-O) المائية عند المدى (3240-3637) سم^{-1} ماعدا في معقد النيكل . كما اظهر الطيف حزم عند المدى للتردد (403-493) سم^{-1} و (516-590) سم^{-1} والعائد لمط الاصرة (M-O) و (M-N) على التوالي . وقد لوحظ ان هذه الترددات تظهر في منطقة التردد الواطئ من أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الفلزية ولا نلاحظ هذه الترددات في طيف الليكاند الحر، تم تلخيص بقية الحزم في الجدول (3-3).

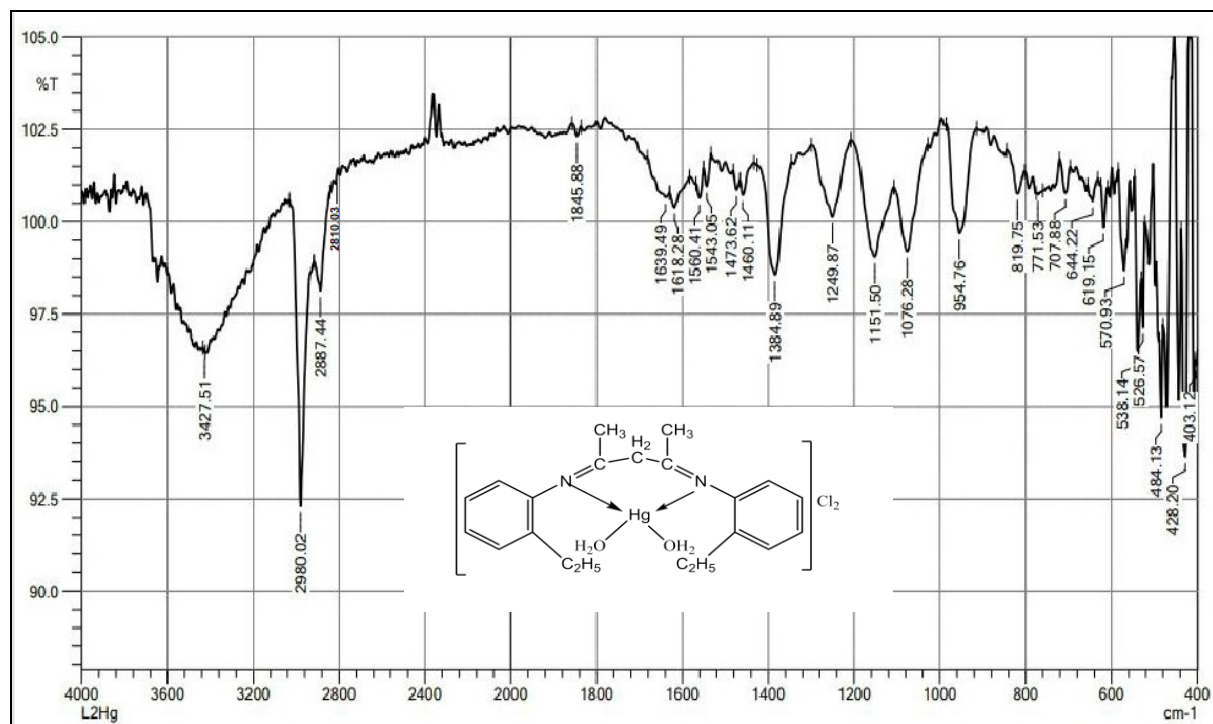


شكل (12-3) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL_2)



شكل (13-3) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL_2)

شكل (14-3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (ZnL₂)شكل (15-3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (CdL₂)

شكل (3-16) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[HgL_2]$

الجدول (3-3): قيم ترددات بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدات (سم⁻¹) للليكاند $[L_2]$ ومعقدات

Compound	ν (O-H) water	ν (CH) aromatic	ν (CH ₂) aliphatic	ν (CH ₃) aliphatic	(C =N) ν	(C-O-C) ν	ν (M-N)	ν (M-O)
$L_2=C_{21}H_{26}N_2$	3165	2881	2970	1633	1404
$[Ni (C_{21}H_{26}N_2) Cl_2]$	3151	2962	2806	1585	1273	516-590	439-493
$[Cu(C_{21}H_{26} N_2) (H_2O)_2] Cl_2$	3647	2980	2885	2980	1635	1251	553	418-491
$[Zn C_{21}H_{26}N_2) (H_2O)_2] Cl_2$	3248-3294	3142	2978	2879	1591	1226	549	405-487
$[Cd(C_{21}H_{30}N_2) (H_2O)_2] Cl_2$	3545-3637	3309	2970	2879	1589	1280	532-567	412-486
$[Hg(C_{21}H_{26}N_2) (H_2O)_2] Cl_2$	3427	2980	2887	2810	1639	1249	526-570	403-484

2-2-3 أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

إن معظم معقدات العناصر الانتقالية ملونة لأنها تحتوي على مجاميع وظيفية تمتص الضوء المرئي أو فوق البنفسجي والتي تدعى بحاملات الألوان (chromophore) [١٠٣] لذا فهي تظهر امتصاصات عند أطوال موجية معينة في المنطقة المرئية من الطيف ، وترافق هذه الامتصاصات عادة امتصاصات أخرى في المنطقة تحت الحمراء القريبة وفوق البنفسجي البعيدة المجاورة لها. ويعود سبب الاهتمام بكيمياء معقدات العناصر الانتقالية إلى التطور الكبير في النظريات الناجحة في تفسير هذه الخواص التي ترتبط بالمركبات الفلزية الحاوية على أوربيبتالات d الممتلئة جزئياً ، إذ يمكن تفسير ألوان المعقدات وخواصها المغناطيسية استناداً إلى هذه النظريات .

ويمكن تقسيم الامتصاصات في الأطياف الالكترونية للمعقدات إلى:

١ - طيف الليكاند Ligand spectrum

أطياف ترتبط أساساً بالليكاند وغالباً ما تسلك الجزيئات العضوية كليكاندات في معقدات الفلزات الانتقالية وبخاصة عندما تحتوي تلك الجزيئات على أنظمة الكترونات باي [١٠٤] . وتمتلك هذه الجزيئات حزم امتصاص متميزة تظهر عادة في المنطقة فوق البنفسجية ، فهي تأخذ عموماً شكل حزم قوية لأنها تمتلك انتقالات مسموحة من نوع $(\pi \rightarrow \pi^*)$ وانتقالات غير مسموحة من نوع $(n \rightarrow \pi^*)$.

2 - أطياف انتقال الشحنة Charge – transfer

تتضمن انتقالات الكترونية بين الفلز والليكاند لتقارب محيط ذرة الفلز والليكاند والتاخر بينهما ، وهناك احتمال قوي لحدوث انتقالات جديدة تشمل انتقال الكترون من الليكاند إلى الفلز (اختزال الفلز) أو انتقال الكترون من الفلز إلى الليكاند (تأكسد الفلز) . أو بمعنى آخر انتقال الكثافة الالكترونية من أوربيبتال مركز بدرجة رئيسية على جزيئة الليكاند إلى أوربيبتال مركز بدرجة رئيسية على الأيون الفلزي وبالعكس $(L \leftarrow M$ أو $M \leftarrow L)$.

3- أطياف (d-d) d-d Spectra

هي أطياف ترتبط أساساً بالفلز الذي يتأثر بوجود الليكاند وتنتج عن إثارة الكترون بين اثنين من مستويات الطاقة يتمثل كلاهما بأوربيبتالات d للفلز ، إذ أن أطياف انتقال الشحنة والانتقال في الليكاند الحر يعطيان حزماً قوية . ونجد العكس صحيحاً في أطياف d-d ، فالانتقالات الالكترونية بين أوربيبتالات d لطبقة الكم نفسها غير مسموح بها بحسب قاعدة لابورت (Laporte Rule) ولهذا تكون

حزم الانتقال في حالة حدوثها ضعيفة جدا وتقع هذه الحزم لمعقدات الفلزات الانتقالية في المنطقة المرئية [١٠٥].

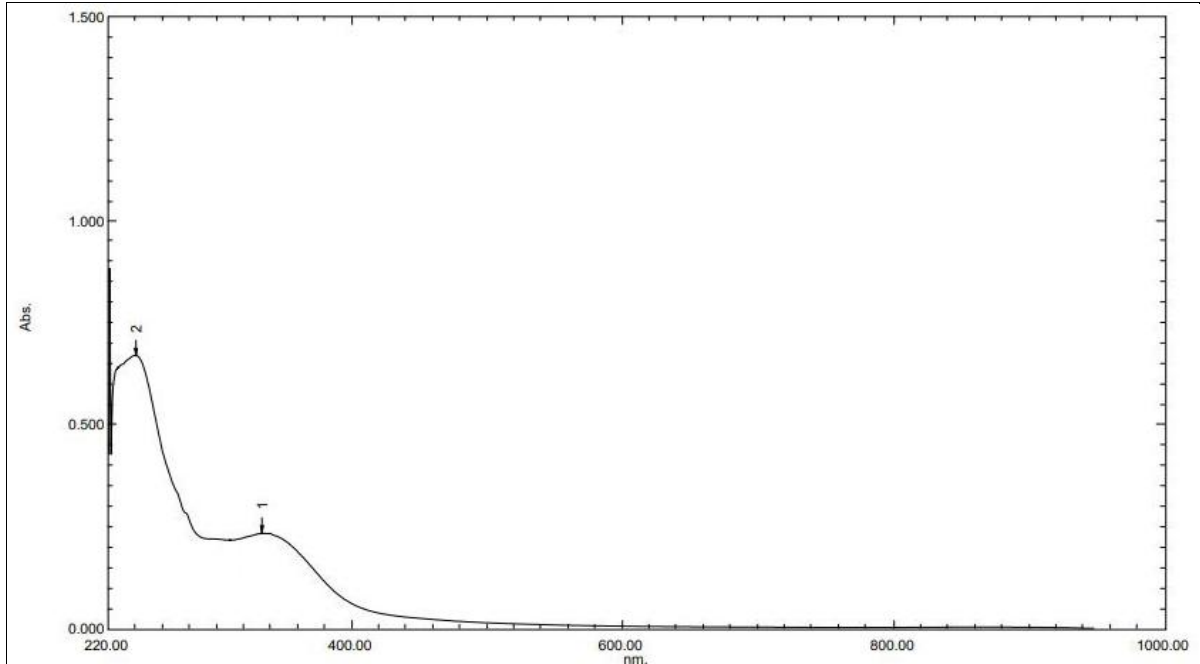
4 - أطيف الأيون المرتبط بالأيون المعقد : Counter – ion Spectra

أطيف ترتبط بالأيون المرتبط بالأيون المعقد ، و يمكن أن توجد اطيف الامتصاص من هذا النوع في العديد من أطيف المعقدات ، للكثير من الايونات المرتبطة بالأيون المعقد حزم امتصاص يمكن أن يحدث وجودها تداخلا من الأفضل التخلص منه بتغيير الأيون المرتبط وتعيين طيف الأيون المرتبط. وقد قيست الأطيف الالكترونية للكاندات والمعقدات المحضرة في هذه الدراسة باستخدام مذيب EtOH وقد اعطت بعض المعقدات المحضرة أطيف (d-d) فضلا عن اطيف انتقال الشحنة وكما هو مبين في ادناه :

أ- طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاند L_1

بين طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاند الحر $[L_1]$ ، الموضح في الشكل (17-3) قمتان واضحة عند الطولين الموجيين $(\lambda=240)$ nm، $(\lambda=334)$ nm و $(\lambda=399)$ nm، تعود إلى الانتقالات الالكترونية

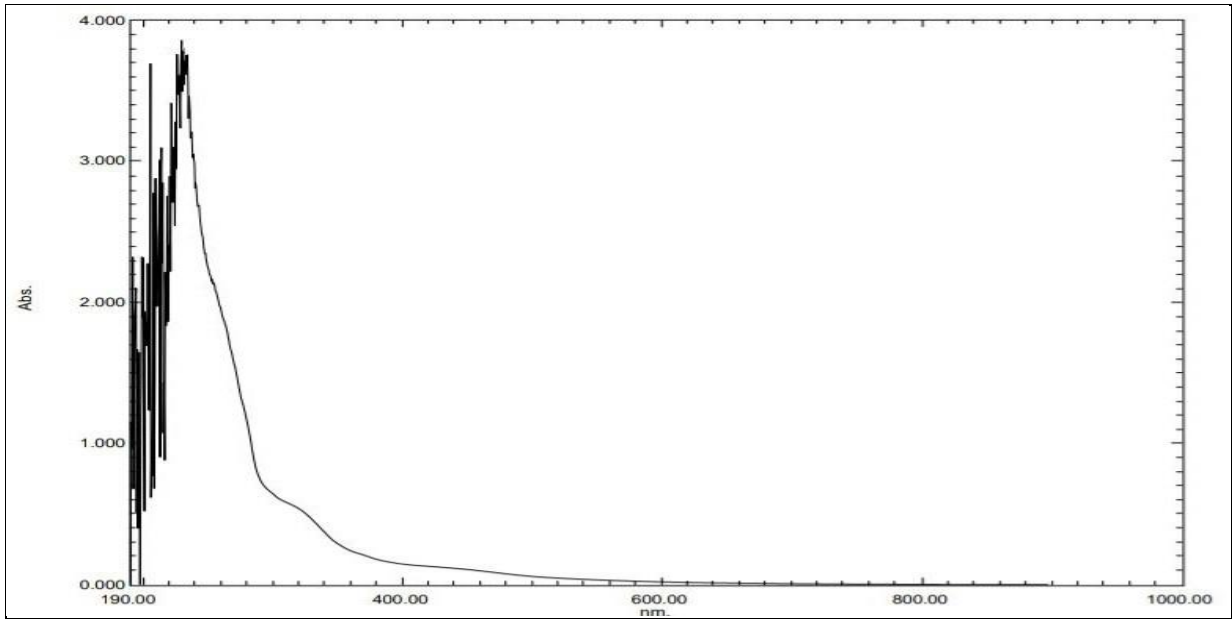
$\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ على التوالي.



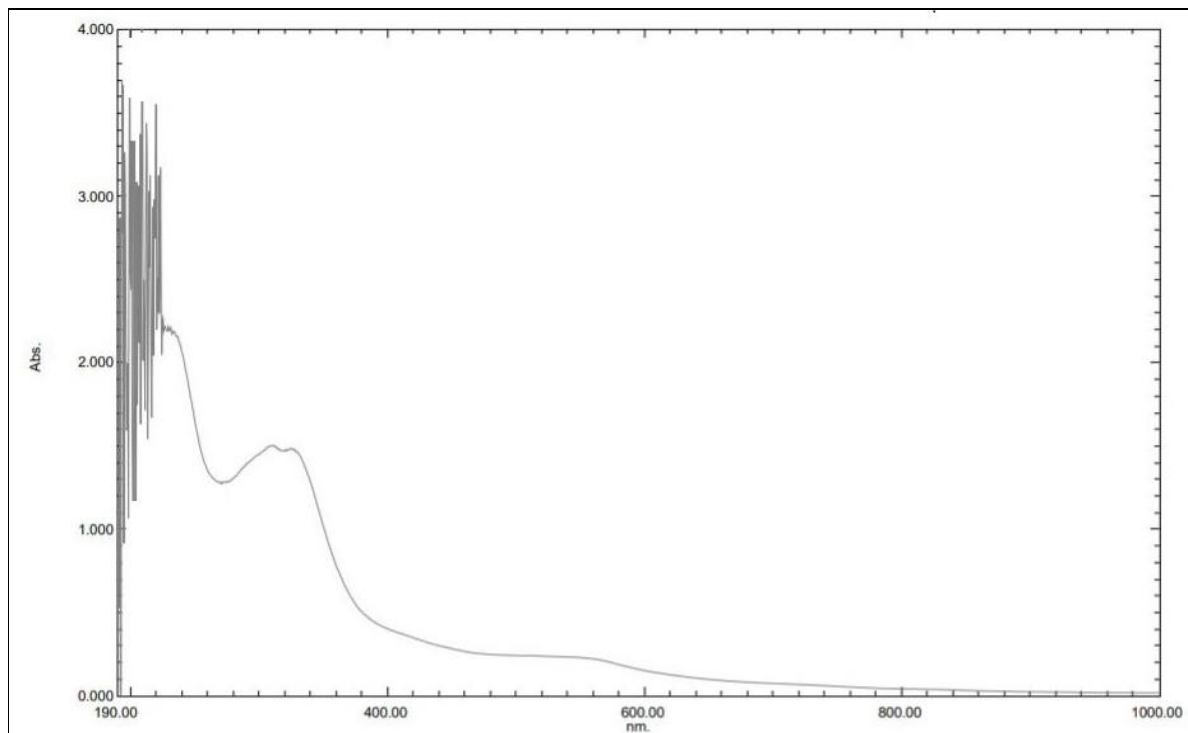
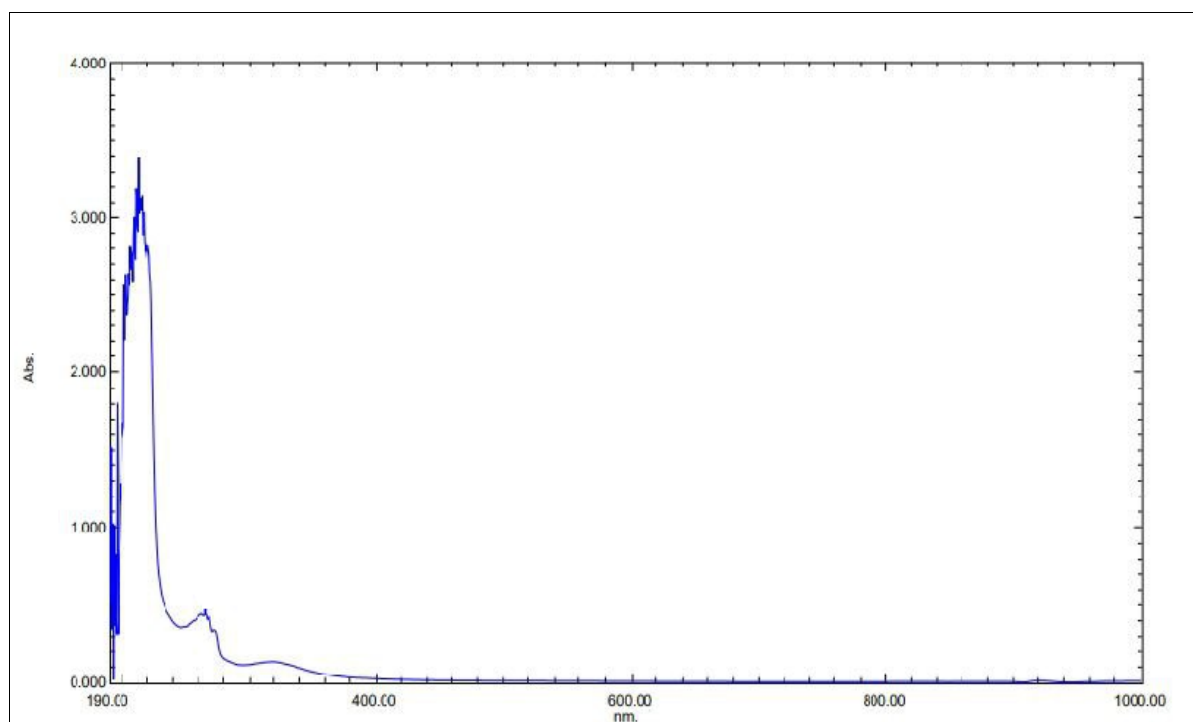
الشكل (17-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحول الليكاند $[L_1]$

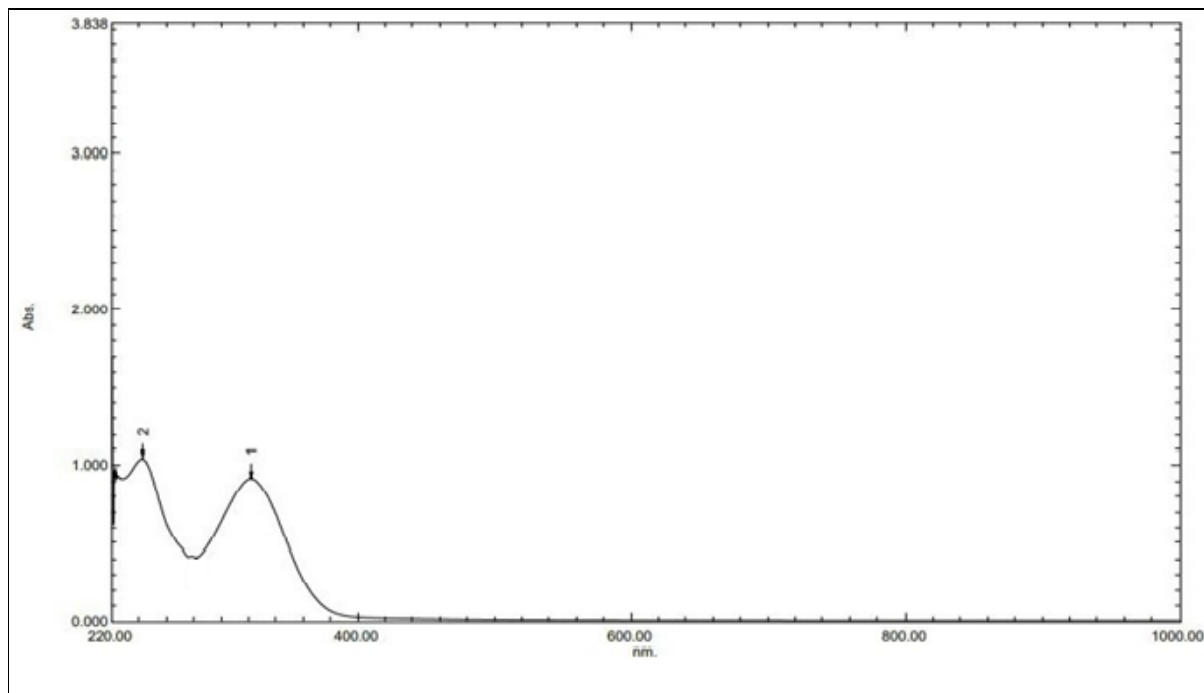
ب- أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات الليكاند L_1

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد NiL_1 شكل (18-3) قمة امتصاص عريضة عند $nm (232 = \lambda)$ تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة وقمة امتصاص عند الطول الموجي (560) نانومتر (2173913) سم⁻¹ هذه القمة تعود إلى الانتقالات (d-d) من نوع ${}^3T_1^p \rightarrow {}^3T_1^g$ التي تعود للمعقدات رباعية السطوح حسب مخطط أوركل الثاني [105] . ، أما بالنسبة لمعقد CuL_1 شكل (19-3) فقد ظهرت قمتين في المنطقة فوق البنفسجية عند $nm (\lambda = 233)$ و $nm (\lambda = 310)$ تعود لانتقالات الشحنة وظهرت في المنطقة المرئية قمة امتصاص عريضة عند $nm (\lambda = 560)$ (1765714) سم⁻¹ تعود لانتقالات (d-d) من نوع $({}^2E \rightarrow {}^2T_2)$ حسب مخطط أوركل الاول . كما وقد اظهر طيف المعقد $Zn L_1$ شكل (20-3) قمتي امتصاص عند $nm (\lambda = 265)$ و $nm (\lambda = 294)$ تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة ، حيث لا يمتلك هذا المعقد انتقالات (d-d) بسبب امتلاء اوربيتالات d. كما اظهر المعقد $Cd L_1$ في الشكل (21-3) قمتين عند $nm (\lambda = 242)$ ، (4132231.4) سم⁻¹ و $nm (\lambda = 321)$ ، (3115264.7) سم⁻¹ يعود ظهور هذه القمم لانتقالات الشحنة والمجال الليكاندي في المعقد ، كما لم تظهر أي قمم تعود إلى انتقالات (d-d) بسبب امتلاء اوربيتالات d . اما بالنسبة لمعقد $Hg L_1$ في الشكل (22-3) فقد ظهرت قمتين في المنطقة فوق البنفسجية عند $nm (\lambda = 244)$ ، (4098360.6) سم⁻¹ و $nm (\lambda = 336)$ ، (2976190.5) سم⁻¹ يعود ظهور هذه القمم إلى انتقالات الشحنة والمجال الليكاندي في المعقد، كما لم تظهر اي قمة في المنطقة المرئية لنفس السبب المذكور سابقا.

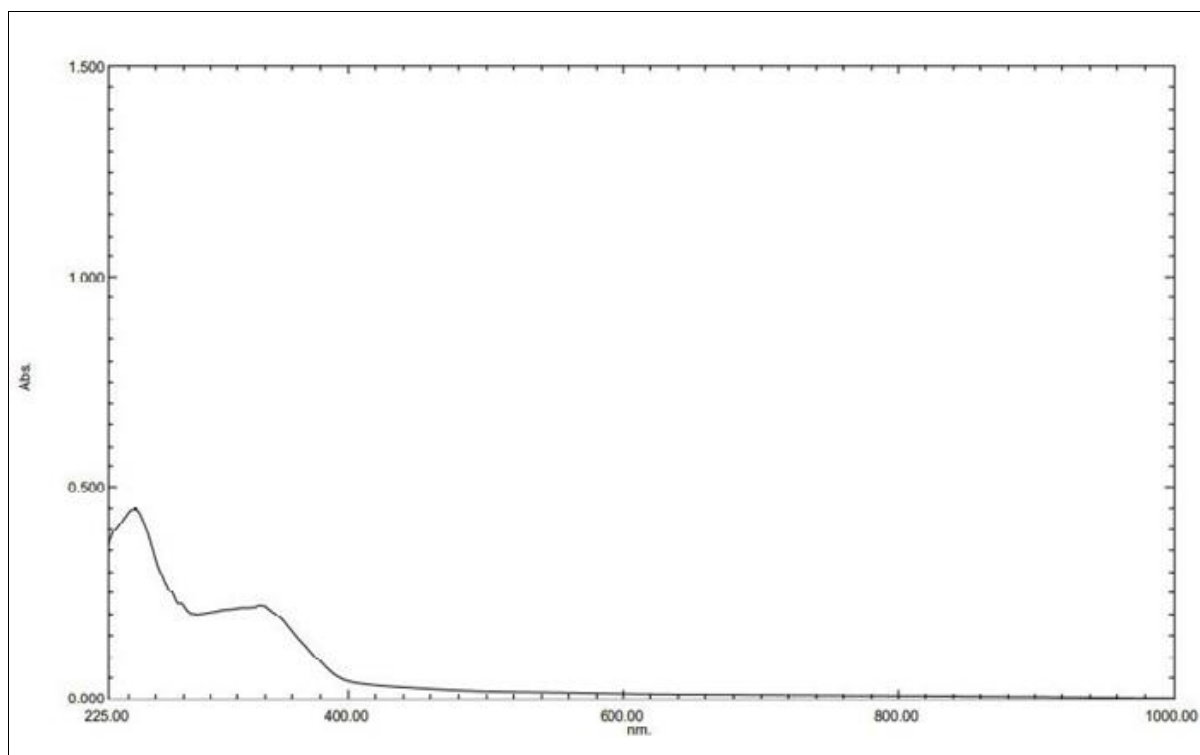


شكل (18-3) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $Ni L_1$

شكل (3-19) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد CuL_1 شكل (3-20) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد ZnL_1



شكل (21-3) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد Cd L₁

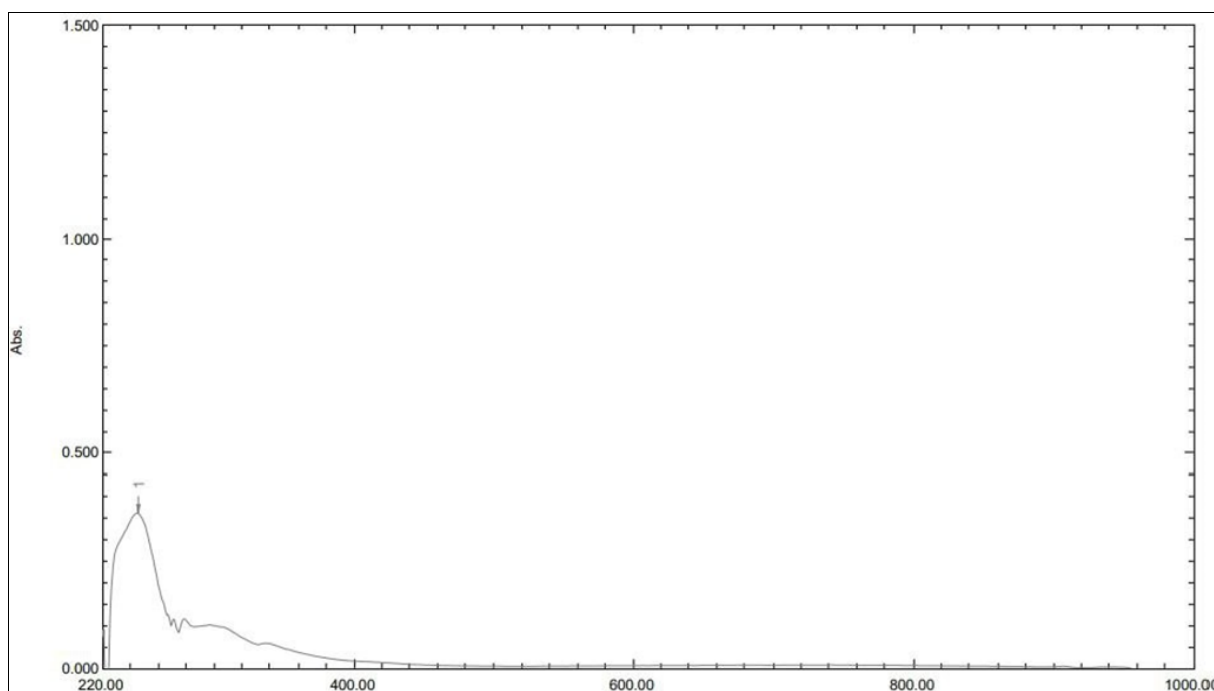


شكل (22-3) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد Hg L₁

ج- طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند L_2

بين طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر $[L_2]$ ، كما مبين في الشكل (23-3) قمتان واضحة عند الطولين الموجيين $(\lambda = 240)$ nm ، $(\lambda = 350)$ nm و 1 سم $^{-1}$ (٤١٦٦٦٦) ، تعود الى الانتقالات الالكترونية

$\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ على التوالي.

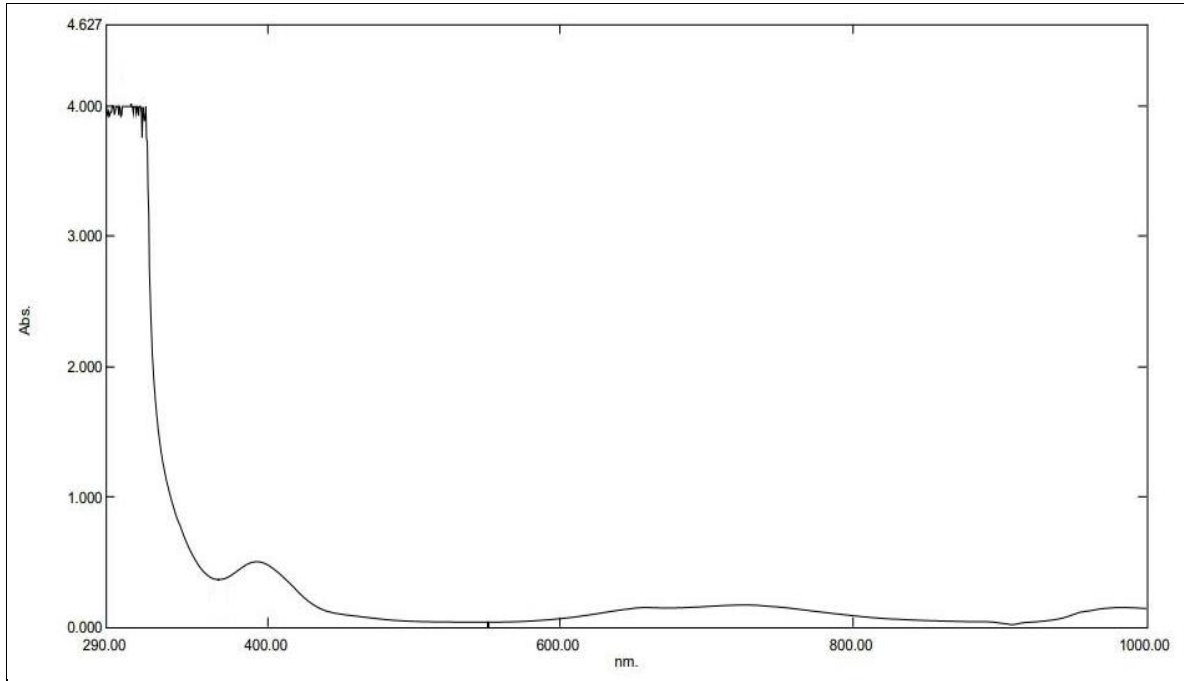


الشكل (23-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحلول الليكاند $[L_2]$

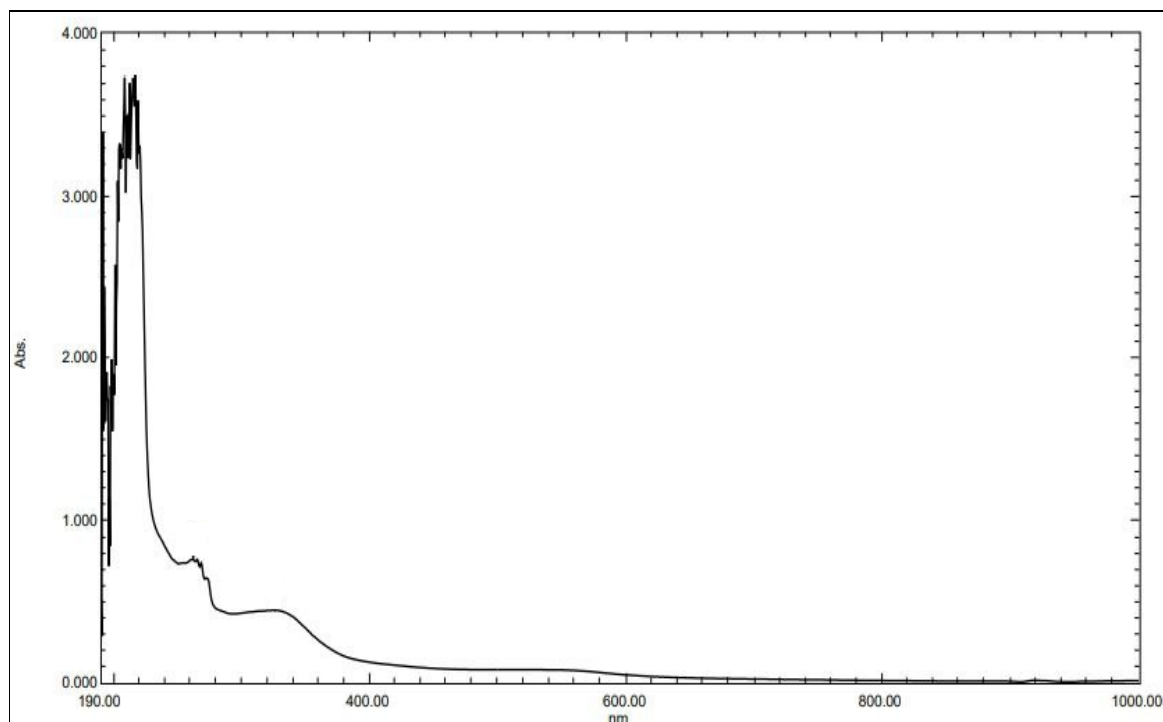
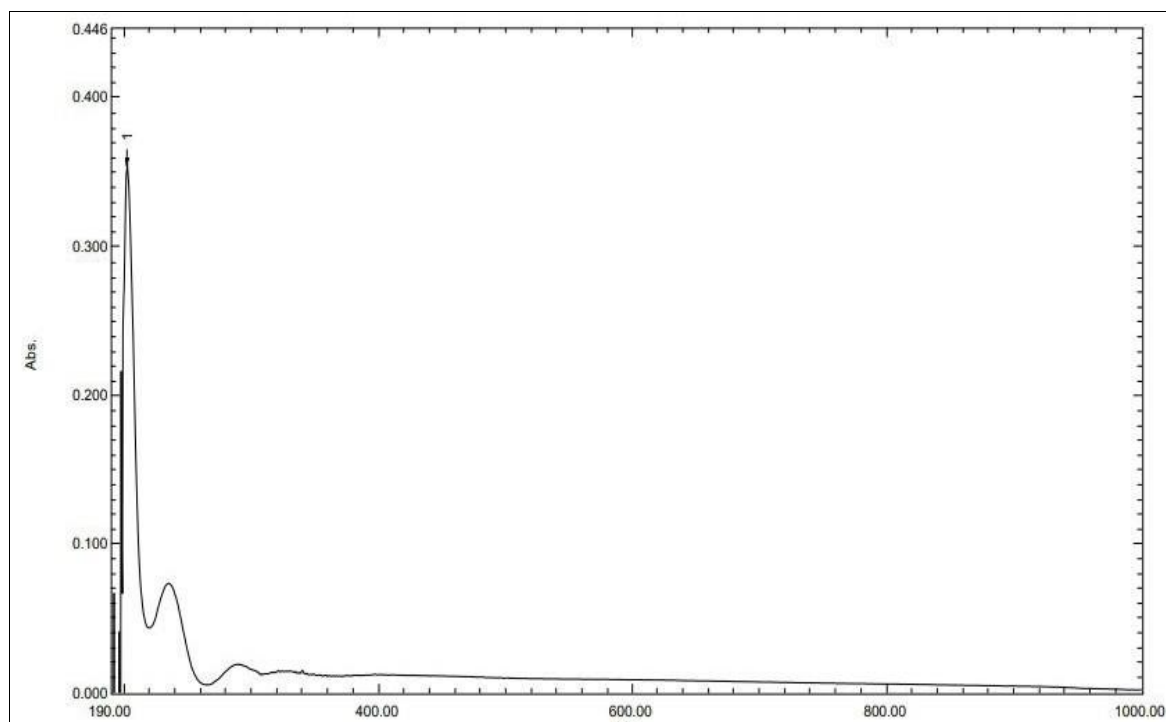
د- أطياف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية لمعقدات الليكاند L_2

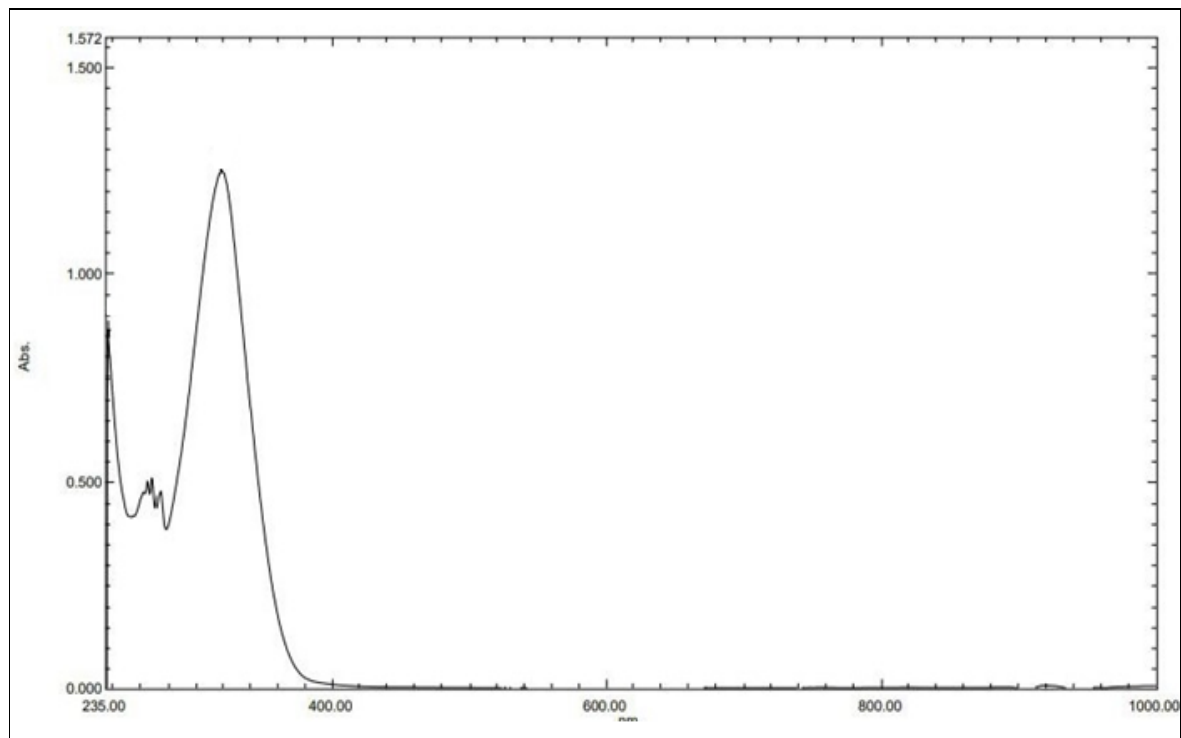
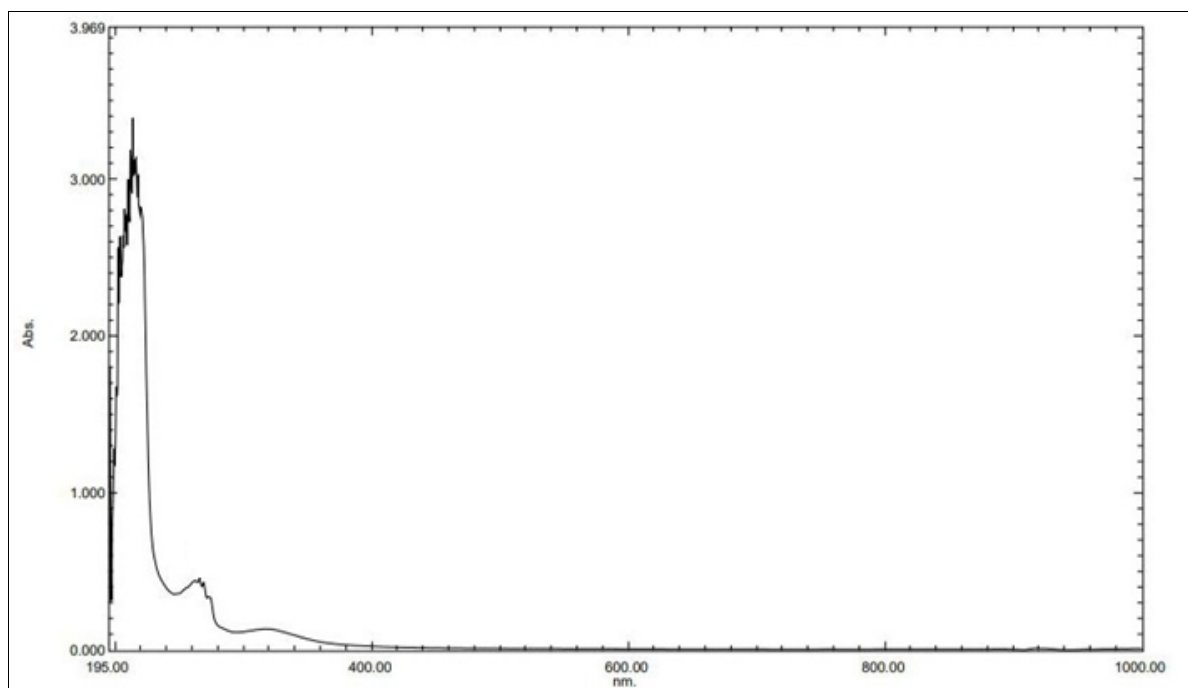
اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد NiL_2 شكل (24-3) قمة امتصاص عند nm ($\lambda = 390$) تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة وقمة امتصاص عريضة عند الطول الموجي (699) نانومتر (1430615) سم $^{-1}$ هذه القمة تعود الى الانتقالات (d-d) من نوع ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1^p$ التي تعود للمعقدات رباعية السطوح حسب مخطط أوركل الثاني. ، اما بالنسبة لمعقد CuL_2 شكل (25-3) فقد ظهرت قمتي امتصاص عند nm ($\lambda = 325$) ، و nm ($\lambda = 362$) تعود للانتقالات الشحنة وظهرت في المنطقة المرئية قمة عند nm ($\lambda = 560$) تعود للانتقالات (d-d) من نوع (${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$) حسب مخطط اوركل الاول . كما وقد اظهر طيف المعقد ZnL_2 شكل (26-3) قمتي امتصاص عند nm ($\lambda = 202$) و nm ($\lambda = 236$) تمثل

المجال الليكائدي وانتقال الشحنة حيث لا يمتلك هذا المعقد انتقالات (d-d) بسبب امتلاء اوربيبتالات d كما اظهر المعقد $L_2 [105] Cd$ في الشكل (27-3) قمتين عند $(\lambda=236) nm$ ، $(4237288.1) سم^{-1}$ و $(\lambda=318) nm$ ، $(3144654.1) سم^{-1}$ يعود ظهور هذه القمم لانتقالات الشحنة والمجال الليكائدي في المعقد ، كما لم تظهر أي قمم تعود إلى انتقالات (d-d) بسبب امتلاء اوربيبتالات d . أما بالنسبة لمعقد $L_2 Hg$ في الشكل (28-3) فقد ظهرت قمتين في المنطقة فوق البنفسجية عند $(\lambda= 202) nm$ ، $(4950495.1) سم^{-1}$ و $(\lambda=220) nm$ ، $(4545454.5) سم^{-1}$ يعود ظهور هذه القمم إلى انتقالات الشحنة والمجال الليكائدي في المعقد، كما لم تظهر أي قمة في المنطقة المرئية لنفس السبب المذكور سابقا.



شكل (24-3) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $Ni L_2$

شكل (25-3) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد CuL_2 شكل (26-3) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد Zn L_2

شكل (3-27) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد CdL₂شكل (3-28) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد Hg L₂

جدول (٣-٤): نتائج قياسات الأطياف الإلكترونية والأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المعنية بالدراسة

Complex	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	Assignment	Proposed Structure
[NiL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	232 460	4310345 2173913	C.T ³ T ₁ → ³ T ₁ ^p	Tetrahedral
[CuL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	233 310 560	4291845 3225806 1785714	C.T C.T ² T ₂ → ² E	Tetrahedral
[ZnL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	265 294	3773584 3401361	C.T C.T	Tetrahedral
[CdL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	242 321	٤١٣٢٢٣١ 3115265	C.T C.T	Tetrahedral
[HgL ₁ Cl ₂]	٢٤٤ ٣٣٦	4098361 2976190	C.T C.T	Tetrahedral
[NiL ₂ Cl ₂]	390 699	2564102 1430615	C.T ³ T ₁ → ³ T ₁ ^p	Tetrahedral
[CuL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	325 362 560	3076923 2762430 1785714	C.T C.T ² T ₂ → ² E	Tetrahedral
[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	202 236	4950495 4237288	C.T C.T	Tetrahedral
[HgL ₂ (H ₂ O) _٢] Cl ₂	202 220	4950495 4545454	C.T C.T	Tetrahedral

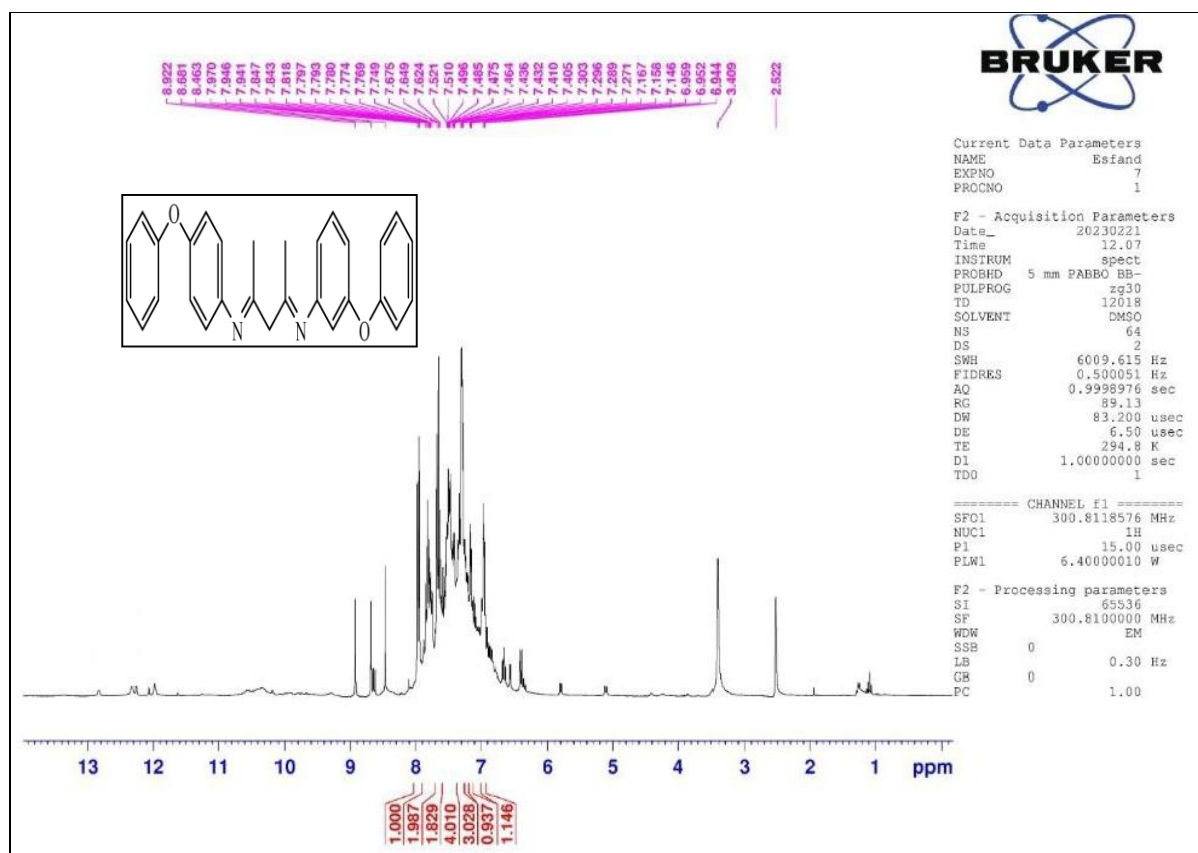
¹H - NMR Spectra

(3-2-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي

يعد طيف الرنين النووي المغناطيسي واحدا من أهم الطرق المتاحة للمشتغلين بالكيمياء العضوية إذ تقدم هذه الطريقة معلومات عن البنية الجزيئية بالكيمياء العضوية للتوصل إلى تركيب المواد كما وتقدم هذه الطريقة معلومات عن البنية الجزيئية عن طريق فحص الخواص المغناطيسية لذرات معينة داخل الجزيئات [١٠٦].

أ- طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H NMR لليكاند [L₁]

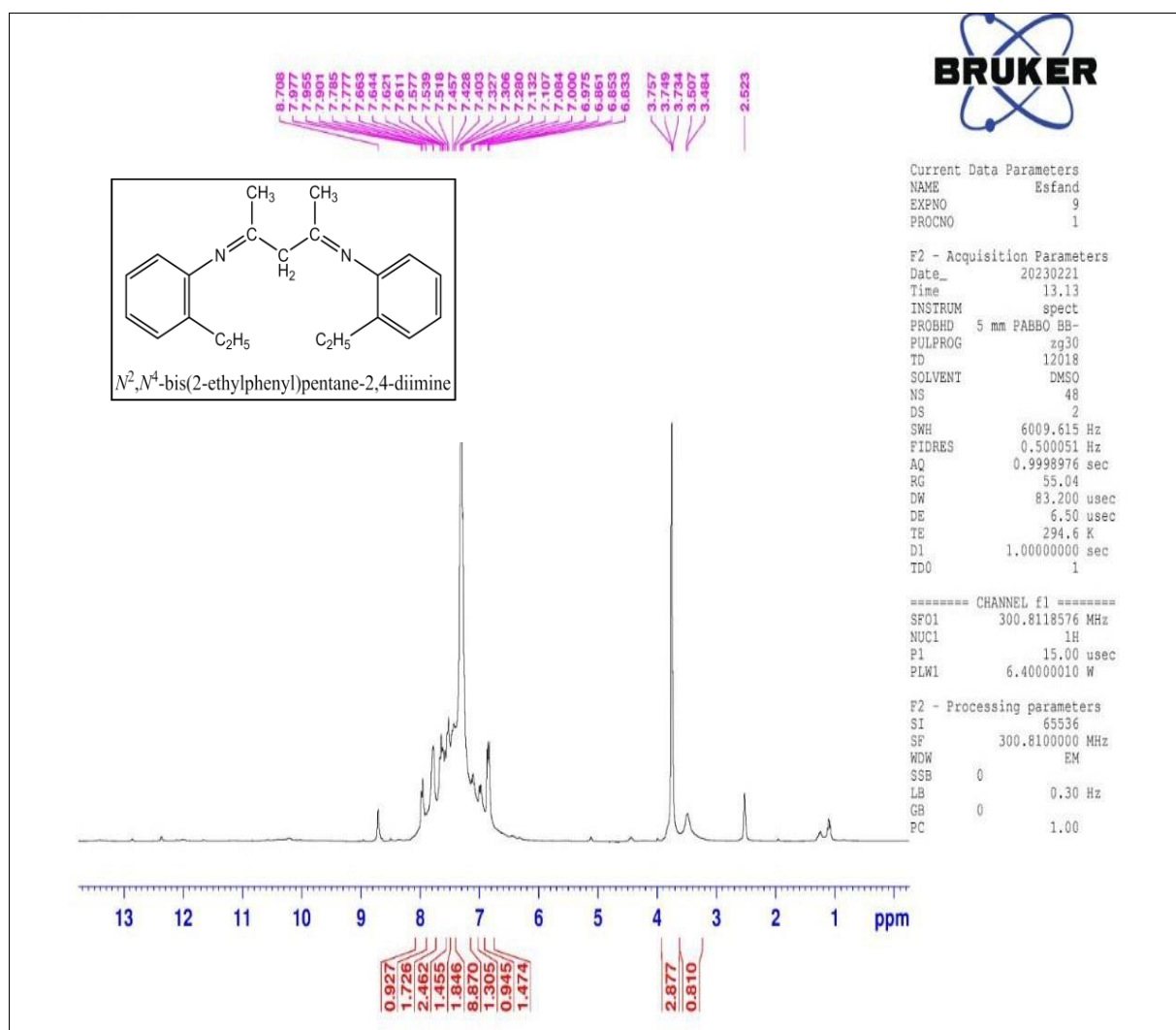
ظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H NMR لليكاند الحر (L₁) في مذيب DMSO-d⁶ [١٠٧]، كما في الشكل (3-29) إزاحة كيميائية عند (3H, s, δ= 1.3) ppm يمكن اعزائها إلى بروتون مجموعتي CH₃ المتماثلة البيئة ، أما الإزاحة الكيميائية عند (2H, s, δ=3.409 ppm) تشير إلى بروتون مجموعة المثلل CH₂ الأليفاتية. أما بالنسبة لبروتونات الحلقات الأورماتية فقد ظهرت على شكل اشارات متعددة عند المدى (18H,m, δ=6.9-8.9ppm) ، وحزمة عند (2.522ppm) تعود إلى المذيب المستخدم DMSO-d⁶



الشكل(3-29): طيف ¹H NMR لليكاند L₁

ب- طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H NMR}$ للليكاند $[\text{L}_2]$

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H NMR}$ للليكاند الحر (L_2) في مذيب DMSO-d^6 ، الشكل (3-30) ازاحة كيميائية عند $\delta = 1.3$ ppm (3H, s) يمكن اعزائها إلى بروتون مجموعتي CH_3 المتماثلة البيئية، أما الازاحة الكيميائية عند $\delta = 3.7$ ppm (2H, s) تشير إلى بروتون مجموعة المثلث الاليفاتية. أما بالنسبة لبروتونات الحلقات الاروماتية فقد ظهرت على شكل اشارات متعددة عند المدى (8H, m , $\delta = 6.8-8.7$ ppm)، وحمزة عند (2.523 ppm) تعود إلى المذيب المستخدم DMSO-d^6 [107].



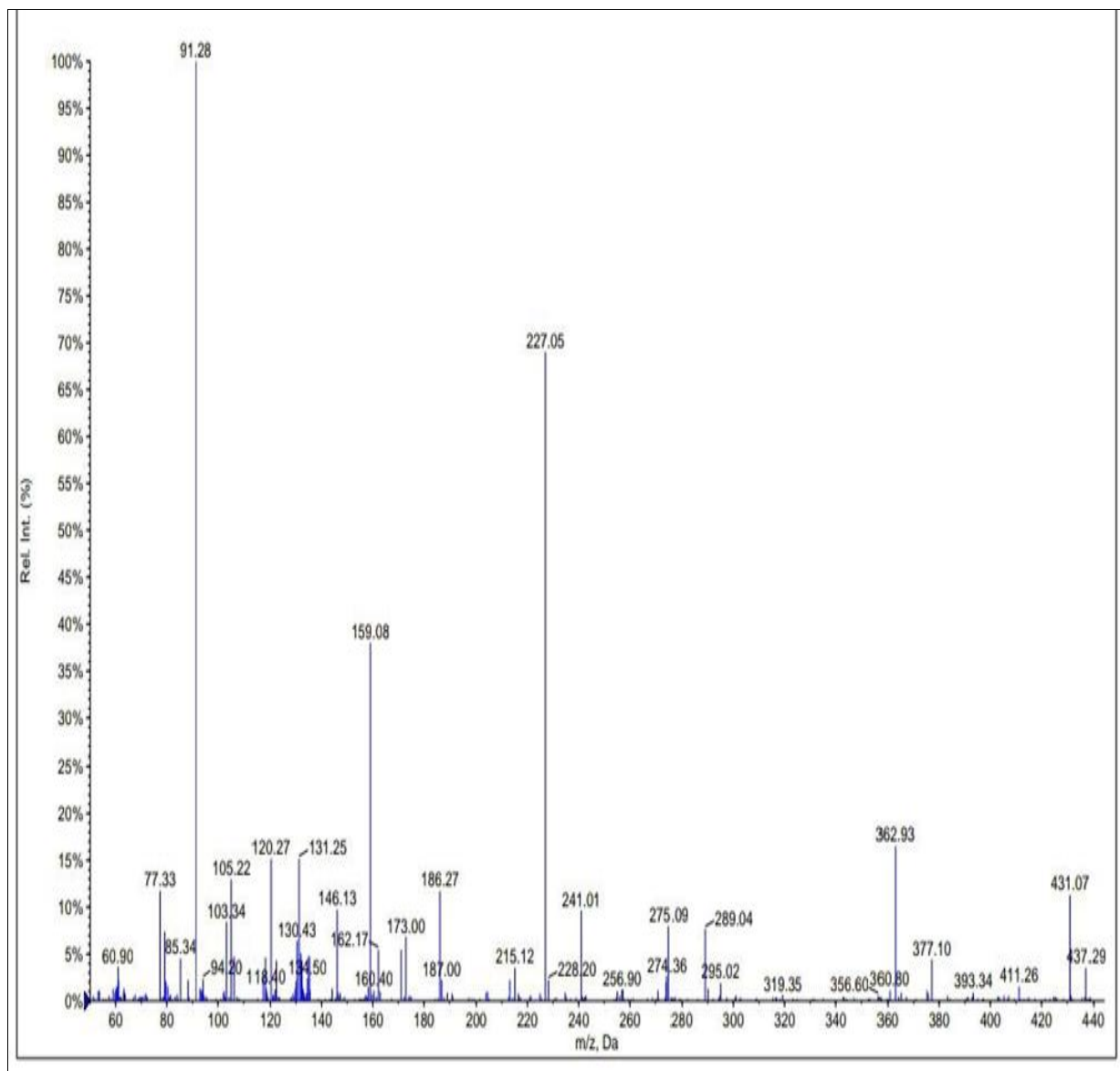
الشكل (3-30): طيف $^1\text{HNMR}$ للليكاند L_2

Mass Spectra

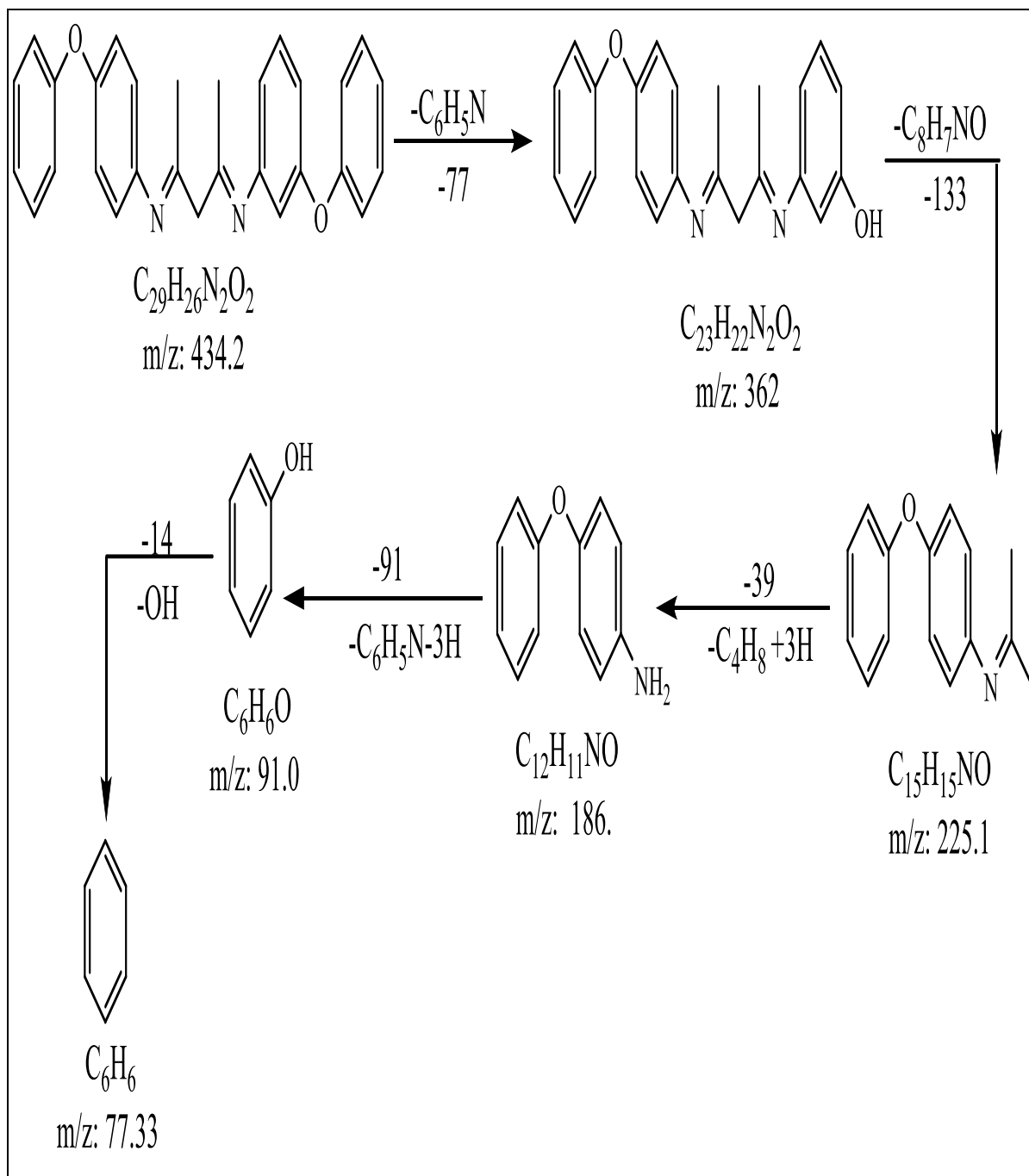
(4-2-3) طيف الكتلة

أ- طيف الكتلة لليكاند الحر (L_1)

اظهر طيف الكتلة لليكاند الحر [L_1] شكل (31-3) نسبة الشحنة الى الكتلة M/Z^+ (M.wt=434.2) والذي يتناسب مع الوزن الجزيئي للمركب [107]. والشكل التالي يوضح طريقة التجزئة لطيف كتلة المركب:

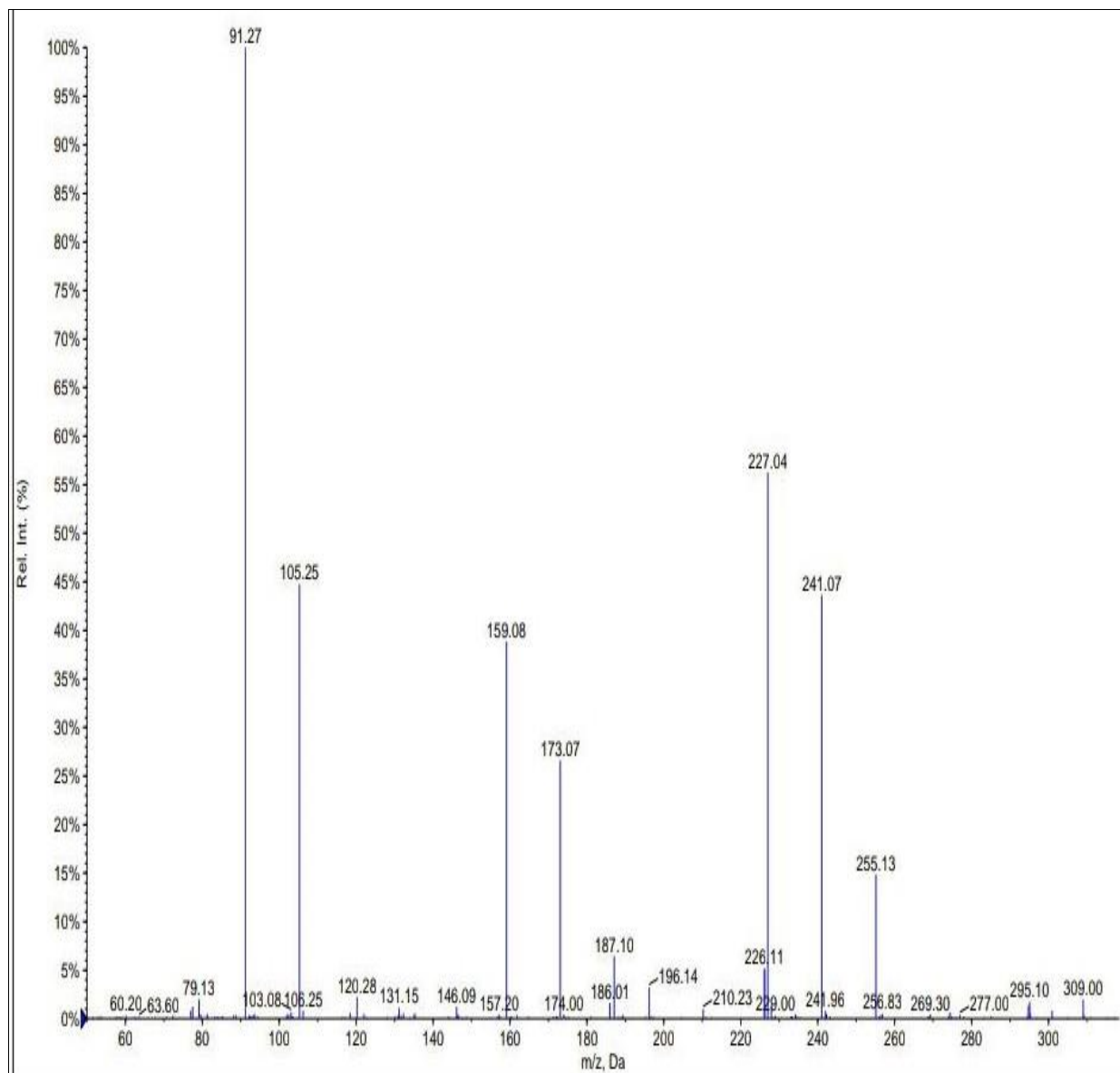


الشكل (31-3) : طيف الكتلة لليكاند الحر (L_1)

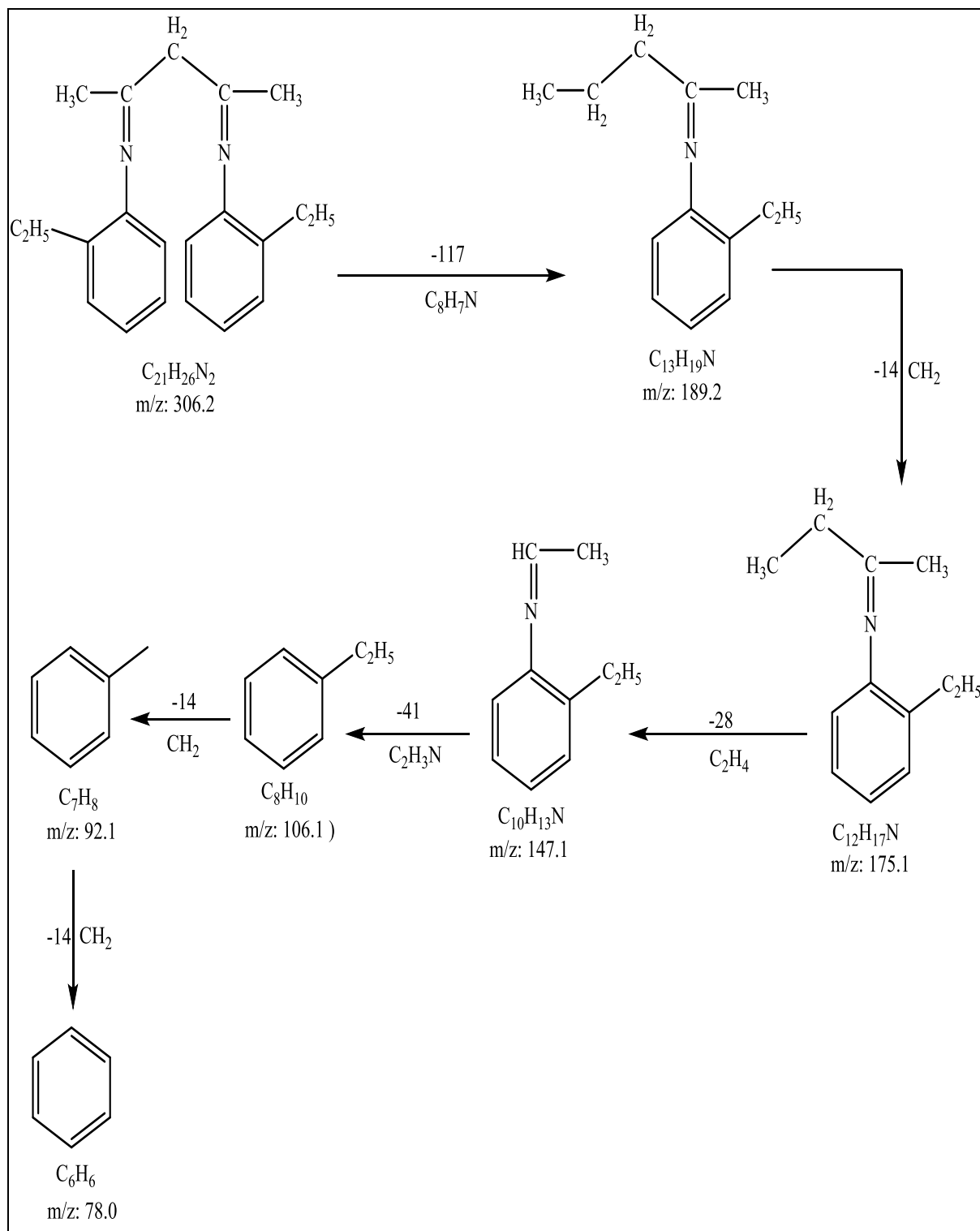
مخطط (5-3) تجزئة الليكاند [L₁]

ب - طيف الكتلة لليكاند L_2

اظهر طيف الكتلة لليكاند الحر L_2 شكل (32-3) نسبة الشحنة الى الكتلة M/Z^+ (M.wt=306.5) و الذي يتناسب مع الوزن الجزيئي للمركب . والشكل التالي يوضح طريقة التجزئة لطيف كتلة المركب :



الشكل (32-3) : طيف الكتلة لليكاند الحر (L_2)

مخطط (6-3) تجزئة الليكاند [L₂]

Micro Analysis Elemental

(3-3) التحليل الكمي الدقيق للعناصر

تستخدم هذه التقنية لتشخيص الليكاندات المحضرة و معقداتها التناسقية ،بوساطة تعيين نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنتروجين ، وقد أدرجت نتائج هذه التحليل في الجدول (3-6) وعند مقارنة القيم العملية مع المحسوبة نظريا تبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب للعناصر في المعقدات [١٠٨].

جدول(3-5): نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N) لليكاندات و معقداتها الفلزية

Comp.	M.wt	% C		%H		%N		%M	
		Cal.	Exp.	Cal	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
$L_1=C_{29}H_{26}N_2O_2$	434.5	80.16	80.11	6.03	6.02	6.45	6.43
$[Ni (C_{29}H_{26}N_2O_2)] Cl_2$	600.2	65.81	65.86	٥.٧ ١	5.91	٥.٢ ٩	5.09	١١.٠ ٩	11.06
$[Cu (C_{29}H_{26}N_2O_2) (H_2O)_2] Cl_2$	605	65.21	65.01	5.66	5.16	5.24	4.74	11.90	11.7
$[Zn (C_{29}H_{26}N_2O_2) (H_2O)_2] Cl_2$	606.8	64.99	64.91	5.64	5.14	5.23	5.42	12.20	12.14
$[Cd (C_{29}H_{26}N_2O_2) (H_2O)_2] Cl_2$	653.9	59.75	58.85	5.19	4.99	4.81	4.31	19.28	19.45
$[Hg (C_{29}H_{26}N_2O_2) Cl_2]$	706	49.33	48.83	3.71	3.91	3.97	3.77	28.41	27.91
$L_2=C_{21}H_{26}N_2$	306.5	82.31	82.01	8.55	8.47	9.14	8.64
$[Ni (C_{21}H_{26}N_2) Cl_2]$	436	57.84	57.74	6.01	5.81	6.42	6.02	13.46	12.96
$[Cu(C_{21}H_{26} N_2) (H_2O)_2] Cl_2$	476.9	52.89	52.39	6.34	6.54	5.87	4.97	13.32	13.27
$[Zn C_{21}H_{26}N_2) (H_2O)_2] Cl_2$	478.8	52.68	52.73	6.32	7.27	5.85	5.78	13.66	13.46
$[Cd(C_{21}H_{30}N_2) (H_2O)_2] Cl_2$	525.8	47.97	47.17	5.75	4.48	5.33	5.73	21.38	20.88
$[Hg(C_{21}H_{26} N_2) (H_2O)_2] Cl_2$	614	41.08	40.58	4.93	4.09	4.56	4.16	32.67	31.87

(٣-٤) القياسات الحساسية المغناطيسية

استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية إذ إن أغلب الفلزات الانتقالية تمتلك الكترولونات منفردة وتظهر صفات بارامغناطيسية [١٠٨]. فضلا عن ذلك، فكلما كان عدد الالكترولونات المنفردة اكبر، كان العزم المغناطيسي للأيون اكبر، إذ انها تعطي معلومات عن المركب من ناحية التركيب الالكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الانتقالية، فتعيين عدد الالكترولونات المنفردة لا يوضح لنا فيما إذا كانت حالة المعقد قيد البحث ذات برم عال او واطى . ان العزوم المغناطيسية التي تكون فيها المراكز البارامغناطيسية منفصلة بعضها عن بعض بعدد من الذرات ذات صفات دايامغناطيسية (ليكاندات) لا تتداخل فيما بينها ويقال عنها انها مخففة مغناطيسيا (diluted Magnetically) وفي حالة حدوث تداخل لعزوم الذرات المتجاورة مع بعضها البعض فانها تؤدي إلى ما يعرف بالفيرومغناطيسية (Ferromagnetism) (تتنظم الاقطاب المغناطيسية المتجاورة با اتجاه واحد) والمضادة للفيرومغناطيسية (Antiferromagnetism) (تتنظم الاقطاب المغناطيسية باتجاهات متعاكسة) . تنتج الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة الحركة الاوربييتالية والحركة البرمية ويعرف العزم المغناطيسي النظري لأيونات فلزات السلسلة الانتقالية الأولى بالعلاقة :

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

حيث ان :

S = عدد كم البرم الكلي

L = عدد كم الزخم الزاوي الاوربييتالي الكلي

$$\text{erg/gaus} = 10^{-20} \times 9.27 = \text{B.M}$$

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية فقط عندما تكون مساهمة الاوربييتال أقل بكثير من البرم لذلك تختصر العلاقة السابقة الى صيغة برم فقط (Spin – only formula) :

$$\mu_{s.o} = \sqrt{4S(S+1)} \text{B.M.}, \quad S = n/2$$

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

إذ أن : عدد الالكترونات المنفردة للذرة الفلزية المركزية = n

لقد تم حساب قيمة الحساسية المغناطيسية للمعدن المحضرة عند درجة حرارة الغرفة فوجد العزم المغناطيسي الفعال (μ_{eff}) من العلاقة الآتية :

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{(XA \cdot T)} \text{ B.M}$$

$$XA + D = XM$$

$$XM = Xg \times M.wt \text{ (الوزن الجزيئي للمعدن)}$$

حيث : T = درجة الحرارة المطلقة

XA = الحساسية الذرية المصححة من وجود الدايمغناطيسية D

XM = الحساسية المولارية

Xg = الحساسية الغرامية

μ_{eff} = العزم المغناطيسي الفعال

D = معامل التصحيح للمركبات المحضرة ضمن هذه الدراسة

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

واعتماداً على هذه القواعد فلقد اظهرت معقدات النيكل (II) مع الليكاندين (L_1, L_2) عزوما مغناطيسية مقدارها B.M (٢.٨٩) B.M (٢.٨٣) على التوالي والتي تتوافق مع الصيغة التركيبية لمعدن النيكل (II) رباعية السطوح [١٠٩]، فيما اظهرت معقدات النحاس (II) المحضرة مع الليكاندين (L_2, L_1) عزوما مغناطيسية مقدارها B.M (1.82) B.M (1.81) والتي تتوافق مع الصيغة التركيبية لمعدن النحاس ذات الشكل رباعية السطوح. في حين أن صفة Diamagnetic كانت متوافقة

مع معقدات Zn(II)، Cd(II)، Hg (II) لكلا الليكاندين بسبب امتلاء اوربتالات d بالإلكترونات (نظام d^{10}) والتي تتفق مع معقدات هذه العناصر ذات الشكل المربع المستوي.

example Shown below :

The complex $[Cu(C_{29}H_{30}N_2O_4)]Cl_2$

$$X_g(\text{Gram susceptibility}) = 2.272 \times 10^{-6}$$

$$X_M (\text{Molar Susceptibility}) = X_g \cdot M \cdot W_t$$

$$2.272 \times 10^{-6} \times 606.2 = 0.001377$$

$$X_A (\text{Atom Susceptibility}) = X_m + D$$

$$0.001377 + 14.016 \times 10^{-6} = 0.001391$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{(X_A \cdot T)} \text{ B.M}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{(0.001391 \times 298)} \text{ B.M}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 1.82$$

Molar electrical conductivity

(5-3) التوصيلية الكهربائية المولارية

تعد التوصيلية الكهربائية من الطرائق المهمة لمعرفة تأين المعقد في المحلول وفي الحالة الصلبة ، وتستعمل هذه الطريقة للمحاليل بشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغ الأيونية للمركب في المحلول وفي الحالة الصلبة ، فكلما كان عدد الأيونات التي يحررها المعقد في المحلول أكثر كلما كانت درجة موصليته الكهربائية أكبر [١١٠]. والمعقد الذي لا يتأين له توصيلية كهربائية واطئة جدا يمكن أهملها. كما لا يحبذ استخدام الماء في تعيين التوصيلية الكهربائية بسبب تحلل المعقدات فيه أو صعوبة إذابتها. أما المذيبات العضوية مثل النتروميثان والنتروبنزين وسيانيد الميثيل والكحول المطلق فغالبا ما تستخدم لهذا الغرض ، إذ يكون المذيب خاملا تجاه المعقدات وله ثابت عزل كهربائي عال ، ولزوجة قليلة. ويمكن استنتاج نوع الألكتروليت من قياس يتوقع في كل حالة مدى من القيم . والقيم النموذجية مدونة في الجدول (٦-3). أن الغاية من قياس التوصيلية الكهربائية هي استنتاج الصيغ الأيونية للمعقد في المحلول أو في الحالة الصلبة . التوصيلية المولارية عند تركيز ثابت وهو عادة $(1 \times 10^{-3} M)$.

المذيب	غير الكتروليتي	نوع الالكتروليت			
		1:1	1:2	1:3	1:4
water	0	120	240	360	480
Methyl cyanide	0-30	120 – 160	220 -300	340 – 420	500
Nitro methane	0- 20	75 - 95	150-180	220 – 260	290-300
Ethanol	0 - 20	35 - 45	70 - 90	120	160
Methanol	0 - 50	80 - 115	160 - 220	270-350	400
Dimethyl form amide	0 – 30	65 -90	130 - 170	200 - 240	300
Dimethyl sulfoxide	0 – 20	30 - 40	70 - 80	90 - 100	-

جدول (6-3) : قيم التوصيلية المولارية ($1 \times 10^{-3} M$) لأنواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة.

تم في هذه الدراسة قياس التوصيلية المولارية لمحاليل معقدات المحضرة سالفة الذكر وبتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) لكل معقد في مذيب ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) عند درجة حرارة المختبر. وقد بينت النتائج المستحصلة لهذه الدراسة والمدرجة في الجدول (3-7) إن كل من المعقد الزئبق (II) مع الليكاند (L_1) ومعقد النيكل (II) مع الليكاند (L_2) تبدو قيماً واطئة للتوصيلية في محاليلها مما يدل على إن هذه المحاليل غير الكتروليتية وتنعدم فيها الصفة الأيونية. أما بالنسبة لمعقدات النيكل (II) النحاس (II) و الخارصين (II) والكادميوم (II) مع الليكاند (L_1) ومعقدات النحاس (II) و الخارصين (II) والكادميوم (II) والزئبق (II) مع الليكاند (L_2) تبدو قيماً عالية للتوصيلية في محاليلها مما يدل على إن هذه المحاليل الكتروليتية (Electrolytic) بنسبة 1:2.

جدول (7-3): قيم التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة مع الليكاند في مذيب ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) بتركيز (1×10^{-3} M) وبدرجة حرارة المختبر.

Complex	Molar electrical conductivity ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
$[\text{NiL}_1(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	80.3
$[\text{CuL}_1(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	79.5
$[\text{ZnL}_1(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	75.6
$[\text{CdL}_1(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	71.3
$[\text{HgL}_1 \text{Cl}_2]$	6.2
$[\text{NiL}_2 \text{Cl}_2]$	18.°
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	71.3
$[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	80.4
$[\text{CdL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	75.6
$[\text{HgL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	80

(6-3) الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

إن الأشكال الفراغية لهذه المعقدات تختلف تبعا لاختلاف مراكز التناسق المتاحة في الليكاند فضلا عن طبيعة الايونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقد ، واستنادا إلى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة أنفا للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على الاستنتاج بان الليكاندات المحضر سلكت كليكاندات ثنائية السن [١١١]، إذ تناسقت بوساطتها ذرتين واهبة . من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغ المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والأشكال الفراغية لها ، إذ اقترح الشكل الرباعي

السطوح (Tetrahedral) لمعقدات، النيكل ، النحاس ، الزنك ، الكاديوم والزنابق مع الليكاندات (L_1).
(L_2).

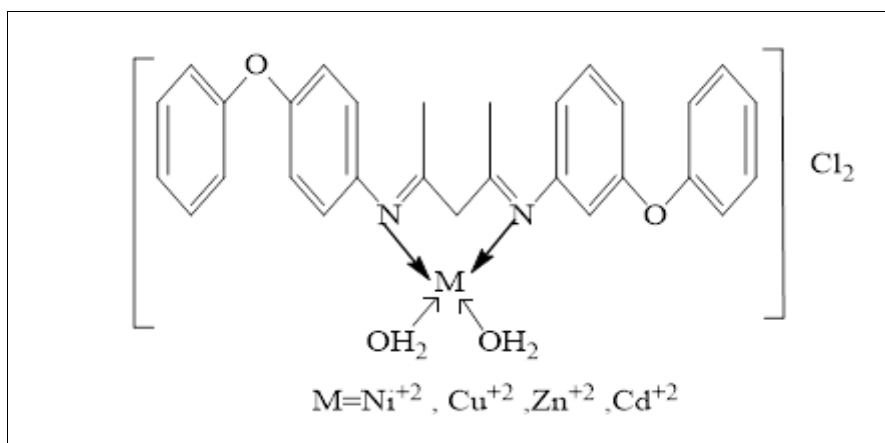
من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغ المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والأشكال الفراغية لها ويمكن تصنيفها وفق أشكالها الفراغية كما يأتي :-

أ- المعقدات ذات الصيغة $[M(L_1)]Cl_2$

معقدات النيكل (II)، النحاس (II)، الزنك (II)، الكاديوم (II) مع الليكاند $[L_1]$.

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقتراح الشكل رباعي السطوح لمعقدات $Zn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$ مع Cd^{+2}

الليكاند (L_1) وكما هو موضح في الشكل الفراغي أدناه:



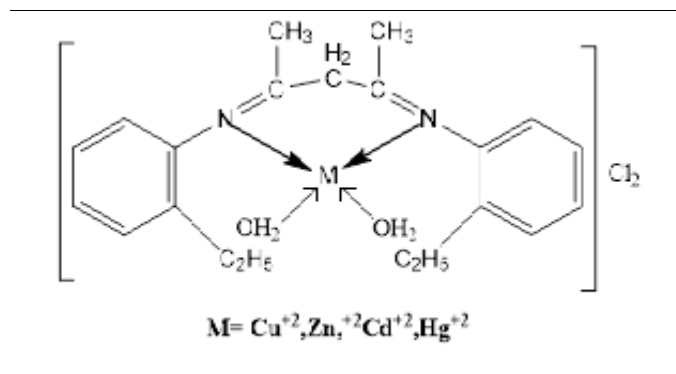
شكل (33-3) : الشكل الهندسي لمعقدات النيكل ، النحاس ، الزنك ، الكاديوم

مع الليكاند L_1

ب- المعقدات ذات الصيغة $[M(L_2)]Cl_2$

معقدات النحاس (II)، الزنك (II)، الكاديوم (II)، الزنابق (II) مع الليكاند $[L_2]$.

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقتراح الشكل رباعي السطوح لمعقدات Zn^{+2}, Cu^{+2} مع Hg^{+2}, Cd^{+2} الليكاند (L_2) وكما هو موضح في الشكل الفراغي أدناه:

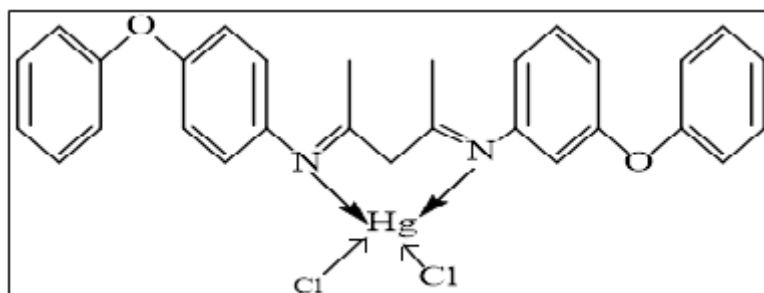


شكل (34-3) : الشكل الهندسي لمعقدات النحاس ، الزنك ، الكاديوم ، الزئبق مع الليكاند L_2

ت-معقد ذات الصيغة $[M(L_1)]Cl_2$

معقد الزئبق (II) مع الليكاند $[L_1]$.

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقتراح الشكل رباعي السطوح لمعقد الزئبق (II) مع الليكاند (L_1) وكما هو موضح في الشكل الفراغي أدناه:

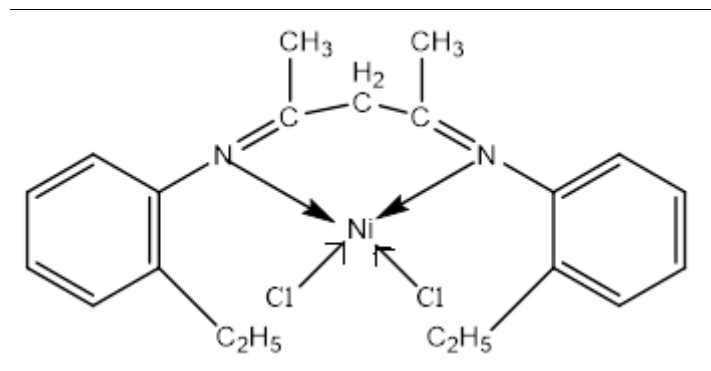


شكل (35-3) : الشكل الهندسي لمعقد الزئبق مع الليكاند L_1

ث-معقد ذات الصيغة $[M(L_2)]Cl_2$

معقد النيكل (II) مع الليكاند $[L_2]$.

من النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة اقتراح الشكل رباعي السطوح لمعقد النيكل (II) مع الليكاند (L_2) وكما هو موضح في الشكل الفراغي أدناه:



شكل (36-3) : الشكل الهندسي لمعقد النيكل مع الليكاند L_2

الجزء الثاني الدراسة الفيزيائية للمعادن المحضرة

(٧-٣) تحديد الظروف المثلى

تم تحديد الظروف الفضلى لتناسق الليكاندات المحضرة مع الايونات الفلزية وذلك باتباع ما يلي :

Effect of pH

(1-7-3) تأثير الدالة الحامضية

تعد حامضية محاليل مزج الايونات الفلزية و الليكاند مهمة في عملية التناسق ، و تكمن هذه الأهمية في أزاحة البروتونات في المجاميع الفعالة (في الوسط القاعدي) أو تثبيت البروتونات على المجاميع الفعالة (في الوسط الحامضي) في جزيئة الليكاند [١١٢] ، ويفضل كل أيون فلزي عند تناسقه مع الليكاندات في دالة حامضية معينة تختلف عن الدالة الحامضية لأيون فلزي اخر وهذا ما يدعى بالدالة الحامضية الفضلى لتحضير معقد ذلك الأيون الفلزي مع الليكاند المعني ، وقد استدل على الدوال الحامضية الفضلى لتكوين معقدات الايونات (Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)) وذلك بقياس الامتصاص لعدد من محاليل مزج الايونات الفلزية و الليكاندات ضمن مدى من الدوال الحامضية وهي pH=4، pH=5، pH=7، pH=8، pH=9 اذ تبين أن كل المعقدات اعطت اعظم امتصاص عند الدالة الحامضية (pH=9) أي في الوسط القاعدي .

(2-7-3) اختيار التراكيز الفضلى Selection of Optimum Concentrations

تمت دراسة مدى واسع من التراكيز ما بين (9×10^{-4} - 1×10^{-1}) مولاري لكل من الليكاندات والايون الفلزي. لذا تم اختيار التراكيز الواقعة بين (1.2×10^{-4} - 2×10^{-2}) مولاري كونها تعطي امتصاصا مقبولا ومطووعا لقانون (لامبرت - بير)

Effect of Time

(3-7-3) تأثير الزمن

ينصب اهتمام العاملين في مجال الكيمياء على مدة استقرار المعقدات وقدرتها على البقاء مستقرة لفترة طويلة ولا سيما للمشتغل في حقل الكيمياء التحليلية [١١٣] وكذلك ليتسنى لنا اجراء قياسات طيفية دقيقة دون حدوث أي تغيرات في قيم الامتصاص والتي تؤدي الى اخطاء وبغية التوصل إلى المدّة الزمنية التي يمكن للمعقد الحفاظ على استقراريته ويبين ايضا مدى استقرارية المعقدات الفلزية المحضرة وقد تمت دراستها عند (λ_{max}) لكل معقد ومتابعة التغيرات التي تحدث في قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات لمدة زمنية تراوحت من لحظة مزج محاليل المعقدات وصولا إلى (60Min) تظهر نتائج هذه الدراسة

في الجدول (8-3) إذ يتضح مدى استقرارية محاليل هذه المعقدات إذ تبقى المعقدات مستقرة (بدلالة قيم الامتصاص) لمدة (٦٠-٥٠) دقيقة من بدء تكوين المعقد .

الجدول (8-3) : يبين تأثير الزمن على امتصاصية المعقدات المحضرة

Sample	Time / min						
	٥	10	20	30	40	50	60
Abs. [NiL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.580	0.648	0.672	0.698	0.753	0.855	0.889
Abs[CuL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.604	0.694	0.732	0.785	0.835	0.938	0.975
Abs.[ZnL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.480	0.492	0.554	0.596	0.655	0.758	0.788
Abs. [CdL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.264	0.282	0.388	0.455	0.491	0.574	0.594
Abs. [HgL ₁ Cl ₂]	0.374	0.388	0.421	0.486	0.528	0.632	0.678
Abs.[NiL ₂ Cl ₂]	0.464	0.492	0.563	0.592	0.665	0.697	0.722
Abs. [CuL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.575	0.586	0.634	0.689	0.775	0.788	0.880
Abs. [ZnL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.378	0.424	0.486	0.516	0.597	0.626	0.698
Abs. [CdL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.258	0.296	0.367	0.394	0.465	0.499	0.517
Abs. [HgL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.632	0.673	0.765	0.781	0.856	0.964	0.986

Effect of Temperature

(4-7-3) تأثير درجة الحرارة

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتصاص محاليل المعقدات مع الليكاندات ، وقد تم توضيح نتائج هذه الدراسة في الجدول (9-3) إذ تزداد قيم الامتصاص بزيادة درجة الحرارة وقد يعود ذلك إلى زيادة استقرارية المعقدات في درجات الحرارة العالية.

جدول (9-3): تأثير درجة الحرارة في الامتصاص لمحاليل المعقدات المحضرة .

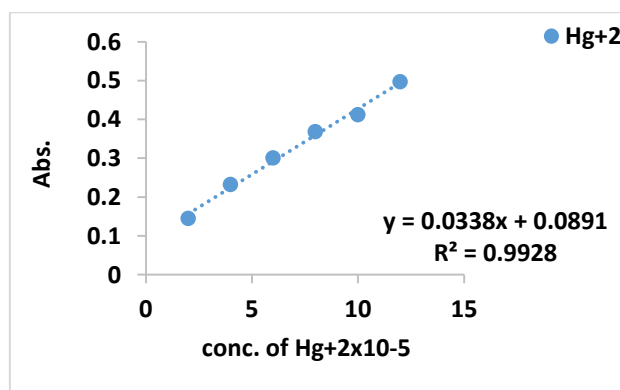
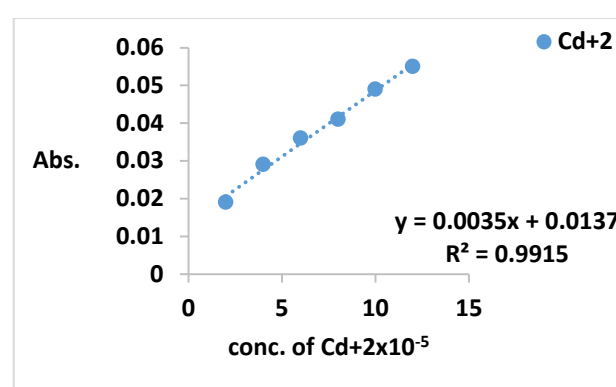
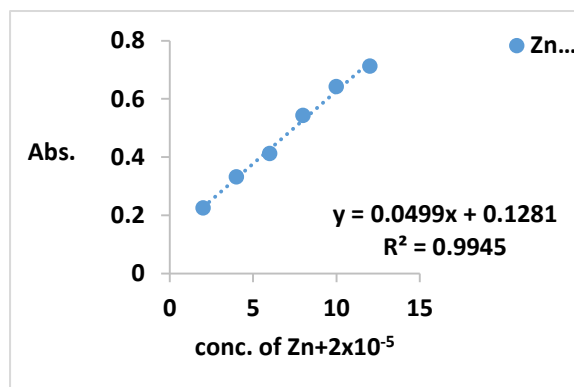
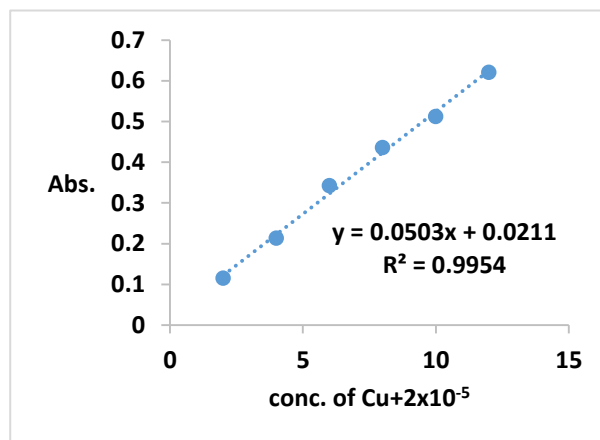
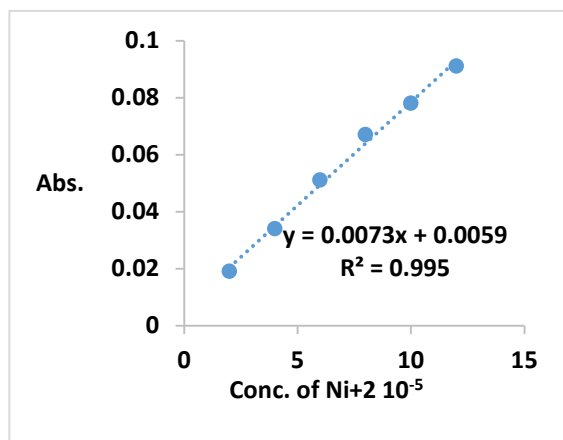
Sample	Temperature/°K						
	278	283	293	303	313	323	333
Abs. [NiL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.482	0.498	0.536	0.588	0.638	0.665	0.698
Abs.[CuL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.316	0.388	0.456	0.497	0.524	0.579	0.598
Abs [ZnL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.375	0.387	0.398	0.422	0.465	0.559	0.585
Abs. [CdL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.264	0.275	0.367	0.376	0.468	0.494	0.532
Abs. [HgL ₁ Cl ₂]	0.573	0.584	0.632	0.678	0.723	0.815	0.849
Abs.[NiL ₂ Cl ₂]	0.435	0.476	0.512	0.586	0.599	0.641	0.653
Abs. [CuL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.462	0.482	0.562	0.598	0.626	0.683	0.671
Abs. [ZnL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.398	0.412	0.446	0.487	0.518	0.544	0.598
Abs. [CdL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.278	0.312	0.345	0.401	0.461	0.501	0.524
Abs. [HgL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.216	0.311	0.398	0.418	0.478	0.555	0.598

The Standard Calibration Curves

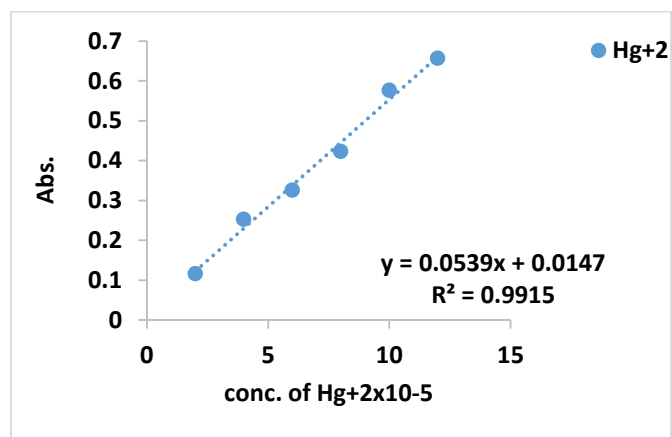
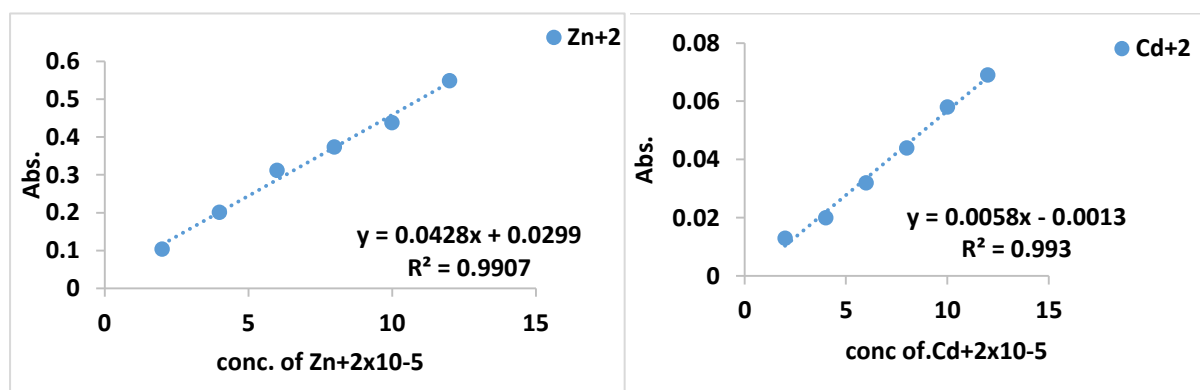
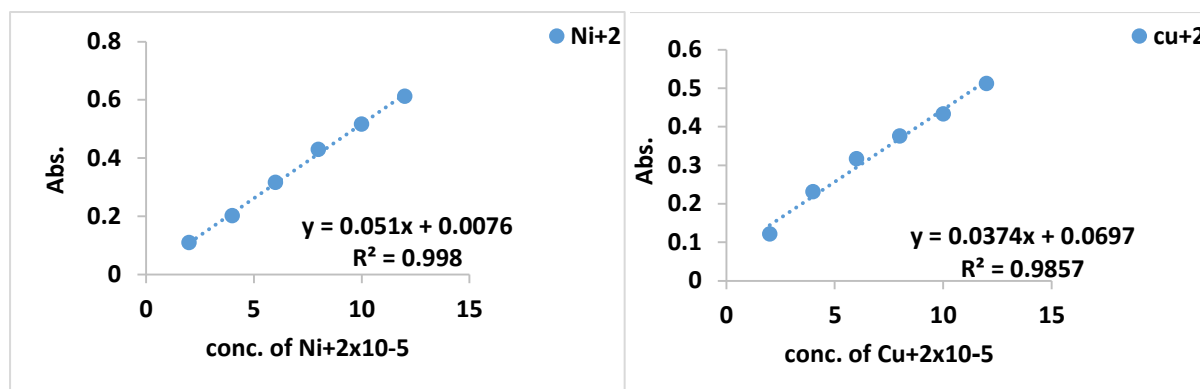
(5-7-3) منحنيات المعايرة القياسية

درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط كل أيون فلزي من الايونات موضوع الدراسة مع الليكاندين (L₂, L₁) لمعرفة التراكيز التي تخضع لقانون (لامبرت - بير)، تراوحت تراكيزها بين (9×10⁻⁴ - 10⁻⁶ M) وقد لوحظ عدم صلاحية التراكيز العالية والتي تراوحت بين (9×10⁻⁴ - 1.5 × 10⁻⁴) مولاري وذلك لظهور رواسب عند مزج محلول الايون الفلزي مع محلول الليكاند وتعطي قيم الامتصاصية لا تخضع لقانون (لامبرت - بير) أي عدم مطاوعة هذه التراكيز لقانون (لامبرت - بير) حتى عند خلوها من العوالق والرواسب كذلك تم إستثناء التراكيز الواطنة والمحصورة بين (1×10⁻⁶ - 1×10⁻⁵) M كونها تعطي امتصاصا يصعب قياسه. لذلك تم بناء منحنيات المعايرة القياسية بأستخدام التراكيز التي تراوحت بين (1.2× 10⁻⁴ - 2 × 10⁻⁵) M التي تنطبق لقانون (لامبرت- بير). حيث توضح الاشكال (37 - 3)

و(38-3)العلاقة الخطية لمنحنيات المعايرة القياسية لمحاليل مزج الايونات (Zn(II) ، Cu(II) ، Ni(II) مع الليكاندين (L₂ , L₁) المعنية بالدراسة .



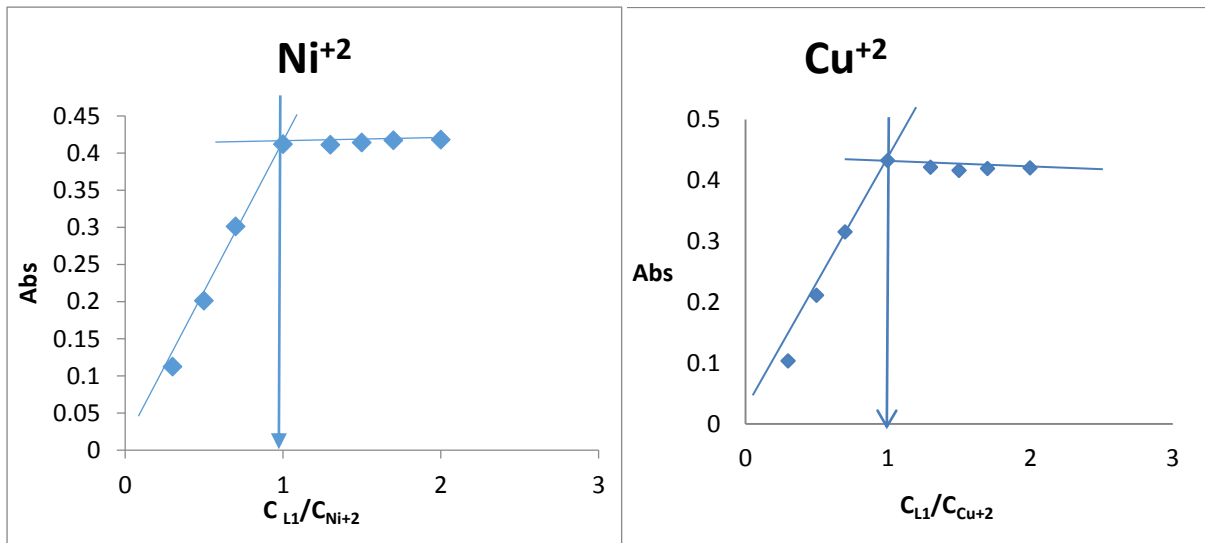
الشكل (37-3) : منحنى المعايرة للأيونات قيد الدراسة مع الليكاند (L₁)

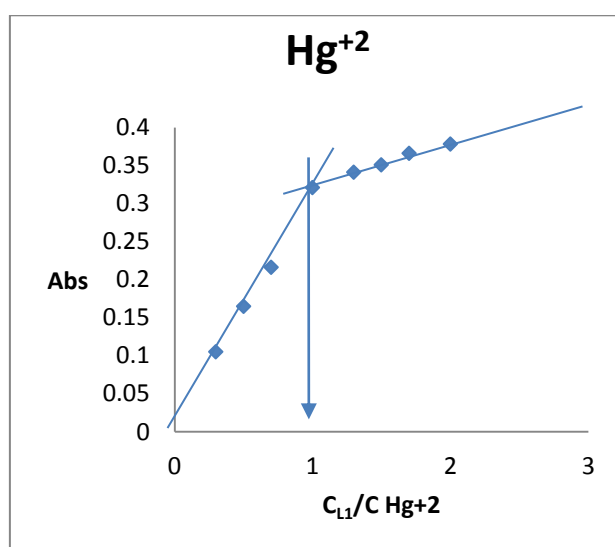
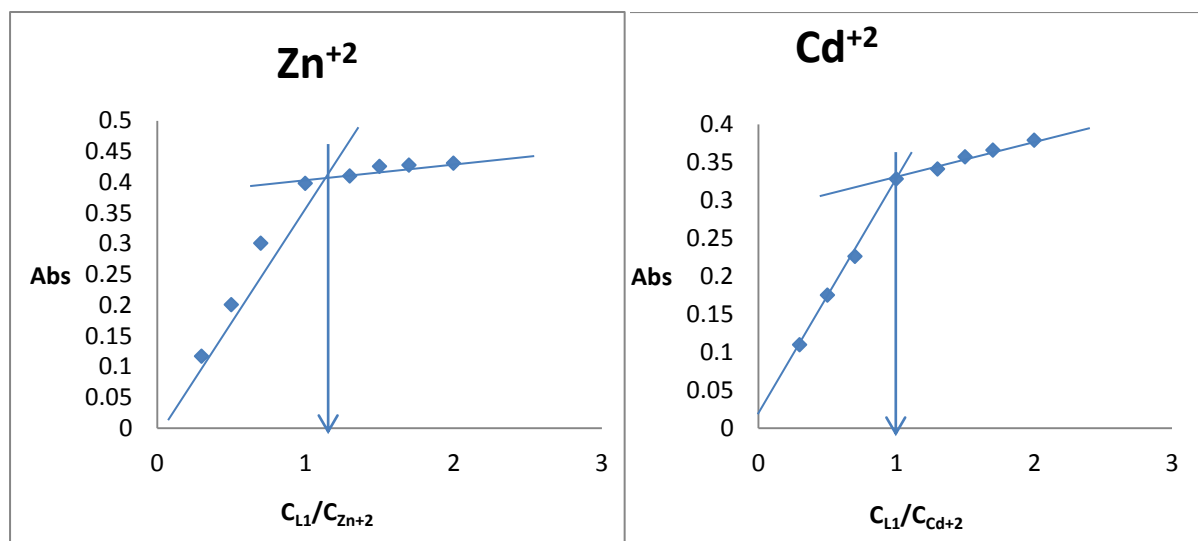


الشكل (38-3): منحنى المعايرة لأيونات قيد الدراسة مع الليكاند (L₂)

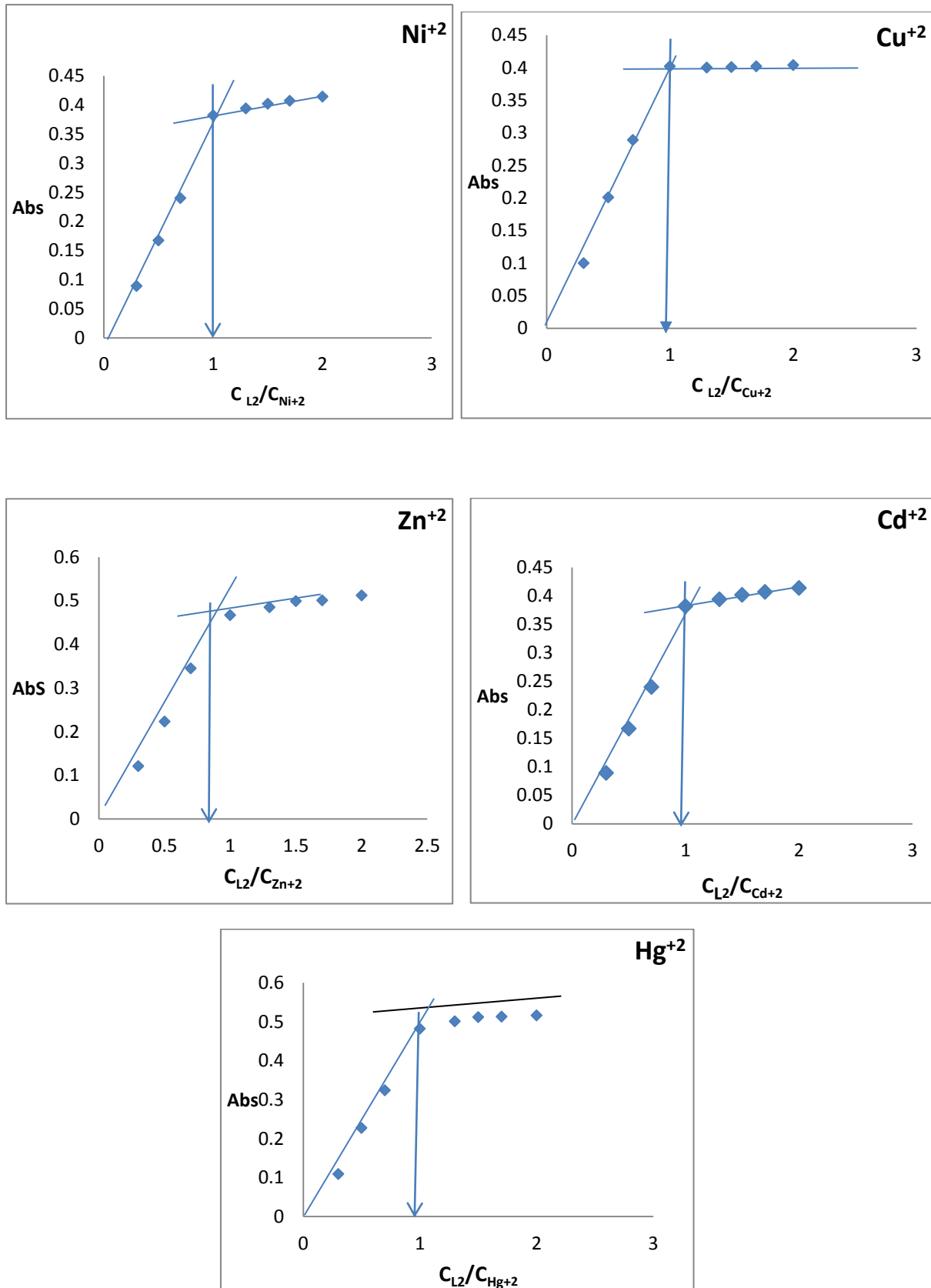
(8-3) تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات

إن الطريقة الطيفية تعد من الطرق المهمة التي يتمكن بواسطتها الباحث من إيجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات ولأسيما محاليل المعقدات الملونة ، وتستعمل أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية بشكل واسع في هذا المجال ، وتتضمن العملية تحديد نسب مكونات المعقد من الأيون الفلزي والليكاند ، وتعد طريقة النسبة المولية (Mole ratio method) من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز : الليكاند) والمقدمة من قبل (Jones و Yoe) [١١٤] وهناك طريقة المتغيرات المستمرة (Continuous variation method) ل (Job's) ، أما الطريقة الأكثر شيوعا في تحديد صيغ المعقدات الدائبة فهي طريقة النسبة المولية لما تتمتع به من بساطة إذ يتم فيها قياس الامتصاص لسلسلة من المحاليل التي تكون حاوية على كمية ثابتة من الأيون الفلزي مع كميات متزايدة ومتناسبة من الليكاند (λ_{max}) مع عدم ظهور أي امتصاص لكل من الليكاند أو الأيون الفلزي في تلك المنطقة التي يكون عندها امتصاص المعقد . تتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين الامتصاص على المحور الصادي ونسبة تركيز (الفلز : الليكاند) لمحاليل المزج على المحور السيني، ثم ترسم الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هي نسبة (الفلز : الليكاند) في المعقد . ومن الملاحظ أن محاليل المعقدات عند تحضيرها تزداد شدة ألوانها مع الاقتراب من نقاط التقاطع الدالة على نسبة (الفلز : الليكاند) ، ويستمر اللون ثابتا عند اجتياز هذه النقطة الأمر الذي يدل على أن المعقد المتكون ثابت في محلوله . ويوضح الشكل (3-39) (3)، (40-3) منحنيات النسبة المولية لمحاليل المعقدات المحضرة عند (λ_{max}) لكل معقد .





الشكل (39-3): يبين النسبة المولية للأيونات $Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Hg^{+2}, Cd^{+2}$ مع الليكاند $[L_1]$



الشكل (3- 40) يبين النسبة المولية للأيونات $Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Hg^{+2}, Cd^{+2}$ مع الليكاند $[L_2]$

اذ يتبين لنا من الأشكال السابقة أن نسبة الأيونات موضوع الدراسة (Ni⁺²,Cu⁺²,Zn⁺² Hg⁺²,Cd⁺²) مع الليكاندات المحضرة (L₂,L₁) هي بنسبة (1:1) (M:L) أي مول واحد من الليكاند مع مول واحد من الايون الفلزي .

(٣ - ٩) حساب ثابت الاستقرار

Calculation of the Stabilization constant for Complexes

تمت دراسة استقرارية المعقدات التي تم تحضيرها باستخدام الليكاندين بوساطة حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية لمعقدات الأيونات الفلزية، وذلك بالاعتماد على قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها. وحسب المعادلات الآتية:-



$$ac \quad ac \quad (1-\alpha)c$$

$$k = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \dots\dots\dots(2-3)$$

$$k = \frac{(1-\alpha)}{(\alpha^2 c)} \quad \dots\dots\dots(3-3)$$

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad \dots\dots\dots(4-3)$$

حيث ان:

(M) هو الايون الفلزي و(L) هو الكاشف

إذا أن (α) درجة التفكك و(c) التركيز المولاري للمعقد المتكون.

A_s امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ، A_m امتصاص المعقد عند أعظم قيمة. والجدول (٣-١٠) يوضح قيم A_s , A_m وكذلك قيم α و K_{stab.} لجميع المعقدات المحضرة.

جدول (٣-١٠): قيم درجة التفكك و ثوابت الاستقرار لمعقدات الأيونات الفلزية مع الليكاندين المحضرة

Complex	A _s	A _m	α	K _{stab.}
[NiL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.72	0.75	0.04	6×10 ⁶
[CuL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.56	0.59	0.051	3.65×10 ⁶
[ZnL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.62	0.65	0.046	4.52×10 ⁶
[CdL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.66	0.7	0.057	2.91×10 ⁶
[HgL ₁ Cl ₂]	0.75	0.78	0.038	٦.٦٨×10 ⁶
[NiL ₂ Cl ₂]	0.62	0.64	0.031	٠.١٠١×10 ⁶
[CuL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.64	0.66	0.03	١٠.٠٩×10 ⁶
[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.77	0.79	0.025	١٥.٧٢×10 ⁶
[CdL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	0.78	0.81	0.037	٧.٠٨×10 ⁶
[HgL ₂ (H ₂ O) _٧] Cl ₂	0.65	0.67	0.029	11.55×10 ⁶

من خلال الجدول (٣-١٠) تبين أن المعقدات الكلتيية لكل من الزنك والزنبق والنحاس ثنائية التكافؤ تتمتع بأستقرارية عالية وذلك من خلال النتائج المستحصلة من هذه الدراسة أن قيم K_{Stab.} للمعقدات عالية.

(10-3) حساب الدوال الثرموديناميكية (ΔG°,ΔH°,ΔS°) لتكوين المعقدات

تهدف هذه الدراسة إلى معرفة تأثير درجة الحرارة على الدوال الديناميكية الحرارية لمعقدات الأيونات الفلزية ، حيث تم دراسة الدوال الثرموديناميكية للمعقدات المحضرة في هذه الدراسة وفي مدى من الدرجات الحرارية المختلفة التي تتراوح بين (٣٠٨- 278) مطلقاً. وكما هو موضح في الجدول (3 - 11) لوحظ ارتفاعاً تدريجياً في قيم ثوابت الاستقرار مع ارتفاع درجة الحرارة . هذا الارتفاع في قيم ثوابت الاستقرار أتاح لنا دراسة التفاعل من الناحية الثرموديناميكية، حيث تم استخراج المتغيرات الثرموديناميكية الرئيسية وهي التغير في طاقة جيبس الحرة ΔG والتغير في حرارة الانتالبي ΔH والتغير في الانتروبي ΔS . تم حساب قيم ΔH باستخدام معادلة فانن هوف التكاملية [١١٥] عند جميع درجات الحرارة المذكورة انفا والمتمثلة ب :

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{constant}$$

حيث ان:

$K =$ ثابت الاستقرارية

ثابت الغاز = 8.314 جول .مطلقة⁻¹ .مول⁻¹

$T =$ درجة الحرارة المطلقة .

وفقا لهذه المعادلة، سنحصل على خط مستقيم بميل سالب ($-\Delta H/R$) عند رسم العلاقة بين $\ln K$ و مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) كما موضح في الاشكال (3 - 41)، (3 - 42) ، إذ تم حساب قيم ΔH لكل محاليل المعقدات المحضرة. كما تم حساب طاقة جيبس الحرة باستخدام المعادلة التالية:

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

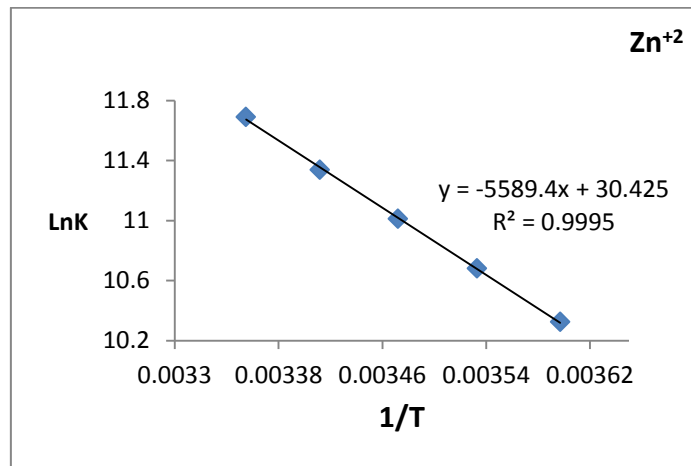
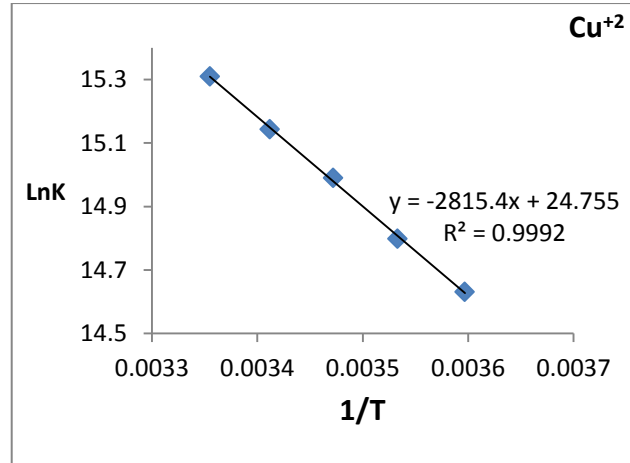
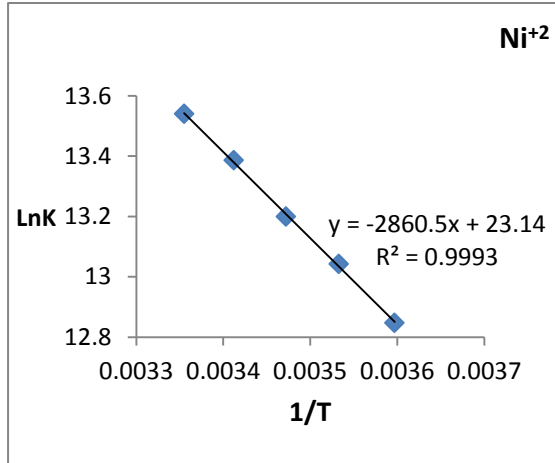
وبالتالي، يمكن حساب التغير في الانتروبي ΔS من العلاقة بين ΔH و ΔG و ΔS كما يلي بـ :

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

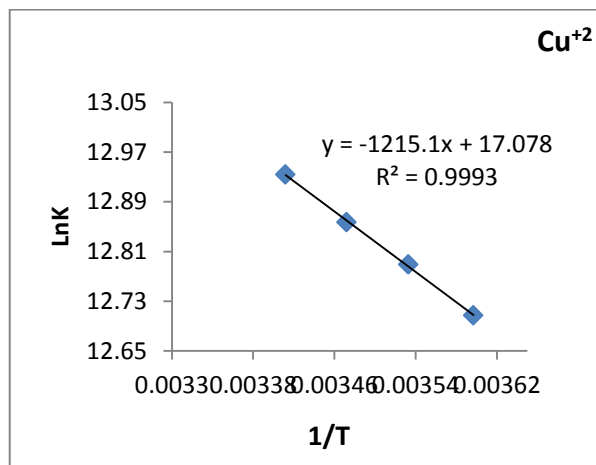
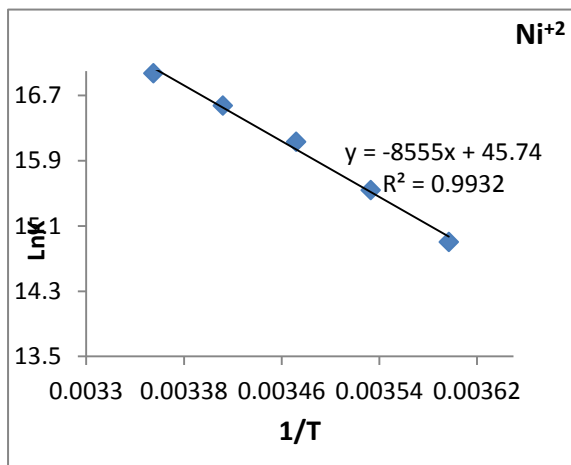
تشير القيم الموجبة لكافة انثالبيات التفاعل (ΔH) إلى أن التفاعل هو ماص للحرارة أي أن انخفاض درجة الحرارة تؤدي الى نقصان في ثوابت استقرارية المعقدات. كما يظهر أن عملية التناسق هنا تلقائية وذلك من خلال القيم السالبة للطاقة الحرة (ΔG) ، ومن هو المعروف أن الانتروبي هو مقياس للعشوائية لذا يجب إن تكون (ΔS) موجبة، حيث ان القيم العالية لـ ΔS تؤدي الى دفع التفاعل باتجاه اليمين (اي باتجاه النواتج وتكوين المعقد).

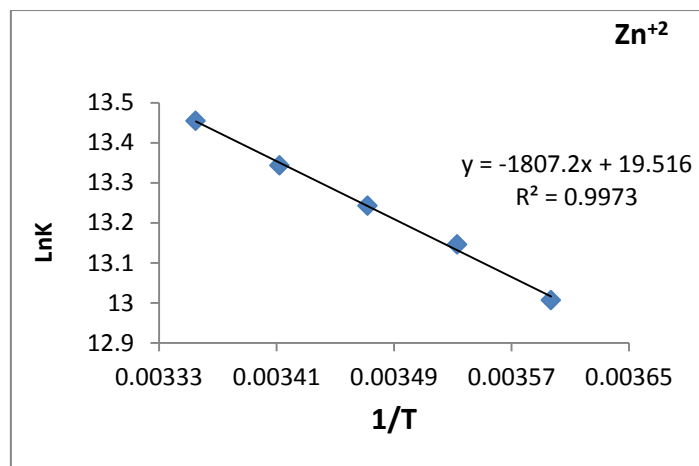
الجدول (3 - 1) : قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاندات المحضرة عند درجات الحرارة المختلفة.

Metal ion complex	T(°K)	LnK	ΔH Kj.mol ⁻¹	ΔG Kj.mol ⁻¹	ΔS j.mol ⁻¹ .K ⁻¹
[NiL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	278	12.8467	23.78	-29.69	0.19235
	283	13.0422		-30.68	0.19246
	288	13.1996		-31.60	0.192315
	293	13.3863		-32.61	0.192460
	298	13.5398		-33.55	0.192372
[CuL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	278	14.6311	23.407	-33.82	0.205852
	283	14.7982		-34.82	0.205749
	288	14.9896		-35.89	0.205892
	293	15.1433		-36.89	0.205791
	298	15.3103		-37.93	0.205828
[ZnL ₁ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	278	10.3247	46.470	-23.86	0.252985
	283	10.6812		-25.13	0.253003
	288	11.0121		-26.37	0.252916
	293	11.3368		-27.62	0.252866
	298	11.6883		-28.96	0.25312\
[NiL ₂ Cl ₂]	278	14.9029	71.120	-34.44	0.379712
	283	15.5377		-36.55	0.380459
	288	16.1277		-38.61	0.381006
	293	16.5733		-40.37	0.380511
	298	16.9687		-42.04	0.379731
[CuL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	278	12.7068	10.103	-29.36	0.141953
	283	12.7887		-30.09	0.142024
	288	12.857		-30.78	0.141954
	293	12.9335		-31.50	0.141989
	298	12.9936		-32.19	0.141922
[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	278	13.0069	15.025	-30.06	0.162176
	283	13.1456		-30.92	0.162349
	288	13.2424		-31.71	0.162274
	293	13.3433		-32.50	0.162201
	298	13.4545		-33.33	0.162265



شكل (3- 41) : يبين المنحنيات البيانية بين (Ln k) وقيم (1/T) للأيونات الفلزية Ni^{+2} ، Cu^{+2} ، Zn^{+2} مع الليكاند [L₁]





شكل (3- 42) : يبين المنحنيات البيانية بين (Ln k) وقيم (1/T) للأيونات الفلزية Zn^{+2} ، Cu^{+2} ، Ni^{+2} مع الليكاند [L₂]

الاستنتاجات

Conclusions

عن طريق النتائج التي تم الحصول إليها في هذا البحث نستنتج ما يلي:

- 1- تم تحضير الليكاندين (L_1, L_2) بطريقة التصعيد وفق ظروف بسيطة وذات منتوج عال، وتشخص الليكاندين عن طريق استعمال تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) و (UV - Visible) والرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) وطيف الكتلة تأكد تكوين الليكاندات المحضرة.
- 2- تبين من نتائج التشخيص الطيفي والصيغ التركيبية المقترحة بان هذه الليكاندات تسلك كليكاندات ثنائية السن مع جميع الأيونات الفلزية موضوع الدراسة ، إذ تتناسق تلك الأيونات الفلزية مع الليكاندات بواسطة ذرتي نيتروجين (مجموعة الازوميثين).
- 3- من اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات الصلبة و استنادا للتقنيات المتاحة و قياسات الحساسية المغناطيسية تبين أن بعض المعقدات تتخذ شكل رباعي السطوح.
- 4- تشير قيم التوصيلية الكهربائية أن جميع المعقدات تكون الكتروليتية عدا معقد $[\text{HgL}_1\text{Cl}_2]$ و $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ تمتلك الصفة غير الكتروليتية وتكون معقدات رباعية السطوح مع الأيونات الفلزية المختارة .
- 5- بينت الدراسة أن المعقدات الكيليتية مع هذه الليكاندات تتمتع بأستقرارية عالية وثابتة تجاه الهواء والرطوبة ويدعم ذلك درجات انصهارها العالية .
- 6- من تحديد الظروف المثلى من دالة حامضية ودرجة حرارة اللازمة لتحضير المعقدات تبين إن أفضل دالة حامضية لتكوين المعقدات في الوسط القاعدي $\text{pH} = 9$.
- 7- عن طريق نتائج تعيين تكافؤية المعقدات بطريقة النسب المولية تبين أن نسبة (فلز: كاشف) هي (1:1) لكل المعقدات المحضرة قيد الدراسة لكلا الليكاندين لهذا يسلكان الليكاندين سلوك ثنائي السن في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية المختارة قيد الدراسة.
- 8- من حساب قيم درجة التفكك ، وثابت الاستقرارية ظهر لنا أن المعقدات المحضرة على درجة عالية من الاستقرارية .
- 9- بينت نتائج حساب الثوابت الترموديناميكية وبالاعتماد على قيم K عند درجات حرارية مختلفة ان قيم ΔH كانت موجبة لجميع المعقدات المحضرة دلالة على أن التفاعل ماص للحرارة ، وقيم ΔS كانت موجبة مما يدل على زيادة في العشوائية وأثبتت القيم السالبة لـ ΔG (تلقائية التفاعل) لجميع المعقدات المحضرة .

Recommendations

التوصيات

- ١- دراسة امكانية استخدام الليكاندين (L_1, L_2) في التقدير الطيفي لكثير من أيونات العناصر الانتقالية وغير الانتقالية في أوساط مختلفة بوساطة تكوين معقدات ملونة مع هذه الليكاندات حيث يتم الاستفادة منها في التقدير الطيفي في مجالات الطب والادوية.
- ٢- استخدام المختلفة المذيبات على أطياف هذه المعقدات .
- ٣- دراسة الفعالية البيولوجية لهذه الليكاندات المحضرة نظرا لاحتوائها على مجموعة الأزوميثين الفعالة التي تلعب دورًا هاماً في العمليات البيولوجية لأنها تمتلك العديد من الخصائص الدوائية بما في ذلك (مضادة للسرطان).
- ٤- قدرة الليكاندات المحضرة على الارتباط مع الأيونات الفلزية و تكوين المعقدات وذلك لاحتوائها على أكثر من موقع للارتباط و بالتالي يمكن الاستفادة منها من قبل الباحثين في مجال الكيمياء اللاعضوية والكيمياء التحليلية.

الفصل الرابع

المصادر

Chapter four

References

- [1] G. A. Lawrance, *Introduction to coordination chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [2] M. Pellei, F. Del Bello, M. Porchia, and C. Santini, "Zinc coordination complexes as anticancer agents," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 445, p. 214088, 2021.
- [3] R. R. Ali and H. S. Mohammed, "Biological activity and latent fingerprints detection by azo quinoline dye and its complexes," *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, vol. 9, no. 3, pp. 317-329, 2021.
- [4] C. Huang, S. Zhang, S. Liu, Q. Zhang, Y. Y. Zhang, and L. Mi, "Triboelectric Nanogenerators Assembled by Cobalt (II) Coordination Polymer Incorporated Composite Films and their Application for Self-Powered Anticorrosion," *Chemistry—A European Journal*, vol. 29, no. 33, p. e202300528, 2023.
- [5] Y. Xue *et al.*, "Catalysis within coordination cages," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 430, p. 213656, 2021.
- [6] G. Psomas, "Copper (II) and zinc (II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 412, p. 213259, 2020.
- [7] R. P. Herrera and M. C. Gimeno, "Main avenues in gold coordination chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 14, pp. 8311-8363, 2021.
- [8] S. T. Tsantis, D. I. Tzimopoulos, M. Holynska, and S. P. Perlepes, "Oligonuclear actinoid complexes with Schiff bases as ligands—older achievements and recent progress," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 2, p. 555, 2020.
- [9] H. A. El-Ghamry, B. K. Alharbi, K. M. Takroni, and A. M. Khedr, "A series of nanosized Cu (II) complexes based on sulfonamide azo dye ligands: an insight into complexes molecular structures, antimicrobial, antitumor and catalytic performance for oxidative dimerization of 2-aminophenol," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 37, no. 2, p. e6978, 2023.
- [10] S. De, A. Jain, and P. Barman, "Recent Advances in the Catalytic Applications of Chiral Schiff-Base Ligands and Metal Complexes in Asymmetric Organic Transformations," *ChemistrySelect*, vol. 7, no. 7, p. e202104334, 2022.
- [11] ح. م. ص. ا. لجبوري, "تحضير وتشخيص بعض مركبات قواعد شف و المشتقة من البوليمر الحاوي على مجموعة الديهايد واستخدامها في الغلق الحلقى السداسي و السباعي," *Tikrit Journal of Pure Science*, vol. 22, no. 1, pp. 83-94, 2018.
- [12] M. A. El-Bayoumi, M. El-Aasser, and F. Abdel-Halim, "Electronic spectra and structures of Schiff's bases. I. Benzanils," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 93, no. 3, pp. 586-590, 1971.

- [13] W. Paryzek, "MT kacmarek, V. patroniak, IP Markiewicz," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 6, no. 1, pp. 26-29, 2003.
- [14] M. S. Nair, D. Arish, and R. S. Joseyphus, "Synthesis, characterization, antifungal, antibacterial and DNA cleavage studies of some heterocyclic Schiff base metal complexes," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 16, no. 1, pp. 83-88, 2012.
- [15] A. Kriza, L. Mitu, and N. Stanica, "Complex combinations of transition metals d with the isonicotinoylhydrazone ligand-2-hidroxi-1-naftaldehid Rev," *Chim. Bucharest*, vol. 2, p. 137, 2005.
- [16] H. Schiff, "Condensation products of aldehydes and ketones with primary amines," *Ann. Suppl*, vol. 343, no. 3, pp. 1864-1865, 1864.
- [17] L. Xia *et al.*, "Benzaldehyde Schiff bases regulation to the metabolism, hemolysis, and virulence genes expression in vitro and their structure–microbicidal activity relationship," *European journal of medicinal chemistry*, vol. 97, pp. 83-93, 2015.
- [18] N. K. Chaudhary and P. Mishra, "Metal complexes of a novel Schiff base based on penicillin: characterization, molecular modeling, and antibacterial activity study," *Bioinorganic chemistry and applications*, vol. 2017, 2017.
- [19] R. Radfard and A. Abedi, "Synthesis and characterization of new Schiff bases of ethylenediamine and benzaldehyde derivatives, along with their iron complexes," *Journal of Applied Chemical Research*, vol. 9, no. 2, pp. 59-66, 2015.
- [20] S. Shukla, P. Gaur, J. Gupta, S. Mathews, and N. Rai, "Synthesis, characterization and antibacterial activity of complexes of Palladium with Schiff bases derived from 1, 3-diaminopropane," *Int. j. basic appl. chem. sci*, vol. 5, no. 1, pp. 18-28, 2015.
- [21] P. Przybylski, A. W. Huczyński, K. K. Pyta, B. Brzezinski, and F. Bartl, "Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenols," *Current Organic Chemistry*, vol. 13, 2009.
- [22] S. Baluja, A. Solanki, and N. Kachhadia, "Evaluation of biological activities of some Schiff bases and metal complexes," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 3, pp. 312-317, 2006.
- [23] X. Li, C.-f. Bi, Y.-h. Fan, X. Zhang, X.-m. Meng, and L.-s. Cui, "Synthesis, crystal structure and anticancer activity of a novel ternary copper (II) complex with Schiff base derived from 2-amino-4-fluorobenzoic acid and salicylaldehyde," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 50, pp. 35-41, 2014.
- [24] M. Niu, M. Hong, S. Cheng, and J. Dou, "Effect of structure and composition of nickel (II) complexes with salicylidene Schiff base ligands

- on their DNA/protein interaction and cytotoxicity," *Journal of inorganic biochemistry*, vol. 137, pp. 101-108, 2014.
- [25] F. S. Nworie, "Bis (salicylidene) ethylenediamine (salen) and bis (salicylidene) ethylenediamine-metal complexes: From structure to biological activity," *Journal of Analytical & Pharmaceutical Research*, vol. 3, no. 6, p. 00076, 2016.
- [26] K. Kadhivansivasamy, S. Sivajiganesan, T. Periyathambi, V. Nandhakumar, and S. Chidhambaram, "Synthesis and Characterization of Schiff Base Coll, NiII and CuII Complexes Derived from 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde and 2-Picolylamine. Mod Chem appl 4: 197. doi: 10.4172/2329-6798.1000197 Page 2 of 6 Figure 1A: Mass spectra of complex 4," *Figure 2B: FT-IR spectra of complex*, vol. 5, pp. 4-5, 2017.
- [27] V. Pathak, "Synthesis and Characterization of some newly synthesized complexes of transition metal with ketoanil Schiff base," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 26, no. 3, p. 1043, 2010.
- [28] S. Hadi Kadhim and Q. Abd-Alla, "I, Jawad Hashim T. Synthesis and Characteristic Study of Co (II), Ni (II) And Cu (II) Complexes of New Schiff Base Derived from 4-Amino Antipyrine," *Int J Chem Sci*, vol. 15, no. 1, p. 107, 2017.
- [29] M. R. Maurya, H. Saklani, A. Kumar, and S. Chand, "Dioxovanadium (V) Complexes of Dibasic Tridentate Ligands Encapsulated in Zeolite-Y for the Liquid Phase Catalytic Hydroxylation of Phenol Using H₂O₂ as Oxidant," *Catalysis letters*, vol. 93, pp. 121-127, 2004.
- [30] H. Keypour, S. Salehzadeh, and R. Parish, "Synthesis of Two Potentially Heptadentate (N₄O₃) Schiff-base Ligands Derived from Condensation of Tris (3-aminopropyl)-amine and Salicylaldehyde or 4-Hydroxysalicylaldehyde. Nickel (II) and Copper (II) Complexes of the Former Ligand," *Molecules*, vol. 7, no. 2, pp. 140-144, 2002.
- [31] M. R. Talei Babil Olyai, "Synthesis and Characterization of New Mercury (II) Complexes with Bidentate Chelating Schiff Base Iminopyridine Ligand," *Journal of Applied Chemical Research*, vol. 11, no. 2, pp. 14-22, 2017.
- [32] M. Yadav, S. Sharma, and J. Devi, "Designing, spectroscopic characterization, biological screening and antioxidant activity of mononuclear transition metal complexes of bidentate Schiff base hydrazones," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 133, pp. 1-22, 2021.
- [33] G. Selvi *et al.*, "Synthesis, catalytic, cytotoxic, and antibacterial properties of new Ru (II) and Pd (II) complexes bearing bidentate Schiff base ligand," *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 51, no. 12, pp. 1697-1706, 2021.

- [34] H. Kargar *et al.*, "Novel oxovanadium and dioxomolybdenum complexes of tridentate ONO-donor Schiff base ligand: Synthesis, characterization, crystal structures, Hirshfeld surface analysis, DFT computational studies and catalytic activity for the selective oxidation of benzylic alcohols," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 523, p. 120414, 2021.
- [35] M. R. Hasan, M. A. Hossain, M. A. Salam, and M. N. Uddin, "Nickel complexes of Schiff bases derived from mono/diketone with anthranilic acid: Synthesis, characterization and microbial evaluation," *Journal of Taibah university for science*, vol. 10, no. 5, pp. 766-773, 2016.
- [36] A. K. Sharma and S. Chandra, "Complexation of nitrogen and sulphur donor Schiff's base ligand to Cr (III) and Ni (II) metal ions: synthesis, spectroscopic and antipathogenic studies," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 78, no. 1, pp. 337-342, 2011.
- [37] A. Panja and T. K. Mandal, "Synthesis, crystal structure, redox property and theoretical studies of a pyrrole containing cobalt (III) Schiff base compound," 2016.
- [38] T. F. Jiao, J. Zhou, J. Zhou, L. Gao, Y. Xing, and X. Li, "Synthesis and characterization of chitosan-based schiff base compounds with aromatic substituent groups," 2011.
- [39] A. L. Berhanu, I. Mohiuddin, A. K. Malik, J. S. Aulakh, V. Kumar, and K.-H. Kim, "A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 116, pp. 74-91, 2019.
- [40] H. F. Barbosa, M. Attjioui, A. Leitão, B. M. Moerschbacher, and É. T. Cavalheiro, "Characterization, solubility and biological activity of amphiphilic biopolymeric Schiff bases synthesized using chitosans," *Carbohydrate polymers*, vol. 220, pp. 1-11, 2019.
- [41] M. A. Arafath, F. Adam, M. R. Razali, L. E. A. Hassan, M. B. K. Ahamed, and A. M. S. Majid, "Synthesis, characterization and anticancer studies of Ni (II), Pd (II) and Pt (II) complexes with Schiff base derived from N-methylhydrazinecarbothioamide and 2-hydroxy-5-methoxy-3-nitrobenzaldehyde," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1130, pp. 791-798, 2017.
- [42] A. M. Yimer, "Review on preparation and description of some first series divalent transition metal complexes with novel Schiff's base ligands," *Rev. Catal*, vol. 2, no. 1, pp. 14-25, 2015.
- [43] R. Pollock, *Structure Reactivity Relationships in Some Transition Metal Complexes*. The University of Manchester (United Kingdom), 1976.
- [44] I. Tsacheva, Z. Todorova, D. Momekova, G. Momekov, and N. Koseva, "Pharmacological activities of Schiff bases and their derivatives with low

- and high molecular phosphonates," *Pharmaceuticals*, vol. 16, no. 7, p. 938, 2023.
- [45] S. A.-A. Jawad, "Synthesis, Characterization and Biological Study of New Azo-Schiff Ligand type N2O2 and It's Divalent Metal Ion Complexes with Zinc, Cadmium and Mercury," *Journal of Kufa for Chemical Sciences*, vol. 2, no. 7, pp. 40-52, 2021.
- [46] A. Azzouz and R. Ali, "Synthesis of Schiff bases derived from benzaldehyde and salicylaldehyde with some amino acids by a new develop method," *National Journal of Chemistry*, vol. 37, pp. 158-168, 2010.
- [47] K. Mondal and S. Mistri, "Schiff base based metal complexes: A review of their catalytic activity on aldol and henry reaction," *Comments on Inorganic Chemistry*, vol. 43, no. 2, pp. 77-105, 2023.
- [48] ا.ع. احمد, "تفاعلات الاضافة لقواعد شف وتحضير مركبات الثايويوريز and ب.ح. لطيف الجديدة," *Tik. J. of Pure Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 73-78, 2018.
- [49] S. Yu, C. Li, S. Fan, J. Wang, L. Liang, and M. Hong, "Three organotin (IV) Schiff-base carboxylates: Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity against cis-platin-resistant cancer cells," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1257, p. 132585, 2022.
- [50] T. K. Ellis and V. A. Soloshonok, "Design and Synthesis of a New Generation of 'NH'-Ni (II) Complexes of Glycine Schiff Bases and their Unprecedented CH vs. NH Chemoselectivity in Alkyl Halide Alkylations and Michael Addition Reactions," *Synlett*, vol. 2006, no. 04, pp. 0533-0538, 2006.
- [51] S. Jia, Z. Chen, Y. Jing, and Y. Wang, "Paving the Way for Reductive Amination: Boosting Catalytic Ammonolysis of Schiff Base," *ACS Catalysis*, vol. 13, no. 19, pp. 13034-13042, 2023.
- [52] A. A. R. Fayad, "Synthesis of New Heterocyclic Compounds Derived From D-Galactose and Evaluation of their Biological Activity of these Derivatives," University of Baghdad, 2008.
- [53] N. Castagnoli Jr and M. Cushman, "Condensation of succinic anhydrides with Schiff bases. Scope and mechanism," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 36, no. 22, pp. 3404-3406, 1971.
- [54] W. Al Zoubi, A. A. S. Al-Hamdani, S. D. Ahmed, and Y. G. Ko, "A new azo-Schiff base: Synthesis, characterization, biological activity and theoretical studies of its complexes," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 32, no. 1, p. e3895, 2018.
- [55] A. Padwa, "Photochemistry of the carbon-nitrogen double bond," *Chemical Reviews*, vol. 77, no. 1, pp. 37-68, 1977.

- [56] B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, and D. Sęk, "Characteristic and spectroscopic properties of the Schiff-base model compounds," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 74, no. 4, pp. 949-954, 2009.
- [57] Ö. Güngör and L. NURALIN, "A new novel series of vanillin-based hexamine-Schiff bases: synthesis, characterization and investigation of chromic and fluorescence properties," *Journal of Molecular Structure*, p. 138371, 2024.
- [58] د. ح. خضر, "دراسة بعض الخواص الفيزيائية والطاقية", and م. أ. سلمان, أ. د. ع. شحادة, "لمزيج ديزل-ديكانول-إيتانول-ماء بوجود نتررو أمينات حلقيه غير متجانسة جديدة كإضافات," *مجلة جامعة البعث-سلسلة العلوم الأساسية*, vol. 43, no. 10, 2021.
- [59] E. S. Wiedner, A. M. Appel, S. Raugei, W. J. Shaw, and R. M. Bullock, "Molecular catalysts with diphosphine ligands containing pendant amines," *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 14, pp. 12427-12474, 2022.
- [60] F. Zapata, J. M. Matey, G. Montalvo, and C. García-Ruiz, "Chemical classification of new psychoactive substances (NPS)," *Microchemical Journal*, vol. 163, p. 105877, 2021.
- [61] M. A. Munir and K. H. Badri, "The importance of derivatizing reagent in chromatography applications for biogenic amine detection in food and beverages," *Journal of analytical methods in chemistry*, vol. 2020, 2020.
- [62] Y. Li, Q. Ai, K. You, F. Zhao, W. Xiao, and H. a. Luo, "Modeling and simulating a new process for extracting phenols from model coal tar by low-boiling-point amine aqueous solutions," *Fuel*, vol. 299, p. 120921, 2021.
- [63] K. Vikrant, K.-H. Kim, W. Peng, S. Ge, and Y. S. Ok, "Adsorption performance of standard biochar materials against volatile organic compounds in air: a case study using benzene and methyl ethyl ketone," *Chemical Engineering Journal*, vol. 387, p. 123943, 2020.
- [64] R. Ghosh, N. C. Jana, S. Panda, and B. Bagh, "Transfer hydrogenation of aldehydes and ketones in air with methanol and ethanol by an air-stable Ruthenium-Triazole complex," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, no. 13, pp. 4903-4914, 2021.
- [65] S. H. H. Ahmed, T. Gonda, and A. Hunyadi, "Medicinal chemistry inspired by ginger: Exploring the chemical space around 6-gingerol," *Rsc Advances*, vol. 11, no. 43, pp. 26687-26699, 2021.
- [66] S. Mostafapour, F. M. Gharaghani, and B. Hemmateenejad, "Converting electronic nose into opto-electronic nose by mixing MoS2 quantum dots with organic reagents: Application to recognition of aldehydes and ketones and determination of formaldehyde in milk," *Analytica Chimica Acta*, vol. 1170, p. 338654, 2021.

- [67] L. M. Margolis and K. S. O'Fallon, "Utility of ketone supplementation to enhance physical performance: a systematic review," *Advances in Nutrition*, vol. 11, no. 2, pp. 412-419, 2020.
- [68] L. Fonseca, A. Sartoratto, and M. Cremasco, "Experimental determination of thermodynamic properties of terpene and aromatic ketones by gas chromatography," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 322, p. 114531, 2021.
- [69] L. Shi, F. Bao, C. Zhu, Z. Zheng, X. Ding, and J. Xu, "Hyperbranched poly (aryl ether ketones) with large volume fluorene approach to excellent solubility and thermal performance," *Polymer*, vol. 298, p. 126901, 2024.
- [70] A. F. Al-Omari, "تحضير وتشخيص بعض معقدات العناصر الانتقالية مع ليكند حاوي على الكبريت آمنه فاروق صنع الله العمري قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة الموصل".
- [71] H. Irving and R. Williams, "637. The stability of transition-metal complexes," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 3192-3210, 1953.
- [72] G. L. Xu, X. Liu, A. Daali, R. Amine, Z. Chen, and K. Amine, "Challenges and strategies to advance high-energy nickel-rich layered lithium transition metal oxide cathodes for harsh operation," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 46, p. 2004748, 2020.
- [73] G. Wilke, "Contributions to organo-nickel chemistry," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 27, no. 1, pp. 185-206, 1988.
- [74] G. Genchi, A. Carocci, G. Lauria, M. S. Sinicropi, and A. Catalano, "Nickel: Human health and environmental toxicology," *International journal of environmental research and public health*, vol. 17, no. 3, p. 679, 2020.
- [75] M. Costa, "Mechanisms of nickel genotoxicity and carcinogenicity," in *Toxicology of Metals, Volume I*: CRC press, 2023, pp. 245-251.
- [76] E. J. Ge *et al.*, "Connecting copper and cancer: from transition metal signalling to metalloplasia," *Nature Reviews Cancer*, vol. 22, no. 2, pp. 102-113, 2022.
- [77] F. Wang, H. Pan, and J. Xu, "Evaluation of red mud based binder for the immobilization of copper, lead and zinc," *Environmental Pollution*, vol. 263, p. 114416, 2020.
- [78] B. Koul, A. K. Poonia, D. Yadav, and J.-O. Jin, "Microbe-mediated biosynthesis of nanoparticles: Applications and future prospects," *Biomolecules*, vol. 11, no. 6, p. 886, 2021.
- [79] A. Stevels and F. Jellinek, "Phase transitions in copper chalcogenides: I. The copper-selenium system," *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 90, no. 3, pp. 273-283, 1971.

- [80] R. Kong and G. Sun, "Targeting copper metabolism: a promising strategy for cancer treatment," *Frontiers in Pharmacology*, vol. 14, p. 1203447, 2023.
- [81] M. R. Islam *et al.*, "Exploring the potential function of trace elements in human health: a therapeutic perspective," *Molecular and Cellular Biochemistry*, vol. 478, no. 10, pp. 2141-2171, 2023.
- [82] A. Pola, M. Tocci, and F. E. Goodwin, "Review of microstructures and properties of zinc alloys," *Metals*, vol. 10, no. 2, p. 253, 2020.
- [83] T. Lv *et al.*, "How about vanadium-based compounds as cathode materials for aqueous zinc ion batteries?," *Advanced Science*, vol. 10, no. 12, p. 2206907, 2023.
- [84] Y. Yan *et al.*, "Transformation of zinc oxide nanoparticles in the presence of aluminum oxide with pre-sorbed phosphorus ligands," *Environment International*, vol. 173, p. 107847, 2023.
- [85] M. Molenda and J. Kolmas, "The role of zinc in bone tissue health and regeneration—a review," *Biological Trace Element Research*, vol. 201, no. 12, pp. 5640-5651, 2023.
- [86] S. Y. Al-Dalain, M. A. Haddad, S. Parisi, M. A. Al-Tarawneh, and H. Qaralleh, "Determination of macroelements, transition elements, and anionic contents of commercial roasted ground coffee available in Jordanian markets," *Beverages*, vol. 6, no. 1, p. 16, 2020.
- [87] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, and A. Catalano, "The effects of cadmium toxicity," *International journal of environmental research and public health*, vol. 17, no. 11, p. 3782, 2020.
- [88] M. M. Hasan *et al.*, "Sustainable ligand-modified based composite material for the selective and effective cadmium (II) capturing from wastewater," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 371, p. 121125, 2023.
- [89] J. Yang, H. Xu, Y. Zhao, H. Li, and J. Zhang, "Mercury removal from flue gas by noncarbon sorbents," *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 5, pp. 3581-3610, 2021.
- [90] T. A. Saleh, G. Fadillah, E. Ciptawati, and M. Khaled, "Analytical methods for mercury speciation, detection, and measurement in water, oil, and gas," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 132, p. 116016, 2020.
- [91] A. Nandiyanto, R. Ragadhita, D. Al Husaeni, and W. Nugraha, "Research trend on the use of mercury in gold mining: Literature review and bibliometric analysis," *Moroccan Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 11-1 (2023) 01-19, 2023.
- [92] J. M. Ribó and D. Hochberg, "Physical Chemistry Models for Chemical Research in the XXth and XXIst Centuries," *ACS Physical Chemistry Au*, 2024.

- [93] P. Kumar, V. K. Bhardwaj, and R. Purohit, "Dispersion-corrected DFT calculations and umbrella sampling simulations to investigate stability of Chrysin-cyclodextrin inclusion complexes," *Carbohydrate Polymers*, vol. 319, p. 121162, 2023.
- [94] M. Z. B. Mukhlis, S. Nazibunnesa, S. Islam, A. S. Al Mahmood, and M. T. Uddin, "Preparation of chemically and thermally modified water caltrop epicarp (*Trapa natans* L.) adsorbent for enhanced adsorption of Ni (II) from aqueous solution," *Heliyon*, vol. 9, no. 11, 2023.
- [95] S. Ahmadi *et al.*, "Metal-organic frameworks (MOFs) and their applications in detection, conversion, and depletion of nitroaromatic pollutants," *Inorganic Chemistry Communications*, p. 111982, 2023.
- [96] X. He, L. Huang, I. Subotić, V. Häberle, and F. Dörfler, "Quantitative stability conditions for grid-forming converters with complex droop control," *arXiv preprint arXiv:2310.09933*, 2023.
- [97] A. N. Skvortsov, E. Y. Ilyechova, and L. V. Puchkova, "Chemical background of silver nanoparticles interfering with mammalian copper metabolism," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 451, p. 131093, 2023.
- [98] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, and A. D. Zuberbu, "Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data—II32, 95.: Specfit: two user-friendly programs in basic and standard fortran 77," *Talanta*, vol. 32, no. 4, pp. 257-264, 1985.
- [99] F. Suydam, "The C= N Stretching Frequency in Azomethines," *Analytical Chemistry*, vol. 35, no. 2, pp. 193-195, 1963.
- [100] F. Cotton and R. Wing, "Properties of metal-to-oxygen multiple bonds, especially molybdenum-to-oxygen bonds," *Inorganic Chemistry*, vol. 4, no. 6, pp. 867-873, 1965.
- [101] A. S. Kazachenko *et al.*, "A density functional theory calculations of infrared spectra of galactomannan butyl ether," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1251, p. 131998, 2022.
- [102] E. Palacios, G. Juárez-López, and A. Monhemius, "Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe (III), Ni and Zn carboxylate solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 72, no. 1-2, pp. 139-148, 2004.
- [103] R. Christie, *Colour chemistry*. Royal society of chemistry, 2015.
- [104] F. Backler, G. J. Wilson, and F. Wang, "Rational use of ligand to shift the UV-vis spectrum of Ru-complex sensitiser dyes for DSSC applications," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 161, pp. 66-71, 2019.
- [105] L. Petit, P. Maldivi, and C. Adamo, "Predictions of optical excitations in transition-metal complexes with time dependent-density functional theory: influence of basis sets," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 1, no. 5, pp. 953-962, 2005.

- [106] A. Palmioli, D. Alberici, C. Ciaramelli, and C. Airoidi, "Metabolomic profiling of beers: Combining ^1H NMR spectroscopy and chemometric approaches to discriminate craft and industrial products," *Food chemistry*, vol. 327, p. 127025, 2020.
- [107] Z. Xue, J.-C. Daran, Y. Champouret, and R. Poli, "Ligand adducts of bis (acetylacetonato) iron (II): a ^1H NMR study," *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 22, pp. 11543-11551, 2011.
- [108] W. Kirmse, *Organic elemental analysis: Ultramicro, micro, and trace methods*. Elsevier, 2012.
- [109] O. M. Adly, M. Shebl, E. M. Abdelrhman, and B. El-Shetary, "Synthesis, spectroscopic, X-ray diffraction, antimicrobial and antitumor studies of Ni (II) and Co (II) complexes derived from 4-acetyl-5, 6-diphenyl-3 (2H)-pyridazinone and ethylenediamine," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1219, p. 128607, 2020.
- [110] F. Börner, "Complex conductivity measurements," in *Groundwater Geophysics: A Tool for Hydrogeology*: Springer, 2009, pp. 119-153.
- [111] B. H. Al-Zaidi, A. M. Rasheed, S. M. Al-Bayati, and A. M. Hussein, "Preparation and Characterization of Some Chelate Complexes with New bi-dentate (N, O) bis-Schiff base Ligand," *Journal of Kufa for Chemical Sciences*, vol. 2, no. 1, 2016.
- [112] J. Yang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, J.-C. Ma, and S. R. Batten, "Organic-acid effect on the structures of a series of lead (II) complexes," *Inorganic chemistry*, vol. 46, no. 16, pp. 6542-6555, 2007.
- [113] P. J. Tummino and R. A. Copeland, "Residence time of receptor– ligand complexes and its effect on biological function," *Biochemistry*, vol. 47, no. 20, pp. 5481-5492, 2008.
- [114] F. R. Mansour and N. D. Danielson, "Ligand exchange spectrophotometric method for the determination of mole ratio in metal complexes," *Microchemical Journal*, vol. 103, pp. 74-78, 2012.
- [115] T. M. Fukunaga, Y. Onaka, T. Kato, K. Ikemoto, and H. Isobe, "Stoichiometry validation of supramolecular complexes with a hydrocarbon cage host by van't Hoff analyses," *Nature Communications*, vol. 14, no. 1, p. 8246, 2023.

Abstract

The study included the preparation and diagnosis of bi dentate ligands and their complexes with metal ions of bivalent elements (nickel, copper, zinc, cadmium, and mercury). The first ligand was prepared in one step that included the reaction of (acetylacetone dissolved in absolute ethanol with (4-phenoxy aniline) in the presence of glacial acetic acid by Reflux reaction method.

The second ligand was prepared from the reaction of (acetylacetone with (2-ethyl aniline) in the presence of (NaOH 10%) by Reflux method .ligands and the prepared complexes were characterized by available spectroscopic methods. Such as the infrared spectrum (FT-IR), the ultraviolet-visible spectrum, measurement of the melting point and elemental analysis(C.H.N), in addition to the proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectrum and the mass spectrum of the ligands, and the molar conductivity and magnetic susceptibility measurement.

From the study of spectroscopic methods and magnetic susceptibility, the stereoscopic shapes of the prepared complexes were proposed, as it was found that the complexes of the first and second ligands possess an electrolytic character, except of $[\text{HgL}_1\text{Cl}_2]$ and $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$, which maintains a non-electrolytic character and a tetrahedral shape around the bivalent ions of nickel, copper, zinc, cadmium and mercury with the ligands L_1 , L_2 respectively. The best conditions for the formation of complexes were also determined, such as the acid function, the concentration of the ligand solution, the period for the stability of the formed complexes, the effect of temperature on the stability of the complexes, and the ranges of concentrations that obey the Beer-Lambert law were determined through calibration curves within the range (1×10^{-6} - 9×10^{-4}) The possible structures of the prepared complexes were also studied by finding the ratio of the metal ion to the ligand (M:L) using the molar ratio method. The

results indicate that the ratio was (1:1) for all complexes. The stability constants were calculated for the complex of nickel, copper, zinc, cadmium, and mercury, respectively. for the first and second ligands. The thermodynamic functions (ΔG , ΔH , ΔS) were also calculated for the prepared complexes under study at temperatures (278-298 K). It was found that the stability constants of the complexes increase with increasing temperatures, because they are endothermic reactions, and the formation reactions of all complexes occur spontaneously, This is what was observed through the free energy change values.



University of Kerbala
College of Education for Pure Sciences
Department of Chemistry

**Preparation and Characterization of Schiff bases ligands
derived from aromatic amines and several of their metal
complexes, with a study of some of their thermodynamic
properties.**

A Thesis:

**submitted to the Council of the College of Education for Pure Sciences /
University of Kerbala as part of the requirements for obtaining a
Master's Degree in Chemistry Sciences**

Written by

Salwa Jassim Haji Obaid

Supervised by

Assist. Prof. Dr. Shatha Abd- alameer Jawad

(2024 A.D)

(1446 A.H)