تحضير وتشخيص عدد من معقدات ايونات Mn (II) , Co (II) , Ni (II) , Cu (II) , Hg (II) مع مزيج من ليكاندات السكارين و حامض الباربيتيوريك و الثايوباربيتيوريك

م.م قادر عبد الله شناك العيساوي

الخلاصة

أشتمل هذا البحث تحضير وتشخيص عشرة معقدات جديدة لايونات , Mn (II) Co (II) , Ni (II) , Cu (II) , Hg (II) مع مزيج من ليكاندات السكارين والباربيتيوريك / الثايوباربيتيوريك .

وتضمن العمل تفاعل ايونات العناصر اعلاه مع مزيج من ليكاندات السكارين وحامض الباربيتيوريك او الثايو باربيتيوريك بنسبة مولية (1:1:1) (فلز : سكارين : حامض الباربيتيوريك او الثايوباربيتيوريك) .

شخصت المعقدات المحضرة بتقنيات درجات الانصهار والحساسية المغناطيسية والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) والتوصيلية الكهربائية المولارية وبتقنيات طيف الاشعة تحت الحمراء والاطياف الالكترونية وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (H.NMR) .

ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها اقترحت الصيغ الكيميائية لمعقدات الجزء الاول وكانت

$[M(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$

$[M(TBA)(sac)(H_2O)_4]Cl$

حيث ان

M= Mn (II) , Co (II) , Ni (II) , Cu (II)

BA = Barbituric acid.

TBA = Thiobarbituric acid .

sac= Saccharine .

وكان لها الشكل الهندسي ثماني السطوح حيث يرتبط السكارين بالفلز المركزي عن طريق ذرة النتروجين ويرتبط حامض الباربيتيوريك بالفلز المركزي عن طريق ذرة الاوكسجين .

ويرتبط الثايوباربيتيوريك بالفلز المركزي عن طريق ذرة الكبريت .

ولمعقدات Hg (II) الصيغ الكيميائية

[Hg(BA)(sac)]Cl

[Hg(TBA)(sac)]Cl

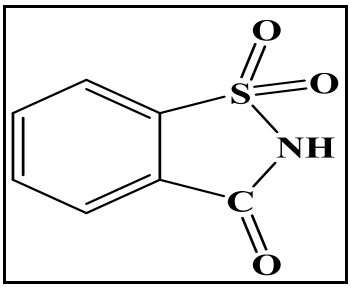
ذات التركيب الهندسي الخطي .

حيث يرتبط السكارين بالفلز المركزي عن طريق ذرة النتروجين ويرتبط حامض الباربيتيوريك بالفلز المركزي عن طريق ذرة الاوكسجين بينما يرتبط حامض الثايوباربيتيوريك بالفلز المركزي عن طريق ذرة الكبريت .

1- المقدمة

1-1 السكارين Saccharin

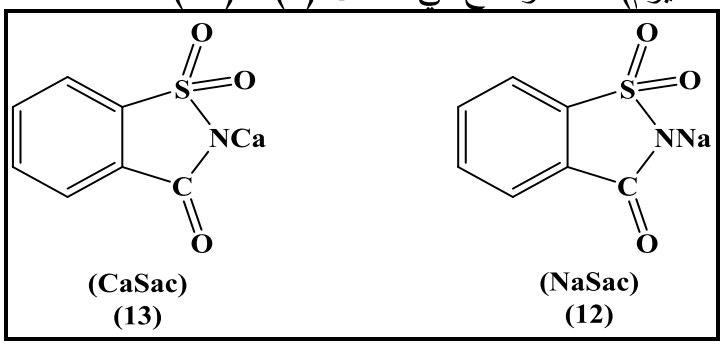
الصيغة (Hsac;1,1-dioxo-1,2-benzothiazole-3-one;O-benzoicSulfimide) الجزيئية للسكارين $C_7H_5NSO_3$ وهو اسيتامايد حلقي كما في الشكل (1) اكتشف من خلال اختبار اكسدة O-toluenesulfonamide بصورة عرضية من قبل العالم فالبيرغ Fahlberg عام 1878م [59.58] ، ونشر بعد اكتشافهِ من قبل كل من , Fahlberg Remsen [2,1].



الشكل (1) الشكل الفراغي للسكارين

والسكارين مركب اروماتي صلب ، ابيض اللون ذي درجة انصهار (228–229 مْ) لايذوب في الماء ولكنه اكثر ذوبان في الايثانول والاسيتون ، ويذوب قليلاً في الايثر

والكلوروفورم ، له خواص حامضية اذ له PKa=1.60 حيث تحوي مجموعة الامين للسكارين على هيدروجين حامضي وبالامكان نزع هذا البروتون والتحول الى ايون سالب. والسكارين له عدد من المواقع التناسقية وهي نتروجين مجموعة الأمين السالب الشحنة واوكسجين مجموعة الكاربونيل وذرتي الاوكسجين لمجموعة السلفونيل [3].أُنتج السكارين صناعياً عام 1887م بعد فترة قصيرة من اكتشافه، كأول عامل تحلية غير كاربوهيدراتي ، وان الصيغة التي يستخدم فيها السكارين كمادة صناعية هي صيغة الملح (الصوديوم او الكالسيوم) كما موضح في الشكل (2) , (13).



ان كلا الملحين للسكارين لهما قابلية ذوبان عالية في الماء حيث ان (0.67 غم) من الملح له القابلية على الذوبان في مللتر من الماء عند درجة حرارة الغرفة ان الاشتباه بقابلية السكارين المسببة للسرطان من الأسباب التي دعت الى الاهتمام الشديد بكيميائهِ وكيمياء معقداتهِ الفلزية [4]. فخلال سنوات طويلة من النقاش حول مخاطرهِ الصحية واجراء التجارب المختبرية على الفئران صنف السكارين على انه عامل مسرطن محتمل؛ وذلك في البرنامج التسممي الوطني الأمريكي US National Toxicology Program الذي اعتقد على انه قد يسبب بعض أنواع السرطان في الانسان [5].

ففي عام 1977م أعلنت كندا الحضر على السكارين وكذلك فعلت الولايات المتحدة ولكن تم نقض هذين المقترحين في السنوات 1999–2000م ، ووصفت كمادة أمينية بعد التحاليل التي أجريت على الذين يستخدمون السكارين بشكل مستمر وبنسب عالية فقد أظهرت عدم وجود عواقب مهمة من هذا الاستعمال ، هذا واقترح أن يستخدم السكارين كمضاد للتسمم بالفلزات [6].

واتضحت أهمية ملح السكارين في كيمياء الحالة الصلبة للصناعات الدوائية في مجال انتقال الادوية ، كذلك لان املاحه قابلة للذوبان في الماء فضلاً عن انه يعد مانحاً (N-H) ومستقبلاً (S=O) او (C=O) للاصرة الهيدروجينية [7].

وبسبب قابليته العالية على الذوبان في مختلف الادوية تم استخدامه في الحقن والقطرات فضلاً عن استعمالهُ بوصفه عامل تحلية فيغطي على المذاق المر لمعظم العقاقير [8].

2-1 حامض الباربيتيوريك (BA)[9] Barbituric acide

يسمى احياناً ب (مالونيل اليوريا او هيدروكسيد اليوريا) وصيغته الجزيئية $C_4H_4N_2O_3$ وهو مركب عضوي مكون من حلقة سداسية الاطراف غير متجانسة تحتوي على اربع ذرات كاربون وذرتي نتروجين وهو مركب عديم الرائحة له القابلية على الذوبان في الماء.

إن حامض (باربيتيوريك) يستخدم وبشكل واسع في تحضير الاصباغ وتحضير المحفزات الدوائية ، وايضاً يعتبر المكون الاساس لعقار حامض الباربيتيوريك وذلك بالرغم من ان حامض الباربيتيوريك نفسه لا يعطي اثار دوائية ولكن الملحقات المستبدلة بمجاميع الالكيل او مجاميع الاريل في الموقع الخامس فانها تظهر بعض التأثيرات.

ان تركيب هذا الحامض قد تم التوصل اليه من قبل الكيميائي الالماني (أدولف فون باير) وذلك في الرابع من كانون الاول (ديسمبر) 1864م ولكن ليس هنالك اشارة واضحة في كتاباته والتي كانت مجهولة.

وقد اختار هذا الكيميائي اسم (Barbitursaure) لأنه التقى بأمرأة شابة جذابة تدعى باربارا بينما كان يعمل على هذا المركب وملحقات حامض اليوريك.

ان فون باير لم يظهر الصيغة البنائية للمركبات المختلفة التي عزلها ، وذلك لنظرية (kakulus) للتكافؤ التي تم الاعلان عنها في 1859 والتي لم يتم تطبيقها على المركبات الحلقية.

وفقط بعد اكتشافها فان النظام الحلقي الغير متجانس سداسي الاطراف للمركب قد تم تميزه من قبل مولديه وقد تم تقديمه كـــ(diimide) حلقي يحتوي على ذرتي نتروجين واربع ذرات كاربون ثلاثة منها متجاورة.

3-1 حامض الثايوباربيتيوريك Thio barbituric acide (TBA)

ان هذا الحامض يعتبر مركب ذو طبيعة حلقية غير متجانسة . فحامض الثايوباربيتيوريك (TBA) مشابه لحامض باربيتيوريك ولكن باختلاف بسيط وهو ان (TBA) لديه ذرة كبريت بدل اوكسجين الكاربونيل وذلك في موقع $_2$ .C.

ان مشتقات هذا الحامض (TBA) تلعب دوراً مهما في المجال الطبي فهي تعتبر كمضاد فطري ، مضاد بكتيري ، ومضاد ميكروبي ، وايضاً تعمل كمضاد للعوامل التي تعمل على ضبط مضادات الاكسدة لألتهاب الكبد الفيروسي.

ففايروس التهاب الكبد C, او (HCV) يعتبر كاشف للمواد الكيميائية المستخدمة لمعاينة (malondi aldehyde) الذي تم الحصول عليه من دهن بيروكسيد الثايوباربتالي المحب للدهون ، فهذه المواد لازالت تحت الاختبار والدراسة وذلك من اجل استعمالها او تطبيقها كأدوية لمعالجة التشنجات وايضاً للتخدير وهي تستخدم بدل حامض باربيتيوريك وذلك لتكوين عقاقير الثايو باربيتورات والتي تستخدم كمضادات للاكتئاب.

فحامض الثايوباربتالي مستخدم كبديل لحامض باربيتيوريك في الكيمياء الطبية وذلك لان (BA) غير قابل للذوبان في الدهون وهذا يمنع من اختراق حواجز الدماغ الدموية.

ان استبدال الاوكسجين لحامض باربيتيوريك في الموقع الثاني بذرة الكبريت قد استخدمت كفرضية لزيادة قابلية ذوبان الدهون.

2- الجزء العملي :

المواد المستخدمة مجهزة من شركة (BDH ، Fluka ، Aldrich ، SDI) وقد تم تشخيص ودراسة المعقدات المجهزة بالطرق الاتية :-

1- تعيين درجة انصهار المعقدات بأستعمال جهاز من نوع (Melting point Apparatus) .

2- تم التحليل الدقيق للعناصر باستخدام جهاز تحليل العناصر (Elemental Analyzer model 1106) .

3- تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية بواسطة جهاز (JENWEAY) (Molar $_3$) Conductivity meter PCM) باستخدام (DMSO) مذيباً عند التركيز (10^{-3}) وبدرجة حرارة 25 م .

4- تم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز SHIMADZO Spectrophoto meter
وباستخدام اقراص (KBR)

5- قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية والذي تم باستخدام جهاز
(Visible Souble Deam speatro meter Cintra 5 V . V) وباستخدام خلايا من الكوارتز ذات سمك 1سم .

6- تم اجراء القياسات المغناطيسية للمقدات باستخدام طريقة فرداي بجهاز من نوع (. 6 . BM Brucker) وتم حساب معامل التصحيح المغناطيسي باستعمال ثوابت باسكال والخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضرة

7- تم قياس اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون باستخدام جهاز من Bruker . MHZ – avance 111 instrument

2-1 تحضير المعقدات ذات الصيغة $[M(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$

حيث M = Mn , Co , Ni , Cu , Hg
BA = Barbituric acid

2-1-1 تحضير المعقد $[Mn(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$

في دورق دائري سعة (100 مل) اضيف (0.51 غم ، 0.002 مول) من سكارينات الصوديوم المذابة في 20 مل من الماء المقطر اضافة تدرجية إلى (0.50 غم ، 0.002 مول) من ملح كلوريد المنغنيز المائي $MnCl_2 . 4H_2O$ المذاب في 15 مل من الماء المقطر وترك المزيج على التحريك لمدة نصف ساعة وبدرجة حرارة الغرفة بعدها اضيفه (0.32 غم ، 0.002 مول) من حامض الباربيتيوريك المذاب في الماء المقطر ايضاً وتم اجراء التصعيد لهذا المزيج لمدة 4 ساعات في حمام مائي وبدرجة 100 م ° ثم تكون راسب ذو لون ابيض رشح وغسل بالماء المقطر عدة مرات ومن ثم بالايثانول البارد والايثر البارد وجفف تحت ضغط مخلخل . (0.397غم) نسبة الناتج (78%) .

2-1-2 تحضير المعقد $[Co(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2-7-1) وبتفاعل (0.60 غم ، 0.002 مول) من ملح كلوريد الكوبلت المائي $CoCl_2.6H_2O$.

2-1-3 تحضير المعقد [Cl $[Ni(BA)(sac)(H_2O)_4]$

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2-7-1) وبتفاعل (0.60 غم ، 0.002 مول) من ملح كلوريد النيكل المائي $NiCl_2.6H_2O$.

2-1-4 تحضير المعقد [Cl $[Cu(BA)(sac)(H_2O)_4]$

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2-7-1) وبتفاعل (0.43 غم ، 0.002 مول) من ملح كلوريد النحاس المائي $CuCl_2.2H_2O$.

2-1-5 تحضير المعقد ذو الصيغة [Cl $[Hg(BA)(sac)]$

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2-7-1) حيث تم استخدام (0.68 غم ، 0.002 مول) من ملح كلوريد الزئبق $HgCl_2$.

2-2 تحضير المعقدات ذات الصيغة [Cl $[M(TBA)(sac)(H_2O)_4]$

حيث $M = Mn , Co , Ni , Cu , Hg$

TBA = Thio Barbituric acid

2-2-1 تحضير المعقد [Cl $[Mn(TBA)(sac)(H_2O)_4]$

في دورق دائري سعة (100 مل) اضيف (0.51 غم ، 0.002 مول) من سكارينات الصوديوم المذابة في 20 مل من الماء المقطر اضافة تدرجية إلى (0.5 غم ، 0.002 مول) من ملح كلوريد المنغنيز المائي $MnCl_2.4H_2O$ المذاب في 15 مل من الماء المقطر وترك المزيج على التحريك لمدة نصف ساعة وبدرجة حرارة الغرفة بعدها اضيفه (0.363 غم ، 0.002 مول) من حامض الثايوباربيتيوريك المذاب في قليل من الماء المقطر الحار وتم اجراء التصعيد لهذا المزيج لمدة 4 ساعات في حمام مائي وبدرجة 100 مْ ثم تكون راسب ذو لون ابيض حليبي ثم رشح وغسل بالماء المقطر عدة مرات ومن ثم بالايثانول البارد والايثر البارد وجفف تحت ضغط مخلخل . (0.455 غم) نسبة الناتج (91%) .

2-2-2 تحضير المعقد [Cl $[Co(TBA)(sac)(H_2O)_4]$

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2-8-1) بتفاعل (0.60 غم، 0.002 مول) من ملح كلوريد الكوبلت المائي $CoCl_2.6H_2O$.

2-2-3 تحضير المعقد [Ni(TBA)(sac) $(H_2O)_4$] Cl

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2-8-1) بتفاعل (0.60 غم، 0.002 مول) من ملح كلوريد النيكل المائي $NiCl_2.6H_2O$.

2-2-4 تحضير المعقد [Cu(TBA)(sac) $(H_2O)_4$] Cl

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2-8-1) بتفاعل (0.43 غم، 0.002 مول) من ملح كلوريد النحاس المائي $CuCl_2.2H_2O$.

2-2-5 تحضير المعقد ذو الصيغة [Hg(TBA)(sac)] Cl

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2-8-1) بتفاعل (0.69 غم، 0.002 مول) من ملح كلوريد الزئبق $HgCl_2$.

النتائج والمناقشة

3 - 1 التحليل الدقيق للعناصر Micro Elemental analysis

قيست نسب CHNS لبعض من المعقدات المحضرة (جدول 3) وكانت النسب مطابقة للتراكيب المقترحة

جدول(3): الخصائص الفيزيائية وبعض قيم التحليل الدقيق للعناصر للمعقدات المحضرة

No.	Molecular formula	Color	Yield%	M.P°C Or Decomposition	Element & Metal analyses found . / (calc.)%			
					C	H	N	S
1	$[Mn(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$	ابيض	78	263-265	27.95 (28.01)	3.41 (3.43)	8.89 (8.63)	6.78 (6.85)
2	$[Co(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$	وردي	82	249-250	-	-	-	-
3	$[Ni(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$	اخضر فاتح	89	286-289	27.95 (27.62)	3.38 (3.33)	8.82 (8.81)	6.73 (6.80)
4	$[Cu(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$	ازرق فاتح	72	254-256	-	-	-	-
5	$[Hg(BA)(sac)]Cl$	ابيض	88	201-203	24.18 (24.12)	1.48 (1.51)	7.69 (7.67)	5.87 (5.87)
6	$[Mn(TBA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	ابيض حليبي	91	251-253	-	-	-	-
7	$[Co(TBA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	بنفسجي فاتح	67	240-242	26.81 (26.62)	3.27 (3.21)	8.53 (8.59)	13.02 (13.10)
8	$[Ni(TBA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	اخضر فاتح	71	323.327	26.83 (26.81)	3.27 (3.21)	8.53 (8.60)	13.02 (13.10)
9	$[Mn(TBA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	اخضر	82	358-360	-	-	-	-
10	$[Hg(TBA)(sac)]$ Cl	اصفر فاتح	89	262-264	24.91 (25.01)	1.52 (1.50)	7.92 (7.99)	6.05 (5.98)

3 – 2 قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Measurement

إن الغاية من قياس التوصيلية الكهربائية هي استنتاج الصيغة الايونية للمعقد في المحلول أو الحالة الصلبة. ففي بحثنا هذا قيست التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة عند تركيز (10^{-3} M) في محلول ثنائي مثيل سلفوكسيد بعد السماح للمحلول بان يكون في حالة توازن حراري عند (25 °م) .

[Hg(BA)(sac)] Cl ,[M(TBA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl, [M(BA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl و [Hg(TBA)(sac)] Cl فان قيم التوصيلية الكهربائية لها في نفس المذيب تراوحت بين (34.00-69.00 سم^2.أوم$^{-1}$.مول$^{-1}$) وكما موضح في الجدول (2) هذا يدل على ان هذه المعقدات تسلك سلوك المركبات غير المتعادلة فهي الكتروليتية بنسبة 1:1.

جدول (2) :- قيم التوصيلية المولارية (سم^2 . اوم$^{-1}$. مول$^{-1}$) للمعقدات المحضرة في DMSO مذيباً وبتركيز (10^{-3} M) ودرجة حرارة 25 م °

NO.	Complex No.	Λ (10^{-3} M) DMSO
1	[Mn(BA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl	40
2	[Co(BA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl	51
3	[Ni(BA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl	68
4	[Cu(BA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl	50
5	[Hg(BA)(sac)] Cl	66
6	[Mn(TBA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl	43
7	[Co(TBA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl	55
8	[Ni(TBA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl	34
9	[Cu(TBA)(sac)$(H_2O)_4$] Cl	69
10	[Hg(TBA)(sac)] Cl	54

3-3 القياســـات المغناطيسيـــة *Magnetic Measurements*

ان قيم العزم المغناطيسي لمعقدات المنغنيز ثمانية السطوح (5.69,6.01 B.M) وهذه القيم تتفق مع القيم المغناطسية لمعقدات المنغنيز ثمانية السطوح عالية البرم [11 و 10].

اما معقدات الكوبلت (II) فاعطت قيم (3.97,3.93 B.M) وهي تتفق مع قيمة العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح عالية البرم,[12] .

ومن الناحية الأخرى فقد أظهرت معقدات النيكل (II) سداسية التناسق خواصا بارامغناطيسية إذ تراوحت عزومها المغناطسية (3.01,2.89 B.M) [14,13] وهذه القيم تتفق مع معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح .

واخيرا فان قيم العزم المغناطيسي لمعقدات النحاس (II) سداسية التناسق كانت (1.69,2.06 B.M) .

جدول (3) قيم (χ_g) الحساسية الغرامية (Gram Susceptibility) وقيم (χ_A) ، (μ_{eff}) ومعامل التصحيح (D) للمعقدات المحضرة

No.	Complex	$\chi_g \times 10^{-6}$ c. g. s. u	$\chi_M \times 10^{-6}$ c. g. s. u	Diamagne. correction $\times 10^{-6}$ c. g. s. u	$\chi_A \times 10^{-6}$ c. g. s. u	μ_{eff} B.M.	Configuration
1	[Mn(BA)(sac)(H2O)4] Cl	30.98	14647.87	137.27	14785.14	6.01	Octahedral
2	[Co(BA)(ac)(H2O)4] Cl	13.24	6314.18	137.27	6451.45	3.97	
3	[Ni(BA)(sac)(H2O)4] Cl	7.49	3571.33	137.27	3708.60	3.01	
4	[Cu(BA)(sac)(H2O)4] Cl	2.14	1031.82	137.27	1169.09	1.69	
5	[Hg(BA)(Sac)] Cl	-	-	-	-	Diamag.	Linear
6	[Mn(TBA)(sac)(H2O)4] Cl	26.81	13104.93	147.66	13252.59	5.69	Octahedral
7	[Co(TBA)(sac)(H2O)4] Cl	12.53	6174.44	147.66	6322.10	3.93	
8	[Ni(TBA)(sac)(H2O)4] Cl	6.64	3271.12	147.66	3418.78	2.89	
9	[Cu(TBA)(sac)(H2O)4] Cl	3.19	1589.38	147.66	1737.04	2.06	
10	[Hg(TBA)(sac)] Cl		-	-	-	Diamag.	Linear

3-4 الأطيـــاف الألكترونيـــة *Electronic Spectra*

قيست الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة (DMSO مذيبا ً بتركيز 10^{-3} M) (جدول 7) وكانت نتائج القياس كما يلي

1- معقدات المنغنيز

تظهر معقدات المنغنيز ثمانية السطوح حزمة واحدة قليلة الشدة حيث تمتلك انتقال واحد من الحالة المستقرة $^6A_{1g}$ والتي تعطي تيرم ^6S.في المعقدات المحضرة لم نلاحظ وجود حزمة انتقال الكتروني ولكن التركيب المقترح تم اختياره بناء على مقارنته مع المعقدات الاخرى من نفس النوع بالاضافة إلى الاعتماد على القياسات الاخرى [15] .

2- معقدات الكوبلت

يكون الكوبلت (II) السداسي التناسق عادة معقدات ثمانية السطوح عالية البرم لها الترتيب $t_2g^5\ eg^2$ [16] ، وبذلك يظهر طيف هذا النوع من المعقدات ثلاث انتقالات مسموحة برما وهي

$^4T_1g\ (F) \longrightarrow {}^4T_2g\ (F)\ (\upsilon_1)$ $7500 - 12000\ cm^{-1}$

$^4T_1g\ (F) \longrightarrow {}^4A_2g\ (F)\ (\upsilon_2)$ $14000 - 16000\ cm^{-1}$

$^4T_1g\ (F) \longrightarrow {}^4T_1g\ (P)\ (\upsilon_3)$ $18000 - 22000\ cm^{-1}$

في حين يظهر طيف معقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح واطئة البرم ($t_2g^6eg^1$) انتقالا واحدا مسموحا برما وهو
$^2Eg \longrightarrow {}^2T_2g$.

وقد اظهر معقدي الكوبلت(II) (7,2) المحضرة سداسية التناسق ثلاثة حزم امتصاص عند (cm^{-1} 15708 , 16374), (cm^{-1} 17600,17627) و , (26067 cm^{-1} 25027) التي تعزى إلى الانتقالات
$^4T_1g\,(F) \rightarrow {}^4T_2g\,(F)$, $(^4T_1g(F) \longrightarrow {}^4T_1g(P)$ ، $(^4T_1g(F) \longrightarrow {}^4A_2g(F)$
على التوالي كما موضح في (جدول 4) .

إن مواقع هذه الحزم تتفق مع معقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح ذوات البرم العالي[17].

3- معقدات الزئبق

لم يظهر الزئبق في معقداته حزم امتصاص تشخيصية في منطقة القياس وهذا يدل على عدم وجود انتقالات الكترونية لأن الغلاف الخارجي له ممتلئ بالإلكترونات d^{10}

جدول (4) قيم الانتقالات الالكترونية للمعقدات ثمانية السطوح

NO.	Complex	Bands v cm^{-1}	Assignment	Suggested Geometry
1	**[Mn(BA)(sac)(H_2O)$_4$] Cl**	--	--	Octahedral
2	**[Co(BA)(sac)(H_2O)$_4$] Cl**	15708 17627 25027	$^4T_1g\,(F) \rightarrow {}^4T_2g\,(F)$ $^4T_1g\,(F) \rightarrow {}^4A_2g\,(F)$ $^4T_1g\,(F) \rightarrow {}^4T_1\,g\,(P)$	Octahedral
3	**[Ni(BA)(sac)(H_2O)$_4$] Cl**	12158 22544 26864	$^3A_2g\,(F) \rightarrow {}^3T_1g\,(F)$ $^3A_2g\,(F) \rightarrow {}^3T_1g\,(P)$ C.T	Octahedral
4	**[Cu(BA)(sac)(H_2O)$_4$] Cl**	18726 24630	$^2Eg \rightarrow {}^2T_2g$ C.T	Octahedral
5	**[Hg(BA)(sac)] Cl**	--	--	Linear
6	**[Mn(TBA)(sac)(H_2O)$_4$] Cl**	--	--	Octahedral
7	**[Co(TBA)(sac)(H_2O)$_4$] Cl**	16374 17600 26067	$^4T_1g\,(F) \rightarrow {}^4T_2g\,(F)$ $^4T_1g\,(F) \rightarrow {}^4A_2g\,(F)$ $^4T_1g\,(F) \rightarrow {}^4T_1\,g\,(P)$	Octahedral
8	**[Ni(TBA)(sac)(H_2O)$_4$] Cl**	14284 20009 31833	$^3A_2g\,(F) \rightarrow {}^3T_1g\,(F)$ $^3A_2g\,(F) \rightarrow {}^3T_1g\,(P)$ C.T	Octahedral
9	**[Cu(TBA)(sac)(H_2O)$_4$] Cl**	17499 28941	$^2Eg \rightarrow {}^2T_2g$ C.T	Octahedral
10	**[Hg(TBA)(sac)] Cl**	--	--	Linear

3-5 اطياف الاشعة تحت الحمراء

تمت مقارنة اطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من الليكاند الحر و معقداته مع ملاحظة التغيرات التي حصلت في مواقع حزم الامتصاص للمجاميع الفعالة في الجزيئة وكما موضح في الجدول (3) .

ونوقشت النتائج كما يأتي :

1- أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات ذات الصيغة [M(BA) (sac) (H_2O)] Cl

M= Mn (II) , Co (II) , Ni (II), Cu (II)

BA= Barbituric acid.

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لهذهِ المعقدات والموضح في الجدول(5)

حزمة امتطاط ν(M-O) ضمن المدى (439-488 سم$^{-1}$)

وحزمة امتطاط ν(M-N) ضمن المدى (515-543 سم$^{-1}$) مما يشير إلى ان ارتباط ذرة الفلز المركزي يكون عن طريق ذرة الاوكسجين لحامض الباربيتيوريك وذرة النتروجين للسكارين.

كذلك ازيح تردد مجموعة ν(C=O) لحامض (BA) نحو تردد اقل (1651-1681 سم$^{-1}$) مقارنة مع الليكاند الحر والتي تظهر عند الموقع (1727سم$^{-1}$) مما يؤكد ارتباطها بالفلز.

2-طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Hg(BA) (sac)] Cl

BA= Barbituric acid

تم تشخيص هذا المركب بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء حيث ظهرت حزمة قوية عند الموقع (570 سم$^{-1}$) تعود الى تردد امتطاط ν(Hg-N) وازيح تردد مجموعة الكاربونيل ν(C=O) التابعة للسكارين [134]

نحو تردد أعلى (1713 سم$^{-1}$) مما هي عليه في الليكاند الحر (1645سم$^{-1}$).

3-طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات ذوات الصيغة

[M (TBA) (sac) (H_2O)$_4$] Cl

M= Mn (II), Co (II), Ni(II), Cu(II)

TBA= Thio barbituric acid.

أظهر طيف الأشعة الحمراء لهذه المجموعة من المعقدات والموضح في الجدول (5) حزمة امتطاط ν(M-S) ضمن المدى (403-433 سم$^{-1}$) [19،20].

وظهرت ترددات امتطاط مجموعة الثايوكاربونيل ν(C=S) ضمن المدى (987-1003 سم$^{-1}$) اقل مما هو عليه في الليكاند الحر (TBA) (1023 سم$^{-1}$).

فيما ظهر تردد امتداد امتطاط (N-H) ν ضمن المدى (3424–3441 سم$^{-1}$)[21]. وهذا يؤكد ارتباط ذرة الفلز المركزي بحامض الباربيتيوريك (TBA) عن طريق ذرة الكبريت.

4–طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Hg (TBA) (sac)] Cl

TBA= Thiobarbituric acid

اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لهذا المعقد والموضح في الجدول (5) حزمة امتطاط ν(M-S) عند الموقع (415 سم$^{-1}$).

وظهر تردد امتطاط مجموعة الثايوكاربونيل ν(C=S) عند الموقع (1005 سم$^{-1}$) اقل مما هي عليه في الليكاند الحر (TBA) (1023 سم$^{-1}$)

فيما ظهر تردد امتطاط (N-H) νعند الموقع (3449 سم$^{-1}$) وهذا يؤكد ارتباط الزئبق بالثايوباربيتيوريك عن طريق ذرة الكبريت[137].

الجدول (5) يوضح ترددات حزم الاشعة تحت الحمراء لليكاندات والمعقدات المحضرة (Cm^{-1})

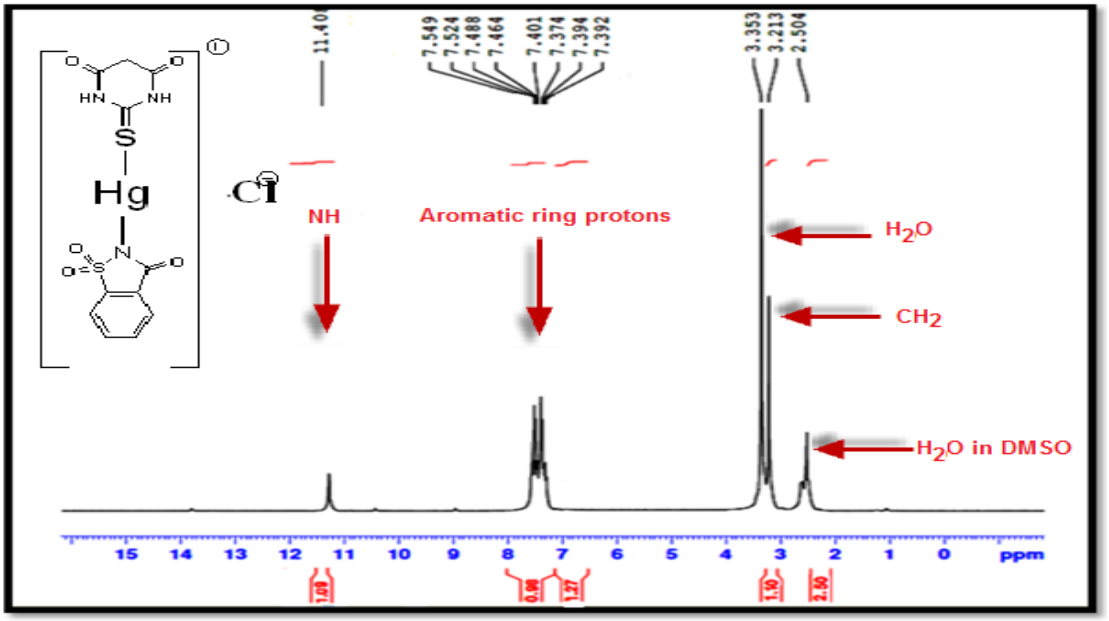
ت	No . of ligand and complexes	(C-H)		Saccharine		(S02)		(C=S)	(M-S)	(M-N)	(M–O)	(NH/NH2)
		Ar	Alph	V(C0)	V(CNS)	Sym	Asym					
	Nasac	3099w 3072w	- -	1645 s	S(1336)s As(966)s	1145 s	1259 s	-	-	-	-	-
	BA	2853	-	1727	-	-	-	-	-	-	-	3352
	TBA	2923	-	1643	-	-	-	1023	-	-	-	3420
1	$[Mn(BA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	3083 w	2924 s	1672 s	1339 s	1176 m	1263 w	-	-	540	447	3377 m
2	$[Co(BA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	3110 w	2960 w	1651 s	1341 m	1201 m	1256 w	-	-	543 m	488 s	3415 m
3	$[Ni(BA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	3127 w	2933 w	1681 m	1352 s	1166 m	12 71 w	-	-	533 w	462 m	3360 s
4	$[Cu(BA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	2998 m	2915 m	1673 s	1337 m	1159 w	1259 m	-	-	515 w	439 m	3383 s
5	$[Hg(BA)(sac)]$ Cl	3200 m	2978 w	1713 s	1354 s	1180 m	1270 m	-	-	570 s	-	3360 m
6	$[Mn(TBA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	3021 w	2977 w	1655 m	1340 s	1156 m	1268 s	1003 m	403 w	540 s	-	3432 s
7	$[Co(TBA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	3000 w	2995 m	1645 s	1349 s	1167 m	1284 s	987 m	433 s	557 s	-	3441 s
8	$[Ni(TBA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	3004 w	2990 w	1647 s	1364 m	1153 m	1276 m	997 m	424 w	542 w	-	3424 m
9	$[Cu(TBA)(sac)(H_2O)_4]$ Cl	3147 w	2968 m	1649 m	1336 s	1172 m	1232 m	982 s	Very Weak	582 s	-	3428 m
10	$[Hg(TBA)(sac)]$ Cl	3023 w	2971 m	1657 s	1363 s	1163 m	1266 s	1005 s	415 m	530 w	-	3449 s

S = Strong , m = medium , W = Weak , Ar = Aromatic , Alph = Aliphatic

3–6 طيف الرنين النووي المغناطيسي :

1– طيف المعقد [Hg(TBA)(sac)] Cl:–

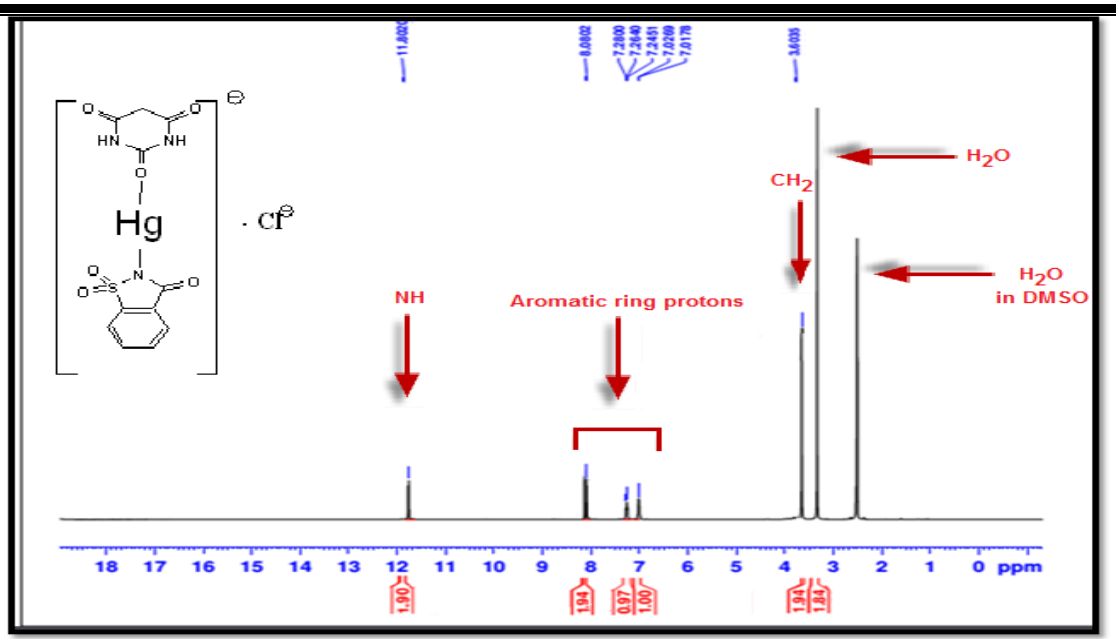
اظهر الطيف لهذا المعقد حزمة احادية عند11.4 ppm تنتمي الى بروتونات مجموعة (NH) و أظهر الطيف ايضا حزمة أحادية تعود للبروتونين في مجموعة (-CH_2-) في الليكاند حامض باربيتيوريك عند 3.2 ppm , في حين إن الحزم المتعددة عند المدى (7-8 ppm) فهي تقابل اربعة بروتونات والتي تعود الى الحلقة الاروماتية في السكارين.



الشكل (4) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد **[Hg(TBA)(sac)] Cl**

2- طيف المعقد [Hg(BA)(sac)] Cl:-

اظهر الطيف لهذا المعقد حزمة احادية عند11.6 ppm تنتمي الى بروتونات مجموعة (NH) و أظهر الطيف ايضا حزمة أحادية تعود للبروتونين في مجوعة (-CH_2-) في الليكاند حامض باربيتيوريك عند 3.6 ppm , في حين إن الحزم المتعددة عند المدى (7-8 ppm) فهي تقابل اربعة بروتونات والتي تعود الى الحلقة الاروماتية في السكارين.

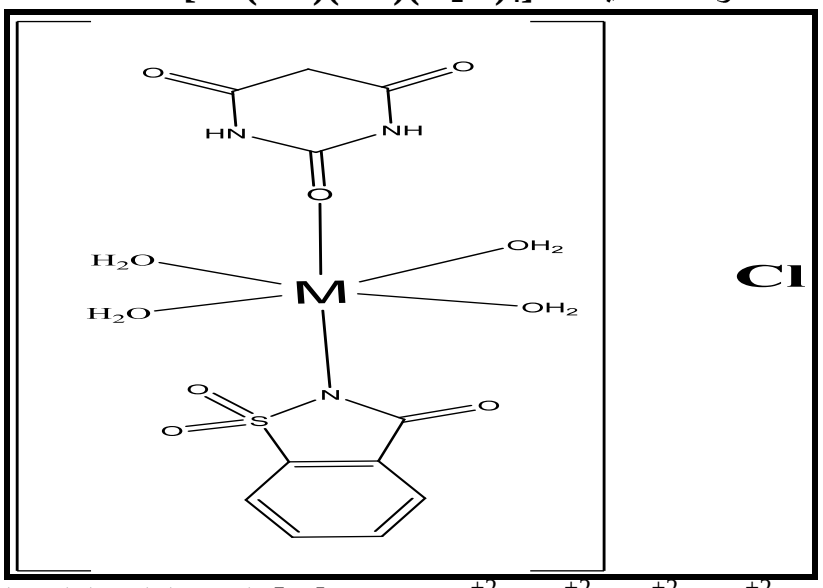


الشكل (5) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد **[Hg(BA)(sac)] Cl**

الاستنتاج :

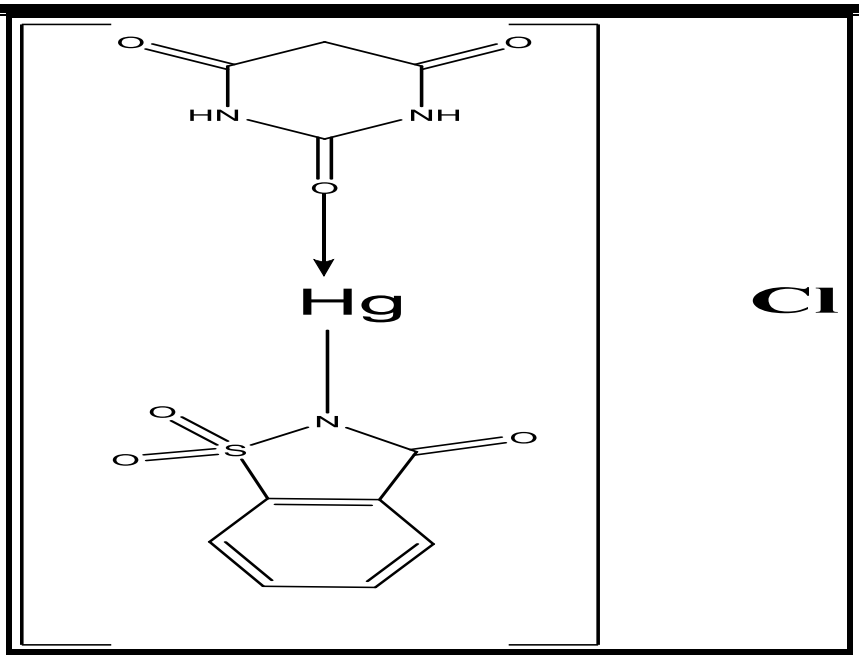
في ضوء ما تقدم واستنادا إلى نتائج القياسات الفيزياوية يمكن اقتراح التراكيب الآتية للمعقدات المحضرة:

1- المعقدات ذوات الصيغة **[M (BA)(sac)(H_2O)$_4$]Cl**



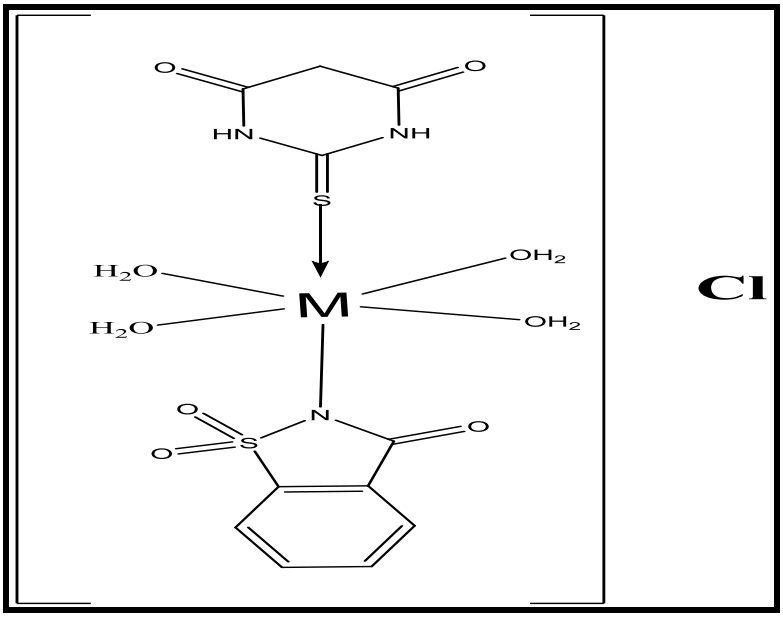
[M (BA)(sac)(H_2O)$_4$]Cl, M= Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}.
[Complex 1-4]

2- المعقد ذو الصيغة [Hg(BA)(sac)]Cl



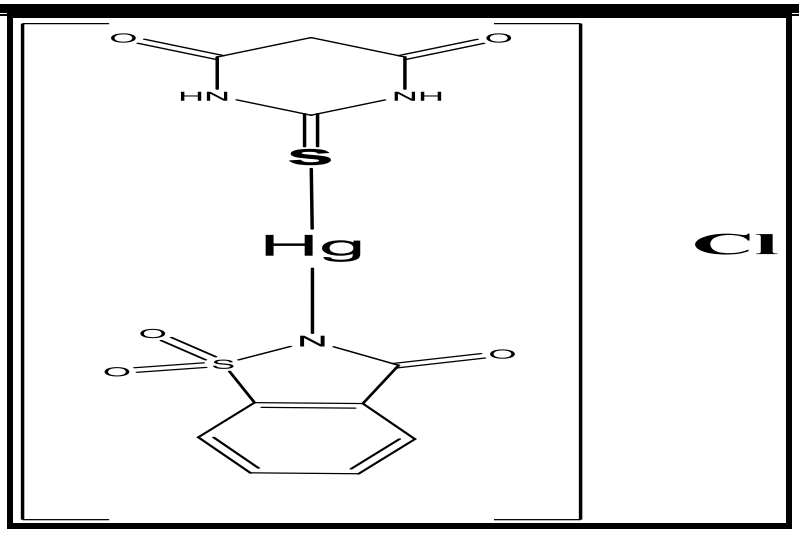
[Hg(BA)(sac)] Cl
Complex 5

3- المعقدات ذوات الصيغة $[M(TBA)(sac)(H_2O)_4]Cl$



$[M(TBA)(sac)(H_2O)_4]Cl$, M= Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}.
[Complex 6-9]

4- المعقد ذو الصيغة [Hg(TBA)(sac)]Cl



[Hg(TBA)(sac)]Cl
Complex 10

المصادر:

1. I. Remsen, C, Fahlberg, **Ber. Dtsch. Chem. Ges**., 12 , 469(1879).
2. I. Remsen, C, Fahlberg, **J. Am. Chem. Soc**., 1 , 426(1879/1880).
3. E. J Baran and V.T. Yilmaz, **Coord. Chem. Rev**., 250 ,1980(2006).
4. E. J. Baran. **Quim. Nova**., 28 , 326(2005).
5. M. J. Price, G. C. Biava, L. B. Oser, E. E. Vogin, J. Steinfeld, L. H. Lwy, **Science**, 167 , 1131(1970).
6. K. M. A. Malik, S. Z. Haider, M. A. Hossain, M. B. Hursthouse , **Acta. Cryst**., 40 , 1696(1984).
7. C. A. McAuliffe and W. Leavason, " **Phosphine Arsine and Stibine Complexes of Transition Elements**" Elesevier Scientific Publishing Company , Nether Lands (1979).
8. P. M. Bhatt, N. V. Ravindra , B. Banerjee, G. R. Desiraiu, **Chem. Commun**., 1073 (2005).
9. A. A. Mustafa, M . Sc . thesis , Tikrit University, (2015).
10. F. A. Cotton, G. Wilkinson,"**Advanced Inorganic Chemistry**",6th ed,. John Wily and Sons, New York,761,(1999).
11. R.K. Lonibala, T. R. Rao, R. K. Dvi, **J. Chem , Sci**.,118,327 , (2006).
12. D. G. Holah and C. N . Murphy, **Inorg. Nucl. Chem . Letters** , 8, 1069-1072 (1972").
13. M. Nohoyama, K.Nonoyma, **J Inorg. Nucl Chem**.,43,2567(1981).
14. R.K. Verma, B.K.Mishar, K.C.Satplathy,**Asian.J Chem** ,. 2,365 (1997).
15. N . G . Alobaidy , A . M . idtiawe , National journal of Chemistry , Volume , 21 , 1- 12 (2006) .
16. B. N. Figis "**introduction to Ligand Field**" , Interscience, New York, 48-49, 258, 319 (1967).

17. D. Nicholls. "**the Chemistry of Iron , Coblt and Nickel**" Pergamon press Oxford, 1087, 1088, 1090 1091 , 1093, 1151 (1975).
18. O. V. Quinzani, S.Tarulli, O. E.Piro, E. J. Baran, E. E.Castellano, **Z. Naturforsh., B : Sci** ., 52 , 183 (1997)
19. N . A . Dayaaf , M . Sc . thesis , Tikrit university (2012)
20. لمى احمد مبارك ، مجلة التربية والعلم ، المجلد (18) , العدد (3) ، لسنة (2006) .
21. R. M. Ramadan, S.M. EI- Medani, O.A. M. Ali and H. A. Mohmad. **J.Coord. Chem**.,57,pp.373 (2004).
22. G.L. Hiessler and D. A. Tarr**," Inorganic Chemistry**" 3rd ed,. Person Prentce, Hall, International edition, (2004).

Abstract

This thesis includes, preparation and diagnosis of new twenty-one complex Of ions Mn (II) , Co (II) , Ni (II) , Cu (II) , Hg (II)
With a mixture of saccharin legends and Barbituric / Thiobarbituric acid.

The work included interaction of elements ions above With a mixture of saccharin legends and Barbituric / Thiobarbituric acid with Mole fraction (1: 1: 1) (Metal : saccharin : Barbituric or Thiobarbituric acid) complexes were Diagnosed that have been prepared by fusion degrees , the *magnetic sensitivity* , careful analysis of the elements (CHNS) , molar Electrical conductivity techniques and and infrared spectrum , electronic spectrum and Nuclear Magnetic Resonance spectrum of the proton (H.NMR) techniques .

and Through the results that were obtained chemical formulas were suggested for the first part complexes were as follows: -

$[M(BA)(sac)(H_2O)_4]Cl$

$[M(TBA)(sac)(H_2O)_4]Cl$

Whereas
Mn (II) , Co (II) , Ni (II) , Cu (II) M=
BA = Barbituric acid.
TBA = Thiobarbituric acid .
sac= Saccharine .

And it had a octahedral geometric shape Where Saccharine was linked to the central metal by nitrogen atom And Barbituric acid was linked to the central metal by oxygen atom.
And Thiobarbituric acid was linked to the central metal by sulfur atom.
And complexes Hg (II) have chemical formulas

$Cl]Hg(BA)(sac)[$

$Cl]Hg(TBA)(sac)[$

With linear geometric structure.
Where Saccharine was linked to the central metal by nitrogen atom And Barbituric acid was linked to the central metal by oxygen atom.
And Thiobarbituric acid was linked to the central metal by sulfur atom.