



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية العلوم

تحضير وتشخيص معقدين جديدين للنحاس والكوبلت مع ليكاند
من قواعد شف

بحث تقدم به الطالب:

عماد ناظم جميل

الى مجلس كلية العلوم

قسم كيمياء : كجزء من متطلبات نيل شهادة بكالوريوس

بأشراف

م.د مرتضى عبد علي

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وَلَا تَلْبَسُوا الْحَقَّ بِالْبَاطِلِ

وَتَكْتُمُونَ الْحَقَّ وَأَنْتُمْ تَعْلَمُونَ

صَدَقَ اللهُ الْعَلِيِّ

الْمَعْظِمِ

(سورة البقرة الآية

٤٢)

الاهل

الى الرسول الاعظم محمد صلى الله عليه واله وسلم

الى اهل بيت النبوة وممن من العالم وموضع الرسالة
ومختلف الملوك

الى

من يحمل كل الطبيعة لما احاطني به من رعاية
ومنايا من نموت اظفاري

والذي العزيز

الشكر والامتنان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد

المرسلين محمد وآله الطيبين الطاهرين

وبعد لمن دواعي سروري بمد الانتباه من انجاز

البحث بحول الله تعالى وقوته .

ان اتقدم بجزيل الشكر والامتنان الى الاستاذ

الدكتور (مرتضى عبد ولي) لما قدمت من اراء

وافكار قيية وتوجيهات سديدة وبنائه .

فضلاً عن تواصله العانم في اثناء مسيرتي الكتابية

وما اضمنى عليه اسس الرصانة العلمية السليمة

متعمنين له دوام الصحة والحافية والتوفيق

المحتويات

الصفحة	الموضوع	ت
--------	---------	---

أ-ج	المحتويات	
د	فهرست الجداول	
د-ه	فهرست الاشكال	
ه	المختصرات	
و	الخلاصة	
	الفصل الأول: المقدمة	
١	مقدمة عامة	1.1
١	قواعد شف	2.1
٢	طرق تحضير الإيمينات	3.1
٥	تصنيف قواعد شف حسب المواقع أمانحة	4.1
١٠	تطبيقات قواعد شف ومعقداتها	5.1
١٢	مشتقات الأنتي بايرين ومعقداتها مع أيونات العناصر الانتقالية	6.1
١٣	الهدف من البحث	7.1
	الفصل الثاني : الجزء العملي	
١٧	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
١٨	الأجهزة المستعملة	2.2
١٨	تحضير الليكاندات	3.2

١٩	تحضير الليكاند (DMPC)	1.3.2
٢٠	تحضير محاليل الليكاند	4.2
٢٠	دراسة طبيعة المعقدات الذائبة	5.2
٢٠	طريقة النسب المولية	1.5.2
٢٠	تحضير المعقدات الصلبة	6.2
٢١	تحضير معقدات الليكاند (DMPC)	7.2
٢١	دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر ومعقداتهما	8.2
٢٢	قياسات التوصيلية المولارية	9.2
٢٢	دراسة ذوبانية المعقدات	10.2
٢٢	دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية	11.2
الفصل الثالث : النتائج والمناقشة		
٢٣	الأطياف الالكترونية لليكاند المحضر	١-٣
٢٤	تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات	2.3
٢٥	تحضير المعقدات الصلبة	3.3
٢٥	أطياف الأشعة تحت الحمراء	4.3
٢٥	أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (DMPC) ومعقداته الفلزية	1.4.3
٢٨	قياسات التوصيلية المولارية	5.3

29	دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة	6.3
30	الأطياف الإلكترونية للمعقدات المحضرة	7.3
34	الأشكال المقترحة	8.3
35	الاستنتاجات	
36	التوصيات	
37	المصادر	
40	الخلاصة باللغة الانكليزية	

فهرست الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ت
--------	--------------	---

١٧	المواد الكيميائية المجهزة من شركة (B.D.H) ودرجة نقاوتها	1-2
١٧	المواد الكيميائية المجهزة من شركة (Fluka) ودرجة نقاوتها	٢-٢
١٨	الصيغ المتوقعة والتسمية والخصائص الفيزيائية لليكاند المحضر	٣-٢
٢١	الخصائص الفيزيائية لمعدقات الليكاند (DMPC) ()	٤-٢
٢٣	الطيف الالكتروني لليكاند المحضر	١-٣
٢٦	أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند () (DMPC) ومعدقاته	٢-٣
٢٨	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لأنواع مختلفة من الالكتروليبات في مذيبات مختلفة	٣-٣
٢٩	التوصيلية المولارية لمعدقات الليكاند (DMPC) في المذيب (DMSO) و (DMF) بتركيز (1×10^{-3}) ودرجة حرارة (٢٥)	4-3
٢٩	قابلية الذوبان لمعدقات الليكاند (DMPC) في مذيبات مختلفة	5-3
	فهرست الأشكال	
٢٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية لليكاند (DMPC)	1.3
٢٤	النسب المولية لمعدد الكوبلت مع الليكاند (DMPC)	2.3
٢٧	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (DMPC)	3.3
٢٩-٢٨	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدد الكوبلت (DMPC)	4.3
٣١	مخطط أوركل للكوبلت (II)	5.3
٣٢	الانتقالات الالكترونية لمعدقات النحاس (II) ثماني السطوح	6.3
٣٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدقات الليكاند (DMPC) مع الكوبلت	7.3

٣٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقدات الليكاند (DMPC) مع النحاس	8.3
٣٤	الاشكال المقترحة لمعقدات الليكاند (DMPC) مع الكوبلت	9.3

المختصرات

DMPC	2,3- Dimethyl -1-phenyl-4(3-phenylprop-2-enylidene)3-pyrozoline-5-one
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl Sulphoxide
L.M.C.T	Ligand- metal charge transfer
M.L.C.T	Metal-ligand charge transfer
Ph	Phenyl group

الخلاصة

تضمن البحث تحضير ليكاند من قواعد شف وذلك بتكاثف ٤-امينو انتي بايرين مع الفانالين ليعطي الليكاند

2,3- Dimethyl -1-phenyl- 4-(3-methoxy 4-hydroxy benzeldene) 3-
pyrozone-5 –one

تم تشخيص الليكاند المحضر بالطرق الطيفية المتاحة وهي طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية وطيف الأشعة تحت الحمراء وقياس درجة الانصهار .

وقد أستعمل هذا الليكاند في تحضير معقدات جديدة لكل من الكوبلت (II) والنحاس (II) وتم حساب نسبة (الفلز : ليكاند)

وأظهرت نتائج (UV – Vis) و الأشعة تحت الحمراء (IR) دعما للصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات .

وبينت دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات المحضرة في مذيبي DMF وDMSO وعند التركيز (1×10^{-3}) مولاري وبدرجة حرارة المختبر أن معقد النحاس مع الليكاند عديم الصفة الأيونية بينما بقية المعقدات ذات صفة أيونية .

1.1- مقدمة عامة

حازت الكيمياء التناسقية في السنوات الأخيرة على إهتمام واسع في الكيمياء ، لتطورها بشكل سريع في الجانب العلمي المتمثل في تحضير وتشخيص المعقدات التناسقية ، وقد استخدمت هذه المعقدات في مجالات واسعة في الطب(1,2) والصناعة(3) والزراعة(4) كذلك في مجال التلوث(5). إن تكوين المعقدات تشمل العناصر الانتقالية و العناصر الممثلة ، لكنها لوحضت خصوصا مع أيونات العناصر الانتقالية كونها توفر أوربتالات فارغة كذلك تكون طاقة أوربتالاتها أوطى من أوربتالات ذرة اللافلز الداخلة في تركيب الليكاند الذي يمتلك مزدوجات إلكترونية غير مشتركة قابلة للتأصر مع الايون الفلزي. ومن بين العدد الكبير من الليكاندات تعد قواعد شف واحدة من

أهم الليكاندات العضوية الداخلة في تكوين الكثير من المعقدات التناسقية عن طريق منحها الكترولونات إلى العناصر عامة و الإنتقالية خاصة.

2.1. قواعد شف

تسمى المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الأزوميثاين (C=N) (Azomethine)⁽⁶⁾ بقواعد شف (Schiff Base) وحضرت قواعد شف لأول مرة عام (1864)⁽⁷⁾ من قبل العالم الألماني هوغو شف (Hugo Schiff) بعملية تكاثف للالديهيدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية الأليفاتية أو الأورماتية لذلك سميت قواعد شف. وتعتبر ليكاندات قواعد شف صنف مهم جدا في الكيمياء التناسقية لما لها من تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة ففي السنوات الأخيرة زاد الاهتمام بشكل كبير في تحضير ودراسة خواص معقدات العناصر الانتقالية الحاوية على ليكاندات قواعد شف⁽⁸⁾ إذ تعتبر هامة جدا في كثير من التفاعلات البيولوجية لاسيما في تفاعلات الهدم الغذائي للأحماض الامينية والمركبات الكربونيلية الناتجة من البروتينات والكربوهيدرات على التوالي⁽⁹⁻¹¹⁾.

أعطيت لقواعد شف عدة تسميات منها الاينيلات⁽¹²⁾ (anils) ، الإيمينات (Imines) ، الكيتمينات (Ketimines) عندما تشتق من الكيتون ، الديمينات (Aldimines) عندما تشتق من الألديهيد⁽¹³⁾ وبنزانيات (Benzanils)⁽¹⁴⁾ وبنزلدين انيلين⁽¹⁵⁾ .

أخذت مجموعة الأزوميثاين (Azomethine group) (C=N) تنافس مجموعة الكاربونيل (C=O) بوصفها مجموعة عاملة في الكيمياء العضوية وفي بعض الأحيان تفوقها من حيث قابليتها على تكوين المعقدات⁽¹⁶⁾ . وقد وجد أن لعدد من الإيمينات صفات البلورات السائلة⁽¹⁷⁾ (Liquid Crystals).

3.1- طرائق تحضير الإيمينات

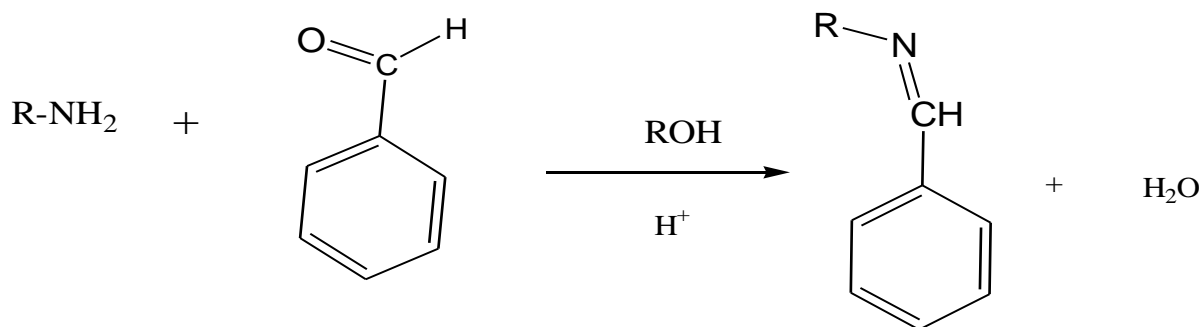
الإيمينات هي المركبات الكيميائية الحاوية على أصرة كاربون نتروجين المزدوجة وهناك طرائق متعددة لتحضير هذه المركبات تعتمد على تفاعلات معروفة منها :-

a- تفاعل الأيمينات الأولية الأليفاتية أو الأروماتية والاحماض الأمينية مع الألدهايدات أو الكيتونات

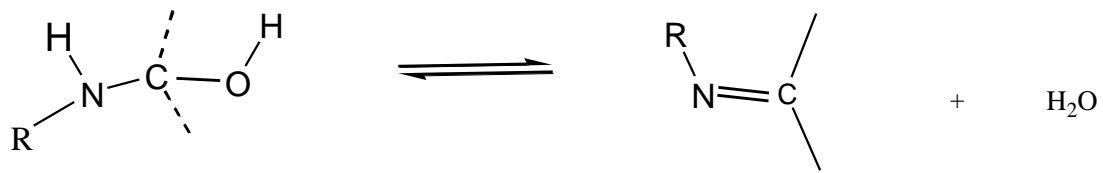
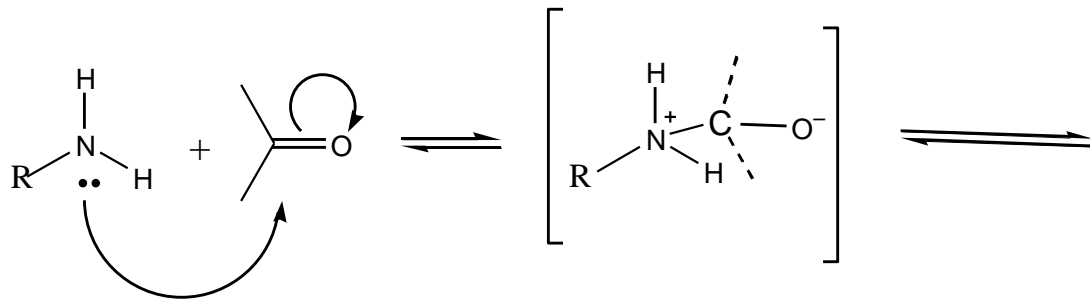
ينتج عن هذا التفاعل الإيمينات تزداد سرعة التفاعل بوجود قليل من حامض الخليك الثلجي

كعامل

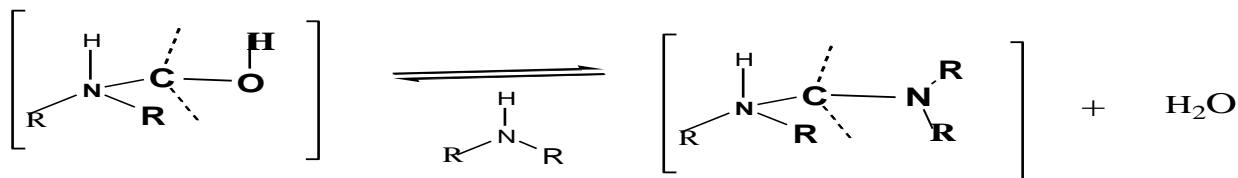
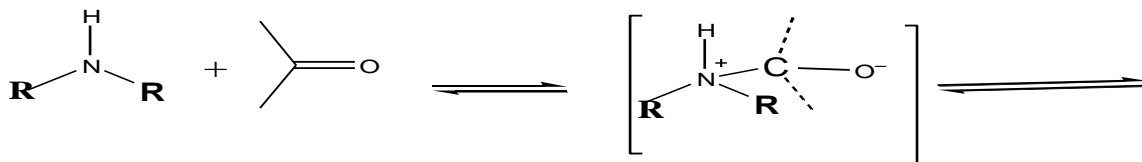
مساعد⁽¹⁸⁾ كما في التفاعل الآتي :



وبموجب ميكانيكية التفاعل التالية

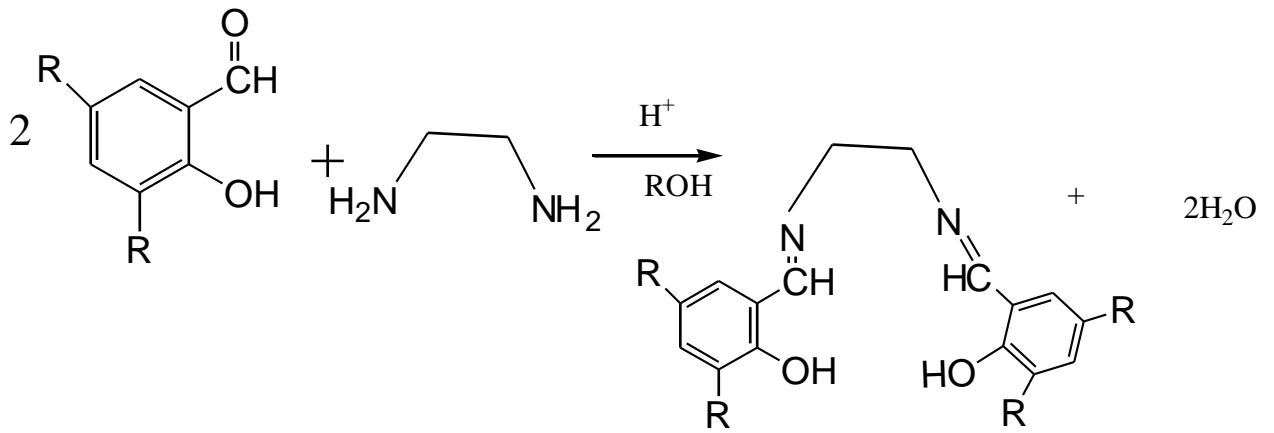


وبالنسبة للأمين الثانوي

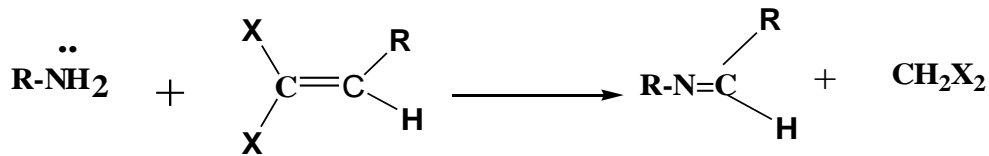


في ميكانيكية الأمين الأولي ، التفاعل يعتمد على تكوين (Hemiaminal). كونه مركبا وسطيا غير مستقر، إذ يتم سحب جزيئة الماء أما عن طريق التقطير التدريجي أو بوجود كلوريد التيتانيوم ثم يعطي الأيمين، بينما في حالة الأمين الثانوي فإن عملية سحب جزيئه الماء تكون عملية غير سهلة ، بسبب عدم توفر البروتون القابل للانتقال بسهولة .

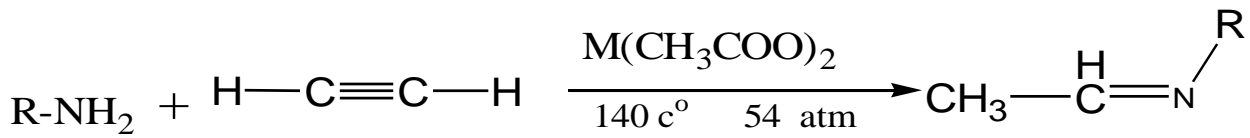
كذلك ممكن ان تحضير الايمينات من تكاثف الالدهايدات أو الكيتونات مع مركبات ثنائية الأمين⁽¹⁹⁾ .



b- تفاعل الأمينات الأولية مع الالكينات ثنائية الهاليد (20)



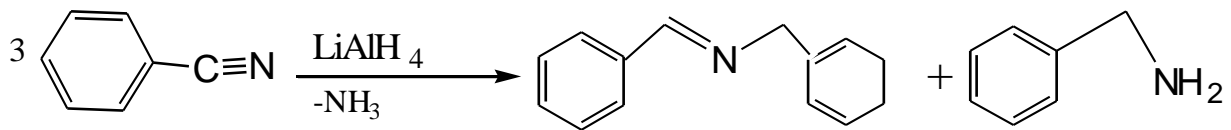
c - تفاعل الأمينات الأولية مع الاستيلينات بوجود خلات الخارصين أو الكاديوم (21)



أستيلين أمين

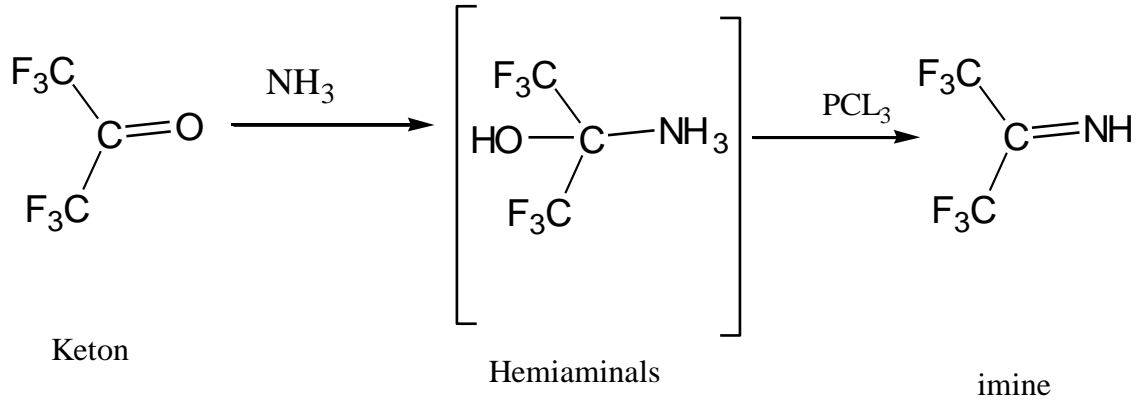
أولي

d- اختزال النيتريلات بهيدريد الليثيوم الألمنيوم (22-23)



f- سحب الماء من الهيمي أمين

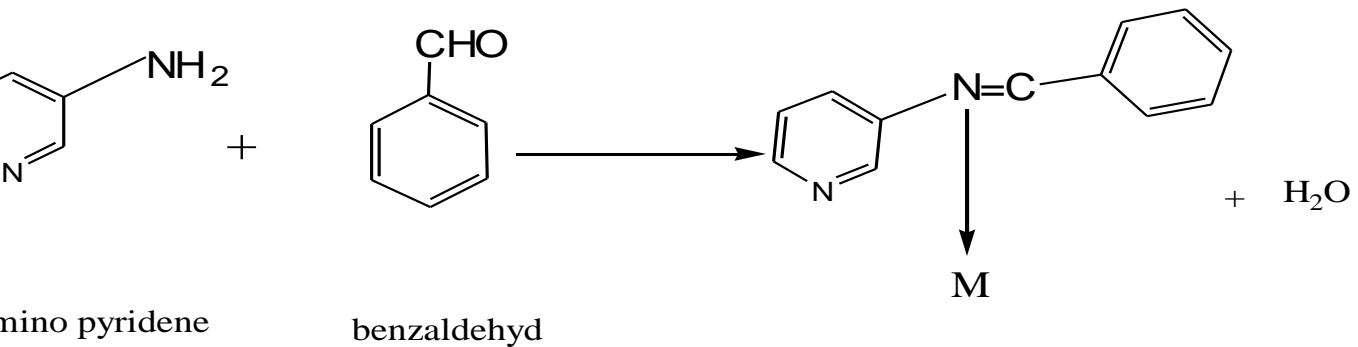
وهو عملية سحب الماء من Hemi-aminals المتكون من مهاجمة مجموعة الأمين لمجموعة الكاربونيل (25,24) وهو في الأغلب مركب وسطي مثل التفاعل

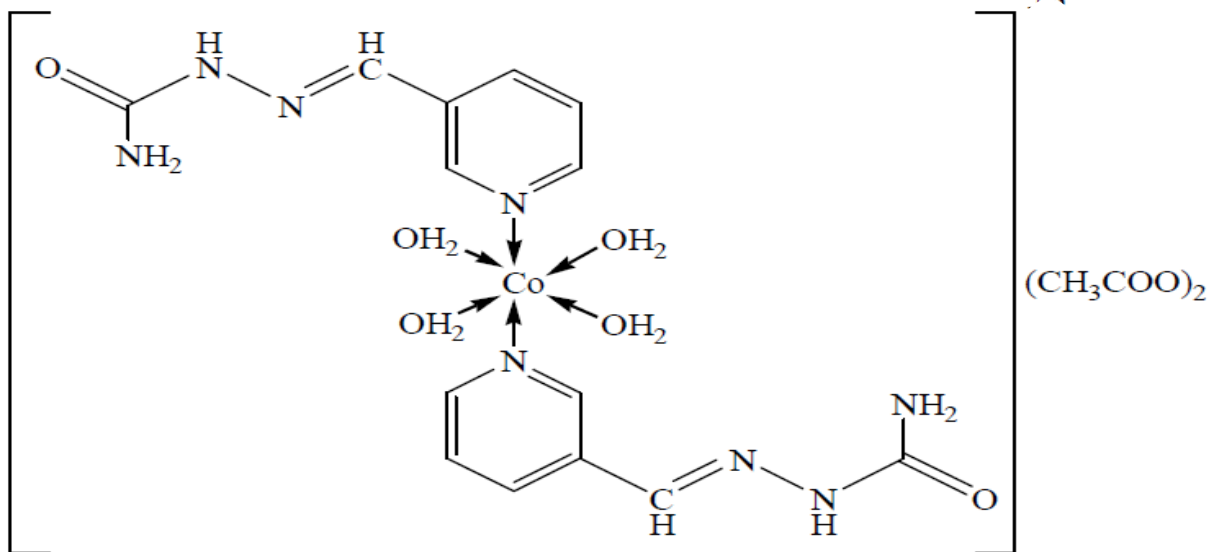


4.1- تصنيف قواعد شف حسب المواقع المانحة

1.4.1- معقدات قواعد شف أحادية السن

في هذه المعقدات تمتلك الجزيئية ذرة نتروجين واحد تعمل بشكل ذرة مانحة ، وبسبب كون الصفة القاعدية لمجموعة الازوميثاين (C=N) ليس قوية ، لذلك فإن المعقدات الناتجة عن قواعد شف أحادية السن معظمها ذات استقرار واطئ نسبيا (26) . تم الحصول على ليكاندات قواعد شف محضرة من البنزالديهيد مع 2 أو 3-امينو بيريدين حيث تتناسق فيها نتروجين الايمين مع الايونات الفلزية كالبلاتين(II) والبلاديوم(II) والنيكل(II) من جهة واحدة (27) .

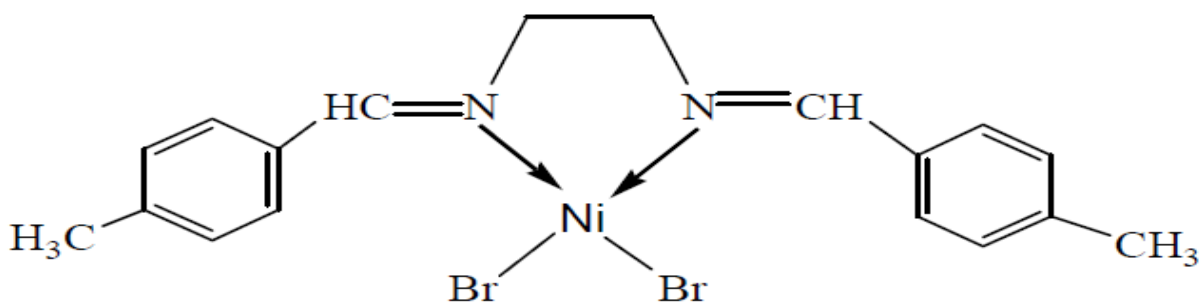




Bis[3-[(E)-2-(amino carbonyl)hydrazonomethyl]pyridine-N]tetra aqua cobalt(II) diacetate.

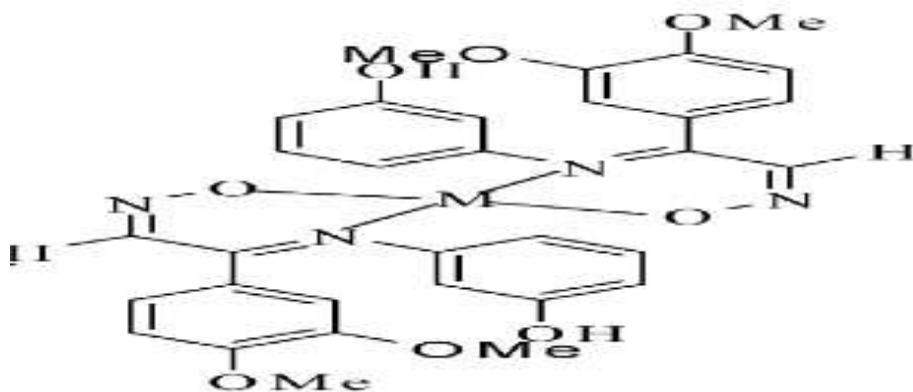
2.4.1- معقدات قواعد شف ثنائية السن

اعتمادا على أنواع الذرات المانحة فيما إذا كانت (N,N) أو (N,O) ⁽³⁰⁻²⁸⁾ يوجد نوعان شائعان من هذه الليكاندات، ويمكن الحصول على قواعد شف الحاوية على ذرات (N,N) من تكثيف جزيئين من الالديهيد أو الكيتون مع جزيئه ثنائية الأمين أو بالعكس وفي حالة (Diamine) يمنح تكون الحلقة الكيليتية إستقرارية لأصرة فلز- نتروجين (M-N) ويمكن أن تكون المعقدات أحادية أو ثنائية الليكاندات.



(N₂)

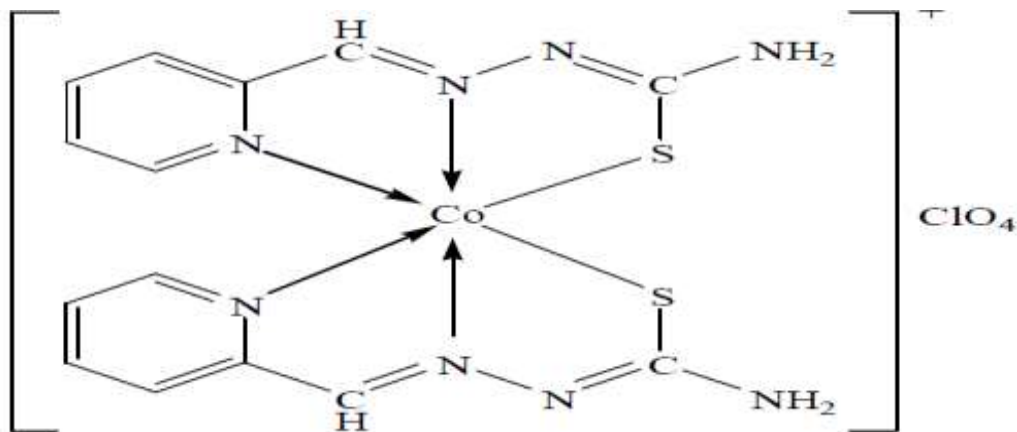
أما في حالة قواعد شف التي من نوع (N,O) فإن الأوكسجين يوجد في الغالب على شكل مجموعة هيدوركسيل وتعمل هذه الليكاندات في معظم الحالات بصفة أيونية أحادية الشحنة السالبة



(NO)

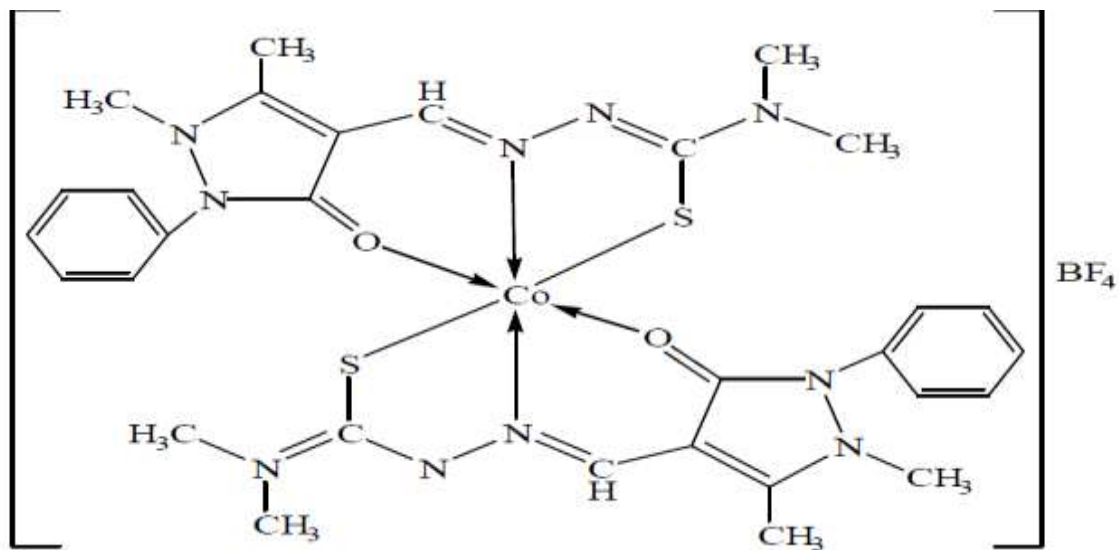
3-4.1 معقدات قواعد شف ثلاثية السن

تم تحضير العديد من قواعد شف ثلاثية السن التي تمتلك المجاميع المانحة (N,N,N) أو (N,O,O) أو (N,N,S) أو (N,S,O)⁽³³⁻³¹⁾. تشتق هذه القواعد من ليكاندات ثنائية السن المتشابهة بإضافة مجموعة أخرى مانحة مثل مجاميع الهيدروكسيل أو الأمين أو الثايول وتكون هذه الليكاندات معقدات فلزية مستقرة



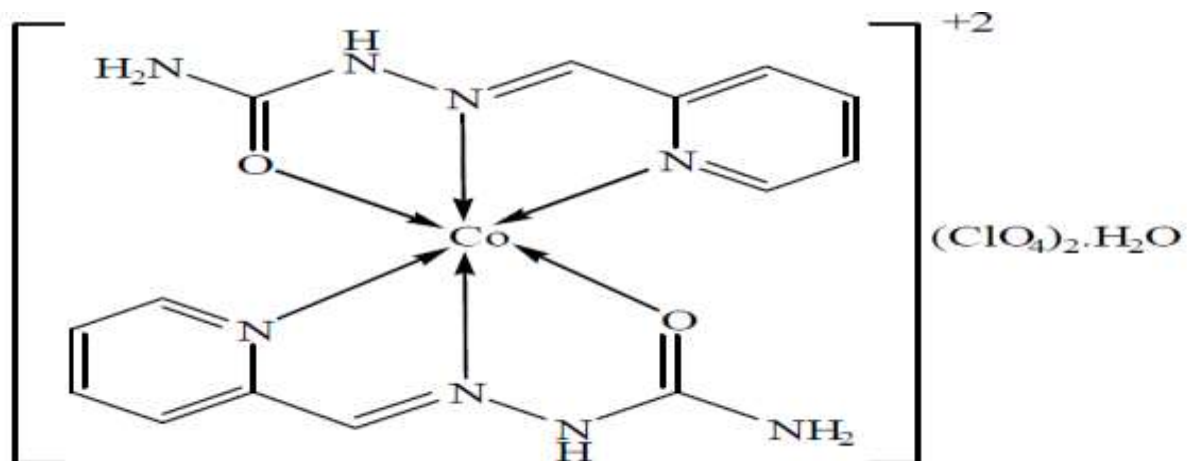
(N₂S)

Bis (Pyridine-2-carbaldehydthiosemicarbazonato) cobalt (III) Per chlorate



(NSO)

mer-Bis(2,3-dimethyl-5-oxo-1-phenyl-2,5-dihydro-1H-pyrazole-4-caraldehyde-4,4-dimethyl thiosemi carbazonato-R3S,N,O) cobalt(III)tetra fluoro borate



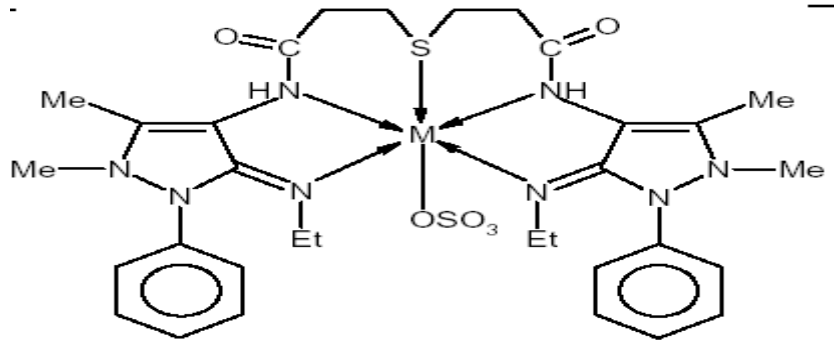
(NOO)

Bis [1-(E)-2-pyridinylmethylidene]semicarbazide]Cobalt(II) diperchlorate

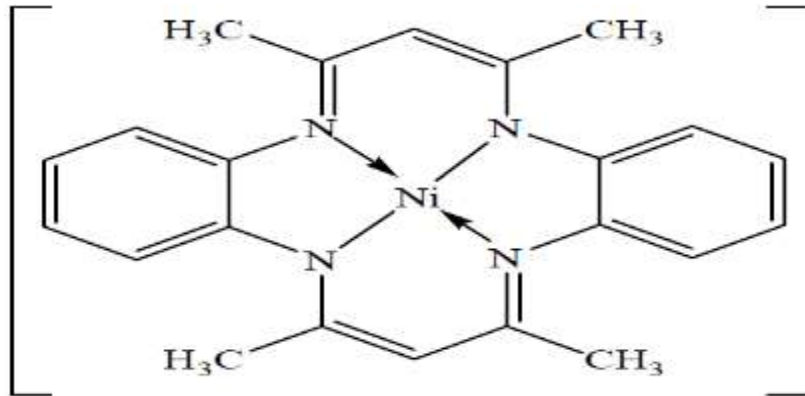
4-4.1 معقدات قواعد شف متعددة السن

إن قواعد شف رباعية السن التي تكون حاوية على مجموعة الذرات المانحة (N,N,N,N) مثل قواعد شف المشتقة من البنزل أو مجموعة (N,N,O,O) كقواعد شف مشتقة من الاسيتيل أسيتون قد درست بصورة واسعة لقدراتها العالية على التناسق مع الأيونات الفلزية وتكوين معقدات مستقرة وتوجد أيضا أنواع من قواعد شف خماسية السن تحوي على المجاميع المانحة (N₄,N₂O₂,N₃S₂,N₂O₂S) حيث درست بشكل واسع (38-34)

كما درست العديد من قواعد شف سداسية السن وسباعية السن وتساعية السن المتناسقة مع أيونات فلزية مختلفة حيث تحوي هذه القواعد على الذرات المانحة (N₂O₄) أو (N₆) أو (N₅O)

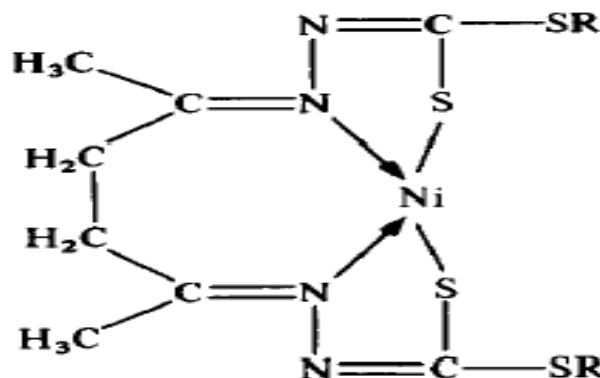


N₄S



N₄

Tetra aza annulene Nickel (II)



NNSS

5.1- تطبيقات قواعد شف ومعداتها

تعد الايمينات ومعداتها الفلزية صنفا من المركبات التي درست بشكل واسع بسبب فعاليتها الكيميائية وقدرتها المخلبية وخصائصها الفيزيائية وتطبيقاتها الكثيرة في مجالات عديدة ومنها المجالات الصناعية^(40,39)، إذ أستخدمت بوصفها مواد مانعة للتآكل^(42,41)، ومحفزات⁽⁴³⁾، وفي تحضير البوليمرات⁽⁴⁴⁾ وكما أستخدمت الإيمينات في البوليمرات لزيادة خاصية التوصيل الكهربائي⁽⁴⁵⁾. كما تم استخدام معدقات الايمينات في صناعة الحبر والأصباغ⁽⁴⁶⁾. وتكون هذه المركبات مع فلزات العناصر الانتقالية معدقات مخلبية ملونة تستخدم في التشخيص النوعي والكمي الدقيق لكثير من الأيونات الفلزية⁽⁴⁷⁾ كما استخدمت الايمينات في ألتشخيص والتحليل الكمي وفصل المركبات الحاوية على مجموعة الكاربونيل⁽⁴⁸⁾.

كما أن للأيمينات أيضا تطبيقات في كيمياء العقاقير والصناعات الدوائية وذلك لامتلاكها فاعلية بيولوجية بسبب احتواء هذه المركبات على مجموعة الأزوميثاين لهذا تستخدم بوصفها مضادات لكثير من الأمراض كونها تعمل مضادات للتشنج ومخفضات ضغط ألد⁽⁴⁹⁾ وكما معروف أيضا

فأن الايمينات ومعقداتها أبرزت مجموعة واسعة من الخصائص الصيدلانية بوصفها مضادات للالتهابات⁽⁵⁰⁾، ومضادات للفيروسات⁽⁵¹⁾، وكذلك مضادات للفطريات والبكتيريا^(52,53). كما تعد الايمينات مضادات لمرض السل^(54,55) ولها أهمية كبيرة في عملية الرؤية⁽⁵⁶⁾ visual (processes) والتفاعلات المتضمنة نقل مجموعة الأمين بتأثير أنزيمي^(57,58) (enzymatic transamination) وبعض التفاعلات المعجلة بواسطة فيتامين (B₆) كما أستخدمت بعض معقدات الايمينات الحاوية على الكوبلت بوصفها عوامل جديدة ضد مرض السرطان⁽⁵⁹⁾.

6.1- مشتقات الأنتي بايرين ومعقداتها مع أيونات العناصر الانتقالية

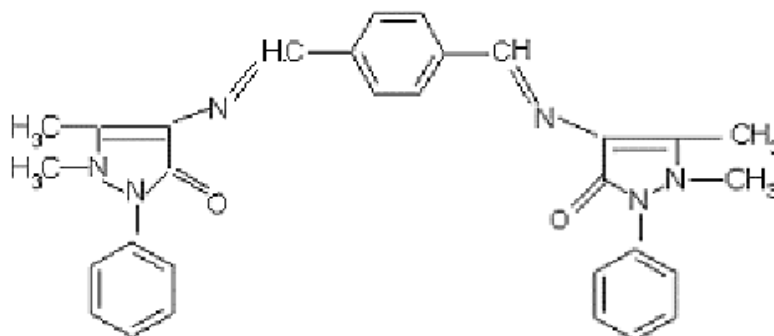
تعتبر معقدات الأنتي بايرين ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في مجالات متعددة منها الصناعي والطبية و التحليلية والزراعية فالمعروف أن الأنتي بايرين ومشتقاته مضاد للبكتريا أو مركب وسطي في تحضير كثير من المركبات الفعالة بيولوجيا. و مشتقات الأنتي بايرين ذات أهمية كبيرة جدا في المجالات الصناعية.

أما عن الحقل الأكاديمي فهي ذات أهمية في تشخيص المركبات العضوية، فمركبات الأمينو أنتي بايرين كأمينات أولية يمكن أن تضاف إلى مجموعة الكربونيل العائده للالديهيدات أو الكيتونات لتعطي نواتج تعويض متبلورة وتحتوي على مجموعة الأزوميثين (C=N)⁽⁶⁰⁻⁶¹⁾ بدلا من مجموعة (C=O) بعد لفظ جزيئة ماء من نواتج الإضافة الأولية وأن بعض مشتقات الأمونيا الأخرى تدخل مثل هذا النوع من التفاعلات لتعطي نواتج أخرى . ويستخدم كذلك الأنتي بايرين في تقدير الفينول⁽⁶²⁾ الكلي حيث يرتبط الأمينو أنتي بايرين من جهة الأمين بالمركبات الفينولية:

قام الباحث Tudor وجماعته⁽⁶³⁾ بتحضير ليكاند ثلاثي السن وآخر رباعي السن من تفاعل تكاثف

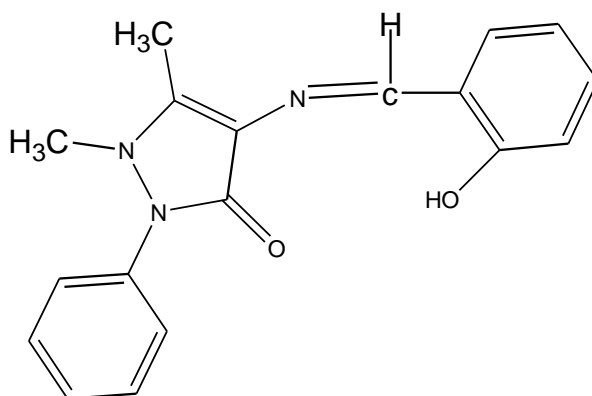
بين 4- aminoantipyrene مع كلا من 2-hydroxybenzaldehyde و

Terephthalaldehyde حيث نتج عن ذلك ليكاندين هما



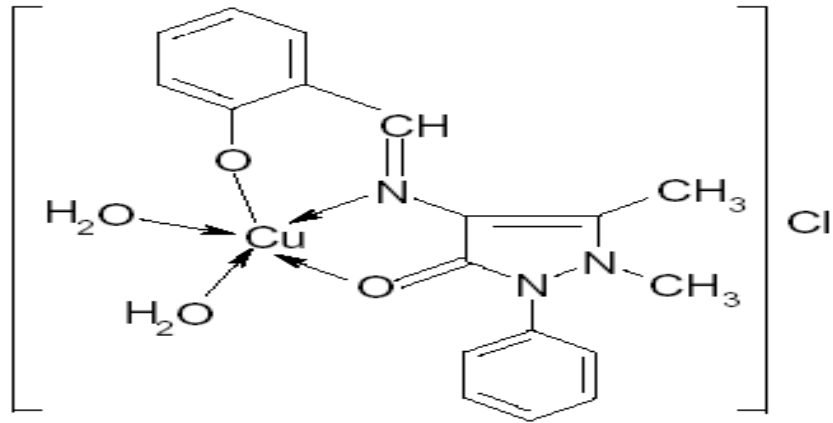
1-phenyl-2,3-dimethyl-3-pyrazolin-5-one-4-imino) terephthalic aldehyde

والآخر هو

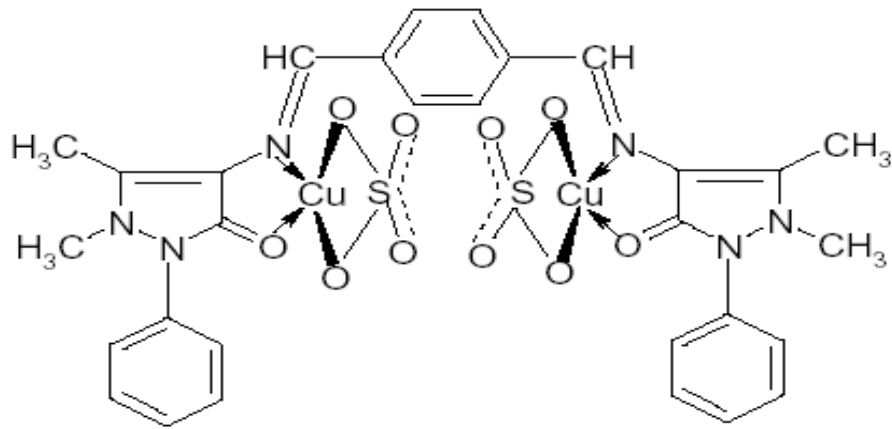


1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(N-salicylidene)-3-pyrazolin-5-one

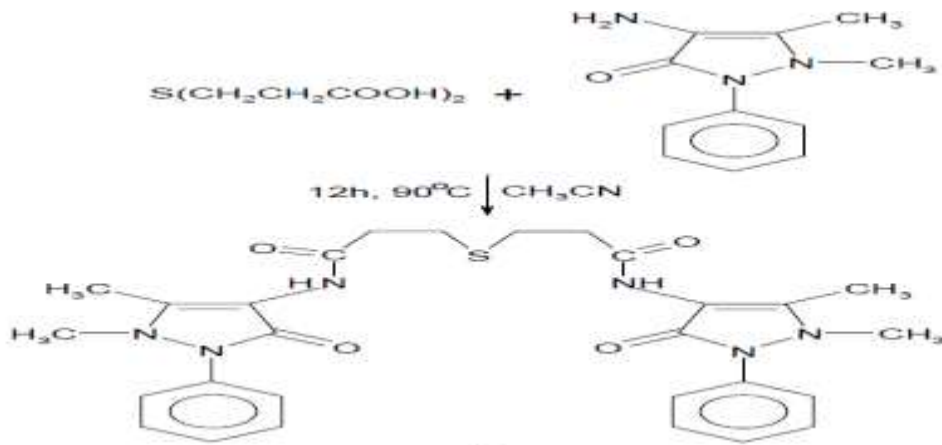
حيث أستخدم هذان اليكاندان في تحضير معقدان للنحاس (II) هما



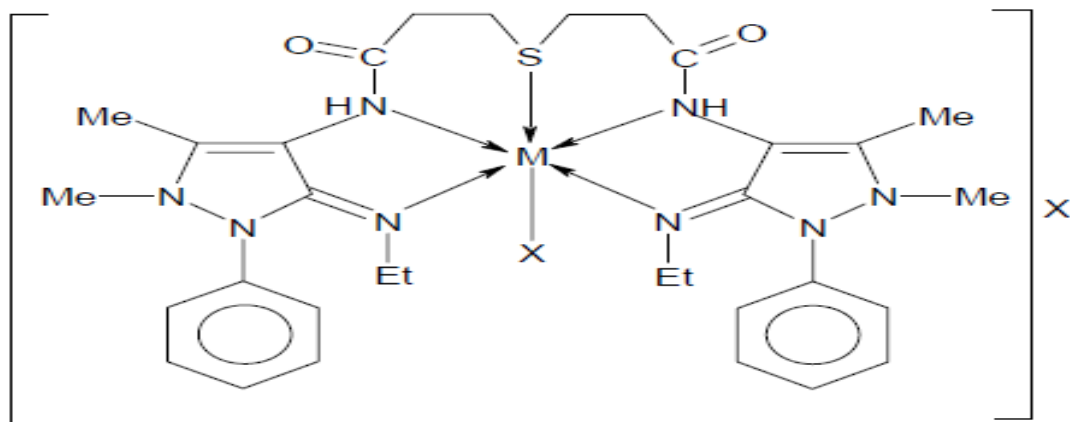
و



كما قام الباحث **Sulekh** وجماعته⁽⁶⁴⁾ بتحضير ليكاند خماسي السن من تفاعل تكاثف بين (3,3'-thiodipropionic acid) مع مولين من (4-amino antipyrine) حيث نتج عن ذلك ليكاند خماسي السن هو (3,3'-Thiodipropionic acid bis(4-amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one)).

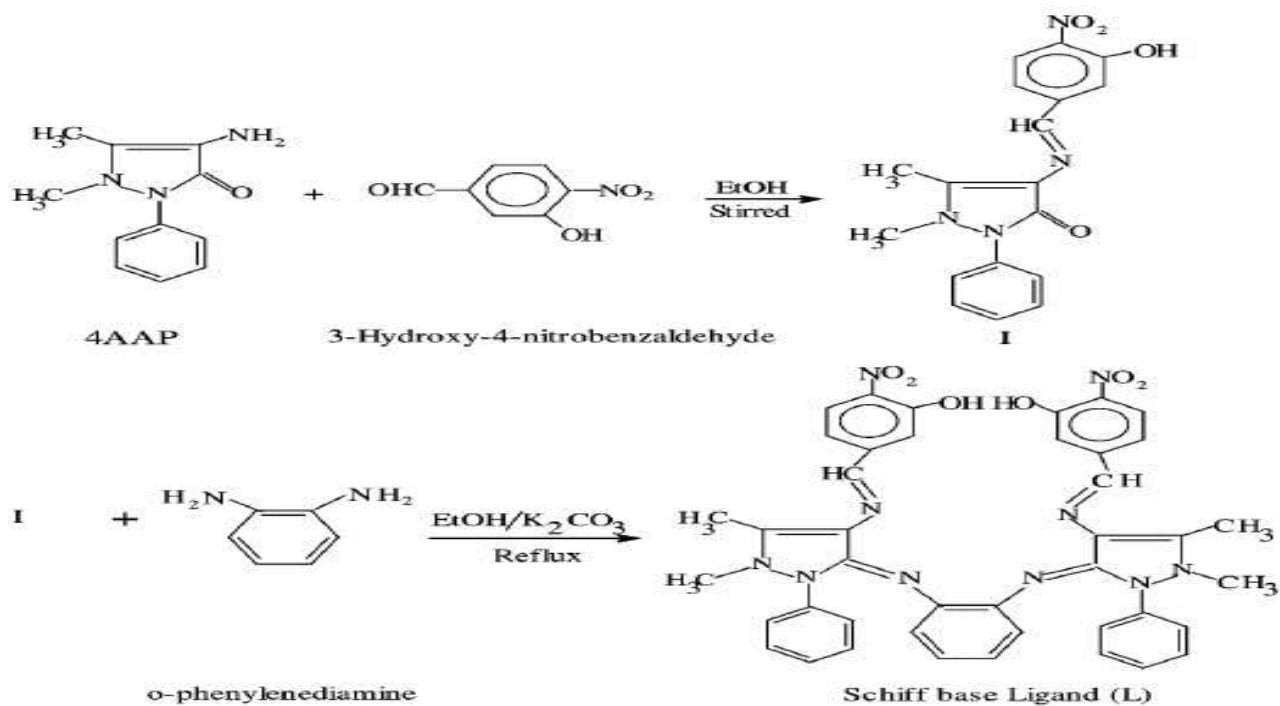


واستخدام هذا الليكاند في تحضير معقدات مع كلاً من ($Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}$)



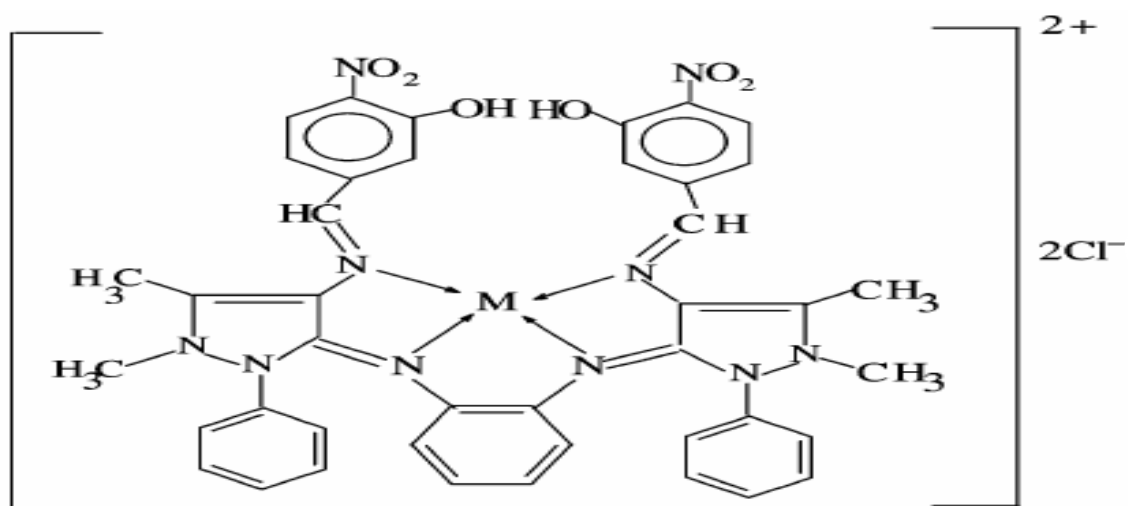
حيث X هو ايون الكلورايد

كذلك حضر الباحث Raman وجماعته⁽⁶⁵⁾ ليكاند متعدد السن من تفاعل تكاثف بين (4- Aminoantipyrine) و (3-hydroxy-4-nitrobenzaldehyde) ثم استخدم الناتج في تحضير ليكاند أيضا من تفاعل قاعدة شف وذلك بتكثيف الناتج مع (o-phenylene diamine).



واستخدام هذا الليكاند في تحضير معقدات مع كلا من

Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) and VO(IV)



7.1- الهدف من البحث

يهدف البحث إلى

١- تحضير ليكاندين من قواعد شف وذلك بتكاثف ٤- امينو أنتي بايرين مع السينا ملديهايد و الفانالين ليعطي الليكاندين

1- 2,3-Dimethyl -1-phenyl- 4(3-phenylprop-2-enylidene) 3- pyrozoiline-5
-on

2- 2,3-Dimethyl -1-phenyl- 4(3-methoxy 4-hydroxy benzyliidene)- 3-
pyrozoiline-5 -one

١- تشخيص الليكاندين المحضرين باستعمال التقنيات المتاحة وهي (UV-Vis) و (IR) و
(C.H.N.S)

٣- إجراء اختبارات أولية لتفاعل هذين الليكاندين مع مجموعة من العناصر الانتقالية واختيار عدد من العناصر التي تتفاعل مع الليكاندين المحضرين بتغير الوان مزج محاليل هذه الايونات مع محاليل الليكاندين .

٤- إجراء دراسة طيفية للمعقدات المختارة بالأشعة فوق البنفسجية- المرئية ثم تحديد الطول الموجي للامتصاص الأعظم لمعقدات الايونات المختارة ثم تحديد الظروف الفضلى لها وبناء منحنيات المعايرة للمعقدات المحضرة وإيجاد نسبة الفلز: الليكاند وحساب ثوابت الاستقرار.

٥- تحضير المعقدات الصلبة وتشخيصها بتقنيات (UV-Vis) و (IR) و (C.H.N.S) وقياس درجة الانصهار والتوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية لها .

٦- وفقا للنتائج المستحصلة تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة .

1.2- المواد الكيماوية المستخدمة

أستخدمت المواد الكيماوية الآتية في هذا البحث وحسب درجة نقاوتها كما موضح في الجداول الآتية

جدول (٢-١): المواد الكيماوية المجهزة من قبل شركة B.D.H

ت	أسم المادة	الصيغة	ألنقاوة %	ألوزن ألجزئي
١	Acetone	(CH ₃) ₂ CO	99	٥٨,٠٨
٢	Cobalt chloride hexa hydrate	CoCl ₂ .6H ₂ O	99	٢٣٧,٩٣
٣	Copper Chloride di hydrate	CuCl ₂ .2H ₂ O	٩٥	١٧٠
٤	Carbon Tetrachloride	CCl ₄	٩٩,٩	153.82
٥	Dimethyl Sulphoxid	C ₂ H ₆ SO	٩٨	٧٨,١٣
٦	Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	٩٩,٥	٨٨,١١
٧	4- Aminoantipyrine	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O	٩٨	203.04
٨	Glacial acetic acid	CH ₃ COOH	99.8	٦٠,٠٥

جدول (٢-٢): المواد الكيماوية المجهزة من قبل شركة Fluka

ت	أسم المادة	الصيغة	ألنقاوة %	ألوزن ألجزئي
١	Absolute ethanol	C ₂ H ₅ OH	٩٩,٩	٤٦
٣	Cinnamaldehyd	C ₉ H ₁₁ O	٩٥	١٣٢,١
٤	Di ethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	٩٩	٧٤
٦	Silver nitrate	AgNO ₃	97	٤٠
٧	Sodium nitrate	NaNO ₃	٩٨	٨٥,٠١

2.2 – الأجهزة المستخدمة

أستخدمت الأجهزة الآتية في القياسات التحليلية والطيفية والفيزيائية لليكاندات المحضرة ومعقداتها

١- مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الشعاع وأحادي الشعاع نوع

A- UV-visible spectrophotometer Shimadzu(Uv-1700),Japan.

B- UV-visible single beam,TR UV.754;Italy.

٢- مطياف الأشعة تحت الحمراء نوع

Test scan Shimadzu FTIR 8000 Series

٤- جهاز قياس درجة الانصهار نوع

Electro thermal, melting point, 9300-U.K.

٦ - جهاز قياس التوصيلية نوع

Conductivity meter, WTW, 720, Germany.

7- ميزان الكتروني حساس ذو أربع مراتب عشرية نوع

Balance BL 2105, Sartorius, Germany

٨ - فرن تجفيف نوع

Oven BS size two, Gallenkamp, England.

٩ - حمام مائي نوع

Water Bath -90, Hambury, England.

١٠ - مسخن مع محرك مغناطيسي نوع

Hot plate stirrer,J lab,LMS-100

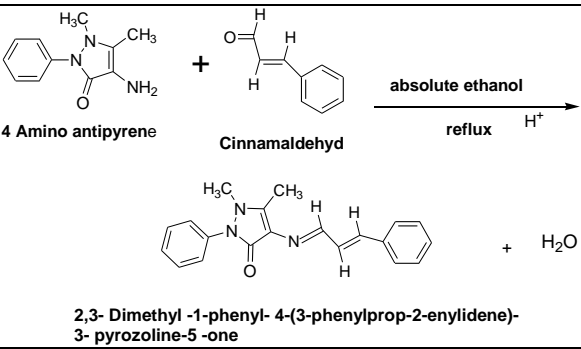
3.2-تحضير الليكاند (٦٦-٦٧)

تم تحضير مشتق للمركب (4-amino antipyrine) وقد استخدم كليكاند في تفاعلاته مع

كلوريدات ايونات العناصر Cu(II) , Co(II) لتحضير معقداتها والجدول (٢-4) يبين الصيغ

المتوقعة لليكاند المحضر وبعض خواصه الفيزيائية

جدول (٢-٣): الصيغ المتوقعة والتسمية والخصائص الفيزيائية لليكاند المحضر

الرمز	اسم المركب	الصيغة الجزيئية والتركيبية	اللون	درجة الانصهار (C°)	النسبة المئوية للناتج %
DMPV	2,3 Dimethyl -1-phenyl- 4(3-methoxy 4-hydroxy benzeldene) 3 pyrozoline- 5 -one	 <p>4 Amino antipyrine + Cinnamaldehyd $\xrightarrow[\text{reflux } H^+]{\text{absolute ethanol}}$ 2,3- Dimethyl -1-phenyl- 4-(3-phenylprop-2-enylidene)- 3- pyrozoline-5 -one + H₂O</p>	اصفر فاتح	225-227	80.5
		C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₃			

1.3.2- تحضير الليكاند (DMPC)

تم تحضير الليكاند (DMPC) بإذابة (1.32 g) (0.01 mol) من (Cinnamaldehyd) في كمية من الكحول الايثيلي المطلق ومزج مع (2.03g) (0.01 mol) من 4- amino (antipyrine) المذابة في كمية من المذيب نفسه وأضيفت قطرتين من حامض الخليك الثلجي . سخن المزيج بعملية التصعيد لمدة ساعتين ، ثم بُرد المزيج حتى تكون الراسب وتم ترشيحه وتجفيفه وتمت اعادة بلورته بالكحول الايثيلي المطلق وكان الناتج (2.2 gm) وبنسبة ناتج (69.4%) ودرجة انصهار (190-193 c°).

4.2- تحضير محاليل الليكاند

١- تحضير محاليل الليكاند (DMPC)

حضر محلول بتركيز (1×10^{-3}) مول.لتر⁻¹ لليكاند بإذابة (0.0317) غم من الليكاند في الكحول الايثيلي المطلق وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مل وحفظ في مكان مظلم .

ومن هذا التركيز أخذ ١٠ مل وخفف إلى ١٠٠ مل ليصبح التركيز 1×10^{-4} مول.لتر⁻¹

٢, ٥- طريقة النسب المولية

أخذت مجموعة من القناني الحجميه سعة (٥) مل ووضع في كل منها (١) مل من تركيز (1×10^{-4}) مول لتر⁻¹ من محلول أيون الفلز ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من محلول الليكاند (١-٤) مل بتركيز (1×10^{-4}) مول لتر⁻¹ وأكمل الحجم بالكحول الايثيلي لحد العلامة وقيست الامتصاصية لجميع المحاليل مقابل محلول المرجع و عند (λ_{max}) للمعقد.

٢, ٦- تحضير المعقدات الصلبة (68-69)

٢, ٦, ١- تحضير معقدات الليكاند (DMPC)

٢- تحضير معقد الكوبلت (II)

حُضر المعقد بنسبة مولية (فلز:ليكاند) (2:1) من إضافة (0.118 gm) من كلوريد الكوبلت سداسي الماء ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) المذاب في (10 ml) من الكحول الايثيلي المطلق إلى (0.317 gm) من الليكاند المذاب في (15 ml) من المذيب نفسه وسخن المزيج بعملية التصعيد في حمام مائي لمدة (٣٠) دقيقة ترك جانبا ليبرد لوحظ ظهور راسب رشح وجفف وأعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق وكان وزن الراسب (0.296gm) وكانت نسبة المنتج (75.7%) .

3- تحضير معقد النحاس (II)

حُضِرَ المعقد بنسبة مولية (فلز:ليكاند) (2:1) من إضافة (0.084 gm) كلوريد النحاس ثنائي الماء ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) المذاب في (10 ml) كحول الايثيلي المطلق إلى (0.317 gm) من الليكاند المذاب في (15 ml) من المذيب نفسه وسخن المزيج بعملية التصعيد في حمام مائي لمدة (٦٠) دقيقة تُرك جانبا ليبرد لوحظ ظهور راسب رشح وجفف وأعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق وكان وزن الراسب (0.198gm) وكانت نسبة المنتج (٥١,٥ %) (

جدول (٢-٤): الخصائص الفيزيائية لمعقدات الليكاند (DMPC)

نسبة الناتج %	درجة الانصهار (C^0)	ألون	أصيغة الجزيئية
75.7	225-227	اخضر فاتح	$[\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$
٥١,٥	240*	اخضر	$\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O})_2 \text{Cl}_2$

*=(decomp)

7.2- أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر ومعقداتها

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر ومعقداته الصلبة باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) بواسطة قرص ملح بروميد البوتاسيوم عالي النقاوة كحامل للنموذج وللمعقدات المحضرة.

8.2- قياس التوصيلية

حُضِرَ محلول لكل معقد صلب بتركيز (1×10^{-3}) مول.لتر⁻¹ في المذيب (DMSO)

و (DMF) وُقِيست التوصيلية المولارية للمحاليل المحضرة قيد الدراسة في جهاز التوصيلية^(٩٦)

9.2- دراسة ذوبانية المعقدات:-

أُجريت دراسة لمعرفة مدى ذوبانية هذه المعقدات المحضرة مع الليكاند في بعض المذيبات القطبية وغير القطبية وهي الكلوروفورم ، رابع كلوريد الكربون ، الكحول الايثيلي المطلق، الأسيتون، الدايبوكسان ،الماء وثنائي مثيل سلفوكسايد.من خلال أخذ كمية صغيرة جدا من كل معقد في أنبوبة اختبار وإضافة حجم قليل من المذيب وملاحظة ذوبان المعقد وكذا الحال مع الليكاند

10.2- أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية

حُضرت محاليل بتركيز (1×10^{-3}) مول/لتر-¹ بإذابة اوزان معينة من المعقدات المحضرة في الكحول الايثيلي المطلق وتم قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية لها مقابل الكحول الايثيلي كمحلول مرجع.

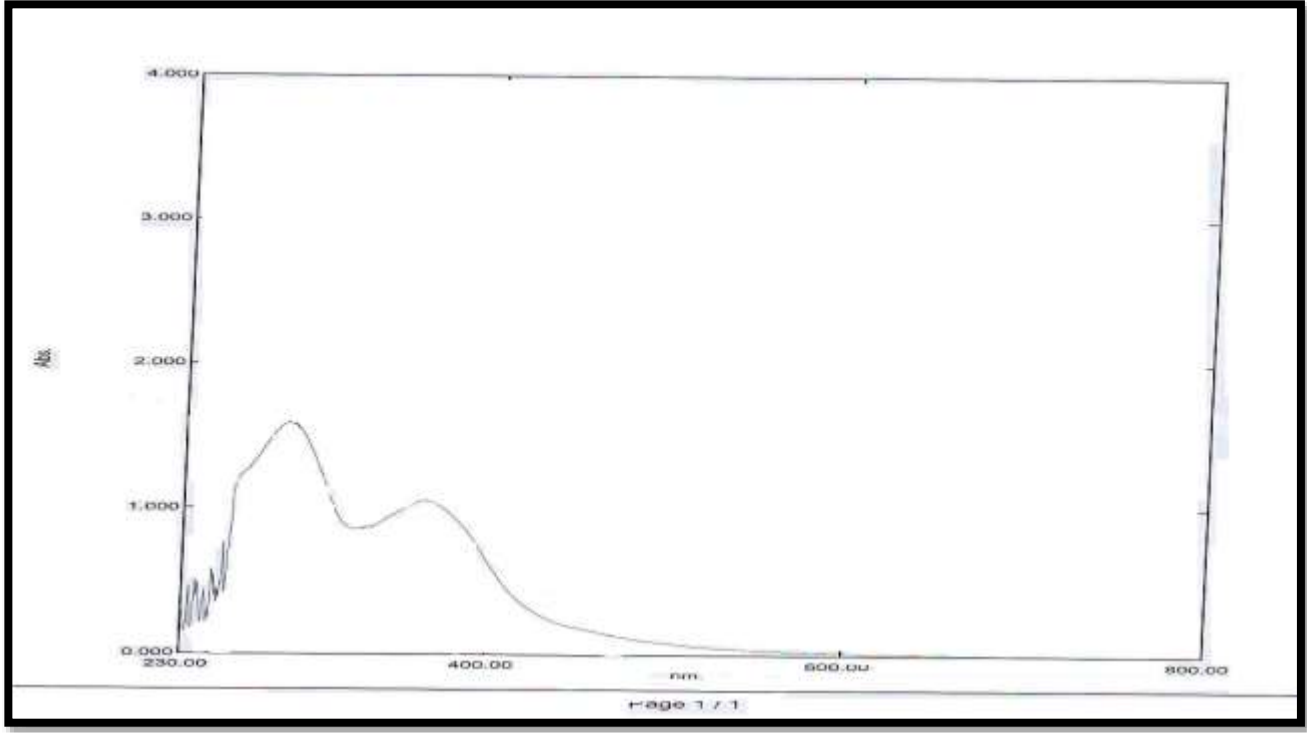
1.3 - الأطيف الإلكتروني لليكاند المحضر

يبين الشكل (١-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند المحضر (DMPC) ومنه يتضح إن طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند (DMPC) أظهر حزمتي امتصاص عند (٣٥٠) نانومتر و(٢٨٠) نانومتر تعود الأولى للانتقال $(n-\pi^*)$ والثانية للانتقال $(\pi-\pi^*)$ والجدول (1-3) يوضح الأطوال الموجية الظاهرة في الطيف الإلكتروني لليكاند المحضر مع أنواع الانتقالات وقيم الطاقة لكل انتقال باستخدام الإيثانول كمذيب:-

جدول (١-٣): الأطوال الموجية وأنواع الانتقالات لها في الطيف الإلكتروني لليكاند المحضر

أليكاند	أصيغة الجزيئية	λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	نوع الانتقال
(DMPC)	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O	٣٥٠	٢٨٥٧١	$n \rightarrow \pi^*$
		٢٨٠	٣٥٧١٤	$\pi \rightarrow \pi^*$

وفيما يلي أشكال طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند المحضر



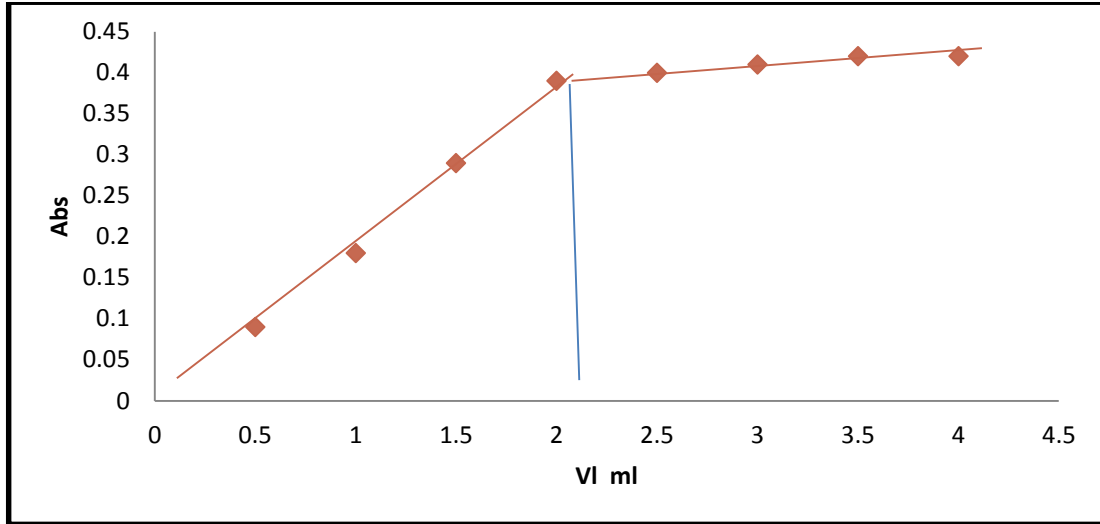
شكل (١-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند (DMPC)

2.3- تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات

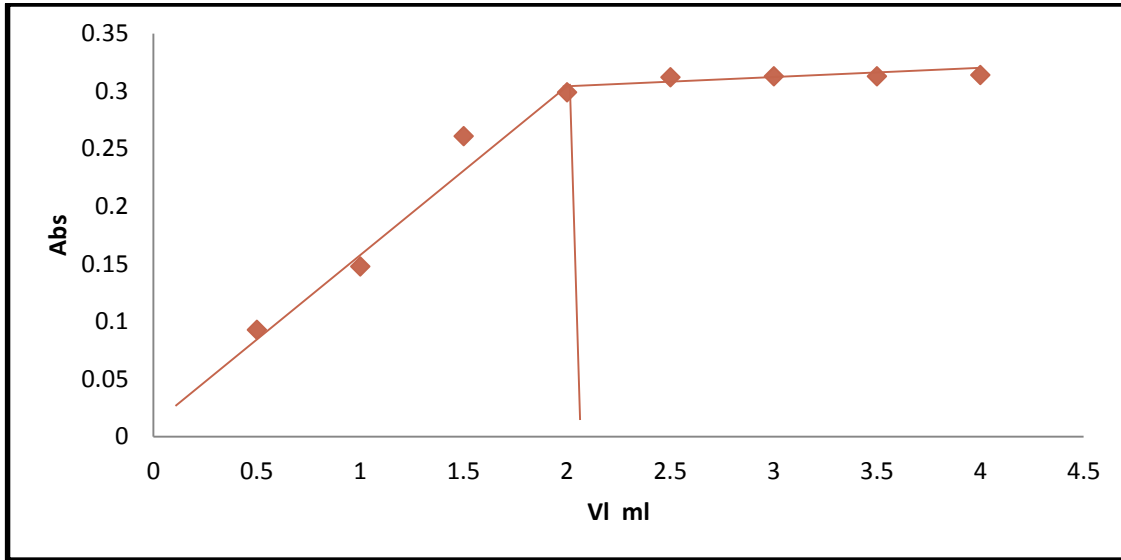
استخدمت طريقة النسبة المولية والتي قدمها (Jones and Yeo)⁽⁷⁰⁾ لمعرفة نسبة

(الفلز: الليكاند) للمعقدات قيد الدراسة مع الليكاند المحضر وتبين الأشكال من (٣-١٧) إلى (٣-

٢٨) النسب المولية للمعقدات وقد بينت النتائج أن جميع المعقدات كانت بنسبة مولية (٢:١)



شكل (٢-٣) النسب المولية لمعقد الكوبلت (II) مع الليكاند (DMPC)



شكل (٣-٣) النسب المولية لمعقد النحاس (II) مع الليكاند (DMPC)

3.3- تحضير المعقدات الصلبة

تم تحضير المعقدات الصلبة بإذابة كلوريدات الايونات الفلزية في الكحول الايثيلي وإذابة الليكاند بنفس المذيب ومزج المحلولين وأجراء عملية التصعيد للمزيج وتمت عملية إعادة البلورة للمعقدات الصلبة الناتجة بالكحول الايثيلي . تم تشخيص هذه المعقدات بواسطة التقنيات

ألمتاحة مثل تقنية أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والأشعة تحت الحمراء في عملية التشخيص كما تم الاستعانة بحسابات التوصيلية الكهربائية المولارية لاقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات وسيتم إدراج هذا النتائج ومناقشتها تباعاً".

4.3- دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (I.R)

1.4.3- دراسة أطياف الليكاند (DMPC) ومعقداته

1. منطقة الطيف المحصورة بين ($4000-1700 \text{ cm}^{-1}$)

أظهر طيف أليكاند (DMPC) شكل (٣-٢٩) حزمة امتصاص ضعيفة الشدة عند التردد (3100 cm^{-1}) تعزى إلى اهتزاز المط للأصرة $\bar{\nu}(\text{C-H})$ الأروماتية^(٧١)، في حين لوحظ ظهور حزمتي امتصاص ضعيفتي الشدة عند التردد (3000,2900 cm) تعود إلى اهتزاز مط الأصرة $\bar{\nu}(\text{C-H})$ الأليفاتية والألكينية^(٧٢).

٢. منطقة الطيف المحصورة بين ($1700 - 400 \text{ cm}^{-1}$)

تتميز هذه المنطقة من الطيف بأهميتها لأنها تظهر معظم حزم الامتصاص الخاصة بالليكاند التي تعاني من تغيرات جراء عملية التناسق مع الأيون الفلزي حيث لوحظ إزاحة الحزم في هذه المنطقة نحو ترددات أوطأ، و عند متابعة التغيرات أأاصلة على الأطياف لوحظ الآتي

a- أظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص عند التردد (1640 cm^{-1}) تعود لاهتزاز أالمط $\bar{\nu}$

(C=O)^(74,73) وقد عانى هذا الموقع إنزياحاً عند التناسق مع الأيونات الفلزية نحو

ترددات أوطأ او أعلى في أطياف المعقدات مما يؤكد حدوث التناسق عن طريق ذرة الأوكسجين في الليكاند.

b- أظهر طيف أليكاند حزمة امتصاص متوسطة أأشدة عند (1560 cm^{-1}) تعود إلى

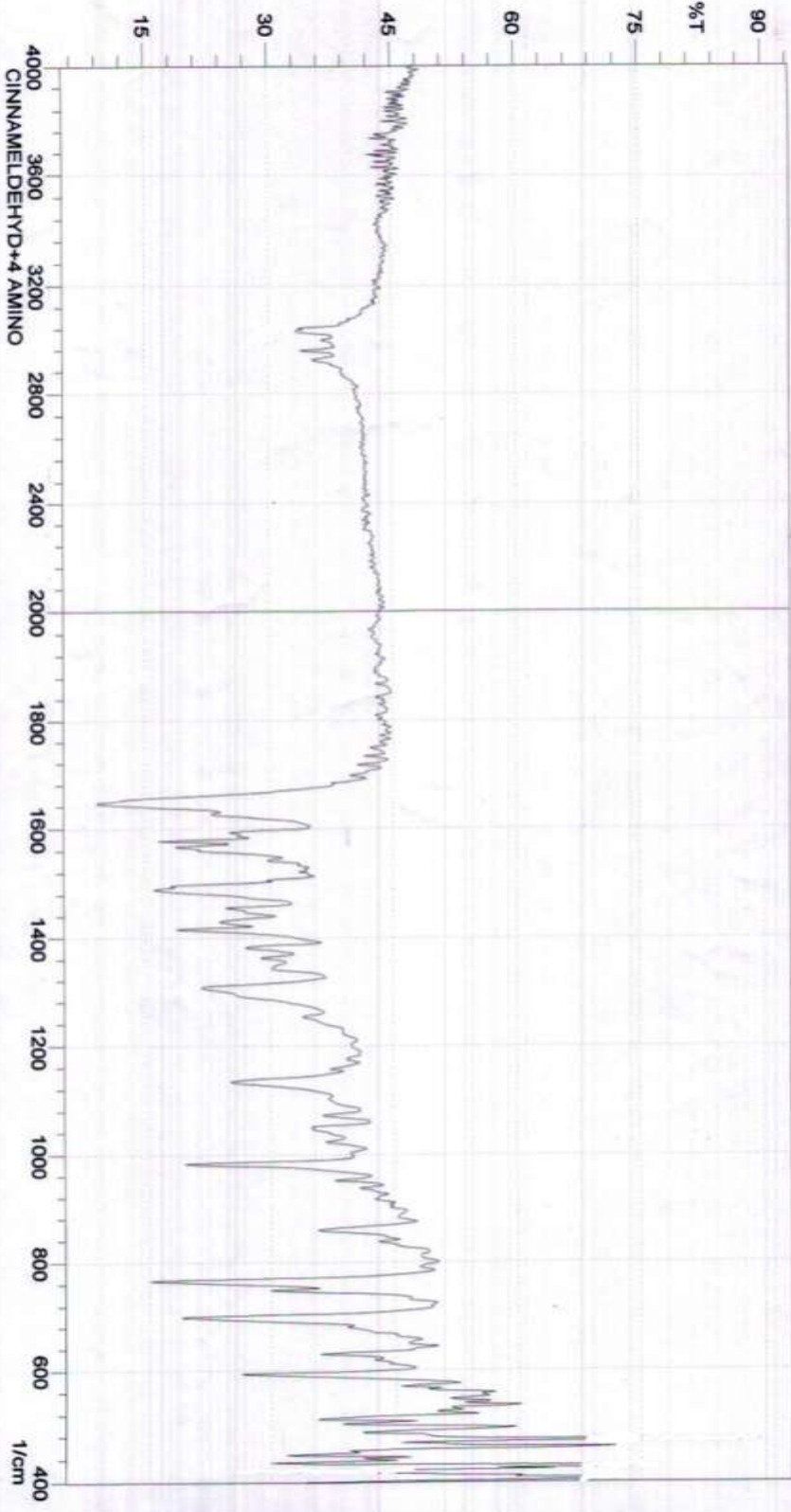
اهتزاز المط للأصرة (C=N)^(٧٦,٧٥) وقد عانى هذا الموقع إنزياحاً عند التناسق مع

الايونات الفلزية نحو ترددات أقل او اعلى في أطيف المعقدات مما يؤكد حدوث التناسق عن طريق ذرة نتروجين مجموعة الأزو ميثاين .

c- حزم امتصاص فلز- ليكاند :- ظهور حزم الامتصاص لهذا النوع من الأواصر في منطقة التردد الواطئ المحصورة بين ($600-400 \text{ cm}^{-1}$)⁽⁷⁷⁾ يعود إلى الكتلة الثقيلة نسبيا للذرة الفلزية وقد تمت دراسة أطيف الليكاند ومعقداته في منطقة الترددات المحصورة بين ($600-400 \text{ cm}^{-1}$) لتشخيص حزم الامتصاص الخاصة بأواصر فلز- أوكسجين وفلز- نتروجين للمعقدات حيث أظهرت أطيف المعقدات اختلاف واضح لحزم الامتصاص في هذه المنطقة مقارنة بطيف الليكاند الحر فقد أظهرت أطيف المعقدات حزم امتصاص ضعيفة متوسطة الشدة عند ($450-400 \text{ cm}^{-1}$) تعزى إلى اهتزاز المط للأصرة $\bar{\nu}(\text{M-O})$ بينما أظهرت الأطيف المشار إليها حزم امتصاص ضعيفة الشدة عند الترددات (490 cm^{-1} - 510) تعزى إلى اهتزازات الأصرة $\bar{\nu}(\text{M-N})$ وفيما يلي جدول يوضح التغيرات الحاصلة على مواقع الحزم لكل من الليكاند (DMPC) ومعقداته

جدول (٢-٣): يوضح أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (DMPC) ومعقداته بوحدة (cm^{-1})

ت	المركب	$\bar{\nu}(\text{C=O})$	$\bar{\nu}(\text{C=N})$	$\bar{\nu}(\text{M-N})$	$\bar{\nu}(\text{M-O})$
1	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$	1640	1560	- -	- -
٢	$[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}.\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	1610	1530	515	440
٣	$\text{Cu}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2$	1680	1665	510	425



Comment:
CINNAMELDEHYD+4 AMINO

No. of Scans: 20
Resolution: 4 [1/cm]

Date/Time: 6/17/2010 10:57:52 AM
User: rs

5.3- قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية (٧٨-٧٩)

تستعمل قياسات التوصيلية الكهربائية للمحاليل بشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغ الأيونية للمعقدات في المحلول ، إذ كلما كان عدد الأيونات التي يحررها المعقد في المحلول أكثر كانت درجة التوصيلية الكهربائية أكبر والمعقد الذي لا يتأين له توصيلية كهربائية واطئة يمكن إهمالها.

تعرف التوصيلية المولارية بأنها توصيلية (1cm³) من المحلول الذي يحتوي على (1mol) من المادة، ولايحذ استخدام الماء كمذيب في قياس التوصيلية المولارية بسبب قابلية تحلل المعقدات فيه أو لصعوبة إذابتها ولكن غالبا ما تستخدم المذيبات العضوية مثل سيانيد الميثيل, DMF, DMSO وغيرها ، حيث يكون المذيب خاملا بالنسبة للمعقدات وله ثابت عزل كهربائي عالي ولزوجة واطئة. والجدول (٣-٤) يبين قيم التوصيلية المولارية لألكتروليتات مختلفة في بعض من المذيبات المذكورة .

جدول (٣-٣): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التراكيز (1×10⁻³) مولاري لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة

Solvent	Non - Electrolyte	Electrolyte type			
		1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
Water	0.0	120	240	360	480
Ethanol	0 – 20	35 – 45	70 – 90	120	160
Nitro methane	0 – 20	75 – 95	150 – 180	220 – 260	290 – 330
Methyl cyanide	0 – 30	120 – 160	220 – 300	340 – 420	500
DMF	0 – 30	65 – 90	130 – 170	200 – 240	300
DMSO	0 – 20	30 – 40	70 – 80	----	----

في هذا البحث قيست التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات المحضرة بمذيب (DMSO) و (DMF) عند التركيز (1×10^{-3}) وفي درجة حرارة المختبر وذلك لغرض تحديد ألفة الألكتروليتية لها كونها أيونية أو متعادلة . وقد تبين من قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية إنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات حيث أن اظهر معقد النحاس (II) مع الليكاند (DMPC) سلوك المركبات المتعادلة غير الألكتروليتية وغير موصلة أو ضعيفة التوصيلية جدا للكهربائية في المحلول .

أما معقد الكوبالت فإنه يسلك سلوك المركبات غير المتعادلة فهي الكتروليتية وتكون متفاوتة التوصيل الكهربائي فتكون (1:2) وكما موضح في أجدول (٣-١٥) .

وكما تم التأكد من وجود ايون الكلور خارج الكرة التناسقية بواسطة محلول نترات الفضة (نترات الفضة المذابة في الماء المقطر) فعند إضافة محلول نترات الفضة الى المحلول المعقد المذاب في (DMSO) يتكون راسب أبيض في حالة وجود ايون الكلور خارج الكرة ألتناسقية ويزداد التعكير بزيادة عدد ذرات الكلور الموجودة خارج الكرة التناسقية

جدول (٣-٤): التوصيلية المولارية لمعقدات الليكاند (DMPC) في مذيب (DMSO) و

(DMF) بتركيز (1×10^{-3})

مولاري ودرجة حرارة (25°C)

ت	المركب	التوصيلية المولارية $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$	
		DMF	DMSO
٢	$[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	٧٠,٤	38.9
٣	$\text{Cu}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2$	٢٠,٩	18.9

6.3- دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة

إن قابلية المذيب على الإذابة تعتمد على عوامل متعددة منها عزم ثنائي القطب للمذيب، الخواص الحامضية والقاعدية والقدرة على تكوين الأواصر الهيدروجينية و الجدول (٣-١٨) يبين قابلية ذوبان المعقدات المحضرة في مذيبات مختلفة حيث نلاحظ إن المعقدات لا تذوب في الماء وتذوب في المذيبات العضوية .

الجدول (٣-٥): قابلية الذوبان لمعقدات الليكاند (DMPC) في مذيبات مختلفة

المركب	D.W	Acetone	DMSO	CCl ₄	CHCl ₃	Ethanol	DMF	Methmol
C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O	شحيح الذوبان	يذوب	يذوب	شحيح الذوبان	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب
[Co(L ₁) ₂ Cl.H ₂ O]Cl	شحيح الذوبان	يذوب	يذوب	شحيح الذوبان	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب
Cu(L ₁) ₂ Cl ₂	شحيح الذوبان	يذوب	يذوب	شحيح الذوبان	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب

7.3- الأطياف الإلكترونية للمعقدات المحضرة

إن معظم معقدات العناصر الانتقالية ملونة^(٨٠)، لذا فهي تظهر إمتصاصات عند اطوال موجية معينة في المنطقة المرئية من الطيف وهذه الامتصاصات ترافقها عادة إمتصاصات أخرى في المنطقة تحت الحمراء وفوق البنفسجية القريبة المجاورة لها .

ويمكن أن تعزى الامتصاصات في الأطياف الالكترونية للمعقدات إلى ما يلي:-

١ - أطياف ترتبط أساسا" بالليكاند وتعرف بطيف الليكاند حيث تمتص الليكاندات العضوية في أغلب الأحوال في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف حيث توجد ثلاثة أنواع من حزم امتصاص الليكاند^(٨١) وهي مرتبة تصاعديا حسب أطوالها الموجية كما يلي:-

a- إنتقالات ($n \rightarrow \sigma^*$) وتحدث في الجزيئات التي تمتلك زوج منفرد من الالكترونات لا يدخل في التآصر الداخلي مثل جزيئات الماء و الكحولات.

b- إنتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) وتحدث هذه الانتقالات في الجزيئات التي لها أواصر ثنائية أو ثلاثية دون وجود ذرات لها الكترونات لا تأصيرية مثل جزيئات الأوليفينات والدايينات .

c- إنتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) وتحدث هذه الانتقالات في الجزيئات التي تشترك ذراتها في التآصر ولكنها تحتوي على زوج منفرد من الالكترونات مثل جزيئات الألدهايدات والكيونونات الحاوية على مجموعة الكربونيل.

2- أطيايف نقل الشحنة (C.T): تمثل هذه الأطيايف الانتقالات الكترونية بين الفلز والليكاند نتيجة التآصر الحاصل بينهما وغالبا" ما تستقبل الأوربيتالات الفلزية الالكترونات عندها سيكون نقل الشحنة إلى ايون الفلز (L.M.C.T) ($L \rightarrow M$) سهلاً نسبياً خصوصاً عند حالات تأكسده العالية فضلاً عن اتصاف اوربيتالاته الشاغرة والمستقبلة للالكترونات بالاستقرارية مما يؤدي إلى (اختزال الفلز) والعكس صحيح عند انتقال الإلكترون من الفلز إلى أليكاند (M.L.C.T) ($M \rightarrow L$) سيؤدي بالنتيجة إلى (تأكسد الفلز)⁽⁸²⁾.

3- أطيايف ترتبط بالأيون المرتبط بالأيون المعقد وينتج من ارتباط الأيون المعقد (الموجب أو السالب) بأيون ذو حجم كبير مثل (NO_3^- , ClO_4^-).

4- أطيايف d - d : يظهر هذا النوع من الأطيايف نتيجة إثارة إلكترون بين مستويين للطاقة يتمثلان بأوربيتالات (d) للفلز إن هذا النوع من الانتقال غير مسموح به بحسب قاعدة لابورت^(84,83) (Laporte Rule) لذا تكون حزم هذا النوع من الانتقالات ضعيفة تظهر في المنطقة المرئية من الضوء. يعتمد الطيف الذي يظهره المعقد على طاقة انحلال المستوى الثانوي (d) وعلى عدد الالكترونات التي تشغلها الأوربيتالات المذكورة فضلاً عن حالة الأكسدة للأيون الفلزي وعدد الليكاندات المشاركة في تكوين المعقد والشكل الفراغي له وأنواعها.

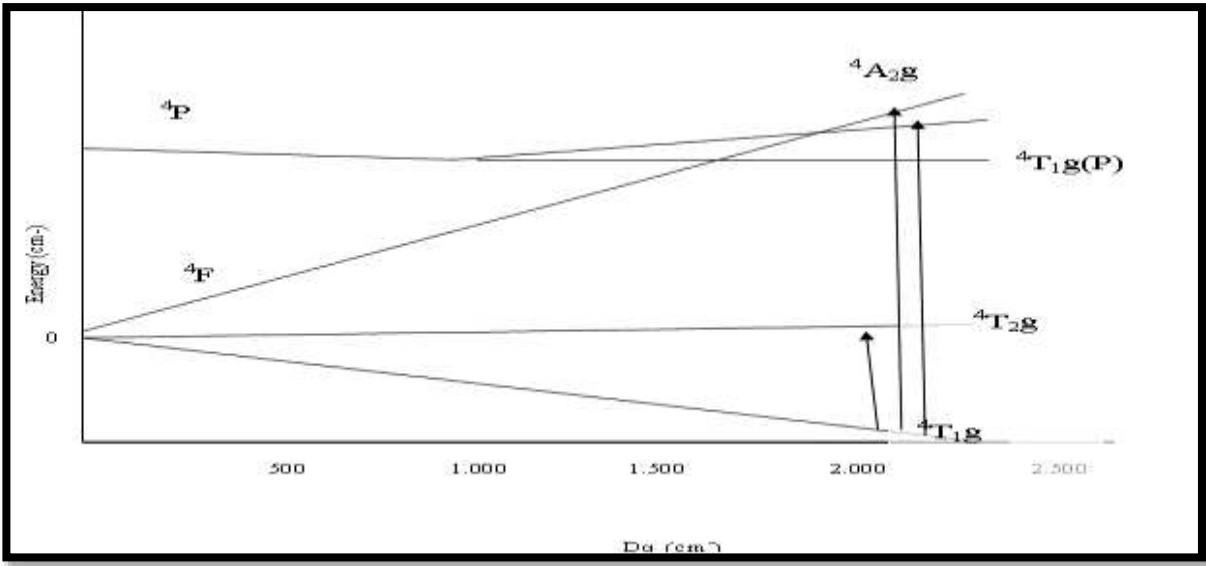
وفيما يلي تفسير للانتقالات الالكترونية للمعقدات المحضرة

٣,٧. ١ - معقدات ألكوبلت أثنائي:-

تمتلك معقدات الكوبلت الثنائي سبعة إلكترونات في المستوي (d) فيكون لها رمز الحد هو ($4F$) وبالتالي فإنها تظهر ثلاث أنواع من الحزم وهي مرتبة حسب ازدياد طاقتها:-



وهي موضحة بالشكل التالي حسب مخطط أوركل^(٨٥):-



شكل (٧-٣) يوضح مخطط أوركل للكوبلت الثنائي

جرى قياس الطيف الإلكتروني لمعقدات الكوبلت مع الليكاند (DMPC) وقد اظهر المعقد

حزمتي امتصاص في المدى $(12400, 12500) \text{ cm}^{-1}$ على التوالي تعود كل منهما (ν_1).

أما (ν_2) التي تقع في المدى المبين أعلاه فإنها لم تظهر في طيف المعقد وهذا يتفق مع ما ورد

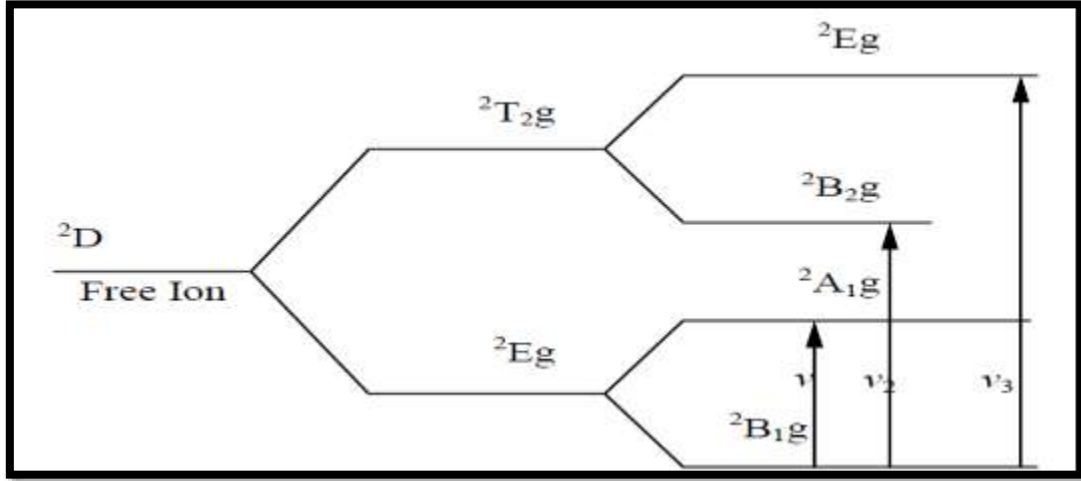
في الأدبيات في أن معقدات الكوبلت ثنائي التكافؤ ثماني السطوح عالي البرم أو ظهورها بشكل

ضعيف أما الحزمة (ν_3) فقد ظهرت في المدى $(22222 - 20974) \text{ cm}^{-1}$ إن ظهور هذه

الحزمة في هذا المدى أيضا دلالة على إن معقد الكوبلت ثماني السطوح.

٣,١٣.٢ - معقد النحاس الثنائي

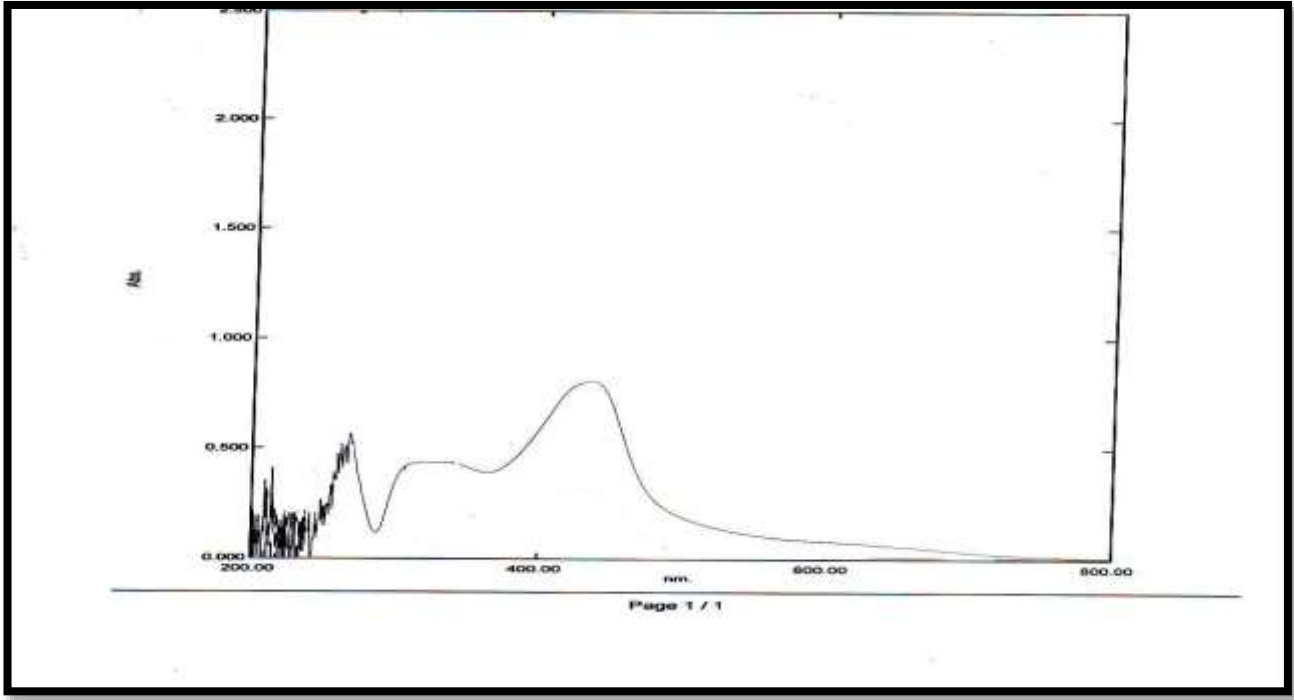
تظهر معقدات النحاس الثنائي ثمانية السطوح حزمة عريضة تمثل الانتقال (${}^2T_{2g}$ 2E_g) وتنقسم هذه الحزمة إلى ثلاث حزم في المجال ثماني السطوح بسبب تأثير (يان تيلر) وكما موضح بالشكل وهي^(٨٦)



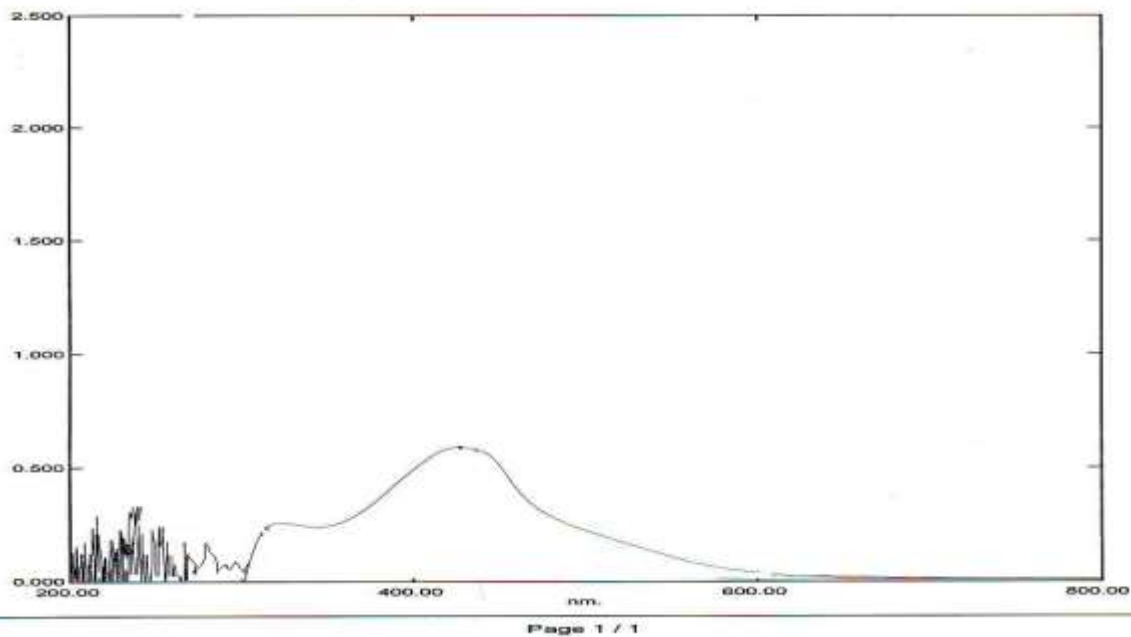
شكل (٣-٨) الانتقالات الالكترونية لمعقدات النحاس ثماني السطوح

وبشكل عام تظهر معقدات النحاس الثنائي سداسي التناسق حزم عريضة مترابطة تمتص دون cm^{-1} (١٠٠٠) لكنها خارج حدود القياس في جهاز طيف الأشعة فوق بنفسجية - المرئية لذلك لم تظهر في طيف معقد النحاس قيد الدراسة واطهر معقد النحاس حزمة امتصاص ضعيفة تعود للانتقال (ν_2) عند التردد cm^{-1} (١٦٠٠٠) فيما ظهرت قمة الامتصاص العائدة للانتقال (ν_3) عند التردد cm^{-1} (٢٣٢٥٥).

1- الأشكال الطيفية لمعقدات الليكاند (DMPC)



الشكل (٩-٣) طيف معقد الكوبلت (II)

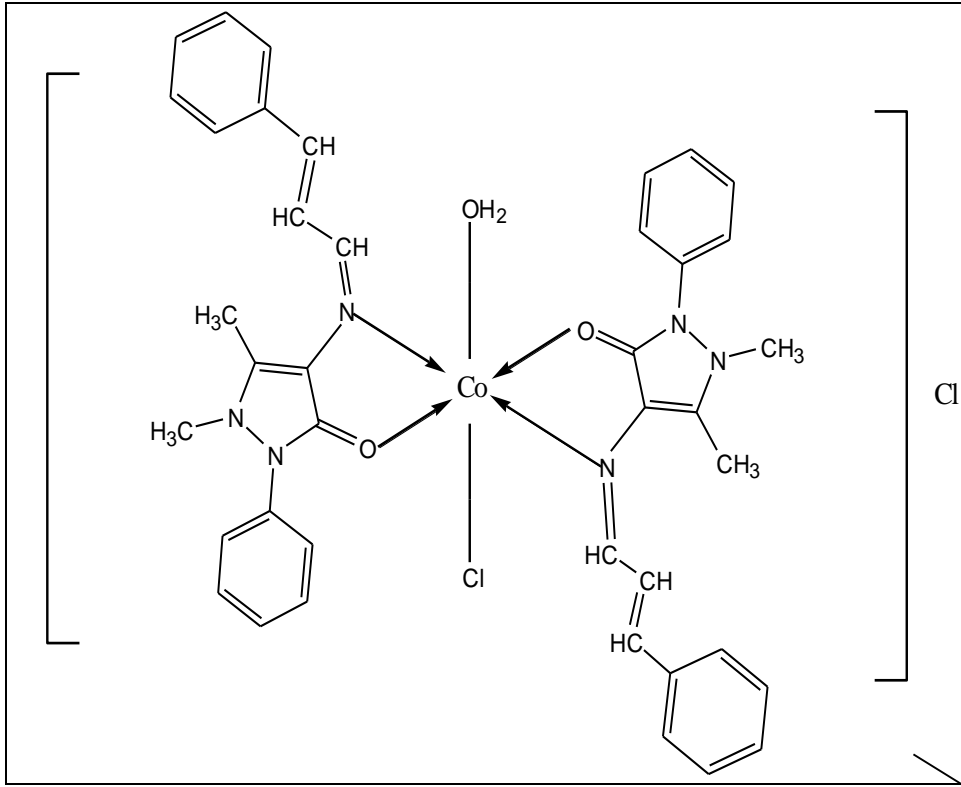


الشكل (٣-١٠) طيف معقد النحاس (II)

8.3- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

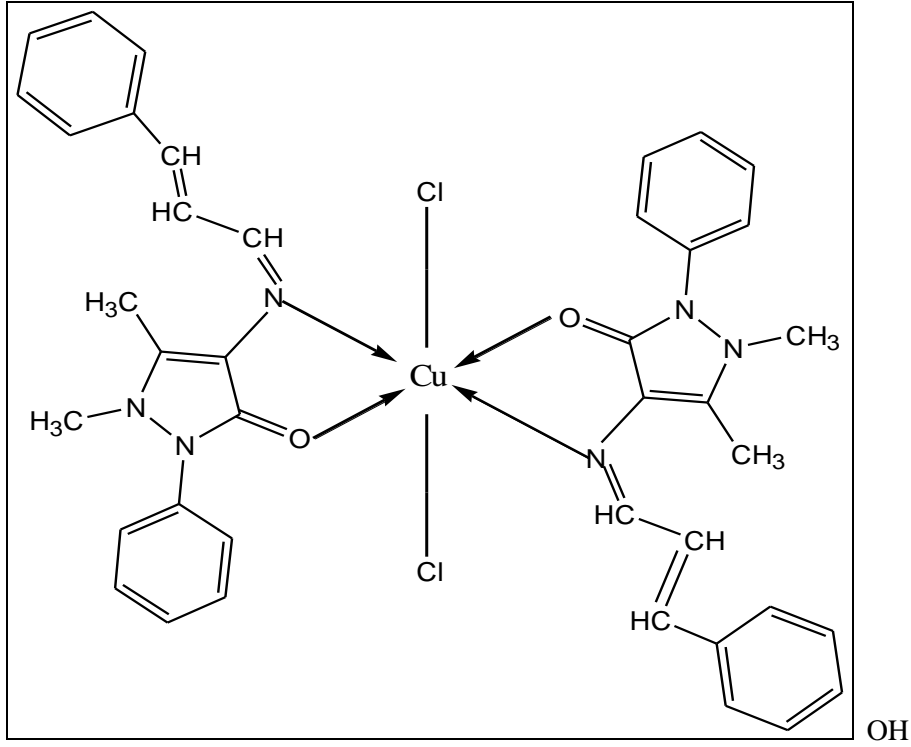
من خلال النتائج المستحصلة ومقارنتها بما ورد في الأدبيات يمكن أن نستنتج بأن الليكاند (DMPC) تسلك سلوك ليكاند ثنائي المخلب حيث إن مواقع التناسق المتاحة هي ذرة نيتروجين أصرة الأزوميثين مضافاً إلى ذرة الأوكسجين في الانتي بايرين وعند إضافته نتائج التوصيلية المولارية والنتائج الطيفية الأخرى يمكننا اقتراح الأشكال الفراغية والتي هي ثمانية السطوح لكل من أيونات ألكوبلت الثنائي والنحاس الثنائي وبواقع نسبة (فلز: ليكاند) (١ : ٢). ويبين الشكل (٣-٤٦) الصيغ الفراغية المقترحة للمعقدات.





OH الشكل (٣-١١) يوضح الشكل المقترح لمعقد الكوبلت مع الليكاند

OH



الشكل (٣-١٢) يوضح الشكل المقترح لمعقد النحاس مع أليكاند

الاستنتاجات

من خلال النتائج التي حصلنا عليها في هذه الدراسة يمكن أن نستنتج ما يلي :

- ١- إن الليكاند المحضر يكون معقدات ملونة ومستقرة مع أيونات الكوبلت الثنائي والنحاس الثنائي .
- ٢- يكون هذا الليكاند حلقات خماسية كيليتية مستقرة وهذه المعقدات تمتلك درجات انصهار عالية دلالة على إستقراريتها .

التوصيات

١- دراسة السلوك الحراري لليكاند ومعقداته وعلى حد سواء لبيان مدى الاستفادة منها في مجال

البلورات السائلة.

٢- دراسة الفعالية البيولوجية لهذه المركبات المحضرة وذلك لاحتوائها على مجموعة

الأزوميثين الفعالة.

٣- استعمال هذه الليكاند في التقدير الطيفي لايونات العناصر قيد الدراسة وغيرها من العناصر

ما دامت لها القدرة على تكوين معقدات كيلبتية مع الليكاند المحضرة في هذه الدراسة.

- 1- A. Osowole, *E-Journal of Chemistry* Vol(5), No. 1, pp. 130-135, January (2008).
- 2- N. Raman , C. Thangra and S .Johnson, *Central European Journal of Chemistry*, Vol (3),p537-556(2005).
- 3- J. Adediji, F. Obaleye, J. Adediran, G. Adebayo and E .Olayinka, *African Journal of Biotechnology* Vol (21), pp. 5891-5896, 2 November (2009).
- 4- A. Kamnev, *Doklady Biophysics*, Vol (360) pp. 48–51(1998).
- 5- S. Manjula , S. Khana and A. Ahmed,*Science Asia* 33, 455-460 (2007).
- 6- F. Cotton, and G. wilkinson "Advanced inorganic chemistry" 4 ed Interscience publishers,New York(1980).
- 7- G.Wilkinson,R.Gillordandj"Comprehensive coordination chemistry"pregamon press,Oxford ,England,1st ed,Vol,11(1987).
- 8- K .Krishnankutty, M. Basheer and P .Ssayudev, *Journal of Argentine Chemical Society* ,Vol(96) N (1-2),p 13 -21 (2008).
- 9- H.Hart and D. Robert,Organic Chemistry Ashort Coures,Forth Edition, P 215-216 (1981).
- 10- A.Nikoo,Thesis,Synthesis and characterization of Schiff bases derived from 2,6-dimethyl-3,5- pyridinedicarboxhydrazide p-(1,2)(2006).
- 11- G.Tantaru ,N.Bibire,V.Dorneanu and M.Stany, Rev .Medchir Soc.Mednat Iasi,Vol(107)(1),p 223-226(2003) .
- 12- M. EL-Bayoum i, M.EL-Aasser and F.Abdel Halim; *J. AMer. Chem. Soc.*Vol(93),p 586 (1971).
- 13- A. Azzouz ,A. Rahman and A. Taki, ,*J.Ed&Sci.*,p(15), p1-5(2003).
- 14- E .Patai,"The chemistry of carbon-Nitrogen Duple Bond",John Wiley and Sons ,New York,p.50-86,162-164(1979).
- 15- G. Gray, *J. Chem. Soc.*,p 552(1958).

- 16- G. Jeffrey , "An Introduction To Hydrogen Bonding", University of Pittsburgh ,New York,Oxford , p 115,219-256(1997).
- 17- K. Agarwa, L.Singh, and D. Kumar Sharma, Hindawi Publishing Corporation Bioinorganic Chemistry and Applications Vol (6), Article ID 59509, Pages 1–10DOI 10.1155/BCA/59509(2006).
- 18- S. Bunce ,R.Cross, L.Farrugia and S. Kunchandy, *Polyhedron.J*, Vol(17),N 23-24, p 4179-4187(1998).
- 19- H. Naeimi, and K. Rabiei, *J. Chin. Chem. Soc*, Vol(54), No. 5(2007).
- 20- C. Kruse and R. Kleinschmidt, *J.Amer.Chem.Soc* Vol(83),213 (1961).
- 21- L.M.Soffer and M. Katz, *J.Am.Soc*, Vol (78),705 (1956).
- 22- W. Middleton and H. Carlson, "Hexafluoroacetone imine", *Organic Synthesis*,6,664 (1988).
- 23- P.Laue and M.Thomas, "Named Organic Reaction", 2nd ed .,Chichester ,John Wiley and Sons(2005).
- 24- S .Davagi and Y .Dehani "The Chemistry of the carbon nitrogen double bond" New York,P.64(1970).
- 25- T. AL-Allof and A. sheet, *Polyhedron*,Vol(14),p 239(1995).
- 26- A. Rana, N. Parekh,H. Dabhi and S. Nadkarni, *E-Journal of Chemistry*,Vol 6(3),p 747-752(2009).
- 27- W. Gao and Z. Zheng(2003), *Molecules*,Vol(8), 788-792(2003).
- 28- C. Alaaddin, I .Yilmaz,H. Zmen and M.Ahmedzade, *Transition Metal Chemistry* 27: 171–176(2002).
- 29- I. Demir, M.Bayrakci, K.Mutlu and A. Hsan Pekacar, *Acta Chim. Slov.* Vol(55),p 120–124(2008).

- 30- C.Duan, Y.Tian, C.Zha Xiao and T.Mak, *Polyhedron* ,Vol(16), No. 16, p 2857-2861(1997).
- 31- K.Ismail, *Transition Metal Chemistry* 25: 522-528(2000).
- 32- M. Tarafder , A. Kasbollah , K. Crouse , A. Ali , B. Yamin and H. Fun, *Polyhedron* Vol(20),p 2363–2370(2001).
- 33- T. Joseph , M. Hartmann , S. Ernst and S. Halligudi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Vol(207),p 129–135(2004).
- 34- M. Akbar ali, S. Ghausul, S. Majumder and M. Nazi, *Polyhedron* Vol(6), No. 8, pp. 1656, (1987).
- 35- F. Abdlseed and M. El-ajaily, *International Journal of PharmTech Research* Coden (USA): Ijprif Issn : 0974-4304 ,Vol(1), No.4, pp 1097-1103, Oct-Dec (2009).
- 36- A. Thabet Numan, T.Tawfiq and B. Abdul, *Eng&Tech,J.* Vol(27) No 9(2009).
- 37- L .Flores-Lopes, A. Iglesias, Á .Gama, G .Aguirre, M.Parra-Hake and R. Somanathan, *J. Mex. Chem. Soc.*, Vol(51)4,p 175-180(2007).
- 38- J.Teppm and L. Scbrell,*J.Amer.Chem.Soc.*,Vol(49),1748(1927).
- 39- M. Harikumar and V. Siji, *J. Indian Chem. Soc.*,Vol(86), pp. 441-448(2009).
- 40- W. Ibrahim,M.Shamsuffin and B. Yamin, *J.of Analytical Science*,Vol(11),p 98-104(2007).
- 41- C.Alfred,W. Leung and M. Maclachlan, *J.Article*, 17,57-89(2007).
- 42- F.Baghaei and A.Dadgranezhad, *Asian,J.Chem*,17,224-232(2005).
- 43- S. Toliwal and P. Tegas, *J.OF Scientific industrial research*,Vol(69),pp 43-45(2010).
- 46- A. Lees,A.Gennaro and E.Vianello, *J.Electroanal Chem.*,444,p 241-245(1999).
- 47- C. Henry, U.S.Pat.3,398, 170;Chem.Abst.,69,68022(1968).
- 48- H. Haug and A.Schmitter, *Mixture Chem Abst.*,83,194518(1975).

- 49- H. Baumann and K. Grychtol, *Chem Abst.*, 88, 51943 (1978).
- 50- B. Krishn, P. Subrahm, J. Dilipkumar and P. Chira, *E-Journal of Chemistry* Vol(3), No.13, pp 286-297, October (2006).
- 51- P. Clark, I. Treble and P. Vden, *Polyhedron*, 1, 785 (1982).
- 52- S. Goel and K. Lal, *Asian .J. Chem*, 2, 271 (1990).
- 53- S. Sengupta, O. Pandey, A. Srivastava, M. Mishra and C. Tripathi, *J. Indian Chem. Soc.*, Vol(85), pp 247-251 (2008).
- 54- D. Prakash, C. Kumar, A. Gupta, S. Prakash and K. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, Vol(85), , pp. 252-256 (2008).
- 55- N. Perveen, Thesis, Condensed Heterocyclic from aminoazoles, Aslamia University, (1996).
- 56- A. Rana, N. Parekh, H. Dabhi and S. Nadkarni, *E-Journal of Chemistry*, 6(3), 747-752 (2009).
- 57- A. Verma, K. Bansal, M. Gupta and S. Varshney, *Indian Science Congress*, January 3-7 (2010).
- 58- A. Mishra and P. Gupta, 97th Indian Science Congress, January 3-7 (2010).
- 59- T. Rosu, A. Gulea, A. Nicolae and R. Georgescu, *Molecules*, 12, 782-796 (2007).
- 60- A. Bdul rauf, Thesis, synthesis and biological studies of some schiff base compound and there transtion metal complex, zakariya university (2005).
- 61- D. Curtin and J. Hausser, *J. AM.*, Vol(83), p 3474 (1961).
- 62- W. Robert, "The Chemistry of Imines", *Chem., Review*, 63, 489 (1963).
- 63- J. Patel and P. Shah, *Asian Journal of Chemistry Vol Vol(22), No. 4*, p3069-3075 (2010).
- 64- M. Mohamed, N. Ibrahim and Salahe. A. Sharif, *E-Journal of Chemistry* Vol(4), No. 4, pp. 531-535, October (2007).

- 65- S. Abd El- Rehima, M.Ibrahim and K. Khalid, *Materials Chemistry and Physics* 70 ,p268–273 (2001).
- 66- Y.Chumakov, B. Antosyak, M.Mazus, V. Tsapkov, and N. Samus, *Journal of Structural Chemistry*, Vol(41), No. 5(2000).
- 67- M.Sayyed, S. Mokle, M. Bokhare, A.Mankar,S. Surwase,S.Bhusare and Y. Vibhute,*J, ARKIVOC* ,187-192(2006).
- 68 – E. Mosoarca, R. Tudose, W.Linert and O.Costisor, *Chem. Bull. "POLITEHNICA"* ,(Timisoara) Vol(51),1-2 (2006).
- 69 – S.Hunceck,K.Schreiber and H.Grimme, *J ,Plant Growth Regul*,3,75-84(1984).
- 70- T. Rosu, S. Pasculescu , V. Lazar , C. Chifiriuc and R. Cernat, *Molecules*,Vol(11), 904-914(2006).
- 71- S.Chandra, D. Jain , A.Sharma and P. Sharma, *Molecules*, Vol(14), p 174-190(2009).
- 72 – N.Raman,J .Dhaveethuraj and A. Sakthivel, *J. Chem. Sci.*, Vol(119), No. 4, July, pp. 303–310(2007).
- 73- K. Arora, M.Sharma and K. Sharma, *E-Journal of Chemistry*, Vol(6), p201-210(2009).
- 74- M.Alcerzac, A.Tyburska and E.Fuchsel, *Acta Pharm.* 58 ,327–334(2008).
- 75- F.Cotton and G.Wilkinson,"Basic Inorganic Chemistry",John Wiley and Sons,Inc.,P.1007(2000).
- 76- C. Sheela, A. Gomathi, S. Ravichandran and P. Tharmara, *Polish J. Chem.*, 80, 1781–1787 (2006).
- 77- Y. J H and Jones A L, *Indian Eng Chem Anal Ed.*, 16, 111 (1944).
- 78- A. Nair and J. Christine, *E-Journal of Chemistry*, 1(2),303-307(2008).

- 79- N.Ahasan and M. Rabiul Islam, *Bangladesh J Pharmacol*; 2: 81-87 (2007).
- 111- J. Krzek, A. Apola, M.Olarczyk and W. Rzeszutko, *Acta Poloniae Pharmaceutica ñ Drug Research*, Vol(64) No. 1 pp. 3ñ8(2007).
- 80- Z.Xiu-Tang and Z. Xiao-Ping, *Chinese J. Struct. Chem*, Vol(21), No. 6, 633-629 (2002).
- 81- S. Tiong , L.-Khoon , Y. Win , T. Koh and G. Yeap, *Molbank*, M582(2008).
- 82- L . Brenda , I . FLoris, R . Fritz and M . Javier, *Bulletin of Insectology* 61 (1): 1-4(2008).
- 83- A.Harvey and D.Manning,*J.Am.Chem.Soc*,72,9488(1950).
- 84- D. Feltham and R. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 4587 (1964).
- 85- B. Singh, R. Sing and R. Aggarwal; *Polyhdron*, 4, 401,(1985).
- 86- D. Sutton, “Electronic Spectra of Transition Metal Complexes”, McGraw– Hill Publishing Co., London, 11, 146 (1968).

Abstract

The research includes preparation of Schiff bases ligand derived from condensation reaction of 4-aminoantipyrine with cinnamaldehyd and Vanalline to give the following ligands:

(**2,3 - Dimethyl -1-phenyl-4-(3-phenylprop-2-enylidene)-3-pyrozoline-5 -one**)

The identity of this ligand have been characterized by spectral methods (UV-Vis,IR) and (m.p.) .

new complexes of ligand with Co(II), Cu(II),

were prepared and characterized after fixing the optimum conditions of mole ratio, using (UV - Vis) technique by mixed solutions of the above ions with the ligand .

Electronic spectra of prepared complexes in ethanolic solution wer study.

The IR, spectra (using KBr disc) of these complexes showed some change compared to those of free ligands.

Conductivity measurement for (DMSO) and (DMF) solutions at (1×10^{-3} M) has shown the Cu(II)with DMPC non ionic character but other complex is electrolyt.

. Finally from the observations the geometric structure of the synthesized complexes were suggeste