

تحضير و دراسة طيفية و ثرموديناميكية لمشتق ثيايزوليل أزو جديد ومعداته مع بعض أيونات العناصر الانتقالية

م.م هشام محمد حسن *	م.د.مثنى صالح مشكور	م.م إسراء نور كاظم
قسم الكيمياء / كلية العلوم	قسم الكيمياء / كلية العلوم	قسم الكيمياء / كلية العلوم
جامعة المثنى	جامعة الكوفة	جامعة الكوفة

Abstract

This work include synthesis of new ligand 5-[6-methyl-2-benzothiazolyl azo] -2-hydroxy benzoic acid (MBAHB) by coupling of diazonium salt of (2-amino- 6- methyl benzothiazole) with salicylic acid (2-hydroxy benzoic acid) in basic ethanolic media. Stability constant of these complexes were determine using UV-Vis spectroscopy at five different temperatures , then their thermodynamic functions of complexes formation. Using UV-Vis ,FTIR spectra techniques , their solutions in ethanol solution. Showed red shift compared with ligand solution , when their FTIR spectra showed many changes , new band appears which were not found in ligand spectra spectrum , while many other bands served changes in shape ,position , and intensity which are explained by the coordination with metal ions . The molar conductivity study showed that ,the complexes solutions were non- ionic ,from the above results we assume the next structural formula and stereo structures for each of the ligand and it's complexes which all were distorted octahedral.

الخلاصة:

تضمن البحث تحضير ليكاند جديد هو (MBAHB) 5-[(6-methyl-2-benzothiazolyl)azo]-2-hydroxy benzoic acid من خلال إزواج ملح الديازونيوم للمركب ٢-أمينو-٦-مethyl بنزو ثيايزول مع حامض الساليسليك في محيط كحولي قاعدي.

حضرت ثلاث معقدات كيليتية جديدة للليكاند مع أيونات Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} وتم تعيين صيغها باستخدام طريقة النسبة المولية ، تم حساب ثوابت الإستقرارية لهذه المعقدات باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية وعند درجات حرارية مختلفة وبالتالي حساب الدوال الثرموديناميكية لتكوين هذه المعقدات .

تم تشخيص ودراسة المعقدات الصلبة بعد عزلها باستخدام الأشعة فوق البنفسجية – المرئية إذ أظهرت محاليلها في الإيثانول إزاحة حمراء مقارنةً بمحلول الليكاند في حين أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء تغيرات عديدة إذ ظهرت حزم جديدة لم تكن موجودة بينما عانت حزم أخرى من تغيرات في الشكل والشدة والموقع وقد أعزي السبب إلى حصول عملية التناسق مع الأيونات الفلزية .

بينت دراسة التوصيلية الكهربائية المولارية إنعدام الصفة الأيونية لمعقدات الليكاند ومن النتائج أعلاه فقد أقرحت الصيغ التركيبية والأشكال الفراغية لكل من الليكاند ومعداته والتي توصلت الى إقتراح الصيغة ثمانية الوجوه مشوهة للمعقدات المحضرة.

المقدمة:

الكواشف او الليكاندات العضوية مركبات ذات اوزان جزيئية عالية قليله الذوبان في الماء نظرا لطبيعتها او اصرها التساهميه ،ولها مزايا متعددة جعلت استخدامها ينتشر بشكل واسع ولاقت تطبيقات واستخدمات متنوعه في شتى

المجالات كالتطب والتكنولوجيا والعلوم واعطت نتائج ذات اهمية كبيره^(١-٣) وفي حقل الكيمياء استخدمت هذه الليكاندات في مجالات الكيمياء المختلفة وخاصة الكيمياء التحليلية في مجال التقدير الكمي والنوعي للتراكيز الضئيلة لكثير من الايونات الفلزية وفي نماذج مختلفه وباستخدام تقنيات متنوعه^(٣).

تعد أصباغ الأزو من أهم الأنواع المستخدمة كواشفاً عضويه في التقدير الطيفي وخاصة تلك المحتويه على مجموعة الأزو -N=N- حيث تمتاز بسهولة تحضيرها واستقراريتها وحساسيتها العاليتين تجاه ايونات الفلزات الانتقالية^(٤,٥).

تعد كواشف الثايوزوليل أزو أحد كواشف الأزو غير المتجانسة الحلقة حيث استخدمت هذه الكواشف بشكل واسع مؤخراً في الكثير من مجالات الكيمياء^(٦-٨) ، لا سيما في الطرق الطيفية، و كذلك لها تطبيقات في المجالات الطبية^(٩,١٠).

في هذا البحث تم تحضير مشتق ثايوزوليل أزو جديد وحضرت ثلاث معقدات كليتيه له مع أيونات Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

الجزء العملي:

جهزت جميع المواد المستخدمة من شركتي Merck و BDH وبدون أية عمليات تنقية إضافية ، قيس درجات الإنصهار باستخدام Digt. Electrothermal M.P App. ، سجلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية باستخدام جهاز Shimadzu UV-Vis double beam spectrophotometer Uv (1650) Pc[E] ، قيس إمتصاصيات المحاليل باستخدام جهاز Aple UV-Vis single beam spectrophotometer PD-303 ، سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز Shimadzu F.T.I.R 8400 spectrophotometer ، أجريت الدراسة الترموديناميكية باستخدام حمام مائي Mennent W13/0137-45 ، قيس التوصيلية المولارية باستخدام جهاز WTW. 720 conductivitymeter .

تحضير الليكاند:

تم تحضير المادة الأولية 2-amino-6-methylbenzothiazole حسب ماورد في الأدبيات^(١١) بالطريقة التي إعتدها العالم شيباتا وجماعته لإجراء عملية الأذوته إذ تم إذابة (0.002) مول (0.328) غم من المشتق الأميني للبنزو ثيازول في مزيج مكوّن من (5) مل من حامض الكبريتيك المركز (18) مولاري و (5) مل من حامض الخليك الثلجي و (50) مل م الماء المقطر البارد ووضع المزيج في حمام ثلجي لمدة (15) دقيقة وتم ملاحظة درجة الحرارة (0-5) مئوية بإضافة كلوريد الصوديوم الى الحمام الثلجي ثم أضيف (0.01) مول (0.69) غم من نترت الصوديوم المذاب في (50) مل من الماء المقطر البارد قطرة قطرة خلال ساعة ونصف مع التحريك المستمر وملاحظة عدم إرتفاع درجة الحرارة عن (5) مئوية ، ترك المحلول لمدة (15) دقيقة لإتمام عملية الديدرة فتكون محلول أصفر برتقالي دلالة على تكوّن ملح الديازونيوم ثم أضيف هذا المحلول قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى محلول (0.002) مول (0.276) غم من حامض السالساك المذاب في (50) مل من الكحول الأثيلي القاعدي والمبرد الى درجة الصفر المئوي فلو حظ تلون المحلول باللون الأحمر الغامق وبعد إتمام الإضافة أضيف المحلول الى (700) مل من الماء المقطر فتكوّن راسب أحمر داكن ترك ليستقر ثم وغسل عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من الشوائب العضوية والأملاح اللاعضوية وبعد ذلك جفف في الهواء ، النسبة المئوية للناتج (71%) ليتفكك فوق 145 مئوية.

حضر محلول القوة الأيونية القياسية بتركيز (0.1) مولاري حيث أذيب (5.843) غم من NaCl وأكمل الحجم الى (1) لتر في قنينة حجمية. أما المحاليل القياسية لأملاح Cu(II) , Ni(II) , NI(II) فقد حضرت محاليلها القياسية بتركيز (10^{-3}) مولاري بإذابة الوزن المطلوب من كلوريدات الفلزات وإكمال الحجم إلى ٥٠ مل من الماء المقطر لكل ملح على حدة.

تم إجراء المسح الطيفي لمحاليل كل من الليكاند ومعقداته المحضرة فكان الطول الموجي لإعظم إمتصاص لليكاند الحر في الإيثانول ٤٣١ نانومتر ولمعقدات Cu(II)، Ni(II)، Co(II) هي (٤٨٤، ٥٤٨، ٤٧٧) نانومتر على التوالي .

تم بناء منحنيات المعايرة للمعقدات باستخدام محاليل تراوحت تراكيزها بين (1×10^{-3} – 5×10^{-5}) مولاري عينت صيغ المعقدات المحضرة باستخدام طريقة النسبة المولية.

تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الإستقرارية لكل من المعقدات المتكونة باستخدام الطريقة المطيافية وحسب العلاقات الآتية:

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am}$$

$$K_{st} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 C}$$

حيث يمثل Am إمتصاص المعقد بحالته الغير متفككة.

As إمتصاص المعقد بحالة تفكك جزئي.

تم حساب الدوال الثرموديناميكية لتكوين المعقدات كالاتي :

تم حساب ΔG^0 من العلاقة :

$$\Delta G = - RT \ln K_{st}$$

وتم حساب ΔH^0 من خلال أيزومرات فانت هوف وبالتالي حساب ΔS^0 من العلاقة:

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

تم تشخيص المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة المحضرة بشكل اقراص في صلب بروميد البوتاسيوم KBr و عند المدى ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$)، كما اجريت قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية لمحاليل المعقدات المحضرة المذابة في الكحول الايثيلي و بتركيز (10^{-4} M) و باستخدام خلايا ذات مسار ضوئي (1cm) مصنوعة من الكوارتز .

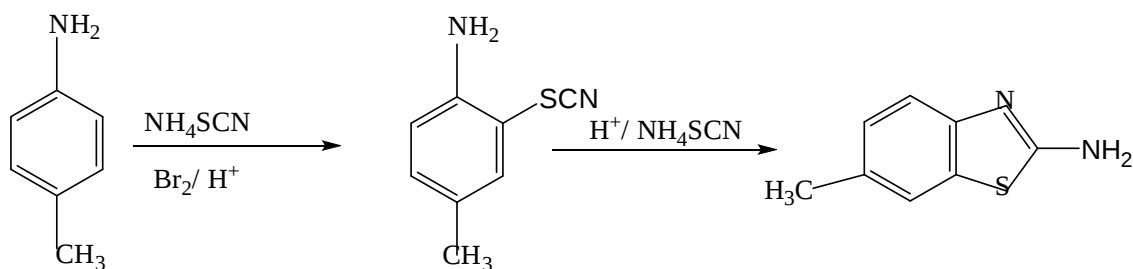
قيست التوصيلية لمحاليل المعقدات المحضرة في درجة (25°C) في مذبي الكحول الميثيلي والـ DMF و بتركيز (10^{-3} M) لكافة المعقدات

النتائج و المناقشة:

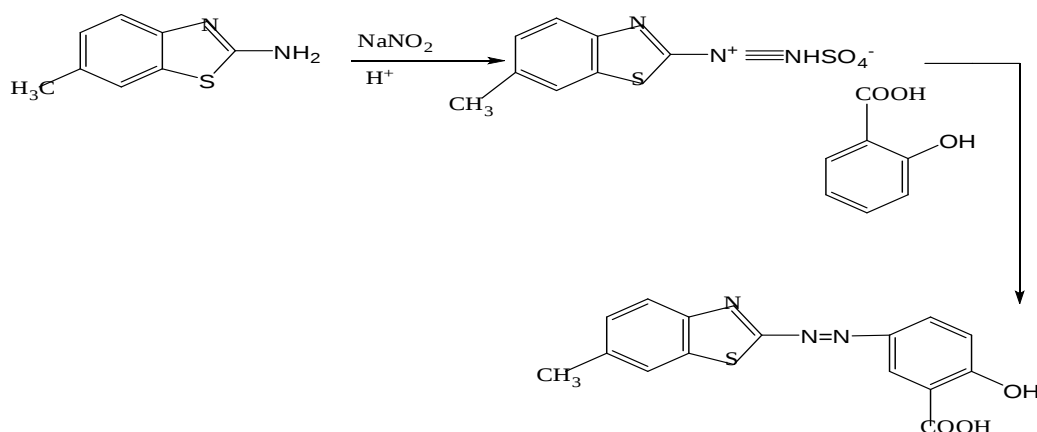
٣-١ تحضير الليكاند (MBAB) :

تضمنت الخطوة الأولى في تحضير أمين الثيازول إدخال مجموعة (-SCN) بطريقة الثايبوسيانوجين (11) في الموقع أورثو للأمين الأروماتي المعوض بمجموعة ميثيل في الموقع بارا في وسط حامضي وذلك باستخدام سائل البروم المذاب في حامض الخليك الثلجي ثم يأتي بعد ذلك تفاعل ثانوي بين مجموعة الأمين ومجموعة

الثايسيانات ، إذ يتم الغلق الحلقي في وسطٍ حامضي مبرد لتكوين مشتق الثيازول ثم يتم الترسيب في محيطٍ قاعدي حسب المعادلة :

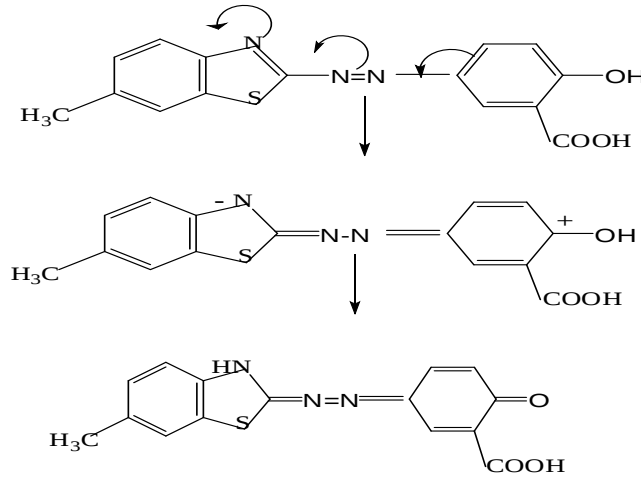


تم تحضير الليكاند بإتباع طريقة شبيباتا مع إجراء بعض التحويرات التي تتضمن أزوتة مشتق الثيازول بإضافة محلول نتريت الصوديوم إلى المشتق أعلاه المذاب في مزيج بارد من حامض الخليك و حامض الكبريتيك المركزين ثم إضافة هذا المحلول إلى محلول حامض الساليساليك ومراعاة التبريد إلى مادون 0°C (5) لإنجاح تفاعل الإزواج و الحصول على الناتج وحسب المعادلة الآتية:



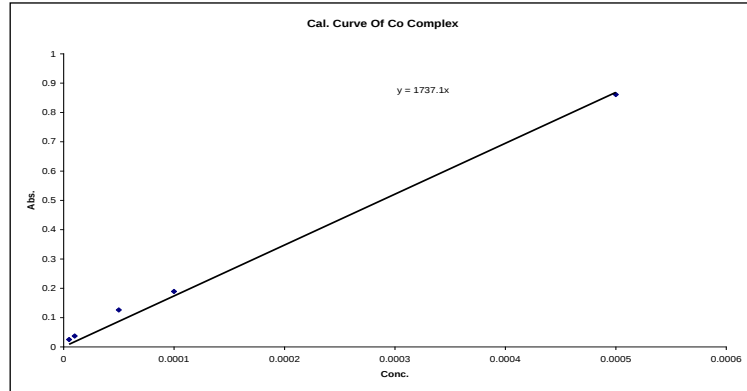
٢-٣ تشخيص الليكاند:

تم التشخيص الأولي لليكاند باستخدام مطيافية (UV-Vis) ضمن المدى (200- 800) نانوميتر حيث أعطى الليكاند قمة إمتصاص عظمى عند الطول الموجي (431) نانوميتر حيث تمثل هذه القمة الإنتقالات الإلكترونية عبر مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) أطياف إنتقال الشحنة والمعروف عنها إنها تحدث في حلقة البنزين (أي من حامض الساليساليك) بإتجاه حلقة الثيازول عبر مجموعة الأزو الجسرية كما أظهر الطيف قمة ثانية عند الطول الموجي (227) نانوميتر تعود إلى الإثارات الموضعية $\pi-\pi^*$ للحلقات الأروماتية وكما موضح في الشكل الآتي:

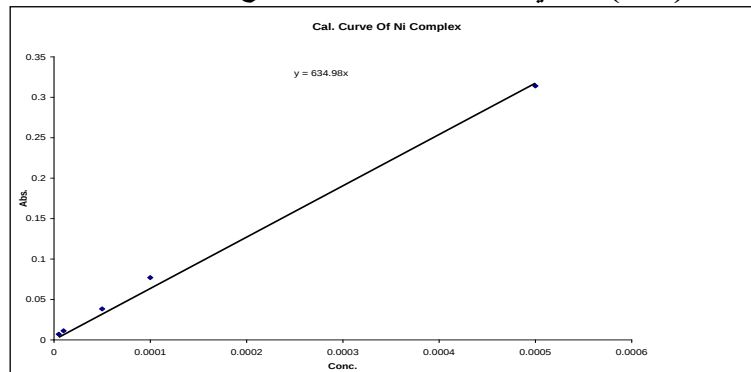


اجري المسح الطيفي لمحاليل المعقدات المحضرة بمطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ضمن المدى (200 – 800 nm) وقد كانت مواقع قسم الامتصاص الاعظم لهذه المعقدات (482,548,477nm) لمعقدات ايونات (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2}) مع الليكاند MBAHB على التوالي ، وقد لوحظ ان قمم الامتصاص هذه قد شهدت ازاحة حمراء عن قمة امتصاص الليكاند الحر بمقادير تراوحت بين (64 – 87 nm) مما يشير الى حدوث عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية وتمتاز محاليل هذه المعقدات بالوانها الواضحة حتى في التراكيز الضئيلة ، وتراوحت الازاحة الحمراء عن قمة امتصاص الليكاند الحر بين (117 – 46 nm) ^(١٢) وهذا مايشير الى حدوث عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية .

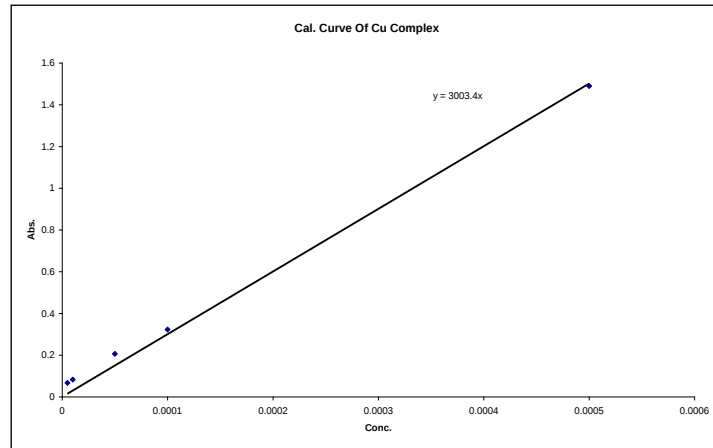
درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط كل ايون فلزي من الايونات قيد الدراسة مع اليكاند لمعرفة التراكيز التي تمثلت للقياسات الطيفية أي تلك التي تخضع لقانون لامبرت – بير ، وقد تبين ان التراكيز من (1×10^{-4} M) فما دون هي التراكيز المناسبة للدراسة الطيفية اما التراكيز الاعلى فقد استبعدت لعدم خضوعها لهذا القانون والاشكال (١-٣)-(٣-٣) . تبين العلاقة بين التراكيز و الامتصاصيات المقابلة لمحاليل مزج كل ايون فلزي مع الليكاند .



(١-٣) منحنى معايرة معقد الكوبلت مع MBAHB



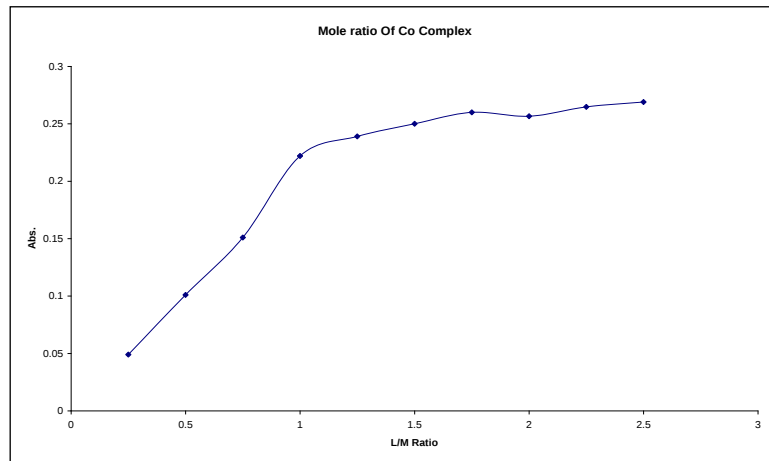
(٢-٣) منحنى معايرة معقد النيكل مع MBAH



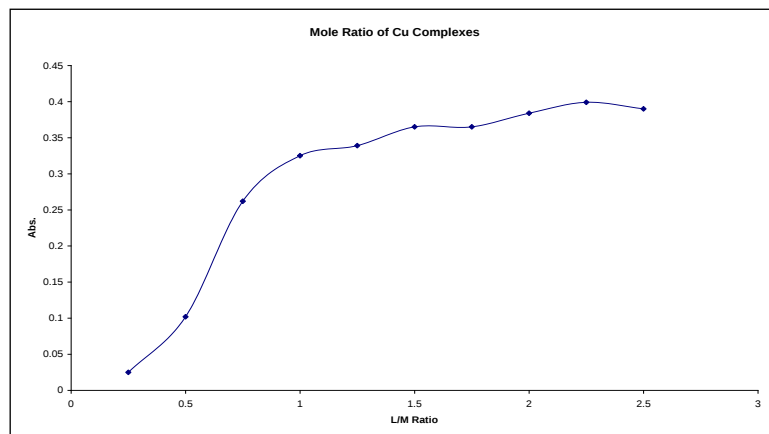
شكل (٣-٣) منحنى معايرة معقد النحاس مع MBAHB

تعد طريقة النسبة المولية^(١٣) هي الافضل والاكثر استخداما في تحديد صيغة المعقدات الذاتية اذ يتم قياس امتصاصية سلسلة من المحاليل الحاوية على كميات متغيرة من احد المكونات بثبوت المكونة الاخرى عند (λ_{max}) للمعقد وترسم العلاقة بين الامتصاص والنسبة المولية فلز : ليكاند .

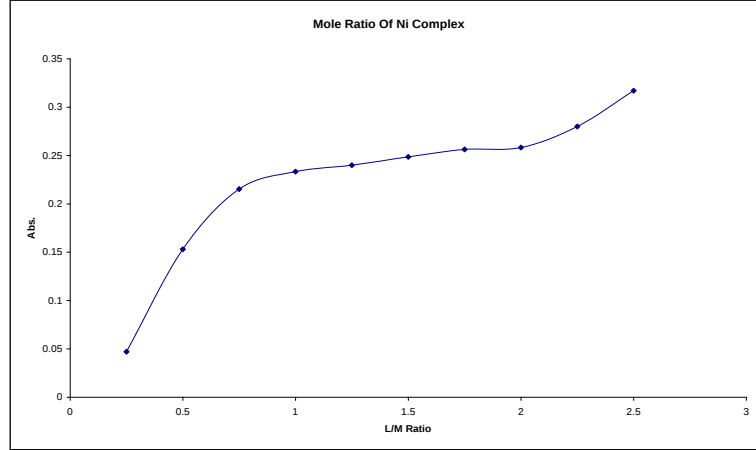
وتبين الاشكال (٤-٣)-(٦-٣) منحنيات النسبة المولية لهذه المعقدات والتي تشير جميعها الى ان النسبة المولية للمعقدات المتكونة هي (١:١).



شكل (٤-٣) منحنى النسبة المولية لمعقد الكوبلت



شكل (3-5) منحنى النسبة المولية لمعقد النحاس



شكل (3-6) منحنى النسبة المولية لمعقد النيكل

تم حساب K_{st} ، $\ln K_{st}$ لكل من المعقدات المتكونة وهي موضحة في الجداول (3-1) إلى (3-3) ومنها يتبين الإستقرارية العالية لهذه المعقدات ^(١٤).

ونلاحظ ان ثوابت استقرارية معقدات اليكاندات تتفق مع سلسلة ايرفك – ويليامس التي تشير الى زيادة استقرارية معقدات ايونات عناصر الدورة الانتقالية الاولى ثنائية الشحنة بسبب زيادة الجهد الايوني (نسبة الشحنة / نصف القطر) حسب السلسلة $Co^{+2} < Ni^{+2} < Cu^{+2}$ ^(١٥).

تبين الجداول (3-1) – (3-3) قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاند مع الايونات الفلزية قيد البحث ، وتم الاعتماد على ثابت الاستقرارية المحسوبة في كل درجة حرارية لحساب (ΔG) من العلاقة ^(١٦)

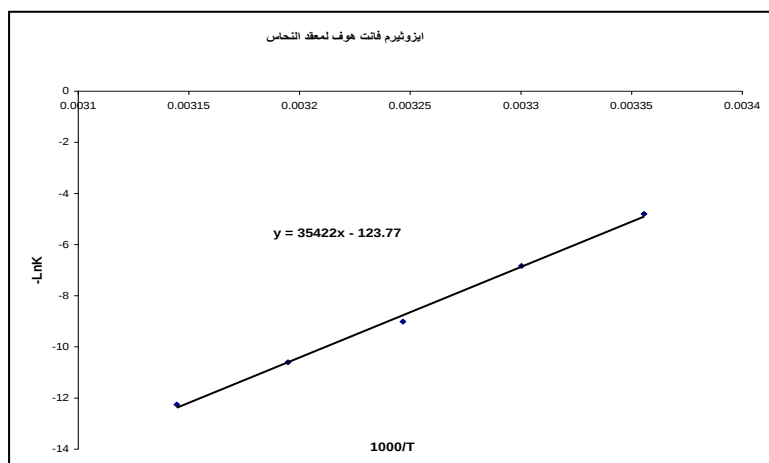
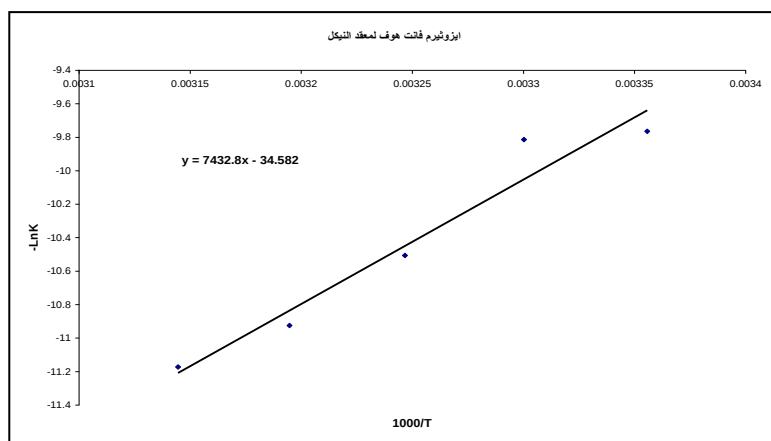
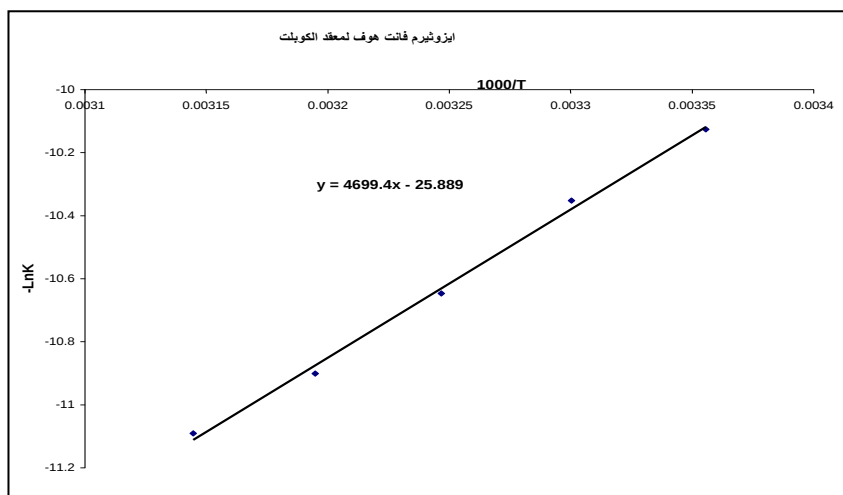
$$\Delta G = -RT \ln K$$

اما (ΔH°) فقد تم حسابها باستخدام أيزومرات فانت هوف :

تم حساب (ΔS°) كما مثبت في الجدولين المشار اليهما اعلاه من العلاقة:

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

ان الطاقة الحرة لعملية التناسق يمكن تجزئتها الى جزأين هما انثالي التناسق وانتروبي التناسق ومن خلال القيم التي تم الحصول عليها يتبين ان تفاعلات تكوين معقدات النحاس الثنائي والكوبلت الثنائي والنيكل الثنائي مع الليكاند (MBAHB) هي جميعها تفاعلات ماصة للحرارة $(+\Delta H)$ ، أي ان زيادة درجة الحرارة تسبب زيادة ثوابت استقرارية معقدات كل من النحاس والكوبلت والنيكل. اما (ΔS) فكانت ذات قيمة موجبة كبيرة في تفاعلات تكوين معقدات النحاس والكوبلت والنيكل ، ويظهر ان عملية التناسق هنا تلقائية وذلك من خلال القيم السالبة الكبيرة للطاقة الحرة. وبالرغم من ان انثالي التناسق مفضل لتكوين المعقدات (ماص للحرارة) الا ان القيم العالية ل (ΔS) تؤدي الى دفع التفاعل باتجاه اليمين (أي باتجاه النواتج وتكوين المعقد) ، وان هذه القيم العالية تبين ان نقصان الانتروبي نتيجة تكوين اواصر ليكاند – فلز يعوض تماما نتيجة تغير الانتروبي الحاصل من تحرر جزيئات المذيب المتناسقة مع الايونات الفلزية وهذا امر ملاحظ في اغلب تفاعلات التعقيد التي تحصل في اوساط مائية ومما يظهر في قيم (ΔH) ، (ΔS) فان مشاركة (ΔH) في قيم (ΔG) لكل المعقدات هي قليلة وبذلك فان الانتروبي يشكل القوة الدافعة الرئيسية لحدوث التفاعل هذا يعود الى التأثير الكيليتي لليكاند المستخدم.



الشكل (٧-٣) : أيزومرات فان هوف لمعدن الكوبلت

الشكل (٨-٣) : أيزومرات فان ت هوف لمعدن النيكل

الشكل (٩-٣) : أيزومرات فان ت هوف لمعدن النحاس

جدول (١-٣) : القيم الترموديناميكية لمعقد الكوبلت مع الليكاند

Temp. K	-LnK	$-\Delta G$ Jmol- 1K-1	$+\Delta H$ Jmol- 1K-1	$+\Delta S$ Jmol-1
298	10.126	25087.89	565.23	86.08
303	10.352	26078.15		87.93
308	10.647	27263.9		90.35
313	10.901	28367.47		92.43
318	11.091	29322.96		93.98

جدول (٢-٣) : القيم الترموديناميكية لمعقد النيكل مع الليكاند

Temp. K	-LnK	$-\Delta G$ Jmol-1K-1	$+\Delta H$ Jmol-1K-1	$+\Delta S$ Jmol-1
298	9.765	24193.49	894.01	81.18
303	9.815	24725.37		84.55
308	10.506	26902.84		90.24
313	10.925	28429.93		93.68
318	11.173	29539.75		95.70

جدول (٣-٣) : القيم الترموديناميكية لمعقد النحاس مع الليكاند

Temp. K.	-LnK	$-\Delta G$ Jmol-1K- 1	$+\Delta H$ Jmol-1K- 1	$+\Delta S$ Jmol-1
298	4.8	11892.34	4260.52	54.20
303	6.84	17230.93		69.77
308	9.02	23097.62		88.82
313	10.601	27585.79		101.74

318	12.258	32408.33		115.31
-----	--------	----------	--	--------

أطياف الأشعة تحت الحمراء :

أطياف الليكاند (MBAHB) ومعقداته :

طيف الليكاند معقد بعض الشيء لوجود مجاميع متعددة ومتشابهة في مواقع مختلفة من الليكاند ولكن المجاميع المهمة تخص تكوين المعقدات التناسقية في دراستنا هذه مجاميع الازو الجسرية $\nu(\text{C-N=N-C})$ ، $\nu(\text{N=N-})$ ، $\nu(\text{N=C-C=N})$ وكذلك مجموعة $\nu(\text{-OH})$ في حلقة حامض الساليسليك و COOH ومجموعة C=N في حلقة الثيازول .

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

أظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص شديدة وواسعة ضمن المدى (2700cm^{-1}) التي تعود إلى الاهتزاز المطي لأصرة $\nu(\text{OH})$ كاربوكسيلية⁽¹⁹⁾، أما مجموعة OH في الموقع أورثو بالنسبة لمجموعة الازو فانها ترتبط بأصرة هيدروجينية مع مجموعة NH [صيغتي الازو الهيدرازو] التي ذكرت في الفصل الأول والتي قد تحجبها من أظهار الترددات الخاصة بالمجموعتين الحرتين .

إن الحزمة الخاصة بالأصرة الهيدروجينية تظهر ضمن المدى $(3200-3500\text{cm}^{-1})$ مما يزيد من شدة اتساع هذه الحزمة في طيف الليكاند

إن اتساع شدة الحزمة يجب ظهور ترددات الأصرة $\nu(\text{CH})$ الأليفاتية $(1-2921\text{cm}^{-1})$ والأروماتية (3068cm^{-1}) ⁽¹⁸⁾، إن تغير الحزمة $(3500-2700\text{cm}^{-1})$ في أطياف المعقدات وزيادة شدتها يعود إلى وجود جزيئات من الماء المتناسقة مع الأيونات الفلزية⁽¹⁹⁾ .

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

تأتي أهمية هذه المنطقة من كونها تضم معظم قمم الامتصاص الخاصة بالمجاميع الفعالة بالليكاند كالمجاميع N=N ، C=N ، C=O ولدى متابعة التغيرات الحاصلة على هذه الأطياف لوحظ مايلي :

الحزم العائدة لل C=N ، C=C- ، C=O

تظهر طيف الليكاند حزمة قوية عند الموقع (1589cm^{-1}) مع حزمتين كثيفتين عند $(1595-1647\text{cm}^{-1})$ متوسطتي الشدة تعود إلى الاهتزازات المطية لهذه الأواصر على التوالي⁽²⁰⁾، حيث تعود الحزمة الثانية إلى اهتزازات مط الأصرة $\nu(\text{C=N})$ لحلقة الثيازول المقترحة . إن بقاء الحزمتين الأولى والثالثة في أطياف المعقدات دليل على عدم اشتراك مجموعة الكربونيل في عملية التناسق أما الحزمة الثانية فقد لوحظ ازدياد في شدتها أو انقسامها هو ترددات أوطأ . إن التغير الحاصل في شكل وشدة هذه الحزمة يؤكد اشتراك ذرة نيتروجين حلقة الثيازول في عملية التناسق مع الأيون الفلزي .

الحزم الخاصة بمجموعة $\nu(\text{-N=N})$ الازوجسرية :

تعتبر هذه الحزم مهمة في دراسة أطياف ليكاندات الازو لأنها تشكل موقع للتناسق مهم في هذه الليكاندات ، ومن خلال دراسات العديد من الباحثين لأطياف الأشعة تحت الحمراء لمثل هذا النوع من الليكاند التي تم التأكيد فيها على أن حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى (1481cm^{-1}) ⁽²¹⁾ تعود إلى الاهتزاز المطي لهذه الأصرة وقد

أكدت دراسات الاشعة السينية ان الذرة التي اشتركت في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة

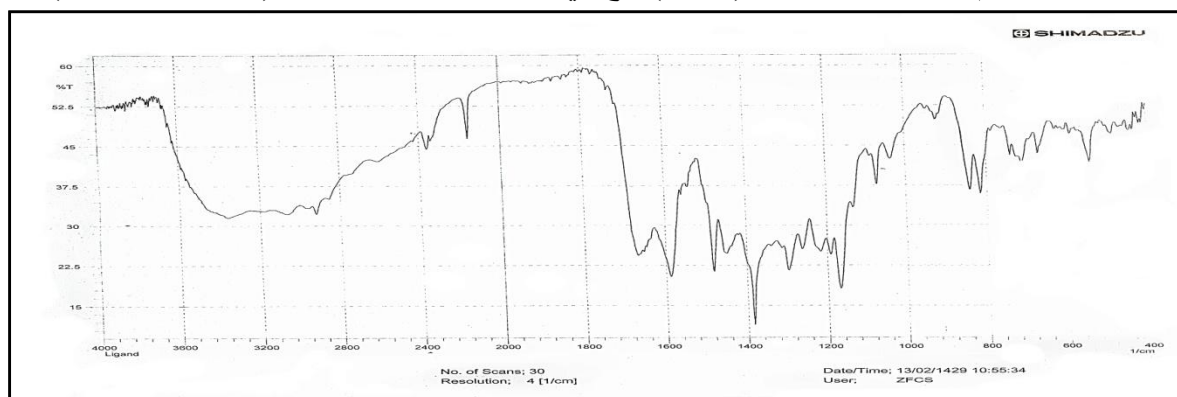
الحزم الخاصة بمجموعة $\nu(-C-N)$, $\nu(-C-S)$:

اظهر طيف الليكاند حزمة متوسطة الشدة عند التردد (1296 cm^{-1}) تعود الى الاهتزاز المطي (C-S) حيث لم يحصل عليها أي تغير واضح عند تكوين المعقدات لة على عدم اشتراك ذرة الكبريت في عملية التناسق ، في حين اظهر طيف الليكاند حزمتين متوسطتي الشدة عند (1261 cm^{-1})، (1217 cm^{-1}) تعودان الى اهتزاز المطي للاصرة $\nu(C-N)$ وهذه الحزم ازيحت نحو طاقات اوطى مع ازدياد شدتها في اطياف المعقدات ⁽³²⁾.

الحزم العائدة لارتباط فلز-ليكاند

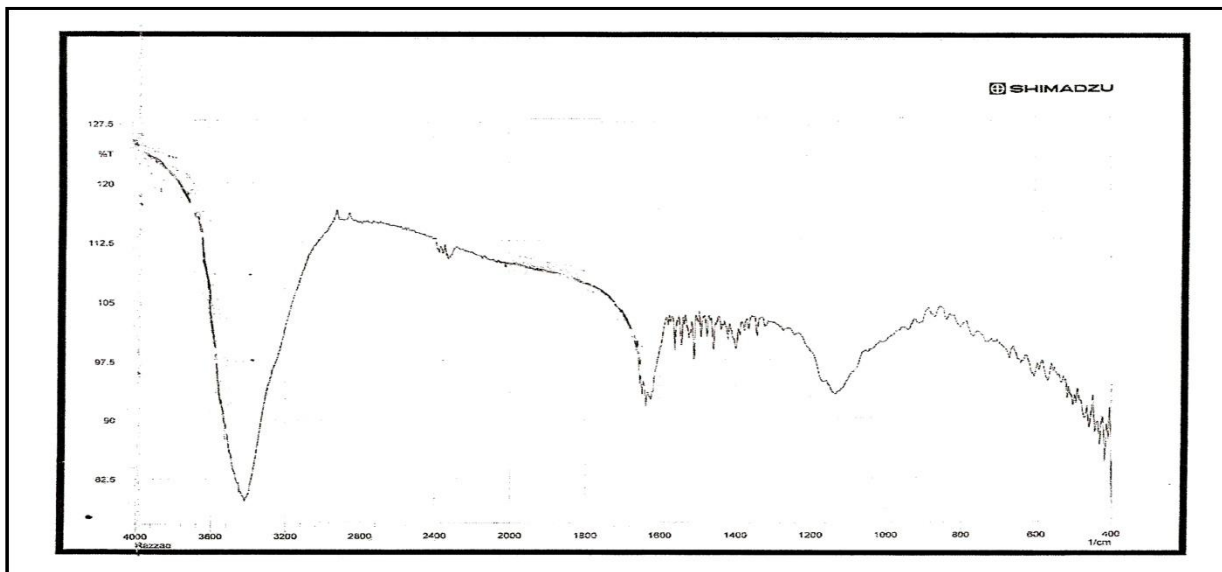
ان الحزم العائد لارتباط الفلز مع المجاميع الفعالة في هذا الليكاند تقع ضمن المدى ($200-600 \text{ cm}^{-1}$) وان دراسة هذه الحزم له اهمية كبيرة ، ونظرا لاستخدام KI وعدم توفر CsI لعمل اقراص FTIR لهذه المعقدات فقد اقتصر مدى المسح الطيفي للمعقدات الى (400 cm^{-1}). ان سبب ظهور حزم امتصاص هذا النوع من الاواصر في منطقة التردد الواطى يعود الى الكتلة الثقيلة للايون الفلزي .

لقد اشارت الدراسات ان حزم امتصاص الاصرة (M-O) تقع في المنطقة المحصورة بين ($400-500 \text{ cm}^{-1}$) ان

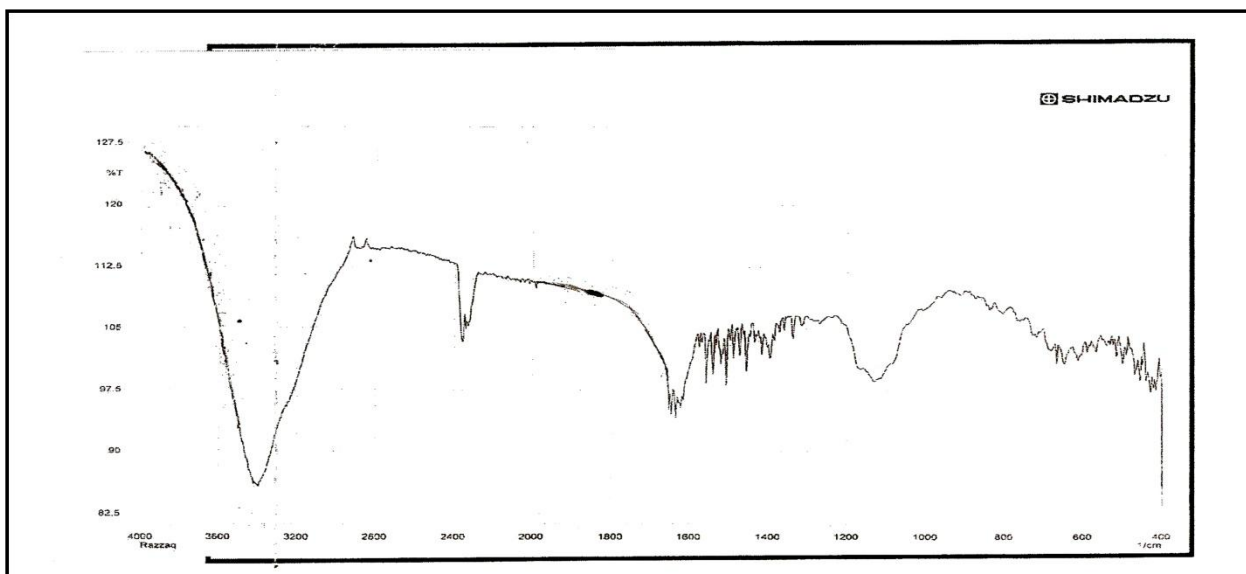


حزم الاواصر (M-O) تظهر في المنطقة ($100-400 \text{ cm}^{-1}$) وان الحزم عند الترددات ($400-500 \text{ cm}^{-1}$) تكون ضعيفة كما ظهرت اطياف جميع المعقدات المحضرة حزما جديدة متفاوتة الشدة في المنطقة ($400-500 \text{ cm}^{-1}$)

. فقد اختفت بعض الحزم ضمن المنطقة نفسها وقد شخصت الحزم الجديدة على انها ارتباطات (M-O) للمجموعة الفينولية لحامض السلساليك او لجزيئات الماء المتناسقة .

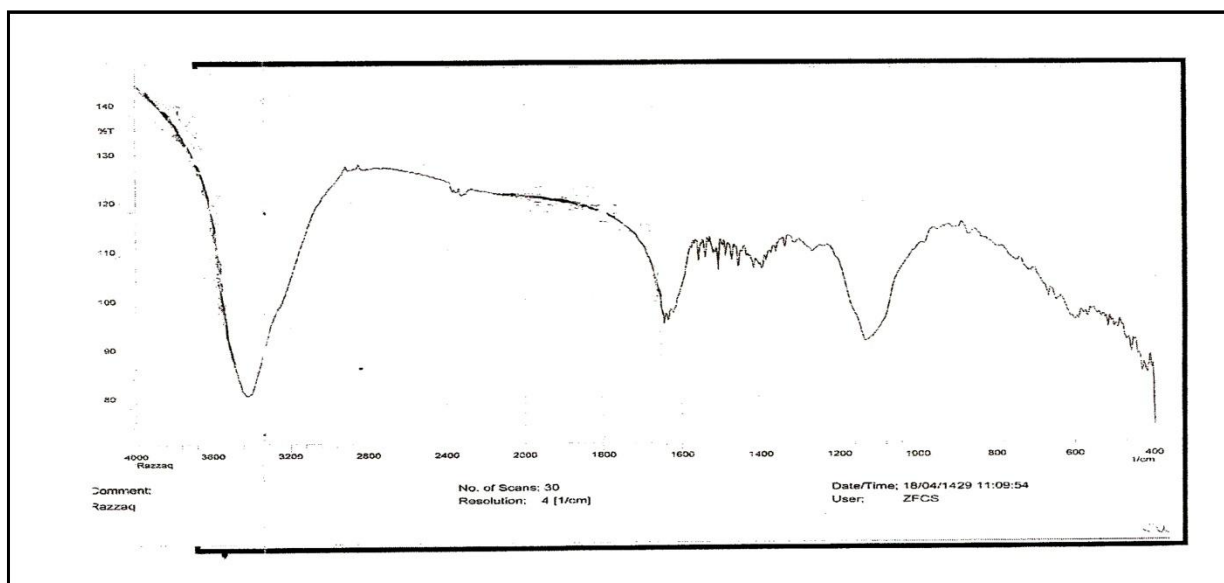


شكل (١٠-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند MBAH B



شكل (١١-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CoMBAHB

شكل (١٢-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد NiMBAHB



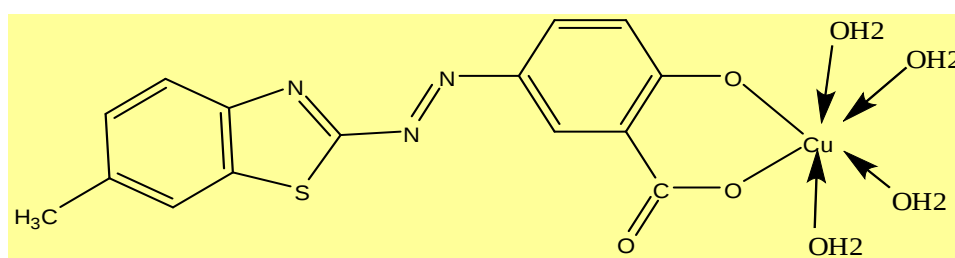
شكل (٣-١٣) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد CuMBAHB

تم دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات و التي بينت ان جميع المعقدات غير الكتروليتية وليس لها صفة ايونية وكما موضح في الجدول الآتي :

جدول (٣-٤) نتائج التوصيلية الكهربائية المولارية لمعقدات الليكاند MBAHB

المعقد	MeOH	DMF
معقد النحاس	18	13
معقد النيكل	20	15
معقد الكوبلت	16	11

ان الليكاند المحضرة في هذه الدراسة هي ليكاند ثلاثية السن ومن خلال النتائج والقياسات التي تم الحصول عليها لمعقدات هذه الليكاند يمكن اقتراح الاشكال الهندسية التالية للمعقدات المحضرة حيث كانت جميعها معقدات ثمانية السطوح ذات عدد تناسق (٦) .



الصيغة المقترحة لأحد المعقدات المحضرة

المصادر:

1. Z. Hol Zecher, L.Divis,M.Karl, L. Sucha and F. Vlacil

Translated by S.Uotrly, Hand book of organic Reagent in Inorganic Analysis, 1st Edition, Ellis Horwood limited, England, p.24-25(1976).

2. J.L.p. pavon, B.M. Cardero, J.H. Mendez and J.C. Mirallis; Analyst.., 114,849,(1989).

3. Z.Marc Zen Ko; Spectrophotometric determination of Elements ; Iohn Wiley and Sous; Newyork; 1976.

4. H.F.Walton ; Principles And Methods of Chemical Analysis ; 2nd edition , Ince, Englewood diffys, N.J. P.89,(1964).

5. L. Siron and M.B.Strzyewska , Acta Cryst. , 55, 169(1999).

6. Kurahashi; Bull. Chem. Soc . Jpn. ,49, 2927,(1976)

7. S.P.Lin, and Q.Lin , Anal . SC. 17,239,(2001).

8. S.Ikeda, Y.Murakami, and K. Akatsuka; Chem. Lett. ,363,(1981)12. J. J. Kim and K. Funabiki, First publised as an Advanced Article on the Web, (2001).

9-.A.Bhalotra and Blu .puri,Micro chim.Actu,134,(2000)

10. J. Al- Khafaji, S. Al Qasim, MMohammed, A. Al-Djaili and M. Al-Mahawi; Industrial Chistry ; 2nd Edition , university of Baghdad(1999) .

11. P Byabartta, S.Pal., T. K. Misra, C. Sinha, F. Liao, K. panneersel vam and T.H.lu; J. Coord.Chem. , 55, 479, (2002).

- 12.. L. Hejzi, et al., Talanta, 62,185,(2004).
- 13.L.Mangsup and N. chai:chit;Anal.Sci.,19,(2003)
14. J.E. Huheey , Inorganic Chemistry principles of structure and reactivity ,Harper international Edition (1972).
- 15.P.W.Atkins ,Physical Chemistry, 6th Edition, Oxford University press,(2001).
16. D. F. Shriver , P. W. Atuins , Cooper H. Langford , Inorganic Chemistry , Oxford University press , (1990) ..
17. اطياف امتصاص الجزيئات العضوية ،ترجمة د عبد الحسين خضير شربة ، جاسم الرواي ، محمد علي .(العراقي ،مطبعة جامعة الموصل .(١٩٨٥)
18. D.W.Mayo,F.A.Miller and R.W.Hannah,Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spertra ,John Wiley and Sons .Inc.,(2003).
- 19.A.M.A.Habiban , ph.D.Thesis ,University of Baghdad,(1999)