

تحضير و تشخيص عدد من مركبات سوبر اوكسو الجديدة والمشتقة من معقدات قواعد شيف للكوبلت الثنائي

سعد عز الدين المختار تماضر حمدون محمود لانا عبد الحميد رشيد

جامعة الموصل/ كلية العلوم / قسم الكيمياء

ABSTRACT:

The work included the preparation of cobalt complexes having general formula [CoL] , where L is divalent tetradentate Schiff base ligand derived from benzyl and anthranilic acid or o-aminophenol with 1:2 molar ratio . These complexes reacted with H₂O₂ in the absence and in the presence of B (B= py , γ -pic , Pph₃) at room temperature to obtain [CoLO₂] and [CoLBO₂] complexes. All the prepared complexes were characterized by metal content analysis , molar conductance , spectral studies including I.R and electronic spectra as well as magnetic measurements. These studies revealed that all the complexes are non-electrolytes. The Schiff base ligands act as dibasic tetradentate (NNOO-donor) , CoL complexes are square planar containing one unpaired electron. The electronic spectra reveals the oxidation of Co(II) to Co(III) in [CoLO₂] and [CoLBO₂] complexes. These complexes show μ_{eff} values related to one unpaired electron , that belongs to O₂ mioety , which is supported by ($\nu_{\text{o-o}}$) band in I.R spectra that related to O₂ mioety. Hence superoxo compounds are realy recognized.

الخلاصة :

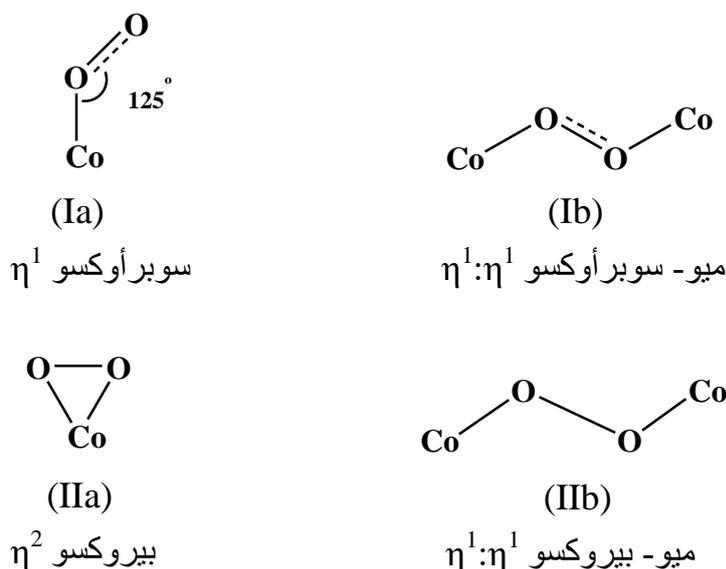
يتضمن البحث تحضير معقدين للكوبلت الثنائي ذات الصيغة [CoL] اذ تمثل L ليكاند قاعدة شيف المشتقة من تفاعل البنزل مع حامض الانثرانليك او الاورثوامينوفينول بنسبة 2:1 و قد تم تفاعل هذين المعقدين مع بيروكسيد الهيدروجين بوجود و بدون وجود القاعدة B (Pph₃ , γ -pic , py = B) بدرجة حرارة الغرفة فحصلنا على معقدات السوبراوكسو ذات الصيغ العامة [CoLO₂] و [CoLBO₂]. شخضت المعقدات المحضرة من خلال التحليل الدقيق للمحتوى الفلزّي و كذلك التوصيل المولاري لمحاليلها فضلا عن الدراسات الطيفية المتضمنة اطياف I.R و الاطياف الالكترونية و كذلك القياسات المغناطيسية.

* Presented at the second conference on Chemistry, University of Mosul, college of Education, 17-18 November-2013.

و قد اتضح من هذه الدراسات ان جميع المعقدات غير الكتروليتية . و قد سلكت قواعد شيف كليكندات ثنائية القاعدة رباعية السن (NNOO-donor) و ان المعقدات [CoL] تمتلك بنية المربع المستوي كما تبين من الاطياف الالكترونية و الحساسية المغناطيسية. اما معقدات [CoLO₂] و [CoLBO₂] فقد بينت الاطياف الالكترونية تأكسد Co(II) الى Co(III) في هذه المعقدات. كما بينت الحساسية المغناطيسية امتلاك هذه المعقدات لالكترون منفرد واحد يعود بلا شك الى جزيئة الاوكسجين المتناسقة كما عززت اطياف I.R وجود الحزمة (ν_{O-O}) التي تعود الى جزيئة الاوكسجين المتناسقة. و هكذا تم الحصول على معقدات السوبراوكسو احادية النواة.

المقدمة

يرتبط الأوكسجين الثنائي مع المعقدات الفلزية وخاصة فلزات السلسلة الانتقالية بأربع طرائق ، اثنان منها تتضمن عملية اختزال لإلكترون واحد مكونة معقدات السوبر أوكسو (Superoxo complexes) أما الآخرين يتشابهان باختزال إلكترونين مكونة معقدات البيروكسو (Peroxo complexes) (1) . كما موضح في الشكل [1] .



الشكل [1] : طرائق ارتباط ثنائي الأوكسجين مع الفلز

لهذه المركبات أهمية كبيرة إذ أنها تمثل حاملات الأوكسجين فيمكن استخدامها في الدراسات البحثية كنماذج لحاملات الأوكسجين الطبيعية كما في البورفايرينات المصنعة (2) . ويتميز الكوبلت من بين عناصر السلسلة الانتقالية الأولى بأنه الفلز الوحيد الذي له القدرة على حمل الأوكسجين بصورة عكسية دون الحاجة إلى نظام البورفايرين (1) ، لذا استخدمت معقدات الكوبلت (3، 4) ، وخاصة معقدات قواعد شيف للكوبلت الثنائي لهذا الغرض بسبب تشابهها مع

البورفيرينات الطبيعية من حيث إمكانية تكوين بنية المربع المستوي الضرورية للتناسق مع الأوكسجين الثنائي في الموقع المحوري وغالباً ما يشغل الموقع المقابل بأحد القواعد النيتروجينية⁽⁵⁾ ، وهكذا يتحقق نظام مشابه لحاملات الأوكسجين الطبيعية كما في الهيموكلوبين⁽²⁾ . تمثل المركبات الأوكسجينية للكوبلت عوامل مؤكسدة جيدة فقد استخدمت في عمليات أكسدة مختلفة كأكسدة المواد العضوية الأليفاتية إلى كحولات وكيونات⁽⁶⁾ ، وأكسدة الأوليفينات إلى إيبوكسيدات⁽⁷⁾ ، كذلك أكسدة الهيدرازونات إلى مركبات الآزو^(8،9) ، واستخدمت معقدات السالين في إزالة الليكبين من عجينة الورق وتبييضها⁽¹⁰⁾ ، كما استخدمت معقدات السوبر أوكسو للكوبلت والحديد والنحاس كعوامل مساعدة في عمليات أكسدة المواد العضوية في الزيولايت⁽¹¹⁾ .

وقمنا في بحثنا هذا بتحضير معقدات قواعد شيف رباعية السن ثنائية القاعدة للحصول على معقدات الكوبلت الثنائي ذات بنية المربع المستوي ، وقد تم مفاعلة هذه المعقدات مع بيروكسيد الهيدروجين للحصول على معقدات السوبر أوكسو للكوبلت الثلاثي بوجود وبدون وجود القواعد المانحة (B).

المواد وطرق العمل

جُهزت المواد الكيميائية والمذيبات المستخدمة جميعها من شركتي BDH أو Fluka من دون إعادة تنقيتها فيما عدا بيروكسيد الهيدروجين الذي حصلنا عليه محلياً وقُدِّر باستخدام الطريقة التسحيحية⁽¹²⁾ .

تم تقدير المحتوى الفلزي باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري : PYE UNICAMSPA 9-Atomic Absorption spectrophotometer (Philips) وذلك بعد هضم المعقدات بحامض النتريك المركز. قيست درجات الانصهار او التفكك باستخدام جهاز (Electrothermal 9300 Engineering) قيست التوصيلية الكهربائية باستخدام جهاز (Consort C832) واطياف الاشعة تحت الحمراء بجهاز (Tensor 27) (1) سم Co. Brukeo (FT, IR) Spectrophotometer 400-4000 باستخدام اقراص KBr.

اما الاطياف الاليكترونية فقد تم قياسها بجهاز Shimadzu,UV-1650 PC-Spectrophotometer UV

(نانوميتر 1100-200) VIS Recording باستخدام خلايا الكوارتز سمك 1 سم, كما قيست الحساسية المغناطيسية باستخدام طريقة فارادي بجهاز نوع (Brucker BM6) . وقد جهز غاز الاوكسجين بطريقتين و ذلك من خلال التفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين او باستخدام قنينة غاز الاوكسجين.

تحضير المعقدات

نظرا لتعذر حصولنا على الليكندات الحرة من خلال التفاعل المباشر بين البنزل والأمينات فقد استخدمت المواد الأولية لهكذا أنواع من الليكندات لتحضير المعقدات من خلال مفاعلها مع الملح الفلزّي مباشرة^(13، 14) .

1. تحضير للمعقد [Co (BLA)] .

اذيب (2.10 غم – 0.01 مول) من البنزل في (10 سم³) إيثانول مطلق و اضيف إليه (0.01 مول) من ملح الكوبلت [CoX₂.6H₂O] (2.91 غم) Co(NO₃)₂.6H₂O أو 2.38 غم [CoCl₂.6H₂O] المذاب في (10 سم³) من الايثانول المطلق وضع المزيج في دورق زجاجي سعة (100 سم³) و اجريت عليه عملية التصعيد وبعد مرور ربع ساعة من بدء التصعيد اضيف (0.02 مول) من الأمين الاروماتي (2.74 غم) من Anthralinic acid المذاب في (10 سم³) من الايثانول المطلق ، لوحظ تكون الراسب مع تغير واضح باللون ، استمر التصعيد لمدة 6 ساعات لإكمال الترسيب ثم يرشح الراسب ويغسل بالايثانول ثم بالايثر ويجفف تحت التفريغ لساعات عدة .

2. تحضير المعقد [Co (BPO)]

يذاب (2.10 غم – 0.01 مول) من البنزل في (10 سم³) ميثانول ويمزج مع (0.01 مول) من احد أملاح الكوبلت [Co X₂.6H₂O] (2.91 غم) Co(NO₃)₂.6H₂O أو (2.38 غم) [CoCl₂.6H₂O] مذاب في (10 سم³) من الميثانول يصعد المزيج باستخدام دورق زجاجي (سعة 100 سم³) ولمدة ربع ساعة بعد ذلك يضاف للمزيج في أعلاه محلول مكون من :

[(5.88 غم – 0.06 مول) من خلات البوتاسيوم مذابة في (10 سم³) من الميثانول – لازالة الهيدروجين الفينولية⁽¹⁵⁾ و (2.18 غم – 0.02 مول) من اورثو – امينو فينول مذاب في (10 سم³) ميثانول] ، يلحظ تكون الراسب وتغير اللون ونستمر بالتصعيد لمدة 4 ساعات لإتمام عملية الترسيب ثم رشح الراسب و غسل بالميثانول ثم بالايثر عدة مرات ثم جففت تحت التفريغ .

3. تحضير مركبات السوبر أوكسو الخالية من القاعدة المانحة [Co LO₂]

A. باستخدام بيروكسيد الهيدروجين :

اخذ (1 غم) من كل من المعقدين المحضرين في أعلاه في بيكر زجاجي سعة (25 سم³) موضوع في حمام ثلجي و اضيف إليه (5 سم³) إيثانول مطلق ثم اضيف (10 – 12) قطرة من بيروكسيد الهيدروجين H₂O₂ [30 %] تدريجيا مع التحريك المستمر ، حيث لوحظ حصول تفاعل وفوران وتغير واضح باللون بعد ذلك رشح الراسب و غسل بالايثانول المطلق ثم ترك ليحفظ .

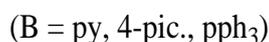
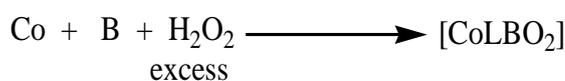
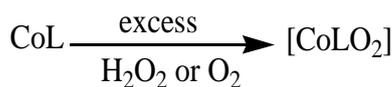
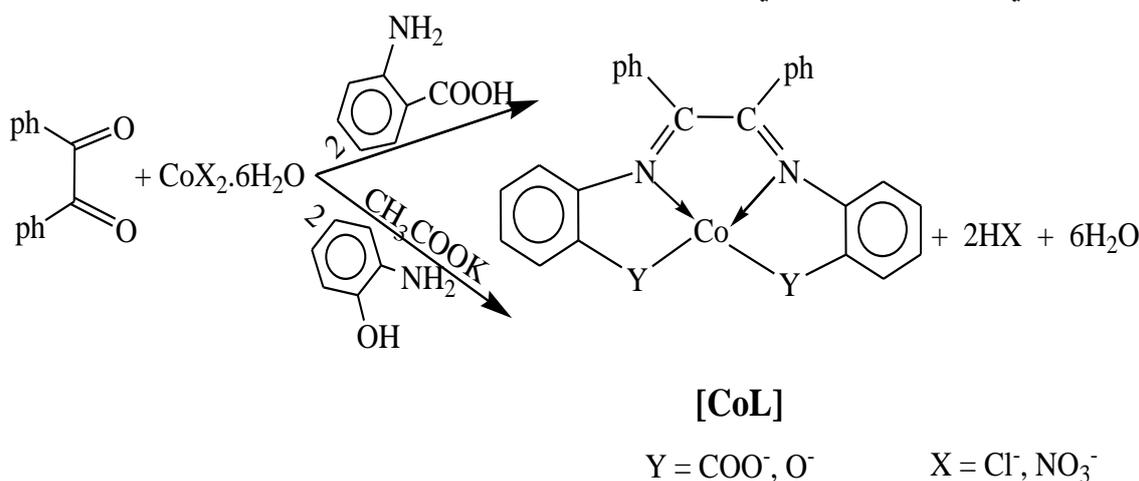
B. تحضير مركب السوبر أوكسو [Co (BLA)₂O₂] .
باستخدام غاز الأوكسجين بدلاً من بيروكسيد الهيدروجين (16، 17) .
تم تحضير هذا المركب بطريقة ثانية وهي بتمرير غاز الأوكسجين - المجهز من قنينة غاز الأوكسجين - في المحلول (Oxygen - bubbling) وكما يأتي :
يذاب (2.10 غم - 0.01 مول) من البنزل في (10 سم³) من الايثانول المطلق
يضاف إليه (2.91 غم - 0.01 مول) من نترات الكوبلت المائية Co(NO₃)₂.6H₂O
مذابة في (10 سم³) من الايثانول المطلق وضع المزيج في دورق دائري (سعة 100 سم³)
و اجريت عليه عملية التصعيد وبعد ربع ساعة اضيف (2.74 غم - 0.02 مول) من
حامض الاثرالنريك مذاب في (10 سم³) من الايثانول المطلق حيث لوحظ تكون الراسب مع
تغير اللون وبعد إكمال التصعيد إلى 6 ساعات يتم إيقاف التصعيد ومرر غاز الأوكسجين خلال
المحلول لمدة (15 ساعة) اذ لوحظ تغير اللون بعد ذلك رشح الراسب المتكون وغسل
بالايثانول المطلق ثم ترك ليحفظ.
استخدمت هذه الطريقة من اجل مقارنة المركب الناتج من الأكسدة باستخدام بيروكسيد
الهيدروجين إذ لوحظ أن الناتج المتكون من هذا التفاعل يمتلك نفس الصفات والخواص الفيزيائية
التي تم الحصول عليها لنفس المركب المحضر عند استخدام بيروكسيد الهيدروجين [30 %]
بوصفه عامل أكسدة .

4. تحضير مركبات الإضافة السوبر أوكسو بوجود القواعد [Co L (B) (O₂)]
حضرت مركبات السوبرأوكسو بوجود قاعدة نتروجينية وغير نتروجينية إذ استخدم البيريدين (Pyridine) ، γ - بيكولين (γ - Picoline) ، وثلاثي فينيل فوسفين وكما يأتي :
اخذ (0.0005 مول) من كل معقد من المعقدين [Co (BPO)] و [Co (BLA)] في بيكر
زجاجي سعة (25 سم³) موضوع في حمام ثلجي و اضيف له (5 سم³) من الايثانول
المطلق ثم اضيف (0.0005 مول) من القاعدة (البيريدين او γ - بيكولين او وثلاثي فينيل
فوسفين) ، بعد ذلك اضيف (10 - 12) قطرة من بيروكسيد الهيدروجين H₂O₂ [30 %]
[تدريجياً مع التحريك المستمر حيث لوحظ حصول تفاعل وفوران وتغير واضح باللون ثم رشح
الراسب وغسل بالايثانول المطلق وترك ليحفظ .
وعند تحضير المركبات في أعلاه وذلك بعكس تسلسل الإضافة أي بإضافة بيروكسيد
الهيدروجين قبل إضافة القاعدة لوحظ أن المعقدات المتكونة تمتلك صفات مشابهة للمركبات
المحضرة في الطريقة الأولى .

النتائج والمناقشة

لقد تم تحضير كافة المعقدات المذكورة كما مبين في المخطط (1) وكانت الصيغ المقترحة لكافة المعقدات المحضرة متوافقة مع معطيات التحليل الدقيق للمحتوى الفلزي والقياسات الفيزيائية (جدول 1 - 3) .

وقد قيست التوصيلية الكهربائية المولارية عند تركيز (10^{-3} مولاري) بمذيب ثنائي مثل فورماميد وتراوحت القيم ما بين (9.6 - 32 سم² . أوم⁻¹ . مول⁻¹) مشيرة إلى أن جميع المعقدات غير الكتروليتية إذ عملت ليكاندات قواعد شيف كليكاندات ثنائية الشحنة السالبة بعد إزالة البروتونات منها ، كما عمل الأوكسجين الثنائي كليكاند أحادي الشحنة السالبة في المعقدات التي تأكسد فيها الكوبلت الثنائي إلى الحالة الثلاثية ، وقد تمكنا من فصل كافة المعقدات المحضرة على هيئة مواد صلبة مستقرة في درجة حرارة الغرفة (25 ° م) وكذلك تجاه الرطوبة والهواء ، إلا أن المركبات الأوكسجينية كانت حساسة جداً للحرارة فهي تفقد الأوكسجين عند تسخينها متحولة إلى معقدات الكوبلت الثنائي وهذا ما يؤكد كونها حاملة جيدة للأوكسجين . تذوب المعقدات المحضرة في كل من ثنائي مثل فورماميد وثنائي مثل سلفوكسايد وهي قليلة الذوبان في الكحول ولا تذوب في الإيثر .



مخطط -1- : كيفية تكوين المعقدات [CoL] ، [CoLO₂] ، [CoLBO₂]

أطياف الأشعة تحت الحمراء

أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة (جدول 2) حزماً قوية عند (1597 - 1615 سم⁻¹) تعود للتردد الامتطاطي لمجموعة الآزوميثين (C = N)⁽¹⁸⁾ ، كما أظهرت المعقدات المحضرة حزماً متوسطة الشدة تراوحت ما بين (1138 - 1210 سم⁻¹) تعود للتردد الامتطاطي لآصرة (C - O) بعد إزالة البروتون منها⁽¹⁹⁾ وقد أعطت المعقدات (2 ، 4 ، 8 - 10) حزم امتصاص عند 1591 ، (1408 - 1409 سم⁻¹) تعود للتردد الامتطاطي اللاتماثلي والتردد الامتطاطي التماثلي على التوالي لمجموعة الكربوكسيل (COO⁻) وعند احتساب $\Delta\nu$ للتردد وجد أنها (182 سم⁻¹) ومن هذه القيمة يتضح أن أيوم الكربوكسيل يرتبط بشكل أحادي السن بعد فقدان البروتون⁽²⁰⁾ . كما ظهرت حزم الامتطاط لآصرة CO-O في المعقدات (1 ، 2) (471 ، 465 سم⁻¹) على التوالي مؤكدة بذلك ارتباط أيون الكوبلت مع الأوكسجين وهذا يتفق مع ما نشر من بحوث^(20، 21) . وعند إضافة الأوكسجين الثنائي إلى المعقدات المحضرة لوحظ بأن تردد المط التابع للآصرة CO - O ظهر ضمن المنطقة المحصورة بين (468 - 517 سم⁻¹) . وهذا ما عززه باحثون آخرون^(16,9) ، أعطت جميع المعقدات تردداً امتطاطياً لآصرة CO - N بين (412 - 419 سم⁻¹) وهذا يدل على ارتباط الكوبلت مع قواعد شيف عن طريق النتروجين⁽¹⁸⁾ . أظهرت معقدات السوبر أوكسو (3 ، 4) الخالية من القواعد المانحة حزماً ضعيفة عند (1195 ، 1153 سم⁻¹) على التوالي تعود للتردد الامتطاطي لآصرة O - O مما يدل على دخول الأوكسجين الثنائي في تركيب هذه المركبات^(22,17,13) ، أما مركبات السوبر أوكسو (5 - 10) الحاوية على القواعد المانحة فلوحظ أن تردد هذه الآصرة ينخفض في حالة وجود قاعدة في الموقع الخامس مقارنة مع المركبات الخالية من القاعدة ويعزى السبب إلى تأثير القاعدة المضافة إذ أن تردد المط للآصرة O - O ينخفض خطياً مع زيادة قيمة الـ pKa للقاعدة المضافة⁽²⁰⁾ وبما أن قيم الـ pKa للقواعد المستخدمة هي: 2.7⁽²³⁾ ، 5.25⁽²⁴⁾ ، 6.02⁽²⁴⁾ للثلاثي فنيل فوسفين والبيريدين و γ - بيكولين على التوالي . أما حزم الانحناء الخاصة بتناسق البيريدين فقد ظهرت في المعقدات (5 ، 6 ، 8 ، 9) ما بين (645 - 675 سم⁻¹) مما يدل على اشتراك ذرة النتروجين في البيريدين و γ - بيكولين في التناسق مع الكوبلت في الموقع الخامس⁽²⁰⁾ .

الأطياف الالكترونية والخواص المغناطيسية

أعطت الأطياف الالكترونية لمعقدات الكوبلت (II) (1 ، 2) حزم امتصاص الأولى عند (10183 - 10204 سم⁻¹) والتي تعزى إلى الانتقال المسموح به برما ($^2A_{1g} \rightarrow ^2B_{1g}$) والثانية بحدود (16339 - 19379 سم⁻¹) التي تعزى إلى الانتقال ($^2A_{1g} \rightarrow ^2E'g$) مما يدل على اتخاذ هذه المعقدات بنية المربع المستوي⁽²⁵⁾ ، أما الحزمة الخاصة بالانتقال ($^2A_{1g} \rightarrow ^2Eg$) فلم تظهر لأنها تقع خارج مدى الجهاز المستخدم . أما الأطياف الالكترونية للمعقدات (3 - 10) فقد بينت بوضوح تأكسد الكوبلت (II) إلى الحالة الثلاثية وذلك بسبب:

1. ظهور حزم انتقال الشحنة من الليكند إلى الفلز والتي يعبر عنها LMCT في جميع هذه المركبات في المدى المحصور بين (29411 - 34246 سم⁻¹) إن موقع هذه الحزم وشدتها العالية تؤكد ارتباط الأوكسجين الثنائي بالكوبلت⁽²⁶⁻²⁸⁾ .

2. ظهور حزم عريضة في طيف المعقدات (3 - 10) في المنطقة المحصورة ما بين (21598 - 24271 سم⁻¹) تعود إلى حزم انتقال الشحنة من الفلز إلى الليكند MLCT^(26, 29, 30) وتكون شدتها واطئة تقريباً وتظهر عريضة أحياناً بسبب تداخلها مع حزمة انتقال d - d (ν_1) للكوبلت الثلاثي .

3. $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ (ν_2) للكوبلت الثلاثي ظهرت بوضوح في المركبات (4 ، 6 ، 7 ، 8 ، 9) وبما أن طاقة هذا الانتقال قريبة طاقة حزمة LMCT كما أن شدة انتقال (d - d) تكون عادة قليلة فقد اختفت الأخيرة تحت حزمة LMCT^(29, 30) في المركبات (3 ، 5 ، 10) .

كذلك ظهرت حزم ضعيفة عند (10351 - 13056 سم⁻¹) تعزى إلى الانتقال $\pi_h^* (O_2^-) \rightarrow \pi_v^* (O_2^-)$ العائدة للأوكسجين الثنائي المتناسق⁽³⁰⁾ .

بينت القياسات المغناطيسية أن المعقدين (1 ، 2) يمتلكان قيماً للعزم المغناطيسي تعود إلى الكترون منفرد واحد (جدول 1) ، وهذه القيم تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) واطئة البرم ذوات بنية المربع المستوي^(25, 31) ، أما قيم العزم المغناطيسي للمعقدات (3 - 10) فقد تراوحت ما بين (1.6 - 2.23 B.M.) وبما أن الأطياف الالكترونية لهذه المعقدات كانت قد أكدت تأكسد الكوبلت (II) إلى الحالة الثلاثية (نظام d⁶ واطئ البرم) فإن الكترون المنفرد في هذه المعقدات يجب أن يعود إلى الأوكسجين الثنائي المتناسق بشكل سوبر أوكسايد (O₂⁻) وهذا يتفق مع ما أكدته دراسات أخرى لمركبات السوبر أوكسايد للكوبلت^(2, 32) .

جدول (1) يوضح الأسماء والصيغ العامة والنسب المئوية للنواتج والقيم العملية للنسبة المئوية للكوبلت مع عدد من الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

رقم المعقد	اسم المعقد	الصيغة الجزيئية	اللون	درجة التذويب °م	النسبة المئوية للفلز النسبة النظرية للفلز	النسبة المئوية للنتاج %	λ_{max} DMF	μ_{eff} (B.M.)
1	Beziliden bis (phenoxamine) Cobalt (II)	[Co(BPO)]	بنّي غامق	136	1300 (13.14)	86.68	13	2.34
2	Beziliden bis (anthralinate) Cobalt (II)	[Co(BLA)]	وردي	159	1145 (11.68)	91.08	32	2.07
3	Beziliden bis (phenoxamine) - superoxo cobalt (III)	[Co(BPO)(O ₂)]	قهوئي محمر	240	12.85 (12.26)	87.8	26	2.01
4	Beziliden bis (anthralinate) superoxo cobalt (III)	[Co(BLA)(O ₂)]	رمادي	103	11.08 (10.98)	80.1	9.6	2.15
5	Beziliden bis (phenoxamine) superoxo pyridine cobalt (III)	[Co(BPO)(O ₂)(Py)]	قهوئي محمر	235	11.37 (10.53)	89.9	19	1.60
6	Beziliden bis (phenoxamine) - superoxo ^γ - (picoline) cobalt (III)	[Co(BPO)(O ₂)(^γ -Pico)]	قهوئي محمر	249	-----	92.6	23	1.75
7	Beziliden bis (phenoxamine) superoxo tri-phenyl phosphen cobalt (III)	[Co(BPO)(O ₂)(pph ₃)]	قهوئي محمر	213	---	73.6	25.8	2.17
8	Beziliden bis (anthralinate) - superoxo pyridine cobalt (III)	[Co(BLA)(O ₂)(Py)]	رمادي	> 300	10.20 (9.57)	86	13.5	1.95
9	Beziliden bis (anthralinate) superoxo cobalt (^γ - (picoline) III)	[Co(BLA)(O ₂)(^γ -Pico)]	رمادي	275	---	67.8	10.5	1.73
10	Beziliden bis (anthralinate) superoxo tri-phenyl phosphen cobalt (III)	[Co(BLA)(O ₂)(pph ₃)]	رمادي	280	---	74.5	2	2.20

جدول (2) : بعض الحزم المختارة من اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة (سم⁻¹)

رقم المعقد	C=Nv	C-Ov	asCOO ⁻ v	s ^v COO ⁻	O-Ov	Co-Ov	Co-Nv	pyδ Position 5
1.	1598(s)	1138(m)	---	---	---	471(w)	419(w)	---
2.	1614(s)	1211(m)	1591	1408	---	465(m)	419(w)	---
3.	1599(s)	1138(m)	---	---	1195(w)	468(m)	412(m)	---
4.	1615(s)	1212(m)	1591	1409	1153(w)	468(m)	419(m)	---
5.	1598(s)	1137(m)	---	---	1164(w)	500(w)	412(w)	658
6.	1597(s)	1139(m)	---	---	1077(w)	500(w)	412(w)	648
7.	1597(s)	1138(m)	---	---	1191(w)	500(w)	412(m)	---
8.	1614(s)	1200(m)	1591	1409	1125(w)	517(m)	419(m)	645
9.	1614(s)	1200(m)	1591	1409	1015(w)	517(m)	419(m)	675
10.	1614(s)	1210(m)	1591	1408	1140(w)	517(m)	419(m)	---

w = weak , m = modrat , s = strong

جدول (3) : الطيف الالكتروني (سم⁻¹) للمعقدات المحضرة باستخدام مذيب ثنائي مثيل فورماميد

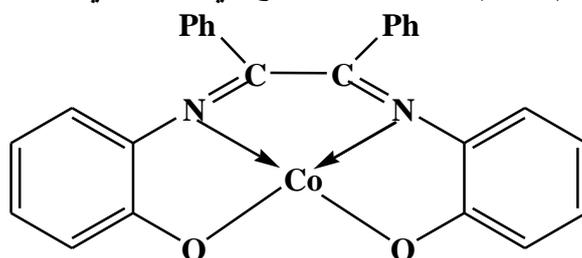
رقم المركب	MLCT dπ → π _v [*] (O ₂)	² A _{1g} → ² B _{1g} (v)	² A _{1g} → ² E _g (v)	LMCT π _h [*] (O ₂) → dz ²	¹ A _g → ¹ T _g	π _h [*] → π _v [*]	حزم نقل الشحنة
1.	---	10183	19379	----	---	---	34482
2.	---	10204	18050	----	---	---	34722
3.	24038(b)	---	---	29411	---	---	37313
4.	21739(b)	---	---	30120	25641(sh)	10351	35714
5.	24271(b)	---	---	34246	---	11337	37878
6.	24271(b)	---	---	33783	26881	---	38461
7.	23041(b)	---	---	33783	27027(sh)	12254	37878
8.	21739(b)	---	---	30120	27027(sh)	13089	37593
9.	---	---	---	33333	25974	---	36764
10.	21598(b)	---	---	32679	---	---	37593

b = broad , sh = shoulder .

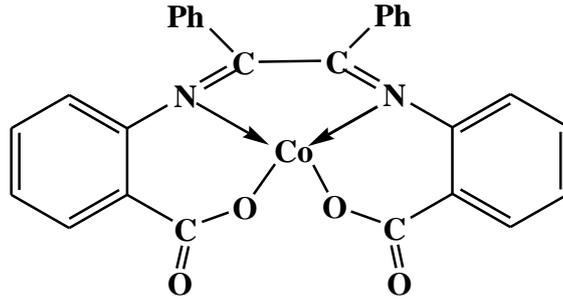
الاستنتاجات :

تبين من خلال القياسات التي أجريت أن الأشكال المقترحة للمعقدات الأساسية (1 ، 2) هي بنية المربع المستوي .

المعقد (1) [Co(BPO)] وكما موضح في الشكل في أدناه :

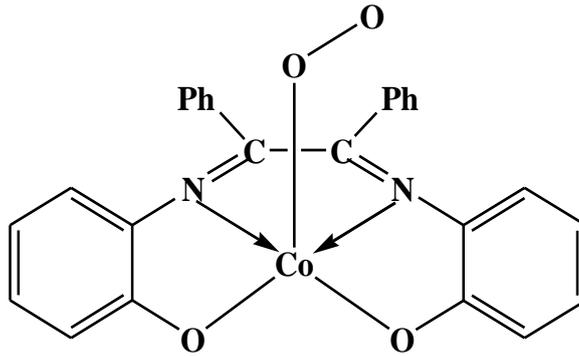


المعقد (2) ذو الصيغة [Co(BLA)] وكما في الشكل الآتي :

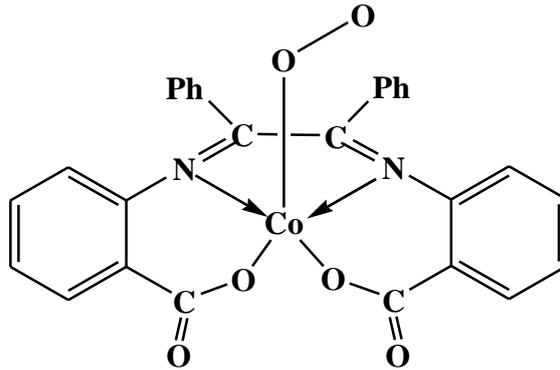


أما مركبات السوبر أوكسو (3 ، 4) فتبين أنها خماسية التناسق وفي ما يلي الأشكال المقترحة لهذه المركبات على التوالي :

مركب (3) .



مركب (4) .

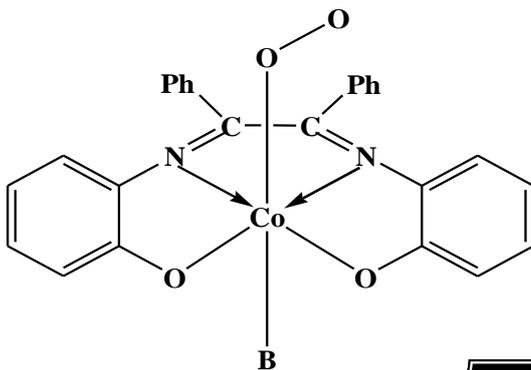


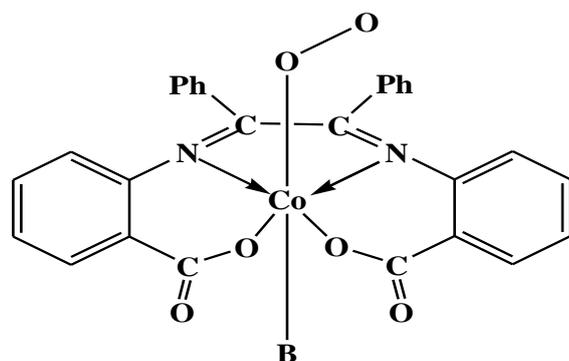
أما بقية مركبات السوبر أوكسو (5 - 10) فالشكل المقترح لها هو بنية ثمانية السطوح بسبب انشغال الموقع الخامس بإحدى القواعد المضافة .

إذ أن : B = Pyridine , γ - Picoline , Tri - Phenyl phosphen

والأشكال المقترحة هي كما يأتي :

المركبات (5 - 7) .





المركبات (8 - 10)

المصادر

- 1) Wilkinson G. Gillard R.D. and McCleverty J.A. “ Comprehensive Coordination Chemistry ” 1st ed., Pergamon press. UK, , Vol. 4 , 776 , 777 , 781 , 785 (1987)
- 2) Jones R.D. Summerville D.A. and Basolo F., Chem. Rev. , 79: 139-166(1979)
- 3) Hoffmann B.M. Diemente D.L. and Basolo F., J.Am.Chem.Soc., 92: 61-65 (1970)
- 4) Huber A. Muller L. Elias H. Klement R. and Valko M., Eur.J.Inorg.Chem., 1459-1467 (2005)
- 5) Tsumaki T., Bull. Chem. Soc. Jpn. ,13: 252- 259(1938)
- 6) Punniyamurthy T. Reddy M.M. Karlar S.J.S., and Iqbal J., Pure Appl.Chem, 68: 619-622 (1996)
- 7) .Punniyamurthy T. Karlar S.J.S. and Iqbal J., Tetrahedron Lett., 36:8497-8499 (1995)
- 8) Nishinaga A. amazaki S.Y and Matsuura T.,Chem.Lett: 505-506(1986)
- 9) Sallomi I.J.AbdulRahman A.A.and Mahmood T.H.,Mu'tahLil-Buhuth Waddirasat, 18: 95-115 (2003).
- 10) Korpi H., Ph.D, Thesis, University of Helsinki, Finland, (2005).internet.
- 11) Schoonheydtl A. R., Inorg. Chem., 49 : 3573 – 3583 (2010) .
- 12) Vogel.I. “ A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis ”. 3rd Ed. Longman, UK (1961) .
- 13) Wilkinson G. Gillard R.D. McCleverty J.A.,“Comprehensive Coordination Chemistry ” 1st Ed. Pergamon Press.UK, ,Vol. 2 (1987).
- 14) Yosif T.Y., M.Sc. Thesis, College of science, University of Mosul (2002). (In Arabic)
- 15) Abdullah A.M., M.Sc.Thesis, College of science, University of Mosul, (1996). (In Arabic)
- 16) Marinescu D. Nicolae A. Olar M.B.R. Inorgulescu E.E. and Ciomaga C., Anal-Univ. Buc.,(Serie noua),2:57-62(2002) .

- 17) Zhang C.C. Zeng W. Zhangli J. and Qin S.Y., Chinese Chemical Letters, 14: 627 - 630 (2003) .
- 18) Raman N. Ravichandran S. and Thangaraja C., J. Chem. Sci., 116: 215 - 219 (2004).
- 19) Bepin B. Mahapatra B. Mahapatra S.M. Pujari S.K. and Chiranjeevi A., J. Indian Chem. Soc., 59 : 988 - 991 (1982) .
- 20) Nakamoto K. “ Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound ”, 5th Ed. John Wiley and Sons, Inc. USA, Part B, 154, 24, 271 , 54 , 163 , 197 , (1997) .
- 21) Nakamoto, K. “ Infrared Spectra of Inorganic and Coordinate Compound ”, 2nd Ed., John Wily & Sons, Inc. USA, 220 , 237 , 205 , (1970) .
- 22) Bryantsev V.S. Jong W.A. Cossel K.C. Diallo M.S. Goddard W.A. Groenewold G.S. Chien W. and Stipdonk M. J.V., J.Phys.Chem. A.,112 :5777 – 5780 (2008) .
- 23) Siggia S. and Hanna T.G., “ Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups ”, 4th Ed. John Wily & Sons, Inc. USA, (1979) .
- 24) Weast R.C., “ Hand Book of Chemistry and Physics ”, 55th Ed., CRC Press, D-126 , D-127 , (1975) .
- 25) Nishida Y. and Kida S., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7 : 325 - 328 (1971) .
- 26) Pickens S.R. Martell A.E. Mclendon G. Lever. A.B.P. and Gray H.B., Inorg. Chem., 17: 2190 - 2192 (1978) .
- 27) Comuzzi C. Melchior A. Polese P. Portanova R. and Tolazzi M., Inorg.Chem., 42 : 8214 – 8222 (2003) .
- 28) Yao H.C. Li M.M. Yang G.S. Li Z.J. and Zhu Y., Inorg. Chim. Acta., 360 : 3959 - 3964 (2007) .
- 29) Hoshino M. Nakajima M. Takakubo M. and Imamura M., J.Phys.Chem., 86 : 221- 223 (1982) .
- 30) Miskowski V.M. Robbins J.L. Treitel I.M. and Gray H.B., Inorg. Chem., 14 : , 2318 - 2321 (1975) .
- 31) Kaul B.B and Pandeya K.B., Inorg J. Nucl. Chem., 40 : 1035 - 1038 (1978) .
- 32) Egan J.W. Haggerth B.S. Rheingold A.L. Sendlinger S.C and Theopold K. H., J.Am. Chem. Soc., 112: 2445 - 2446 (1990) .