



تحضير ودراسة طيفيه لمعدات مزيج قواعد شيف  
مع كربونيلات الموليبدينيوم والتجستن  
أطروحة مقدمه من  
ثامر عبد الحمزه محمد العلواني

إلى مجلس كلية العلوم- جامعة بابل  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة دكتوراه  
فلسفه علوم في الكيمياء/الكيمياء اللاعضوية

أيلول - ٢٠٠٦

شعبان- ١٤٢٧



**تحضير ودراسة طيفيه لمعدات مزيج قواعد شيف  
مع كربونيلات الموليبدينيوم والتجستن  
أطروحة مقدمه من**

**ثامر عبد الحمزه محمد العلواني**

**إلى مجلس كلية العلوم- جامعة بابل**

**وهي جزء من متطلبات نيل درجة دكتوراه**

**فلسفه علوم في الكيمياء/الكيمياء اللاعضوية**

**بأشراف**

**الأستاذ الدكتور أياد حمزة جاسم**

**أيلول - ٢٠٠٦**

**شعبان - ١٤٢٧**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ اِقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ

\* خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ \*

اِقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ \* الَّذِي عَلَّمَ

بِالْقَلَمِ \* عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ

\* ﴿

صدق الله العلي العظيم

سورة العلق (١-٥)

## الإهداء:

\*\* إلى من يحمل كل الطبيعة

والعراقة والذي العزيز\*\*

\*\* إلى من تجل نفسي من دموع

عينها أمي الحنون\*\*

\*\* إلى دخر الأيام والسنين

\*\* أخوتي وأخواتي الأعزاء\*\*

\*\* إلى درتي زوجتي الخالية\*\*

ثامر

## شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين الذي انعم علينا بنعمة الإسلام وهدانا لدينه القويم وأقامنا بكلامه القديم على صراطه المستقيم , الحمد لله الذي لا اله غيره مقرا بالقصور عن حصر آلائه وكثير نعمه . وصلى اللهم على من لا نبي من بعده سيد خلق البرية محمد الأمين وعلى آله وصحبه أجمعين .

وأنا أنتهي من إعداد رسالتي يعجز قلبي في التعبير عما يدور في خوالج نفسي من أحاسيس الشكر والامتنان والعرفان للأستاذ الفاضل الدكتور أياد حمزة جاسم الخفاجي لاقتراحه موضوع البحث ورعايته الاخويه والعلمية السديدة طوال مدة البحث, كما لا يسعني إلا أن أتقدم بجزيل شكري وامتناني الى الأستاذ الفاضل الدكتور فلاح حسن حسين لما ابداه من توجيهات خلال خطوات البحث الأولى سانلا الله العلي القدير أن يمد في عمرهما و يحفظهم ذخرا للعلم والانسانيه.

ويسعدني ان أتقدم بجزيل الشكر والامتنان الى الأخ علاء خضير هاشم والاخوه د. مثنى صالح مشكور , وناصر عبد الحسين في قسم الكيمياء - كلية العلوم جامعة الكوفة والأخ سامر رطروط (الأردن) . والى الاخوه والأخوات منتسبي مختبرات قسم الكيمياء في كلية العلوم جامعة النهرين لما أبدوه من مساعده وتسهيلات في إجراء التحاليل.

و واجب علي أن أقف كثيرا أمام تعب السنين واستذكر كل ذلك الجهد الكبير والحرص والتشجيع الدائم على أكمل دراستي الذي بذلته أسرتي ولا سيما الوالدين العزيزين وزوجتي لأجد نفسي عاجزا عن الوفاء ولو حتى بالتعبير بماذا اكتب لهم داعيا العلي القدير أن يحفظهم ويمد لنا في عمرهم.

كما أتقدم إلى الاخوه في مكتب الرتاج للطباعة والاستنساخ بالشكر الجزيل للجهود الطيبة التي بذلوها في إكمال متطلبات طبع البحث ...

والله ولي التوفيق

ثامر

## إقرار المشرف

نشهد ونؤيد إن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء / كلية العلوم - جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة دكتوراه في علوم الكيمياء/ الكيمياء اللاعضوية.

### التوقيع

الاسم : د. أياد حمزة جاسم الخفاجي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم - جامعة النهريين

التاريخ : / / ٢٠٠٦

### توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة توصية الأستاذ المشرف أعلاه أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

## التوقيع

الاسم : د. عباس نور محمد الشريفي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم - جامعة بابل

التاريخ : / / ٢٠٠٦

## قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة التقييم والمناقشة نشهد على إننا قد اطلعنا على هذه الرسالة وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك في تاريخ ٢١ / ٩ / ٢٠٠٦ ووجدنا إنها جديرة بالقبول بتقدير ( لنيل درجة دكتوراه فلسفه علوم في علوم الكيمياء /كيمياء لاعضوية.

التوقيع:

التوقيع:

رئيس اللجنة: د. حسين عبد محمد صالح

عضو اللجنة: د. داخل ناصر طه

المرتبة العلمية: أستاذ

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بابل- كلية العلوم

العنوان: جامعة بابل- كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠٠٦

التاريخ : / / ٢٠٠٦

التوقيع:

التوقيع:

عضو اللجنة: د. حاتم احمد جاسم

عضو اللجنة: د. عبد الله محمد علي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة البصرة -كلية الصيدلة

العنوان: جامعة الكوفة- كلية التربية للبنات

التاريخ : / / ٢٠٠٦

التاريخ : / / ٢٠٠٦

التوقيع:

التوقيع:

عضو اللجنة: د.جبار صالح هادي

عضو اللجنة(المشرف):د.أياد حمزة جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة البصرة -كلية التربية

العنوان: جامعة النهريين – كلية العلوم

التاريخ: / / ٢٠٠٦

التاريخ: / / ٢٠٠٦

مصادقة عمادة كلية العلوم-جامعة بابل

أصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه.

التوقيع:

الاسم: د.عوده مزعل ياسر

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: كلية العلوم -العميد

التاريخ: / / ٢٠٠٦

### قائمة الرموز والمختصرات

bipy: (٢-٢' bipyridine )

Cp : (cyclopentadine)

en: (ethylene diamine)

dien: (diethylentriamine)

PNCHP: (٢(diphenylphosphino)

benzylidene -N-[٢-( diphenyl-

phosphino ) aniline)

Fac: (facial)

HOMO : highest occupied  
molecular orbital

L<sub>A</sub>: (٢-Phenyl-١,٣-

indandione)bis(٢-methyl anilines)

L<sub>B</sub>: (٢-Phenyl-١,٣-

indandione)bis(٣-methyl anilines)

L<sub>C</sub>: (٢-Phenyl-١,٣-

indandione)bis(٤-methyl anilines)

٢-٢ ثنائي بيريدين

بننادابين الحلقي

اثلين ثنائي الأمين

ثنائي الأثلين ثلاثي الأمين

٢-ثنائي فنيل فوسفينو -N-(٢-ثنائي

فنيل فوسفينو)بنزلدين انلين

وجهي

الاوربيبتالات الجزيئية المشغولة الأعلى  
طاقه

٢-(فنيل ١,٣-اندانديون)ثنائي (٢-مثيل

انلينز)

٢-(فنيل ١,٣-اندانديون)ثنائي (٣-مثيل

انلينز)

٢-(فنيل ١,٣-اندانديون)ثنائي (٤-مثيل

انلينز)

$L_D$ : (2-Phenyl-1,3-indandione)bis(4-hydroxy anilines)  
 $L_E$ : N-(4-Methoxy)benzylidene 4-butyl aniline)  
 $H_V L_F$ : (2-Phenyl-1,3-indandione)bis (2-hydroxyanilines)  
 $H_V L_H$ : Bis(2-hydroxybenzylidene)benzidine  
 $L.F.$ : ( ligand field)  
 $L.M.C.T$ : (ligand –metal charge transfer)  
 $LUMO$  : lowest unoccupied molecular orbital  
 $M.L.C.T$ : (Metal-Ligand Charge transfer)  
 $Mer.$ : (meridional)  
 $M.O.T.$  : (Molecular Orbital Theory)  
Molar absorbance coefficient (  $\epsilon$  )  
 $PABAPy$  : 2-N(P-dimethyl amino benzylidene)amino pyridine  
1,10-Phen. : (1,10-Phenanthroline)  
 $Ph$  : (phenyl group)  
 $Ph_3P$  : (triphenyl phosphine)  
 $Py$ : ( pyridine)  
 $tmen$ : (tetramethylethylenediamine)  
 $THF$ : (tetrahydrofuran)  
 $V.B.T.$  : ( Valance Bond Theory)

2-(فنيل 1,3-اندانديون)ثنائي (4-هايدروكسي انلينز)  
N-(4-ميثوكسي)بنزلايدين 4-بيوتيل انلين  
2-(فنيل 1,3-اندانديون)ثنائي (2-هايدروكسي انلينز)  
ثنائي (2-هايدروكسي بنزلايدين)بنزيدين  
المجال الليجاند  
انتقالات نقل الشحنة ليجاند- فلز  
الاوربيتالات الجزيئية غير المشغولة  
الأقل طاقة  
انتقالات نقل الشحنة فلز- ليجاند  
جنوبي  
نظرية الاوربيتال الجزيئي  
معامل الامتصاص المولاري  
2-N-(P-ثنائي مثيل امينو)بنزلايدين  
(امينو بريدين  
1-10 فينانثرولين  
مجموعة فنيل  
ثلاثي فنيل فوسفين  
بريدين  
رباعي مثيل اثلين ثنائي الامين  
رباعي هايدرو فيوران  
نظرية أصرة التكافؤ

## الخلاصة

تحضر قواعد شيف بطرائق متعددة ومن أكثرها شيوعا التكاثر بين الأمينات مع الكيتونات والالديهيدات .

وقد حضرت بهذه الطريقة عدد من قواعد شيف من خلال التفاعل بين كل من الأمينات اورثو- تولدين , ميتا- تولدين , بارا- تولدين , ٤- امينو فينول , ٢-امينو فينول مع ٢-فنيل -١,٣ اندانديون وبنسبه موليه ١:٢ لتحضير الليجانادات  $L_A$  (( ٢-Phenyl ١,٣-indandion bis (٢-methyl anilines) )) ,  $L_B$  , (( ٢-Phenyl ١,٣-indandion bis ٣-methyl anilines )) ,  $L_C$  - ٢-Phenyl ١,٣-indandion bis (٤-methyl anilines) ,  $L_D$  - ٢-Phenyl ١,٣-indandion bis (٤-methyl anilines) ,  $H_{٢}L_F$  , hydroxy anilines) (( ٢-Phenyl ١,٣-indandion bis (٢-hydroxy anilines) )) على التوالي .

فيما تم تحضير  $H_{٢}L_H$  (Bis (٢-hydroxy benzalidine) benzidine) من تفاعل البنزيدين مع ٢- هايدروكسي بنزلديهيد وبنسبه موليه ١-٢ .

ومن دراسة التحاليل الكمية والطيفية (Visible, I.R, U.V, HNMR) فضلا عن الخواص الفيزيائية لهذه المركبات تبين أنها تحتوي على مجموعتي ازوميثين  $-C=N-$ .

إن تفاعلات التعويض الحراري والضحوية تعد الأكثر شيوعا في طرائق تحضير معقدات الكربونيلات. تم تحضير المعقدات  $[M(CO)_4(bipy)]$  (حيث  $Mo = M$ ) (I)  $W$ , (II) و  $[M(CO)_4(tmen)]$  (حيث  $Mo = M$ ) (III)  $W$ , (IV) من مفاعلة  $[M(CO)_6]$  مع  $2-2'$  -ثنائي البريدين (bipy) و  $N-N$  رباعي مثيل أثلين ثنائي الأمين (tmen).

ولغرض تحضير معقدات جديدة للكربونيلات تم مفاعلة الليجانادات  $L_A, L_B, L_C, L_D$  بالإضافة إلى المركب  $N-4$ -ميثوكسي بنزليدين -4- بيوتيل أثلين ( $L_E$ ) مع  $[M(CO)_6]$  (حيث  $Mo = M$ ) ( $W$ ) لتحضير المعقدات  $[M(CO)_6(L)]$ ,  $[M(CO)_6(L_E)]$  (XIV-V) (حيث  $L = L_A, L_B, L_C, L_D$ ).

كما تم مفاعلة هذه الليجانادات مع كلاً من المعقدات (I-IV) لتحضير المعقدات  $[M(CO)_3(tmen)_2L]$ ,  $[M(CO)_2(bipy)L_E]$ ,  $[M(CO)_2(bipy)_2L]$ ,  $[M(CO)_2(tmen)L_E]$  XXVIII-XV.

وحضرت المعقدات  $[Mo(CO)_2(L')_2]$  (حيث  $L = L_F = L_G, L_H, L_I, L_J$ ) و  $[W(CO)_2(L')_2]$  ( $L = L_F = L_G, L_H, L_I, L_J$ ) من تفاعل الليجانادات  $H_2L_H$  و  $H_2L_F$  مع  $M(CO)_6$  ونسبه مولييه 1:1.

وبعد دراسة التحاليل النوعية والخواص الطيفية للمعقدات وحسابات نظرية المجموعة للاطياف الاهتزازية لمجاميع الكربونيل في هذه المعقدات وجد إنها تمتلك صيغا تركيبية ومجاميع تماثلية مختلفة.

وتم دراسة تفاعلات التفكك الضوئي لبعض من المعقدات المحضرة وتعيين ثابت سرعة التفكك ومعامل الامتصاص المولاري لها.

## المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الفصل الأول	
١	المقدمة	١-١
١	التركيب والتأصر في مركبات الكربونيل	٢-١
٤	قاعدة الثمانية عشر الكترون	٣-١
٦	التشخيص البنائي لمركبات الكربونيل	٤-١
٦	تعيين المجاميع الجسرية	١-٤-١
٨	نظرية المجموعة والأطياف الاهتزازية	٢-٤-١
٨	التمائل الجزيئي	١-٢-٤-١
٩	حسابات نظرية المجموعة	٢-٢-٤-١

١٠	التمائل الجزيئي وعدد الحزم	٣-٢-٤-١
١٢	تحديد الأشكال الفراغية	٤-٢-٤-١
١٢	خواص وتفاعلات كربونيلات الفلزات	٥-١
١٣	التفاعلات الحرارية	١-٥-١
١٣	التفاعلات الضوئية	٢-٥-١
١٥	الكيمياء الضوئية للكربونيلات الفلزية	٦-١
١٦	التركيب الهندسي	١-٦-١
١٦	التركيب الإلكتروني	٢-٦-١
٢٠	تفاعلات التعويض الضوئي لكربونيلات الفلزات	٣-٦-١
٢٣	تأثير المذيب في الفعالية الضوئية لمعقدات كربونيلات الفلزات	٤-٦-١
٢٥	بعض تطبيقات معقدات كربونيلات الفلزات في التفاعلات الضوئية	٥-٦-١
٢٥	معقدات مشتقات كربونيلات الفلزات	٧-١
٣٤	قواعد شيف	٨-١
٣٤	خصائص عامة	١-٨-١
٣٥	طرائق تحضير قواعد شيف	٢-٨-١
٣٦	معقدات قواعد شيف مع العناصر الانتقالية	٣-٨-١
٤٣	الهدف من البحث	٩-١
	الفصل الثاني	
٤٥	الأجهزة التحليلية المستخدمة	١-٢
٤٦	المواد الكيماوية وطرق تجفيف المذيبات المستخدمة	٢-٢
٤٦	المواد الكيماوية	١-٢-٢
٤٧	تنقية وتجفيف المذيبات والمواد الكيماوية المستعملة	٢-٢-٢
٤٨	تحضير الليجانادات (قواعد شيف)	٣-٢
٤٨	تحضير الليجانادات: $(H_2L_F, L_D, L_C, L_C, L_A)$	١-٣-٢
٤٨	تحضير الليجاناد $H_2L_H$	٢-٣-٢
٥٠	تحضير المعقدات	٤-٢
٥٠	تحضير المعقد (I)	١-٤-٢
٥٠	تحضير المعقد (II)	٢-٤-٢
٥٠	تحضير المعقدين (III), (IV)	٣-٤-٢
٥٠	تحضير معقدات كربونيلات الفلزات مع قواعد شيف	٤-٤-٢
٥٠	تحضير المعقدات ذات الصيغة: $[M(CO)_6L] [M(CO)_6L_E]$	١-٤-٤-٢
٥١	تحضير المعقدات: $[(Mo(CO)_2(bipy))_2L_A]$ (XV) $[(Mo(CO)_2(bipy))_2L_B]$ (XVI) $[(Mo(CO)_2(bipy))_2L_C]$ (XVII) $[(Mo(CO)_2(bipy))_2L_D]$ (XVIII) $[Mo(CO)_2(bipy)L_E]$ (XIX)	٢-٤-٤-٢
٥٢	تحضير المعقدات: $[(Mo(CO)_2(tmen))_2L_A]$ (XX) $[(Mo(CO)_2(tmen))_2L_D]$ (XXI)	٣-٤-٤-٢

	[Mo(CO) <sub>2</sub> (tmen)L <sub>E</sub> ] (XXII)	
٥٢	تحضير المعقدات: [(W(CO) <sub>2</sub> (bipy)) <sub>2</sub> L <sub>A</sub> ] (XXIII) [(W(CO) <sub>2</sub> (bipy)) <sub>2</sub> L <sub>D</sub> ] (XXIV) ،[(W(CO) <sub>2</sub> (bipy)L <sub>E</sub> ] (XXV) [(W(CO) <sub>2</sub> (tmen)) <sub>2</sub> L <sub>A</sub> ] (XXVI) ،[(W(CO) <sub>2</sub> (tmen)) <sub>2</sub> L <sub>D</sub> ] (XXVII) ،[(W(CO) <sub>2</sub> (tmen)L <sub>E</sub> ] (XXVIII)	٤-٤-٤-٢
٥٢	تحضير المعقدات: ،[Mo(CO) <sub>2</sub> L <sub>H</sub> ] <sub>2</sub> (XXX) ، [Mo(CO) <sub>2</sub> L <sub>F</sub> ] <sub>2</sub> (XXIX) ،[W(CO) <sub>2</sub> L <sub>H</sub> ] <sub>2</sub> (XXXII) ،[W(CO) <sub>2</sub> L <sub>F</sub> ] <sub>2</sub> (XXXI)	٥-٤-٤-٢
٥٣	التقدير الكمي التنجستن و المولبدنيوم في المعقدات المحضرة	-٥-٢
٥٣	تقدير المولبدنيوم	-١-٥-٢
٥٥	تقدير التنجستن	-٢-٥-٢
٥٦	التفكك الضوئي للمعقدات المحضرة	-٦-٢
	الفصل الثالث النتائج والمناقشه	
٥٩	طرق التحضير	-١-٣
٥٩	تحضير الليجانادات	-١-١-٣
٦١	تحضير المعقدات	-٢-١-٣
٦٨	أطياف الأشعة تحت الحمراء	-٢-٣
٦٨	أطياف الأشعة تحت الحمراء لليجانادات	-١-٢-٣
٦٩	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات	-٢-٢-٣
١١٦	أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون	٣-٣
١١٦	أطياف الرنين النووي المغناطيسي لليجانادات	١-٣-٣
١١٦	أطياف <sup>1</sup> H NMR للمعقدات	-٢-٣-٣
١٤٦	الأطياف الالكترونية للمعقدات	-٤-٣
١٦٠	الصيغ الفراغية للمركبات	-٥-٣
١٦٢	التفكك الضوئي للمعقدات	-٦-٣
١٧٠	الاستنتاجات	-٧-٣
١٧١	المقترحات	-٨-٣
١٧٢	المراجع	

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	رقم الجدول
	الفصل الأول	
٥	الصيغ الجزيئية وعدد الإلكترونات التكافؤ وتراكيب بعض كربونيلات عناصر الدورة الرابعة	١-١
٧	مواقع تردد امتصاص $\nu_{(CO)}$ لبعض كربونيلات المولبدينيوم المعوضة	٢-١
١١	العلاقة بين عدد الحزم لـ $\nu_{(CO)}$ مع تركيب وتمائل معقدات الكربونيل	٣-١
١٨	الانتقالات الإلكترونية لكربونيلات Cr, Mo, W (باستخدام الكلورفورم).	٤-١
٢٢	نواتج التفاعلات الضوئية لمعقدات $[(arene)Cr(CO)_3]$	٥-١
٢٥	مواقع الامتصاص $(\times 10^{-3} cm^{-1})$ ومعامل الامتصاص المولاري $(Log \epsilon)$ ، لمعقدات $[(Ethylenediamine)tetracarbonyl Chromium(0)]$ ، $[(Ethylenediamine)tetracarbonyl Molybdenum(0)]$ .	٦-١
	الفصل الثاني	
٤٦	المواد الكيمياوية المستعملة والشركات المجهزة لها	١-٢
٤٩	الصيغ التركيبية وبعض الخواص الفيزيائية للليجاندا (قواعد شيف) المحضرة	٢-٢
٥٤	العلاقة بين التركيز والامتصاصية في منحنى المعايرة القياسي لتقدير المولبدينيوم	٣-٢
٥٦	العلاقة بين التركيز والامتصاصية في منحنى المعايرة القياسي لتقدير التنجستن	٤-٢
	الفصل الثالث	
٦٠	نسب تحليل العناصر في الليجاندا	١-٣
٦٥	نسب تحليل العناصر وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة	٢-٣
٦٩	أهم مواقع الامتصاص لطيف I.R للليجاندا (سم <sup>-١</sup> )	٣-٣
٧٠	مواقع حزم طيف امتصاص I.R (سم <sup>-١</sup> ) للمركبات المحضرة	٤-٣
٧٢	مواقع امتصاص لتمثيلات $\nu_{(CO)}$ (سم <sup>-١</sup> ) للمعقدات التي تمتلك مجموعة تماثل $C_{2v}$ .	٥-٣
٧٦	مواقع امتصاص لتمثيلات $\nu_{(CO)}$ للمركبات $[(Mo(CO)_2L)_2L]$ $[Mo(CO)_2L''(L)_E]$ (tmen, bipy=L'', L <sub>D</sub> , L <sub>C</sub> .L <sub>B</sub> .L <sub>A</sub> =L) التي تمتلك مجموعة تماثل $C_{2v}$ (tmen, bipy=L'').	٦-٣
٧٨	مواقع امتصاص لتمثيلات $\nu_{(CO)}$ للمركبات $[(W(CO)_2L)_2L]$ $[(W(CO)_2L''(L)_E)]$ (tmen, bipy=L'', L <sub>D</sub> , L <sub>C</sub> .L <sub>B</sub> .L <sub>A</sub> =L) التي تمتلك مجموعة تماثل $C_{2v}$ .	٧-٣
١١٧	أهم مواقع الإزاحة الكيمياوية (ppm) في طيف <sup>١</sup> H NMR للليجاندا والمعقدات المحضرة.	٨-٣
١٤٧	الأطياف الإلكترونية لمعقدات $(M(CO)_6)$ حيث W, Mo, Cr= M	٩-٣
١٤٩	مواقع أطيف امتصاص UV-Visible للمركبات المحضرة	١٠-٣
١٥١	أهم مواقع أطيف UV-Visible لمعقدات الكربونيلات مع قواعد شيف والأمينات ثنائية المخلب.	١١-٣
١٦٢	قيم معامل الامتصاص المولاري $(mol^{-1} L.cm^{-1})$ لبعض المعقدات	١٢-٣

	المحضرة	
١٦٣	قيم ثابت سرعة تفاعل التفكك $K_d$ ( $\text{min}^{-1}$ )	١٣-٣
١٦٤	العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد (V ٤٣٩.٥) ( $= \lambda$ )	١٤-٣
١٦٥	العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد (VIII) ( $= \lambda$ ) (٤٨٣)	١٥-٣
١٦٦	العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد (XVIII) ( $= \lambda$ ) (٤٨٣)	١٦-٣
١٦٧	العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد ( $= \lambda$ ) (٤٨٢) (XXVII)	١٧-٣
١٦٨	العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد (XXIX) ( $= \lambda$ ) (٥٠٦)	١٨-٣



## Preparation and Spectral Study of Mixed Schiff Bases Complexes with Molybdenum & Tungsten Carbonyls

**A Thesis**

**Submitted to the Council of College of Science**

**University of Babylon**

**in Partial Fulfillment of the Requirements for the**

**Degree of Doctor of Philosophy in Chemistry**

**By**

**Thamer A.A .M. Al-Alwani**

**Sep. - ٢٠٠٦**

**Shaban - ١٤٢٧**



# **Preparation and Spectral Study of Mixed Schiff Bases Complexes with Molybdenum and Tungsten Carbonyls**

**A Thesis**

**Submitted to the Council of College of Science**

**University of Babylon**

**in Partial Fulfillment of the Requirements for the**

**Degree of Doctor of Philosophy in Chemistry**

**By**

**Thamer A.A .M. Al-Alwani**

**Supervisor**

**Dr. Ayad Hamza Jassim**

## Abstract

There are several methods for Preparing Schiff bases . The most common way is the condensation reaction between amines with ketons or aldehydes .

The Schiff bases was Prepared by the reaction o- toluidin , m-toluidine , p-toluidine ,  $\xi$ -aminophenol ,  $\gamma$ -aminophenol with  $\gamma$ -phenyl -  $\delta$  -  $\gamma$  indandione with molar ratio  $\gamma:1$  to prepare  $L_A$  ( $\gamma$ -Phenyl  $\delta$  ,  $\gamma$ -indandion bis ( $\gamma$ -methyl anilines ) ) ,  $L_B$  ( $\gamma$ -Phenyl  $\delta$  ,  $\gamma$ -indandion bis ( $\gamma$ -methyl anilines ) ) ,  $L_C$  ( $\gamma$ -Phenyl  $\delta$  ,  $\gamma$ -indandion bis ( $\xi$ -methyl anilines ) ) ,  $L_D$  ( $\gamma$ -Phenyl  $\delta$  ,  $\gamma$ -indandion bis ( $\xi$ -hydroxy anilines ) ) ,  $H\gamma L_F$  ( $\gamma$ -Phenyl  $\delta$  ,  $\gamma$ -indandion bis ( $\gamma$ -hydroxy anilines ) ) respectively .

The reaction of salicylaldehyde with benzidine by molar ratio  $\gamma:1$  give the  $H\gamma L_H$  (Bis ( $\gamma$ -hydroxy benzaldehyde) benzidine) ligand .

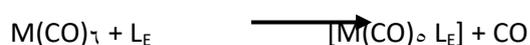
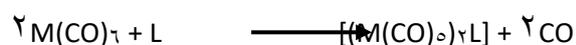
The qualitative , quantitative analysis and spectral ( $^1H$ NMR, I.R U.V. visible) studies , in addition to the physical properties of these compounds show the presence of two imine group  $-C=N-$  .

Metal carbonyl complexes prepared by several methods the most common are thermal substitution reaction and photo substitution reaction.

The reaction of  $M(CO)_\gamma$  , with the  $\gamma, \gamma$  bipyridine (bipy) and tetra methyl ethylenediamine (tmen) gave the complexes  $[M(CO)_\xi \text{ bipy}]$  [were  $M = Mo(I), W(II)$  ] and  $[M(CO)_\xi \text{ (tmen)}]$

(were  $M = Mo(III), W(IV)$ ).

The new ligands  $L_A, L_B, L_C, L_D, L_E$  were used to prepare the new metal carbonyl complexes (V-XIV) by reacting each of the ligands  $L_A, L_B, L_C, L_D, L_E$  (were  $L_E$  is the N-( $\gamma$ -methoxy benzaldehyde -  $\xi$ - butyl aniline) with the  $M(CO)_\gamma$  directly.



Were  $L = L_A, L_B, L_C, L_D$

The complexes (I-IV) were reacted with  $L_A, L_B, L_C, L_D, L_E$  ligands to give the new complexes (XV-XXVIII)  $[(M(CO)_2(bipy))_2L]$ ,  $[(M(CO)_2(tmen))_2L]$ ,  $[M(CO)_2(bipy) L_E]$ ,  $[M(CO)_2(tmen) L_E]$  were  $L = L_A, L_B, L_C, L_D$ .

$H_2L_F$  and  $H_2L_H$  ligands were reacted with  $M(CO)_2$  in the 1:1 molar ratio to give  $[(M(CO)_2 L)_2]$  (were  $L = L_F$  (XXIX),  $L_H$  (XXX))

$[(W(CO)_2 L)_2]$  (were  $L = L_F$  (XXXI),  $L_H$  (XXXII)).

The IR, U.V. visible,  $^1H$ NMR spectra and group theoretical calculation for vibrational spectroscopy in addition to elemental analysis of resulted complexes show these complexes to have different structural configurations and have different point groups of symmetry.

The photodecomposition of some complexes have been studied and the rate constant of decomposition and molar coefficient of these complexes were determined.

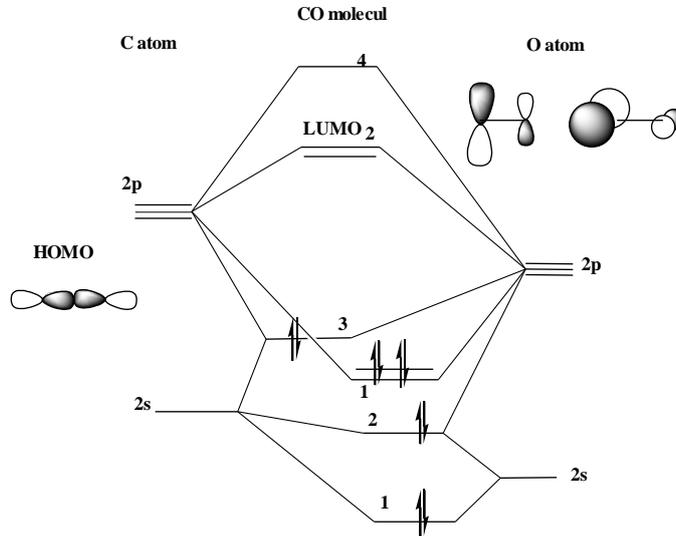
## Introduction

### ١-١ المقدمة:

تكون الليجانداات التقليدية في الكيمياء اللاعضوية مثل الأمونيا وأيونات الهاليد معقدات مستقرة مع كل من العناصر الممثلة والعناصر الانتقالية، وتتصف هذه الليجانداات بأنها تتأصر من خلال أصرة  $\sigma$  فقط، غير إن الأمر ليس كذلك مع ليجانداات أخرى مثل  $CO$ ،  $NO^+$  و  $CN^-$ ، حيث إن جزيئة أول اوكسيد الكربون ( $CO$ )، على وجه الخصوص تكوّن معقدات تحتوي على تأصر  $\sigma$  والذي يزداد قوة من خلال أصرة  $\pi$  إضافية يكونها اوربيتال ممثلي على الفلز مع اوربيتال شاغر ذي تناظر مناسب على الليجاندا  $CO$ ، ويمائل  $CO$  في هذا السلوك ليجانداات أخرى مماثلة له الكترولونيا مثل  $NO^+$ ،  $CN^-$  وتصنف هذه المعقدات تحت اسم معقدات حوامض  $\pi$  ( $\pi$ -acid complexes) نسبة إلى سلوك الليجاندا كمستقبلات لتأصر  $\pi$ ، ودرست المعقدات الفلزية الحاوية على جزيئات صغيرة مثل  $CO$ ،  $NO$ ،  $N_2$ ،  $H_2$ ، والاوليفينات بصورة واسعة لدورها الكبير في التفاعلات البايولوجية والكيمياء الصناعية<sup>(٤-١)</sup>. اهتمت الكثير من الأدبيات بدراسة التركيب والخواص الكيمياوية والفيزياوية لمعقدات الكربونيل<sup>(٤،٥)</sup>، كذلك اهتمت أخرى بدراسة كيمياء الحالة المثارة والفعالية الضوئية ودورها في تفاعلات التحضير والتعويض<sup>(٦-٨)</sup>.

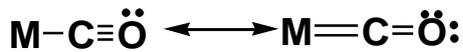
### ٢-١ التركيب والتأصر في مركبات الكربونيل: Structure and Chemical Bonding in Metal Carbonyl's

تعطي نظرية الاوربييتال الجزيئي M.O.T. (Molecular Orbital Theory) تصور دقيق وواضح لعملية التآصر في جزيئة أول اوكسيد الكربون حيث يظهر الشكل (1-1) مخطط مستويات الطاقة للاوربييتالات الجزيئية لهذا التآصر CO<sup>(3)</sup>.

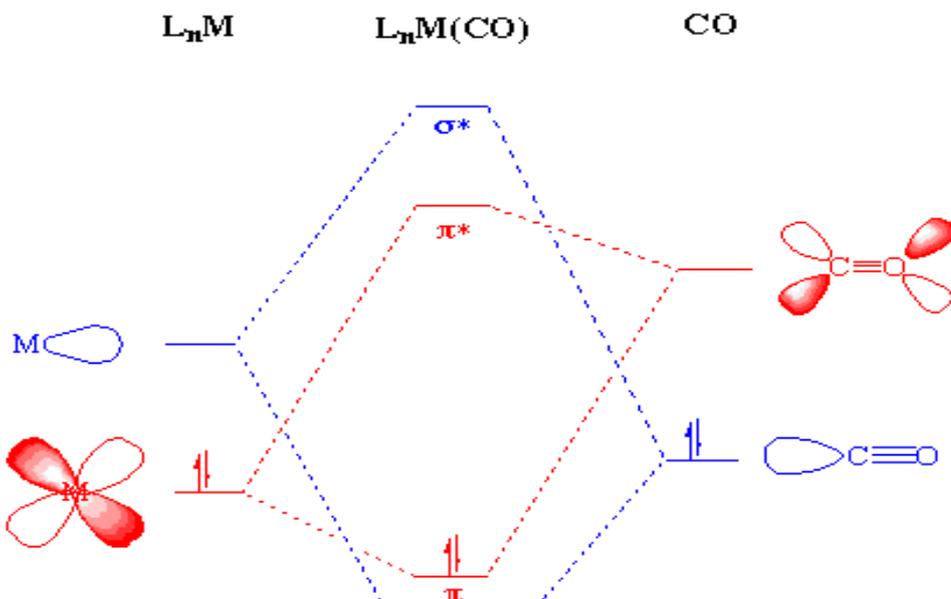


شكل (1-1) مخطط مستويات طاقة الاوربييتالات الجزيئية لجزيئة CO.

إن عملية ارتباط جزيئة خاملة مثل CO مع فلز انتقالي لتكوين مركبات الكربونيل تبدو مدهشة لاسيما عندما تحتفظ جزيئة CO بالكثير من خصائصها ، إن جزيئة CO تعدّ بمفهوم لويس للقاعدية ذات قاعدية قليلة تكاد تكون مهملة ومع ذلك فإنها تعطي معقدات ذات استقرارية عالية تفسر طبيعة التآصر لأصرة M-CO والتي يمكن الاستدلال عليها بتقنيات مختلفة<sup>(3,8,9)</sup>، و تصور نظرية أصرة التكافؤ (V.B.T) (Valance Bond Theory) التآصر بين جزيئة CO والفلز بصيغتي الرنين:



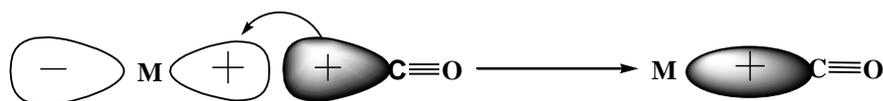
فيما تصور نظرية M.O.T هذا التآصر وفق المخطط الآتي .



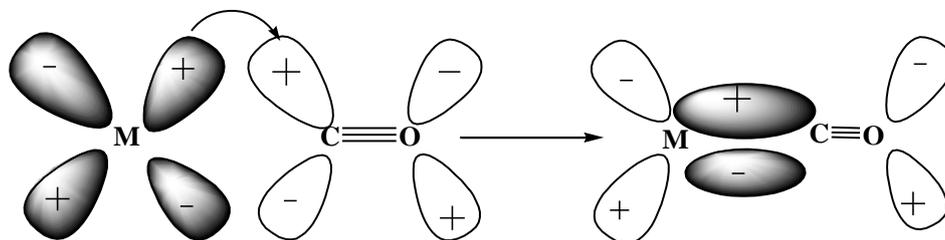
### مخطط (١-١)

ويبين المخطط إن اوربيتالات HOMO تمثل التماثل لأصرة  $\sigma$ ، وعندما تسلك جزيئة CO سلوك ليجاند فإنها تمتلك نوعين من التاصر الأول تكوين أصرة  $\sigma$  من تشابك اوربيتال ممتلىء على ذرة الكربون مع الاوربيتال الشاغر على ذرة الفلز وهو وهب ضعيف، أما الثاني فينتج عن تداخل اوربيتالات LUMO لجزيئة CO مع اوربيتالات (d) للفلز والتي تمتلك تماثل مناسب مثل اوربيتالات (t<sub>2g</sub>) لمعقدات ثمانية السطوح (Oh) (Octahedral) والشكل (٢-١) يوضح هذا التاصر<sup>(٣)</sup>.

$\sigma$ -bonding



$\pi$ -bonding



شكل (٢-١) التاصر  $\sigma$  و  $\pi$  بين الفلز وجزيئة الكربونيل.

إن عملية التداخل بين الأوربيتالات تعطي لا موضعية للالكترونات بين أوربيتالات d للفلز و أوربيتالات  $\pi^*$  للجانادات CO ، وعليه فإن جزيئة CO ، تعتبر مستقبلة جيدة لألكترونات  $\pi$  (١٠٣).

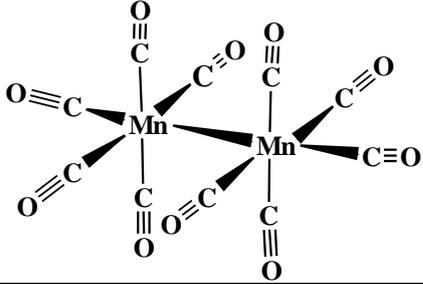
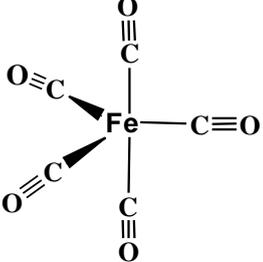
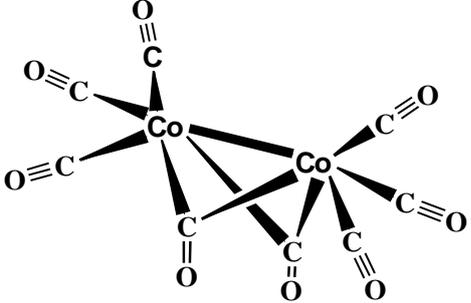
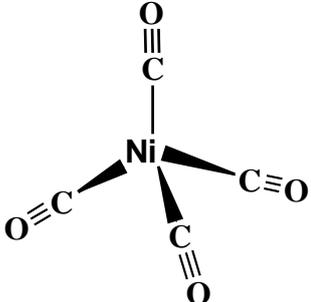
تصنف جزيئة CO ضمن اللجانادات الواهبة لأصرة  $\sigma$  ، ومستقبلة لـ  $\pi$  ، حيث تكون الأصرة  $\sigma$  الأكثر طاقة، ولكن عملية التآصر  $\pi$  بين الفلز والليجلند تعطي أهمية كبيرة لتوزيع الطاقة حيث تعمل على إضعاف الأصرة C-O (كربون-أكسجين)، كذلك يكون لها تأثير كبير و مباشر في الأوربيتالات المضادة للتآصر في C-O ، وهنالك عامل مهم يجعل هذا التآصر ممكنا عندما يكون الفلز في حالة تأكسدية واطئة و غني بالالكترونات (٣-١) .

إن عملية التآصر بين الفلزات والالكينات يمكن أن توصف من خلال تعبير (Dewar-chatt-Dunconson)، حيث يتم اتحاد أوربيتالي  $2p_z$  لذرتي الكربون ليعطيا أوربيتالين جزيئين، احدهما تآصري  $\pi$  ، والآخر مضاد للتآصر  $\pi^*$  .

يتم تهجين أوربيتالات الفلز، ويكون لأحد أوربيتالات الفلز المهجنة القدرة على التداخل مع أوربيتال جزيئي تآصري ممتلىء لأصرة الكربون المزدوجة ليعطي الأصرة  $\sigma$  ، فيما يتآصر الأوربيتال  $\pi$  المضاد للتآصر بأصرة  $\pi$  حول المحور Z ، وعليه فإن التآصر فلز-ألكين يحتوي على نوعين من التآصر، الأول منح الكترونات بأصرة  $\sigma$  من الليجاند إلى الفلز، والثاني منح الكترونات بأصرة  $\pi$  من الفلز إلى الليجاند، وهو ما يشابه التآصر مع CO ، حيث يعتبر كلاً من الليجاندين من واهبات  $\sigma$  ومستقبلات  $\pi$  ، إن أصرة  $\pi$  تحدث من خلال وهب الالكترونات من أوربيتالات الفلز الممتلئة، لذلك فإن معقدات ألكين-فلز ، عادة ما تتكون من استعمال فلزات في حالة أكسدة واطئة وممتلئة بالالكترونات (١١)، وقد أشارت أطياف الأشعة تحت الحمراء (I.R) إلى حصول انخفاض في مواقع تردد إمتصاص  $(C=C)$  U المتناسقة مع الفلزات بمقدار ١٥٠-٥٠ سم<sup>-١</sup> عما هو ملاحظ في الألكينات، حيث يلاحظ إن موقع الامتصاص لأصرة C=C في ملح (Zeiss)  $K_2[Pt(C_2H_4)Cl_2]$  يظهر عند ١٥٥١ سم<sup>-١</sup>، مقارنة بامتصاص الأصرة C=C للأوليفين عند ١٦٢٥ سم<sup>-١</sup> (١٢،١١) .

إن صفة الوهب والاكنتساب للالكترونات تتأثر بطبيعة المجاميع المعوضة والمرتبطة بالأصرة المزدوجة C=C فمثلا المركب Tetracyanoethylene (TCNE)، يجعل الليجاند أكثر تقبلا للالكترونات لكون مجاميع السيانيد هي ساحبة للالكترونات، أي يجعلها ليجاندات مستقبلة قوية، كما تعمل زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة الفلز على زيادة التقبل بالالكترونات من قبل الليجاند ويعني ذلك زيادة احتمالية تكوين الأصرة  $\pi$  بين الفلز والليجاندا مما يؤدي إلى زيادة طول الأصرة C-C وتحولها إلى أصرة مفردة وابتعاد المجاميع المعوضة على C=C بشكل زاوي كما في (I)، أما عندما تكون المجاميع المعوضة دافعة للالكترونات أو الفلز ذو عوز الكتروني فإن احتمالية الوهب الراجع لأصرة  $\pi$  تكون قليلة ويأخذ الشكل (II) (١٢،١١) .

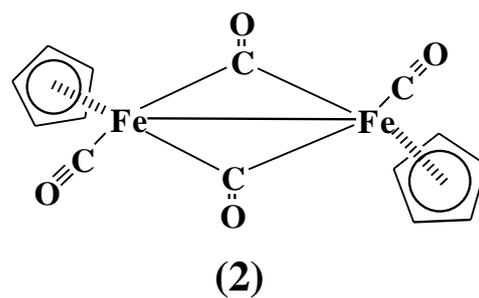
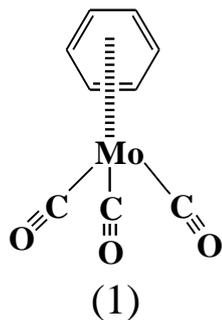


	$\text{Mn} (\cdot)$ $7e$ $2(\text{CO})$ $10e$ $\text{Mn}-\text{Mn}$ $1e$ <hr/> $18e$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	7
	$\text{Fe} (\cdot)$ $8e$ $5(\text{CO})$ $10e$ <hr/> $18e$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	8
	$\text{Co} (\cdot)$ $9e$ $2(\text{CO})$ $6e$ $2\text{CO}$ $2e$ $\text{Co}-\text{Co}$ $1e$ <hr/> $18e$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	9
	$\text{Ni} (\cdot)$ $10e$ $4(\text{CO})$ $8e$ <hr/> $18e$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	10

ثنائية المركز الفلزي ويمكن أن تطبق القاعدة مع ليجانندات أخرى يمكن أن تتأصلر مع الفلز وكما في المركبين:

١-Benzene tricarbonyl molybdenum( $\cdot$ ).

٢-Dicyclopentadien tetracarbonyl diiron (I).

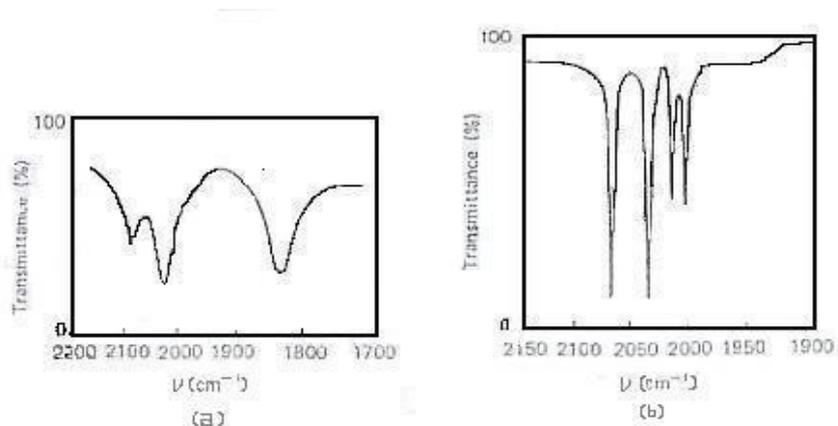


وقاعدة ١٨-إلكترون يمكن أن تطبق مع مركبات الكربونيل متعددة المراكز البسيطة عن طريق إضافة إلكترون (e) إلى الكتلونات التكافؤ لكل أسرة فلز- فلز ومن الصعب تطبيقها في المعقدات الحاوية على مراكز فلزية متعددة (Multi Clusters) (١٣).

## ٤-١- التشخيص البنائي لمركبات الكربونيل: Structural Diagnosis

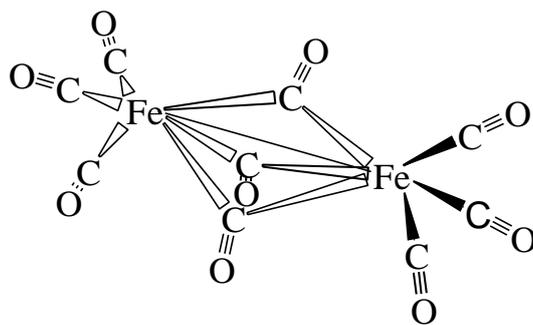
### ١-٤-١- تعيين المجاميع الجسرية: Dictation of Bridge Group's

في الجزيئات المتعادلة تمتص مجاميع CO الجسرية أشعة I.R في المدى ١٧٠٠-١٨٠٠ سم<sup>-١</sup>، أما المجاميع الطرفية فتمتص ضمن المدى ١٨٠٠-٢١٢٥ سم<sup>-١</sup>، ويوضح الشكل (٣-١) شكل ومواقع امتصاص مجاميع الكربونيل للمركبين:  $Os_3(CO)_{12}$ ,  $Fe_2(CO)_9$



الشكل (٣-١) مواقع امتصاص مجاميع CO لطيف IR: (a)-المركب  $Fe_2(CO)_9$ ، (b)-المركب  $Os_3(CO)_{12}$ .

حيث يلاحظ إن هنالك أكثر من موقع امتصاص في الطيف مما يشير إلى وجود نوعين أو أكثر من مجاميع الكربونيل كما يشير الشكل إلى تأثير طبيعة وشكل الحزم بطبيعة المادة فيزيائياً و بالمذيب، و الشكل (٤-١) يوضح الصيغة التركيبية للمركب  $Fe_2(CO)_9$  (١٤،٣،١).



شكل (٤-١) التركيب الفراغي للمعقد  $Fe_2(CO)_9$

إن استخدام مواقع امتصاص  $U_{(CO)}$  في الاستدلال على المجاميع الجسرية يمكن أن يتداخل بطبيعة المحيط حول ذرة الفلز ومنها: (a)-طبيعة عدد من الليجانداات التي تعتبر مجاميع واهبة جيدة لكنها مستقبلية ضعيفة مثل الأمينات الاليفاتية ، (b)- مقدار الكثافة الالكترونية على ذرة الفلز والناجئة من الكترونات والالكترونات الموهوبة إليه من الليجانداات، وفي تلك الحالات فان هنالك توقع حدوث تأصر راجع (Back Donation) يصبح عاليا، أي زيادة في رتبة الأصرة M-C و نقصان رتبة الأصرة C-O ، وبالتالي انخفاض تردد الامتصاص لـ  $U_{(CO)}$  <sup>(١٤)</sup> .

إن المقارنة بين موقع تردد امتصاص  $U_{(CO)}$  لجزيئة الكربونيل الحرة عند ٢١٤٣ سم<sup>-١</sup> وعند ارتباطها بالفلز، وطبيعة المجاميع المعوضة على الفلز موضحة في الجدول (٢-١) أشار الى إن عملية إحلال ليجاند بدلا عن مجموعة CO يؤثر في موقع امتصاص  $U_{(CO)}$  وقد يؤدي إلى إزاحة تردد الامتصاص نحو الاوطىء، حيث كلما كان الليجاندا يمتلك القدرة على الوهب العالي فانه يؤدي إلى حصول انخفاض في تردد الامتصاص نتيجة حصول زيادة في الكثافة الالكترونية على الفلز مما يعمل على حصول وهب لالكترونات الفلز إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل ومن ثم حصول التأصر المضاعف <sup>(١٥)</sup> .

جدول (٢-١) مواقع تردد امتصاص  $U_{(CO)}$  لبعض كربونيلات المولبدينوم المعوضة:

التردد الامتصاص سم-١	L	المركب
١٩٨٩, ٢٠٤١	PCl <sub>٣</sub>	(PCl <sub>٣</sub> ) <sub>٣</sub> Mo (CO) <sub>٣</sub>
١٩٤٣, ٢٠١٦	PhPCl <sub>٢</sub>	(PhPCl <sub>٢</sub> ) <sub>٣</sub> Mo (CO) <sub>٣</sub>
١٨٨٥, ١٩٧٧	Ph <sub>٢</sub> PCl	(Ph <sub>٢</sub> PCl) <sub>٣</sub> Mo (CO) <sub>٣</sub>
١٨٣٥, ١٩٤٩	Ph <sub>٣</sub> P	(Ph <sub>٣</sub> P) <sub>٣</sub> Mo (CO) <sub>٣</sub>
١٧٤٦, ١٨٨٨	Py	Py <sub>٣</sub> Mo (CO) <sub>٣</sub>
١٧٢٣, ١٨٨٣	dien	dien Mo (CO) <sub>٣</sub>

حيث يلاحظ من الجدول أعلاه انخفاض في تردد الامتصاص لـ  $U_{(CO)}$  يتوافق مع نقصان رتبة الأصرة C-O ، والناج عن زيادة إمكانية حصول التأصر الراجع لزيادة الكثافة الالكترونية على الفلز، حيث يلاحظ إن إحلال مجاميع الفليل على ذرة الفسفور محل الكلور الأعلى كهروسالبية كهربائية، يجعل من الفسفور اقل قابلية على اكتساب الشحنة السالبة من الفلز، كذلك فان البيريدين له القدرة على تكوين أواصر  $\pi$  ، ضعيفة فيما يتشابه ثنائي الاثيلين ثلاثي الأمين مع الامونيا في تكوينه لتأصر  $\sigma$  فقط. <sup>(١٥,٣)</sup>

## ١-٤-٢- نظرية المجموعة والأطياف الاهتزازية:

### Group Theory and Vibrational Spectroscopy

#### Molecular Symmetry

#### ١-٤-٢-١- التماثل الجزيئي:

في البداية يجب أن يتم التمييز بين عناصر التماثل وعمليات التماثل حيث تعرف عمليات التماثل (Symmetry Operation) بحركة الجسم إلى أن يتوقف عن الحركة بحيث تتطابق كل نقطة فيه مع نقطة مكافئة (يحتمل إن تكون نفس النقطة) في الجسم في موقعة الأصلي.

أي انه إذا تم ملاحظة موقع واتجاه الجسم قبل وبعد حدوث الحركة يستحيل التمييز بينهما، أما عنصر التماثل (Symmetry Element) فهو عبارة عن عينة هندسية مثل المحور والمستوي أو النقطة بالنسبة لوحدة واحدة أو أكثر من عمليات التماثل التي يمكن إجراؤها، وترتبط عمليات وعناصر التماثل بقوة لأنه لا يمكن تحديد العملية فقط بالنسبة إلى العنصر، في الوقت نفسه يوضح وجود عنصر بإظهار عمليات التماثل المناسبة التي يمكن إجراؤها فقط عندما تتعامل مع التماثل الجزيئي هنالك أربعة عناصر للتماثل هي: (١٧،١٦)

١-محاور الدوران (C<sub>n</sub>) Rotation Axes

٢-مستويات الانعكاس (σ) Reflection Axes

٣-مركز الانقلاب أو التماثل (i) Symmetry Center or Centre of Inversion

٤-محور الدوران الانعكاسي (S<sub>n</sub>) Rotation-Reflection Axes

والتي يصاحب كل منها على التوالي العمليات التماثلية:

a-دوران واحد أو أكثر حول محور الدوران.

b-انعكاس في المستوي ضمن الجزيئة.

c-انقلاب جميع الذرات خلال المركز.

d-دوران يتبع بانعكاس في المستوي العمودي على محور الدوران يضاف إلى ذلك إن لكل جزيئة عملية تماثل هي الهوية (E) (Identity) يجب أن تمتلكها.

## ١-٤-٢- حسابات نظرية المجموعة: Group Theoretical Calculations

أي جزيئة تحتوي على N من الذرات تمتلك ٣N من المتجهات الأساسية (ثلاثة محاور ديكارتية لكل ذرة من الذرات) وبدورها تمتلك مجموعة من التمثيلات المختزلة للمصفوفات (٣N × ٣N)، ولتعيين رتبة أو عدد مرات التمثيل غير الاختزالي المفردة (a<sub>i</sub>) الظاهرة ضمن التمثيل المختزل الأصلي يمكننا استعمال الصيغة (١٧،١٧،١٨):

$$a_i = \frac{1}{g} \sum n_R X(R) \chi_i(R)$$

حيث a<sub>i</sub>: عدد المرات للتمثيل غير المختزل.

g: عدد العمليات التماثلية لمجموعة التماثل.

n(R): عدد العمليات الموجودة لكل صنف يحتوي على R في جدول الخاصية.

$X(R)$ : معامل (R) الذي يمثل العمليات في التمثيل المختزل.

$X_i(R)$ : معامل (R) الذي يمثل عدد العمليات في التمثيل غير المختزل لعينة التماثل (i) في جدول الخاصية.

إن هذا الحاصل الموسع يمثل كل أصناف العمليات التماثلية في مجموعة التماثل. إن قيم  $n_R, g, X_i(R)$  يمكن الحصول عليها من جدول الخاصية لكل مجموعة تماثل، أما  $X(R)$  عامل التمثيل فيتم الحصول عليه من خلال  $\Gamma_{3N}$ ، (أو أي تمثيل آخر غير مختزل يراد اختزاله أو حسابه) والذي يمكن إيجاده من خلال حساب عدد الذرات غير المزاحة (غير المتحركة) عند استخدام أي عملية تماثلية والتي تضرب بعامل توزيع مناسب لكل ذرة غير متحركة ولكل عملية تماثل، إن متجهات التمثيل غير المختزل للحركات الدورانية والانتقالية  $\Gamma_{T+R}$ ، (التي تمثل الحركات الانتقالية والدورانية) يمكن إيجاده من جدول الخاصية ومن ثم يطرح من التمثيل غير المختزل الكلي  $\Gamma_{3N}$  ليعطي التمثيل غير المختزل للحركات الاهتزازية  $\Gamma_{Vib}$  لكل مجموعة تماثل  $(\gamma, \gamma')$ ، فمثلا لو أخذت جزيئة  $POCl_3$  التي تمتلك مجموعة تماثل هي  $C_{3v}$  وجدول الخاصية لهذه المجموعة هو:

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$T_z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y),$ $(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)$ $(yz, xz)$

نجد أولا  $\Gamma_{3N}$ :

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Unshifted atom	6	2	3
$(\Gamma_{3N})$	16	0	3

$$a(A_1) = 1/6 [(1 \times 1 \times 6) + (2 \times 1 \times 2) + (3 \times 1 \times 3)] = 4$$

$$a(A_2) = 1/6 [(1 \times 1 \times 6) + (2 \times 1 \times 2) + (3 \times (-1) \times 3)] = 1$$

$$a(E) = 1/6 [(1 \times 2 \times 6) + (2 \times (-1) \times 2) + (3 \times 0 \times 3)] = 0$$

لذلك:

$$\Gamma_{3N} = 4A_1 + A_2 + 0E$$

$$\Gamma_{T+R} = A_1 + A_2 + 2E$$

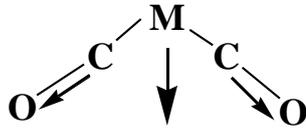
ومن طرح  $\Gamma_{T+R}$  من  $\Gamma_{3N}$  نحصل على  $\Gamma_{Vib}$

$$\Gamma_{Vib} = 3A_1 + 3E \quad \text{I.R active}$$

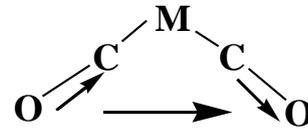
وعليه فان هذه الجزيئة تعطي ستة حركات اهتزازية فعالة في طيف I.R .

## ١-٤-٢-٣- التماثل الجزيئي وعدد الحزم: Molecular Symmetry and Number of Band's

يمكن استخدام عدد حزم امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R)، في استنتاج تماثل ترتيب مجاميع الكربونيل حول ذرة الفلز، حيث يتأثر عدد هذه الحزم بطبيعة التوزيع الفراغي وتأثير المحيط الذي تعانیه مجاميع الكربونيل، إن حزم  $U_{(CO)}$  تظهر عادة في المدى ١٧٠٠-٢١٠٠ سم<sup>-١</sup> فإذا كان هنالك مجموعتين من CO ترتبطان بالفلز OC-M-CO ، بشكل زاوي (Bent) أي لا ترتبطان معا بمركز تماثل (لا تقع احدهما للأخرى على محور واحد مع الفلز) هذه المجموعة تعطي حزم امتصاص احدهما للمط المتماثل والأخرى لغير المتماثل (III) و (IV) على التوالي:



**Symmetric**  
**(III)**



**Anti Symmetric**  
**(IV)**

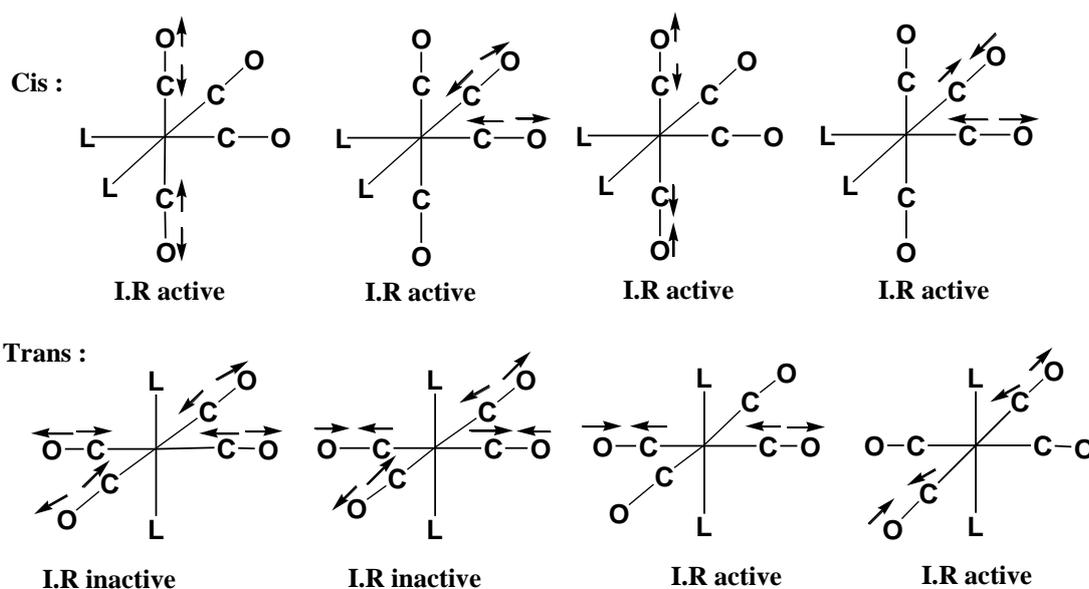
إن الجزيئات التي تمتلك تماثلا عاليا تظهر اقل عدد ممكن من حزم الامتصاص لـ  $U_{(CO)}$  فمثلا المجموعة الخطية (Linear) OC-M-CO تظهر حزمة واحدة فقط وذلك لكون المط المتماثل لا يعطي تغير في عزم ثنائي القطب وعليه يكون غير فعال في طيف I.R والجدول (٣-١) يوضح عدد الحزم وعلاقتها بالتركيب الفراغي والتماثل الجزيئي<sup>(١٩-٢٠)</sup>:

جدول (٣-١) العلاقة بين عدد الحزم لـ  $U_{(CO)}$  مع تركيب وتماثل معقدات الكربونيل.

عدد الحزم	مجموعة التماثل	المعقد
١	$O_h$	$M(CO)_6$
٣	$C_{4v}$	$M(CO)_5L$
١	$D_{4h}$	$trans M(CO)_4L_2$
٤	$C_{2v}$	$cis M(CO)_4L_2$
٣	$C_{2v}$	$mer M(CO)_3L_3$
٢	$C_{3v}$	$fac M(CO)_3L_3$

٢	$D_{rh}$	$M(CO)_6$
٣	$C_{rv}$	$ax M(CO)_4L$
٤	$C_{rv}$	$eq M(CO)_4L$
١	$D_{rh}$	$M(CO)_2L_2$
٣	$C_s$	$M(CO)_2L_2$
١	$T_d$	$M(CO)_4$

ولتوضيح ذلك نأخذ ايزومرات cis, trans للجزئية  $ML_2(CO)_4$  حيث  $L=Ph_3P$  يتبين إن الايزومر cis ، يمتلك أربعة حزم للأشعة تحت الحمراء تقع في المدى ١٨٩٠-٢٠١٦ سم<sup>-١</sup> عائدة لمجاميع الكربونيل بالاعتماد على تماثل الجزء  $(M(CO)_4)$  من الجزئية فقط، فيما يكون لهذا الجزء حزمة امتصاص واحدة فقط عندما يكون الايزومر بصيغة الترانز، والشكل (٥-١) بعض الأشكال التقريبية لاهتزازات مجاميع الكربونيل<sup>(١٥،٣)</sup>:

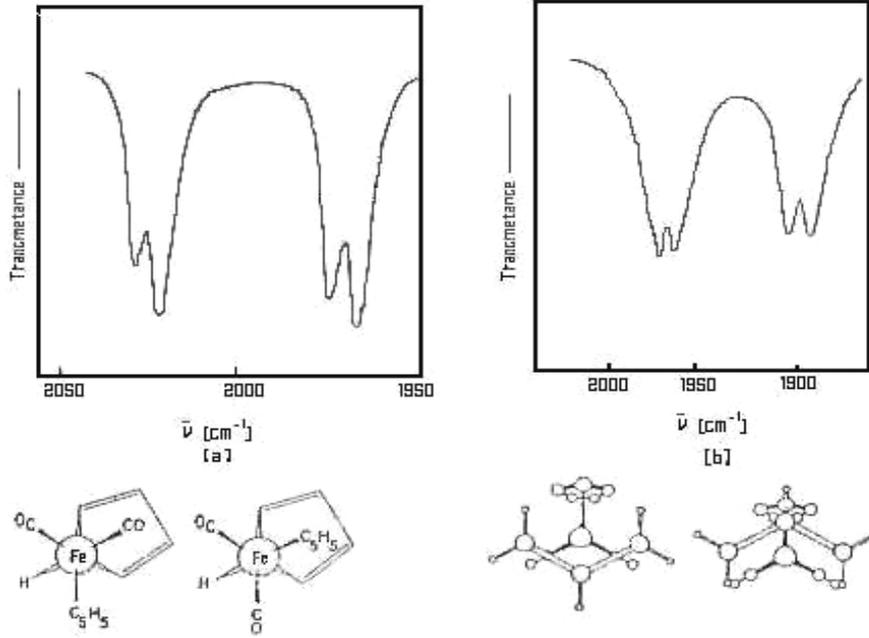


شكل (٥-١) يوضح الأشكال التقريبية لاهتزازات  $U_{(CO)}$  في طيف I.R. للمركبين:  
 Trans $[Mo(CO)_4(PPH_3)_2]$ -b ,    Cis  $[Mo(CO)_4(PPH_3)_2]$ -a

## ١-٤-٢-٤ - تحديد الأشكال الفراغية: Detecting Conformers

يمكن استخدام عدد حزم  $U_{(CO)}$  في تحديد الأشكال الفراغية واحتمالية توزيعها الفراغي فمثلا لو اخذ المركب المعقد  $[\eta^5-C_5H_5]Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$  يتوقع أن يظهر حزمتي امتصاص فقط تعودان إلى المط التماثل والمط غير التماثل ولكن في الحقيقة وجد أن هنالك أربعة حزم كما مبينة في الشكل (٦-١)

يدل على وجود شكلين متساويين من المحتمل أن يمتلكان الشكلين الظاهرين تحت الطيف , وبصوره متشابهة يشير ظهور مجموعتي حزم المعقد  $[(\eta^{\circ}-C_5H_5)Mo(CO)_2(\eta^{\wedge}-C_2H_5)]$  إلى وجود الشكلين الموضحين تحت الطيف (٢٠)



شكل (٦-١) مقطع لطيف I.R. للمركبين:



## ٥-١ خواص وتفاعلات كربونيلات الفلزات:

### Properties and Reaction of Metal Carbonyls

تعتبر كربونيلات النيكل والحديد سائلة عند درجة حرارة الغرفة وعند ضغط (١) جو، لكن بقية كربونيلات الفلزات تكون صلبة، كل الكربونيلات أحادية النواة وعدد من متعددة النواة هي ذائبة في المذيبات الهيدروكاربونية كما تمتاز بكونها عديمة اللون، أو ذات ألوان خفيفة أو شفافة، أما المتعددة النواة فعادة ما تكون ملونة تزداد شدة تلونها بزيادة عدد ذرات الفلز المكونة للجزيئة ويعود ذلك إلى زيادة الانتقالات الالكترونية بين الاوربيتالات حيث تصبح هنالك لا موقعية عالية على ذرات الفلز المكونة للجزيئة<sup>(١٥٣)</sup>.

#### Thermal Reaction

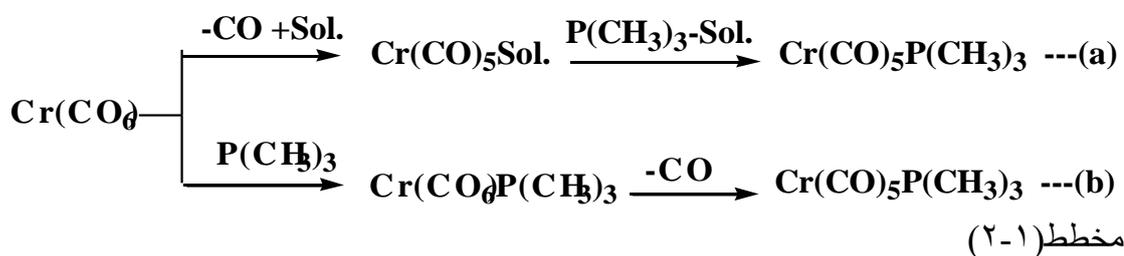
#### ١-٥-١ التفاعلات الحرارية:

إن أهم التفاعلات الحرارية هي تفاعلات التعويض (Substitution Reaction)، والتي تعدّ من أهم أنواع التفاعلات التي تعانيتها كربونيلات الفلزات ، وهذا النوع من التفاعلات يفتح مجالاً واسعاً في

تحضير الكثير من المركبات العضوية الفلزية التي تتميز باحتوائها على ليجاندات واهبة للالكترونات مثال ذلك مشتقات الفوسفين (R<sub>3</sub>P)، والأمينات والمركبات العضوية غير المشبعة مثل البنزين، السايكلوهكساترايين، والاوليفينات وغيرها<sup>(٢٠١)</sup>، إن عملية استبدال CO في كل من M(CO)<sub>6</sub>، Fe(CO)<sub>5</sub>، Ni(CO)<sub>4</sub>، حيث W, Mo, Cr = M ، يمكن أن تحدث على وفق احدى الآليتين الآتيتين:

a- آلية تتضمن تكوين مركب وسطي بين كربونيلات الفلز والمذيب يشتمل على نقصان العدد التناسقي (عدد مجاميع الكربونيل)، وتناسق جزيئة المذيب ومن ثم يتحد المركب الواسطي مع الليجاند المعوض .

b- آلية تشتمل على زيادة في العدد التناسقي لذرة الفلز المركزي حيث تعمل المجاميع المعوضة النيوكليوية القوية على مهاجمة ذرة الفلز في الخطوة المحددة للسرعة ثم يتبعها فقدان لمجموعة الكربونيل وكلاً من الآليتين تسيران وفق المخطط (١-٢) الآتي:<sup>(٣)</sup>



إن عملية فقدان مجاميع CO ، من [Ni(CO)<sub>4</sub>] تحصل بسهولة وعند درجة حرارة الغرفة، في حين تحتاج إلى ظروف أصعب في حالة كربونيلات المجموعة السادسة حيث تحتاج إلى استخدام الحرارة أو العوامل المساعدة في تفاعلات التعويض، وبصورة عامة تمتاز التفاعلات الحرارية بتعدد النواتج التي تعطيها وصعوبة الفصل فيما بينها<sup>(٣٠١)</sup>.

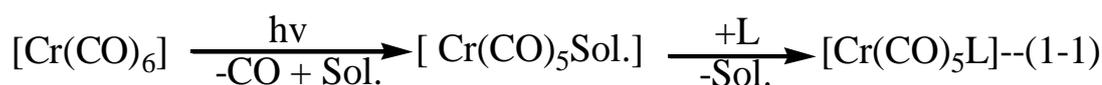
## ١-٥-٢ التفاعلات الضوئية: Photochemical Reactions

استخدمت التفاعلات الضوئية في تحضير العديد من معقدات كربونيلات الفلزات ومشتقاتها حيث تمتاز بسهولة مقارنتها بالتفاعلات الحرارية، هنالك نوعان رئيسان من التفاعلات الضوئية<sup>(٢١،٢٢)</sup>:

١- القذف الضوئي لليجاند Photoejection of Ligand

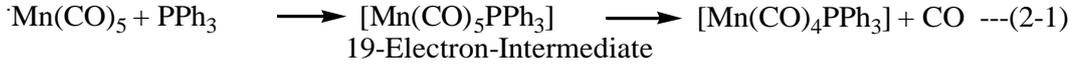
٢- انشطار الأصرة فلز- فلز M-M Bond Scission

إن تفاعلات التعويض باستخدام التفاعل الضوئي تعطي أولاً معقداً وسطياً مع المذيب المستخدم ومن ثم يتبع بإدخال الليجاند<sup>(١٥،١٩)</sup>:

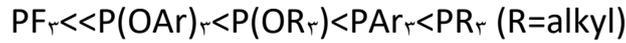


وفي الحقيقة إن انخفاض طاقة حالة التهيج الضوئي (Photo excited states) في انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  ، يضعف الأصرة لواحدة أو أكثر من مجاميع CO مع الفلز ومن ثم يؤدي إلى إحلالها أو فقدانها، أما كسر الأصرة M-M في الكربونيلات ثنائية الفلز المركزي أو أكثر فيحتاج إلى امتصاص قوي

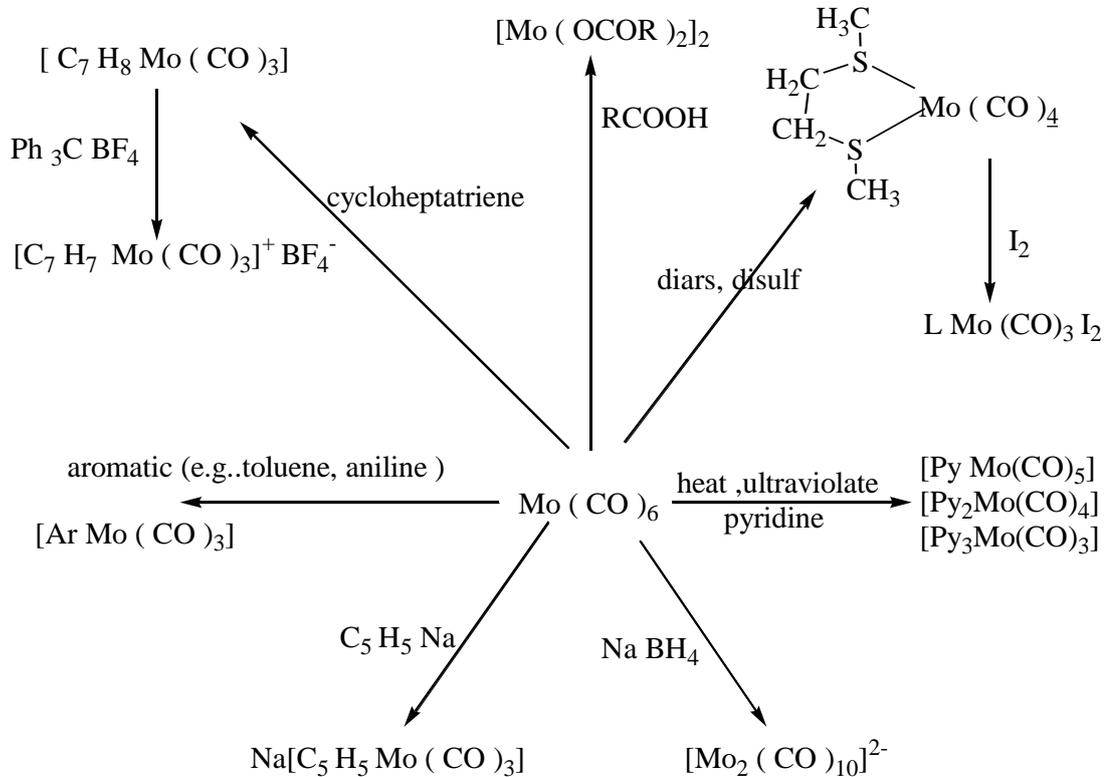
لحصول انتقال من نوع  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ، وشطر الأصرة لتعطي الجذر  $(M(CO)_x)$ ، أما الجذور الحرة لكاربونيلا الفلز فتمتاز بكونها تعاني تفاعلات حرارية وضوئية متعددة تتضمن إما إعادة اتحاد الليجانداات أو انتقال الذرات أو انتقال الالكترونات، ومثال ذلك تفاعل الجذر  $(M(CO)_6)$  مع كلاً من  $PPh_3$  ،  $AsPh_3$  ، حيث يعطي حالة وسطية حاوية على (19.e)، ومن ثم قذف أو طرح CO خارجاً<sup>(٢٣)</sup>:



هنالك عدة عوامل تؤثر في فعالية كاربونيلا الفلزات تتضمن تأثير الإعاقة الفراغية والتركيب الالكتروني للمجاميع المعوضة بدلا عن CO، ولوحظ بصورة عامة إن سرعة استبدال مجاميع CO في كاربونيلا الفلزات سداسية التناسق تزداد بزيادة قاعدية الليجانداات المعوضة لها، ولعدد محدد من هذه الليجانداات، مثلا من (٢-٣) مجاميع من  $PR_3$  والتي تتأثر أيضا بطبيعة R حيث تترتب صفة القابلية على الوهب كالاتي<sup>(٢٣)</sup>:



والشكل الآتي يوضح أهم تفاعلات سداسي كاربونيل الموليبدينيوم (٠) Hexacarbonyl-molybdenum(٠).



شكل (٧-١) بعض تفاعلات كربونيلات الموليبيدينوم  $[Mo(CO)_6]$

## ٦-١ الكيمياء الضوئية للكربونيلات الفلزية:

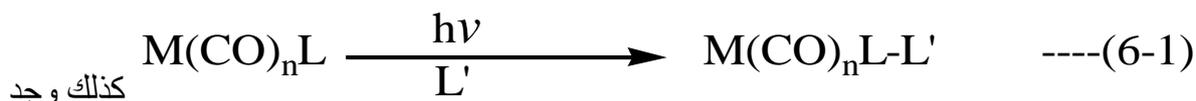
### Photochemical Reaction of Metal Carbonyls

تعدّ معقدات كربونيلات الفلزات أحد أهم معقدات العناصر الانتقالية في الفعالية الضوئية، وإن دراسة العلاقة بين الفعالية الضوئية والتركيب الإلكتروني تعدّ الأساس في تطور الكيمياء الضوئية التي تعتمد على طبيعة الفلز المركزي الذي تحتويه جزيئة المعقد وتركيبه الإلكتروني.

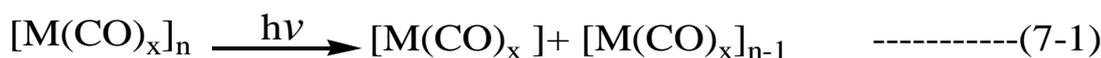
إن أساس التفاعل الضوئي لمعقد  $(M(CO)_nL_x)$  هو عملية تعويض ليجاند (Y) بدلا من مجاميع الكربونيل أو بدلا من ليجاندات أخرى (L) مرتبطة ضمن التركيب الجزيئي وكما في المعادلتين<sup>(٢٤،٤٤)</sup>:



ويبدو انه ليس هنالك معلومات محددة تعرض عمليات الأكسدة الضوئية أو الاختزال الضوئي لعمليات ضوئية باستعمال الأثره بالأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، ففي بعض التفاعلات الضوئية قد تؤدي إلى حصول تغير في طبيعة الليجاندات المكونة للمعقدات، عن طريق إعادة ترتيبها أو بإتحادها مع جزيئات أخرى قد تتواجد في محيط التفاعل<sup>(٢٤)</sup>.



أن هنالك صنفا من التفاعلات الضوئية لكربونيلات الفلزات يؤدي إلى انشطار الكربونيلات الجمعية (Clusters Metal carbonyls)، كما في المعادلة (٧-١)، وقد تؤدي إلى حصول أكسدة ضوئية ينتج عنها تحطم المعقد كما في المعادلة (٨-١)<sup>(٢٦،٢٥)</sup>.



### Geometric Structure

### ١-٦-١ التركيب الهندسي:

تمتلك كربونيلات الفلزات تراكيب هندسية متعددة، فلكربونيلات الزمرة السادسة:



eg  $d_{z^2}$   $d_{x^2-y^2}$   $\sigma^*$

---

$t_{2g}$   $d_{xy}$   $d_{xz}$   $d_{yz}$   $\pi_b$

-----

مخطط (٣-١)

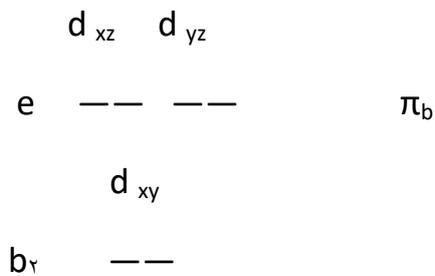
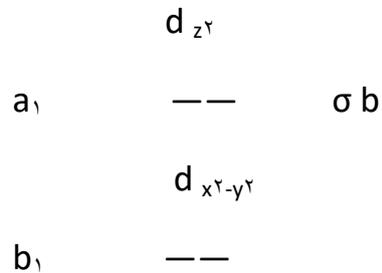
إن عملية اختزال التماثل من  $O_h$  إلى  $C_{4v}$  ، في معقدات  $(M(CO)_6X)$  ، تسبب تغيراً في واحد أو أكثر من مستويات طاقة الإلكترونات حيث من الطبيعي أن يؤثر ذلك في طبيعة الطيف الناتج ووفقاً إلى معالجة (L.F.T) فإنه يحصل انفصام لأوربيتالات  $d$  (eg) والذي

جدول (٤-١) الانتقالات الإلكترونية لكاربونيلا Cr, Mo, W (باستخدام الكلورفورم).

الملاحظات	مواقع حزم الامتصاص $cm^{-1}$ ومعامل الامتصاص المولاري $\epsilon$ مول <sup>-1</sup> لتر سم <sup>-1</sup>	المركب
${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ $M \rightarrow \pi^*CO$ C.T	٢٥٩٩٥ (٥٥٠٠) ٤١٥٠٠ (٥٨٠٠٠)	$Mo(CO)_3Py_3$
${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ $M \rightarrow \pi^*CO$ C.T	٢٥١٣٠ (٥٠٠٠) ٣٩٦٣٠ (٥٨٠٠٠)	$Mo(CO)_6Py$
${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$	٢٧٥٠٠ (٤٠٠) ٢٨٨٠٠ (٢٢٠٠)	$W(CO)_6PPh_3$
${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ $\pi \rightarrow \pi^*$ Ligand	٢٢٨٠٠ (٥٥٧٠) ٢٤٥٠٠ (٧٨٧٠) ٣١٦٥٠ (١٦٣٤٥)	$W(CO)_6(\xi-Trans-StrylPyridine)$
LF ( ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1, {}^1B_2$ ) LF ( ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1, {}^1B_2$ ) ?	٢١٦٠٠ (٤٧٤٠) ٢٤٢٠٠ (٩٣٧٠) ٢٧١٧٠ (٧٨٢٠)	Cis $W(CO)_4(Py)_2$
LF $M \rightarrow \pi^*CO$ C.T +LF	٢٥٣٠٠ (١٧٠٠) ٣٢٧٠٠ (١٠٠٠٠) ٣٨٣٠٠ (٢٠٠٠٠) ٤٣٤٠٠ (٢٠٠٠٠)	$Mo(CO)_4(en)$

LF ( $\uparrow A_1 \rightarrow \uparrow A_1, \uparrow B_2$ )	٢٢٢٠٠ (٤٠٠)	W(CO) <sub>٤</sub> (en)
LF ( $\uparrow A_1 \rightarrow \uparrow A_1, \uparrow B_2$ )	٢٥٢٠٠ (١٤٠٠)	
M $\rightarrow \pi^* CO$ C.T	٣٣٢٠٠ (٨٣٠٠)	
	٣٩٢٠٠ (٢٧٩٠٠)	
	٤٥٠٠٠ (٢٧٧٠٠)	
M $\rightarrow$ LCT	٢٠٠٠٠	(Benzene)Cr(CO) <sub>٢</sub> Py
M $\rightarrow$ LCT	١٦٣٤٠	(Benzene)Cr(trans- $\xi$ -Strylpyridine)(CO) <sub>٢</sub>
M $\rightarrow$ aren, $\pi^* CO$	٣٢٠٠٠ (١٢٦٠٠)	Cr(CO) <sub>٢</sub> (mesitylene)
M $\rightarrow \pi^* CO$	٣٨٥٠٠	
M $\rightarrow \pi^* CO$	٤٥٤٥٠	
LF (?)	٢٦٨٢٠	Cr(CO) <sub>٢</sub> (Benzene)
M $\rightarrow$ aren, $\pi^* CO$	٣١٨٢٠	
M $\rightarrow \pi^* CO$		
M $\rightarrow \pi^* CO$	٣٨٥٠٠	

يؤدي بدوره إلى حصول انفصام إلى (a<sub>١</sub>)، و (b<sub>١</sub>)، كما في مخطط (٤-١) (٢٠٠٤):



مخطط (٤-١)

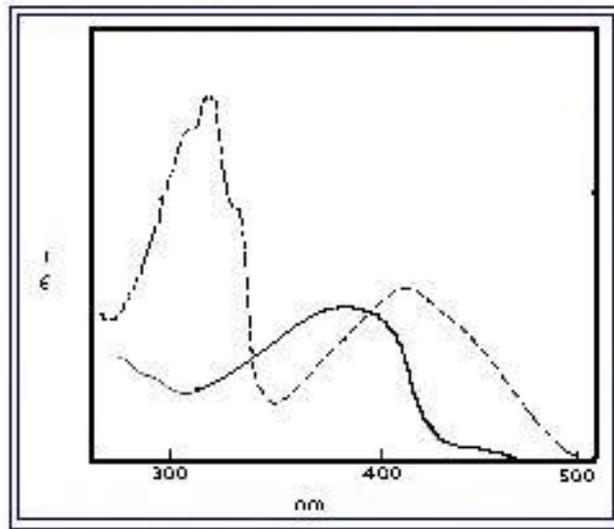
وهذه برهنت من خلال ملاحظة شدة حزمة الامتصاص الأولى والتي تعتمد على طبيعة المجموعة (X) ، في الجدول (٤-١) والذي يتأثر بترتيب السلسلة الطيفوكيميائية (Spectrochemical series):

(CO>alkene~PPh<sub>3</sub>>Pyridine~amine~oxygen donor )

←

١٠ D<sub>q</sub>

وعند المقارنة بين كل من طيفي المركبين [W(CO)<sub>6</sub>(Pyridine)] ، [W(CO)<sub>6</sub>(٤-Stryl Pyridine)] كما في الشكل (٨-١)، نجد إن المعقد الذي يحتوي على (٤-Stryl Pyridine)، يبدي شدة امتصاص ذات إزاحة حمراء يمكن أن تعود إلى الامتصاص العائد للانتقال (M → LCT)<sup>(٢٧)</sup>.



شكل (٨-١) طيف الامتصاص الالكتروني لكل من المركبين

[W(CO)<sub>6</sub>(trans ٤-Stryl Pyridine)] (----), [W(CO)<sub>6</sub>(Pyridine)] (—)

إن المشتقات الثنائية التعويض لمعقدات الكربونيل [M(CO)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] والتي تمتلك الصيغة الفراغية Cis، تعطي حزما تعود إلى امتصاصات المجال الليجاندي (LF). إن انخفاض الطاقة للانتقال الأول LF ، مقارنة مع [M(CO)<sub>6</sub>] في [M(CO)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] Cis يحصل بصورة اقل مما هو عليه في المشتقات أحادية التعويض (M(CO)<sub>6</sub>X)، بينما الإزاحة في حالة Trans-[M(CO)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] تكون اكبر<sup>(٢٨،٤)</sup>.

وقد استخدمت هذه الحقيقة في تفسير الاختلاف بين الايسومرين Cis, Trans ، حيث يمتلك على سبيل المثال المعقد [Mo(CO)<sub>4</sub>(PF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] اللون الأصفر فيما يكون المعقد Cis- [Mo(CO)<sub>4</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] عديم اللون.

كما لوحظ أن للمعقد  $(\text{Cis-Stilbene})\text{Cr}(\text{CO})_3$  اللون الأصفر فيما يكون لون المعقد  $(\text{Trans-Stilbene})\text{Cr}(\text{CO})_3$  احمر اللون، والجدول (٤-١) يعطي بعض مواقع الامتصاصات لأنظمة مختلفة من المعقدات<sup>(٢٨،٢٠)</sup>.

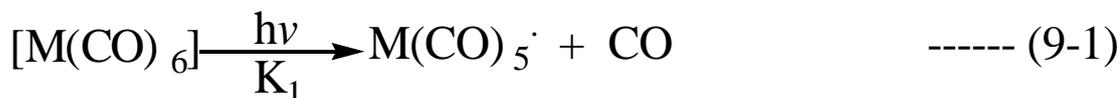
إن المعقدات أحادية التعويض  $[(\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{X}]$  عادة ما تكون ملونة مع امتصاص أولي يتأثر بشدة بطبيعة الليجاند X، فمثلا تحصل إزاحة حمراء بمقدار  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ، من خلال تغيير X من مجموعة البيريدين إلى  $(\text{Trans } \epsilon\text{-Styryl Pyridine})$ ، الذي يحتوي على انتقال  $(M \rightarrow X\pi^*CT)$ ، وحتى عندما تكون (X) مجموعة استيلينية فان المعقدات تكون ملونة نتيجة لحصول انتقالات  $(M \rightarrow LCT)$ ، في هذه الأنظمة<sup>(٢٤)</sup>.

### ٣-٦-١ تفاعلات التعويض الضوئي لكاربونيلا الفلزات:

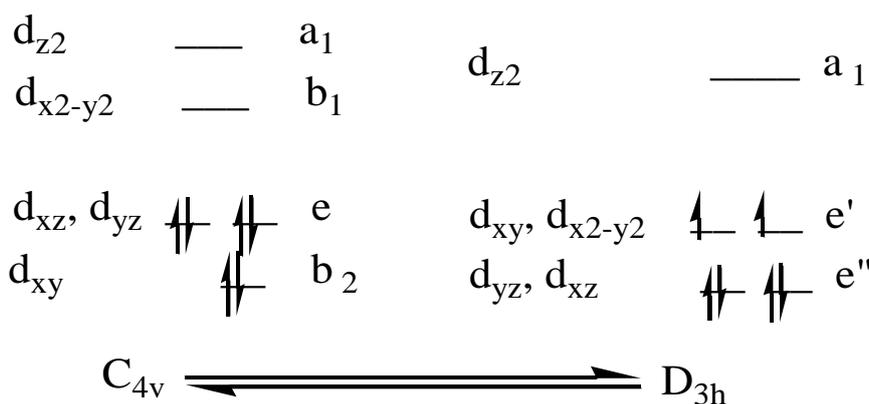
#### Photosubstitution Reactions of Metal Carbonyls:

##### a-معقدات $[\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_{6-n}]$ :

إن عملية تغيير أو تعويض مجموعة واحدة أو أكثر من مجاميع الكربونيل في معقدات  $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ، باستخدام عملية ضوئية بليجاندا آخر L عند الحالة المهيجة يمكن أن يحصل وفق المعادلات المتعاقبة الآتية:



تبين بأنه من الممكن أن يتوافر مركب وسطي غير مشبع  $(\text{M}(\text{CO})_5)$ ، له عمر نصف مناسب والسؤال هنا ماهي مجموعة التماثل التي يمتلكها هذا المركب الوسطي  $(\text{M}(\text{CO})_5)$  هل هي  $C_{4v}$ ،  $D_{3h}$ ، أم يبقى بين الحالتين وقابل للتحويل بسهولة إلى صيغ أخرى تتلاءم مع طبيعة التفاعل، ومن خلال هذه المتغيرات يتوقع تغيير في ترتيب اوربيتالات (d) بين  $D_{3h}$  و  $C_{4v}$ ، كما مبين في المخطط (٥-١).<sup>(٢٦،٢٥)</sup>



مخطط (٥-١)

وهنا يحصل تغيير أساسي في تعددية البرم لتغيير طبيعة التوزيع الإلكتروني. إن عملية التعويض تتم عن طريق تشجيع المعقد  $[M(CO)_5L]$  وبوجود عامل تناسق مناسب لينتج المركب  $[M(CO)_6]$  والذي بدوره يمكن أن يفقد مجاميع CO أخرى أو يفقد الليجاندا المتأصر والمعوض وكما يلي: (٢٠)

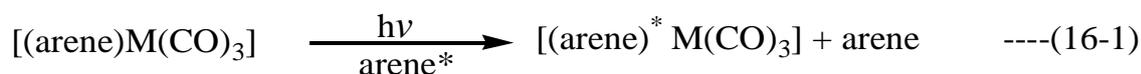
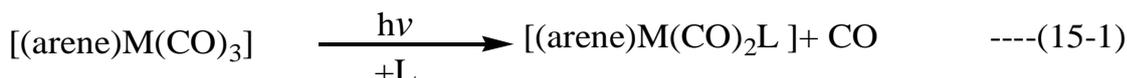


العملية تعتمد على طبيعة الليجاندا (L) المتأصر وعلى طبيعة المصدر الضوئي ومقدار الطول الموجي المستخدم في عملية التشجيع، ومن الممكن أن يتفاعل المركب الوسيط غير المشبع مع جزيئة المذيب مثل (THF) لينتج المركب  $[M(CO)_5THF]$  وعادة ما يكون ارتباط جزيئة المذيب ضعيفا لذلك من السهولة إحلال جزيئة (L) بدلا منه ليعطي مركبات  $[M(CO)_5L]$  سهلة التنقية لقلّة المتداخلات والنواتج التي تعطيها مثل هذه التفاعلات وكما في المعادلة (٢٠، ٢٨):



**b- معقدات  $(arene)M(CO)_3$ :**

لقد وجد أن هنالك تفاعلين ضوئيين لتفاعلات التعويض لمعقدات  $[(arene)M(CO)_3]$  مبينة في المعادلات (١٥-١) و(١٦-١). و محصول الكم (Quantum Yield)، للتفاعل (١٥-١) أعلى بكثير مما هو عليه في التفاعل (١٦-١):

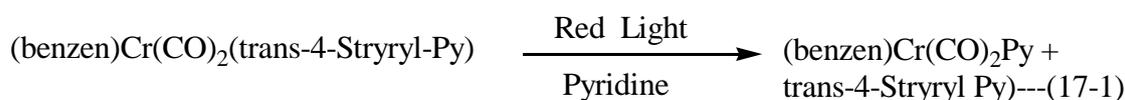


وهناك بعض من التفاعلات التي تسير وفق المعادلة (١٥-١)، معطاة في الجدول (٥-١) حيث يوضح إن المعقد  $[(arene)M(CO)_3]$  حيث  $(Mo, Cr = M)$  تعاني تفاعلات تعويض ضوئي بوجود مجاميع نيكليوفيلية مناسبة.

جدول (٥-١) نواتج التفاعلات الضوئية لمعقدات  $[(\text{arene})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ .

المعقد	الليجانند المعوض	النواتج
$[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$	$[(\text{Cp})\text{Fe C}_2\text{H}_5] \text{P}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3]$	$\text{PPh}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO})_3]$	Cyclopenten Malic acid PhCCPh	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO})_2\text{L}]$
$[(\text{mestiylene})\text{Mo}(\text{CO})_3]$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$[(\text{mestiylene})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}]$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$	THF	$[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{THF}]$

إن الاستمرار في عملية تعويض مجاميع CO ، تصبح غير مفضلة في معقدات  $(\text{arene})\text{M}(\text{CO})_2\text{L}$ ، وعندما يراد إحلال مجاميع أو ليجانندات أخرى فإن الليجانندات (L) قد تعاني عملية إحلال وتعويض مثال ذلك التفاعل (١٧-١) الذي يحصل عن طريق التشعيع بضوء وطول موجي أقل من  $(600 \text{ nm})^{(29)}$ .



كذلك وجد أن بعض كربونيلات الفلزات المتناسقة مع مركبات غير مشبعة قد تعاني تحطم وأكسدة الفلز المركزي عن طريق التفاعل الضوئي والمثالين التاليين يوضحان ذلك:

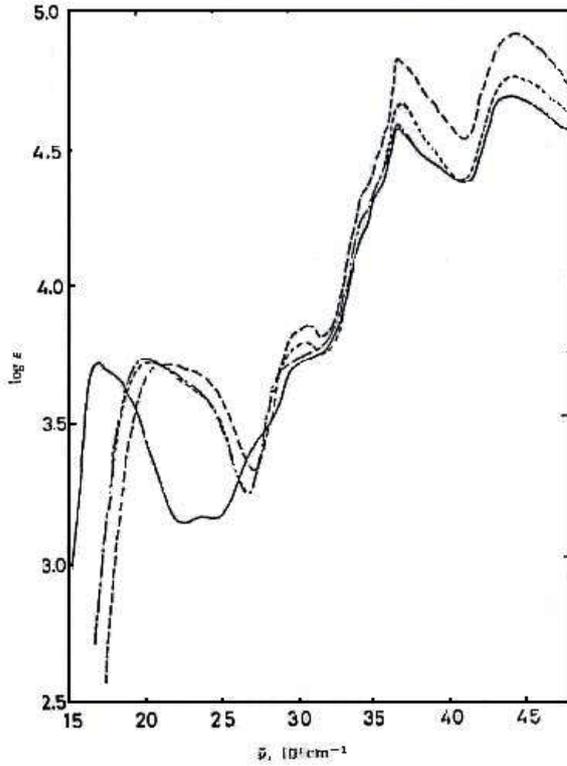


١-٦-٤ : تأثير المذيب في الفعالية الضوئية لمعقدات كربونيلات الفلزات:

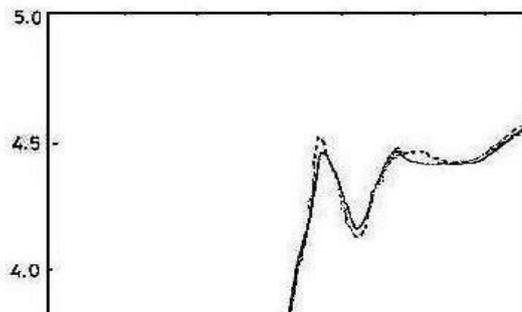
## Solvent Effects in Photochemical Activity of Metal Carbonyl's

إن نوعية المذيب تلعب دورا كبيرا في التفاعلات الضوئية<sup>(٣٠)</sup> وأجريت بحوث كثيرة متعددة في مدى تأثير مواقع ترددات الامتصاص (في مناطق الـ U.V.-Visible من الطيف)، بطبيعة تراكييب المذيبات المستخدمة وتأثيرها على انتقالات  $\pi-\pi^*$  ،  $n-\pi^*$  ، لقد وجد الباحث Saito وجماعته<sup>(٣١،٣٢)</sup>، إن بعض

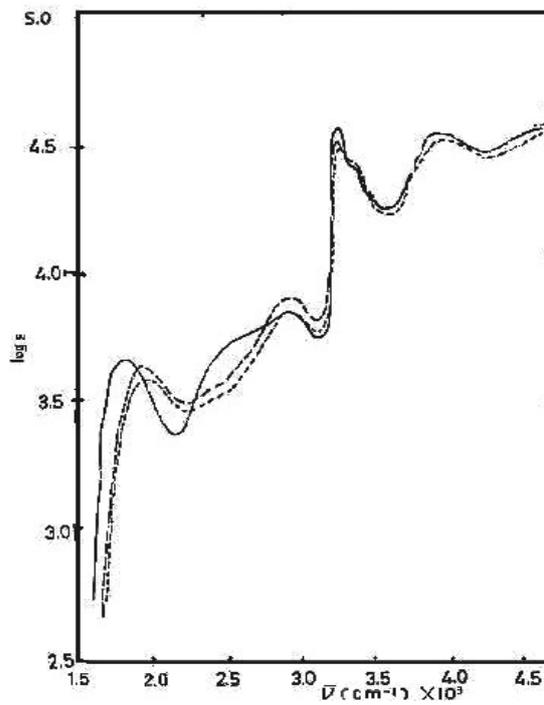
أطياف الامتصاص لمعقدات  $[M(CO)_4(diamine)]$  ، حيث  $(W(O), Mo(O), Cr(O) = M)$  ، يحصل لها إزاحة في مواقع امتصاص الحزم باختلاف المذيبات المستخدمة وعلى الخصوص تلك الناتجة عن الانتقالات الالكترونية المصاحبة لوجود الأمينات وفي المنطقة المرئية من الطيف والأشكال (٩-١) إلى (١١-١) ، توضح أطياف بعض المعقدات باستخدام مذيبات مختلفة كما يشير الجدول (٦-١) ، إلى بعض من مواقع هذه الامتصاصات.



شكل (٩-١) طيف U.V Visible  
 للمركب  $[Cr(CO)_4(Phen)]$  باستخدام المذيبات a- الدايميثانول  
 b - الميثانول (----)  
 c- خلاص الميثانول (- - -)



شكل (١٠-١) طيف U.V Visible للمركب [Mo(CO)<sub>3</sub>(bipy)] باستعمال المذيبات  
 a- الميثانول (---) b- خلاص المثل (—) c- ثنائي اثيل اثير (—)



شكل (١١-١) طيف U.V Visible للمركب  $[Cr(CO)_4(bipy)]$  باستعمال المذيبات a- الميثانول (---) b- خلات الميثيل (—) c-ثنائي اثيل ايثر (—)

جدول (٦-١) مواقع الامتصاص ( $\times 10^3 cm^{-1}$ ) ومعامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon$ ) (مول<sup>-1</sup> لتر سم<sup>-1</sup>) لمعقدات Chromium(٠) [(Ethylenediamine)tetracarbonyl]، Mo(CO)<sub>4</sub> en، في مذيبات مختلفة:

Mo(CO) <sub>4</sub> en			Cr(CO) <sub>4</sub> en			المذيب
C.T.	M- $\pi^*$ CO	d-d	C.T.	M- $\pi^*$ CO	d-d	
٣٨.٣٩ (٤٣٠٠)	٣٢.٧٣ (٤٠٠٠)	٢٥.٣٠ (٣٨٣٠)	٤٠.٥٤ (٤٢٦٠)	٢٩.٧ (٣٧٣٠)	٢٣.٦١ (٣١٢٠)	١-الميثانول
٣٨.٤٣ (٤٣٠٠)	٣٢.٧٩ (٤٠٢٠)	٢٥.٠٦ (٣١١٠)	-	٢٩.٦٧ (٣٧٠٠)	٢٣.٣ (٣٠٨٠)	٢-خلات الميثيل
-	٣٢.٧٥	٢٤.٩٣ (٣٢٣٠)	-	٢٩.٥٧	٢٣.١٦ (٣١٠٠)	٣-خلات الاثيل
-	٣٢.٦٩	٢٤.٨٧ (٣٢٣٠)	-	٢٩.٥٤	٢٣.١١ (٣١١٠)	٤-خلات البيوتيل
٣٨.٢٤ (٤٢٨٠)	٣٢.٦٨ (٤٠٦٠)	٢٤.٨٣ (٣٢٣٠)	٤٠.٣٢ (٤.٢٢٠)	٢٩.٥١ (٣٧٧٠)	٢٣.٠٩ (٣١١٠)	٥-دايوكسان

١-٦-٥: بعض تطبيقات معقدات كربونيلات الفلزات في التفاعلات الضوئية:

## Some Application of Metal Carbonyls in Photochemical Reaction

من خلال دراسة الأطياف الالكترونية لمعقدات كربونيلات الفلزات تبين إنها تظهر العديد من الحزم في المنطقة المرئية تتوافق مع كلاً من الامتصاصات العائدة للانتقالات (LMCT, MLCT, LF)، والتي تعتمد على طبيعة الفلز والليجانندات المحتواة ضمن التركيب الجزيئي للمعقدات وأهم هذه التطبيقات التي تم دراستها هي<sup>(٣٤،٣٣)</sup>:

a- التحولات الكيمو ضوئية لإنتاج الهيدروجين.

b- الأكسدة الضوئية للمعقدات.

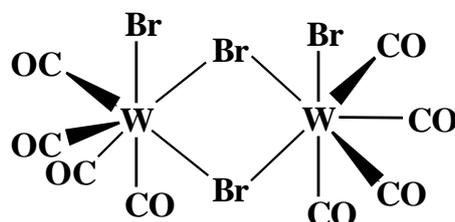
c- بادئات ضوئية في البلمرة المشاركة.

d- كعوامل مساعدة في التخليق العضوي<sup>(٣٥)</sup>.

## Derivatives of Metal Carbonyl Complexes

### ٧-١ - معقدات مشتقات كربونيلات الفلزات:

حضرت العديد من مشتقات كربونيلات الفلزات الانتقالية التي تحتوي على مزيج من الليجانداً بطرق وأعداد مختلفة وهذه الليجانداً تمتلك ذرات واهبة بإمكانها الإحلال بدلاً من مجاميع الكربونيل حيث قام الباحث Calton وجماعته<sup>(٤٠-٣٦)</sup> بتحضير هاليدات الكربونيلات  $[M(CO)_4X_2]$  و $[M(CO)_4X_2]^{-1}$  من تفاعل  $[M(CO)_6]$  حيث  $Mo=M$ ،  $W$  مع الهالوجينات وعند درجات حرارية واطئة تصل إلى  $(-٧٨^\circ)$  في حالة الكلور والبروم، فيما تتفاعل كربونيلات الفلزات مع اليود عند درجة حرارة الغرفة باستخدام التفاعلات الضوئية وبوجود الهكسان كمذيب<sup>(٤٢،٤١)</sup> لهذه المعقدات ألوان برتقالية وتمتاز بعدم استقراريتها الحرارية كما تمتلك صيغة ثنائية الجزيئة  $[M(CO)_4X_2]_2$  ذات عدد تناسقي (٧) ترتبط جسرياً من خلال ذرات الهالوجين (شكل (١٢-١))<sup>(٤٢-٤٠)</sup>.



شكل (١٢-١) الصيغة التركيبية للمعقد  $[W(CO)_4Br_2]_2$

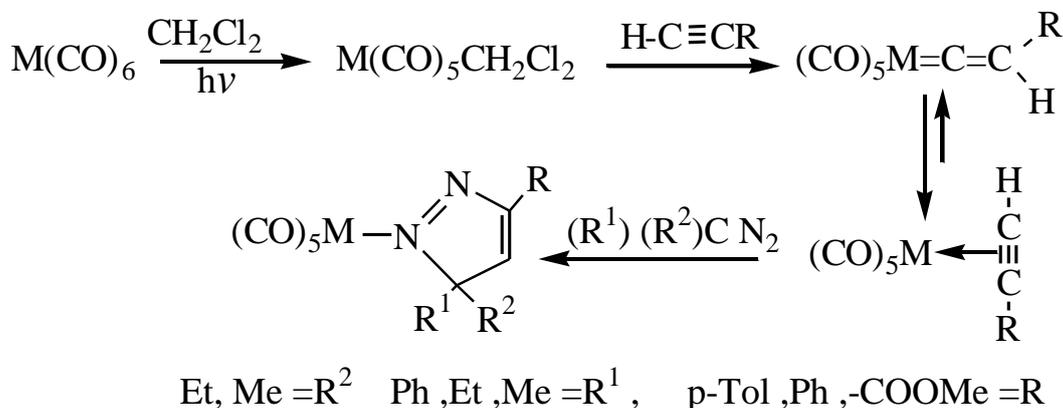
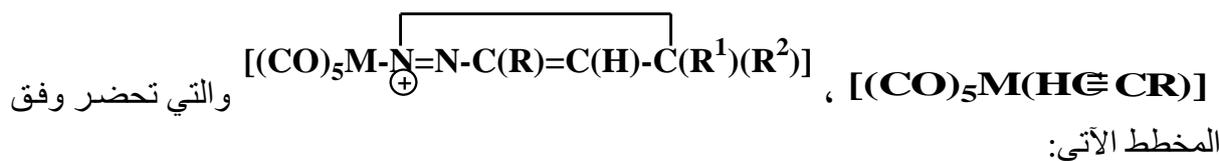
إن أطيف الـ I.R لهذه المعقدات تظهر حزم امتصاص متعددة، عند  $١٨٨٠ - ٢١٠٠$  سم<sup>-١</sup> تشير إلى وجود مجاميع CO الطرفية.

تعد هذه المعقدات فعالة نحو تفاعلات الإحلال بليجانداً واهبة حيث تتفاعل مع ليجانداً  $Py, SbPh_3, (AsPh_3, P(OR)_3)$  أحادية المخلب لتعطي معقدات تمتلك الصيغة  $[M(CO)_3X_2L_2]$ ، والتي تعاني تفاعلات حذف لأحدى مجاميع CO من المعقدات سباعية التناسق كما في المعادلة<sup>(٤٤،٤٣،٣٦)</sup>:



حيث  $W, Mo = M$  و  $Br, Cl = X$  كما حضرت المعقدات  $[LM(CO)_3X_2]$  حيث  $(-٥, ٢)$   $(X = \text{dithiohexane})$ ، حيث تكون ذرة الكبريت هي الذرة الواهبة من قبل Maunerskantz و Wilkinson<sup>(٤٥)</sup> كما تتفاعل هاليدات كربونيلات الفلزات مع  $\text{Bis}(1,2\text{-diphenyl-})$  (dppe)  $\text{Bis}(1,2\text{-diphenyl-diphosphino)ethane}$  (dppm)  $\text{Bis}(1,2\text{-diphenyl-diphosphino)methane}$  (dppm) لتعطي المعقدات  $[M(CO)_3(dppe)X_2]$ ،  $[M(CO)_2(dppm)_2]X_2$ ،  $[M(CO)_2(dppm)_2]X_2$ <sup>(٤٧،٤٦)</sup>.

حضر كل من الباحثين Stolz و Shelina<sup>(٤٨)</sup> المعقدات ذات الصيغة  $[M(CO)_3LX]$ ، حيث  $(L = \text{الكين، الكاين})$  باستخدام التفاعلات الضوئية وتمتاز هذه المعقدات باستقراريتها الواطئة وصعوبة عزلها، كما حضر Abd-Elzaher وجماعته<sup>(٤٩)</sup> العديد من المعقدات التي تحتوي على أواصر  $(C \equiv C)$ ، طرفية أو مجاميع ثنائي الكيل أو أربيل الأزو لتعطي المعقدات:



مخطط ( ٦ - ١ )

وتتفاعل هذه المعقدات مع الكحولات لتعطي معقدات الكربين<sup>(٥٠)</sup> كما تستعمل كعوامل مساعدة في عملية البلمرة للالكينات الطرفية في المذيبات الهيدروكاربونية<sup>(٥١)</sup> إن تفاعلات (W, Mo, Cr = M) مع ليجاندات ثنائية السن مثل الأمينات (Phen, bipy) - ١, ١٠) ومشتقاتها، تعطي معقدات ملونة وغير مستقرة تتفكك عند تسخينها إلى درجات حرارية عالية وقد أظهرت أطياف I.R لهذه المركبات حزم امتصاص لـ U(CO) عند ١٧٥٠ cm<sup>-1</sup> تعزى إلى حصول تآصر راجع CO (π\*) → M (d)، وتم تأكيد ذلك من خلال دراسات الـ X-Ray لهذه المركبات حيث أشارت إلى وجود التآصر M (d) → CO (π\*) كما أظهرت وجود تشوه للليجاندا bipy ناتج عن bipy (π\*) → M (d). إن عملية التآصر بين الفلزات والليجاندا تعتمد على طبيعة التداخل بين الاوربيبتالات المتآصرة والمتوافقة مع بعضها البعض<sup>(٥٢-٦٠)</sup>.

وعلى ضوء هذا التداخل تصنف الليجاندا إلى ليجاندات واهبات σ (σ-donar) وليجاندا واهبات π (π-donar ligands)، وليجاندا مستقبلات π (π-acceptor) (ligands) وتعدّ ليجاندات phen, bipy - ١, ١٠ من الليجاندا الواهبة لـ σ ومستقبلة لـ π حيث تكون لذرات النتروجين القدرة على وهب زوج الكتروني لتكوين أسرة (σ)، فيما يكون النظام الاروماتي قادرا على المشاركة في التآصر الراجع<sup>(٦١,٦٢)</sup>.

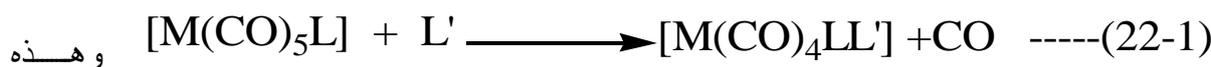
قام الباحث Stiddard<sup>(٦٠)</sup> بتحضير المعقدات [M(CO)<sub>٥</sub>bipy] من خلال تفاعل مشتقات ٢,٢-bipy مع كربونيلات عناصر الزمرة (VIB)، بوجود مذيبات خاملة (التلوين، الزايلين)، وقام الباحث Chisholm وجماعته<sup>(٥٢)</sup> بتحضير ودراسة أطياف I.R، U.V-Vis، HNMR، والخواص الكهربائية والخواص العامة للايسومرات [Cis [M(CO)<sub>٢</sub>(phen)<sub>٢</sub>], [Cis [M(CO)<sub>٢</sub>(bipy)<sub>٢</sub>]]، وحضرت المعقدات [M(CO)<sub>٢</sub>LY<sub>٢</sub>], [M(CO)<sub>٣</sub>Y<sub>٣</sub>]، حيث (W, Mo, Cr = M)، (PPh<sub>٣</sub>, NH<sub>٣</sub>, Py = Y).

Audary و<sup>(٥٣)</sup> Dabson & Houk وقواعد لويس أخرى من قبل (١,١٠-Phen, ٢,٢'-bipy =L) Hor<sup>(٦١)</sup>. وهذه المعقدات تحتوي على مزيج من الليجاندات،

وكذلك قام Shriver وجماعته<sup>(٦٢-٦٣)</sup> بتحضير المعقدات [Mo(L)(PPh<sub>٣</sub>)<sub>٢</sub>(CO)<sub>٢</sub>] حيث (١,١٠-Phen = L) ومشتقاتها من خلال التفاعل بين [Mo(CH<sub>٣</sub>CN)<sub>٢</sub>(PPh<sub>٣</sub>)<sub>٢</sub>(CO)<sub>٢</sub>]، مع ١,١٠-Phen ومشتقاته تحت جو خامل من النيتروجين وان التفاعل بين هذه المعقدات مع حوامض لويس مثل [Al(C<sub>٢</sub>H<sub>٥</sub>)<sub>٣</sub>] تعطي المعقدات [Mo(L)(PPh<sub>٣</sub>)<sub>٢</sub>(COAl(C<sub>٢</sub>H<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>)<sub>٢</sub>]، وشخصت هذه المركبات باستخدام أطياف I.R, U.V. Visible والتي أشارت إلى حصول الأصرة الجسرية MoCOAl حيث أعطت إزاحة زرقاء كبيرة لحزمة C.T في معقدات المولبدينوم.

لقد استخدمت التفاعلات الضوئية في تحضير المعقدات [M(CO)<sub>٥</sub>L]<sup>(٦٤)</sup>، [W(CO)<sub>٥</sub>L']<sup>(٦٥)</sup> حيث:  
(Phosphine, Amine =L) , (W, Mo, Cr =M)

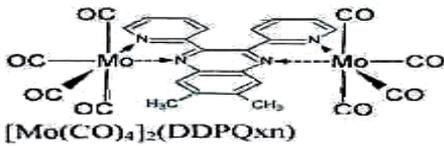
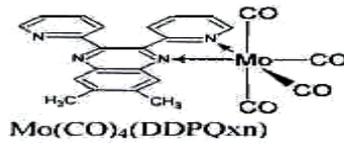
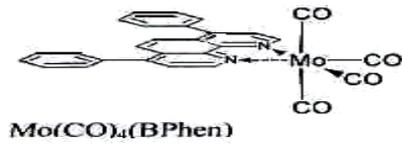
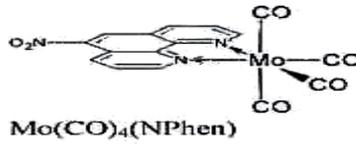
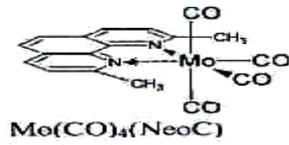
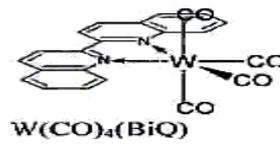
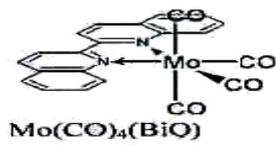
, (٤-Formylpyridine, ٤-Cyanopyridine, ٤-Acetylpyrdine =L') والتي تتم وفق المعادلتين التاليين:



وهذه التفاعلات تجري بوجود مذيبات خاملة مثل (THF) وتحت جو من النيتروجين أو الأركون.

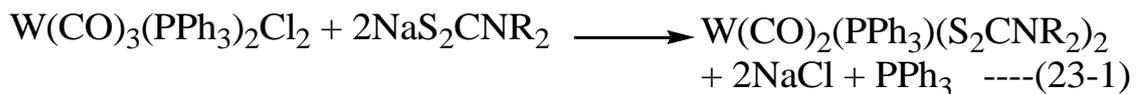
إن عملية إحلال جزيئة واحدة أو أكثر من (PF<sub>٣</sub>) بدلا عن مجاميع CO في المعقد [Mo(CO)<sub>٦</sub>] قد أجريت من قبل كل من الباحثين Hoberman, Clark<sup>(٦٦)</sup> عند درجات حرارة عالية وضغط عال أو باستخدام الأشعة فوق البنفسجية وتم عزل عدد من الأيسومرات المتكونة باستخدام كروماتوغرافيا غاز-سائل Gas-Liquid Chromatography(G.L.C).

لقد حضرت العديد من مشتقات ١,١٠-Phen, ٢,٢'-bipy ومعقداتها من قبل Hazory وجماعته<sup>(٦٧)</sup> والمبينة في الشكل(١-١٣) كما درست أطياف I.R, <sup>١</sup>HNMR لها:

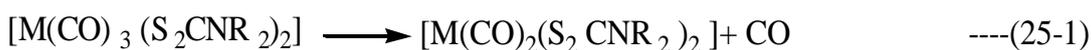


شكل (١٣-١) الصيغ التركيبية لمعقدات مشتقات (١,١٠-Phen, ٢,٢'-bipy) والتي تمتلك مجموعة تماثل هي  $C_{2v}$ . { ٥-Nitro-١- Neocuproin =NeoC , ٢,٢-Biquinoline =BiQ } , Bathophenanthroline =Bphen , ١٠phenanthroline =Nphen , { ٦,٧-dimethyl-٢,٣di(٢-pyridyl)quinoxaline =DDPQxn ,

تعدّ مشتقات ثنائي الثايوكارباميت احد أهم الليجانندات المرتبطة بالفلزات عن طريق ذرات الكبريت، واستخدمت هذه الليجانندات في تحضير العديد من المعقدات ومنها  $[Mo(CO)_2(dte)_2]$  حيث  $dialkyl\ dithiocarbamate =dte$  والتي حضرت من خلال تفاعل هاليدات الكربونيل مع أملاح ثنائي الكيل ثنائي ثايوكاربامات الصوديوم، واطهر طيف I.R لها أن المعقدات سباعية التناسق تمتلك ثلاثة-أربعة حزم امتصاص لـ  $\nu_{CO}$  عند ١٨٠٨-٢٠٢٠ سم<sup>-١</sup> فيما تظهر المركبات سداسية التناسق حزمتين عند ١٨٤٠-١٩٣٠ سم<sup>-١</sup> (٦٩,٦٨) كما حضرت المعقدات سباعية التناسق  $[W(CO)_2L(S_2CNR_2)_2]$  حيث  $L = Phosphite, Phosphine$ ، برتقالية إلى حمراء اللون من خلال التفاعل الآتي:



وتمتاز هذه المعقدات بسهولة تحولها وفقدانها لإحدى مجاميع الكربونيل لتعطي معقدات سداسية التناسق كما في المعادلتين الآتيتين<sup>(٧٠)</sup>:



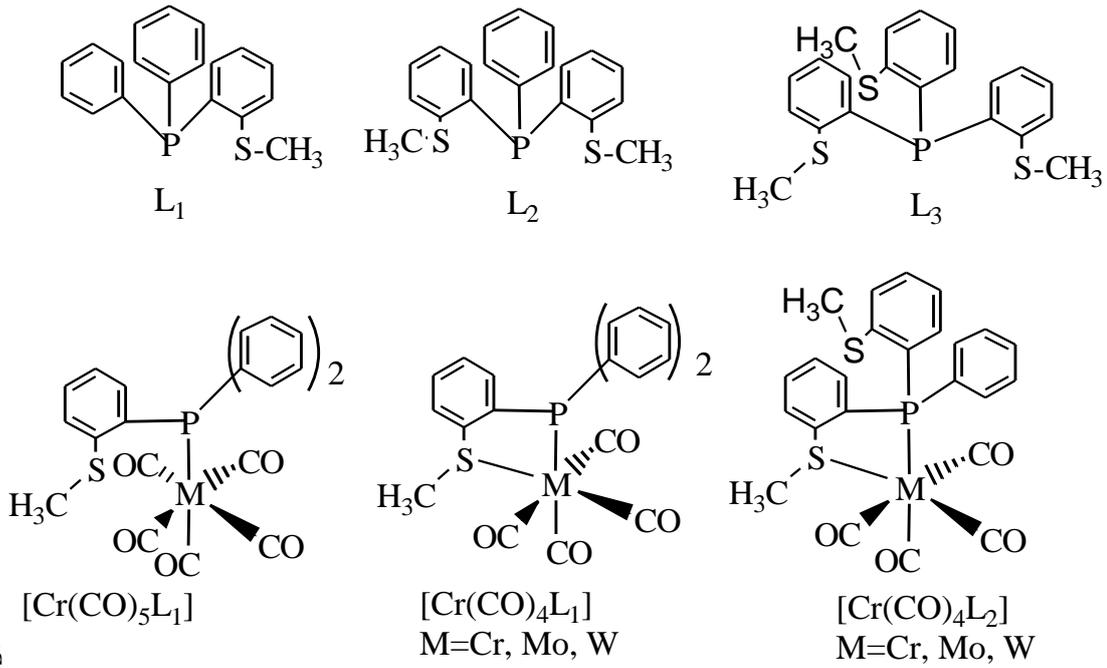
تتفاعل مشتقات الأرسين مع هالوكربونيلات الفلزات لتعطي معقدات سداسية وسباعية التناسق  
 $[bis(diphenylarsino)methane = dam]$ ، حيث  $[MX_2(CO)_2(dam)_2]$ ،  $[MX_2(CO)_2(dam)_2]$   
 $[M(CO)_2(diars)_2]$ ،  $[M(CO)_4(diars)]$  والمعقدات  $[M(CO)_2(diars)_2]$ ، حيث:  $Br, Cl = X$



وبينت أطياف I.R لهذه المعقدات إنها تعطي ثلاثة حزم امتصاص للمعقدات سباعية التناسق بين  
 ١٩٥٠-٢٠٥٠ سم<sup>-١</sup> وحزمتين لسداسية التناسق عند ١٨٤٠ - ١٩٥٠ سم<sup>-١</sup> تعود لامتصاص  $U(CO)$   
 وتمتاز هذه المعقدات بكونها دايماغناطيسية وغير الكتروليتية وأحادية الجزيئية<sup>(٧٤-٧٦)</sup>.

لقد حضرت العديد من معقدات الكربونيلات الفلزية التي تحتوي ضمن تركيبها الجزيئي على  
 ليجاندات متعددة المخلب للفوسفينات المعوضة بذرات واهبة (Hetrodonar phosphines)،  
 تبدأ بالمركب  $Ph_2PCH_2PPh_2$  وتنتهي بالفوسفينات المتعددة، والتي تمتاز بعدة فوائد منها زيادة  
 Nucleophilicity على ذرات الفلز المركزي ولها سيطرة أعلى على تحديد عدد التناسق وتحديد النسب  
 المولية والصيغ الفراغية للمعقدات المتكونة كذلك تمتلك سيطرة على التفاعلات الضمنية والخارجية  
 (Inter and intra molecular) ما بين الجزيئات، وازدادت أهمية هذه الليجاندات باستخداماتها  
 الواسعة في مجال العوامل المساعدة (Homogenous catalysts).

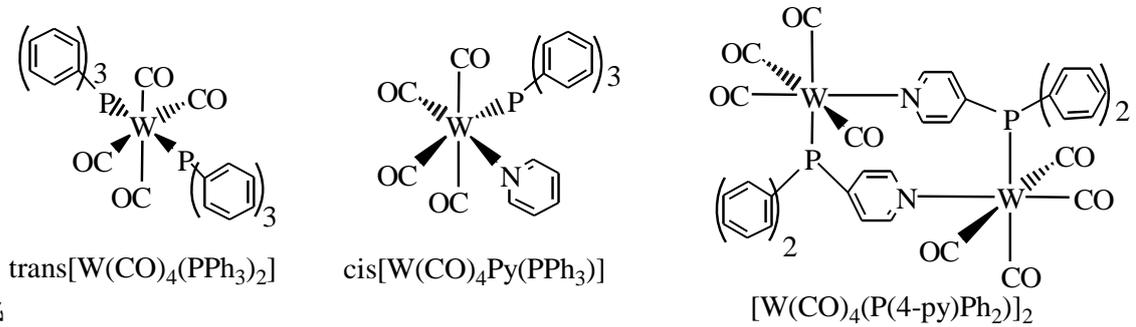
إن الاختلاف بين الذرات الواهبة المتواجدة مع الفسفور تجعل من المحيط الذي يحيط بذرة الفلز  
 المركزي غير متماثل ومن الطبيعي أن تتأثر فعالية وطبيعة المعقد المتكون بطبيعة مشتقات الفوسفينات،  
 وعليه فإن المشتقات يمكن أن تصنف إلى عدة أصناف بحسب نوع الذرة الواهبة المرافقة للفسفور فيمكن  
 أن تصنف إلى فوسفينات واهبة عن طريق الأوكسجين والفسفور O, P\_ Hetrodonar  
 (Phosphanes)، أو الفسفور والكبريت (S, P\_ Hetrodonar phosphanes)، عندما تكون ذرة  
 الأوكسجين مرتبطة بشكل أثير مع الفلز فإن ارتباطها ضعيف مما يجعل من معقدات العنصر الانتقالي  
 المحتوية على الليجاندات الواهبة أوكسجين-فسفور تمتلك أواصر M-P قوية وأصرة واحدة أو أكثر من  
 M-O، ضعيفة تنكسر بسهولة بالمحلول وهذه الصفة تزيد من أهمية هذه المركبات في استخدامها  
 كعوامل مساعدة<sup>(٧٥-٧٨)</sup> يوضح الشكل (١-٤) بعض من هذه الليجاندات ومعقداتها المرتبطة من خلال  
 ذرتي الكبريت والفسفور.



شكل

(١٤-١) الصيغ التركيبية لبعض الفوسفينات الواهبة (P,S) ومعقداتها مع الكربونيلات.

كما حضرت العديد من معقدات الكربونيلات التي تحتوي على فوسفينات واهبة عن طريق (N,P) كما موضحة في الشكل (١٥-١) (٧٩-٧٨):

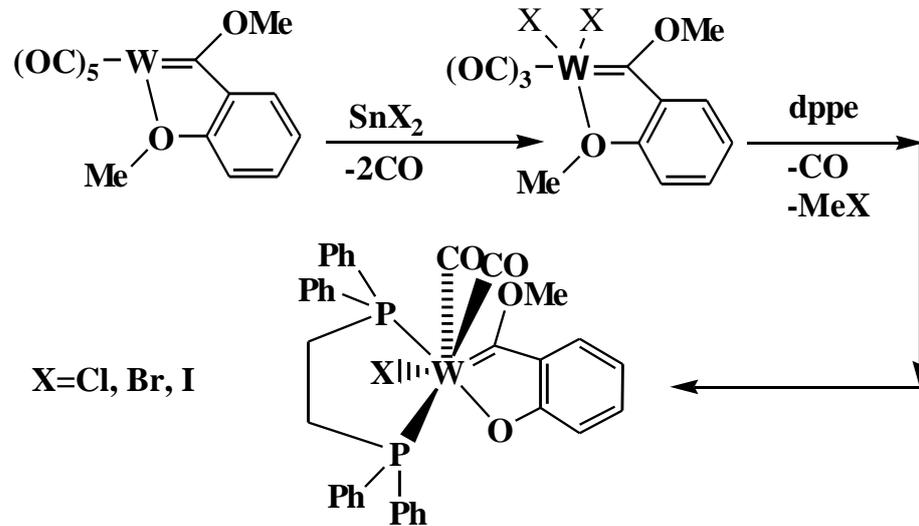


شكل

(١٥-١) الصيغ التركيبية لبعض الفوسفينات الواهبة عن (P) أحادية المخلب، والواهبة عن (N,P) ثنائية المخلب

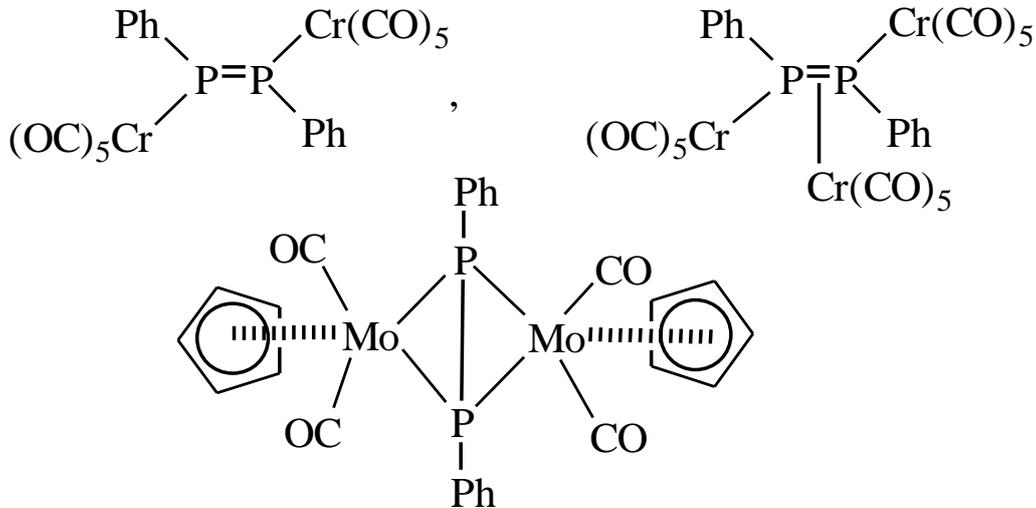
لقد استخدمت الفوسفينات التي تحتوي على ذرتي p واهبة في تحضير المعقدات حيث قام Qzkar و Ozer<sup>(٨١)</sup> بتحضير المعقدات [M(CO)<sub>٤</sub>(Ph<sub>٢</sub>P(CH<sub>٢</sub>)<sub>n</sub>PPh<sub>٢</sub>)]، (٣-١ = Mo, Cr = M)، من معاملة الفوسفينات [Ph<sub>٢</sub>P(CH<sub>٢</sub>)<sub>n</sub>PPh<sub>٢</sub>] مع [M(CO)<sub>٤</sub>(η<sup>٣</sup>-١-٥-Cyclooctadine)]، إن الليجانادات التي تحتوي على ذرة فسفور ثلاثية التاصر والمرتبطة بسلسلة من الهيدروكربونات يمكن أن تعطىها نوع من المرونة (Flexible) في التناسق مع العناصر الانتقالية كليجانادات ثنائية المخلب أو أحادية المخلب كما يمكن أن تكون أليجانادات جسرية<sup>(٨٢-٨٤)</sup>. كما قام Stumpf وجماعته<sup>(٨٥-٨٦)</sup> باستخدام (Ph<sub>٢</sub>PCH<sub>٢</sub>CH<sub>٢</sub>PPh<sub>٢</sub> (dppe))، في تحضير معقدات سباعية التناسق تحتوي على مزيج من الليجانادات

حيث يتفاعل مع المعقد  $[X_2(CO)_3W=C(C_6H_4OMe-O)OMe]$  ، ليعطي المعقدات  $[X(CO)_7(dppe)W=C(C_6H_4O)OMe]$  ، مخطط (٧-١) :

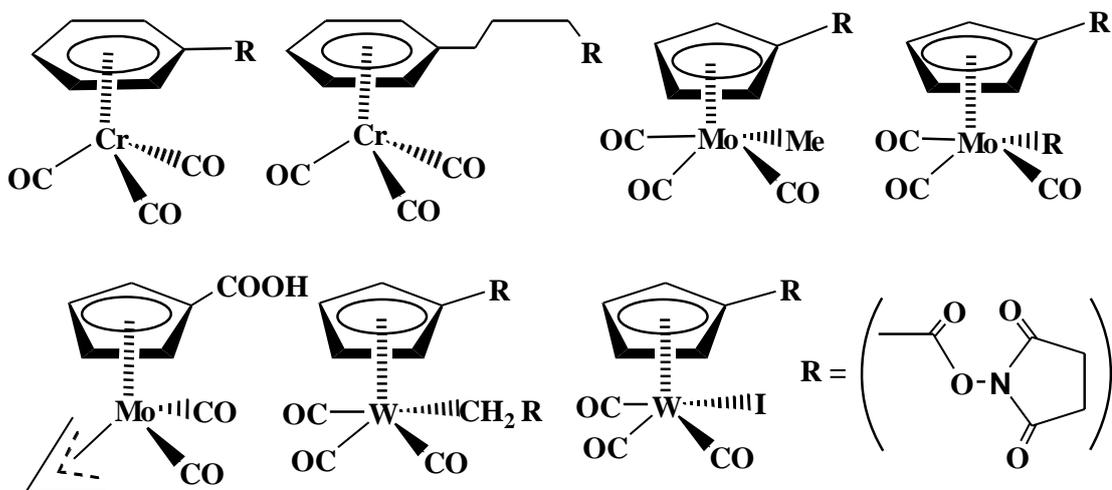


مخطط (٧-١)

وقام Weber وجماعته<sup>(٨٩،٨٨)</sup> بتحضير معقدات الكربونيلات لمركبات الفوسفينات التي تحتوي على أواصر P=P والتي تمتلك الصيغ الآتية:



في السنوات الأخيرة زادت الأهمية في دراسة كربونيلات الفلزات التي تحتوي على حلقات غير مشبعة مثل البنزين والسايكلوبنتادايين (Cp) المعوضة نظرا لاستخداماتها الواسعة في مجالات متعددة منها، إنها تعمل كسلسلة جانبية انتقائية معلمة (Labeling) ترتبط بشكل تناسقي مع البروتينات تستعمل في متابعة التفاعلات البايولوجية والاستخدامات الطبية نتيجة لاحتوائها على العناصر الانتقالية وكربونيلات التي من السهولة متابعتها من خلال استخدام الخواص الفيزيائية والطيفية ويتم ذلك بالتحليلات الكيميائية الحياتية (Analytical Biochemistry)، التحليل التركيبي للبروتينات، متابعة تفاعلات النظائر والفلزات، (شكل (١٦-١) يعطي بعض المعقدات وصيغتها التركيبية)<sup>(٩٢،٩١،٩٠)</sup>



شكل (١٦-١) بعض معقدات الكربونيلات مع مشتقات استرات السكسيناميد.

استعملت معقدات  $[\text{Tricarbonyl}(\eta^1\text{-arene})\text{Chromium}(\text{0})]$ ، في مجال تخليق بيتا-لاكتونات ( $\beta$ -Lactones)، والتي تعدّ من المركبات المهمة في مجال تخليق مركبات ذات فعالية بايولوجية والتخليق العضوي وكذلك كمونمرات في (Biodegradable Polymers) <sup>(٩٣)</sup>. كما استخدمت معقدات كربونيلات الكروم ومنها  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe})]$ ، كمواد رابطة في تخليق الأطوار الصلبة للبوليمرات حيث أظهر أطياف I.R لهذه المعقدات امتصاصات قوية عند  $1882-1827$  سم<sup>-1</sup> عائدة لـ  $\text{U}(\text{CO})$  <sup>(٩٥,٩٤)</sup>، فيما استخدمت

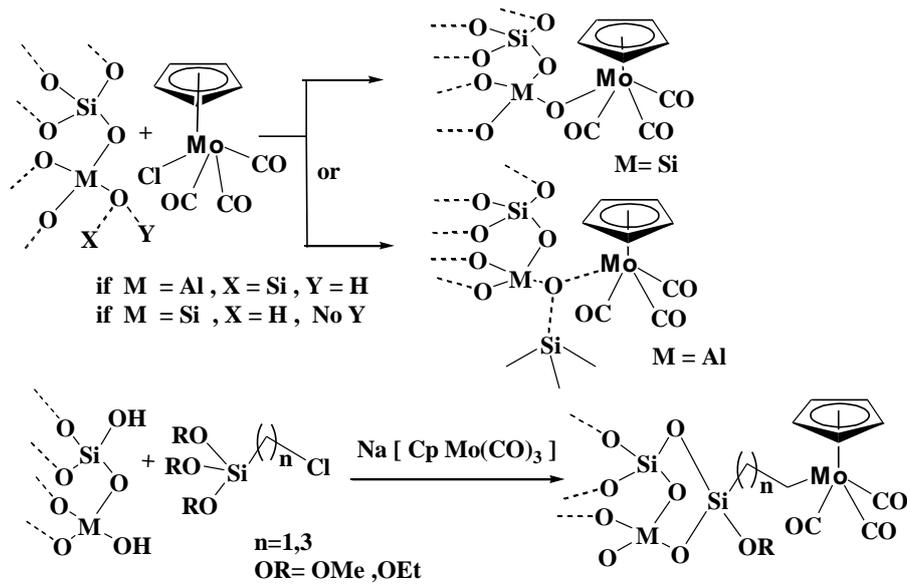
المعقدات الآتية:

$(\text{Cl}, \text{CY} = \text{سايكلوهكسان})$ ،  $[\eta^1(\text{RC}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)(\text{CH}_2(\text{PCY}_2)\text{CH}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ، كعوامل مساعدة في عملية الهدرجة <sup>(٩٦)</sup>.

لقد قام J.Zaho وجماعته بتحضير العديد من المعقدات منها  $[\text{CpMR}(\text{CO})_3]$ ،  $(\text{alkyl}=\text{R}, \text{W}, \text{Mo})$ ، و  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ ،  $(\text{M}=\text{W}, \text{Mo})$

التي استخدمت بصورة فعالة كعوامل مساعدة في عملية الايبوكسي للاوليفين (Olefine epoxidation) <sup>(٩٩-٩٧)</sup>،  $(\text{Cl}, \text{Me}=\text{X})$ ، التي استخدمت بصورة فعالة كعوامل مساعدة في عملية الايبوكسي

كما استخدمت المعقدات  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  و  $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$  الذي يتفاعل مع مجاميع الهيدروكسيل (Si-OH) أو (Si-OH-Al) ومجاميع السايكلوكسان  $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$  و  $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  التي تعدّ المجاميع الفعالة المعوضة في (Mesoporous Molecular Sieves) مثل (MCM-٤٨)، (MCM-٤١) حيث تتم عملية التطعيم وتحسين مواصفات العوامل المساعدة المستخدمة كمناخل جزيئي كما في المخطط (١-٨) <sup>(١٠٠,١٠١)</sup>.



مخطط (٨-١)

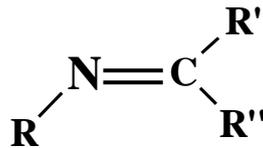
## Schiff bases

٨-١ قواعد شيف :

## General properties

١-٨-١ الخواص العامة :

عرفت قواعد شيف عندما حضر العالم الألماني شيف (Schiff) عددا منها بتكاثف الأمينات الأولية الأليفاتية والاروماتية وبعض الأحماض الامينية مع الالديهيدات والكيونات الالفاتية والاروماتية، وتعتمد تسمية تلك القواعد على طبيعة المواد المتفاعلة المحضرة منها وطبيعة المجاميع المرتبطة بمجموعة الازوميثين أو اليمين<sup>(١٠٢)</sup>.



## Imines or azomethines

وقد سميت قواعد شيف بعدة تسميات منها، الالديمينات (aldimines) المشتقة من الالديهيدات، والكيثيمينات (Ketimines) المشتقة من الكيونات، والبنزانيلات (Benzaniles) المشتقة من الامينات الاروماتية<sup>(١٠٣)</sup>.

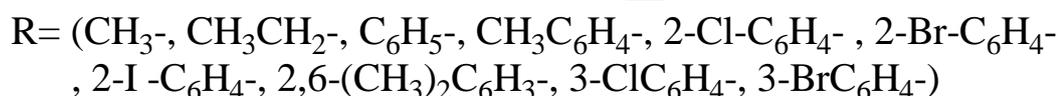
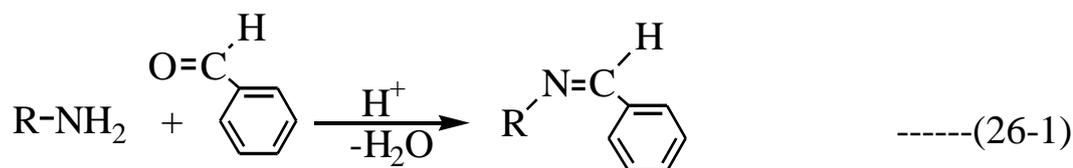
قواعد شيف الاروماتية مواد صلبة ملونة ذات استقرار حراري عال نوعا ما، وتعتمد ذوبانيتها في الماء والمذيبات العضوية على طبيعة المجاميع المكونة لها فمثلا تزداد ذوبانيتها في الماء عندما تشتق من السكريات لزيادة عدد مجاميع الهيدروكسيل<sup>(٩٧)</sup>.

## Preparation of Schiff Bases

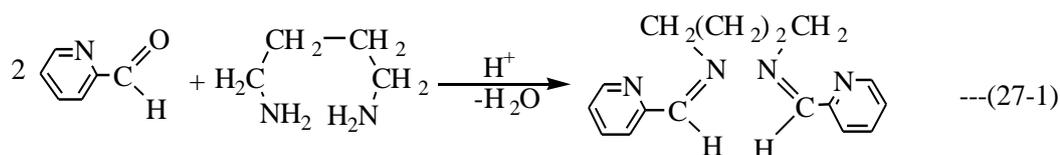
### ٢-٨-١ : طرائق تحضير قواعد شيف :

تحضر قواعد شيف بطرق مختلفة ومتعددة منها:

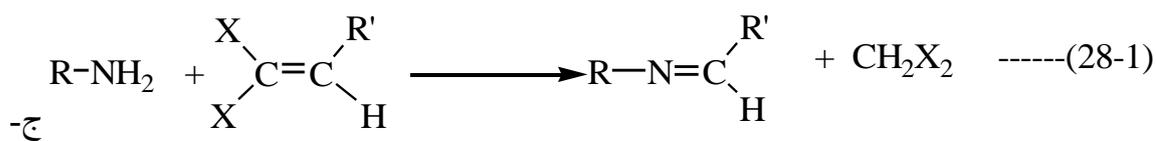
أ- تتفاعل الأمينات الأولية الأليفاتية والاروماتية والأحماض الامينية مع الالديهيدات والكتونيات لتعطي اليمينات، تزداد سرعة التفاعل بوجود قليل من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد<sup>(١٠٤،١٠٥،١٠٦)</sup> كما في التفاعل الآتي:



أو مع مركبات ثنائية الأمين<sup>(١٠٥)</sup>:

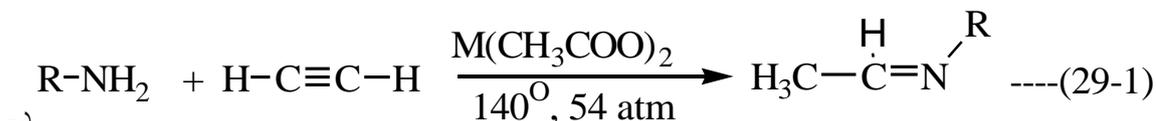


ب- تفاعل الأمينات الأولية مع الالكينات ثنائية الهاليد التوأمية<sup>(١٠٥)</sup>:



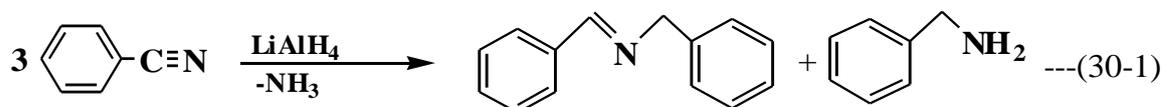
ج-

تفاعل الأمينات الأولية مع الاستيلينات بوجود خلات الخارصين أو الكاديوم<sup>(١٠٦)</sup>:



د-

اختزال النيتريلات بهيدريد الليثيوم الألمنيوم (Lithium Aluminum Hydride)  $(LiAlH_4)$ <sup>(١٠٧)</sup>:

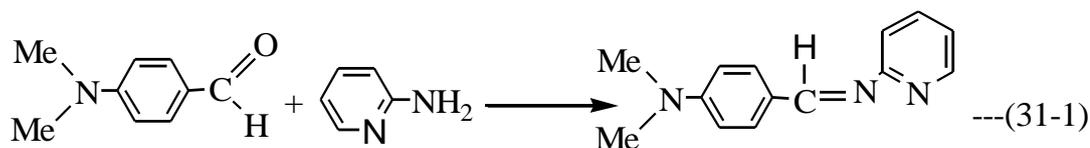


### ٣-٨-١ - معقدات قواعد شيف مع العناصر الانتقالية:

## Schiff bases complexes with transition metals

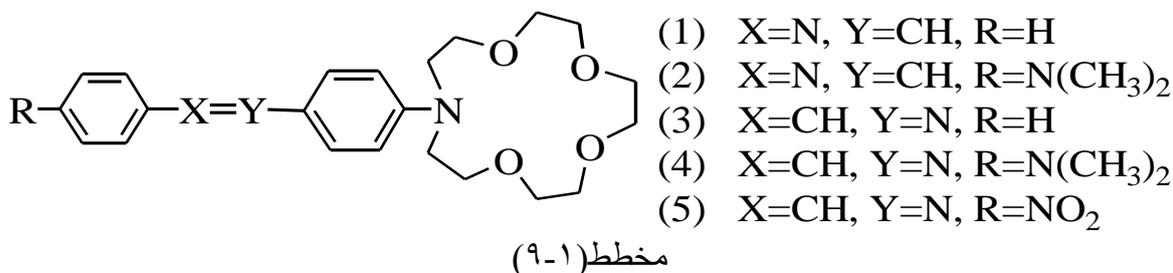
لقد استخدمت قواعد شيف بصورة كبيرة جدا في تحضير المعقدات مع العناصر الانتقالية وذلك للتنوع الكبير في طبيعة المجاميع المكونة لها فضلا عن طبيعة المجاميع المرتبطة مع مجموعة الازوميثين (-CH=N-) والتي يمكن لها أن تتناسق مع العناصر الانتقالية، لذلك سنهتم بما أجري من بحوث في السنوات الأخيرة في هذا المجال.

يتفاعل ٢-امينو بيريدين (2-Amino Pyridine) مع بارا-ثنائي ميثيل امينو بنزالديهايد (P-dimethyl amino benzaldehyde) ليعطي (dimethyl amino benzaldehyde)amino ٢-N(P-dimethyl amino benzylidene)pyridine (PABAPy) :

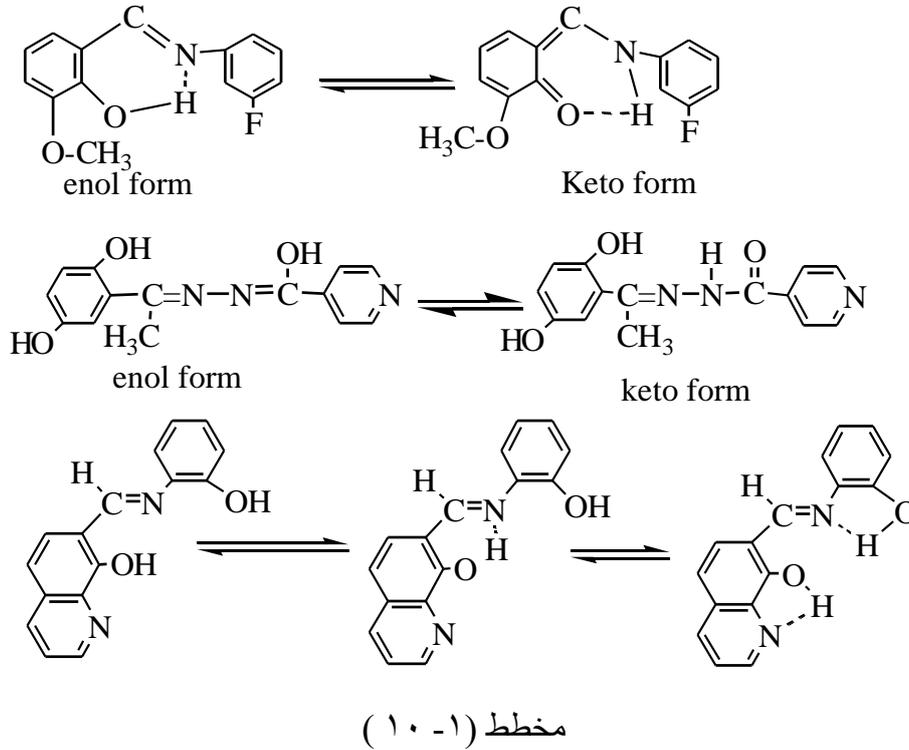


واستخدم PABAPy بتحضير معقدات (Oxo-Zirconium(VI)) حيث يتناسق الليجاند بشكل أحادي المخلب من خلال ذرة النيتروجين مجموعة الازوميثين وهو ما تم تحديده باستخدام أطياف (I.R) حيث لوحظ حصول نقصان في موقع تردد امتصاص  $\nu_{\text{C=N}}$  من ١٦١٠-١٦٣٠ سم<sup>-١</sup> إلى ١٥٤٥-١٥٩٠ سم<sup>-١</sup> عند المقارنة بين طيف PABAPy مع طيف المعقد  $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{PABAPy})_2]$  مع عدم تغير في مواقع  $\nu_{\text{C-N}}$  العائدة لحلقة البيريدين<sup>(١٠٨)</sup>.

قام الباحث Antonov وجماعته<sup>(١٠٩)</sup> بتحضير عدد من قواعد شيف كما في مخطط (١ - ٩) وأشار إلى أن مجموعة C=N واهبة ومكتسبة للإلكترونات Donor-accepter(D-) (A)System، حيث تعدّ مستقبلة عن طريق مركز الأصرة المزدوجة (-C=N-)، وواهبة عن طريق الزوج الإلكتروني على ذرة النيتروجين (N)، كذلك أشار إلى الانحراف الحاصل في شكل الجزيئة المستوية من خلال دراسة أطياف نقل الشحنة لهذه الليجانداات ومعقداتها مع ايونات  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .<sup>(١٠٩)</sup>

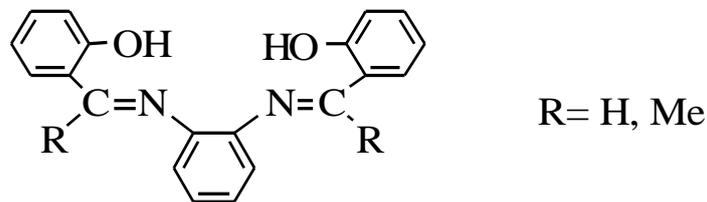


إن قواعد شيف المشتقة من (2-Hydroxy benzaldehydes) تعاني انتقال هيدروجين وتآصر هيدروجيني ضمن الجزيئة (Proton transfer and intramolecular hydrogen bonding)، حيث تمت دراسته ذلك باستخدام مطيافية U.V-Visible,  $C^{13}$  NMR,  $^1$ HNMR, I.R، وتحليل الأشعة السينية X-Rays لهذه القواعد ومعقداتها، حيث لوحظ تآثر هذه الأطياف والأطوال والزوايا بين الأواصر بهذا التآصر، والمخطط (١ - ١٠) يوضح هذا التآصر لبعض قواعد شيف. (١١٠-١١٣)



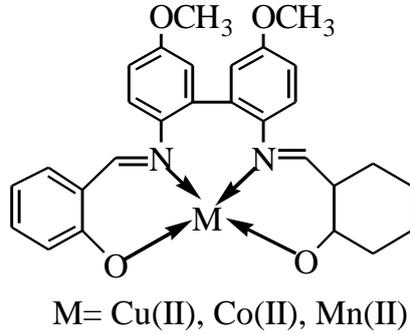
لقد تم تحضير عدد من قواعد شيف ترتبط كليجانادات رباعية المخلب ومن هذه الليجانادات-N,N- (bis(2-hydroxyacetophenon) o-phenylenediamine) ،

((N,N'-bis(salicylaldehyde)o-phenylenediamine)



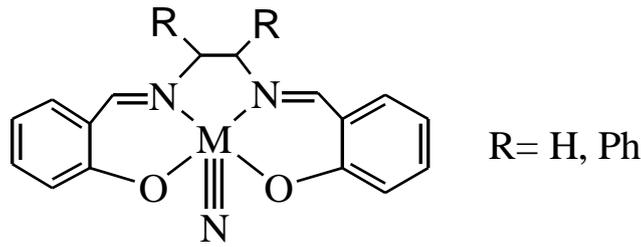
التي حضرت من تفاعل o-phenylenediamine مع الساليسالديهايد و -٢ هيدروكسساليسالديهايدون على التوالي واستخدمت هذه الليجانادات في تحضير معقدات مع  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ، وظهر طيف I.R لها امتصاص عند ١٦١٣-١٦٣٣ سم<sup>-١</sup>، تعود إلى الامتصاص  $\nu_{(C=N)}$ ، ودرس طيف ال- $^1$ HNMR الذي اظهر إزاحة كيميائية لبروتون -OH عند ١٣.١ ppm، وإزاحة كيميائية لبروتون CH=N عند ٨.٦ ppm. (١١٤)

كذلك حضرت الليجاندا رباعية المخلب من تفاعل (٢،٢-ثنائي(بارا-ميثوكسي فنيل أمين) مع الساليسالديهايد ومعقداتها مع (Mn(II), Co(II), Cu(II)).



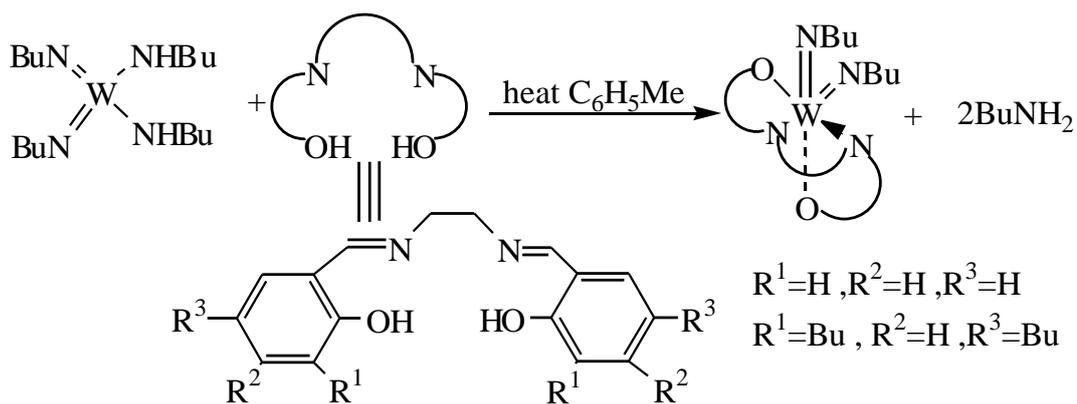
اظهر طيف I.R لها حزم امتصاص عائدة إلى  $U_{M-N}$  و  $U_{M-O}$  عند ٤٢٠-٤٣٠ سم<sup>-١</sup> و - ٥٦٠،٥٤١ سم<sup>-١</sup> على التوالي، بالإضافة إلى انه اظهر انخفاض في تردد الامتصاص لمجموعة  $U_{(C=N)}$ ، في المعقدات عما هو عليه في الليجاندا بمقدار ٢٥-٣٠ سم<sup>-١</sup>.<sup>(١٥)</sup>

وقام Chang وجماعته بدراسة الأطياف الالكترونية لليجاندا قواعد شيف رباعية التناسق مع المنغنيز (V).<sup>(١٦)</sup>



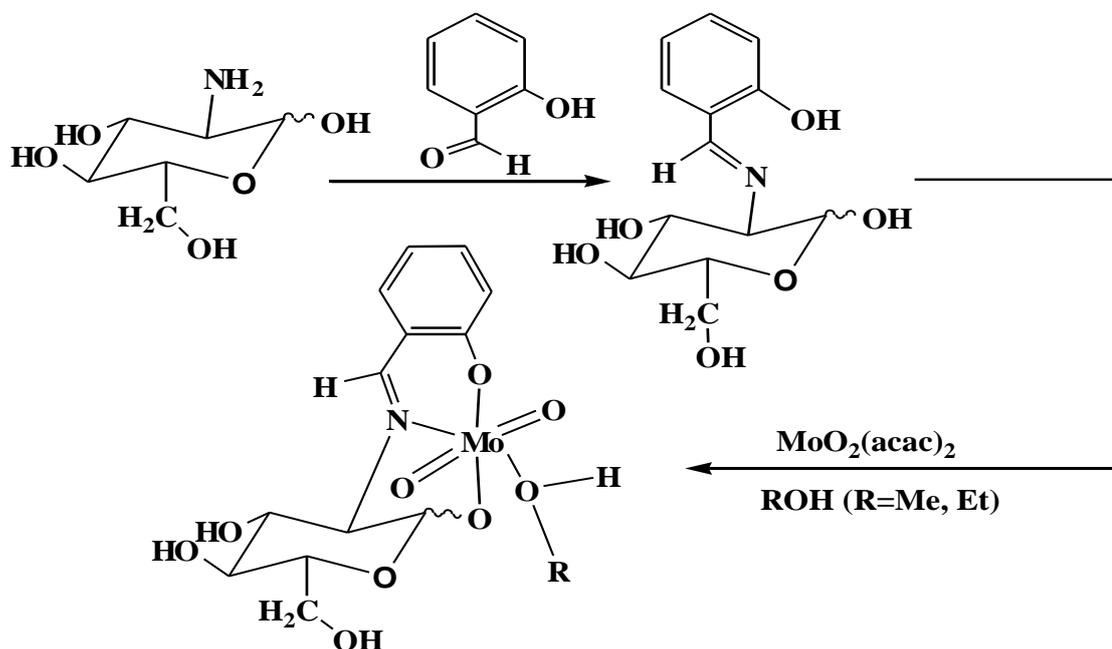
لقد قام (Rezvani) وجماعته بتحضير معقدات شيف مع النحاس والنيكل، والتي تمتلك صفات بلورية سائلة حيث حضر سلسلة من قواعد شيف كليجاندا ثنائية المخلب لمشتقات (-٤)-[٥- (alkoxyphenyl)azo-N-(alkyl)-salicylaldimine]، وفق المخطط (١-١١).<sup>(١٧)</sup>





مخطط (١٢-١)

كما حضرت معقدات قواعد شيف مع الكروم (III)، واستخدمت كعوامل مساعدة انتقائية في فتح حلقات الأزردين في تفاعلات التخليق العضوي<sup>(١٢٠)</sup>، كما استعملت أيضا كعوامل مساعدة في تفاعلات الإضافة لديلز-الدر (Diels-Alder Reaction)<sup>(١٢١)</sup>. أما معقدات المولبدنيوم مع قواعد شيف المحضرة من تفاعلات الالديهيدات مع السكريات الامينية (D-Glucose amine)، مخطط (١٣-١)، فقد استخدمت كعوامل مساعدة في عملية ال- (Epoxidation) للاوليفينات<sup>(١٢٢,٩٧)</sup>.



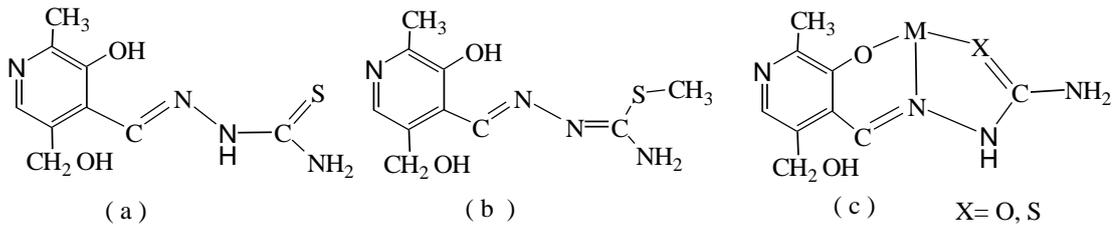
مخطط (١٣-١)

كما حضر الباحث (Zhao) وجماعته معقدات قواعد شيف للمولبدنيوم والتنجستن:

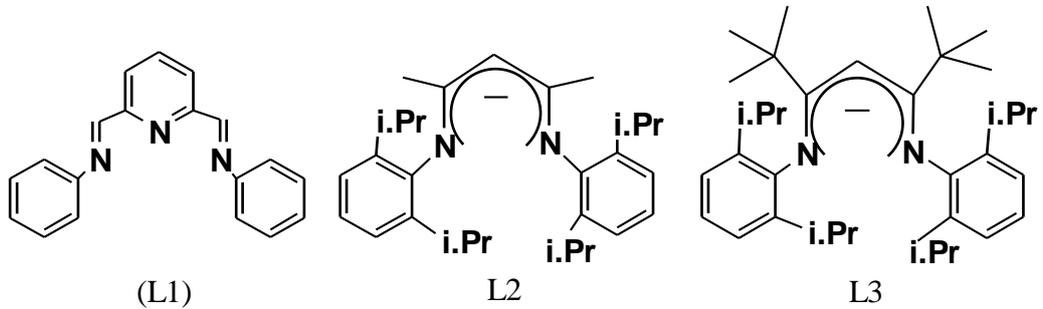


عملية (Epoxidation) للاوليفينات<sup>(١٢٤،١٢٣)</sup>، والتي استخدمت كعوامل مساعدة في

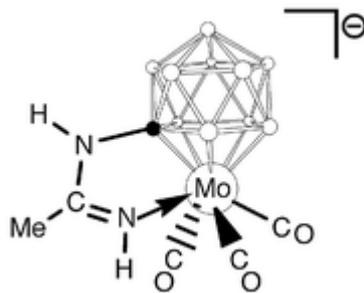
لقد حضرت معقدات قواعد شيف للسمي والثايو سمي كاربوازيد (Semi, thiosemi-Carboazaid's)، واستخدمت هذه المعقدات في مجالات صناعة الأدوية لفاعليتها البايولوجية كما استخدمت في تقدير الحديد والنحاس في الدم، والكوبلت باستخدام تقنية الحقن الجرياني (Flow-injection)<sup>(١٢٥)</sup>.



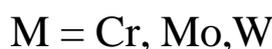
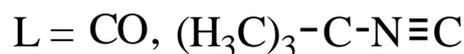
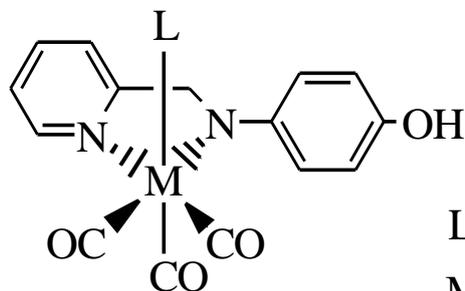
لقد حضرت المعقدات التي تحتوي على مزيج من الليجانادات الكربونيلات و قواعد شيف حيث قام Britovsek وجماعته<sup>(١٢٦)</sup> بتحضير المعقدات  $[FeL_2(CO)_2COCH_3]$ ،  $[FeL_2(CO)_2COCH_3]$ ، وادانة تراكيب هذه الليجانادات التي ترتبط مع كربونيلات الحديد.



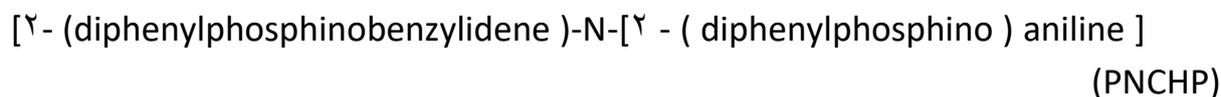
كما حضر Shaowa وجماعته المعقد  $[N(Ph)_2][[(NHC(Me)=NH)MoCB_{10}H_{11}]]$ ، من تفاعل:  $[Mo(CO)_6]$  مع  $[Y-NH_2-nido-Y-CB_{10}H_{11}]^-$  بوجود  $(CH_3CN)$ <sup>(١٢٧)</sup>.



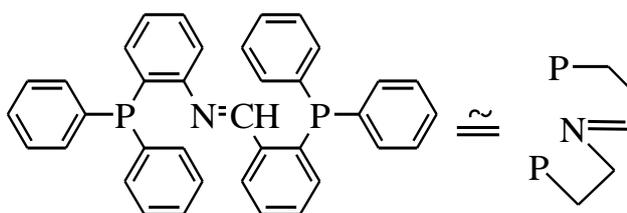
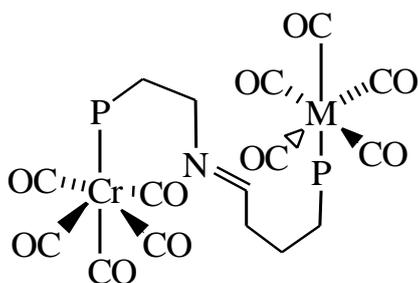
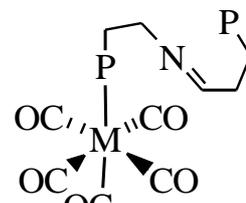
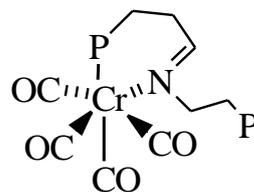
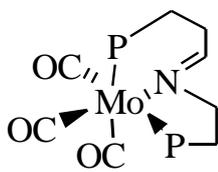
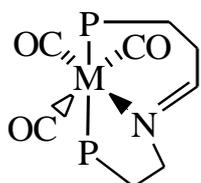
لقد حضرت معقدات كربونيلات الفلزات مع قواعد شيف ذات الصيغة (CNTtBu, CO =L, )  
 (X-Ray) أظهرت الدراسات الطيفية و الأشعة السينية (W, Mo, Cr=M), [HO-(N-^N')M(CO)<sub>3</sub>-L]  
 لهذه المعقدات وجود تاصر هيدروجيني بين بعض جزيئات المعقد مع بعضها الآخر. (١٢٩-١٢٨)



لقد استخدمت ليجاندات قواعد شيف الواهبة من خلال ذرات P,N في تحضير معقدات تحتوي على مزيج من الليجاندات (قواعد شيف، جزيئات الكربونيل)، حيث يتفاعل:



مع كربونيلات الفلزات ليعطي المعقدات المبينة في المخطط (١٣-١) الآتي:



مخطط (١٤-١)

ويلاحظ من خلال المخطط إن (PNCHP) يمكن أن يكون ليجاند أحادي المخلب أو ثنائيا أو ثلاثيا حيث تمت دراسة التراكيب البلورية لهذه المعقدات والخواص الطيفية حيث اظهر طيف <sup>1</sup>H NMR لها بأنه يمتلك إزاحة عائدة لبروتون مجموعة الازوميثين (-CH=N-) عند ٩.١٣-٨.٢٨ ppm ، كما اظهر طيف الـ I.R حزم يتراوح عددها من (٣-٤) حزم عائدة لامتصاص U<sub>(CO)</sub> عند ٢٠٧٥-١٨٢٠ سم<sup>-١</sup>، وحزمة ضعيفة إلى متوسطة الشدة عائدة لامتصاص U<sub>C=N</sub> بين ١٥٩٠-١٦٣٠ سم<sup>-١</sup> (١٣٠،١٣١).

كما حضرت المعقدات الحاوية على قواعد شيف المحضرة من الساليسالديهايد والتي تتفاعل مع كربونيلات الكروم والموليبيدينوم لتعطي معقدات مختلفة حسب أوساط التفاعل المستخدمة فمثلا يتفاعل  $(\text{Salen H}_2)$  [Bis(Salicyladehyde)ethylene di-imine] مع  $[\text{M}(\text{CO})_2]$  (Mo, Cr=M)، والتي أظهرت دراسات العزم المغناطيسي لها أن تعطي حالة تأكسد (+4) للفلز أما عندما يتفاعل هذا الليجاند تحت جو من النتروجين وضغط واطئ، فإنه يعطي المعقدات  $(\text{M}(\text{CO})_2(\text{Salen H}_2))$ .<sup>(١٣٢)</sup>

## ١-٩- الهدف من البحث :

لقد تم تحضير العديد من معقدات كربونيلات الفلزات المعوضة بأنواع مختلفة من الليجانداات الحاوية على ذرات واهبه للالكترونات ووجد من خلال مراجعة الأدبيات ان القليل من هذه المعقدات يحتوي على قواعد شيف لذلك كان الهدف من البحث تحضير معقدات للمولبدنيوم والتنجستن تحتوي على مزيج من الليجانداات وهي قواعد شيف , الأمينات فضلا عن مجاميع الكربونيل. ونظرا لتأثر معقدات الكربونيل بطبيعة وإعداد المجاميع المعوضة في خواصها ومنها الطيفية على وجه الخصوص جعلنا نهدف الى تحضير ليجانداات تمتلك تماثلا عاليا (متماثلة فراغيا) يقلل من التأثيرات الجانبية ويجعل من تأثيرها على مجاميع الكربونيل متساويا نوعا ما.

كما يهدف البحث إلى دراسة الخواص الطيفية للمعقدات وتحديد الصيغ الفراغية واستخدام الحسابات النظرية لنظرية المجموعة في تحديد هذه الصيغ. ويهدف البحث أيضا إلى دراسة التفكك الضوئي للمعقدات المحضرة.

# الفصل الثاني

الجزء الأول

# EXPERIMENTAL PART

٢- الجزء العملي:

٢-١: الأجهزة التحليلية المستخدمة:

٢-١-١: جهاز قياس درجة الانصهار:

قيست درجات الانصهار للمركبات المحضرة بواسطة جهاز من نوع:

Electrothermal melting point. GOWLANDS, England.

٢-١-٢: جهاز تحليل العناصر الدقيق:

تم تقدير نسب العناصر الكربون، الهيدروجين، النيتروجين لبعض المركبات المحضرة باستعمال جهاز ٢٠٠٣- Euro-Vector, Italy, E.A.٣٠٠, في جامعة أهل البيت في الأردن.

٢-١-٣: مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

لقد درست أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لجميع المركبات المحضرة (حضرت محاليل الليجانادات والمعقدات المحضرة بتركيز  $1 \times 10^{-4} M$  المذابة بالكوروفورم وباستخدام خلايا مصنوعة من الكوارتز) والتفاعلات الضوئية وطرق التقدير الكمي للفلزات باستعمال الأجهزة الآتية:

U.V.Visible Spectrophotometer (Centra<sup>o</sup> -GBC-Austral).

في جامعة بابل-كلية العلوم-قسم الكيمياء.

U.V.Visible Spectrophotometer (Shimadzu).

في جامعة الكوفة-كلية العلوم-قسم الكيمياء.

٤-١-٢: مطياف الأشعة تحت الحمراء:

أخذت أطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء في مختبرات قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة النهرين، قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة الكوفة باستخدام أقراص مع يوديد السيزيوم و باستعمال الأجهزة الآتية:

-FTIR-٨٠٠٠-Shimadzu, Single Beam path laser.

-FTIR-٨٤٠٠-Shimadzu, Single Beam path laser.

٥-١-٢: مطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون :

سجلت أطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمحاليل بعض المركبات في ديتيريوكلوروفورم ( $CDCl_3$ )، وباستعمال رباعي مثيل السليكون (TMS) كمرجع، في جامعة أهل البيت-الأردن، باستعمال جهاز من نوع:

FT.NMR, Ultra Shield (٣٠٠)MHZ, Bruker Switzerland, ٢٠٠٣.

٦-١-٢: جهاز قياس التوصيلية المولارية:

تم قياس التوصيلية لمحاليل المركبات المحضرة (بتركيز  $1 \times 10^{-3} M$  المذابة في الكلوروفورم) في جامعة بابل، كلية العلوم، قسم الكيمياء، باستعمال جهاز من نوع:

Conductivity meter, alpha ٨٠٠, Courtcloud Ltd.In Dover, England.

٧-١-٢: مطياف الامتصاص الذري اللهب:

تم قياس نسب العناصر الانتقالية (W, Mo) في المعقدات المحضرة لمعرفة النسبة المولية لها باستعمال جهاز من نوع:

-Atomic Absorption Spectrophotometer-SP<sup>9</sup>, Pye Unicam, England.

في جامعة بغداد /كلية العلوم -قسم الكيمياء.

٢-٢: المواد الكيماوية وطرق تنقية و تجفيف المذيبات المستخدمة:

## ٢-٢-١ : المواد الكيميائية: Chemicals

يبين الجدول الآتي المواد الكيميائية المستعملة في تحضير المركبات المحضرة والشركات المجهزة لها:

جدول (١-٢) المواد الكيميائية المستعملة والشركات المجهزة لها.

الشركة المجهزة لها	الاسم باللغة الإنجليزية	الاسم باللغة العربية
BDH	٢-Aminophenol	٢-امينو فينول
BDH	٤-Aminophenol	٤-امينو فينول
BDH	Ammonium Ferrous sulphate	كبريتات الحديدوز الامونياكي
Fluka	Ammonium molybdenate	مولبيدات الأمونيوم
Merck	Benzidine	البنزدين
BDH	٢,٢'-Bipyridyl	٢,٢'-ثنائي بيردين
Merck	Calcium chloride anhydrous	كلوريد الكالسيوم اللامائي
BDH	Chloroform	الكلوروفورم
BDH	Dichloroethane	ثنائي كلورو إيثان
BDH	Ethanol absolute	كحول الاثيل المطلق
BDH	Ether	ايثر
BDH	Glacial acetic acid	حامض الخليك الثلجي
BDH	Hexane	هكسان
BDH	Hydrochloric acid	حامض الهيدروكلوريك
Fluka	٢-Hydroxy benzaldehyde	٢-هيدروكسي بنزالديهايد
BDH	Magnesium Oxide	اوكسيد المغنيسيوم
Fluka	N-(٤-Methoxy)benzylidene ٤-butyl aniline)	N-(٤-ميثوكسي بنزليدين ٤- بيوتيل انلين)
BDH	Hexacarbonyl Molybdenum (٠)	سداسي كربونيل الموليبدينيوم
Fluka	Nitric acid	حامض النتريك
Fluka	Petroleum spirit-٨٠-١٢٠	ايثر بترولي
Merck	٢-Phenyl-١,٣-indandione	٢-فنيل-١,٣-اندايونيون
Fluka	Potassium thiocyanate	ثايوسيانات البوتاسيوم
Merck	Sodium thiocyanate	ثايوسيانات الصوديوم
Merck	Sodium tungstate	تنجستات الصوديوم
Fluka	Sulphuric acid	حامض الكبريتيك
Merck	Tartaric acid	حامض التارتاريك
Fluka	N,N,N',N'-Tetramethylene- diamine	N,N,N',N'-رباعي مثيل انيلين ثنائي الأمين
Merck	Tin(II)Chloride dihydrate	كلوريد القصديروز المائي
Fluka	Toluene	تلوين
BDH	o-Toluidine	اورثو-تولويدين
Merck	m-Toluidine	ميثا-تولويدين

Merck	p-Toluidine	بارا-تولويدين
BDH	Hexacarbonyl Tungsten(°)	سداسي كربونيل التنجستن
Fluka	m-Xylene	ميتا-زايلين

٢-٢-٢: تنقية وتجفيف المذيبات والمواد الكيميائية المستعملة:

### Purification and drying of chemicals and solvents

تم تنقية وتجفيف المذيبات المستعملة في البحث بإضافة كمية محدودة من الأملاح اللامائية وبعض أكاسيد العناصر الملائمة للتجفيف فقد أضيف مقدار ١٠ غم من كربونات الكالسيوم إلى ٥٠ مللتر هكسان و ٥ غم أكسيد المغنسيوم إلى ٢٥٠ مللتر من الكحول الايثيلي المطلق و ٥ غم من كلوريد الكالسيوم إلى ٢٥٠ مللتر من كلا من الكلوروفورم، رابع كلوريد الكربون، ثنائي كلورو ايثان و (٢)غم من الصوديوم إلى ٢٥٠ مللتر من التلوين وأجريت عملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة ساعة ونصف، ثم قطرت المذيبات عند درجة غليانها وحفظت في وعاء مغلق غلقاً محكماً<sup>(١٣٣)</sup> كما تمت تنقية سداسي كربونيل المولبدينوم عن طريق التسامي وتحت جو من النتروجين.

٢-٣: تحضير الليجانادات (قواعد شيف):

### Preparation of Ligands (Schiff Bases):

تم تحضير ستة مركبات من قواعد شيف والمبينة تسميتها وصيغتها التركيبية والجزئية الجدول (٢-٢) فيما استخدم المركب  $\epsilon$ -butyl aniline  $\epsilon$ -butyl aniline (٤-Methoxy)benzylidene N- والمجهز من شركة (Fluka):

٢-٣-١: تحضير الليجانادات: ( $H_2L_F, L_D, L_C, L_B, L_A$ )

حضرت هذه المركبات وفق الطريقة المستعملة من قبل الأدبيات.<sup>(١٣٤-١٤٣)</sup>

فلتحضير الليجاناد  $L_A$  وضع في دورق زجاجي ثنائي الفوهة دائري القعر سعة ١٠٠ مللتر مُرتبط بمثبت عاكس مزود بمحرك مغناطيس مُثبت على صفيحة تسخين مُجهزة بمحرك مغناطيسي (Magnetic Stirrer With hot plate) و مزود بأنبوبة تجفيف تحتوي على كلوريد الكالسيوم اللامائي ٠.٠١ مول (٢.٢٢ غم) من ٢-phenyl-١,٣-indandione المذاب في ١٥ مللتر من كحول الاثيل المطلق وأضيف إليه ٠.٠٢ مول (٢.١٤ غم) من o-Toluidine المذاب في ١٥ مللتر من كحول الايثيلي المطلق وبنسبة مولية ٢:١، ثم أضيف إلى المزيج ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي، وأجريت عملية التصعيد مع التحريك المستمر لمدة ساعتين، بعد انتهاء التفاعل برد المزيج في حمام ثلجي ورشحت البلورات المتكونة وغسلت بكحول الاثيل البارد والاثير وأعيد بلورة النواتج باستعمال الكحول الايثيلي وجففت باستعمال الضغط المخزل .

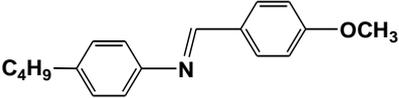
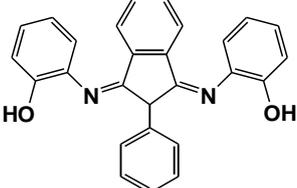
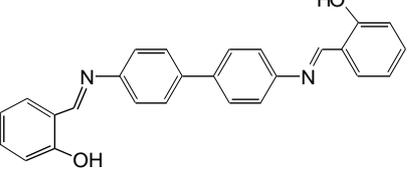
وبنفس الطريقة حضرت الليجانادات  $H_2L_F$ ,  $L_D$ ,  $L_C$ ,  $L_B$  باستخدام الأمينات (٤-)  
(aminophenol, ٢-aminophenol, p-Toluidine, m-Toluidine) على التوالي والجدول (٢-٢)  
يبين أهم الصفات الفيزيائية والصيغ التركيبية لها.

### ٢-٣-٢: تحضير الليجاناد (H<sub>2</sub>L<sub>H</sub>): Bis(٢-hydroxy benzylidene) benzidine

حضر هذا الليجاناد بالطريقة نفسها في تحضير الليجانادات في (١-٣-٢) مع تغيير في النسبة المولية،  
حيث تم مفاعلة ٠.٠٢ مول (٢.٤٤ غم) من ٢-هيدروكسي-بنزالديهايد (٢-)  
(hydroxybenzaldehyde) مع ٠.٠١ مول (١.٨٤ غم) من البنزددين (Benzidine)، والجدول (٢-٢)  
يعطي الخواص الفيزيائية والصيغة التركيبية لهذا المركب.

جدول (٢-٢) الصيغ التركيبية وبعض الخواص الفيزيائية لليجانادات (قواعد شيف) المحضرة

الصيغة التركيبية	الحصيلة %	اللون	درجة الانصهار C°	رمز المركب	المركب
	٨٨.٢٨	أحمر براق	-١٨٦ ١٨٨	L <sub>A</sub>	(٢-Phenyl-١,٣-indandione)bis(٢-methyl anilines)
	٧٨.٥٣	أحمر براق	-١٩٤ ١٩٧	L <sub>B</sub>	(٢-Phenyl-١,٣-indandione)bis(٣-methyl anilines)
	٨٢.٦٥	أحمر براق	-١٤٢ ١٤٥	L <sub>C</sub>	(٢-Phenyl-١,٣-indandione)bis(٤-methyl anilines)
	٧٢.٢٩	أحمر	-١٦٣ ١٦٦	L <sub>D</sub>	(٢-Phenyl-١,٣-indandione)bis(٤-hydroxy anilines)

		أصفر	سائله	$L_E$	N-(4-Methoxy)benzylidene 4-butyl aniline)
	٦٦.٤٧	أحمر	-١٧٩ ١٨٢	$H_2L_F$	(2-Phenyl-1,3-indandione)bis(2-hydroxyanilines)
	٧٣.٧٥	أصفر	-١٣٧ ١٤٠	$H_2L_H$	Bis(2-hydroxybenzylidene)benzidine

## Preparation of Complexes

### ٢-٤: تحضير المعقدات:

#### ٢-٤-١: تحضير المعقد<sup>(٢٠)</sup>: $[Mo(CO)_4(bipy)](I)$

### Preparation of tetracarbonyl mono-2,2'-bipyridyl molybdenum(0)

وضع ٠.٠٠٥ مول (١.٣٢غم) من  $[Mo(CO)_6]$  في دورق سعة ١٠٠ ملتر مثبت عليه مكثف عاكس ومجهز بأنبوبة تجفيف (تحتوي على كلوريد الكالسيوم اللامائي) وأضيف إليه ٠.٠٠٥ مول (٠.٧٨غم) من ثنائي البريديين (2,2'-bipyridyl) ثم أضيف إليه ٣٠ ملتر من التلوين الجاف، وأجريت عملية التصعيد لمدة ساعة ونصف تحت جو من النتروجين، بعد التبريد في حمام ثلجي تكونت بلورات حمراء غسلت بمزيج من التلوين ١٥ ملتر والايثر البترولي ٣٠ ملتر، وجففت باستعمال التفريغ تحت الضغط المخلخل Vacuum، يمتاز هذا المعقد بكونه ثابت تجاه الهواء والرطوبة وذائب في المذيبات غير القطبية.

#### ٢-٤-٢: تحضير المعقد<sup>(٢٠،٢٠،٢٠)</sup>: $[W(CO)_4(bipy)](II)$

### Preparation of tetracarbonyl mono-2,2'-bipyridyl tungsten(0)

حُضِر هذا المعقد بالطريقة المستعملة نفسها في تحضير معقد المولبدينوم (I) أعلاه باستعمال  $[W(CO)_6]$  والزايلين (m-Xylene) كمذيب بدلا من التلوين .

٢-٤-٣: تحضير المعقدين: [Mo(CO)<sub>٤</sub>(tmen)] (III)

[W(CO)<sub>٤</sub>(tmen)] (IV)

**Preparation of Tetracarbonylmono(N,N,N',N' - (tetramethyl) ethylene - diamine) Molybdenum(٠), tetracarbonyl mono(N,N,N',N' - (tetramethyl)ethylenediamine) Tungsten (٠).**

لقد حضرت هذه المعقدات بالطريقة المستعملة نفسها في تحضير معقدات المولبدينيوم (I)، والتنجستن (II) مع زيادة زمن التصعيد لمدة ساعتين.

٢-٤-٤: تحضير معقدات كربونيلات الفلزات مع قواعد شيف:

**Preparation of Metal carbonyl complexes with Schiff Bases.**

٢-٤-٤-١: تحضير المعقدات ذات الصيغة: [M(CO)<sub>٥</sub>L<sub>E</sub>], [(M(CO)<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>L]

تم مفاعلة قواعد شيف (L = L<sub>A</sub>, L<sub>B</sub>, L<sub>C</sub>, L<sub>D</sub>) مع [M(CO)<sub>٦</sub>] حيث W, Mo = M وفق الآتي (١٢٩-١٣١):

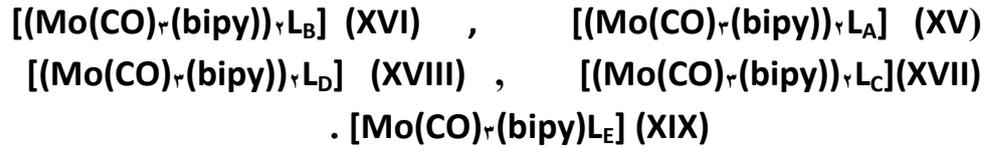
فلتحضير المعقد (V) [Mo(CO)<sub>٥</sub>]<sub>٢</sub>L<sub>A</sub>]، وضع ٠.٠٠٢ مول (٠.٨ غم) من L<sub>A</sub> في دورق سعة ١٠٠ ملتر مثبت عليه مكثف عاكس مثبت على صفيحة تسخين مجهزة بمحرك مغناطيسي وأضيف إليه ٠.٠٠٤ مول (١.٠٥٦ غم) من [Mo(CO)<sub>٦</sub>] ثم أضيف إليه ٢٥ ملتر من الهكسان، وتم تثبيت أنبوبة التجفيف وامرار غاز النتروجين وإجراء عملية التصعيد لمدة ساعة ونصف وبعد انتهاء التفاعل تم تبخير جزء من المذيب وتبريد مزيج التفاعل في حمام ثلجي تكونت بلورات داكنة اللون رشحت وأعيد بلورتها باستعمال مزيج مكون بنسبة (١:١) من ثنائي كلوروايثان والايثر البترولي وبواقع ٢٠ ملتر وجففت باستعمال التفريغ تحت الضغط المخزل (Vacum). وبالطريقة نفسها حضرت المعقدات: المعقد (VI) [(Mo(CO)<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>L<sub>B</sub>] (VII), [(Mo(CO)<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>L<sub>C</sub>] (VIII), [(Mo(CO)<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>L<sub>D</sub>] وكذلك حضر المعقد (IX) [Mo(CO)<sub>٥</sub>L<sub>E</sub>]، بالطريقة نفسها عدا استعمال نسبة مولية ١:١، (ليجانند-سداسي كربونيل المولبدينيوم) وبواقع (٠.٠٠٢) مول من كل من الليجانند و [Mo(CO)<sub>٦</sub>].

كما حضرت المعقدات:

[(W(CO)<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>L<sub>C</sub>](XII), [(W(CO)<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>L<sub>B</sub>](XI), [(W(CO)<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>L<sub>A</sub>](X), [(W(CO)<sub>٥</sub>)<sub>٢</sub>L<sub>D</sub>](XIII)  
[W(CO)<sub>٥</sub>L<sub>E</sub>](XIV)

بالطريقة المستعملة نفسها في تحضير معقدات المولبدينيوم أعلاه.

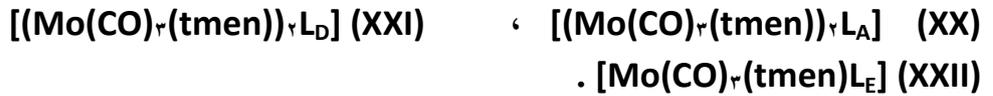
٢-٤-٤-٢: تحضير المعقدات:



حضرت هذه المعقدات من تفاعل المعقد (I) مع كل من الليجاندا  $L_A, L_B, L_C, L_D, L_E$  فلتحضير المعقد [XV]، وضع ٠.٠٠١ مول (٠.٤ غم) من الليجاندا  $L_A$  في دورق دائري ذي قنحتين سعة ٥٠ مللتر مثبت عليه مكثف عاكس وأنبوبة تجفيف وأضيف إليه ٠.٠٠٢ مول (٠.٧٤٤ غم) من المركب (I)، ثم أضيف إليه ٢٠ مللتر من الهكسان الجاف وأجريت عملية التصعيد لمدة أربع ساعات، وبعد التبريد في حمام ثلجي تكونت بلورات تم ترشيحها وأعيد عملية بلورتها باستعمال مزيج من ثنائي كلورو إيثان والايثر البترولي، وجففت باستعمال الضغط المخلخل.

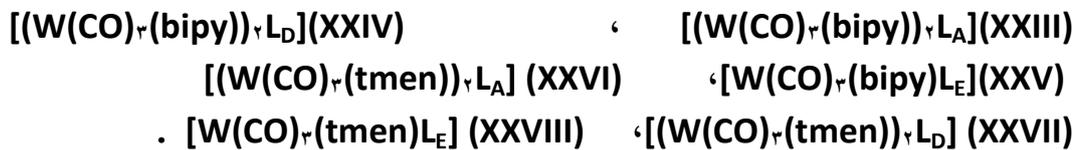
وبالطريقة نفسها حضرت المعقدات: (XIX, XVIII, XVII, XVI) فيما عدا تغيير النسبة المولية في حالة المعقد (XIX) للمعقد (I) إلى ٠.٠١ مول.

٢-٤-٤-٣: تحضير المعقدات:



حضرت هذه المعقدات وبالطريقة نفسها في تحضير معقدات المولبدينيوم في الفقرة (٢-٤-٤-٢) أعلاه مع استعمال المعقد (III) بدلا عن المعقد (I).

٢-٤-٤-٤: تحضير المعقدات:



حضرت هذه المعقدات بالطريقة نفسها في تحضير المعقدات في الفقرات (٢-٤-٤-٢)، (٣-٤-٤-٢) وباستعمال المعقدات (II)، (IV)، بدلا عن المعقد (I) و (II) على التوالي كما تم استعمال مذيب الزايلين بدلا من الهكسان.

٢-٤-٤-٥: تحضير المعقدات:

$[W(CO)_2L_H]_2$  ،  $[W(CO)_2L_F]_2$  (XXXI) ،  $[Mo(CO)_2L_H]_2$ (XXX) ،  $[Mo(CO)_2L_F]_2$ (XXIX)  
(XXXII).

حضرت هذه المعقدات من تفاعل كل من الليجانادات  $H_2L_H$  ،  $H_2L_F$  مع كربونيلات الفلزات  $[M(CO)_6]$  ( $M = W, Mo$ ) ، فلتحضير المعقد  $[Mo(CO)_2L_F]_2$ ، وضع ٠.٠٠٥ مول (٢.٠٢ غم) من  $H_2L_F$  في دورق ذي فتحتين سعة ١٠٠ مللتر مثبت عليه مكثف عاكس وأنبوية تجفيف ومزود بمحرك مغناطيسي وأضيف إليه ٠.٠٠٥ مول (١.٣٢ غم) من  $[Mo(CO)_6]$  ثم أضيف إليه ٢٠ مللتر من THF ، وأجريت عملية التصعيد مع التحريك المستمر لمدة ثلاث ساعات، بعد التبريد تكونت بلورات رشحت وغسلت بالأسيتون ومن ثم أعيد بلورتها باستعمال مزيج مكون من ثنائي كلورو إيثان والايثر البترولي، وجففت باستعمال الضغط المخلخل، وبالطريقة نفسها حضرت المعقدات (XXXII, XXXI, XXX).

## ٢-٥: التقدير الكمي للمولبيدينيوم والتنجستن في المعقدات المحضرة:

### Determination of Molybdenum and Tungsten in Complexes.

تم تقدير كلا من التنجستن والمولبيدينيوم بالمعقدات المحضرة باستعمال الطرق اللونية<sup>(١٤٤-١٤٦)</sup> وبتقنية الامتصاص الذري وكما يأتي:

#### ٢-٥-١ تقدير المولبيدينيوم:

تحضير المحاليل:

#### أ- تحضير محلول المولبيدينيوم الأم: [١ mg Mo/ml] Stock solution

يحضر من إذابة ٠.٥١٠٨ غم من مادة مولبيديدات الامونيوم  $(NH_4)_2MoO_4$  في ٢٥٠ مللتر من الماء المقطر.

#### ب- محلول كبريتات الحديدوز الامونياكي (٠.٢٥٥M):

يحضر من إذابة ٩.٩٩٩٦ غم من كبريتات الحديدوز الامونياكي المائية  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  في ٢٥٠ مللتر من محلول (٠.٠١N) حامض الكبريتيك.

#### ج- محلول كلوريد القصديروز [٠.٤٤M]:

يحضر من إذابة ٩.٩٢٨ غم من كلوريد القصديروز المائي ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) في ٢٥٠ ملتر من محلول (١N) حامض الهيدروكلوريك.

د- محلول ثايوسيانات البوتاسيوم (١٠٪):

يحضر من إذابة ١٠ غم من ثايوسيانات البوتاسيوم (KSCN) في ١٠٠ ملتر من الماء المقطر.

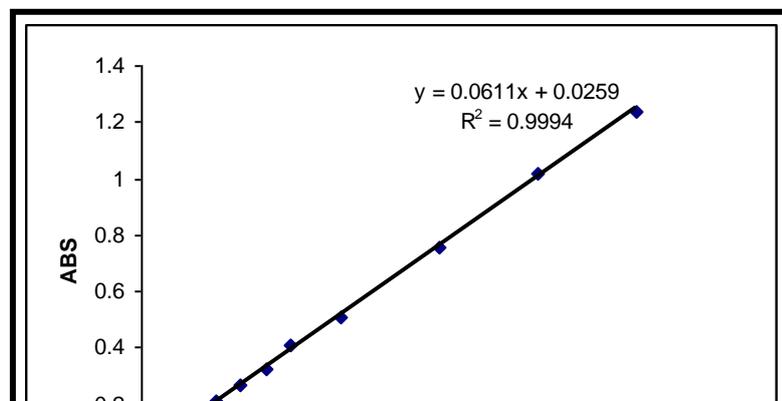
### طريقة العمل لإيجاد منحنى المعايرة (Calibration Curve) :

في قناني حجمية سعة ٢٥ ملتر وضع ٥ ملتر من سلسلة محاليل من موليبيدات الامونيوم ذات التراكيز (١٠, ٢٠, ٣٠, ٤٠, ٦٠, ٨٠, ١٠٠) ppm وأضيف إلى كل منها ١ ملتر من محلول M ٠.٢٥٥ كبريتات الحديدوز الامونياكي و ٢ ملتر من حامض الهيدروكلوريك المركز و ٣ ملتر محلول كلوريد القصديروز M ٠.٤٤ ، الحديث التحضير و ٣ ملتر من محلول (١٠٪) ثايوسيانات البوتاسيوم، و ثم أكمل الحجم بالماء المقطر إلى ٢٥ ملتر، ومزج المحلول جيدا ثم نقلت محتويات المزيج إلى قمع فصل وأضيف إليه ١٠ ملتر من كحول الاميلي، رج ومزج المحلول جيدا لمدة دقيقتين اثنتين بعد ترك المحلول لمدة خمس دقائق تكونت طبقتان (عضوية ومائية)، فصلت الطبقة العضوية التي تحتوي على معقد الموليبيدينوم وتم قراءة الامتصاصية لها عند طول موجي (٤٦٥nm) ويستعمل الكحول الاميلي كمرجع (Blank)، والجدول (٢-٣) يبين قيم الامتصاصية مع التركيز والشكل (٢-١) يوضح منحنى المعايرة لتقدير الموليبيدينوم.

لقد تم تحطيم المعقدات المحضرة باستعمال حامض النتريك ومن ثم خفف بالماء المقطر لأجل تقدير نسبة الموليبيدينوم فيها كميًا."

جدول (٢-٣) العلاقة بين التركيز والامتصاصية في منحنى المعايرة القياسي لتقدير الموليبيدينوم.

التركيز ( ppm )	الامتصاصية
٢	٠.١٤١١
٣	٠.٢١٥٣
٤	٠.٢٦٧٦
٥	٠.٣٢٤٩
٦	٠.٤٠٩٩
٨	٠.٥٠٦١
١٢	٠.٧٥٦٠
١٦	١.٠١٦١
٢٠	١.٢٤٠٢



شكل ( ١-٢ ) منحى المعايرة القياسي لتقدير الموليبيدينوم.

٢-٥-٢: تقدير التنجستن:

تحضير المحاليل القياسية:

أ- محلول التنجستن الأم: (١ mg W/ml)

حضر من إذابة (٠.١٧٩٥) غم من تنجستات الصوديوم المائية ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) في (١٠٠) مللتر من الماء المقطر.

ب- محلول حامض التارتاريك (٣.٣٣M):

حضر بإذابة (٤٩.٩٥) غم من حامض التارتاريك ( $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ ) في (١٠٠) مللتر من الماء المقطر.

ج- محلول ثايوسيانات الصوديوم (٦.١٦٧M):

حضر بإذابة (٤٩.٣٨) غم من ثايوسيانات الصوديوم ( $\text{NaSCN}$ ) في (١٠٠) مللتر من الماء المقطر.

د- محلول كلوريد القصدير المائي (٠.٣١M):

يحضر من إذابة (34.97) غم من كلوريد القصدير المائي (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) في محلول (1M) حامض الهيدروكلوريك.

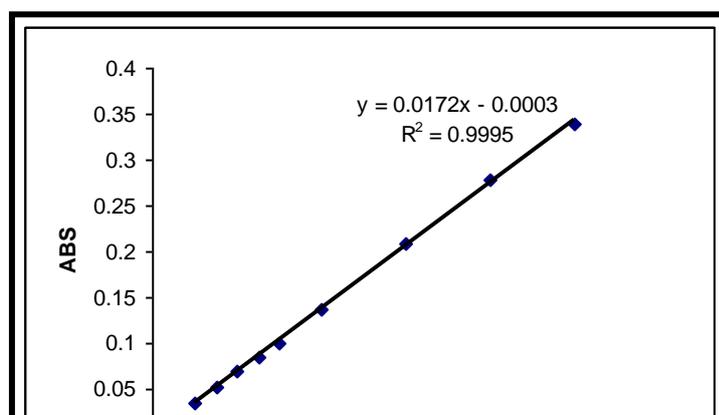
### طريقة العمل لإيجاد منحنى المعايرة (Calibration Curve):

في قناني حجمية سعة (25) ملتر، وضع (5) ملتر من سلسلة محاليل قياسية لتنجستات الصوديوم ذات التركيز (10، 15، 20، 25، 30، 40، 60، 80، 100) ppm، وأضيف إلى كل منها 1 ملتر من محلول 3.33M حامض التارتاريك و 0.75 ملتر من محلول ثايوسيانات الصوديوم ثم يخفف المزيج بمحلول 0.31M كلوريد القصديروز إلى العلامة، ثم تمزج جيدا وتترك لمدة (15) دقيقة ويتم قراءة امتصاص المحلول عند الطول الموجي 420nm باستعمال محلول المرجع (Blank) للمعايرة (يحتوي على مكونات المحلول نفسها عدا تنجستات الصوديوم). والجدول (2-4) يبين قيم الامتصاصية مع التركيز والشكل (2-2) يوضح منحنى المعايرة لتقدير التنجستن .

لقد تم تحطيم معقدات التنجستن المحضرة باستعمال حامض النتريك المركز ومن ثم خفف باستعمال الماء المقطر.

جدول (2-4) العلاقة بين التركيز والامتصاصية في منحنى المعايرة القياسي لتقدير التنجستن.

التركيز (ppm)	الامتصاصية
2	0.0345
3	0.0525
4	0.0687
5	0.0852
6	0.0990
8	0.1371
12	0.2080
16	0.2792
20	0.3402



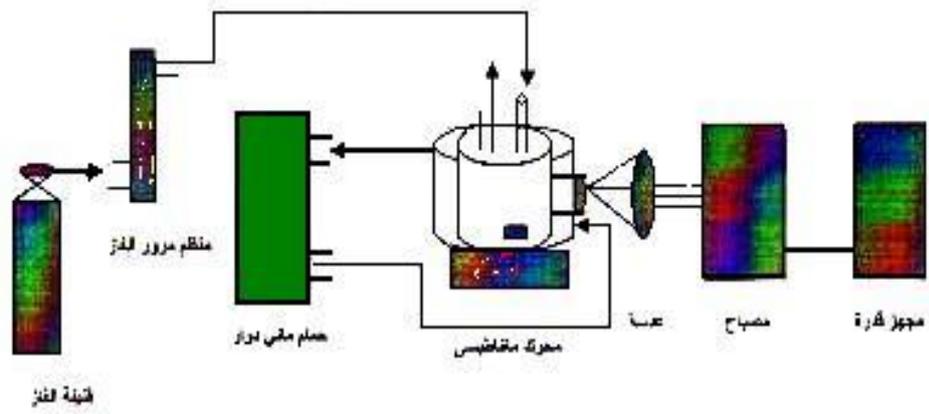
شكل ( ٢-٢ ) منحنى المعايرة القياسي لتقدير التنجستن

## ٢-٦: التفكك الضوئي للمعقدات المحضرة :

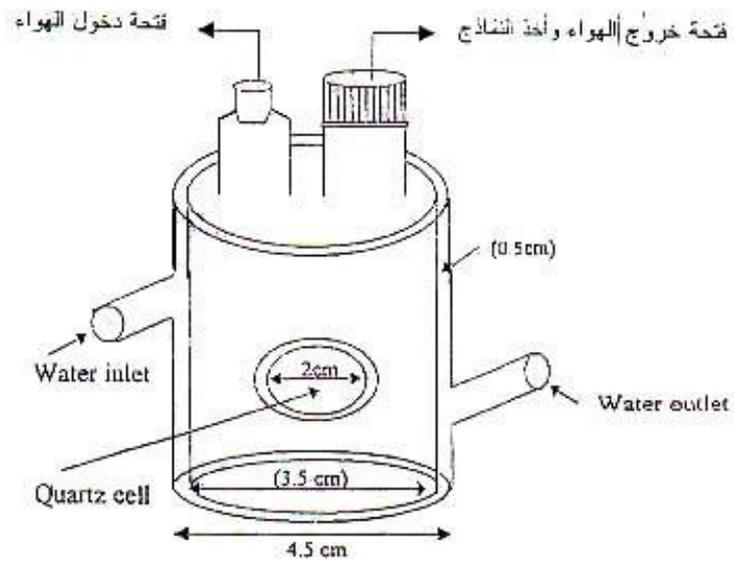
### Photodecomposition of Complexes

لقد تم اجراء تفاعلات التفكك الضوئي للمعقدات المحضرة باستخدام منظومة التشعيع المبينة في الشكل (٢-٣) والمكونة من مصباح زئبقي قدرته ١٢٥ واط مزود بعدسه لامة يبلغ بعدها البؤري ٥ سم توضع على بعد ٥ سم من فتحة خلية التفاعل المبينة في الشكل (٢-٤) تستعمل لتنظيم سقوط الاشعه بصوره متوازية باتجاه نافذة التفاعل. ويتم تثبيت درجة حرارة التفاعل بواسطة جهاز تدوير المياه Circulating thermostat وتزود منظومة التشعيع باسطوانة من غاز النيتروجين مزوده بمنظومة مرور الغاز. (١٤٧-١٤٩)

وأجريت تفاعلات التشعيع لمعقدات مختارة بالطرق المتبعة نفسها<sup>(٢٠,٣٥)</sup>, حيث حضرت محاليل المعقدات بتركيز (  $1 \times 10^{-4} M$  ) باستخدام الكلوروفورم كمذيب وتم تشعيها لفترات زمنية (٦٠, ١٢٠, ١٨٠, ٢٤٠, ٣٠٠, ٣٦٠, ٤٢٠, ٤٨٠) دقيقة وأخذت الامتصاصية لها .



شكل (٢-٣) مكونات منظومة التشعيع



شكل (٢-٤) أجزاء خلية التفاعل الضوئي.

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

### RESULTS & DISCUSSION

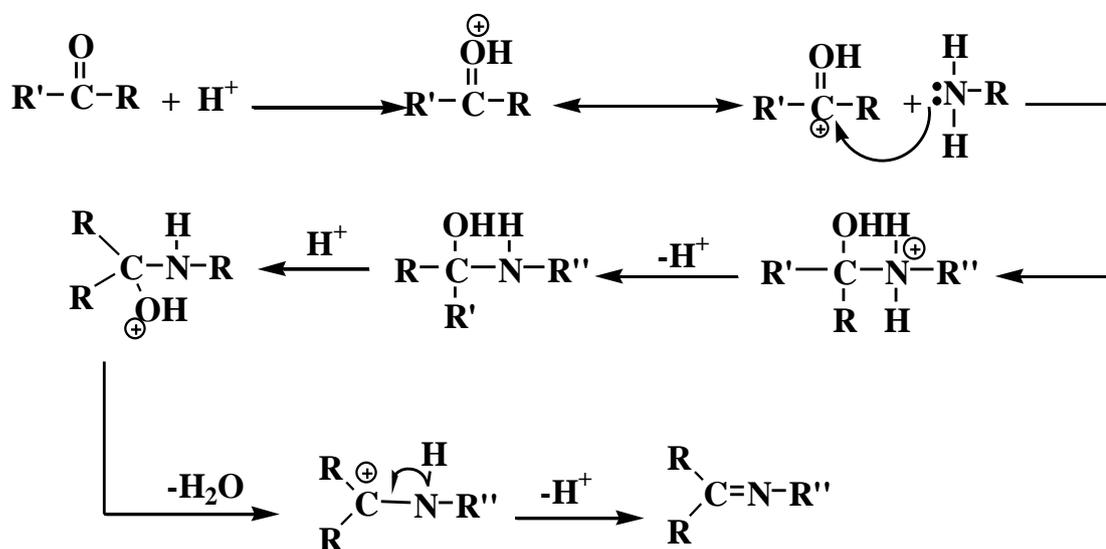
## Preparation Methods

## ١-٣ طرق التحضير:

### Preparation Of Ligands

### ١-١-٣: تحضير الليجانداات:

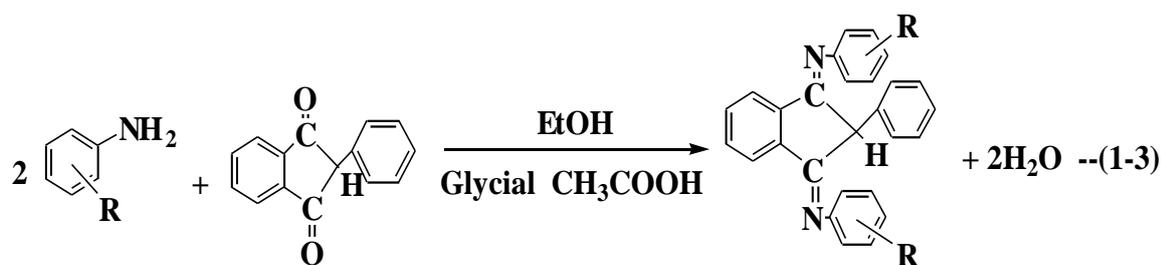
تحضر قواعد شيف (الليجانداات) بطرق متعددة كما تبين في (١-٨-٢)، فقد تم تحضير هذه القواعد من خلال طريقة التكايف بين الكيتونات والالديهيدات مع الأمينات، وتبين من خلال هذه التفاعلات إنها ذات منتج عالي يعتمد على ظروف التفاعلات المستخدمة حيث يفضل استخدام الايثانول المطلق كمذيب لان وجود الماء مثلاً يعمل على احتمالية حصول التحلل لليجانداات المحضرة ومن ثم توجيه التفاعل بالاتجاه المعاكس وتقليل كمية المنتج وكما هو معروف فان مجاميع الكربونيل الالديهيدية والكيتونية مجاميع باحثة عن النواة (Nuclophile) فيما تعد مجاميع الكربونيل الالديهيدية والكيتونية مجاميع باحثة عن الالكترونات (Electrophile) ويبين المخطط (١-٣) الآلية المقترحة لتكوين الليجانداات<sup>(١٠٤)</sup>:



مخطط (١-٣)

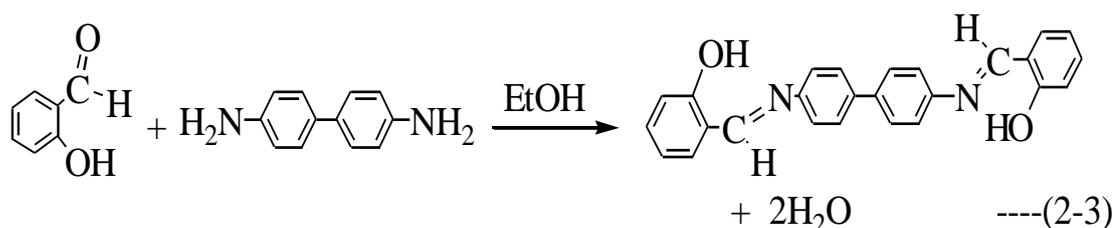
وتمتاز الكيتونات والالديهيدات الأروماتية منها بسهولة تفاعلاتها واستقراريتها مقارنة بالمركبات الأليفاتية وتزداد هذه الصفة بوجود المجاميع الساحبة المعوضة على الحلقات الأروماتية.

لقد حضر نوعان من الليجانداات، النوع الأول منها محضر من تفاعل الكيتون (-2-Phenyl-indandione) مع الأمينات الأروماتية المعوضة وفق لمعادلة التفاعل الآتية:



R=o-Me, m-Me-p-Me, o-OH, p-OH.

والنوع الثاني من تفاعل الالديهيد (2-Hydroxy benzaldehyde) مع البنزيدين وفق التفاعل:



تمتاز الليجانادات المحضرة من النوع الأول بكونها ذات ألوان حمراء براقية وبلورية عدا المركب H<sub>2</sub>L<sub>F</sub> الذي يمتاز بكونه غير بلوري وعلى شكل مسحوق احمر داكن أما الليجاناد H<sub>2</sub>L<sub>H</sub> المحضر من السالسليدهيد فهي عبارة عن مسحوق اصفر غير بلوري وفقدان الصفة البلورية يمكن أن يعود إلى وجود التآصر الهيدروجيني الضمني والذي تم إثباته باستخدام كل من أطياف I.R و <sup>1</sup>HNMR الذي سيأتي ذكره لاحقاً في الفقرات (1-2-3)، و(1-3-3) والجدول (1-3) يبين نسب تحليل العناصر لليجانادات المحضرة.

جدول (1-3) نسب تحليل العناصر في اليجانادات .

نسب تحليل العناصر			الصيغة الجزيئية	المركب
%N	%H	%C		
6.88 (7.00)	6.18 (6.00)	86.47 (87.00)	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	L <sub>A</sub>
7.23 (7.00)	5.78 (6.00)	86.30 (87.00)	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	L <sub>B</sub>
7.18 (7.00)	5.79 (6.00)	86.10 (87.00)	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	L <sub>C</sub>
6.32 (6.93)	4.72 (4.95)	79.12 (80.19)	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	L <sub>D</sub>

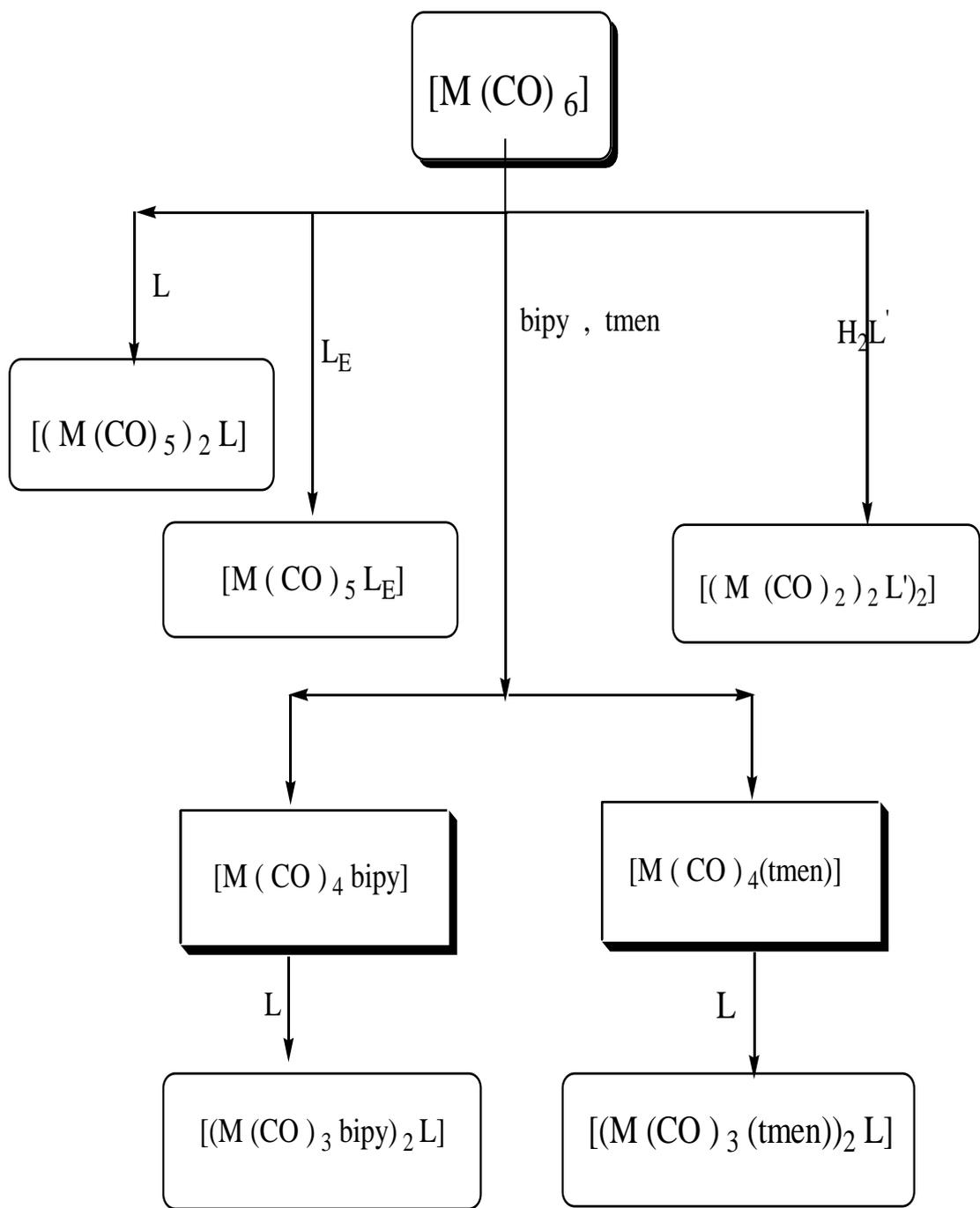
٦.٢٣ (٦.٩٣)	٤.٣٦ (٤.٩٥)	٨٠.٠٢ (٨٠.١٩)	$C_{27}H_{20}N_2O_2$	$H_2L_F$
٦.٣٥ (٦.٤١)	٥.٢٩ (٥.١٠)	٧٨.٩٢ (٧٩.٥٩)	$C_{26}H_{20}N_2O_2$	$H_2L_H$

### ٣-١-٢: تحضير المعقدات: Preparation Of Complexes

لقد تم تحضير المعقدات تحت جو خامل من النيتروجين وفي مذيبات جافة نظرا للحساسية العالية للمركبات  $[W(CO)_6]$  ،  $[Mo(CO)_6]$  نحو الهواء والرطوبة. و حضرت المعقدات  $[M(CO)_4(tmen)]$  ،  $[M(CO)_4(bipy)]$  (حيث  $W, Mo = M$ ) الحاوية على ليجاندات ثنائية المخلب (  $tmen, bipy$  )، والتي يمكن أن تتناسق مع ليجاندات أخرى، وقد استخدمت هذه الخاصية في تحضير المعقدات مع قواعد شيف التي تحتوي على ذرات واهبة عن طريق النيتروجين والتي تعد كواشف باحثه عن النواة لكونها قواعد لويس، فضلا عن ذرات أخرى كالأوكسجين الموجودة ضمن هذه الليجاندات (١٤٩)

وتم استخدام مزيج من المذيبات (ثنائي كلوروايثان-الاثير البترولي)، لعملية البلورة وذلك لذوبانية هذه المعقدات في ثنائي كلوروايثان وعدم ذوبانيتها في الاثير البترولي وتمتاز المعقدات المحضرة بذوبانيتها في بعض المذيبات العضوية غير القطبية (٦٠،٢٠).

تمتاز المعقدات المحضرة باستقراريتها تجاه الهواء والرطوبة وذات تركيب بلوري وألوان مميزة ذائبة في الكلوروفورم وثنائي كلوروايثان، كما تتفاعل الليجاندات مباشرة مع كربونيلات المولبدينوم والتنجستن باستخدام التفاعلات الحرارية، حيث تتكون مركبات بلورية ذات ألوان مميزة، وقد تبين إن الليجاندات يمكنها أن تكون ليجاندا جسريا يتأصر مع مجموعتين من  $(M(CO)_2)$  وذلك لطبيعة هذه الليجاندات وتركيبها الفراغي الذي سيأتي ذكره في الفقره (٣-٥) . والمخطط (٣-٢) يوضح طرائق تحضير هذه المعقدات.



M=Mo, W

L = L<sub>A</sub>, L<sub>B</sub>, L<sub>C</sub>, L<sub>D</sub>

H<sub>2</sub>L' = H<sub>2</sub>L<sub>F</sub>, H<sub>2</sub>L<sub>H</sub>

منظط (٢-٣)

إن تطابق قاعدة العدد الذري الفعال E.A.N للمعقدات المحضرة مع تركيبها الإلكتروني يتوافق مع أستقرارية المعقدات مع ملاحظة إن القاعدة تطبق على مركز واحد من المراكز الفلزية والليجانديهب زوجا واحدا من الالكترونات لكل ذرة فلز وكما يأتي:

a- في المعقد  $[(Mo(CO)_6)_2L_A]$  تؤخذ لذره فلزيه واحده:

$$6 e = Mo(0)$$

$$10 e = 6 CO$$

$$2 e = L$$

-----

$$18 e$$

b- في المعقد  $[(Mo(CO)_3(bipy))_2L_A]$

$$6 e = Mo(0)$$

$$6 e = 3 CO$$

$$2 e = L$$

$$4 e = bipy \text{ (ليجانديثنائي المخلب)}$$

-----

$$18 e$$

c - في المعقدات  $[(Mo(CO)_2L_H)_2]$

$$4 e = Mo(+2)$$

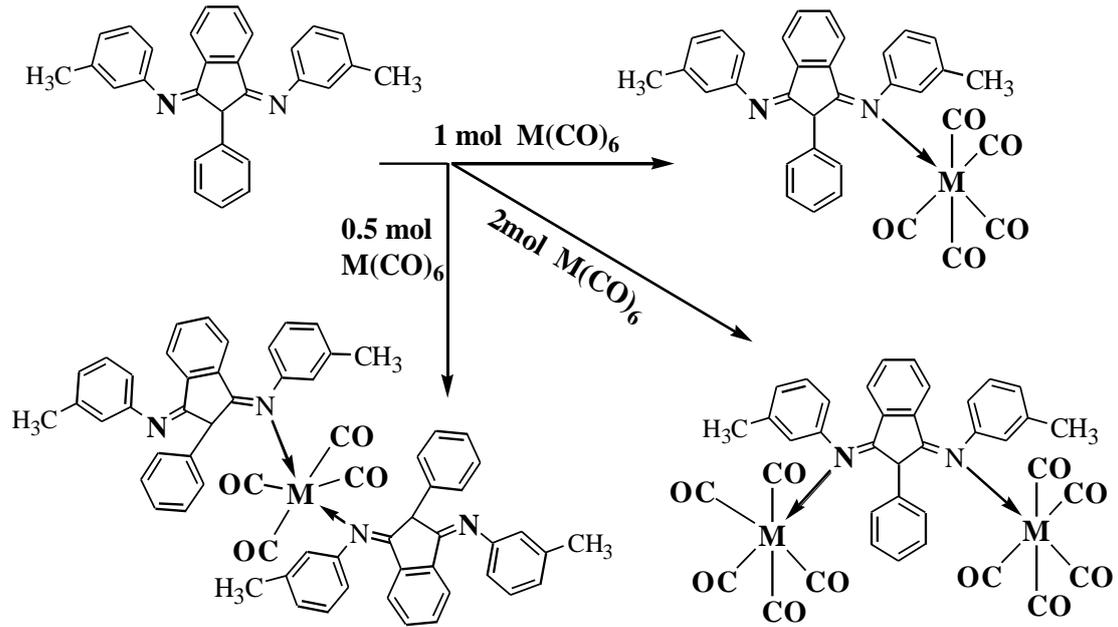
$$4 e = 2 CO$$

$$8 e = 4 L_H \text{ (ليجانديثنائي المخلب)}$$

-----

$$16 e$$

إن عملية تعويض ليجاندات بدلا من مجاميع CO في كربونيلات الفلزات تحصل بسهولة لمجموعة واحدة أو أكثر كما إن طبيعة الليجاندات المحضرة والتي تحتوي على أكثر من موقع للتناسق (أحادي وثنائي) تجعل من عملية التحكم بالنسب المولية للمواد المتفاعلة مهمة جدا وتلعب دورا كبيرا في تحديد طبيعة المعقدات المتكونة لذلك على سبيل المثال عندما يتم تفاعل الليجاند  $L_A$  مع كربونيلات المولبدنوم والتنجستن يمكن أن نتوقع حصول أكثر من ناتج بالاعتماد على النسب المولية للمواد المتفاعلة (المخطط (٣-٣)):



مخطط (٣-٣)

إن عملية التقدير الكمي لنسب الفلزات (W, Mo) في المعقدات المحضرة تم تقديرها باستخدام الطرق الطيفية<sup>(١٤٤-١٤٦)</sup>، وطريقة الامتصاص الذري، والجدول (٢-٣) يبين نسب تحليل العناصر وبعض الخواص الفيزيائية لهذه المعقدات.











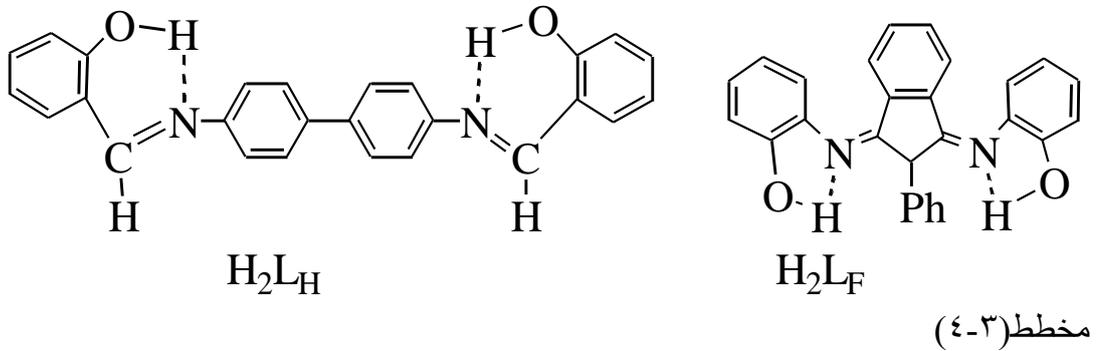
Infrared Spectra

٢-٣ أطياف الأشعة تحت الحمراء:

### ٣-٢-١: أطياف الأشعة تحت الحمراء لليجانادات: I.R Spectra of Ligands

استخدمت أطياف I.R بصورة واسعة في متابعة سير التفاعلات ونواتجها حيث تمتاز المواد المتفاعلة المستخدمة في الأمينات والالديهيدات والكيتونات باحتوائها على مجاميع فعالة مميزة لها امتصاصات محددة في طيف I.R حيث استخدمت الأمينات الأولية التي لها مواقع امتصاص قوية تقع بين ٣٢٠٠-٣٤٠٠ سم<sup>-١</sup>، وبواقع حزمتين عائدة للامتصاص  $U_{(NH_2)}$ ، فضلا عن الامتصاصات الأخرى لمجاميع (C-H, O-H, C=C, CH<sub>3</sub>)، المحتواة ضمن التركيب الجزيئي للأمينات أما الالديهيدات والكيتونات فتمتاز باحتوائها على امتصاصات  $U_{(C=O)}$  تقع بين ١٦٩٠-١٧٣٠ سم<sup>-١</sup> (١٥٠-١٥٣).

إن اختفاء حزم الامتصاص العائدة لـ  $U_{(NH)}$  ،  $U_{(C=O)}$  في المركبات المحضرة وظهور حزم امتصاص قوية إلى متوسطة الشدة تعود إلى امتصاص  $U_{(C=N)}$  عند ١٦٣٨-١٦٦٥ سم<sup>-١</sup>، كما مبين في أطياف المركبات المحضرة ( الأشكال (٣-١)-(٣-٧)) تشير إلى تكوين قواعد شيف، كما لوحظ إمكانية تكوين تآصر هيدروجيني ضمنى في المركبين  $H_2L_H$ ,  $H_2L_F$  من خلال التوسع الحاصل في حزم الامتصاص عند ٣٢٠٠-٣٦٠٠ سم<sup>-١</sup> العائدة إلى  $U_{(OH)}$ ، وذلك يعود لوجود ذرات النيتروجين الحاملة لأزواج الكترونية غير متآصرة يمكنها المشاركة في التآصر الهيدروجيني مع مجاميع (O-H) كما مبين في المخطط:



كما يلخص الجدول (٣-٣) أهم مواقع حزم الامتصاص لليجانادات:

جدول (٣-٣) أهم مواقع الامتصاص لطيف I.R لليجانادات (سم<sup>-١</sup>).

U <sub>(C-H)</sub> arom.	U <sub>(C-H)</sub> alph.	U <sub>(C=C)</sub>	U <sub>(O-H)</sub>	U <sub>(C=N)</sub>	المركب
٣٠٥٢w*	٢٩٣٥w, ٢٨٦٠w	١٦٠٥ m, ١٥٦٥ s, ١٥٢٠s	---	١٦٦١ m	L <sub>A</sub>
٣٠٤٧w	٢٨٨٤w	١٦٠٨ m, ١٥٥٨ s, ١٥٢٣s	---	١٦٥٣ m	L <sub>B</sub>
٣٠٥٨w	٢٩٢٦w, ٢٨٢٠w	١٦٠٢ s, ١٥٢٦s	---	١٦٤٨ s	L <sub>C</sub>
--	----	١٦١٠ m, ١٥٠٨ s	٣٥٥٠- ٣٢٠٠ br	١٦٣٨ s	L <sub>D</sub>
٣٠٤٥vw	٢٩٧٣m, ٢٩١٩m	١٥٩٢ s, ١٥٤٥ s	---	١٦٦٥ s	L <sub>E</sub>
٣٠٣٤w	---	١٥٩٨ m, ١٥٥٢ s, ١٥٢٧s	٣٥٥٠- ٣٢٠٠ br	١٦٤٩ m	H <sub>٢</sub> L <sub>F</sub>
٣٠٦٣w	---	١٦٠٢ s, ١٥٦٤ s, ١٥٢٠ s	٣٥٥٠- ٣٢٠٠ br	١٦٦٤ m	H <sub>٢</sub> L <sub>H</sub>

S=strong ,m=medium ,w=weak ,vs=very strong , br=broad .

### ٣-٢-٢: أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات: I.R Spectra of

### Complexes

تعد ليجاندا CO المكون الأساسي لهذه المعقدات فضلا عن المكونات الأخرى ولأطياف I.R أهمية كبيرة جدا في تصنيف وتحديد طبيعة وأعداد مجاميع الكربونيل التي يتم تعويضها بليجاندا أخرى والأشكال الفراغية المتوقعة لهذه الكربونيلات وهناك عدة عوامل تؤثر في موقع امتصاص U<sub>(CO)</sub> أهمها طبيعة المجاميع المعوضة وقاعدتها وتأثيرها على طبيعة التآصر بين C-M، والجدول (٣-٤) يبين أهم مواقع حزم الامتصاص لطيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات. إن التماثل وحسابات نظرية المجموعة تقدم اقتراحات مهمة في تحديد طبيعة الشكل الفراغي الذي يمكن أن تأخذه هذه المعقدات وايسومراتها الفراغية<sup>(١٦-١٨)</sup>، ومن خلال ذلك تم تصنيف المعقدات إلى ثلاثة مجاميع حسب عدد مجاميع الكربونيل المرتبطة بالفلز وكما يلي:

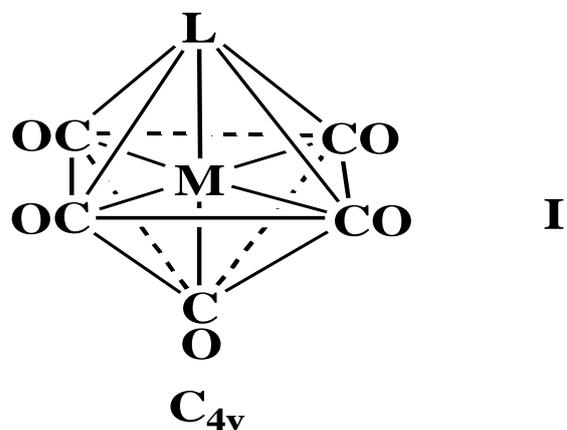
### A-المعقدات (XIV-V):

يمكن أن توضع هذه المعقدات ضمن الصيغة الجزيئية:  $[M(CO)_6L] [M(CO)_6LE]$ ، حيث L:  $L_D, L_C, L_B, L_A$ ، و  $W, Mo : M$ ، و يلاحظ إن هنالك مجموعة واحدة فقط من مجاميع الكربونيل قد تم تعويضها بليجانند من نوع آخر ويجعل من هذه المعقدات تأخذ مجموعة التماثل  $C_{4v}$ ، (أخذت لمركز واحد وذلك بسبب كون الليجانند يرتبط بمركزين فلزيين) (I) :

جدول (٣-٤) مواقع حزم امتصاص ال-I.R.(سم<sup>-1</sup>) للمركبات المحضرة

U (OH)	U (CO)	U (C=N)	المركب
-----	٢٠٠٩s, ١٨٦٤vs, ١٨١٠vs	١٦٣٢m	V
-----	٢٠٠٧m, ١٨٨٤w, ١٨٦٣vs, ١٨٠٩vs	١٦٢١m	VI
-----	٢٠٠٧m, ١٩٢٢m, ١٨٦٥vs, ١٨٠٧vs	١٦٣٨w	VII
٣٥٢٨br	١٩٧١s, ١٨٧٢s, ١٨١٢s	١٦٢٠m	VIII
-----	٢٠٠٩m, ١٨٥٩vs, ١٨٠٨vs	١٦٢٩m	IX
-----	٢١٠٠-١٨٠٠ br(vs)	١٦٢٣s	X
-----	٢٠١٢m, ١٩٥٥s, ١٩٣٧s	١٦٢٦s	XI
-----	٢٠١٠s, ١٩٤٦s, ١٨٩٦vs	١٦٢١s	XII
٣٤٤٣br	١٩٥٨vs, ١٩٠٢vs, ١٨٦٢vs	١٦١٩s	XIII
	٢٠١١s, ١٩٢٨vs, ١٨٤٥vs	١٦٣٩s	XIV
	١٩٧٨vs, ١٨٩٢vs.	١٦٢١s	XV
	١٨٦٢vs, ١٨٠٧vs	١٦١٨m	XVI
	١٩٦١vs, ١٩٣١vs, ١٨٣٧vs	١٦٢٣s	XVII
٣٥٣٧vs br	١٩٣٤vs, ١٨٧١vs	١٦٣١s	XVIII
	٢١٠٠-١٨٠٠ s-br	١٦٤٣m	XIX
	٢٠١٠vs ١٨٧٥vs, ١٨١٥vs	١٦١٨s	XX
٣٤٤٦ br	١٩٣٨vs, ١٨٨٧vs	١٦٢٣m	XXI

	١٩٢٨vs, ١٨٤٥vs	١٦٣٩s	XXII
	٢٠٠٧s, ١٩٤٤vs, ١٨٧٠vs	١٦٣٥s	XXIII
v s -br٣٥١١	٢٠١٠vs, ١٩٣٥vs, ١٨٩١vs	١٦١٥s	XXIV
	٢٠٠٧s, ١٩٠٦vs, ١٨٥٧s	١٦٢١s	XXV
	٢٠٠٦s, ١٩٢٦s, ١٩٠٣vs, ١٨٧٥vs	١٦١٧s	XXVI
٢ br٣٤٨	٢٠٠٥m, ١٩٣١s, ١٨٨٢vs	١٦١٦m	XXVII
	١٩٩٢s, ١٩٣٥vs, ١٨٦٤vs	١٦٢٣s	XXVIII
	١٩٨٢m, ١٩٠٤vs, ١٨٦٦vs, ١٨١٥vs	١٦٢٤w	XXIX
	٢٠٠٤s, ١٩٣٥vs, ١٨٦٢vs, ١٨٠٦vs	١٦٤٨m	XXX
	١٩٩٨vs, ١٩٠٨vs, ١٨٤٧	١٦٢٠m	XXXI
	٢٠٠٤m, ١٩٨٠m , ١٩١٩s, ١٩٠٤, ١٨٦٧s, ١٨٤٥s	١٦٢٨m	XXXII



وفيما يلي أدناه عدد التمثيلات غير الاختزالية التي يمكن حسابها لهذه المركبات والتي تمتلك الصيغة الفراغية أعلاه .

$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$\Gamma_{CO Str}$	٥	١	١	٣	١		
$A_1$	١	١	١	١	١	$T_z$	$x^2+y^2, z^2$

$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(yz, xz)$

$$a_1 = 1/g \sum n_{(R)} X_{(R)} X_{i(R)}$$

$$A_1 = 1/8 [(1 \times 0 \times 1) + (2 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) + (2 \times 3 \times 1) + (2 \times 1 \times 1)] = 2$$

وبالطريقة نفسها يتم حساب بقية التمثيلات غير الاختزالية:

$$A_2 = 1/8 [(0 + 2 + 1 - 6 - 2)] = 0$$

$$B_1 = 1/8 [(0 - 2 + 1 + 6 - 2)] = 1$$

$$B_2 = 1/8 [(0 - 2 + 1 - 6 + 2)] = 0$$

$$E_2 = 1/8 [(1 \cdot 0 + 0 - 2 + 0 + 0)] = 0$$

$$\Gamma_{CO Str} = 2A_1 + B_1 + E$$

وتعد  $B_1$  غير فعالة في أطياف I.R لذلك تعطي هذه المعقدات ثلاث حزم ومن خلال ملاحظة أطياف الـ I.R للمعقدات (XIV-V) في الأشكال ((3-8)-(3-17)) جدول (3-5) وجد أن هنالك ثلاث حزم أو أكثر تظهر عند 1800-2025 سم<sup>-1</sup> عائدة إلى  $U_{(CO)}$ ، إن تحول عدد الحزم من حزمة واحدة في حالة  $[M(CO)_2]$  إلى أكثر من ذلك يشير إلى حصول اختلاف في طبيعة المحيط لمجاميع CO المرتبطة بالفلز مما يؤدي إلى حصول اختلاف في أطوال وطبيعة الأصرة M-C واحتمالية حصول التأصر المضاعف بين الفلز والكربون وينتج عن ذلك نقصان في رتبة الأصرة وثابت قوة الأصرة  $C \equiv O$  ولاسيما بالنسبة إلى مجموعة trans CO للمجموعة المعوضة وبالتالي حصول إزاحة لتردد مواقع  $U_{(CO)}$  نحو تردد أقل (104).

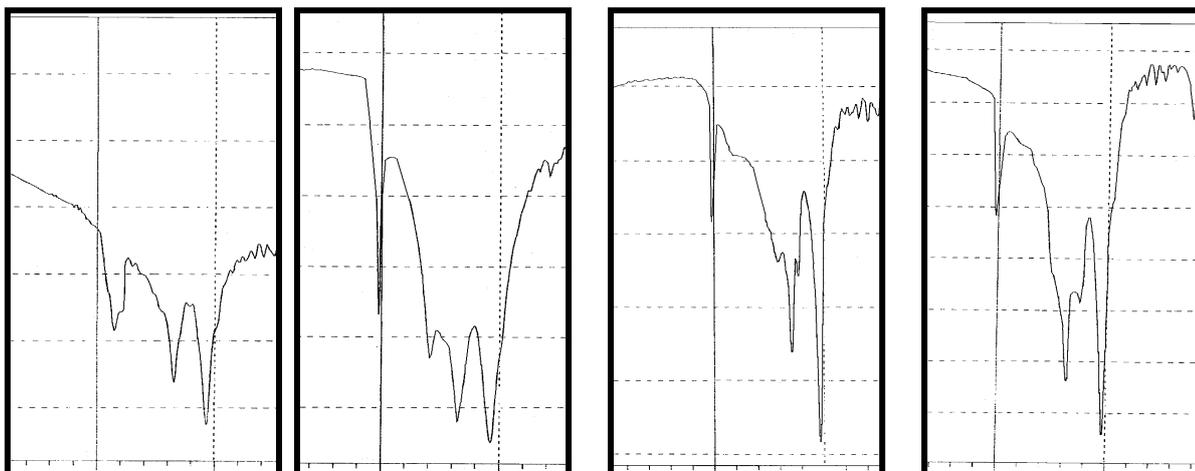
جدول (3-5) مواقع امتصاص لتمثيلات  $U_{(CO)}$  للمعقدات التي تمتلك مجموعة تماثل  $C_{2v}$  (سم<sup>-1</sup>)

المركب	$A_1$	$A_1$	$E$	الملاحظات
--------	-------	-------	-----	-----------

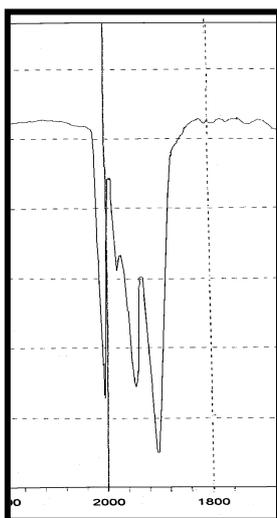
V	٢٠٠٩	١٨٦٤	١٨١٠
VI	٢٠٠٧	١٨٦٣	١٨٠٩
VII	٢٠٠٧	١٨٦٥	١٨٠٧ يظهر حزمه رابعة عند ١٩٢٢
VIII	١٩٧١	١٨٧٢	١٨١٢
IX	٢٠٠٩	١٨٥٩	١٨٠٨
X	١٨٧٠- ٢١٠٠ br		يظهر حزمه عريضه واحد
XI	٢٠١٢	١٩٥٥	١٩٣٧
XII	٢٠١٠	١٩٤٦	١٨٩٦
XIII	١٩٥٨	١٩٠٢	١٨٦٢
XIV	٢٠١١	١٩٢٨	١٨٤٥

إن ظهور أكثر من ثلاث حزم لأطياف I.R عائدة لـ  $U_{(CO)}$  لبعض من هذه المعقدات متوقع حيث من الممكن أن تصل إلى خمس حزم أو ست أو حزمة عريضة متعددة نتيجة لاختلاف المحيط الذي يحيط بمجاميع الكربونيل وتأثيره في انحراف مجاميع (CO) عن الشكل الفراغي لـ  $C_{\varepsilon V}$  وغيره من العوامل (١٥٩-١٥٥). والشكل (٣-١٨) يبين مقطع لأطياف I.R لامتصاصات  $U_{(CO)}$  لبعض المعقدات التي تمتلك مجموعة تماثل  $C_{\varepsilon V}$ .

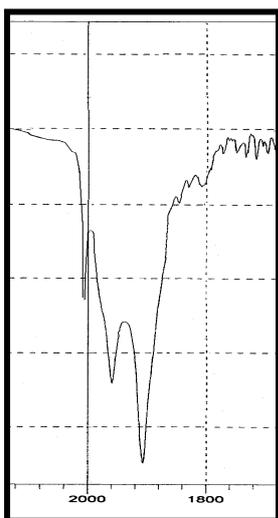
إن إزاحة مواقع الامتصاص لـ  $U_{(C=N)}$  لبعض المعقدات أو ضعف شدتها في بعضها الآخر للمعقدات المحصورة ناتج عن ارتباط المجموعة  $C=N$  بذرات الفلز حيث تحصل إزاحة نحو تردد أوطأ من ١٠-٣٥ سم<sup>-١</sup> كما مبين في الجدول (٣-٤) وهو ما يتوافق مع الكثير من الأدبيات (١١٠، ١٣٨-١٤١).



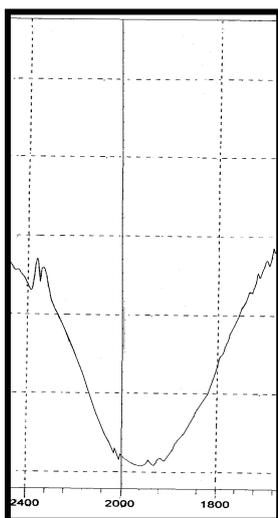
(VIII)



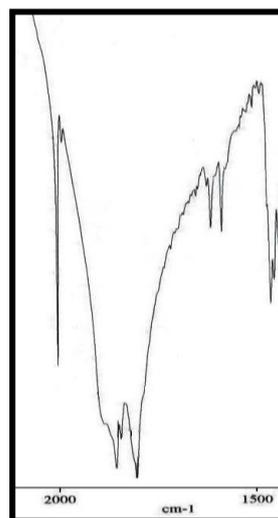
(VII)



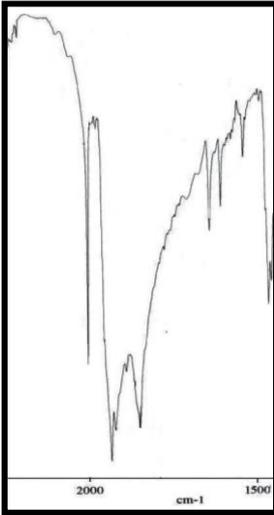
(VI)



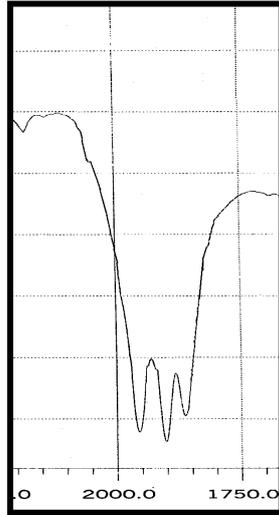
(V)



(XII)



(XI)



(X)

(IX)

شكل (٣-١٨) مقطع لأطياف IR لامتناهات

$U_{(CO)}$  للمعدنات (XIV-V)

التي لها مجموعة تماثل  $C_{\infty v}$

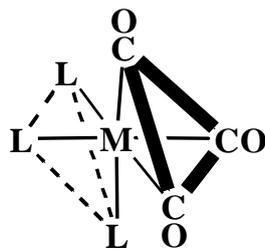
]

(XIV)

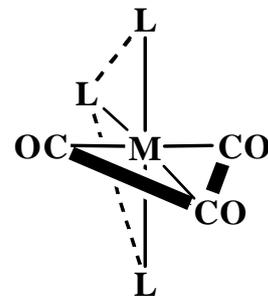
(XIII)

**B-المعدنات (XXVIII-XV):**

إن هذه المعدنات تحتوي على ثلاث مجاميع CO ترتبط بكل ذرة فلز وتأخذ الصيغة الجزيئية  $[M(CO)_3L''_2L_E]$  ، حيث  $L_D, L_C, L_B, L_A = L$  ، لذلك يمكن أن تتوزع مجاميع CO حول ذرات الفلز وفق الصيغتين الفراغيتين (III, II):



**II (fac  $C_{3v}$  Sym of CO)**



**III (mer  $C_{2v}$  Sym of CO)**

أي أن هذه المركبات يمكن أن تمتلك إحدى مجموعتي التماثل  $C_{2v}$  ، أو  $C_{3v}$  ، ولاختيار أي من هذه الايسومرين هي الصيغة المفضلة لهذه المعقدات، يمكن أن تستخدم حسابات نظرية المجموعة في ذلك وكما يلي:

نأخذ الاحتمالية الأولى وهي الصيغة (II) التي تمتلك مجموعة التماثل  $(C_{3v})$  وفق توزيع مجاميع (CO) حول الفلز.

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$\Gamma_{CO\ str}$	3	0	1		
$A_1$	1	1	1	$T_z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(yz, xz)$

$$a_1 = 1/g \sum (n_{(R)} X_{(R)} X_{i(R)})$$

$$A_1 = 1/6 [(3+0+3)] = 1$$

$$A_2 = 1/6 [(3+0-3)] = 0$$

$$E = 1/6 [(6+0+0)] = E$$

$$\Gamma_{CO\ str} = A_1 + E \quad I.R\text{-active}$$

وعليه فإن المعقدات التي تمتلك الصيغة (II) ولها مجموعة تماثل  $C_{3v}$  يتوقع لها أن تمتلك حزمتي امتصاص عائدتين لـ  $(CO)$  U في المنطقة بين 1800-2015 سم<sup>-1</sup> والاحتمالية الثانية أن تمتلك المعقدات مجموعة التماثل  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$\Gamma_{CO\ str}$	3	1	3	1		
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$	$x^2, y^2, z^2$

$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_1$	1	-1	1	-1	$T_x, R_y$	zx
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y, R_x$	yz

$$A_1 = 1/4 [(3+1+3+1)] = 2$$

$$A_2 = 1/4 [(3+1-3-1)] = 0$$

$$B_1 = 1/4 [3-1+3-1] = 1$$

$$B_2 = 1/4 [(3-1-3+1)] = 0$$

$$\Gamma_{CO\ str} = 2A_1 + B_1 \quad I.R\text{-active}$$

أي أن المعقدات التي تمتلك الصيغة (III) يتوقع لها أن تظهر ثلاث حزم، وتظهر الأشكال ((3-19)- (32-3))، أطيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات كما مبين في الجدول (3-4) أهم مواقع الحزم لها.

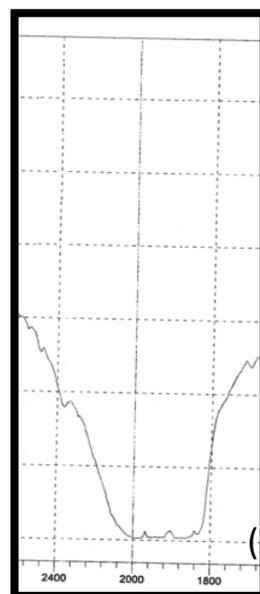
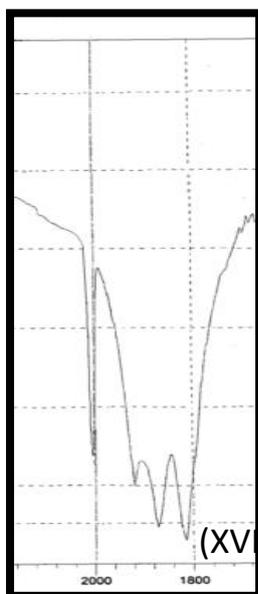
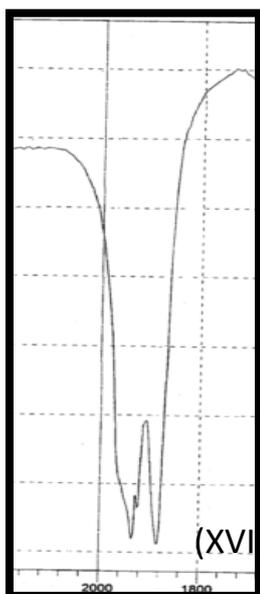
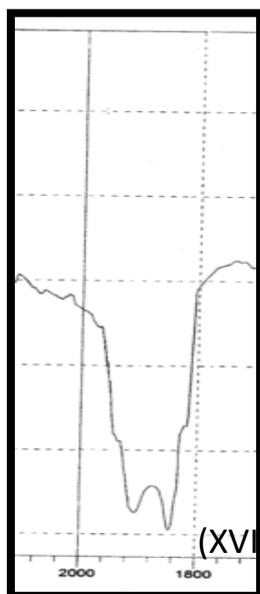
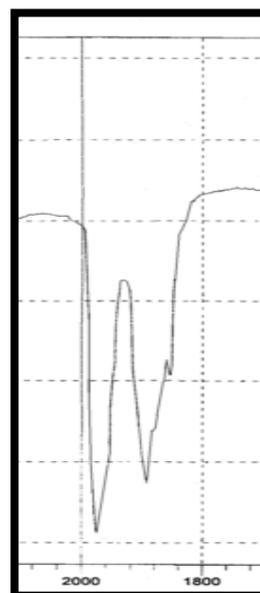
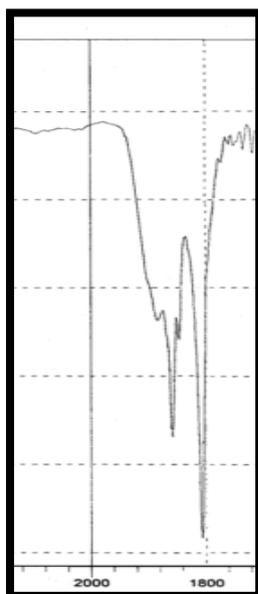
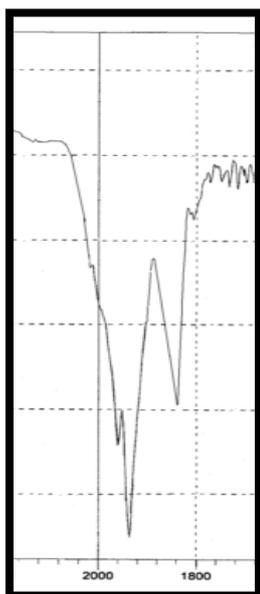
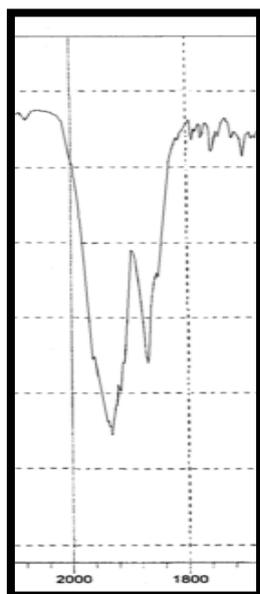
لقد تبين من خلال ملاحظة أطيف I.R لهذه المركبات إن معقدات الموليبيدينوم تمتلك حزمتين رئيسيتين عائدتين لـ  $U_{CO}$  ، وهو ما يتوافق مع الصيغة (II) التي تمتلك مجموعة تماثل  $C_{3v}$ ، وتظهر هذه الحزم عند ترددات أوطاً مقارنة بمعقدات التنجستن وبحدود 60-40 سم<sup>-1</sup>.

وهذه الإزاحة في تردد الامتصاص ناتجة عن التأصر المضاعف  $\pi$  بين الموليبيدينوم والاوربيبتالات المضادة للتأصر لمجموعة CO الذي يكون أعلى مما هو عليه في التنجستن وهو ما يتوافق مع الأدبيات<sup>(160,161)</sup>.

إن مط مجموعة CO ذو الشكل (E) للحركات الاهتزازية المبينة في الشكل (3-33) يمكن أن تعاني انشطاراً إلى المكونات  $A', A''$  عندما تمتلك الجزيئية تماثلاً كلياً هو  $C_3$  ولذلك فإن بعضاً من هذه المعقدات ( XX, XVII ) تظهر ثلاث حزم للمكونات  $A_1, A'+A''$ ، فيما تظهر المعقدات الأخرى للموليبيدينوم ( XXII, XXI, XVIII, XVI, XV ) حزمتين وكما مبين في الجدول (3-6)، عائدة للمكونات  $(A_1+E)$ ، وهو ما يتوافق مع الأدبيات<sup>(160,161)</sup>.



إن معقدات التنجستن (W) تعطي ثلاث حزم امتصاص لـ  $U_{(CO)}$  عند ١٨٥٧-٢٠١٠ سم<sup>-١</sup>، وهو ما يتوافق مع الحسابات النظرية لنظرية المجموعة للمعقدات التي تمتلك الصيغة الفراغية (III) ومجموعة تماثل  $C_{2v}$  لمجاميع CO، ويبين الشكلان (٣-٣٤)، (٣-٣٥) مقطع لامتصاصات مجاميع CO في معقدات W, Mo، على التوالي، ويبين الجدول (٣-٧) مواقع امتصاص مجاميع CO لمعقدات التنجستن.



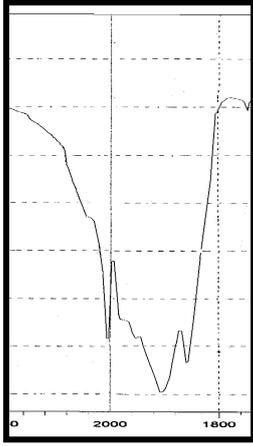
(XXII)

(XXI)

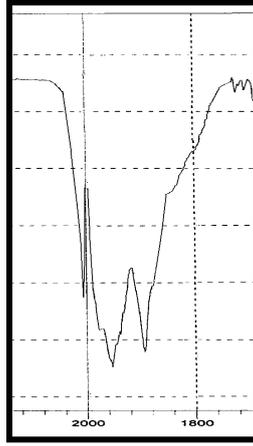
(XX)

(XIX)

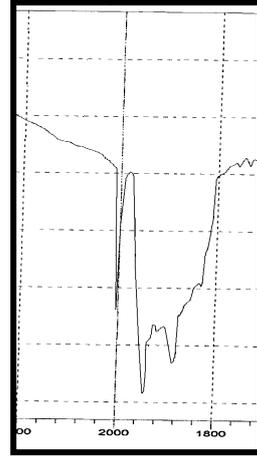
شكل (٣-٣٤) مقطع لأطياف IR لامتصاص  $U_{(CO)}$  لمعقدات الموليبيدينوم  $[Mo(CO)_2L''L]$  و  $[Mo(CO)_2L''L_E]$  التي تمتلك مجموعة تماثل  $C_{3v}$ .



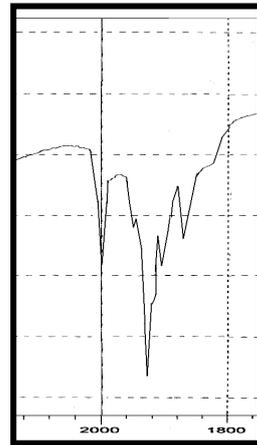
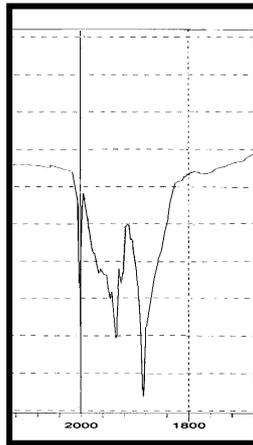
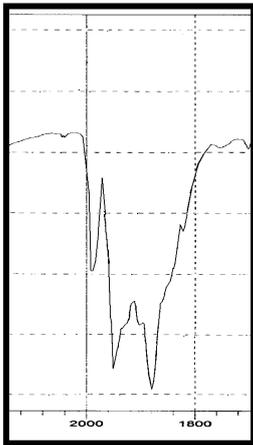
(XXV)



(XXIV)



(XXIII)



(XXVIII) شكل (٣-٣٥) مقطع

(XXVII)

(XXVI)

لطيف I.R لامتصاص  $U_{(CO)}$  لمعقدات التنجستن  $[(W(CO)_3L)_2L]$  و  $[W(CO)_3L^2L_E]$  التي تمتلك مجموعة تماثل  $C_{2v}$

جدول (٣-٧) مواقع امتصاص لتمثيلات  $U_{(CO)}$  للمركبات  $[(W(CO)_3L)_2L]$   $[W(CO)_3L^2L_E]$  التي تمتلك مجموعة تماثل  $C_{2v}$ .

المركب	$A_1$	$A_1$	$B_1$
XXIII	٢٠٠٧	١٩٤٤	١٨٧٠
XXIV	٢٠١٠	١٩٥٣	١٨٩١
XXV	٢٠٠٧	١٩٠٦	١٨٥٧
XXVII	٢٠٠٥	١٩٣١	١٨٨٢
XXVIII	١٩٩٢	١٩٥٣	١٨٦٤
XXVI	يظهر أربع حزم عند ٢٠٠٦, ١٩٢٦, ١٩٠٣, ١٨٧٥		

إن وجود بعض الانقسامات في حزم امتصاص مجاميع CO لبعض معقدات W, Mo واختلافها مع ماهو متوقع من الحسابات النظرية يمكن أن يعود إلى الأسباب الآتية:

١-تأثير الحالة الصلبة : Solid State Interaction : هنالك سببان ينتج عنهما تعقيد في تفسير أطيف ال-I.R ناتجان عن الحالة الصلبة هما: (١٦٠-١٦٣)

**a-عامل انفصام المجموعة: Factor group splitting**

وهو ينتج عن اتحاد بين شكلين فراغيين أو أكثر لحركتين اهتزازيتين ولجزئيتين أو أكثر في وحدة الخلية (Unit Cell) وهذه ينتج في الطور أو خارج الطور (In phase and out of phase) وهذه الاتحادات يمكن أن تعطي ترددات مختلفة.

**b-موقع انفصام التماثل: Site symmetry splitting**

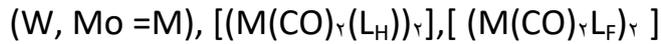
عندما تقع جزيئة في موقع محدد من وحدة الخلية فان موقع التماثل وقواعد الانتقاء المرافقة لها (Selection rules) تتحكم بطبيعة أطياف الاهتزاز وقد ينتج عن ذلك إن بعض حزم الامتصاص الممنوعة (Forbidden bands) تصبح فعالة وتعطي انحلالات اهتزاز جديدة.

٢- ظهور حزم امتصاص عائدة لـ  $^{13}\text{CO}$  وهذه ينتج عنها حزم صغيرة مرافقة لحزم امتصاص CO .

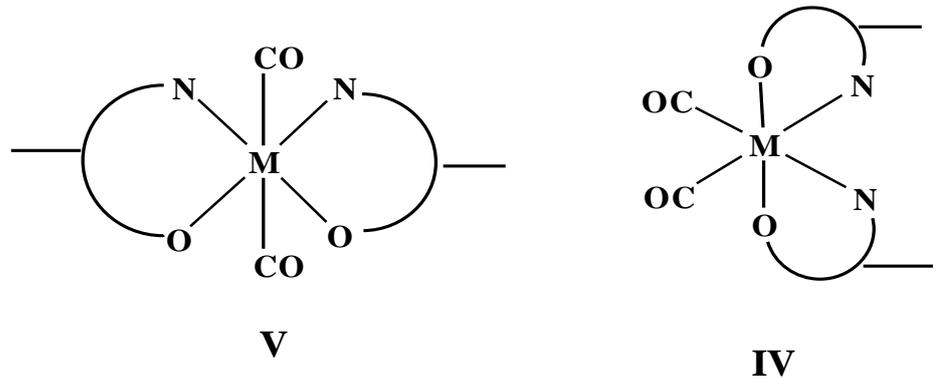
٣- وجود بعض الايسومرات تمتلك حركات أو أشكال اهتزاز متماثلة أو غير متماثلة ( Symmetrical and anti symmetrical models)، كما تم توضيحه في الفقرة (١-٤-٢-d).

### ج-المعقدات: (XXXII-XXIX).

تبين من خلال دراسة أطياف R. لهذه المعقدات المبينة في الأشكال (٣٦-٣)-(٣٩-٣)، إن الليجانداات تمتلك حزم امتصاص خاصة بمجاميع الهيدروكسيل OH تقع عند ٣٢٠٠-٣٥٠٠ سم<sup>-1</sup> (عريضة وقوية) وعند مفاعلة هذه الليجانداات مع كربونيلات الفلزات ، لوحظ اختفاء هذه الحزم نتيجة إجلال ذرات الفلز محل ذرات الهيدروجين كما حصلت إزاحة لحزم امتصاص (C=N) نحو ترددات أوطأ في حالة المعقدات ومن ذلك نستنتج إن هذه الليجانداات تتأصر مع ذرتي الفلز بشكل ليجاند رباعي المخلب (كل ذرة فلز تتأصر مع ذرتين واهبة (N, O من الليجاند). إن الصيغة الجزيئية لهذه المعقدات هي ثنائية الجزيئة:



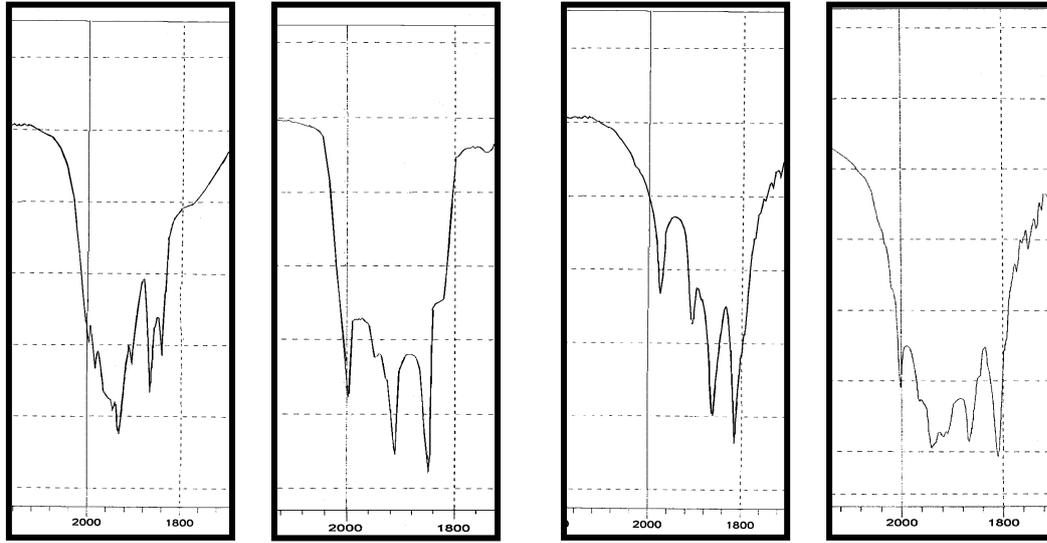
و ثنائية المركز و كل ذرة فلز ترتبط بمجموعتين CO وليجاندين وعليه نتوقع أن يكون ترتيب الليجانداات المرتبطة بالفلز بإحدى الصيغتين (IV, V)



عندما تمتلك الجزيئة الكلية مجموعة تماثل  $C_1$  ومجموعة تماثل  $C_{2v}$  لمجاميع CO تعطي حسابات نظرية المجموعة لمجموعة تماثل  $C_{2v}$  لـ CO حزمتين عائدة للتمثيل  $\Gamma_{CO\ str} = A_1 + B_1$ .

وعندما تأخذ جزيئات المعقد البنية الفراغية (V) فإنها تمتلك مجموعة تماثل كلية هي  $C_{2v}$  ، ومجموعة تماثل هي  $(D_{\infty h})$ ، لمجاميع CO. لقد أظهرت أطياف I.R لهذه المعقدات أعدادا وأشكالا مختلفة وتوسعا في حزم U (CO) في المنطقة ١٨٠٠-٢١٠٠ سم<sup>-1</sup> المبينة في الشكل (٣-٤٠) لمقطع في هذه الأطياف،

لذلك كان من الصعب تحديد البنية الفراغية لهذه المعقدات على الرغم من توقعنا لأفضلية الصيغة (V) لطبيعة الليجاندات الفراغية والتي سيتم مناقشتها في الفقرة (٣-٥).



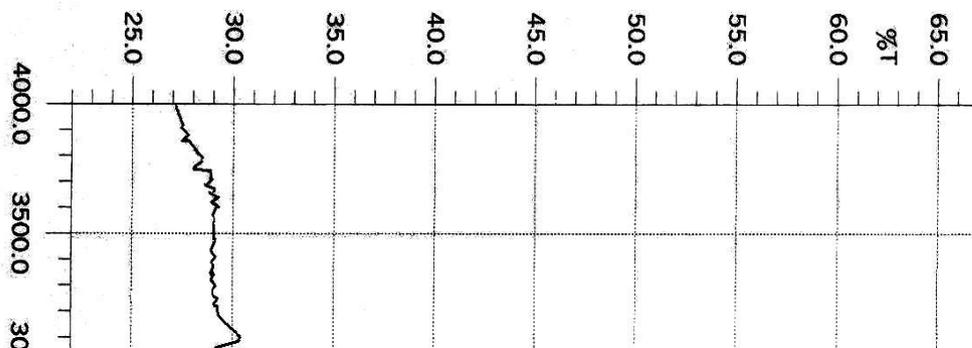
(XXXII)

(XXXI)

(XXX)

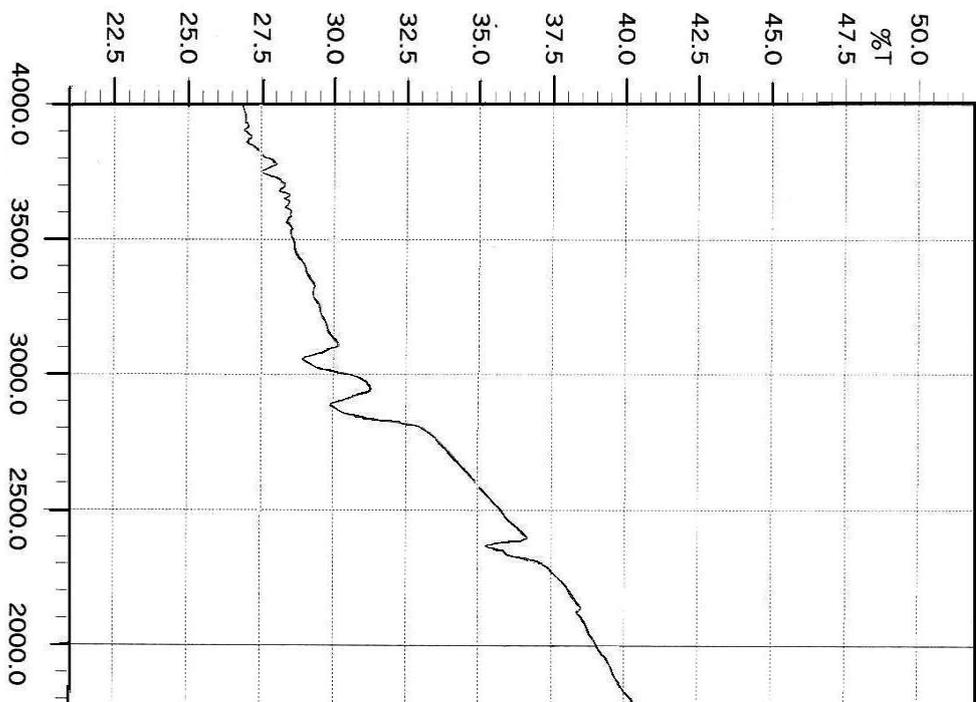
(XXIX)

شكل (٣-٤) مقطع لأطياف  $U_{(CO)}$  لمعقدات  $[(M(CO)_2L_F)_2]$  و  $[(M(CO)_2L_H)_2]$  (W, Mo) (M).  
 .=M)



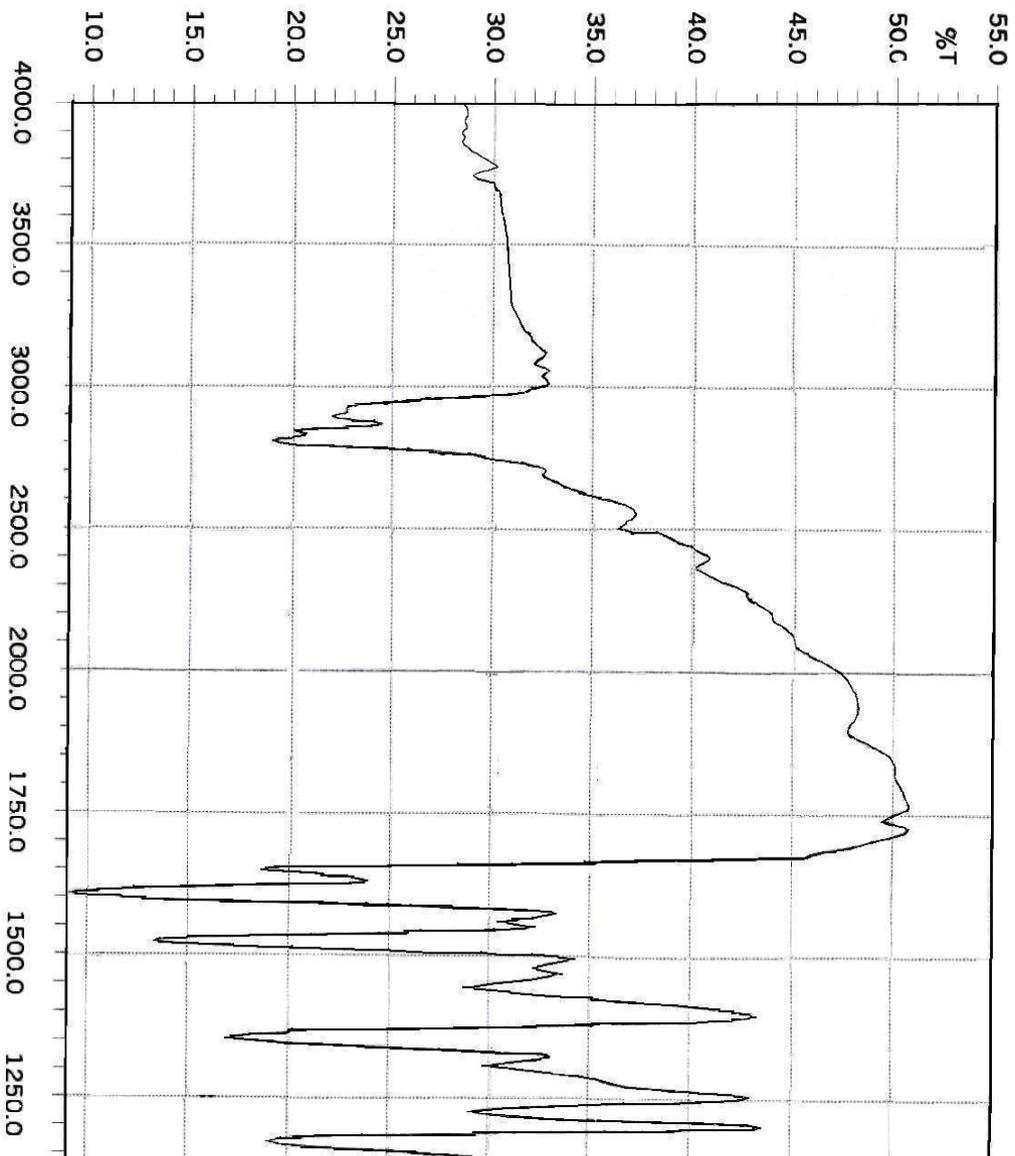


شكل (٣-١) طيف IR للمركب L<sub>A</sub>



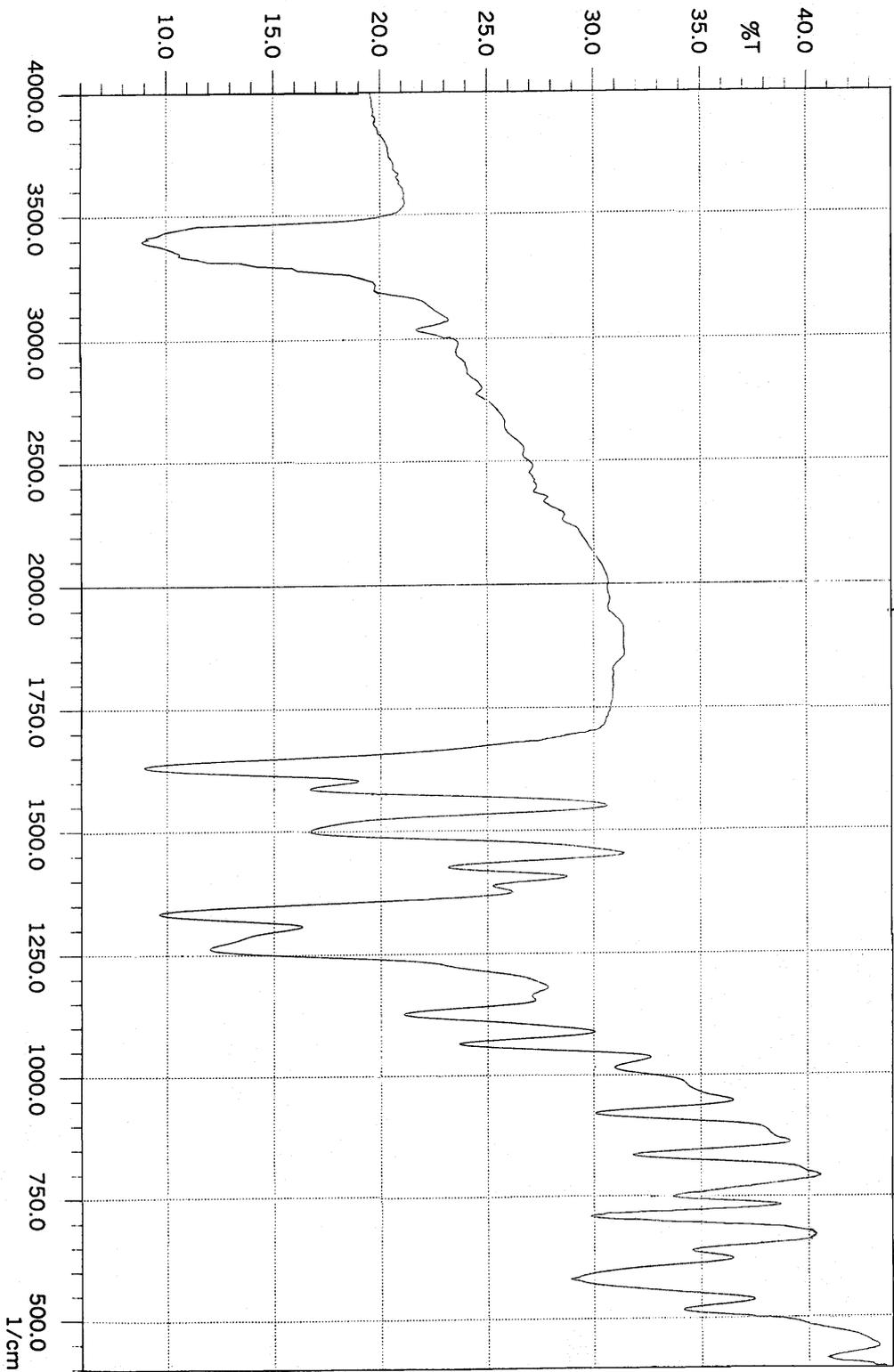


شكل (٢-٣) طيف IR للمركب L<sub>B</sub>



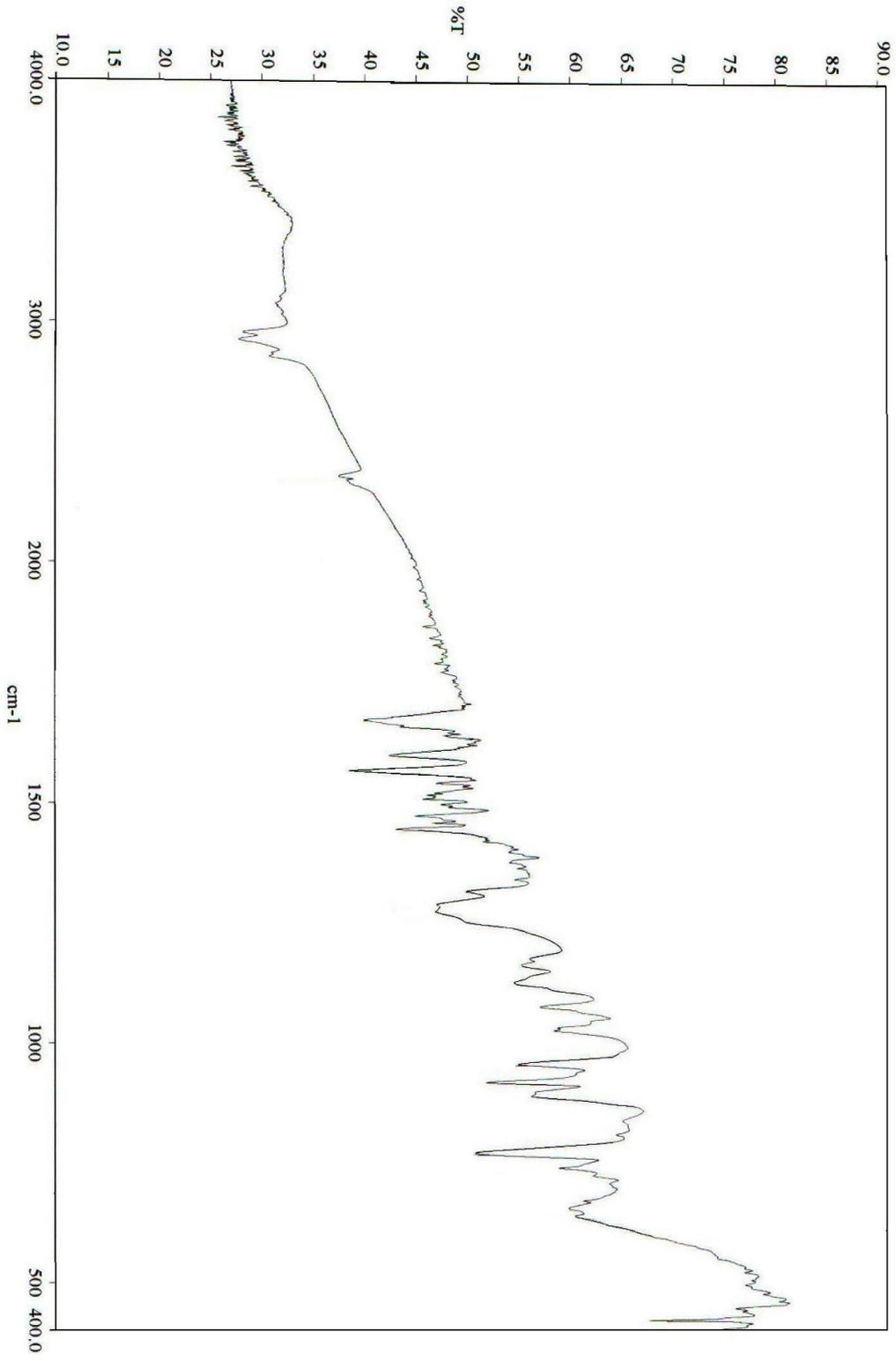


شكل (٣-٣) طيف IR للمركب L<sub>c</sub>

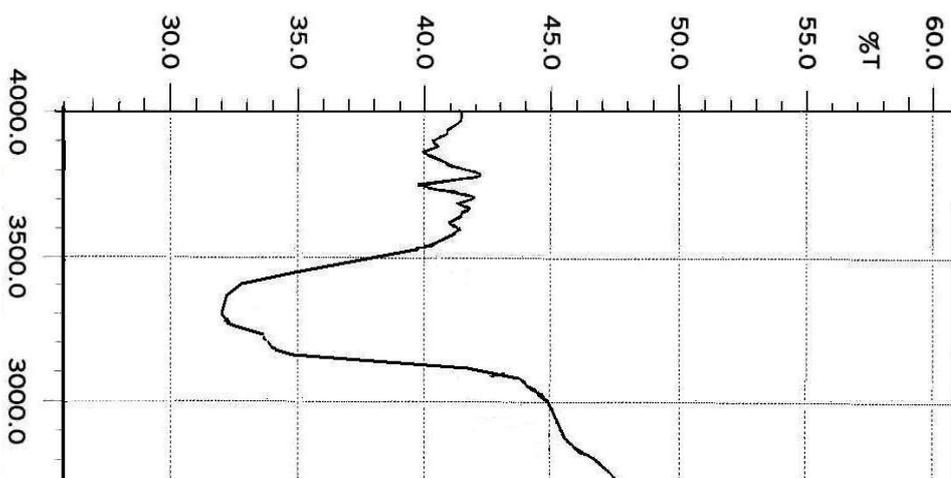




شکل (۲-۴) طیف IR للمواد

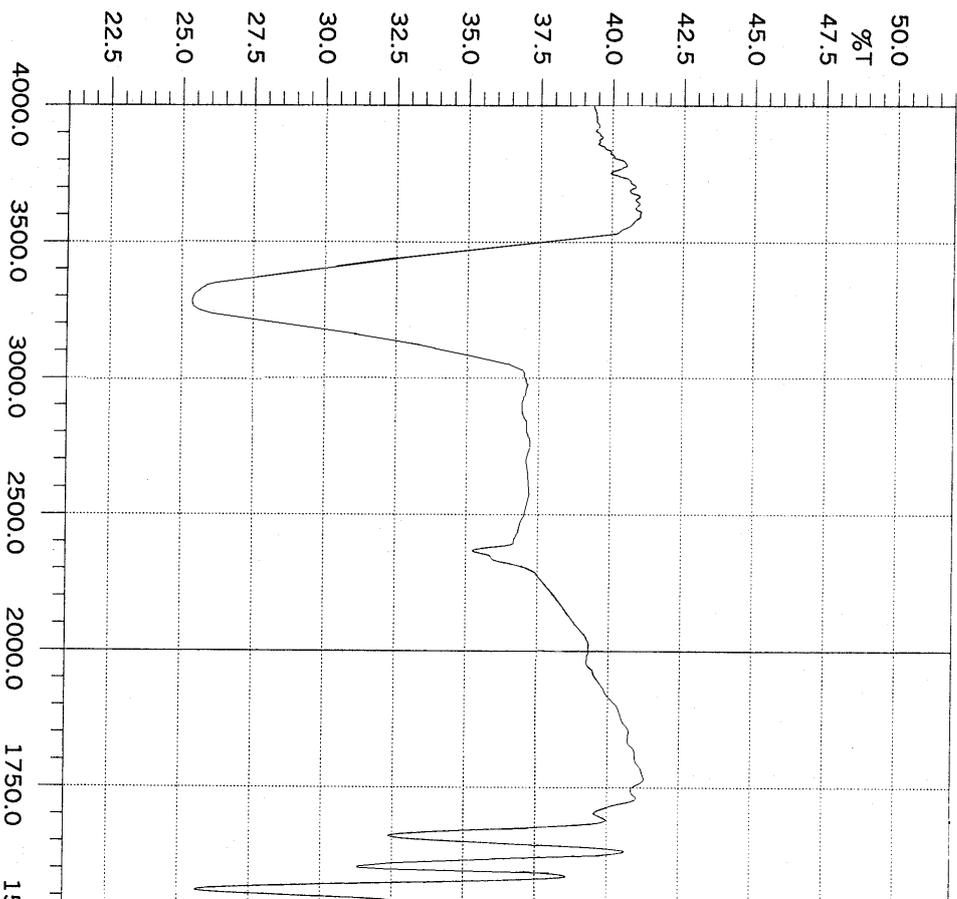


شكل (٣-٥) طيف IR للمركب L<sub>E</sub>



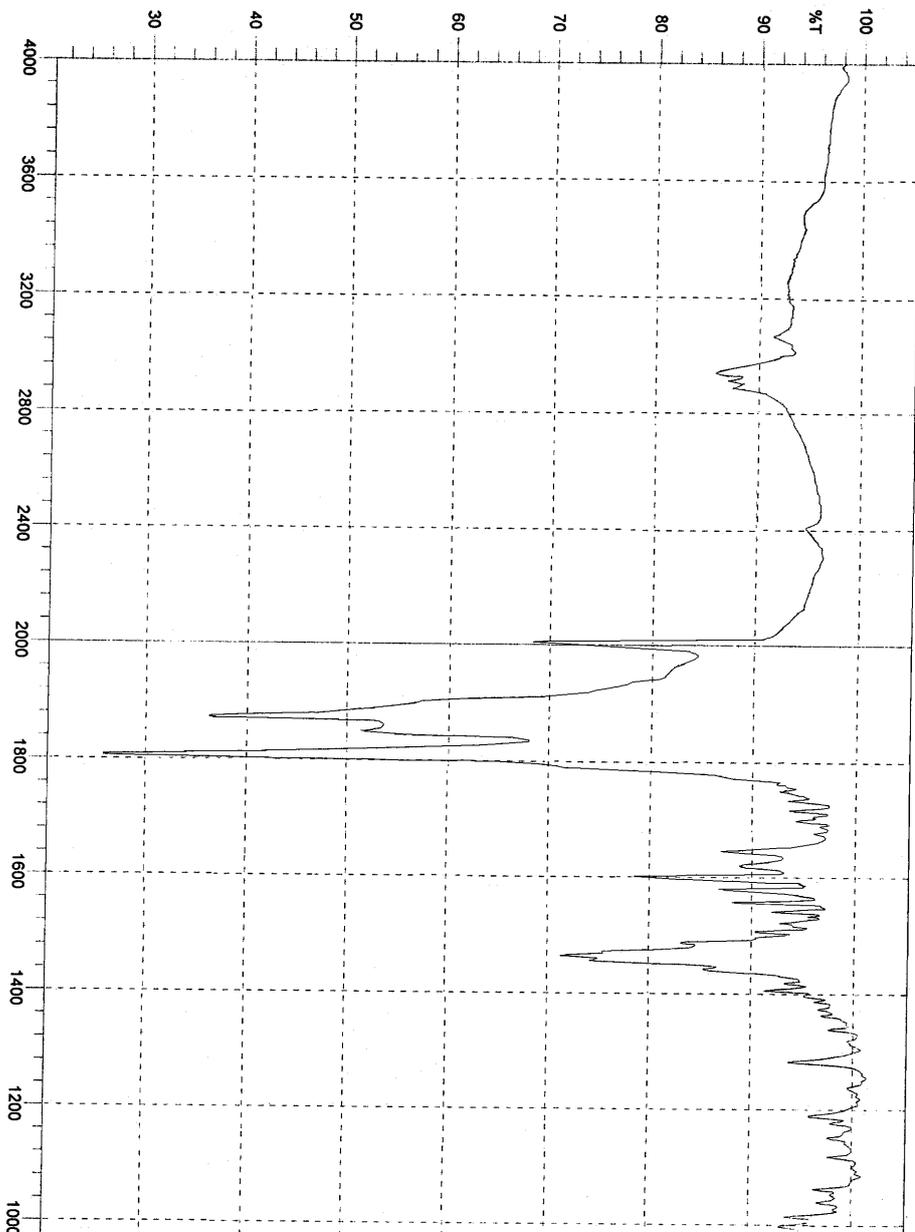


شكل (٦-٣) طيف IR للمركب H<sub>v</sub>L<sub>F</sub>



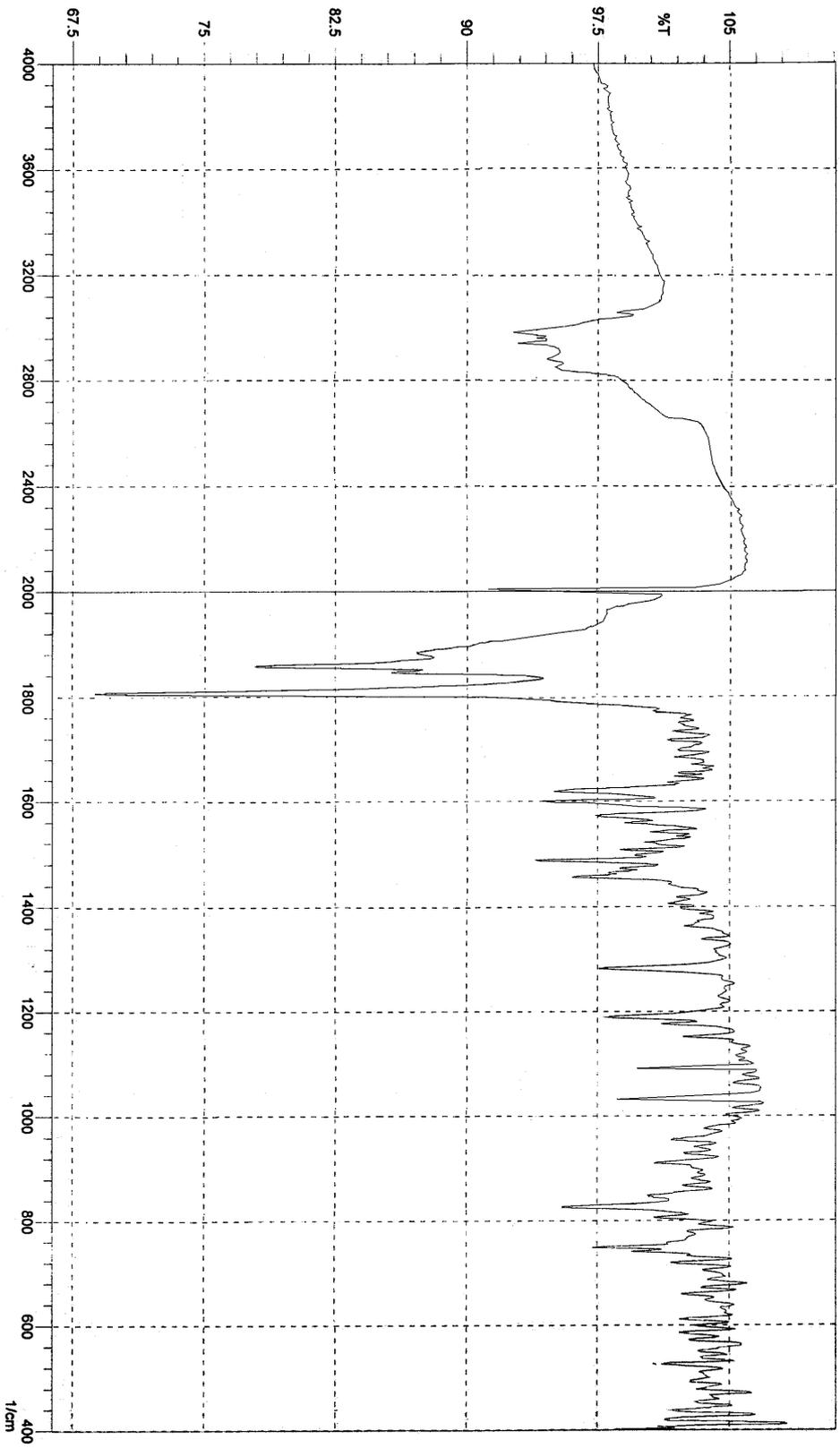


شكل (٧-٣) طيف IR للمركب  $H_2L_H$

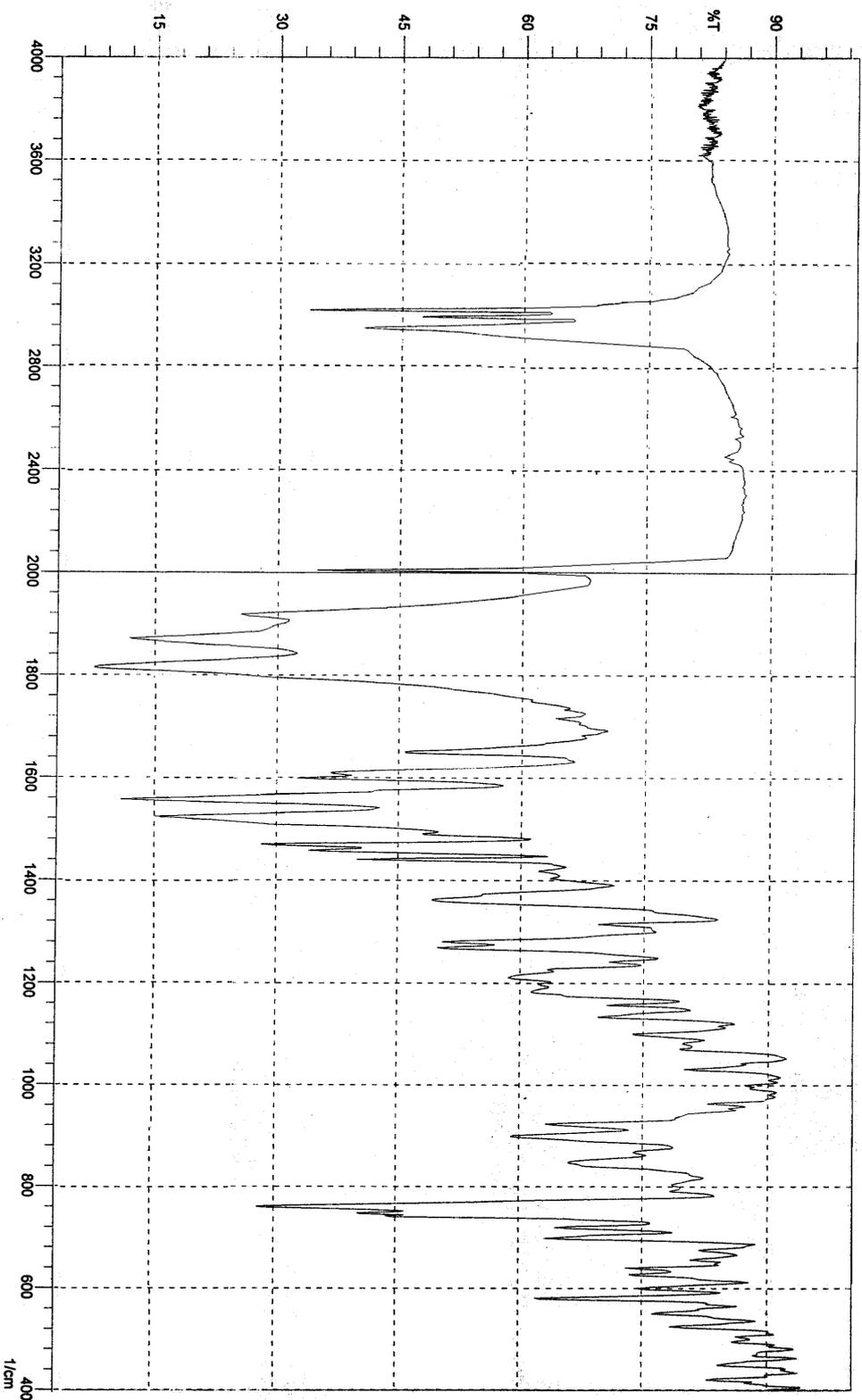




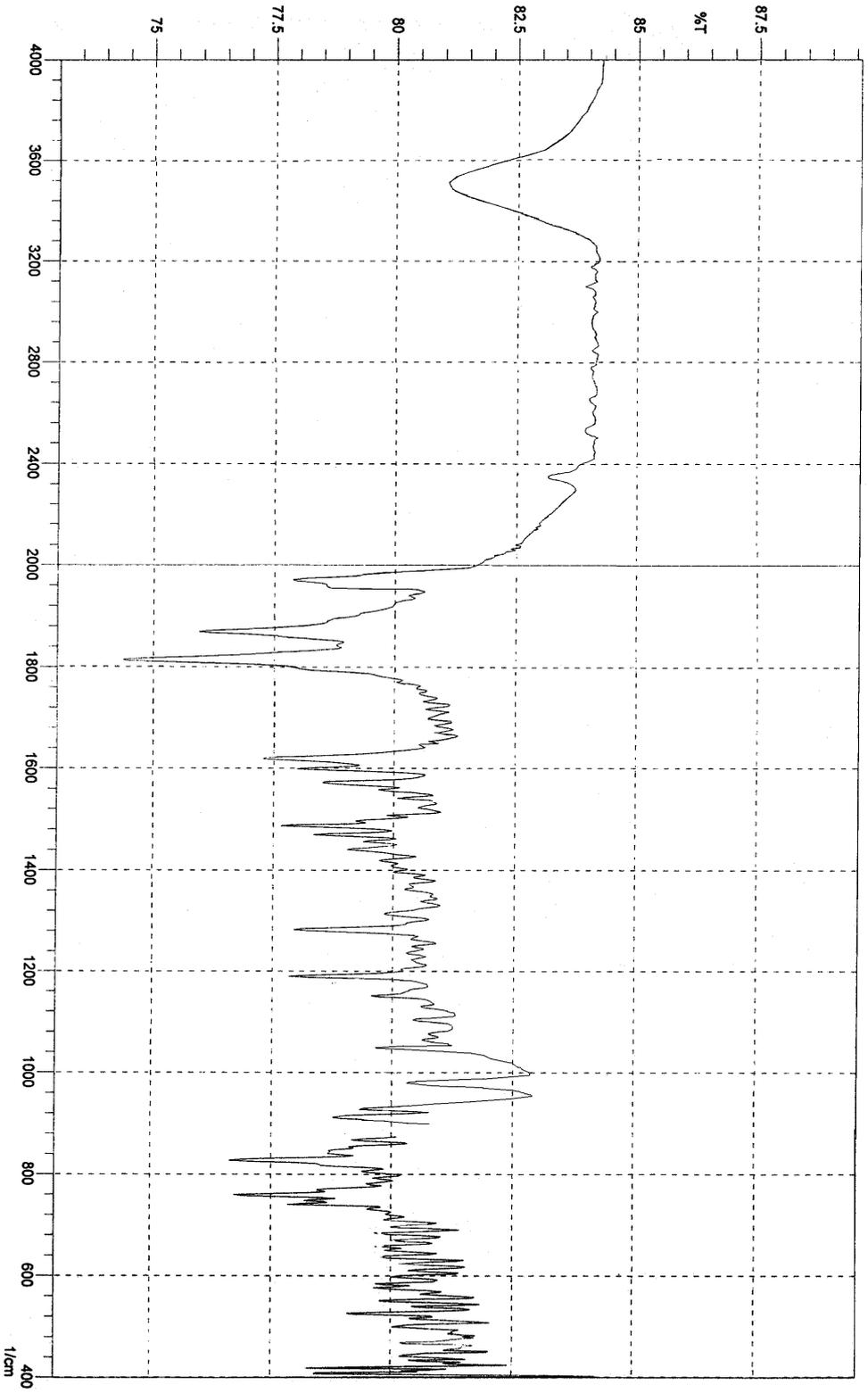
شكل (٨-٣) طيف IR للمركب (V)  $[(Mo(CO)_6)_2 L_A]$



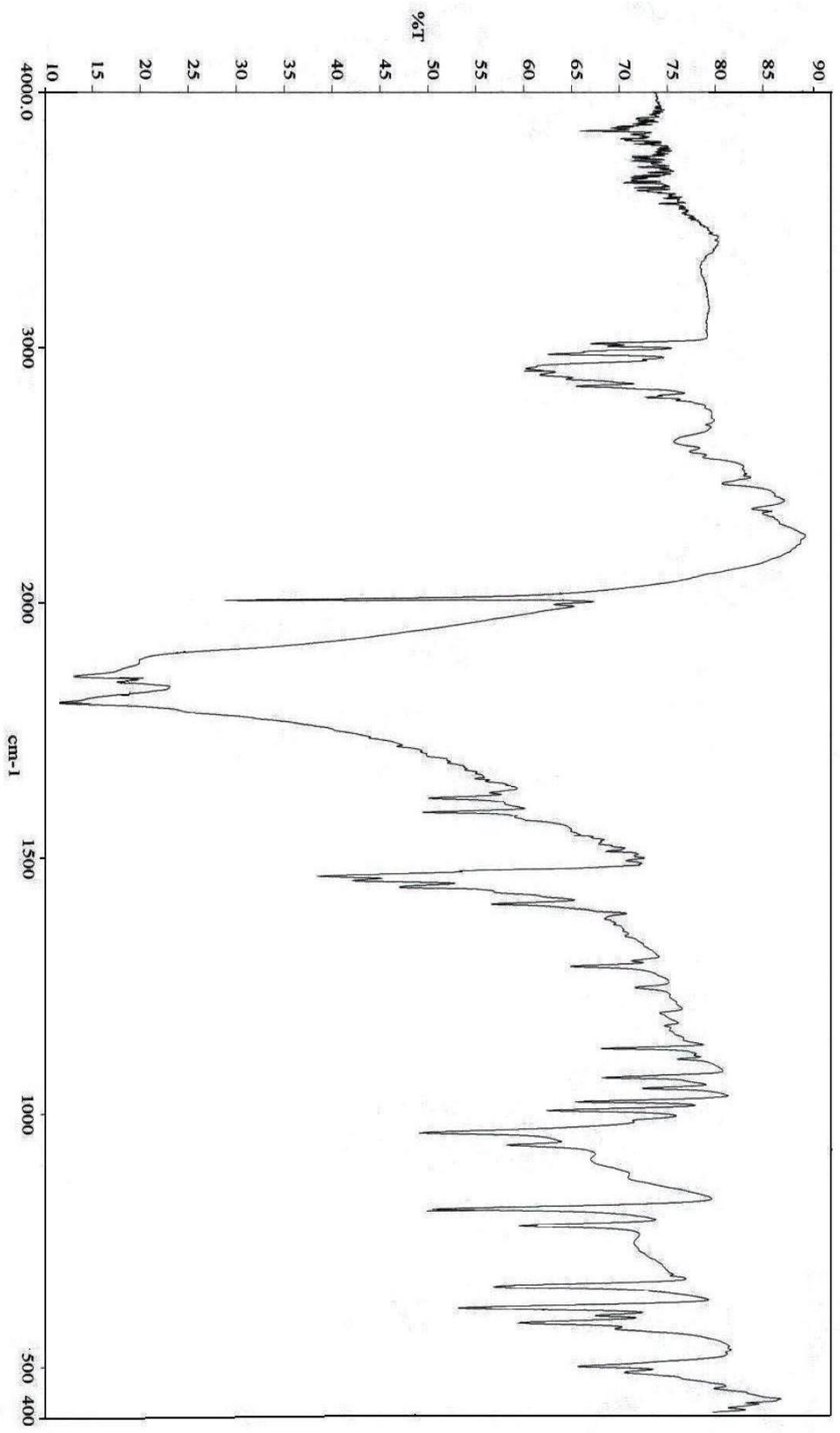
شكل (٩-٣) طيف IR للمركب (VI)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6\text{L}_B]$



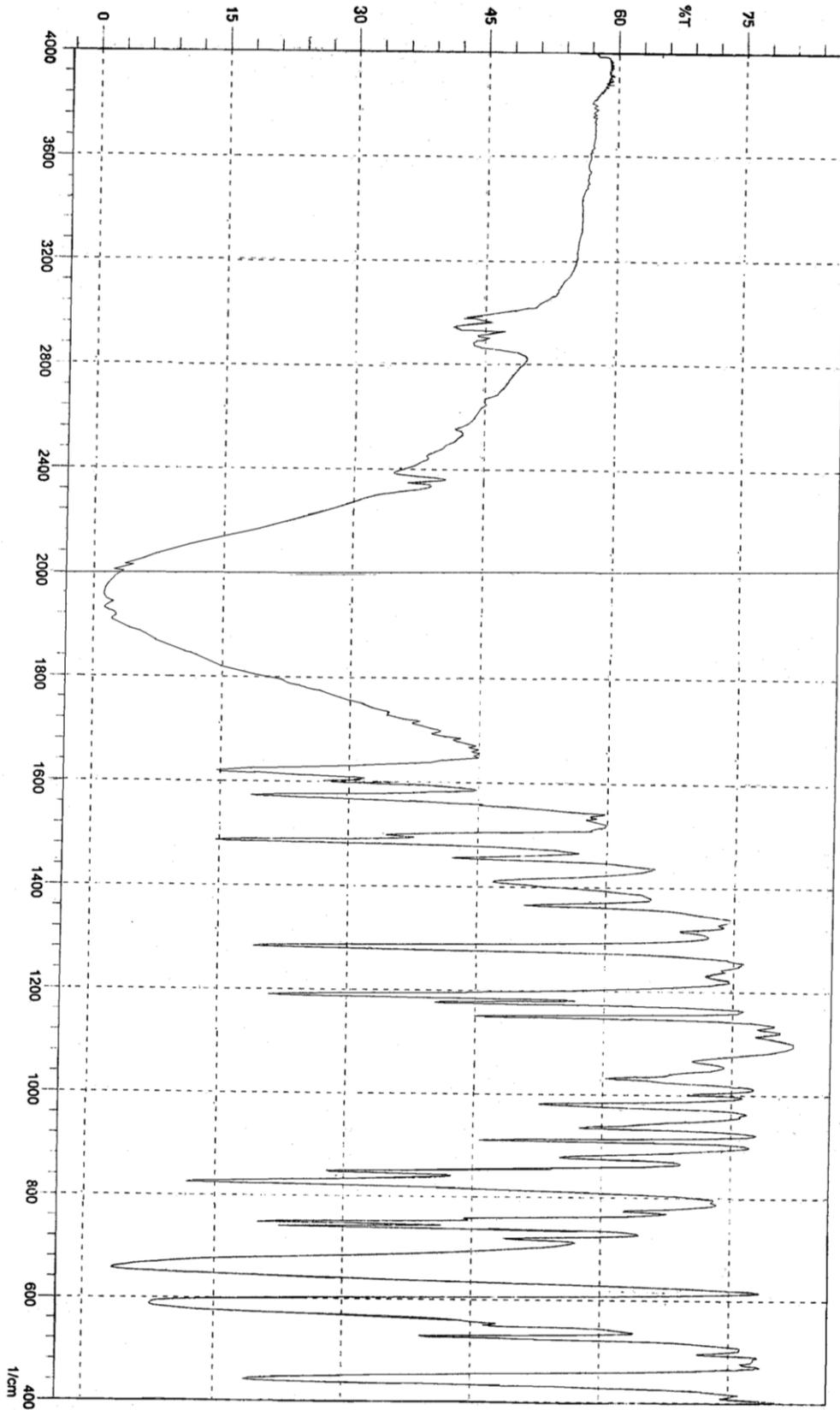
شكل (١٠-٣) طيف IR للمركب (VII)  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}_c]$



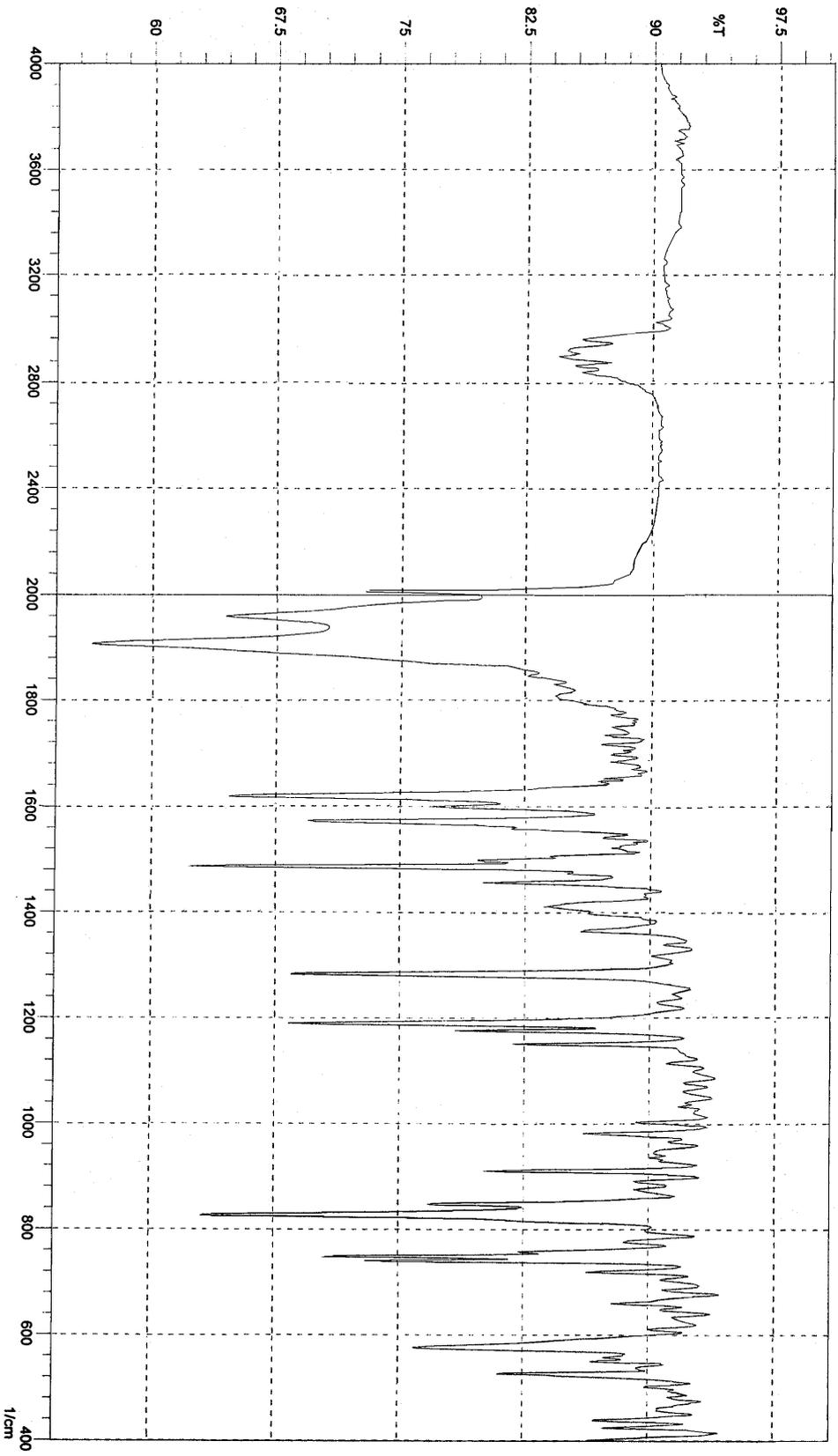
شكل (١١-٣) طيف IR للمركب (VIII)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6\text{L}_D]$



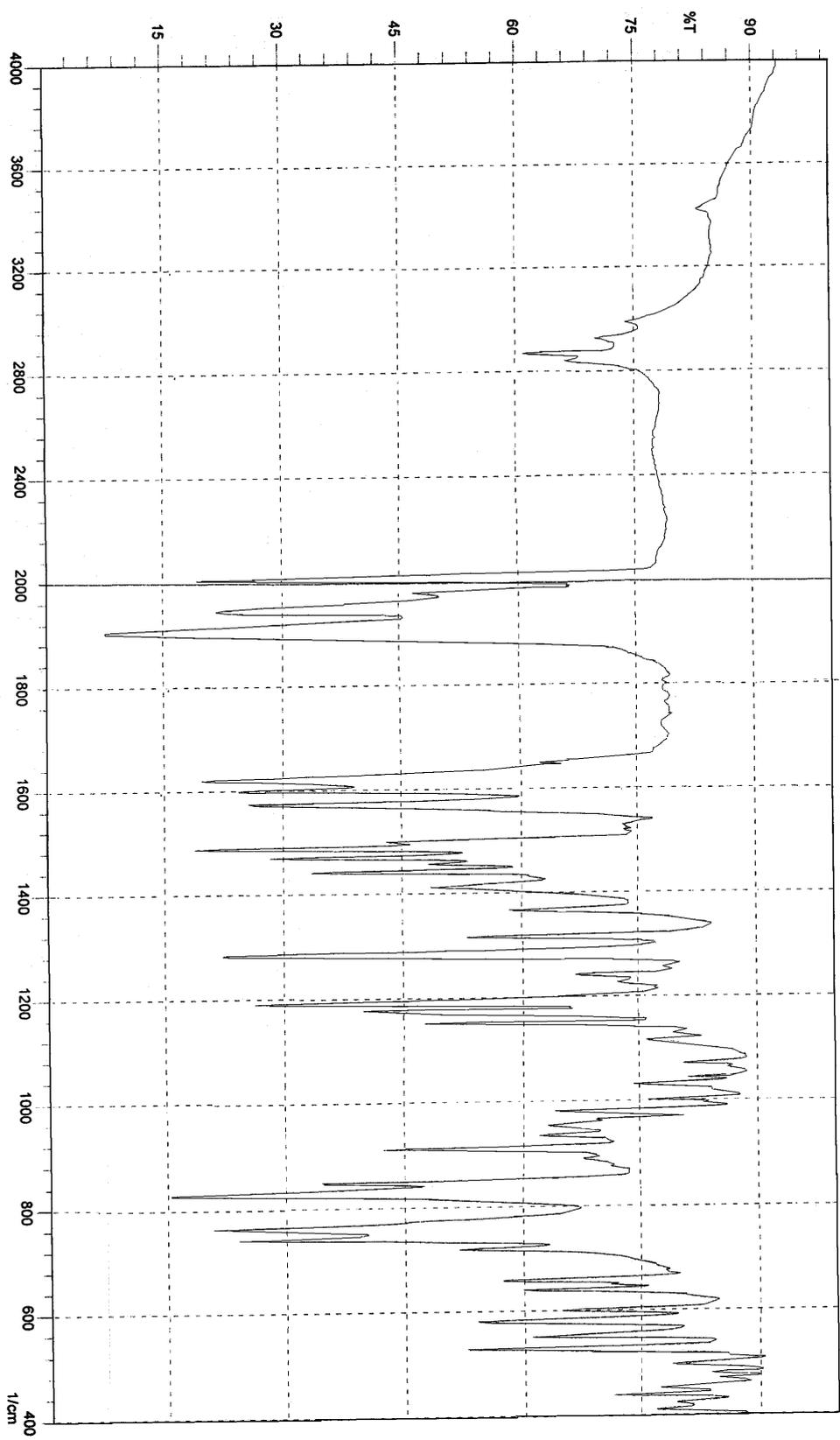
شكل (٣-١٢) طيف IR للمركب  $[\text{Mo}(\text{CO})_6 \cdot \text{L}_E] (\text{IX})$



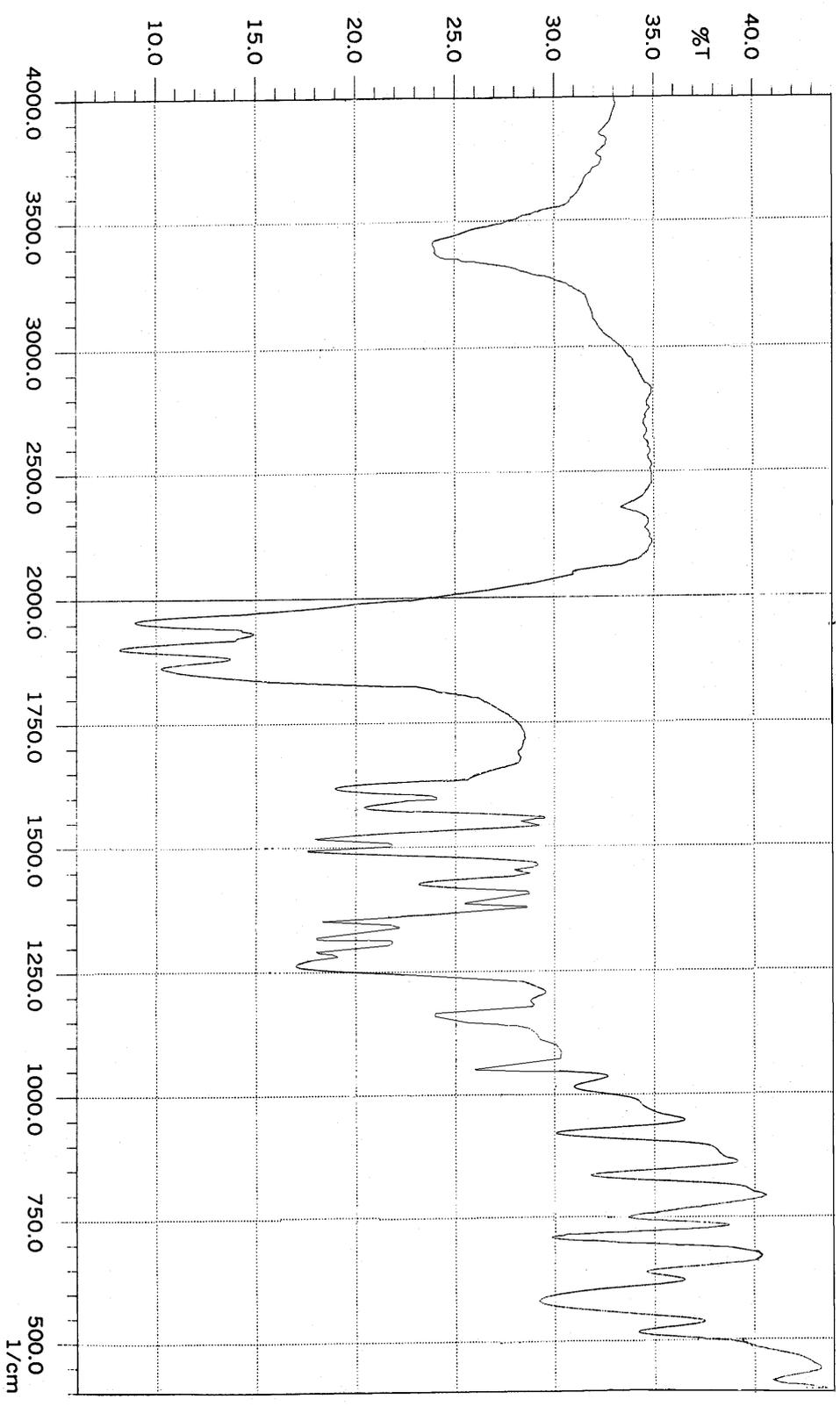
شكل (٣-١٣) طيف IR للمركب (X)  $[(W(CO)_6)_2L_A]$



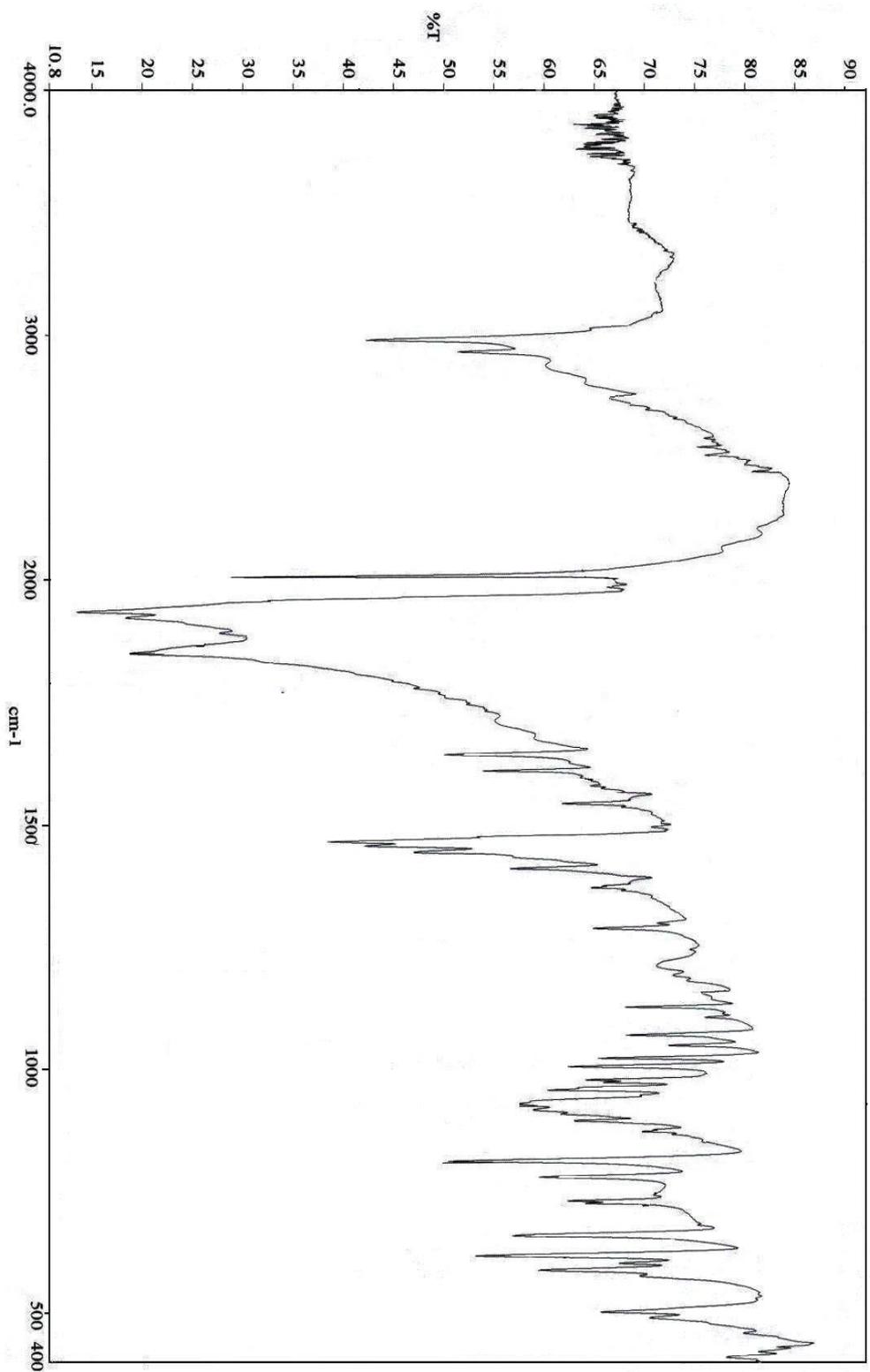
شكل (٣-١٤) طيف IR للمركب (XI)  $[(W(CO)_6)_2L_B]$



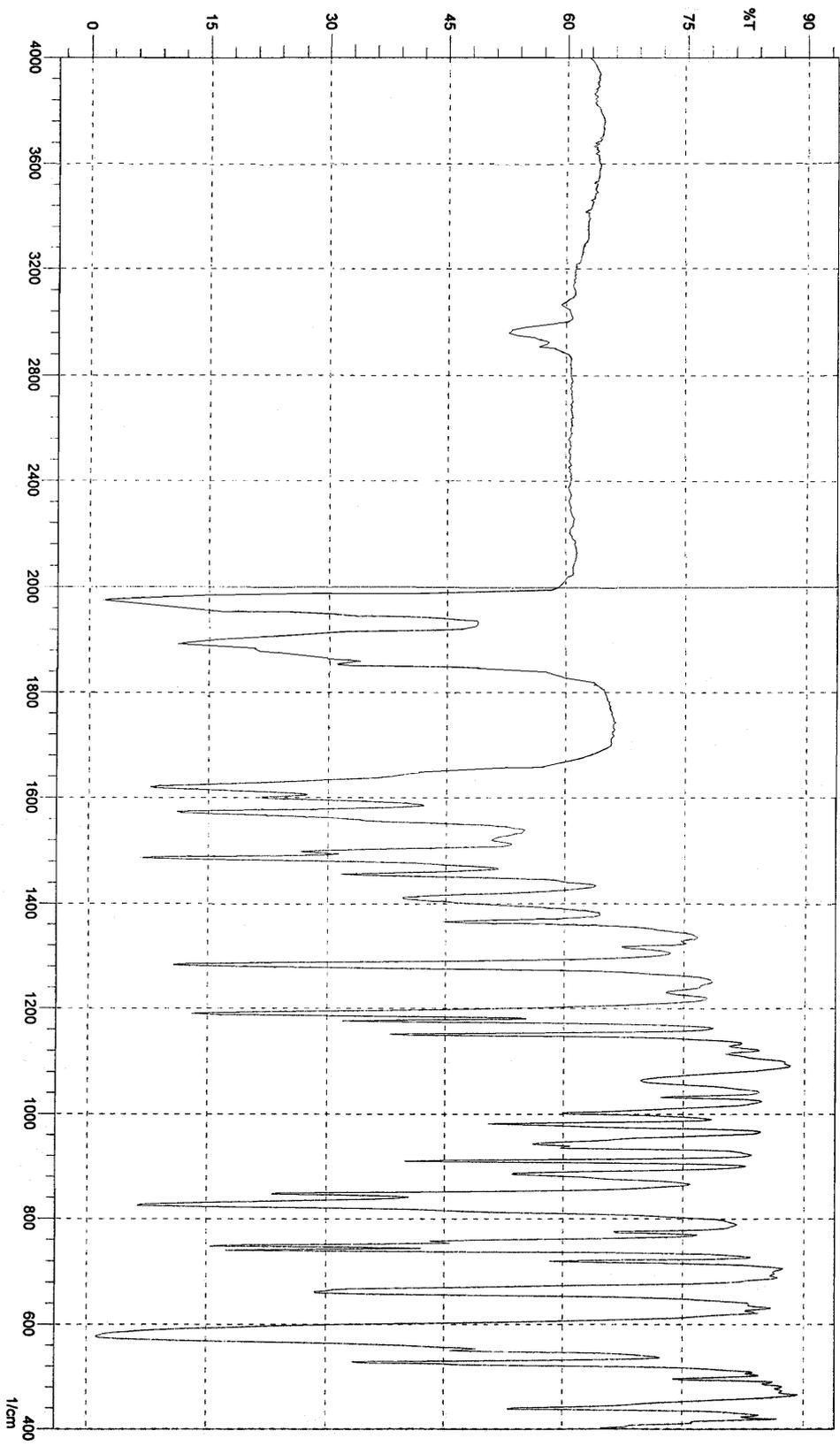
شكل (١٥-٣) طيف IR للمركب (XII)  $[(W(CO)_9)_2L_c]$



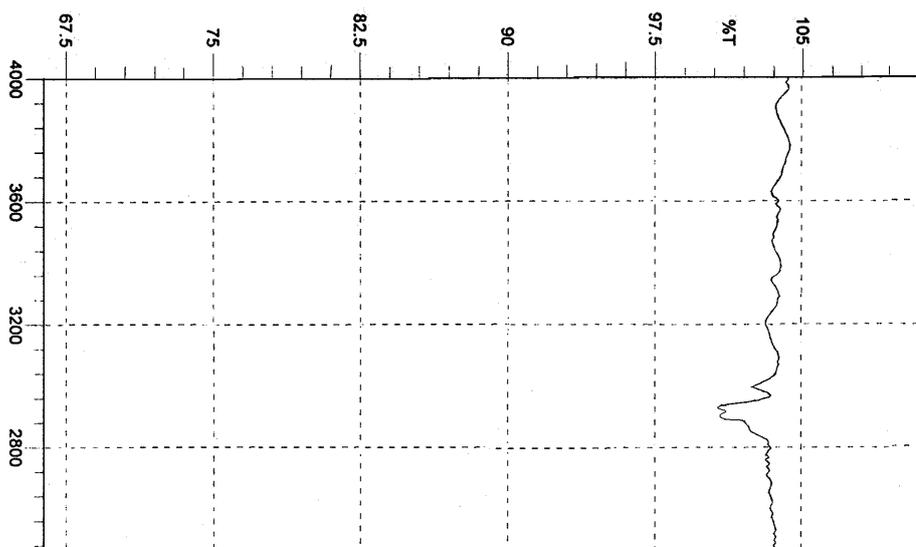
شكل (١٦-٣) طيف IR للمركب (XIII)  $[(W(CO)_6)_2L_2]$



شكل (١٧-٣) طيف IR للمركب (XIV)  $[W(CO)_6 L_E]$

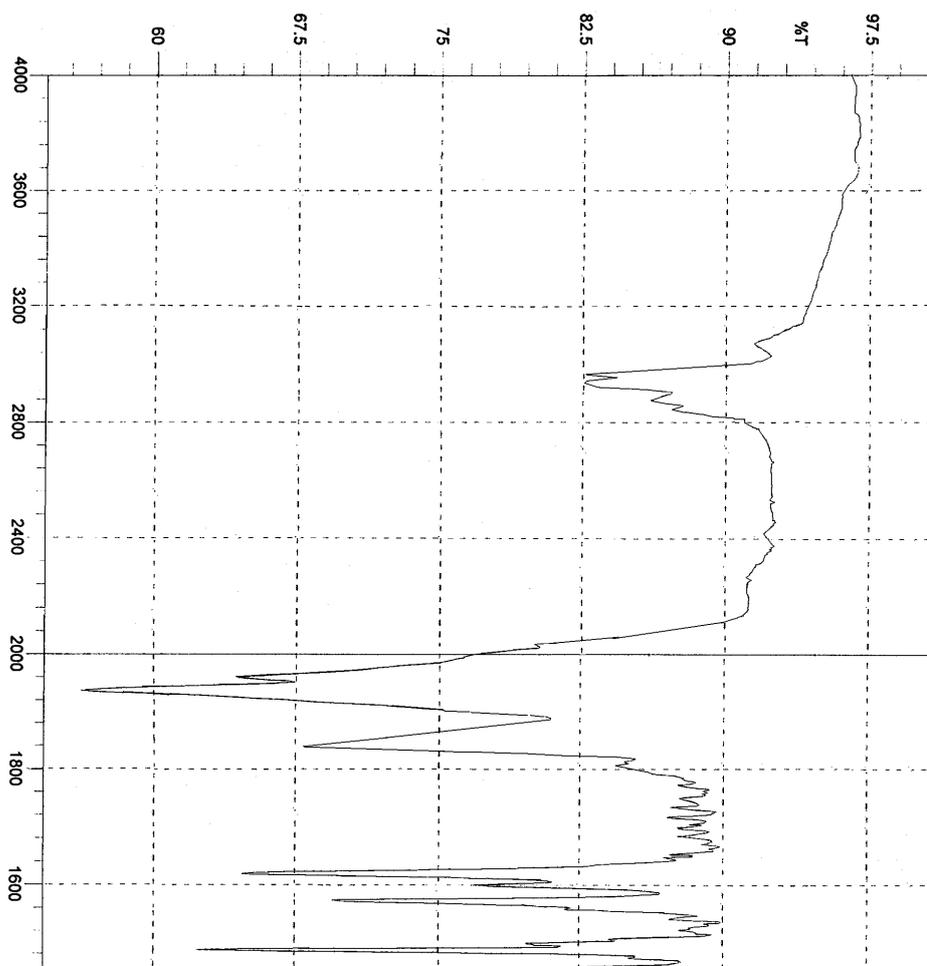


شكل (١٩-٣) طيف IR للمركب  $[(\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy}))_2 \text{L}_A] (\text{XV})$



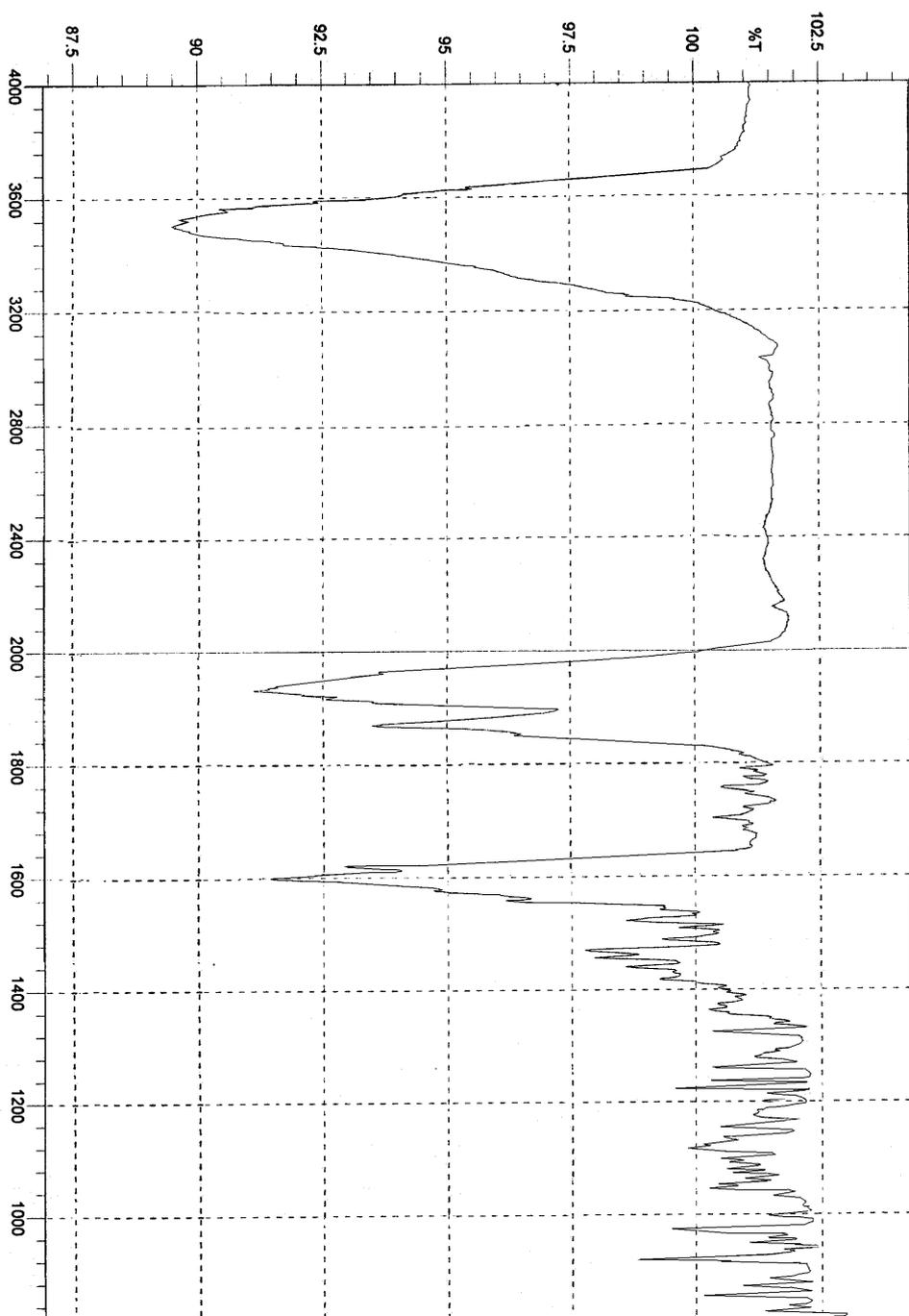


شكل (٢٠-٣) طيف IR للمركب  $[(\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy}))_2 \text{L}_B]$  (XVI)



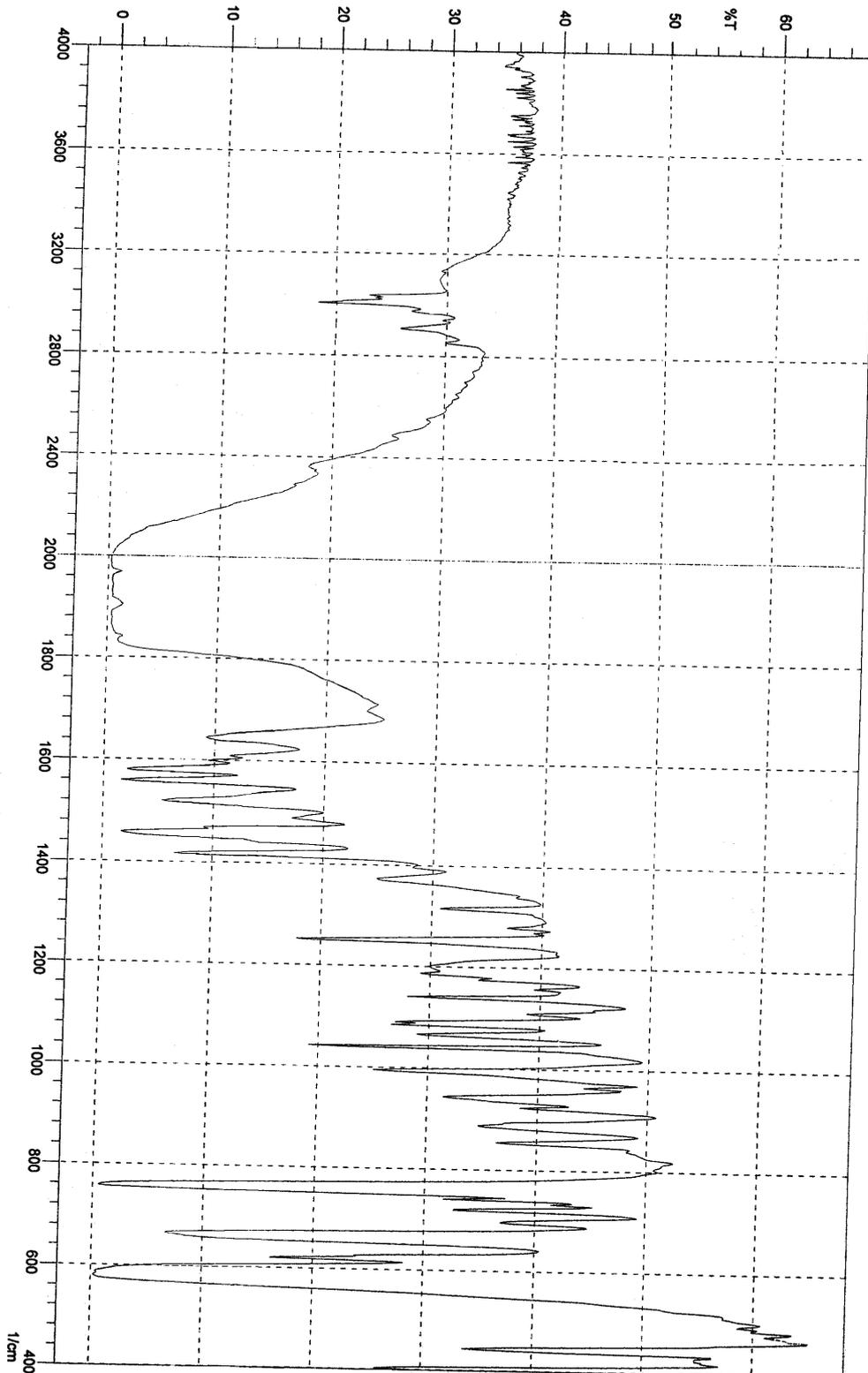


شكل (٢١-٣) طيف IR للمركب  $[(\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy}))_2 \text{L}_c]$  (XVII)

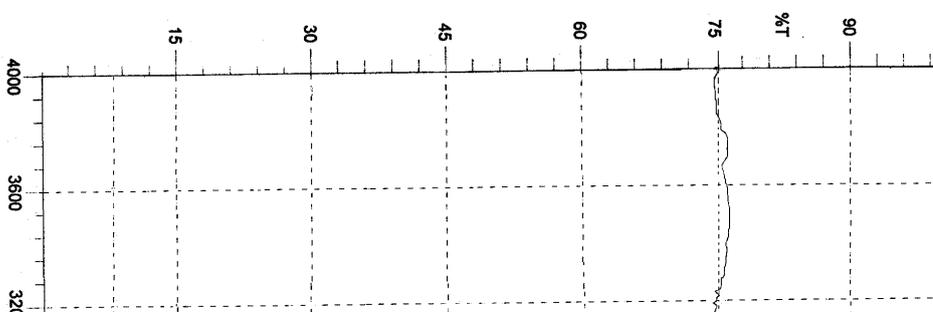




شكل (٢٢-٣) طيف IR للمركب  $[(\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy}))_2 \text{L}_D]$  (XVIII)

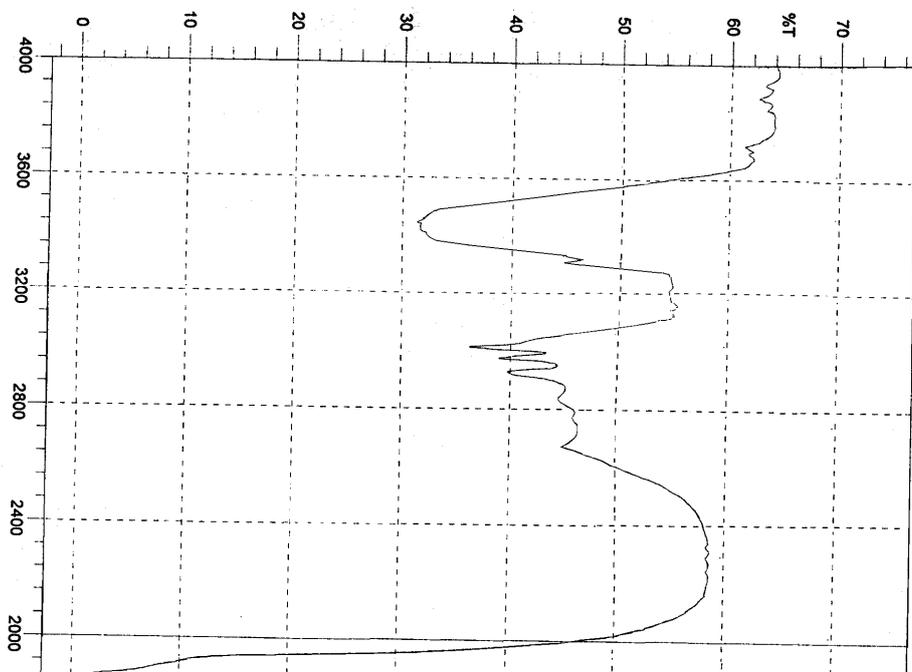


شكل (٢٣-٣) طيف IR للمركب  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy})\text{L}_E]$  (XIX)



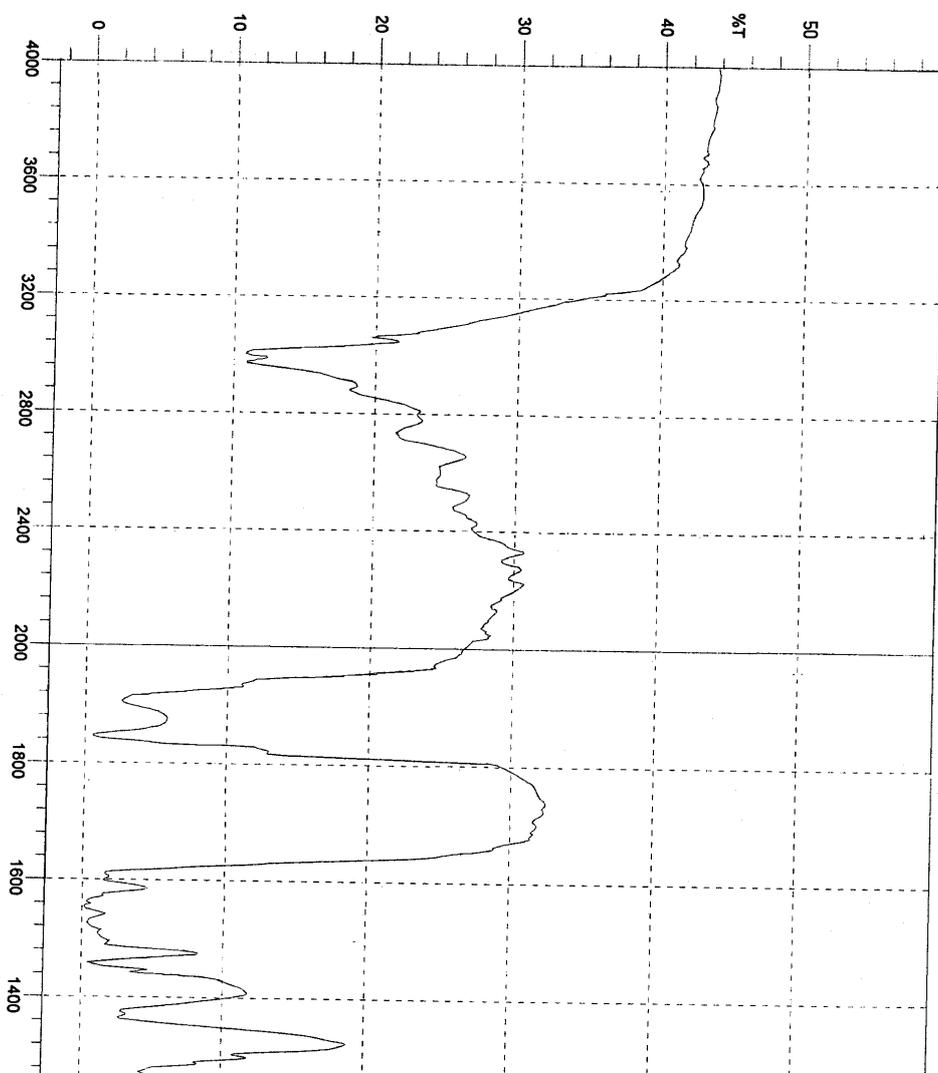


شكل (٣-٢٤) طيف IR للمركب  $[(\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tmen}))_2 \text{L}_A] (\text{XX})$



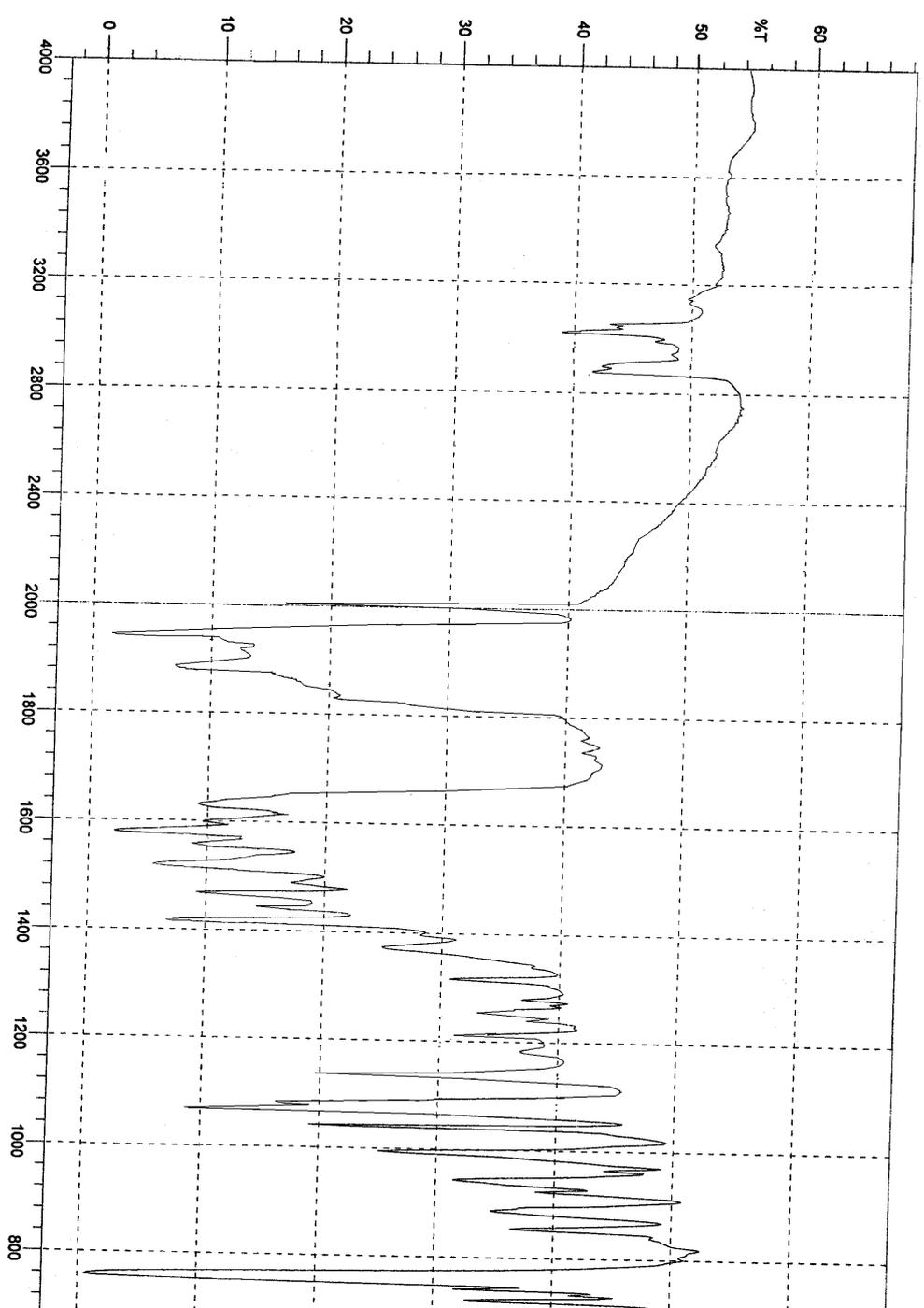


شكل (٢٥-٣) طيف IR للمركب  $[(\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tmen}))_2 \text{L}_D]$  (XXI)

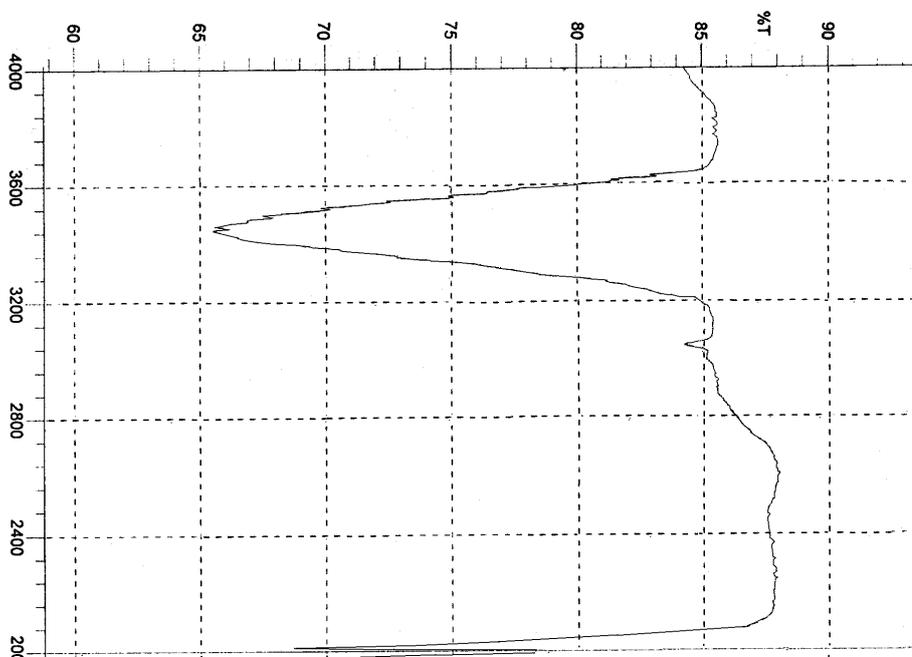




شكل (٢٦-٣) طيف IR للمركب [Mo(CO)<sub>٥</sub>(tmen) L<sub>E</sub>] (XXII)

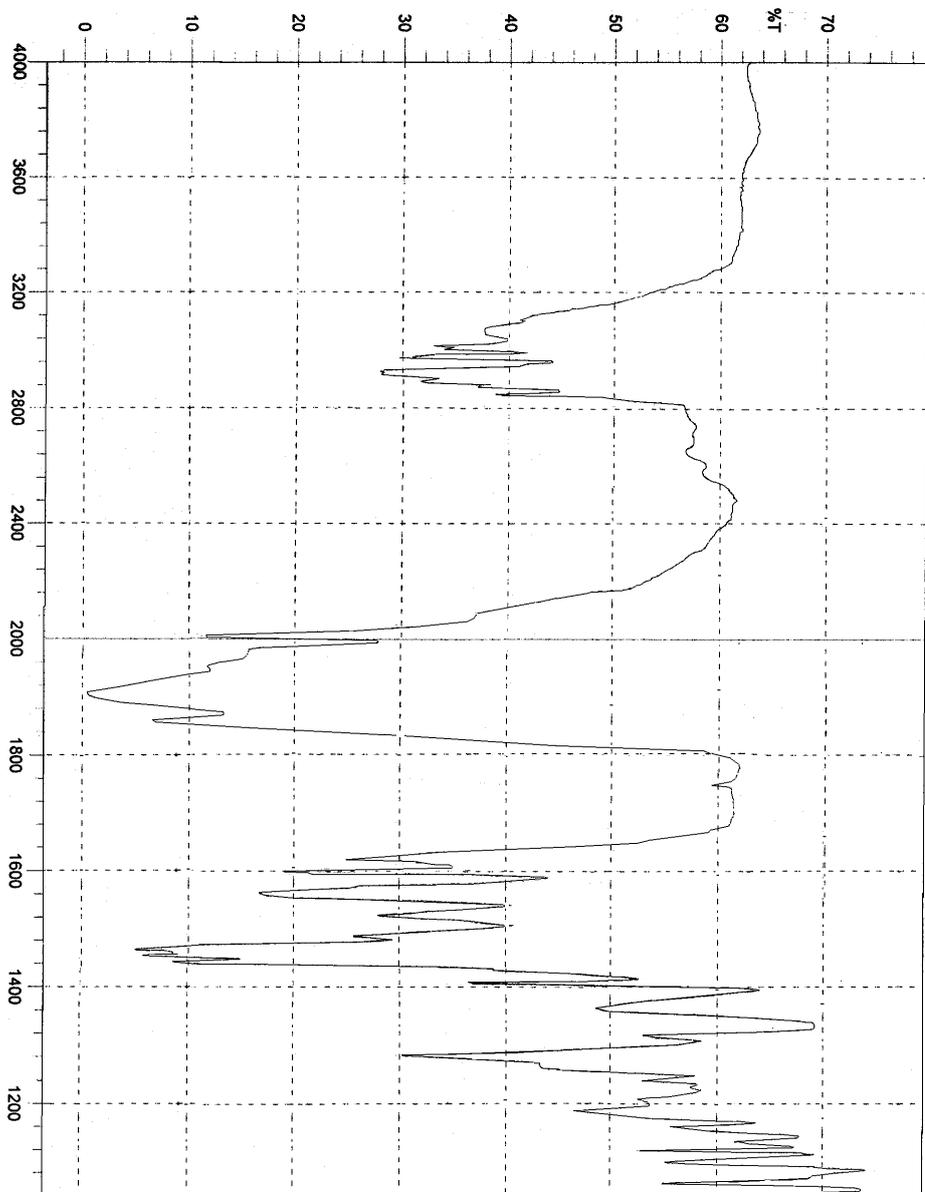


شكل (٢٧-٣) طيف IR للمركب  $[(W(CO)_2(bipy))_2 L_A]$  (XXIII)



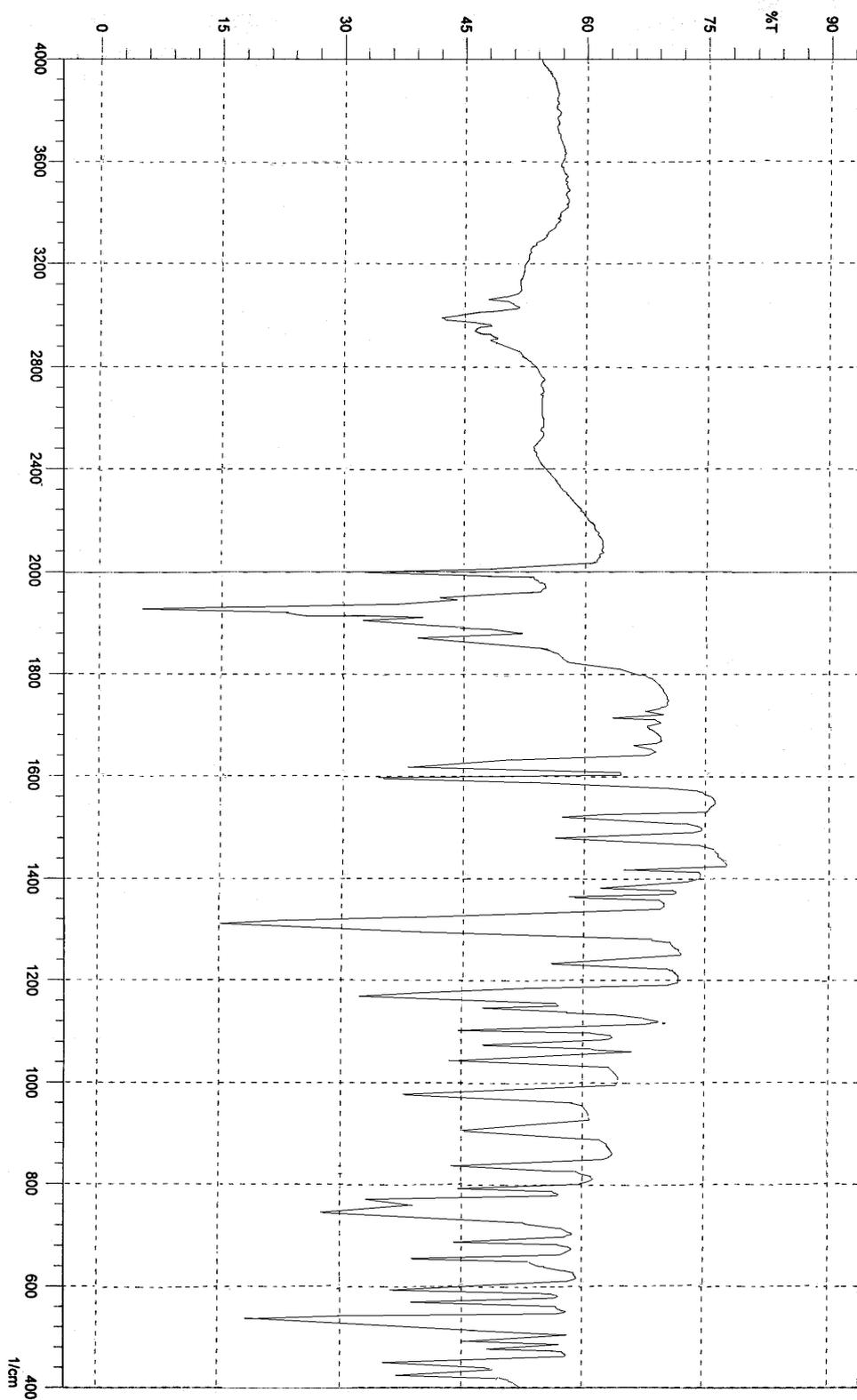


شكل (٣- ٢٨) طيف IR للمركب (XXIV)  $[(W(CO)_2(bipy))_2L_D]$

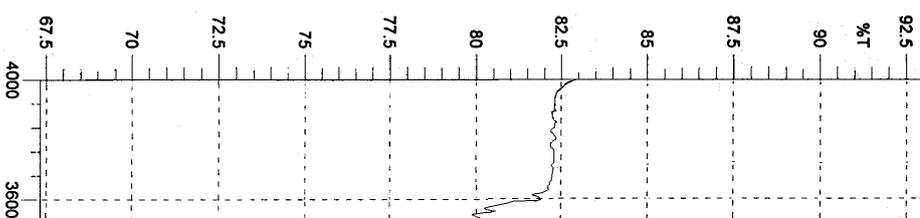




شكل (٢٩-٣) طيف IR للمركب (XXV)  $[W(CO)_3(bipy)_L E]$

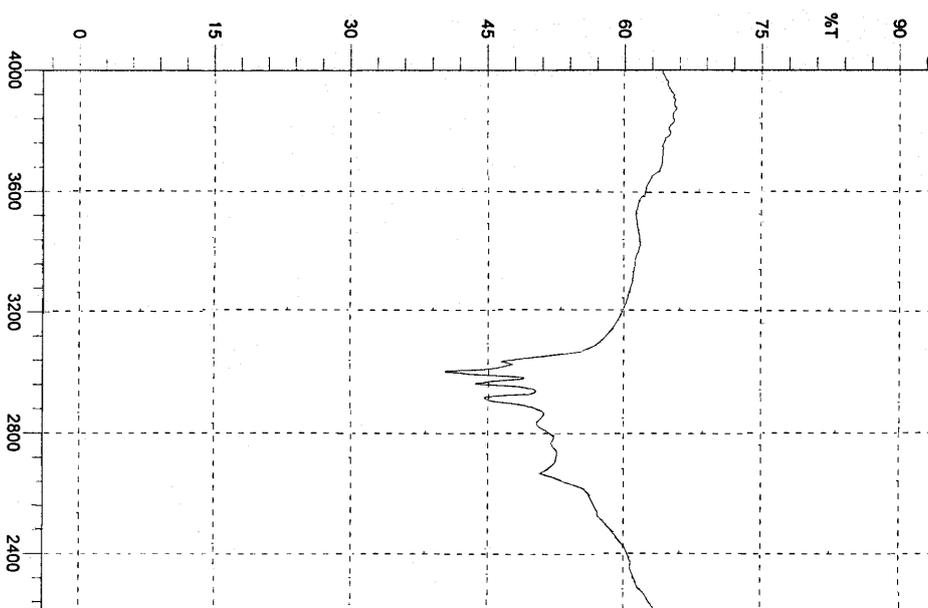


شكل (٣-٣٠) طيف IR للمركب (XXVI)  $[(W(CO)_9(tmen))_2L_A]$



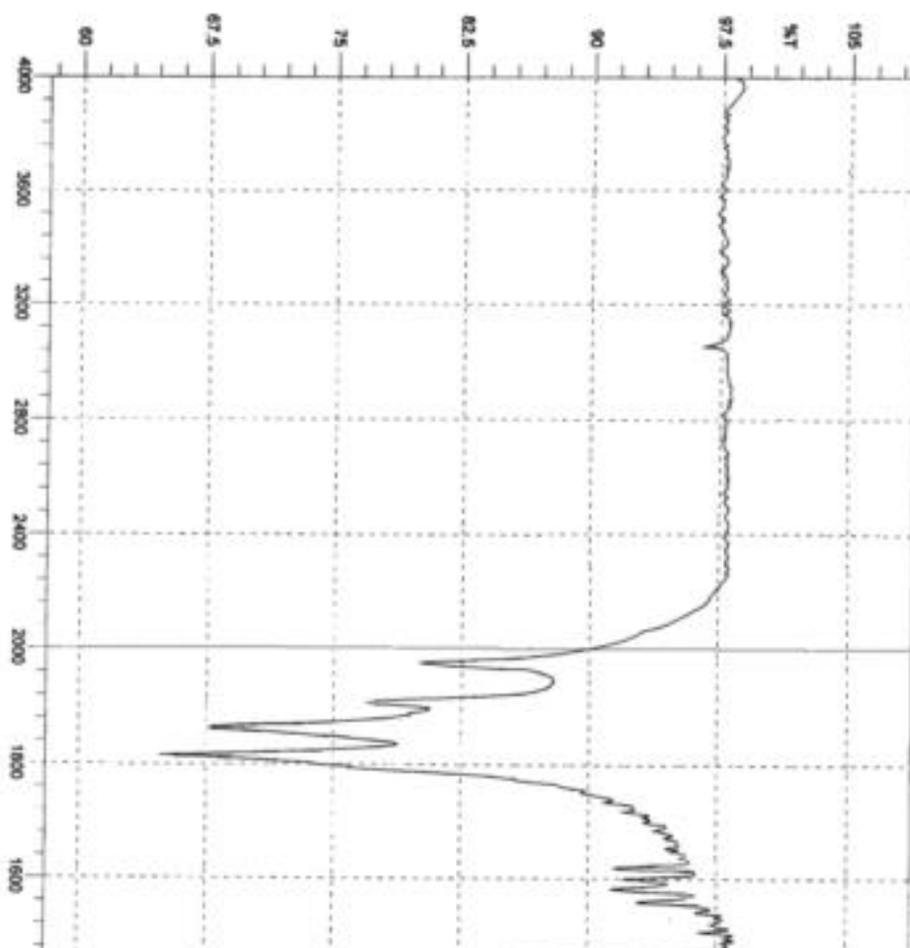


شكل (٣-٣١) طيف IR للمركب (XXVII)  $[(W(CO)_2(tmen))_2L_D]$



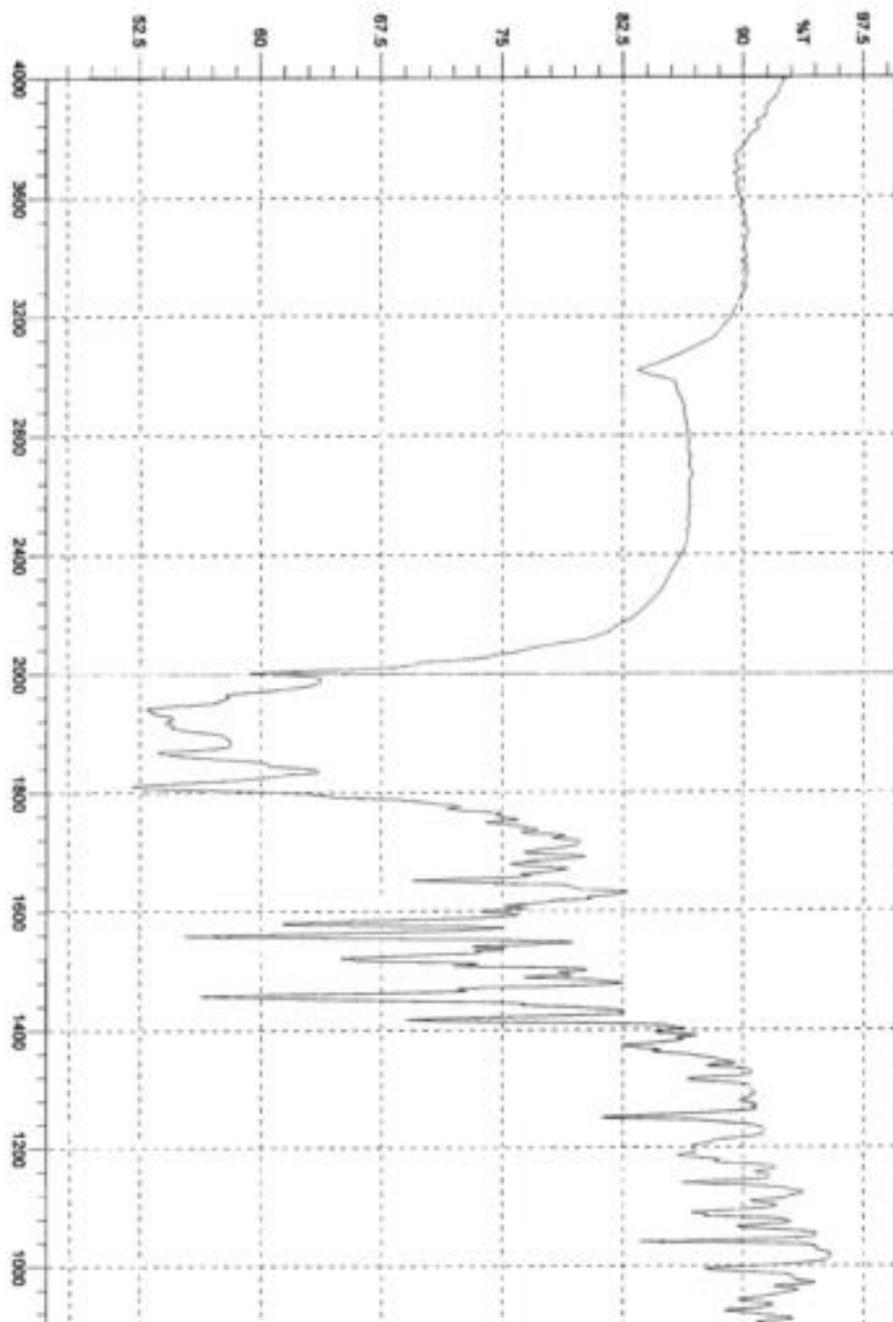


شكل (٣-٣٢) طيف IR للمركب (XXVIII)  $[W(CO)_6(tmen)]_E$



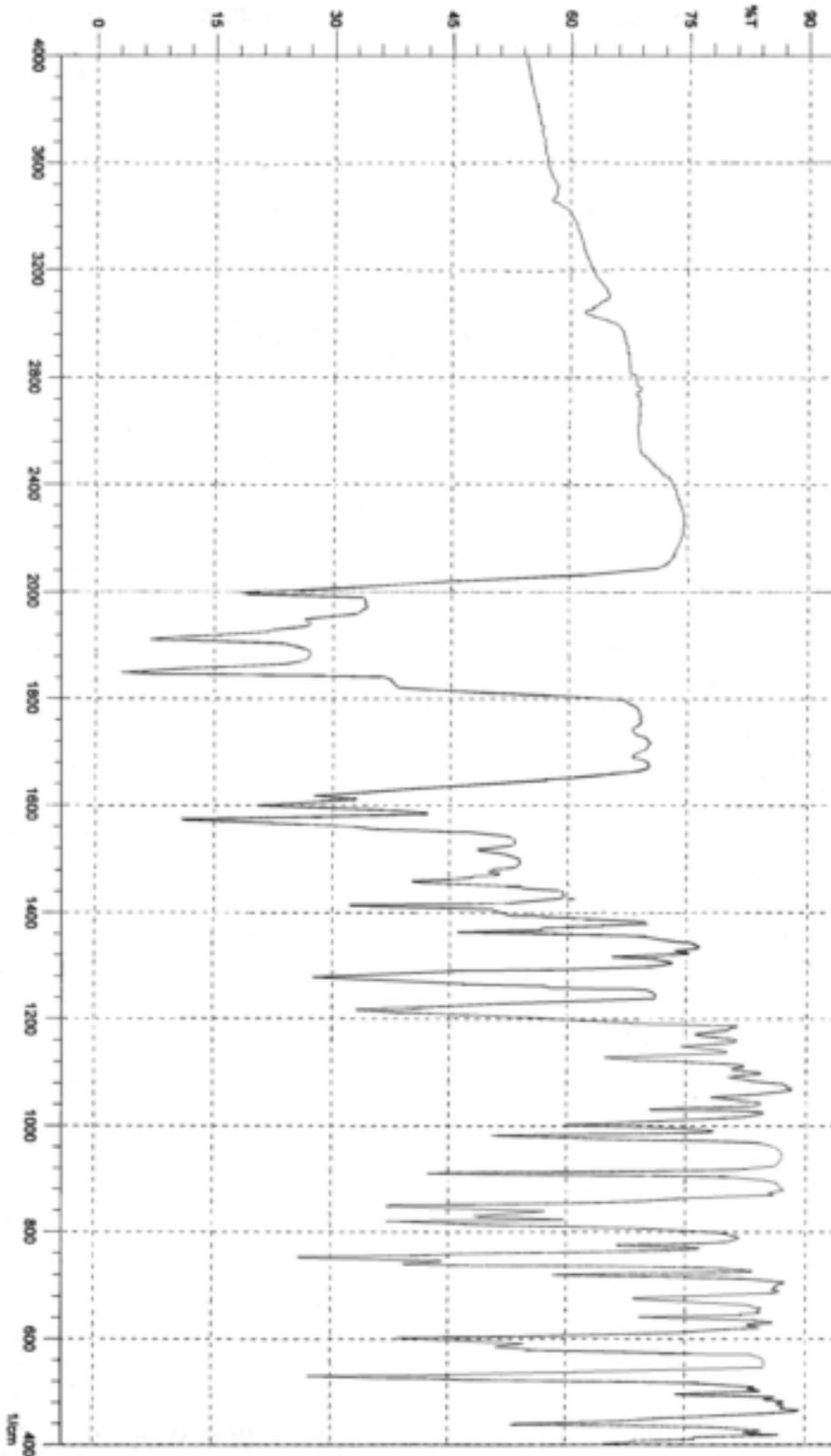


شكل (٣٦-٣) طيف IR للمركب [(Mo(CO)<sub>2</sub> L<sub>F</sub>)<sub>2</sub>] (XXIV)

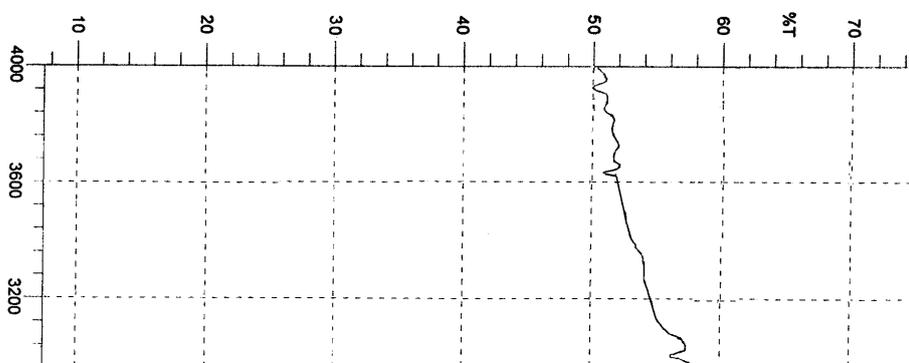




شكل (٣-٣٧) طيف IR للمركب  $[(Mo(CO)_2LH)_2]$  (XXX)



شكل (٣-٣٨) طيف IR للمركب (XXXI)  $[(W(CO)_2L_F)_2]$





شكل (٣٩-٣) طيف IR للمركب (XXXII)  $[(W(CO)_2L_H)_2]$

٣-٣: أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون:  $^1H$ NMR Spectra

١-٣-٣: أطياف الرنين النووي المغناطيسي لليجانادات:

### $^1H$ NMR Spectra of Ligands

لقد استعملت أطياف  $^1H$ NMR في تشخيص الليجانادات المحضرة من تفاعلات الالديهيدات أو الكيتونات مع الأمينات حيث تمتلك الالديهيدات ازاحات كيميائية (Chemical Shift  $\delta$ ) تقع عند ٩.٢-١١.٧ ppm ، أما الأمينات فإنها تمتص في مجال أعلى من الطيف وتظهر ازاحات كيميائية عند ٣.٥-٤.٨ ppm. (١٦٤)

فيما أظهرت أطياف  $^1\text{HNMR}$  المبينة في الأشكال (٤١-٣)-(٤٦-٣) امتصاصات اختلفت فيها هذه الحزم وأظهرت حزم جديدة تعود إلى بروتونات مجموعة الازوميثين (-HC=N-) وبقية أنواع البروتونات كما مبينة في الجدول (٨-٣).

تحتوي ليجاندات  $\text{L}_D$ ,  $\text{H}_2\text{L}_F$ ,  $\text{H}_2\text{L}_H$  على مجاميع OH الفينولية والإزاحة الكيماوية لبروتونات هذه المجاميع حساسة جدا تجاه التركيز الذي يؤثر على الأصرة الهيدروجينية بين الجزيئات أو الأواصر الهيدروجينية الضمنية، حيث اظهر طيف  $^1\text{HNMR}$  للليجان  $\text{L}_D$  إزاحة كيماوية لبروتون OH عند ١٢.٧ ppm مقارنة مع بروتون OH في الليجان  $\text{H}_2\text{L}_F$ ,  $\text{H}_2\text{L}_H$  الذي ظهر عند ١٣.٣ ppm على التوالي وهذا ناتج عن التاصر الهيدروجيني العالي في هذه الليجان  $\text{L}_D$  وهو يتوافق مع ما جاء في الأدبيات (١١٠-١١٤, ١١٩, ١٦٥-١٦٧).

### ٣-٢-٣: أطياف $^1\text{HNMR}$ للمعقدات: $^1\text{HNMR}$ Spectra of Complexes

لقد تم دراسة أطياف  $^1\text{HNMR}$  لبعض من المعقدات المحضرة المبينة في الأشكال (٤٧-٣)-(٥٨-٣)، والمبينة قيم امتصاصها في الجدول (٨-٣)، وتبين إن أطياف الليجان  $\text{L}_D$  تعاني تغيرا في تعددية ومساحة حزم الامتصاص للبروتونات التي لا تعاني استبدالاً أو فقداً.

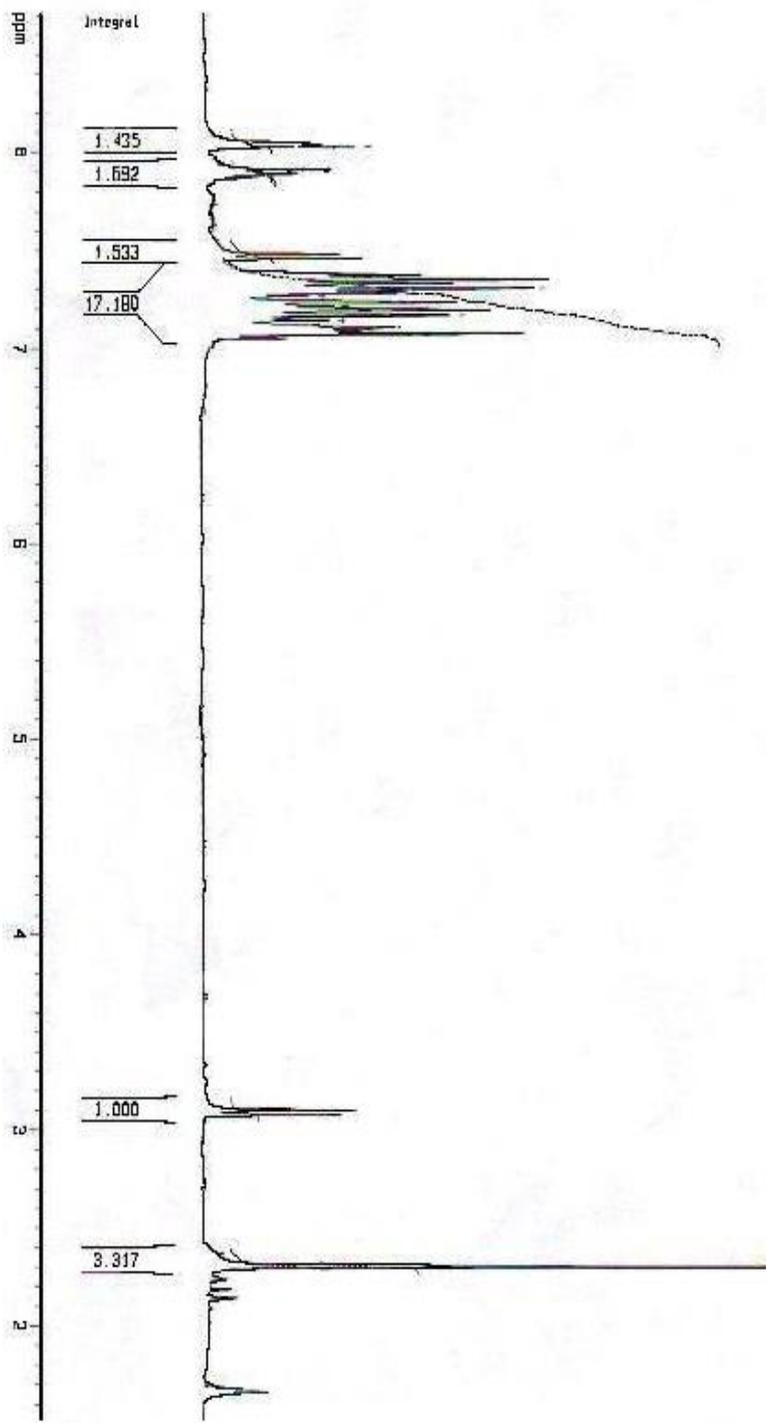
إن اختفاء حزمة الامتصاص العائدة لبروتون -OH التي ظهرت في طيف كل من الليجانين  $\text{H}_2\text{L}_H$  و  $\text{H}_2\text{L}_F$  في أطياف كل من المعقدات XXIX, XXX كما في الشكلين (٥٦-٣)، (٥٧-٣) نتيجة لفقدان هذا البروتون يؤكد عملية تاصر الفلز مع ذرات الاوكسجين لايون الفينوليت وهذا يتطابق مع الأدبيات (١١٠-١١٣, ١٢٩).

أما في طيف المعقدات VIII, XIII (الشكلين (٤٨-٣)، (٥١-٣))، فلو حظ ظهور امتصاص عائد لبروتون (-OH) وذلك يشير إلى عدم ارتباط مجموعة (-OH) الفينولية بالفلزات، كما لوحظ حصول إزاحة لموقع الامتصاص لبروتونات مجموعة (-CH=N-) بحدود (٠.٣ ppm) نحو مجال أعلى عند تكوينها للمعقدات من خلال المقارنة بين طيف الليجان  $\text{H}_2\text{L}_H$  والمعقد (XXX) وذلك لارتباط ووهب الزوج الإلكتروني لذرة النتروجين إلى ذرات الفلز.

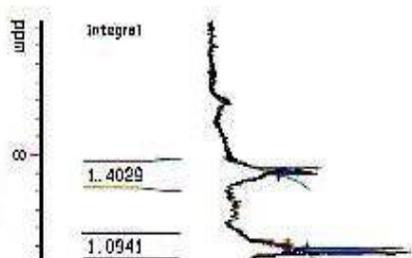
جدول (٨-٣) أهم مواقع الإزاحة الكيماوية (ppm) في طيف  $^1\text{HNMR}$  للليجان  $\text{L}_D$  والمعقدات المحضرة.

المركب	$\text{CH}_2$	arom. H	CH=N	O-H
$\text{L}_A$	٢.٢٧ (٦H)	٧.٠-٨.٢ (١٧H)	---	---
$\text{L}_B$	٢.١٨ (٦H)	٦.٨-٨.٢ (١٧H)	---	---
$\text{L}_C$	١.٦ (٦H)	٦.٧-٨.١ (١٧H)	---	---

10.2(2H)		6.7-8.3(17H)	---	L <sub>D</sub>
12.7(2H)		6,7-7.9(17H)	---	H <sub>1</sub> L <sub>F</sub>
13.3(2H)	8.9(2H)	6.0-7.7(20H)	---	H <sub>1</sub> L <sub>H</sub>
---	---	7.0-7.6(17H)	2.3(6H)	V
10.210	---	7.8(17H)	---	VIII
	8.6(H)	7.7(εH), 7.7(εH)	1.6-2.2(6H)	IX
	---	6.8-8.1(17H)	1.8(6H)	X
10.4(2H)		6.9-7.8(17H)	---	XIII
	8.0(1H)	6.7-7.8(8H)	1.0-1.7(6H)	XIV
---	---	7.77(33H)	2.30(6H)	XV
		6.0-7.6(23H)	1.9(2εH)	XX
		6.9-7.8(33H)	2.1(6H)	XXIII
---		7.1-8.0(36H)	---	XXIX
	8.4- 8.0(εH)	7.1-8.0(32H)	---	XXX

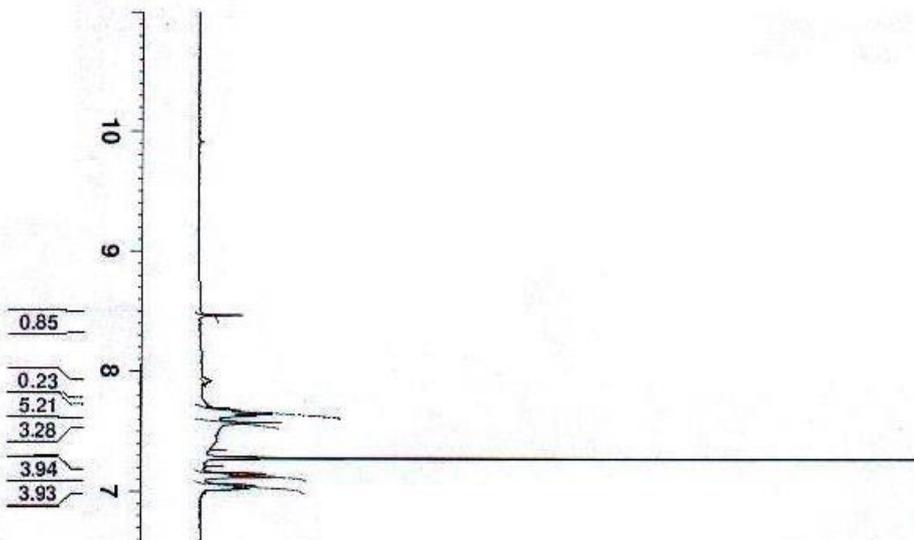


شكل (٤١-٣) طيف  $^1\text{H NMR}$  للمركب  $\text{L}_\text{A}$





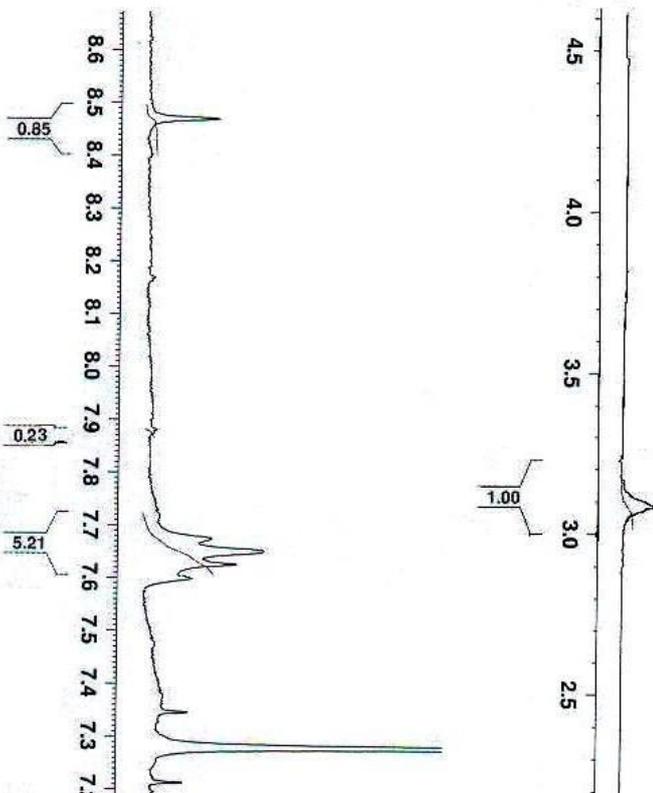
شكل (٤٢-٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب  $\text{L}_B$





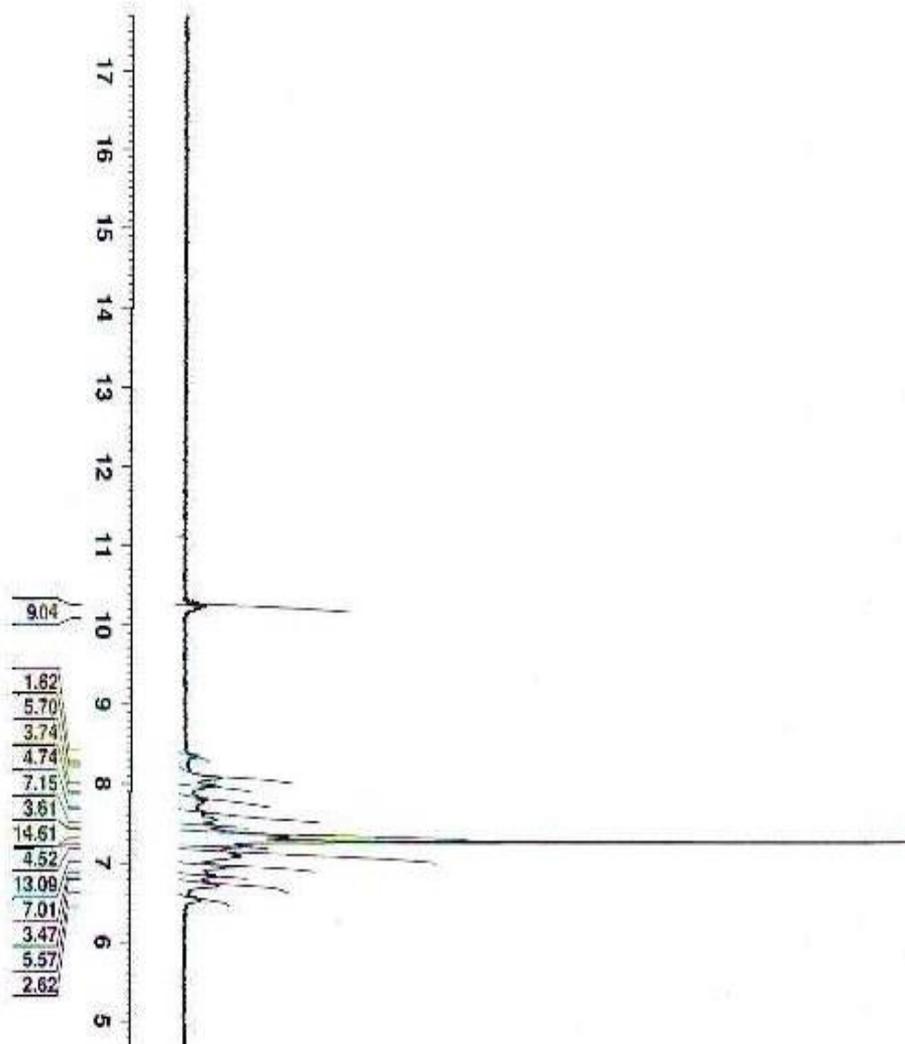
( a )

شكل (٤٣-٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب  $L_c$





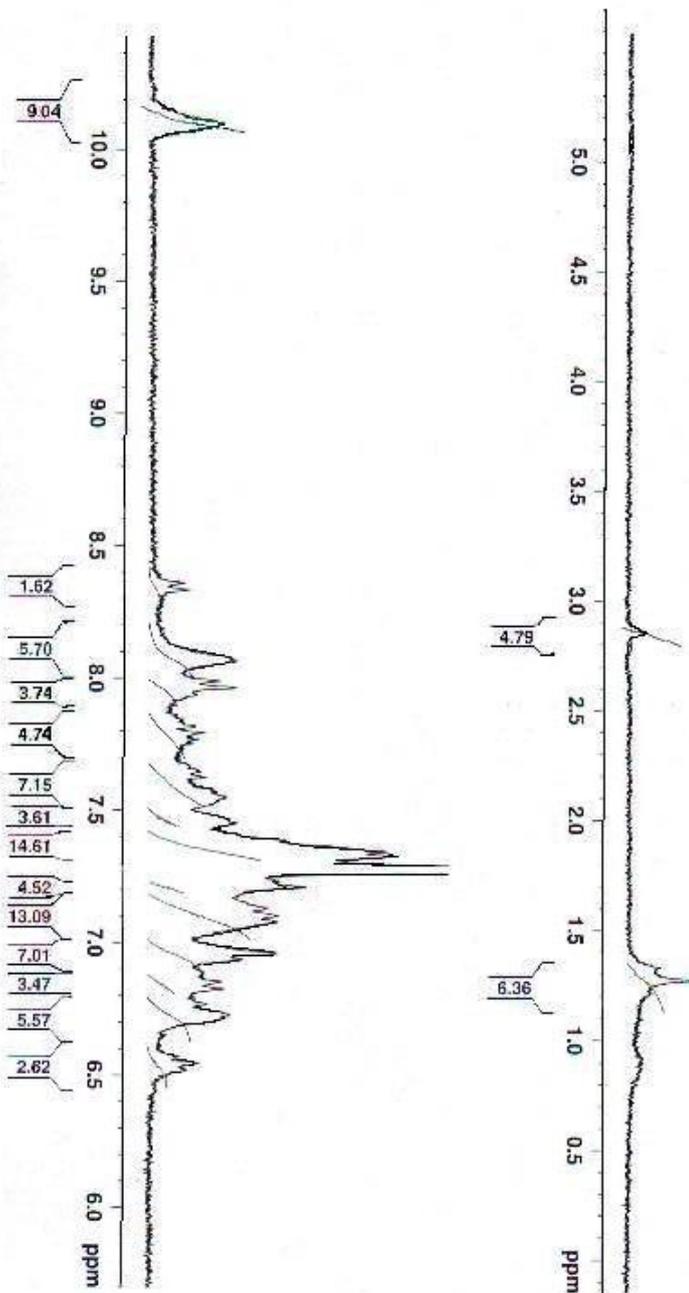
( b )



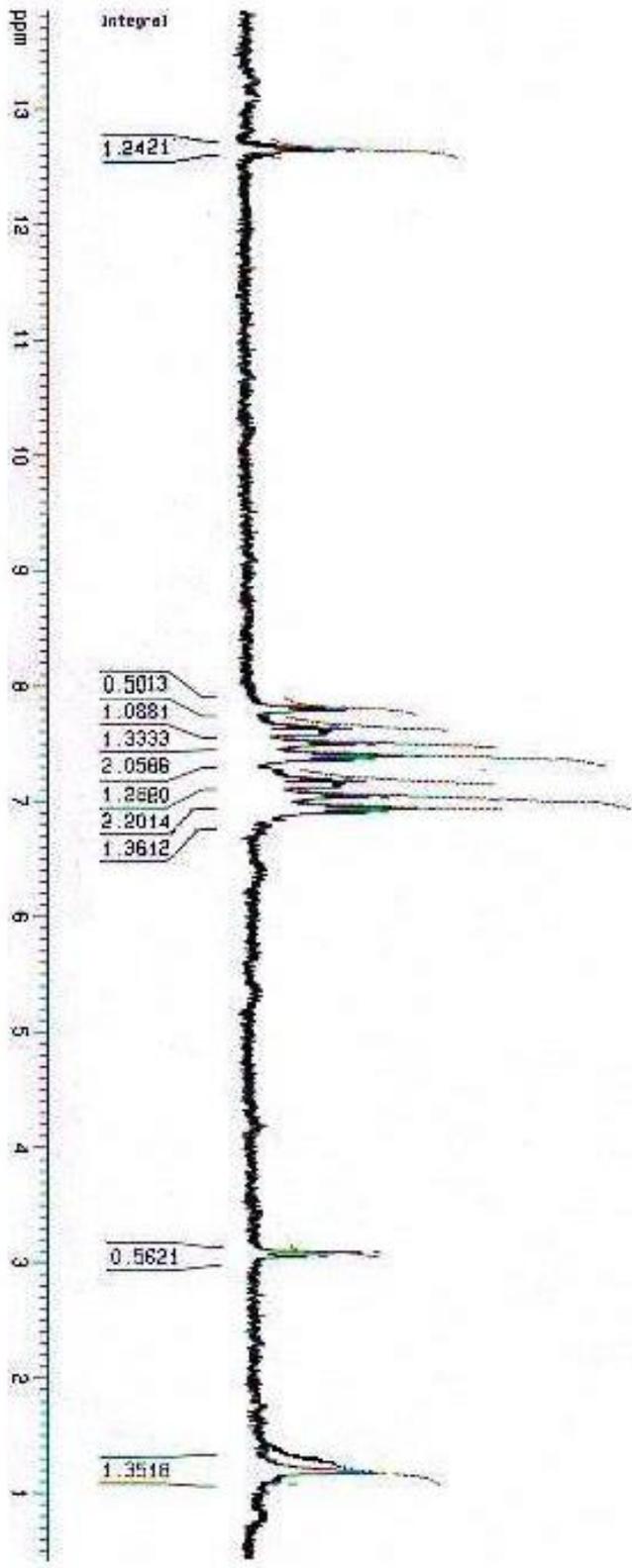


( a )

شكل (٤٤-٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب  $\text{L}_D$

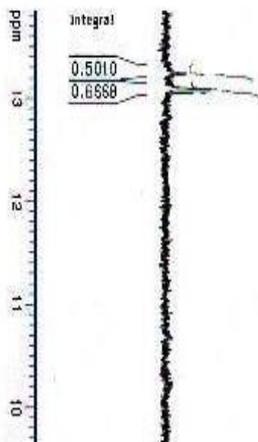


(b)



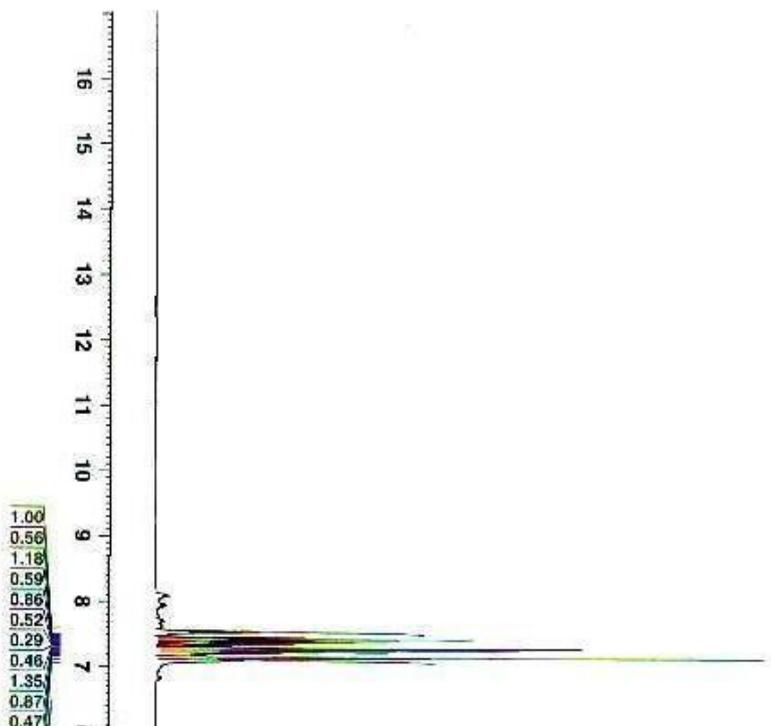
شكل (٤٥-٣) طيف  $^1\text{H NMR}$  للمركب  $\text{H}_2\text{L}_F$

شكل (٤٦-٣) طيف  $^1\text{H NMR}$  للمركب  $\text{H}_2\text{L}_F$





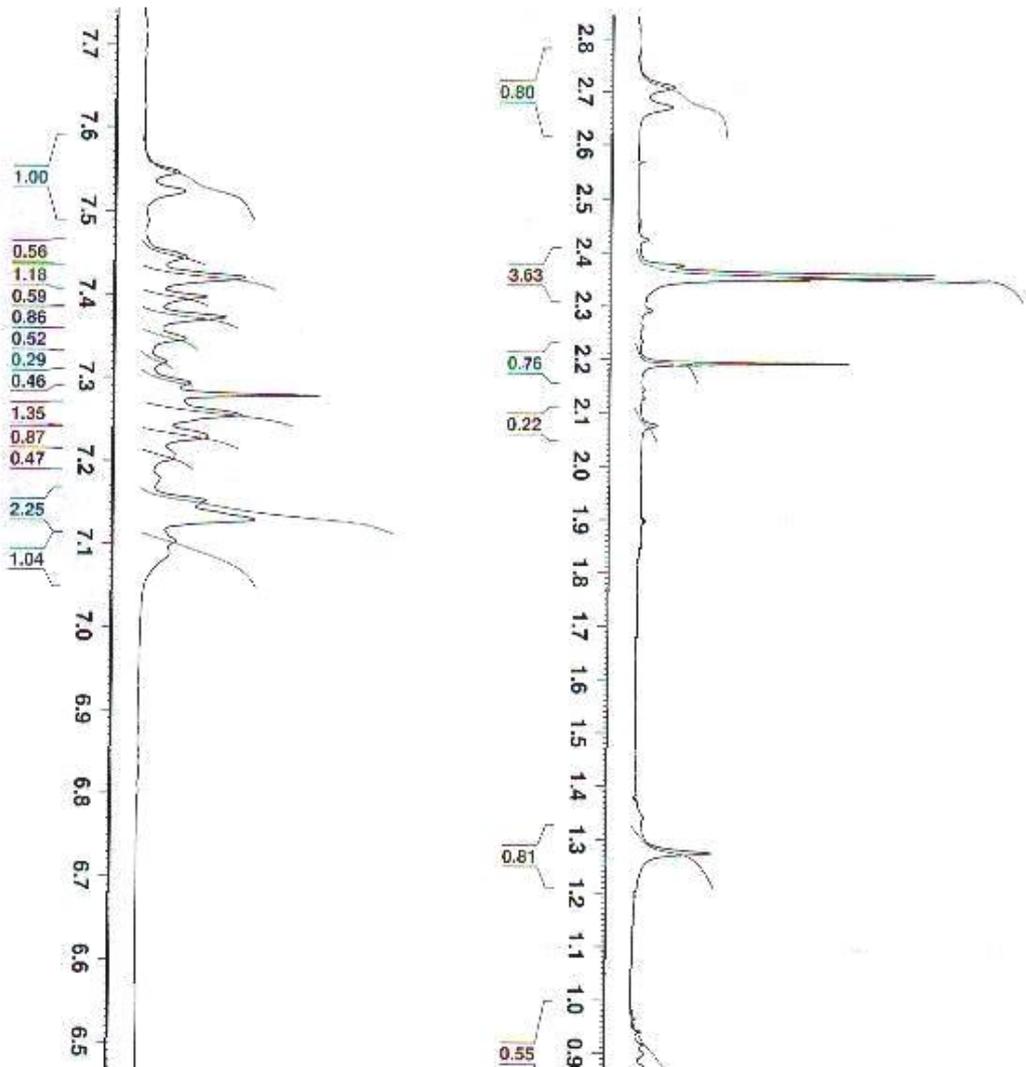
شكل (٤٦-٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب  $\text{H}_2\text{L}_\text{H}$





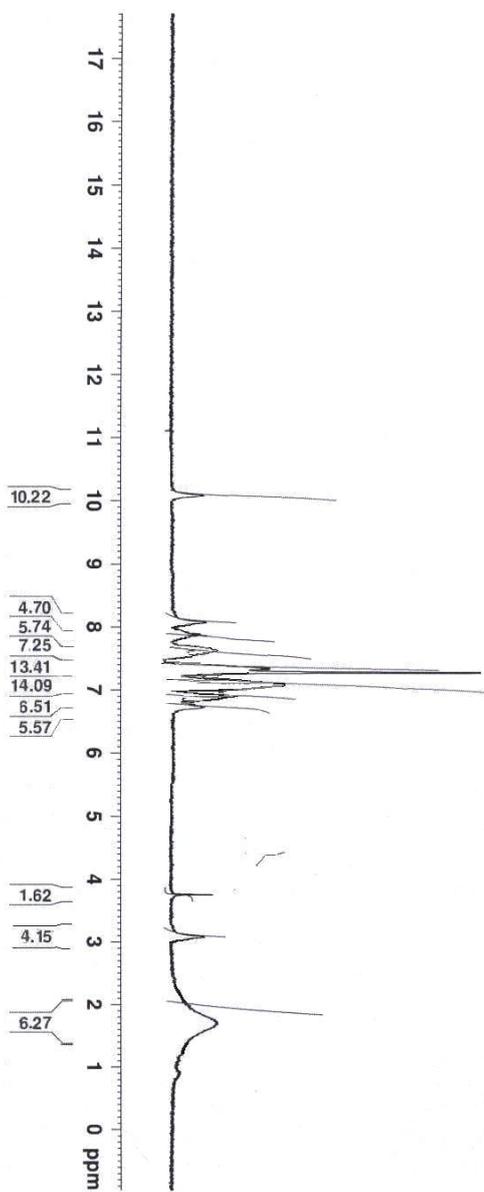
(a)

شكل (٤٧-٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب (V)



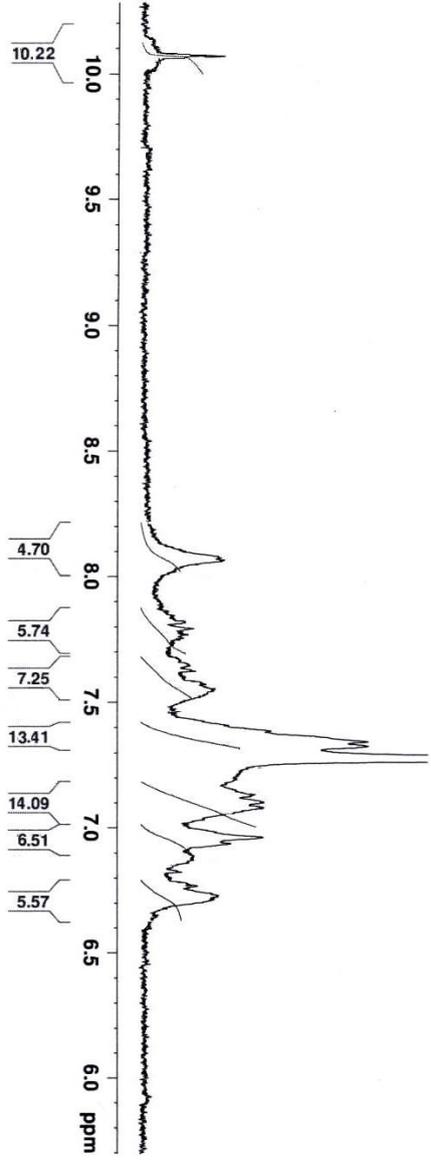
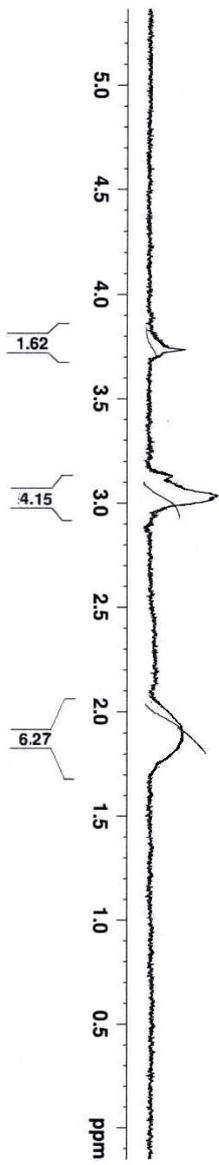


b



( a )

شكل (٤٨-٣) طيف  $^1\text{H NMR}$  للمركب (VIII)



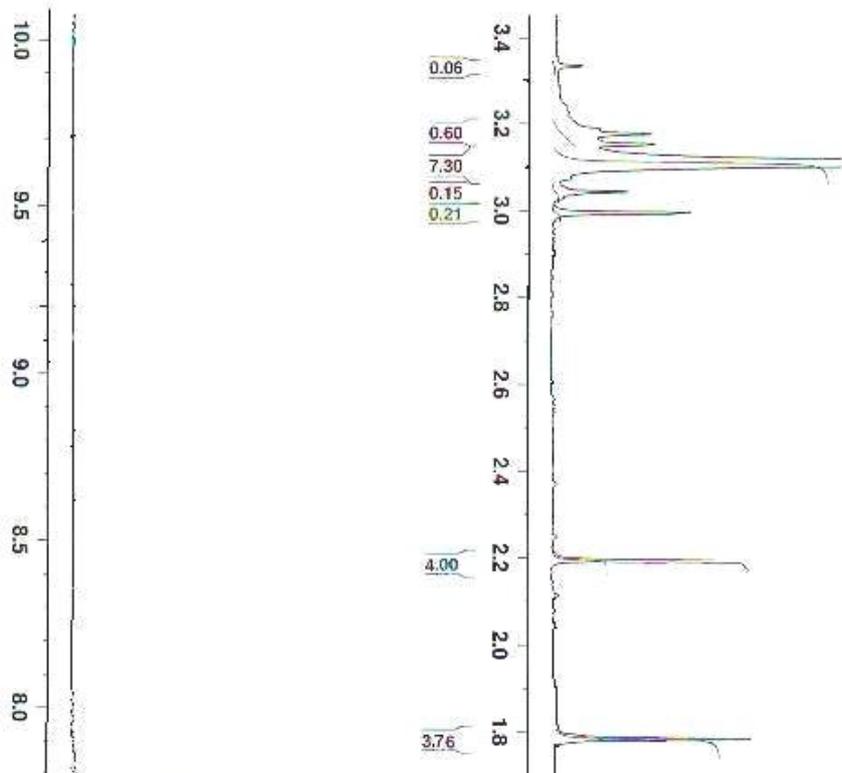
( b )

19 18 17 16 15 14 13 12 11



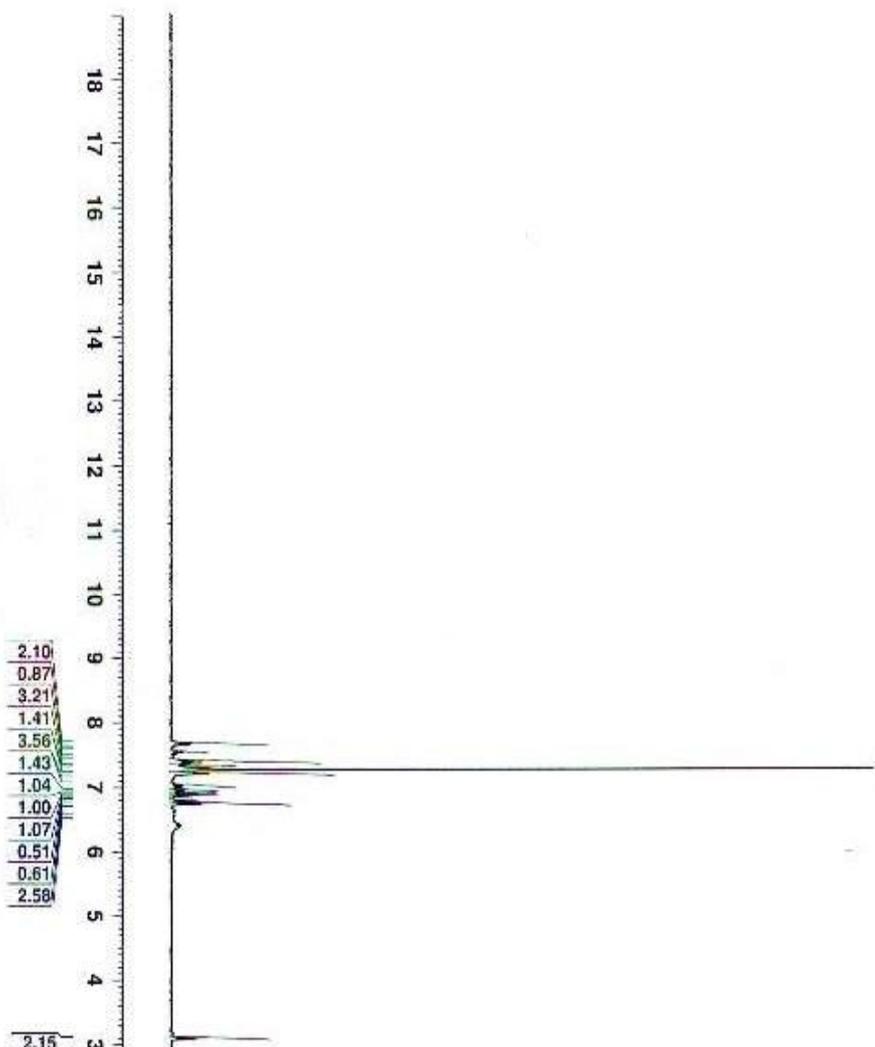
( a )

شكل (٣-٤٩) طيف  $^1\text{H}$ NMR للمركب (IX)





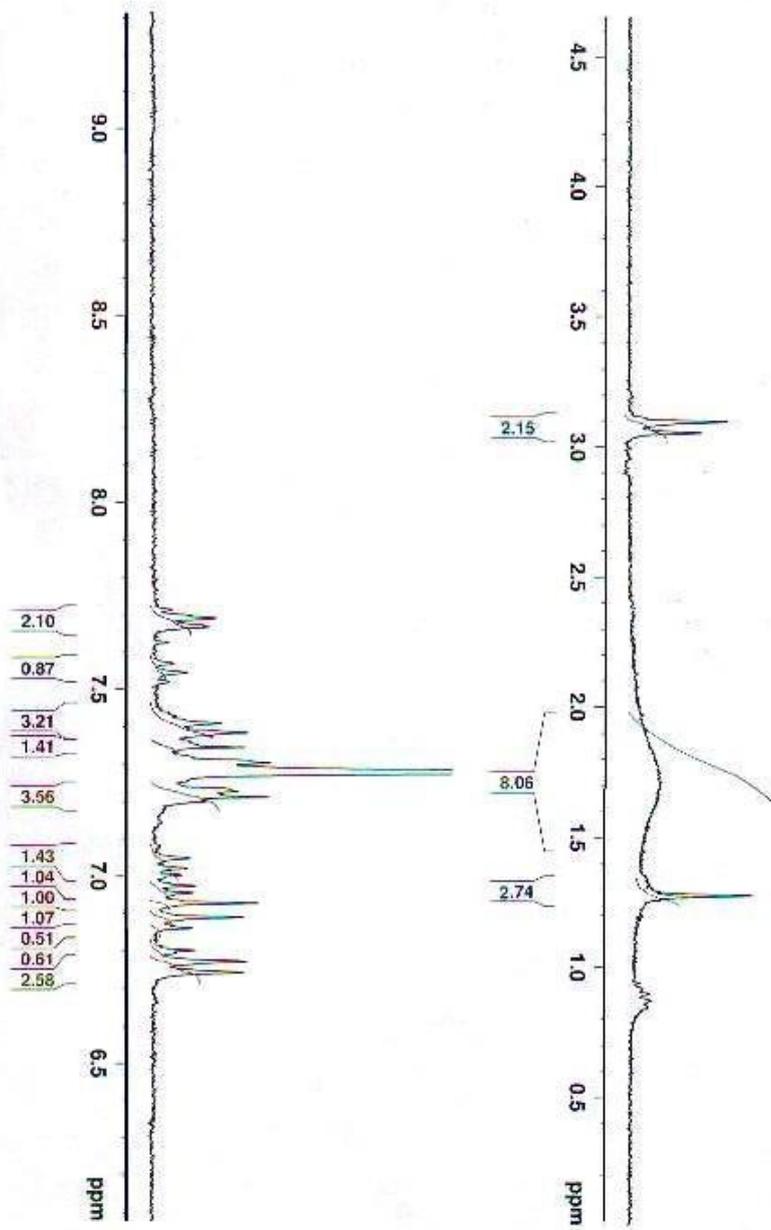
( b )



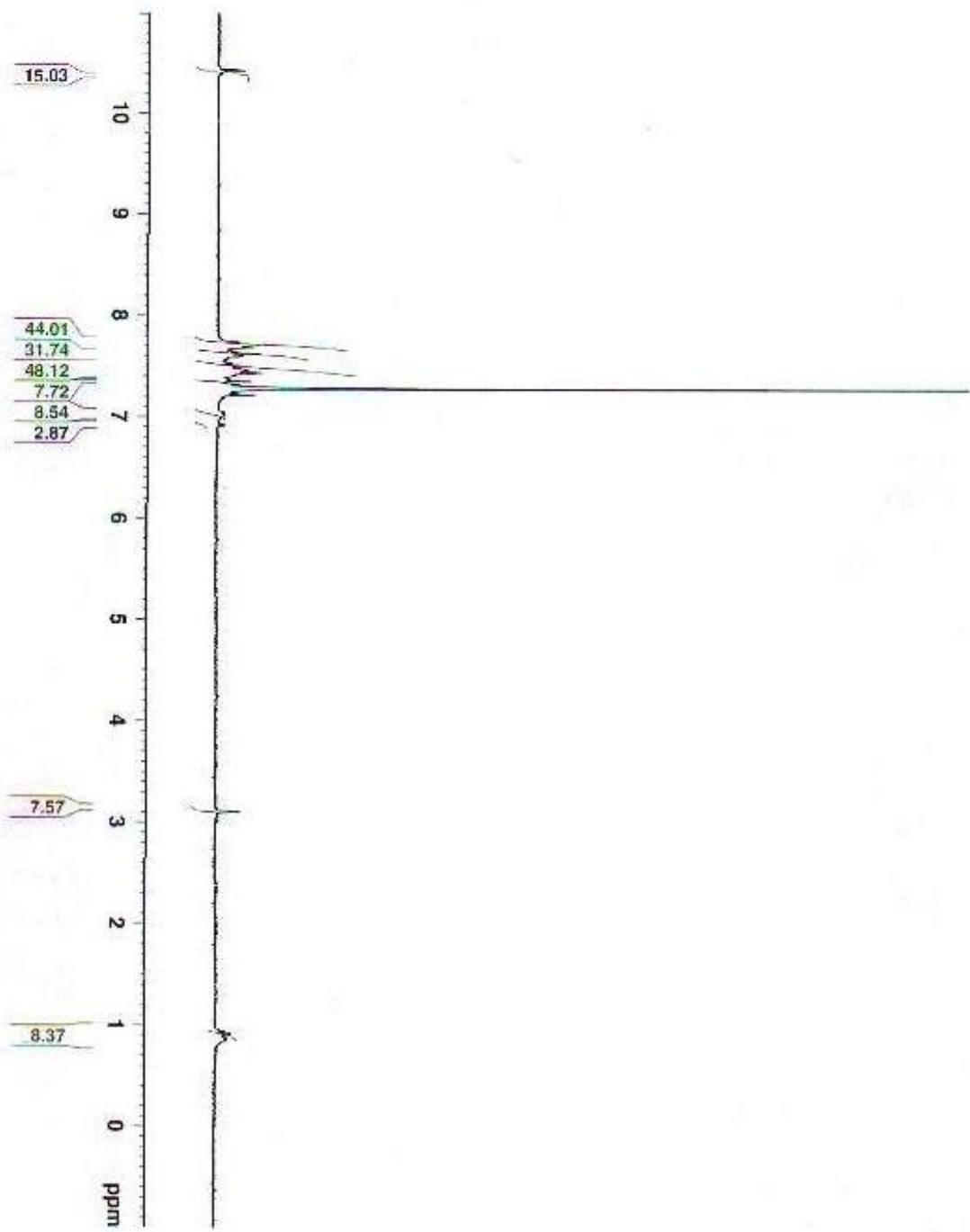


( a )

شكل (٣-٥٠) طيف  $^1\text{H}$ NMR للمركب (X)

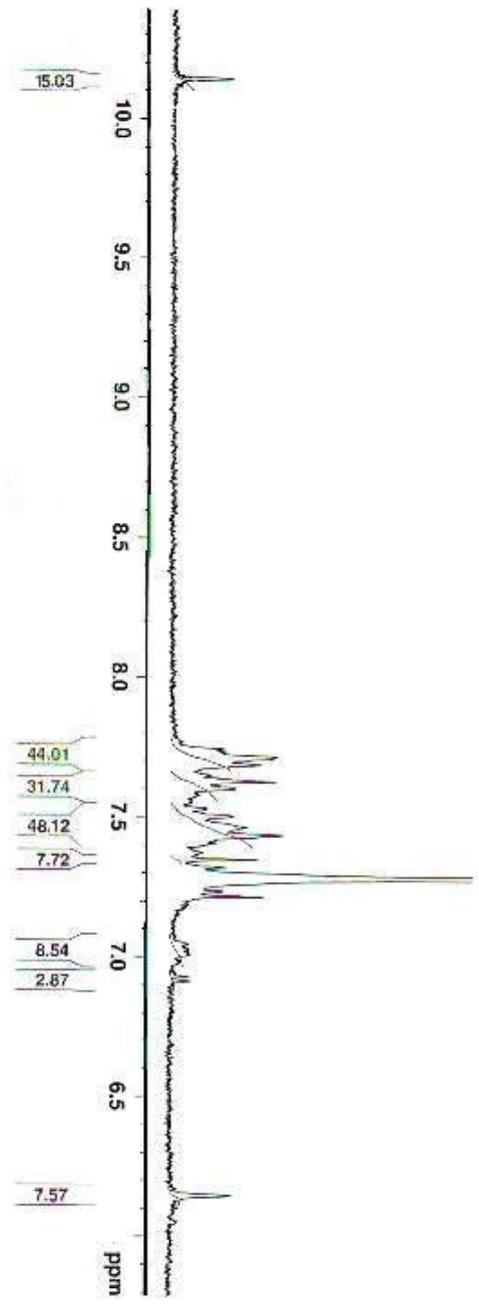
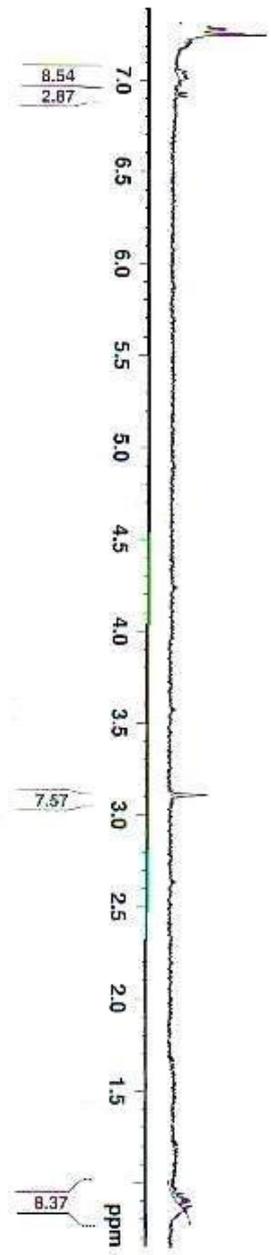


( b )

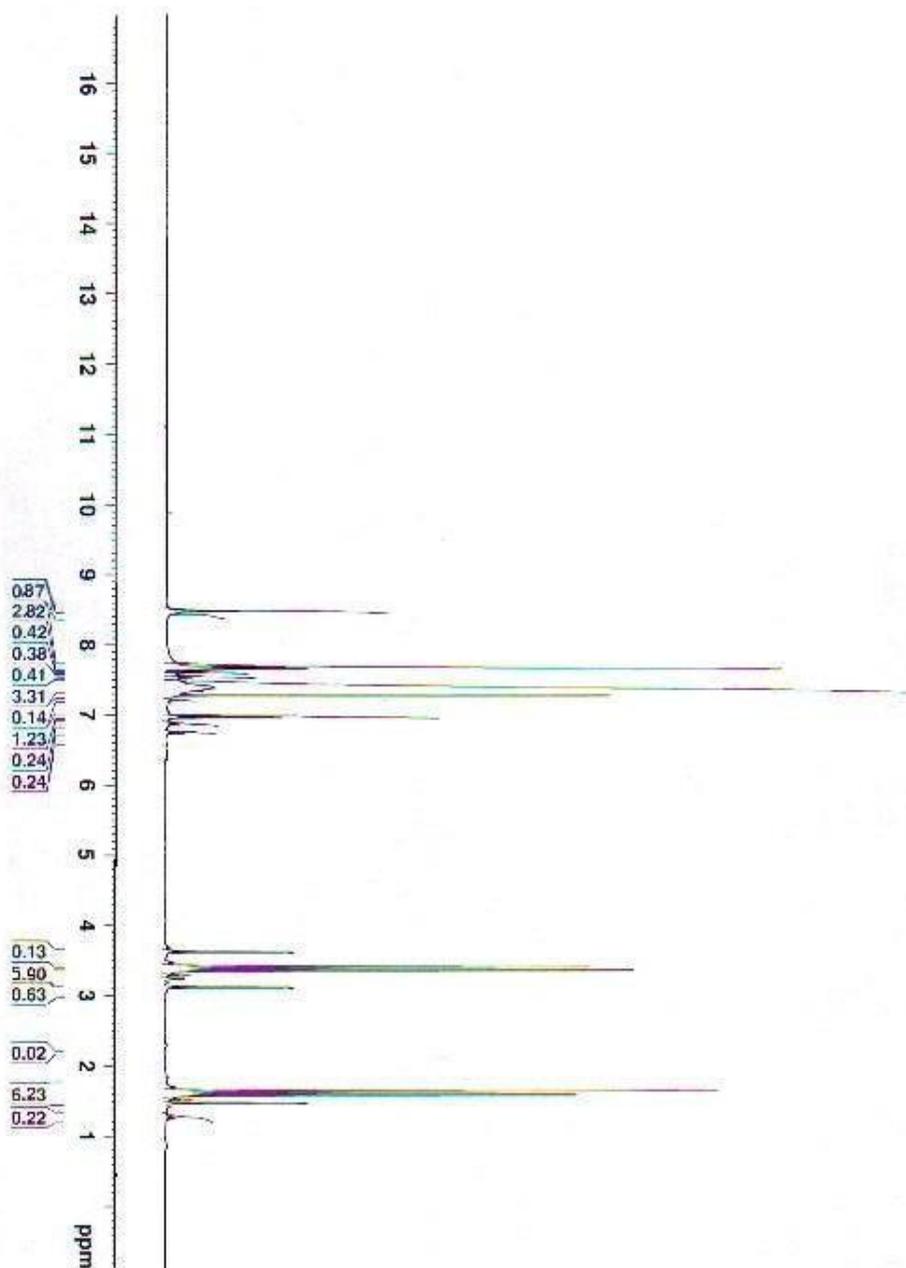


( a )

شكل (٣-٥١) طيف  $^1\text{H NMR}$  للمركب (XIII)

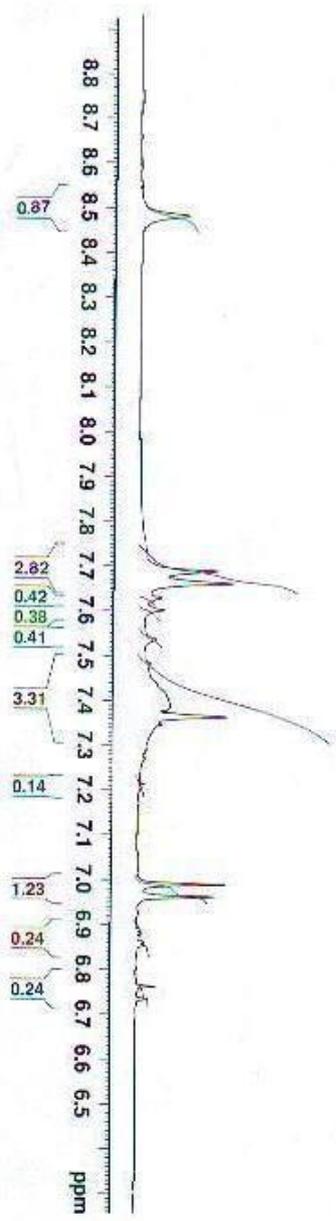
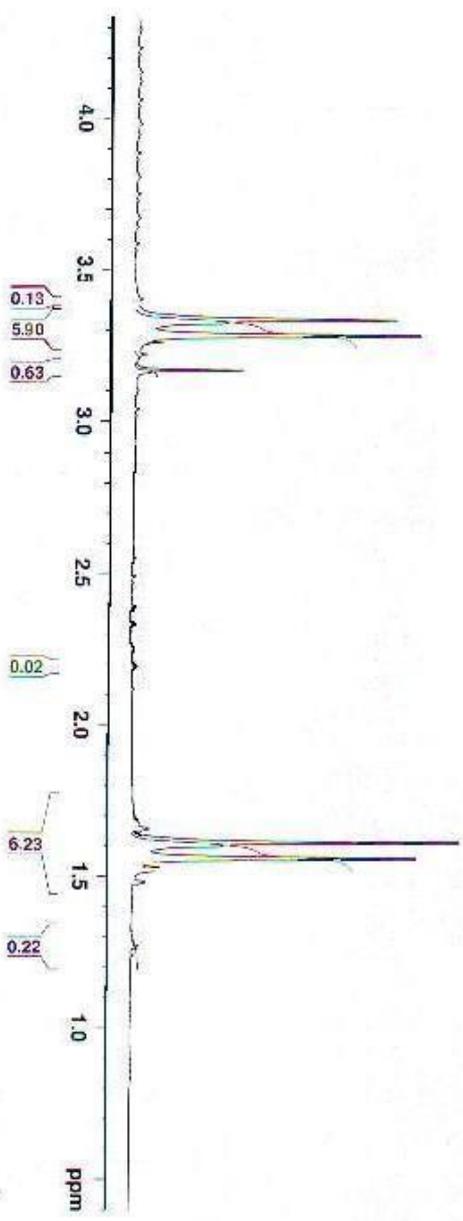


( b )

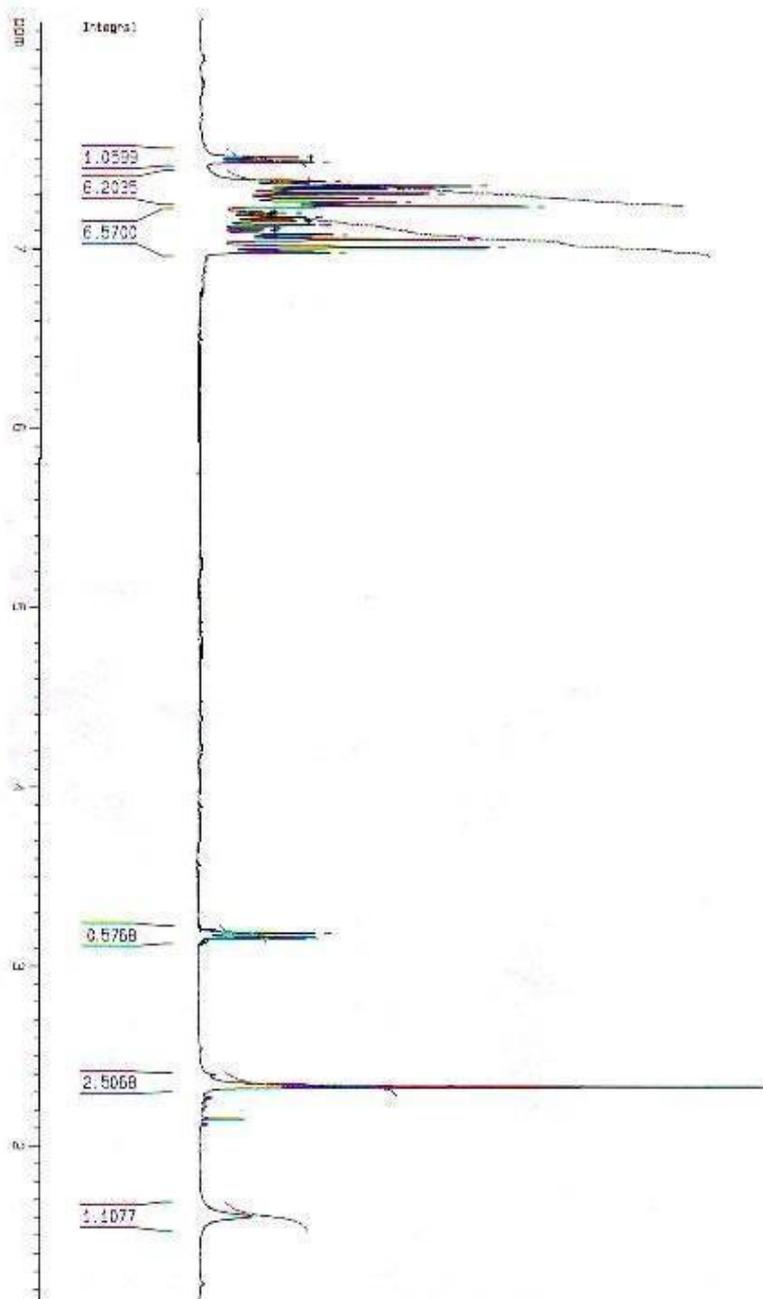


( a )

شكل (٣-٥٢) طيف <sup>1</sup>H NMR للمركب (XIV)



( b )



شكل (٣-٥٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب (XV)





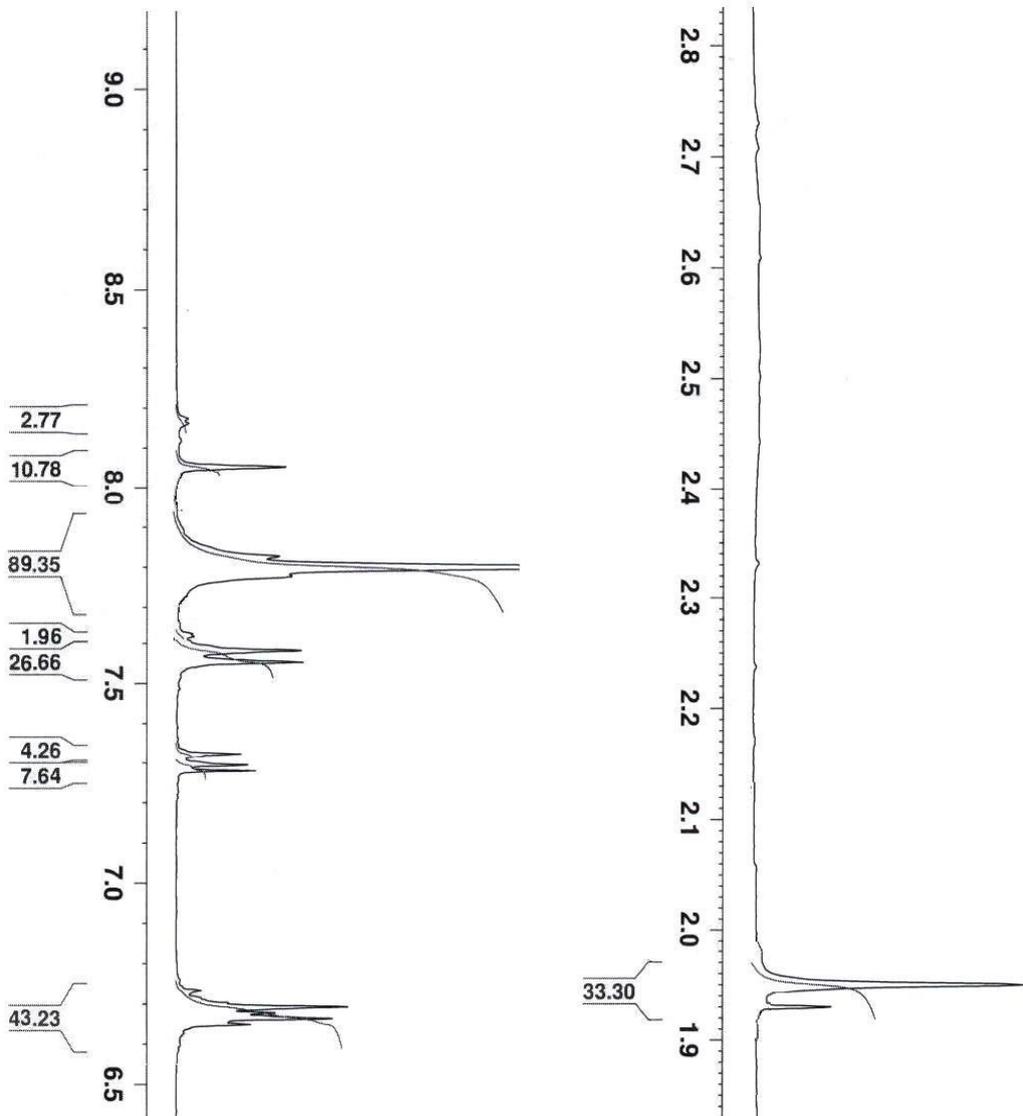
شكل (٥٤-٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب (XX)

19 18 17 16 15 14 13 12 11



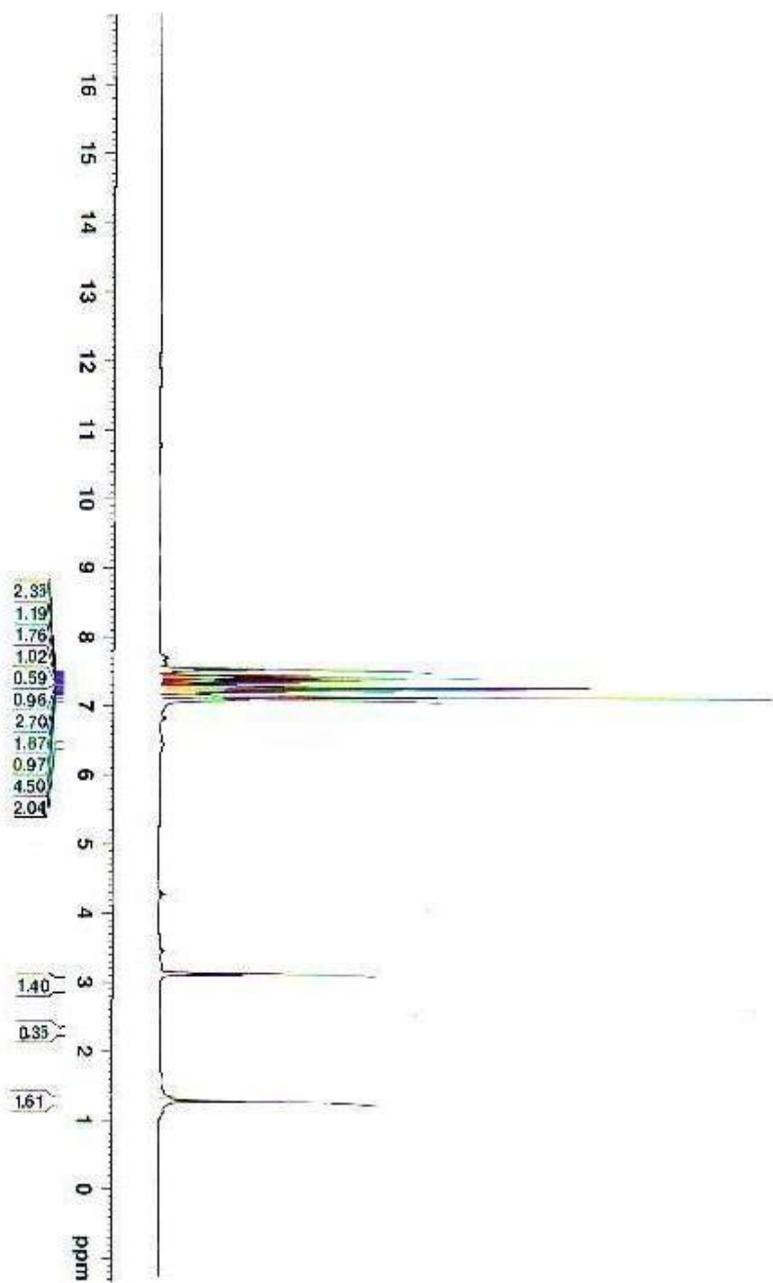
( a )

شكل (٣-٥٥) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب (XXIII)



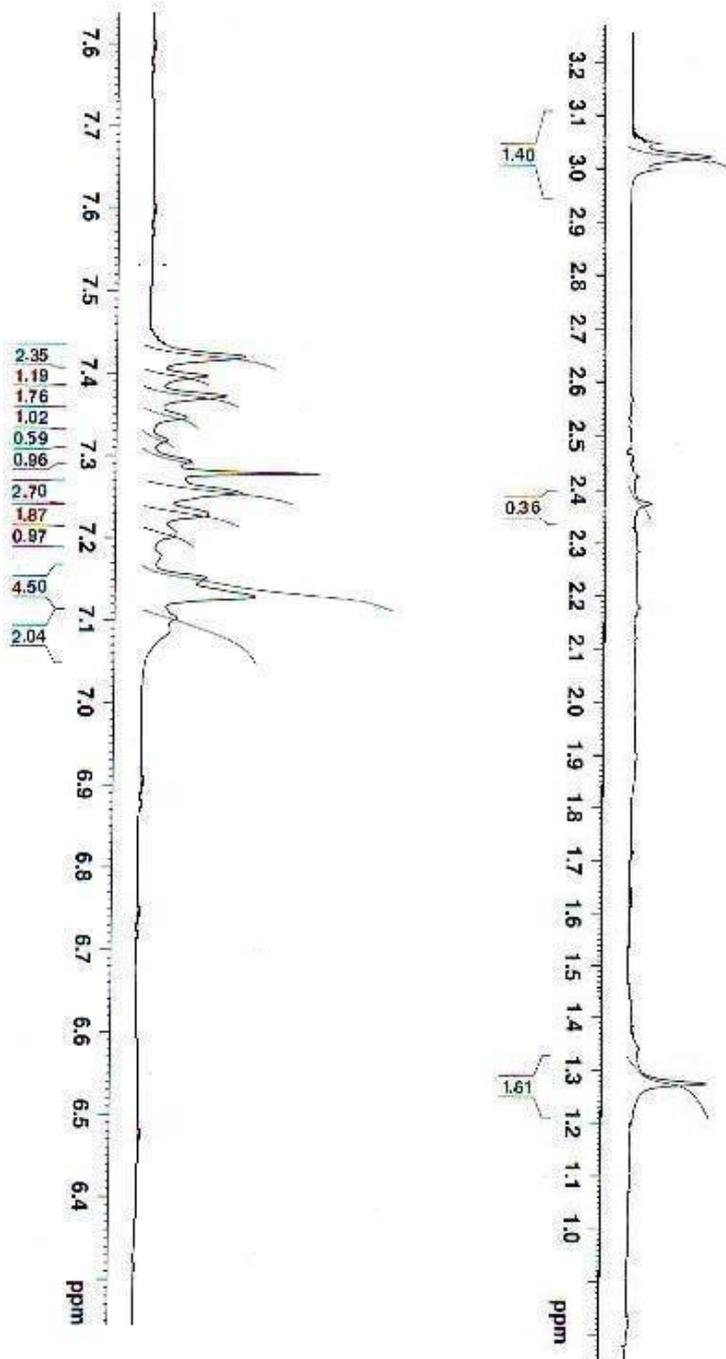


( b )

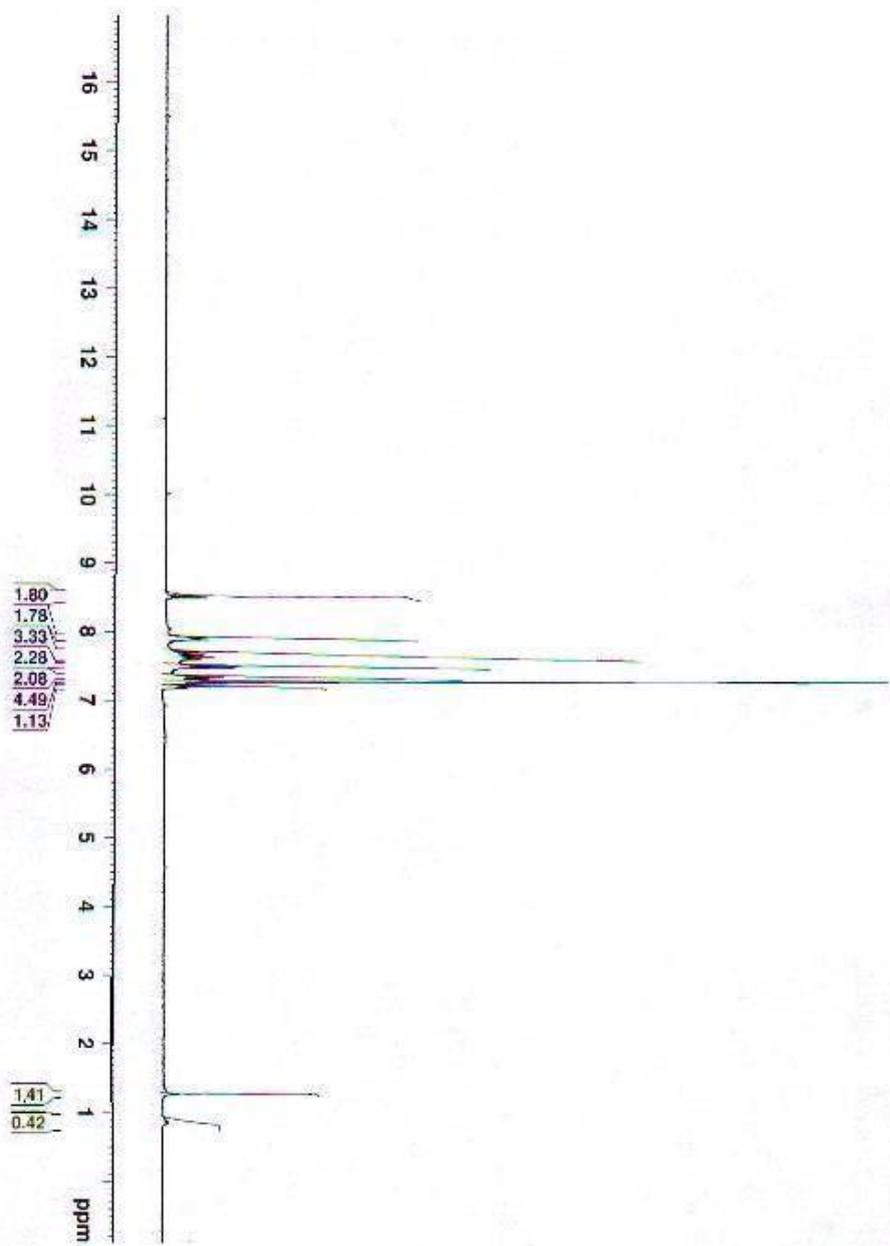


( a )

شكل (٥٦-٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب (XXIX)

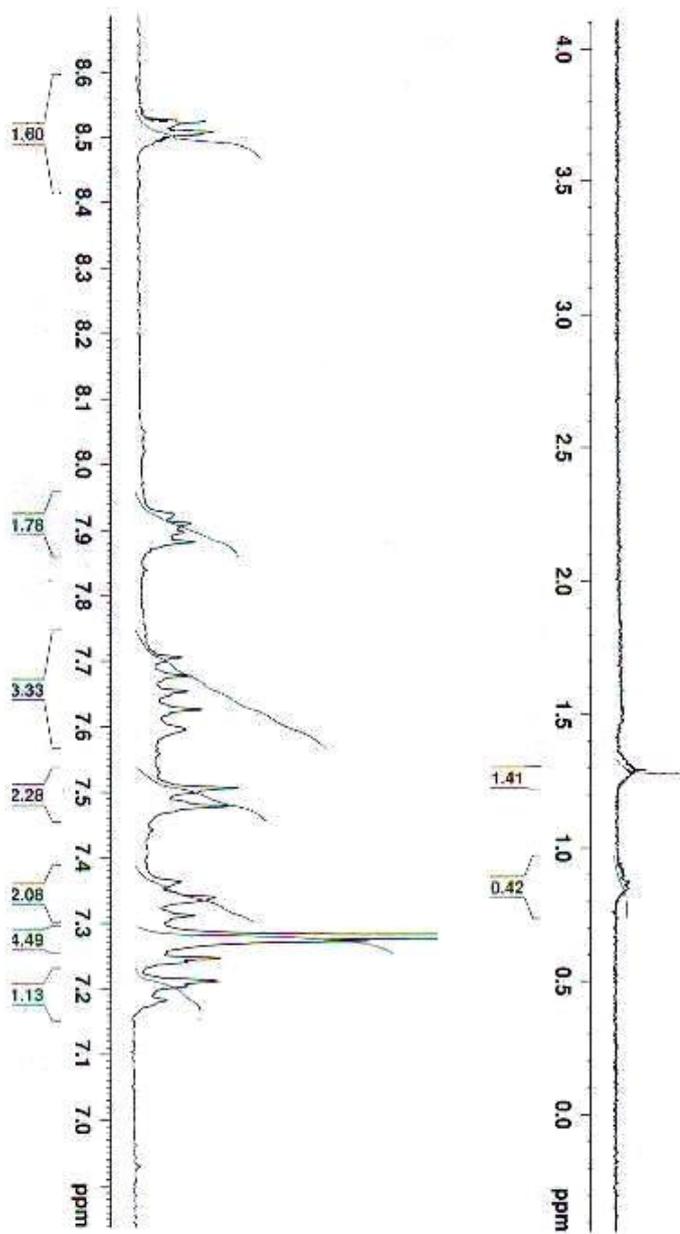


( b )



( a )

شكل (٥٧-٣) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمركب (XXX)



( b )

**Electronic Spectra Of  
Complexes**

**٣-٤- الأطياف الإلكترونية للمعقدات:**

إن أطيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية UV-Visible للمعقدات يمكن أن تستخدم بالإضافة إلى قياسات التوصيلة في دراسة الصيغ التركيبية وتعين درجة التأصر بين الذرة المركزية والليجاندا المتناسقة معها من خلال معرفة الانتقالات الالكترونية بين اوربيتالات (d) للفلز والاوربيتالات الجزيئية المتكونة بين الفلز والليجاندا وهذه يمكن أن تعطي أربعة أنواع من الأطيف<sup>(١٦٨-١٦٩)</sup>.

#### a- أطيف الليجاندا: Ligand Spectra

وهي أطيف ناتجة عن الانتقالات الالكترونية في الليجاندا فقط.

#### b- أطيف نقل الشحنة: Charge-Transfer Spectra (C.T.)

وهذا النوع يتضمن الانتقالات الالكترونية بين الفلز والليجاندا.

#### c- أطيف (d-d) و (f-f): (d-d) and (f-f) Spectra

وهي أطيف ناتجة عن الانتقالات الالكترونية بين اوربيتالات (d) أو (f) للفلز نتيجة لتأثير الليجاندا المتأصرة مع الفلز.

#### d- أطيف Counter-ion Spectra:

وهذا النوع من الأطيف يتضمن أطيف الايونات بالإضافة إلى أطيفها عند المشاركة في المعقدات.

لقد تم دراسة الأطيف الالكترونية لكاربونيلا عناصر المجموعة (VIB) من الجدول الدوري من قبل Beach و Gray<sup>(١٧٠)</sup> وقياس أطيف UV-Visible لسداسي كاربونيلا عناصر المجموعة (VIB) في الحالة الغازية وفي المحلول وبين إن هنالك حزم امتصاص تشير إلى عدد من أنواع الانتقالات الالكترونية المبينة في الجدول (٩-٣)، لقد بينت أطيف امتصاص U.V-Visible لبعض مشتقات الكاربونيلا أحادية التعويض لعناصر المجموعة (VIB) تشابها كبيرا في أطيفها وكما أشارت إلى تواجد صفة التاصر  $\pi$  بين الفلز والكاربونيلا فيما تمتلك الأمينات الليفاتية التأصر  $\sigma$  فقط بين الفلز والأمين وكما بين Satio وجماعته<sup>(٣٢،٣١)</sup>، إن هنالك تشابه بين أطيف مشتقات كاربونيلا التتجستن والمولبدينيوم، حيث تقع حزم الامتصاص عند ٢٣٠٠٠-٢٥٠٠٠ سم<sup>-١</sup> تعود إلى الانتقالات (d-d) فيما تعود الحزم التي تقع عند ٣٣٠٠٠-٣٠٠٠٠ سم<sup>-١</sup> إلى انتقالات نقل الشحنة (M→CO C.T.)، كما تحتوي معقدات الكاربونيلا المعوضة بالأمينات الاروماتية (مثل مشتقات phen, bipy ١-١٠) على حزم امتصاص عند ٢٢٠٠٠-٢٠٠٠٠ سم<sup>-١</sup> تعود إلى الانتقالات (M → LCT).

جدول (٩-٣) الأطيف الالكترونية لمعقدات (M(CO)<sub>٦</sub>) حيث (W, Mo, Cr = M)<sup>(٣١،٢٠)</sup>.

المعقد	مواقع حزم الامتصاص سم <sup>-١</sup>	معامل الامتصاص المولاري ε	الملاحظات

	(mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> liter)				
$(t_{2g}^1 \rightarrow t_{2g}^0 eg^1) \ ^1A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1g} \{$	700	29800	Cr(CO) <sub>6</sub>		
	2670	31000			
		30700			
	$(M \rightarrow \pi^*CO) \ ^1A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1u}$	13100			
$(t_{2g}^1 \rightarrow t_{2g}^0 eg^1) \ ^1A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{2g}$	3000	38800			
$A_{1g} \rightarrow d \ ^1T_{1u} (M \rightarrow \pi^*CO)$	8010	43600			
$A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1g}$	300	28800	Mo(CO) <sub>6</sub>		
	$(t_{2g}^1 \rightarrow t_{2g}^0 eg^1) \{A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1g} \{$	1690		30100	
		2820		31900	
	$(M \rightarrow \pi^*CO) \ ^1A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1u}$	16800		34600	
	$(t_{2g}^1 \rightarrow t_{2g}^0 eg^1) \ A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{2g}$	7900		37200	
	$(M \rightarrow \pi^*CO) \ A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1u}$	13800		42800	
	$A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1g}$	1000		28300	W(CO) <sub>6</sub>
$(t_{2g}^1 \rightarrow t_{2g}^0 eg^1) \{A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1g} \{$		1680	29900		
		3200	31800		
$(M \rightarrow \pi^*CO) \ ^1A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{1u}$		17600	34600		
$(t_{2g}^1 \rightarrow t_{2g}^0 eg^1) \ A_{1g} \rightarrow \ ^1T_{2g}$		37100	37100		
$(M \rightarrow \pi^*CO) \ A_{1g} \rightarrow d \ ^1T_{1u}$	43700	43700			

ومن خلال تحليل أطياف الليجانادات والمعقدات المحضرة الميينة في الأشكال (3-58) - (3-69) ، تبين إن الليجانادات (قواعد شيف) تمتلك عددا من الامتصاصات تعود إلى الانتقالات الالكترونية (  $n \rightarrow \pi^*$  ) ، (  $\pi \rightarrow \pi^*$  ) ، لاحتواء هذه المركبات على مجاميع كروموفورية (C=C) ، (C=N) ، وذرات (O, N) حاملة لأزواج الكترونية غير متأصرة يمكنها أن تشارك في الانتقالات الكترونية كما إن طبيعة الأشكال الفراغية (المستوية أو قريبة من المستوي) لهذه المركبات يسهل ويزيد من الانتقالات الالكترونية مما يسبب إزاحة حمراء نحو أطوال موجية أعلى لمواقع الامتصاص. إن قواعد شيف تمتلك نظاما واهبا ومستقبلا للالكترونات (Donor - Acceptor system) من خلال المجموعة - CH =N - لذلك نتوقع أن تمتلك أطياف نقل شحنة شديدة مع المعقدات وهو ما يتوافق مع الأدبيات (109) .

تمتاز معقدات الكربونيلات لعناصر الزمرة السادسة (W, Mo, Cr) بان لها نظاما الكترونيا هو  $(d^1)$  وبسبب امتلاك مجاميع CO لمجال قوي نتوقع أن تكون معقداتها دايامغناطيسية وتمتلك تركيبا الكترونيا  $(t_{2g}^1 e_g^0)$  وهو تركيب الكتروني عديم الانحلال الاوربييتالي وينتسب هذا التركيب الالكتروني إلى رمز الحالة الالكترونية  $^1A_{1g}$  وحالة الأثاره  $(e_g)^1 (t_{2g})^0$  التي لها حالة البرم نفسه  $(S=0)$  وعلى التعددية نفسها وهي سداسية الانحلال الاوربييتالي وتنسب إلى الرمز  $^1T_{1g}, ^1T_{2g}$  (عندما تمتلك حالة أثاره أخرى هي  $(e_g)^1 (t_{2g})^0$  وتعطي برما  $(S=1)$ ) ولذلك فإنها تمتلك انتقالين مسموحين هما  $(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g})$  و  $(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g})$ .

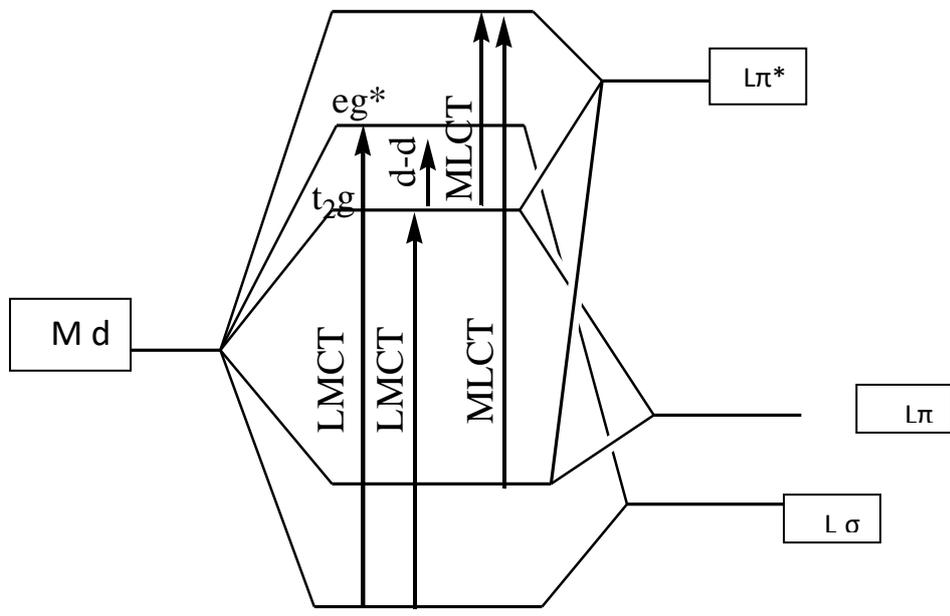
لقد صنفت أطيف المعقدات وفقا إلى الليجاندات المحضرة والى معقدات الكربونيلات المعوضة بالأمينات ثنائية المخلب لكي يسهل التمييز بين كل ليجاند ومعقداته ولوحظ حصول تباين واختلاف في الأطيف تمثل في:

(i) حصول إزاحة حمراء لبعض مواقع حزم الامتصاص لليجاند.

(ii) ظهور حزم جديدة تعود إلى انتقالات الكترونية جديدة.

(iii) حصول إزاحة حمراء لمعقدات التنجستن أعلى نوعا ما من معقدات المولبدنوم في بعض المعقدات.

إن تداخل الانتقالات الالكترونية لليجاندات مع الانتقالات الالكترونية وأطيف نقل الشحنة بين الفلز والليجاند يجعل من الصعب تحديد انتقالات (d-d) للفلزات المركزية. وبصوره عامه يعطي المخطط (٣-٤) اهم انواع الانتقالات الالكترونية التي تحصل لمعقدات ثمانية السطوح.



Metal Orbitals

Molecular Orbital

Ligand Orbitals

مخطط (٤-٣)

والجدول (١٠-٣) مواقع حزم امتصاص طيف U.V. Visible والانتقالات الالكترونية المتوقعة . فيما يلخص الجدول (١١-٣) قيم حزم الامتصاصات والانتقالات المتوقعة المرافقة لكل امتصاص للمعقدات ذات الصيغة  $[M(CO)_3L]L$  والمحضرة من تفاعل الليجانادات مع معقدات (IV-I)، وان قياسات التوصيلية للمعقدات أشارت إلى أن هذه المعقدات غير الكتروليتية وذات قيمة أعلى في المعقدات (XXXII-XXIX) نتيجة لحصول تغير في حالة الأكسدة إلى  $(2+)$  لكل من (W, Mo).

جدول (١٠-٣) مواقع أطياف امتصاص UV-Visible للمركبات المحضرة

التوصيلية $\mu S cm^{-1}$	الملاحظات	موقع حزمة الامتصاص		المركب
		$(cm^{-1})$	nm	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣٩٠٦٢)	٢٥٦	$L_A$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣١٩٤٨)	٣١٣	
	$n \rightarrow \pi^*$	(٢٤٩٣٧)	٤٠١	
٠.٠٤١	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣٨٩١٠)	٢٥٧	V
	Mo $\rightarrow \pi^*CO CT$	(٣٠٧٦٩)	٣٢٥	
	Mo $\rightarrow \pi^*CO CT$	(٢٧٢٤٩)	٣٦٧	
	Mo $\leftarrow LCT$	(٢٢٧٥٣)	٤٣٩.٥	
٠.٠٣٣	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣٨٤٦١)	٢٦٠	X
	W $\rightarrow \pi^*CO CT$	(٣٠٧٦٩)	٣٢٥	
	W $\rightarrow \pi^*CO CT$	(٢٦٢٤٦)	٣٨١	
	W $\leftarrow LCT$	(٢٢١٧٢)	٤٥١	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣٨٧٥٩)	٢٥٨	$L_B$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣٤٠١٣)	٢٩٤	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣١١٥٢)	٣٢١	
	$n \rightarrow \pi^*$	(٢٤٠٦٧)	٤١٥.٥	
٠.٠٢٧	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣٩٨٤٠)	٢٥١	VI
	Mo $\rightarrow \pi^*CO CT$	(٢٩٨٥٠)	٣٣٥	
	Mo $\rightarrow \pi^*CO CT$	(٢٤٧٥٢)	٤٠٤	
	Mo $\leftarrow LCT$	(٢٢١٧٢)	٤٥١	
٠.٠٥٢	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣٩٥٢٥)	٢٥٣	XI
	W $\rightarrow \pi^*CO CT$	(٢٩٦٧٣)	٣٣٧	
	W $\leftarrow LCT$	(٢١٧٦٢)	٤٥٩.٥	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٤١٣٢٢)	٢٤٢	$L_C$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣٨١٦٧)	٢٦٢	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(٣١٥٤٥)	٣١٧	

	$n \rightarrow \pi^*$	(24271)	412	
••••4	$\pi \pi^*$	(39840)	201	VII
	$Mo \rightarrow \pi^*CO CT$	(30211)	331	
	$Mo \rightarrow \pi^*CO CT$	(26881)	372	
	$Mo \leftarrow LCT$	(22724)	442	
••34	$\pi \rightarrow \pi^*$	(39210)	200	XII
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(30030)	333	
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(26178)	382	
	$W \leftarrow LCT$	(21929)	406	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(37373)	277	$L_D$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(32477)	308	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(27322)	366	
	$n \rightarrow \pi^*$	(21097)	474	
••37	$\pi \rightarrow \pi^*$	(30842)	279	VIII
	$Mo \rightarrow \pi^*CO CT$	(29673)	337	
	$Mo \rightarrow \pi^*CO CT$	(26380)	379	
	$Mo \leftarrow LCT$	(20703)	483	
••42	$\pi \rightarrow \pi^*$	(38167)	262	XIII
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(29800)	330	
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(20773)	388	
	$W \leftarrow LCT$	(19762)	0.6	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(40816)	243	$L_E$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(34013)	294	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(32104)	311	
	$n \rightarrow \pi^*$	(27027)	370	
••00	$\pi \rightarrow \pi^*$	(37878)	264	IX
	$Mo \rightarrow \pi^*CO CT$	(32208)	310	
	$Mo \rightarrow \pi^*CO CT$	(28071)	300	
	$Mo \leftarrow LCT$	(22724)	442	
••30	$\pi \rightarrow \pi^*$	(38090)	262.0	XIV
	$W \rightarrow \pi^*COCT$	(31948)	313	
	$W \rightarrow \pi^*COCT$	(27932)	308	
	$W \leftarrow LCT$	(21881)	407	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(39682)	202	$H \downarrow L_F$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(32208)	310	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(26380)	379	
	$n \rightarrow \pi^*$	(22779)	439	
••33	$\pi \rightarrow \pi^*$	(30330)	283	XXIX
	$Mo \rightarrow \pi^*COCT$	(26904)	371	
	$Mo \rightarrow \pi^*COCT$	(24271)	412	

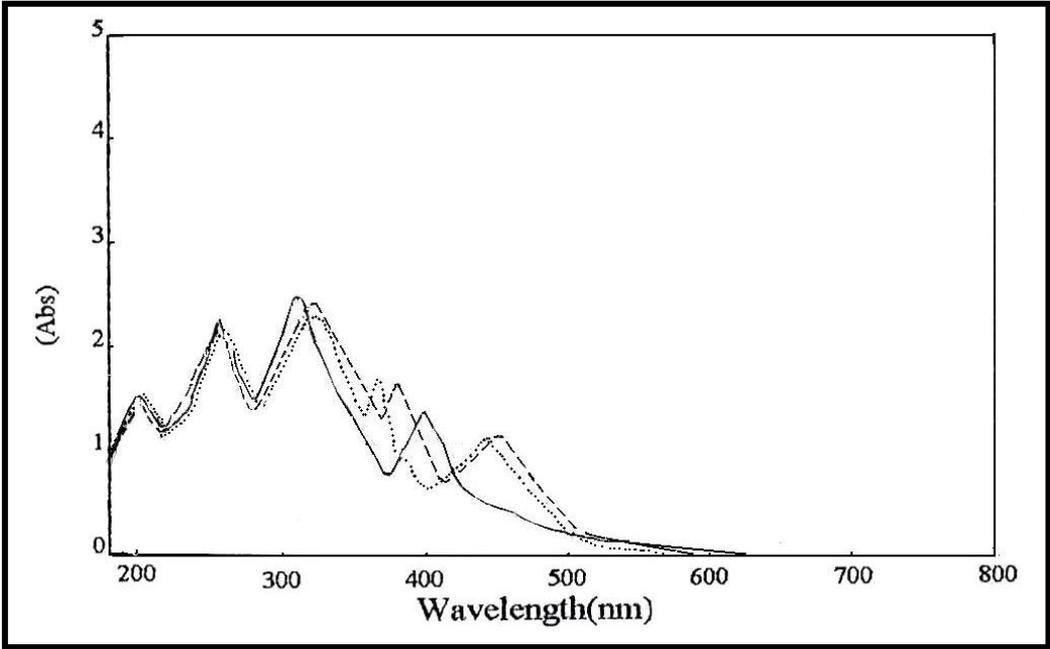
	Mo ← LCT	(19762)	5.6	
٠.٠٤١	$\pi \rightarrow \pi^*$	(315087)	285	XXX
	W → $\pi^*$ CO CT	(26666)	375	
	W → $\pi^*$ CO CT	(24390)	410	
	W ← LCT	(19646)	50.9	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(40816)	245	H <sub>v</sub> L <sub>H</sub>
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(33112)	30.2	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(27548)	362	
٠.٠٣١	$\pi \rightarrow \pi^*$	(41158)	243	XXXI
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(32051)	312	
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(26954)	371	
	Mo ← LCT	(24630)	40.6	
	d → d	(23310)	429	
٠.٠٣٨	$\pi \rightarrow \pi^*$	(40816)	245	XXXII
	W → $\pi^*$ CO CT	(33222)	30.4	
	W → $\pi^*$ CO CT	(27322)	366	
	W ← LCT	(24630)	40.6	
	d → d	(23640)	423	

جدول (١١-٣) أهم مواقع أطيف (UV-Visible) لمعقدات الكربونيلات مع قواعد شيفف والأمينات ثنائية المخلب.

التوصيلية $\mu\text{Scm}^{-1}$	الملاحظات	موقع حزمة الامتصاص		المركب
		( $\text{cm}^{-1}$ )	nm	
	Mo → $\pi^*$ CO CT, $\pi \rightarrow \pi^*$	(40080)	249.5	I
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(33112)	30.2	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(26109)	383	
	Mo → $\pi^*$ LCT	(22935)	436	
	d → d	(20618)	485	
٠.٠١٤	$\pi \rightarrow \pi^*$	(39062)	256	XV
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(31796)	314.5	
	Mo → LCT	(24570)	40.7	
	d → d	(19880)	50.3	
٠.٠١٨	$\pi \rightarrow \pi^*$	(39682)	252	XVI
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(30120)	332	
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(27624)	362	

	Mo ← LCT	(19762)	0.6	
0.018	$\pi \rightarrow \pi^*$	(42194)	237	XVII
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(31102)	321	
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(23084)	424	
	Mo ← LCT	(2033)	487	
0.016	$\pi \rightarrow \pi^*$	(38610)	209	XVIII
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(31948)	313	
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(26310)	389	
	Mo ← LCT	(20703)	483	
0.013	$\pi \rightarrow \pi^*$	(37174)	269	XIX
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(32362)	309	
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(27048)	363	
	Mo ← LCT	(20661)	484	
	Mo → $\pi^*$ CO CT + Lf {	(43800)	228	III
		(38090)	262.0	
		(33003)	303	
		(20440)	393	
0.017	$\pi \rightarrow \pi^*$	(37807)	264.0	XX
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(31200)	320	
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(20706)	389	
	Mo ← LCT	(24271)	412	
	d → d	(20876)	479	
0.022	$\pi \rightarrow \pi^*$	(36630)	273	XXI
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(30030)	333	
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(271730)	368	
	Mo ← LCT	(21834)	408	
0.018	$\pi \rightarrow \pi^*$	(40160)	249	XXII
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(33112)	302	
	Mo → $\pi^*$ CO CT	(30030)	333	
	Mo ← LCT	(21834)	408	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	(40322)	248	II
	W → $\pi^*$ CO CT	(31397)	318.9	
	W → $\pi^*$ CO CT	(20974)	380	
	W ← LCT	(21640)	462	
	d → d	(19782)	0.000	
0.022	$\pi \rightarrow \pi^*$	(38167)	262	XXIII
	W → $\pi^*$ CO CT	(32208)	310	
	W → $\pi^*$ CO CT	(20070)	391	
	W ← LCT	(23029)	420	

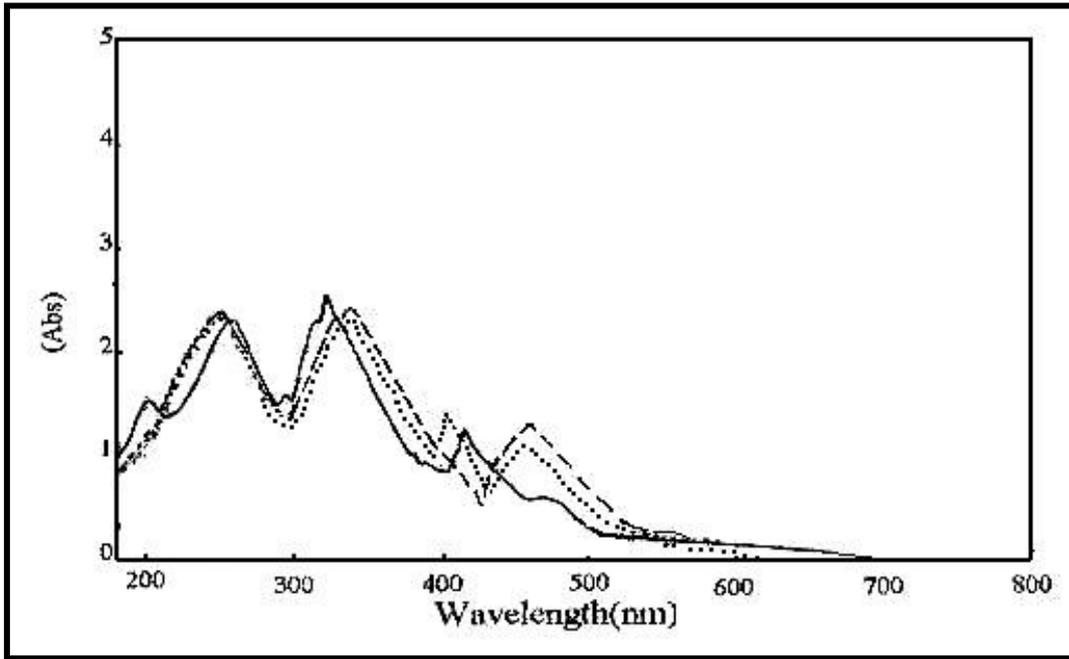
	$d \rightarrow d$	(1996.)	0.1	
0.026	$\pi \rightarrow \pi^*L$	(4.16.)	249	XXIV
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(36496)	274	
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(3120.)	32.	
	$W \leftarrow LCT$	(207.6)	389	
	$d \rightarrow d$	(21.67)	468	
0.018	$\pi \rightarrow \pi^*(L)$	(41493)	241	XXV
	$\pi \rightarrow \pi^*(L)$	(3046.)	282	
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(3.081)	327	
	$W \leftarrow LCT$	(20773)	388	
	$d \rightarrow d$	(21.02)	470	
	LF	(39.62)	206	IV
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(33112)	3.2	
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(20070)	391	
	$d \rightarrow d$	(21344)	468.0	
0.028	$\pi \rightarrow \pi^*$	(41841)	239	XXVI
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(31796)	314.0	
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(20188)	397	
	$W \leftarrow LCT$	(2.718)	480	
0.023	$\pi \rightarrow \pi^*$	(4.322)	248	XXVII
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(29239)	342	
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(24702)	4.4	
	$W \leftarrow LCT$	(2.746)	482	
0.021	$\pi \rightarrow \pi^*$	(37.37)	27.	XXVIII
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(3.769)	320	
	$W \rightarrow \pi^*CO CT$	(26090)	376	
	$W \leftarrow LCT$	(2.7.3)	483	



شكل (٣-٥٨) طيف U.V Visible للمركبات

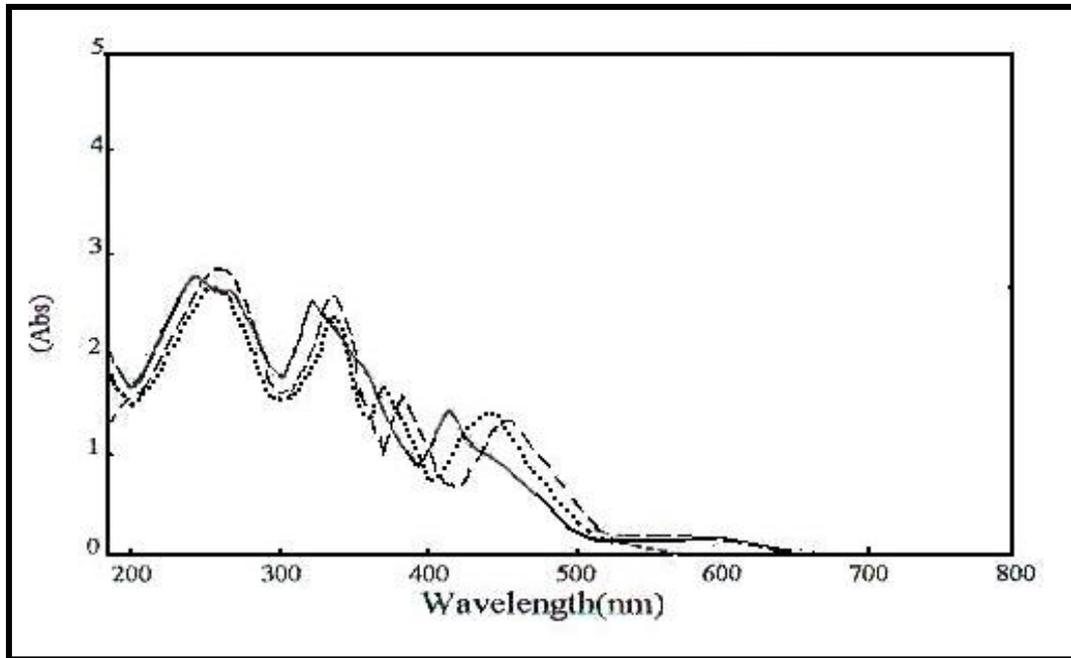
a - المركب  $L_A$  ( — )      b - المركب (V) (.....)

c - المركب (X) ( - - - - )



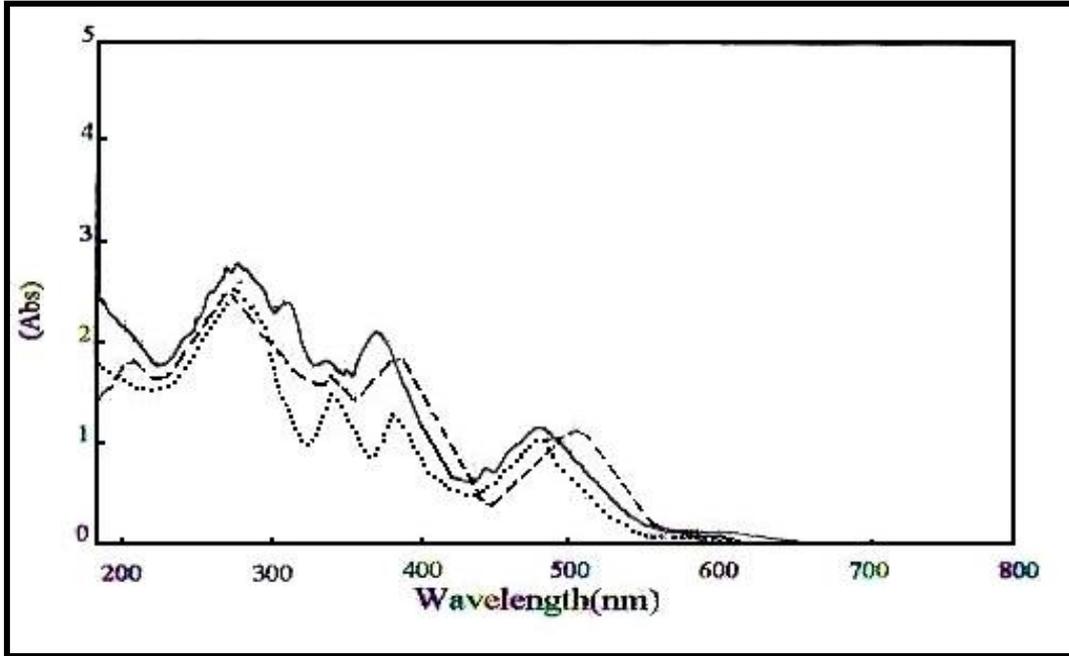
شكل (٣-٥٩) طيف U.V Visible للمركبات

- a المركب  $L_B$  (—) المركب - b (.....) (VI) المركب (XI) (-----)



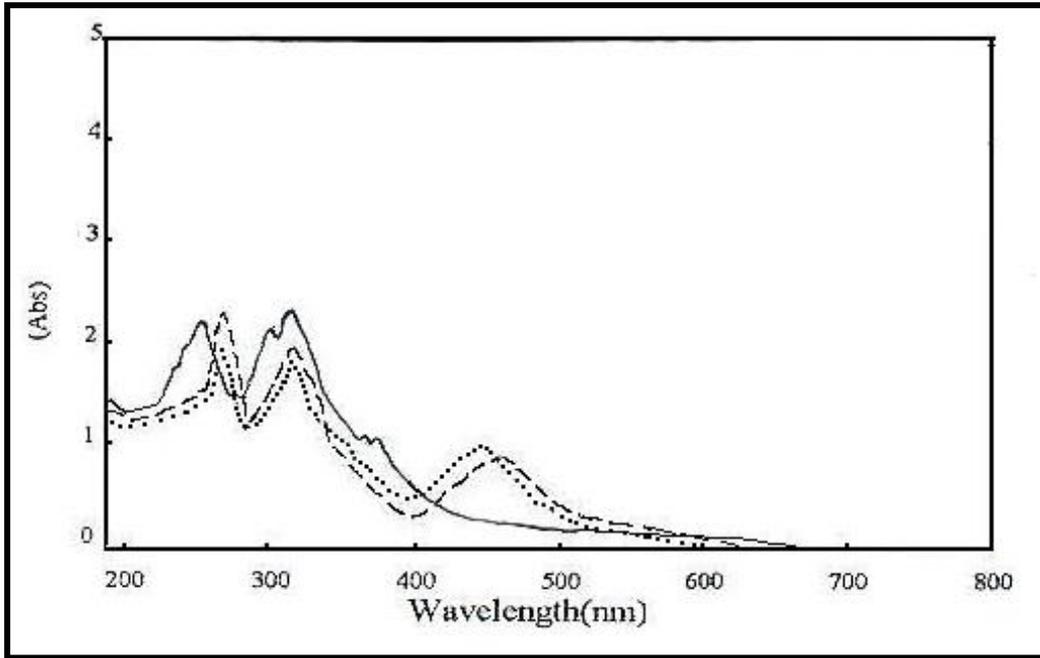
شكل (٣-٦٠) طيف U.V Visible للمركبات

a - المركب  $L_c$  ( — )      b - المركب (VII) (.....)  
 c - المركب (XII) (-----)



شكل (٣-٦١) طيف U.V Visible للمركبات

a - المركب  $L_D$  ( — )      b - المركب (VIII) (.....)  
 c - المركب (XIII) (-----)



شكل (٣-٦٢) طيف U.V Visible للمركبات

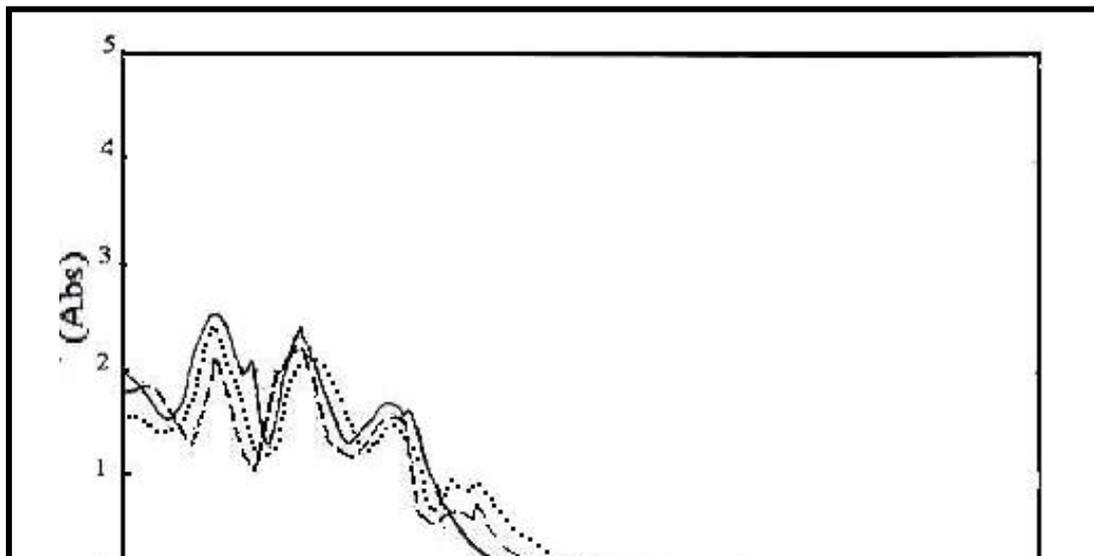
a - المركب  $L_E$  (—) b - المركب (IX) (.....)

c - المركب (XIV) (-----)



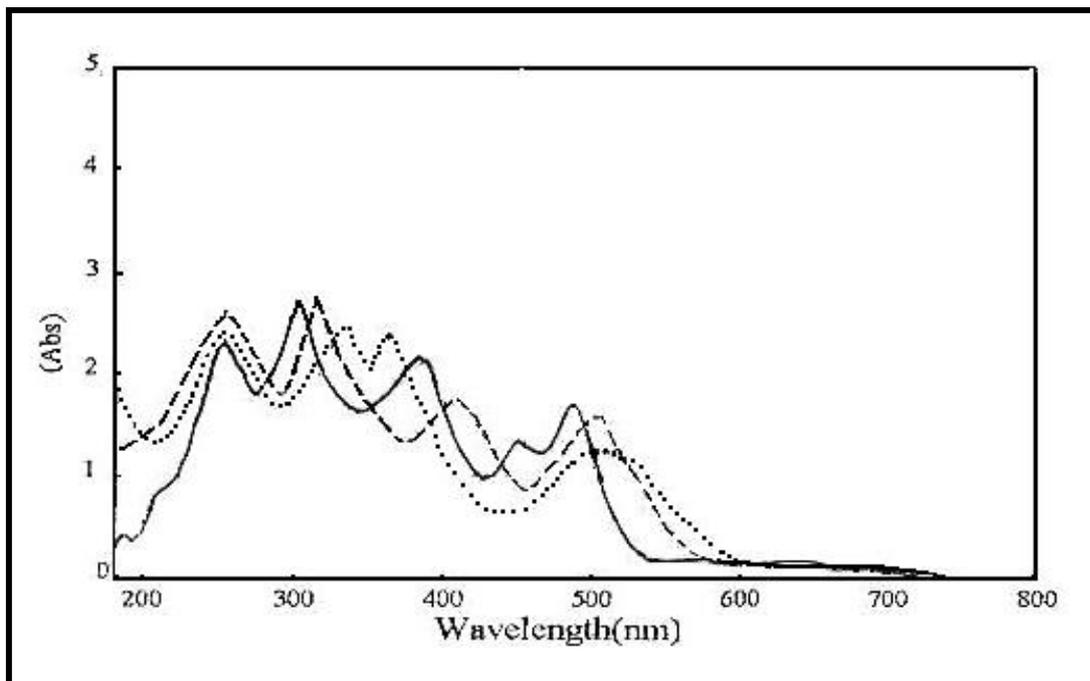
شكل (٣-٦٣) طيف U.V Visible للمركبات

- a المركب  $H_2L_F$  (—) المركب (XXIX) (.....) - b المركب (XXXI) (-----) - c



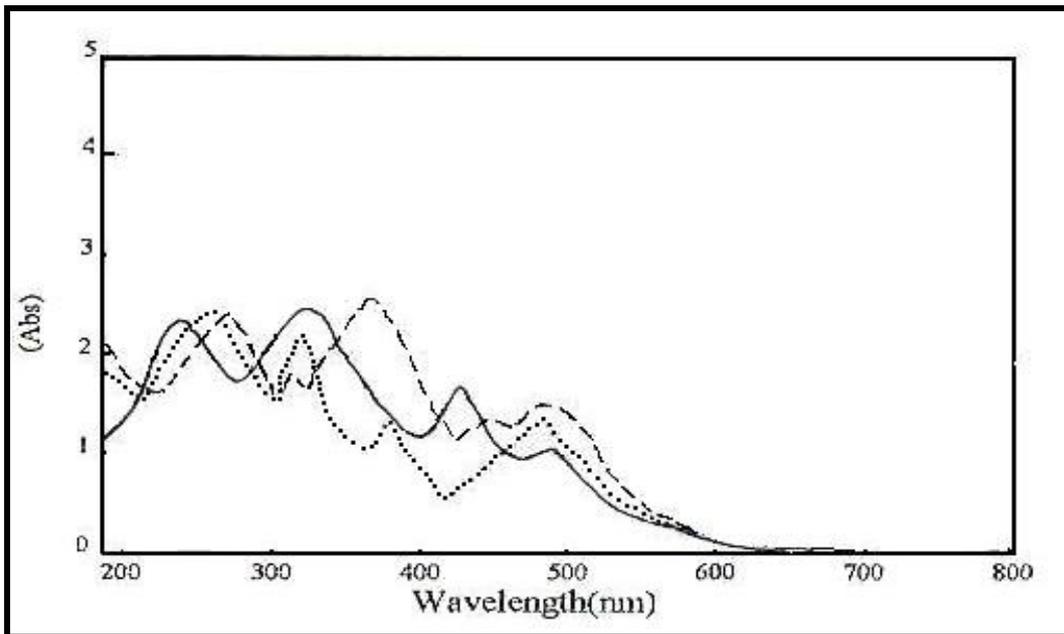
شكل (٦٤-٣) طيف U.V Visible للمركبات

- a المركب  $H_2L_H$  (—) - b المركب (XXX) (.....)  
- c المركب (XXXII) (-----)



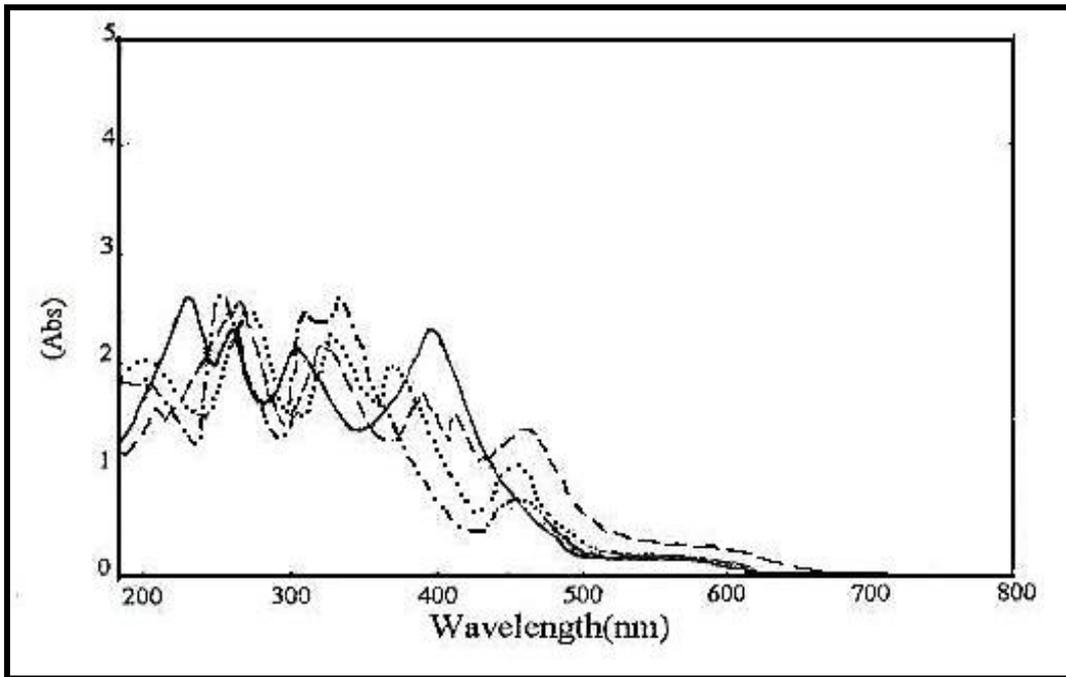
شكل (٣-٦٥) طيف U.V Visible للمركبات

a - المركب ( I ) ( ——— ) b - المركب (XV) (.....)  
c - المركب ( XVI ) ( - - - - - )



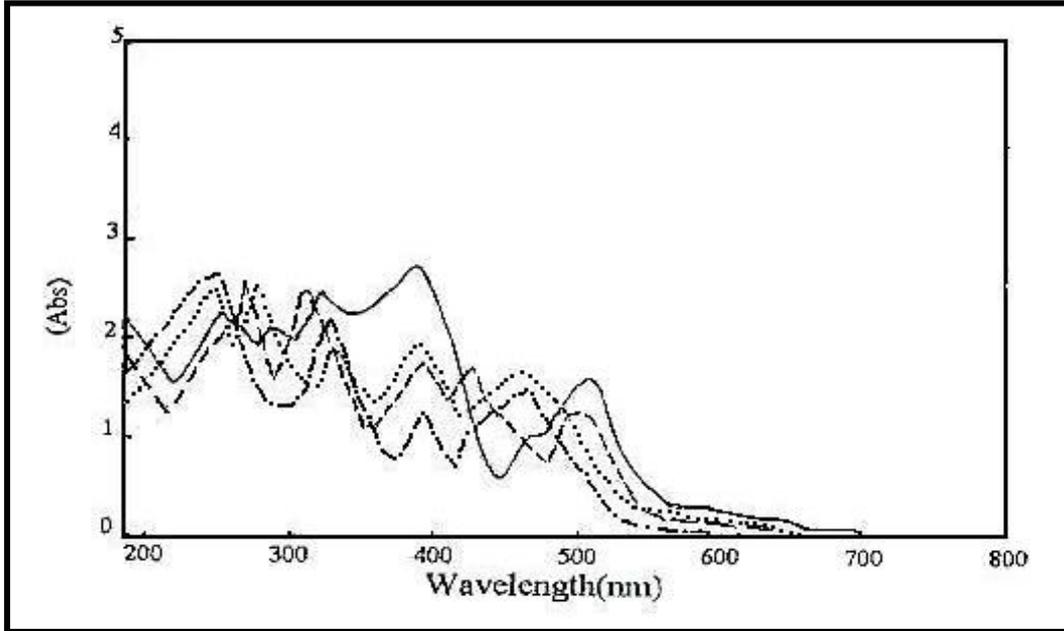
شكل (٦٦-٣) طيف U.V Visible للمركبات

- a المركب (XV II) (—) - b المركب (XVIII) (.....)  
المركب (XIX) (- - - - -)



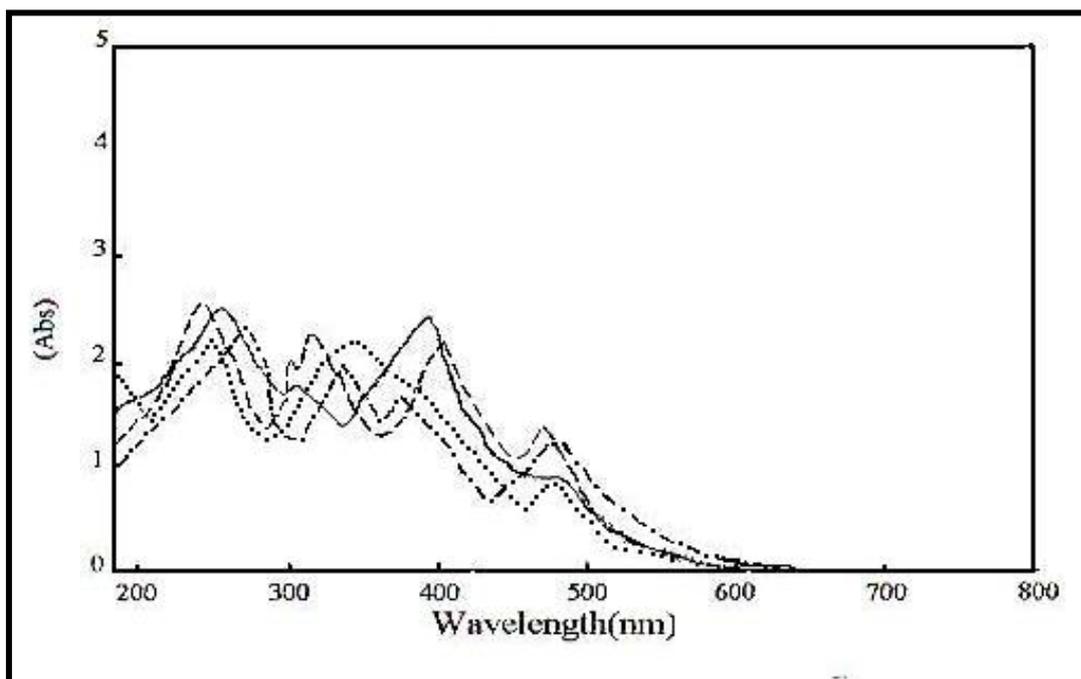
شكل (٣-٦٧) طيف U.V Visible للمركبات

- a المركب (III) (—) المركب (XX) (.....)  
- b المركب (XXI) (- - - -) المركب (XXII) (- - - -)  
- c



شكل (٣-٦٨) طيف U.V Visible للمركبات

- a المركب (II) (—) المركب (XXIII) (.....)  
- b المركب (XXIV) (- - - -) المركب (XXV) (- - - -)  
- c



شكل (٣-٦٩) طيف U.V Visible للمركبات

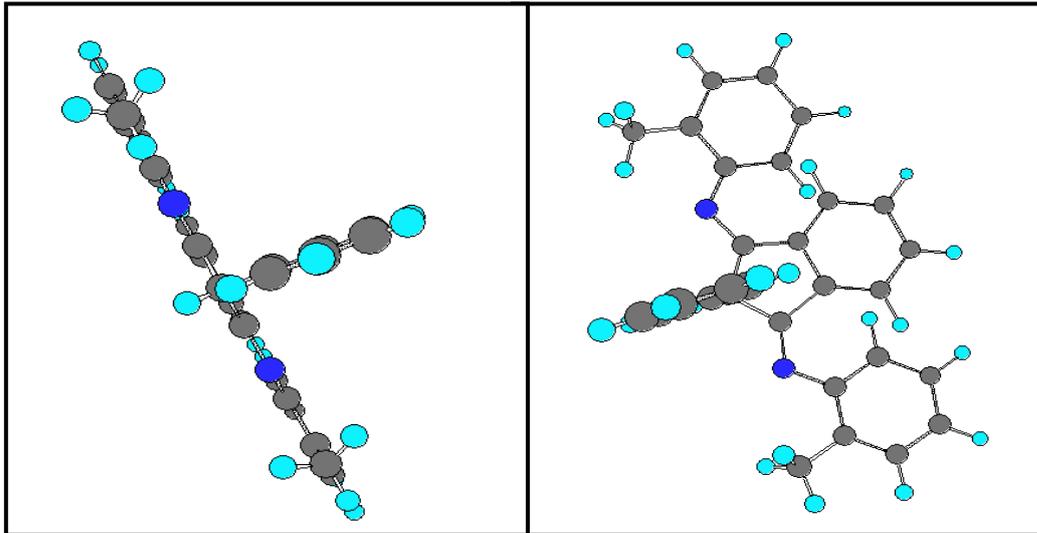
- a المركب (VI) (—) المركب (XXVI) (.....)  
 المركب (XXVII) (- - - -) المركب (XXVIII) (- - - -)

٣-٥: الصيغ الفراغية للمركبات :

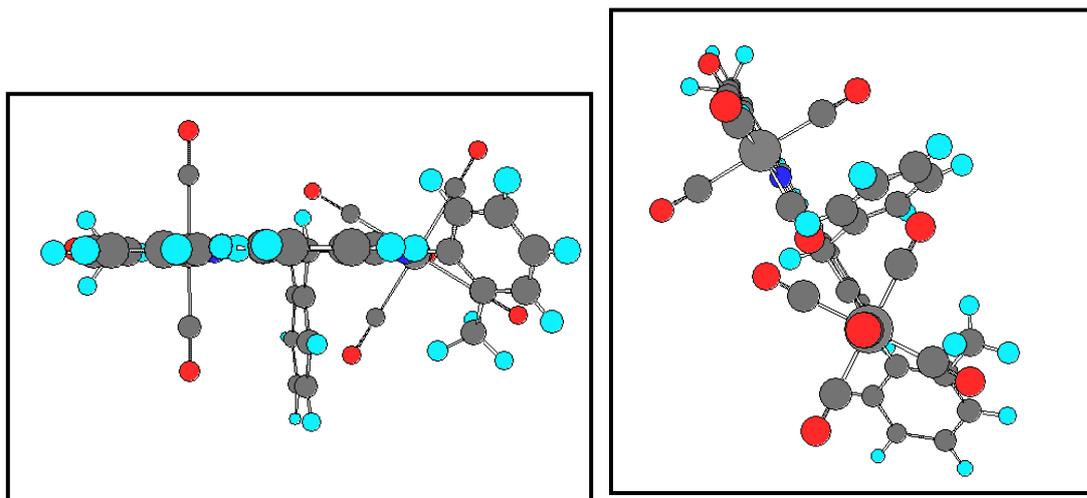
### Conformational Structure of Compounds

من خلال دراسة أطياف I.R و U.V-Visible، ونتائج تحليل العناصر، تبين إن قواعد شيف المحضرة تمتلك موقعين يمكنها من التآصر مع الفلز من خلالها (عدا الليجاندا  $L_F$ ) والطبيعة الفراغية المستوية لهذه المركبات تعطيها القدرة على الارتباط بشكل ليجاند جسري حيث تمتلك الليجاندا ( $H_2L_F, L_D, L_C, L_B, L_A$ ) تراكيب فراغية تحتوي مستويين متعامدين للجزيئة المبينة ويبين الشكل (٣ - ٧٠) مقاطع عرضيه للتركيب الفراغي للمركب  $L_A$  الذي يبين وجود مستويين متعامدين يشتمل الأول على ثلاث حلقات من حلقات الارييل ومجاميع ( $C=N$ ) فيما تكون حلقة الفنيل المعوضة في موقع (٢) يشكل مستوي متعامد على مستويات حلقات الارييل الثلاثة. وان وجود مستوي حلقة الفنيل المتعامد يتوقع أن يفصل كلا من مجموعتي ( $M(CO)_6$ ) المتآصرة كلا منها مع ذرة نيتروجين الليجاندا عن بعضها البعض. كما يبين الشكل الفراغي (٣-٧١) للمعقد  $[(Mo(CO)_6)_2L_A]$ . يعطي وبوضوح مجموعة التماثل ( $C_{2v}$ ) التي تمتلكها مثل هذه المعقدات.

وهذه الحالة تتكرر مع الليجاندا ( $H_2L_H$ ) المبين تركيبه الفراغي المتوقع في الشكل (٣-٧٢)، والذي يوضح امتلاك الجزيئة للتركيب المستوي، وان وجود الحلقتين الاروماتيه والتي تفصل بين مجموعتي ( $CH=N$ )، يعطي الليجاندا القدرة على التآصر بشكل جسري مع ذرتي الفلز.



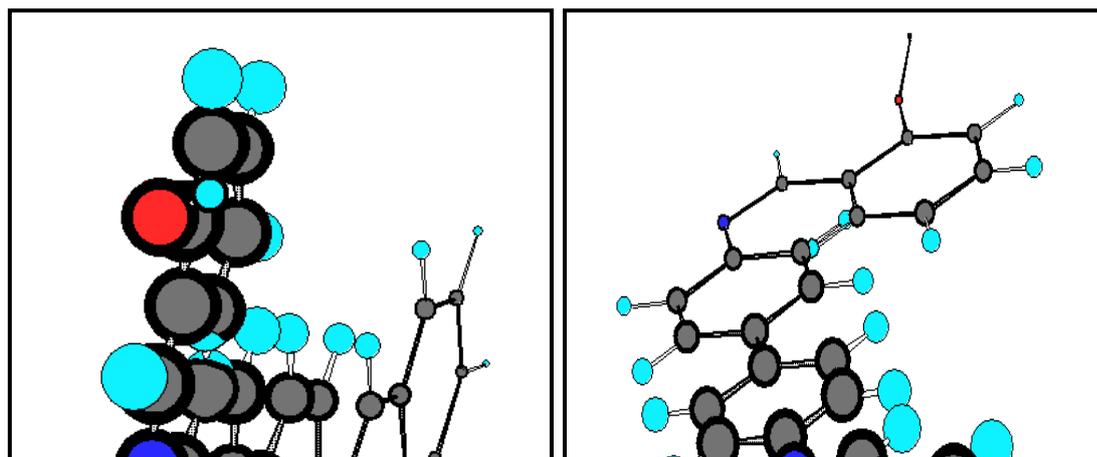
شكل (٧٠-٣) مقاطع جانبيه للتركيب الفراغي المجسم للمركب  $L_A$



$[(Mo(V)$

شكل (٧١-٣) مقاطع جانبيه للتركيب الفراغي المجسم للمركب

$CO)_2 L_A]$



شكل (٧٢-٣) مقاطع جانبيه للتركيب الفراغي الجسم للمركب  $H_2L_H$

### ٦-٣: التفكك الضوئي للمعقدات: Photodecomposition of Complexes

استخدمت أطياف U.V.او.R, في دراسة مدى تأثير المعقدات المحضرة عند تشعيها باستخدام مصدر ضوئي والجدول (١٢-٣) يعطي معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon$ ) لبعض المعقدات.

جدول (١٢-٣) قيم معامل الامتصاص المولاري لبعض المعقدات المحضرة ( $mol^{-1} L.cm^{-1}$ )

المعقد	معامل الامتصاص المولاري
--------	-------------------------

١٠٧١٤	V
١١٤٢٤	VIII
١٢٧٢٧	XVIII
١٢١٧٦	XXVII
٩٤١٢	XXIX

إن قيم (ε) تقع بين ( ١٢٧٢٧-٩٤١٢ ) مول<sup>-١</sup>. لتر. سم<sup>-١</sup> ، وان القيم العالية يمكن أن تعود إلى طبيعة الانتقالات الإلكترونية التي تحصل في المعقدات وهو ما يتوافق مع الأدبيات<sup>(١٢،٤)</sup>.

تحتوي المعقدات المحضرة على انتقالات الكترونية تمتص في المنطقة ٢٠٠-٥٠٠ nm، وقد درست أطيف الامتصاص عند درجة حرارة (٢٥°C)، وباستخدام الكلوروفورم في خلية ضوئية ذات حجم ٣٥ مللتر. وحضرت محاليل المعقدات بتركيز (١×١٠<sup>-٤</sup> M)، وتم امرار غاز النيتروجين لمدة ٢٠ دقيقة وقيست الامتصاصية في أزمان مختلفة من التشعيع، ويوضح الشكل (٣-٧٤) العلاقة بين الأمتصاصيه مع الزمن للمعقد (V) وبالطريقة نفسها شععت بقية المعقدات والجدول (٣-١٤) (٣-١٨) والأشكال (٣-٧٣)-(٣-٧٧) تعطي نتائج عمليات التشعيع للمعقدات.

من خلال ملاحظة الأشكال لوحظ انخفاض الامتصاصية كدالة للتركيز مع زيادة زمن التشعيع وان حساب ثابت سرعة التفاعل لتفكك المعقدات يتم بعد معرفة مرتبة التفاعل فعندما يؤخذ المعقد V ومن خلال رسم بين الامتصاصية ( التي تتناسب مع التركيز) مع زمن التشعيع وكذلك رسم العلاقة اللوغارتماتيه للامتصاصية مع الزمن والذي أعطى خطا مستقيما يشير إلى أن التفاعل يتطابق مع تفاعلات المرتبة الأولى ولحساب ثابت سرعة التفاعلات استخدمت العلاقة<sup>(١٧١-١٧٣)</sup>:

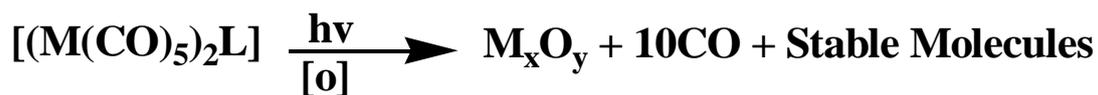
$$\ln A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty = -Kt$$

حيث A<sub>0</sub> = تمثل الامتصاصية عند الزمن صفر.

A<sub>t</sub> = تمثل الامتصاصية عند أزمان مختلفة.

A<sub>∞</sub> = تمثل الامتصاصية عند نهاية التفاعل.

إن المقدار (A<sub>0</sub> - A<sub>∞</sub>) يتناسب مع التركيز الابتدائي للمعقد أما المقدار (A<sub>t</sub> - A<sub>∞</sub>) فإنه يتناسب أو يمثل تركيز المعقد في أزمان مختلفة. ويتم إيجاد ثابت السرعة (K) الذي يمثل الميل من خلال رسم (ln A<sub>t</sub> - A<sub>∞</sub> / A<sub>0</sub> - A<sub>∞</sub>) ضد الزمن. وقيم ثابت السرعة الذي تم حسابه (الجدول (٣-١٣)) يتراوح بين (٢.٢ × ١٠<sup>-٣</sup> min<sup>-١</sup>) إلى (٦.٩ × ١٠<sup>-٣</sup> min<sup>-١</sup>) ، إن انخفاض شدة اللون بزيادة مدة التشعيع وتحول لون المعقدات الملونة (الحمراء) إلى ألوان فاتحة ثم إلى عديمة اللون، يعني تحطم هذه المعقدات وتحولها إلى نواتج أخرى والمعادلة المقترحة لتحطم المعقدات هي:



ويؤكد ذلك طيف I.R الذي تم إجراؤه بعد عملية التشعيع للمعقد (V) حيث لوحظ اختفاء حزم  $U_{(CO) str}$  من الطيف وظهور حزم جديدة خاصة لـ  $Mo=O$  التي تظهر عند  $938 \text{ cm}^{-1}$  الشكل (٧٨-٣) وهو ما يتوافق مع الأدبيات<sup>(٦٨-٦٩)</sup>.

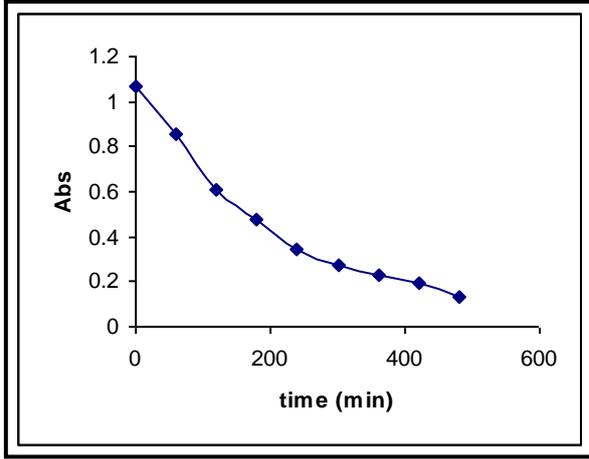
جدول (٣-١٣) قيم ثابت سرعة تفاعل التفكك  $K_d$  ( $\text{min}^{-1}$ )

المعقد	ثابت سرعة تفاعل التفكك $K_d$ ( $10^3 \text{ min}^{-1}$ )
V	٦.٩
VIII	٢.٢
XVIII	٥.٤
XXVII	٥.٧
XXIX	٥.٠

جدول (٣-١٤): العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد (V) ( $\lambda = 439.5$ )

A	$A_0 - A_\infty$	$A_t - A_\infty$	$\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$	t(min)
١.٠٧١٤	٠.٩٣٤٨			٠
٠.٨٥٦٦		٠.٧١٩٧	-٠.٢٦١	٦٠
٠.٦١٠٦		٠.٤٧٤٠	-٠.٦٧٩	١٢٠

٠.٤٧٣٣		٠.٣٧٩٤	-١.٠٢١	١٨٠
٠.٣٤٢٦		٠.٢٠٦٠	-١.٥١٢	٢٤٠
٠.٢٧٤٢		٠.١٣٧٦	-١.٩١٦	٣٠٠
٠.٢٢٨٢		٠.٠٩١٦	-٢.٣٢٣	٣٦٠
٠.١٩٨٣		٠.٠٦١٧	-٢.٧١٨	٤٢٠
٠.١٣٦٦		٠.٠		٤٨٠



شكل (٧٣-٣) العلاقة بين -a- زمن

التشعيع والامتصاصية

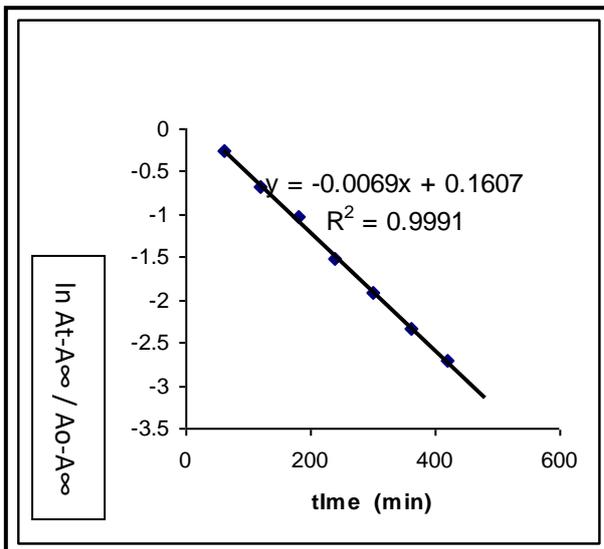
للمعد (V)

-a-

-b- زمن التشعيع ولوغاريتم

الامتصاصية كداله للتركيز

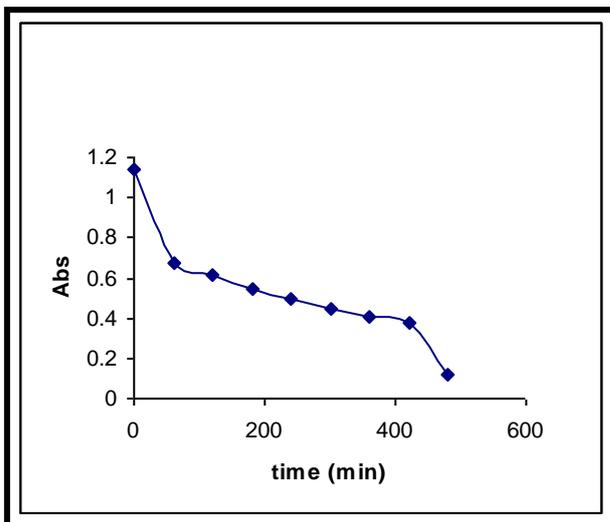
للمعد (V)



-b-

جدول (٣-٥): العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد (VIII) ( $\lambda = 483$ )

A	$A_0 - A_\infty$	$A_t - A_\infty$	$\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$	t(min.)
١.١٤٢٤	١.٠١٨٨		٠	٠
٠.٦٧٥٥		٠.٥٥١٩	-٠.٦١٣	٦٠
٠.٦١٣٠		٠.٤٨٩٤	-٠.٧٣٣	١٢٠
٠.٥٤٩٥		٠.٤٢٥٩	-٠.٨٧٢	١٨٠
٠.٤٩٢٤		٠.٣٦٨٨	-١.٠١٦	٢٤٠
٠.٤٥١٠		٠.٣٢٧٤	-١.١٣٥	٣٠٠
٠.٤١٠٨		٠.٢٨٧٢	-١.٢٦٦	٣٦٠
٠.٣٨٠٦		٠.٢٥٧٠	-١.٣٧٧	٤٢٠
٠.١٢٣٦		٠.٠٠	-	٤٨٠



شكل (٣- ٧٤) العلاقة بين -a- زمن

التشعيع والامتصاصية

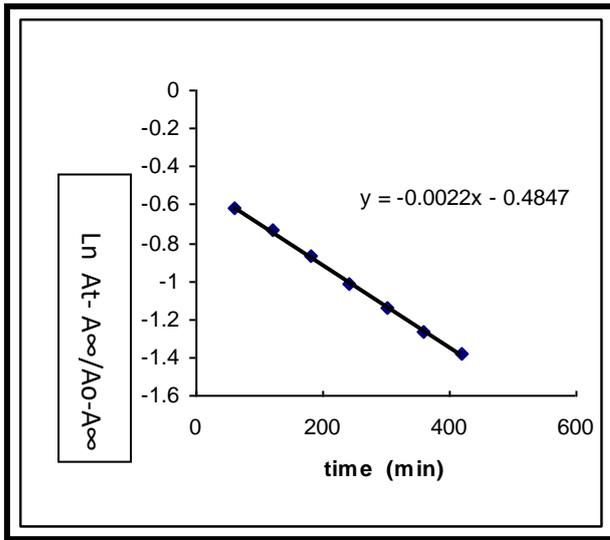
للمعد (VIII)

-a-

-b- زمن التشعيع ولوغاريتم

الامتصاصية كداله للتركيز

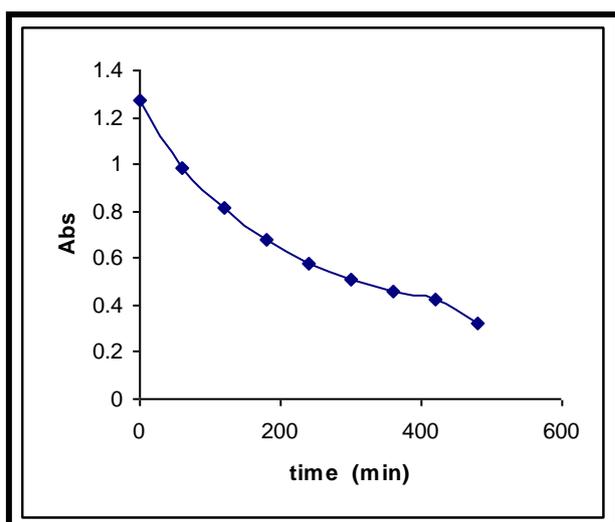
للمعد ( VIII)



-b-

جدول (٣-١٦): العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص ( $\lambda = ٤٨٣$ ) (XVIII)

A	$A_0 - A_\infty$	$A_t - A_\infty$	$\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$	t(min.)
١.٢٧٢ ٧	٠.٩٥٠٤	-	٠	٠
٠.٩٨٣ ٢		٠.٦٦٠٩	-٠.٣٦٣	٦٠
٠.٨١٣ ١		٠.٤٩٠٨	-٠.٦٦١	١٢٠
٠.٦٧٤ ٧		٠.٣٥٢٤	-٠.٩٩٢	١٨٠
٠.٥٧٤ ٩		٠.٢٥٢٦	-١.٣٢٥	٢٤٠
٠.٥٠٧ ٤		٠.١٨٥٠	-١.٦٨٧	٣٠٠
٠.٤٥٧ ١		٠.١٣٤٨	-١.٩٥٣	٣٦٠
٠.٤٢٠ ٢		٠.٠٩٧٩	-٢.٢٧٣	٤٢٠
٠.٣٢٢ ٣		-	-	٤٨٠



شكل (٣-٧٥) العلاقة بين -a- زمن

التشعيع والامتصاصية

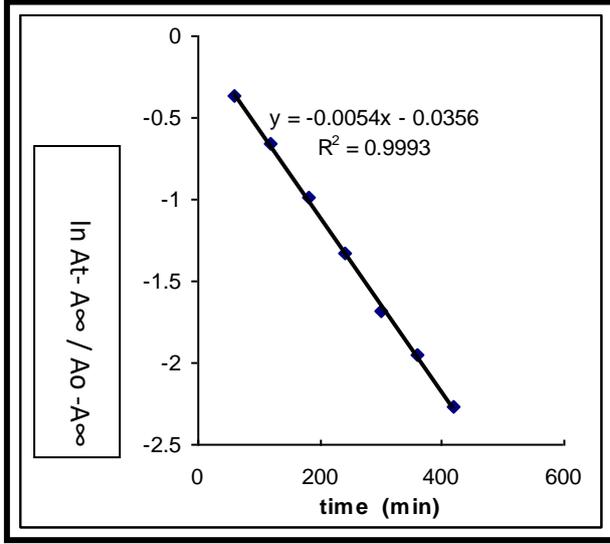
للمعقد (XVIII)

-a-

-b- زمن التشعيع ولوغاريتم

الامتصاصية كداله للتركيز

للمعقد (XVIII)

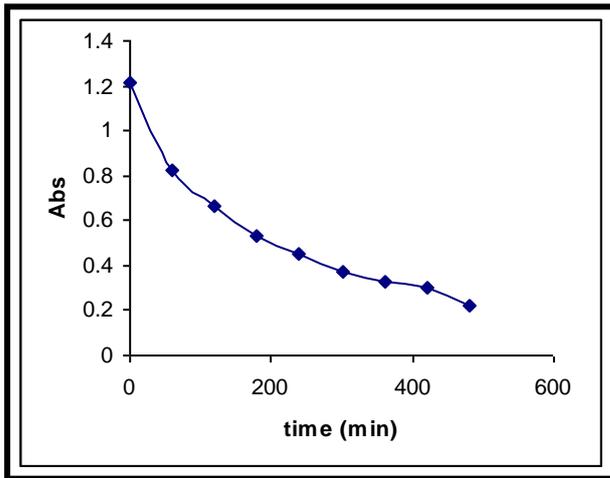


- b-

جدول (٣-١٧) العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد (XXVII)  $\lambda = 4.82$

A	$A_0 - A_\infty$	$A_t - A_\infty$	$\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$	t(min.)
١.٢١٧٦	٠.٩٩٣	٠	٠	٠

	٢			
٠.٨٢٢٦		٠.٥٩٨٢	-٠.٥٠٧	٦٠
٠.٦٦٨٤		٠.٤٤٤٠	-٠.٨٠٥	١٢٠
٠.٥٣٠٨		٠.٣٠٦٤	-١.١٧٦	١٨٠
٠.٤٤٧٨		٠.٢٢٣٤	-١.٤٩٢	٢٤٠
٠.٣٧٥٧		٠.١٥١٣	-١.٨٨٢	٣٠٠
٠.٣٣١٨		٠.١٠٧٤	-٢.٢٢٤	٣٦٠
٠.٣٠٤١		٠.٠٧٩٧	-٢.٥٢٢	٤٢٠
٠.٢٢٤٤				٤٨٠



شكل (٣-٧٦) العلاقة بين -a- زمن

التشعيع والامتصاصية

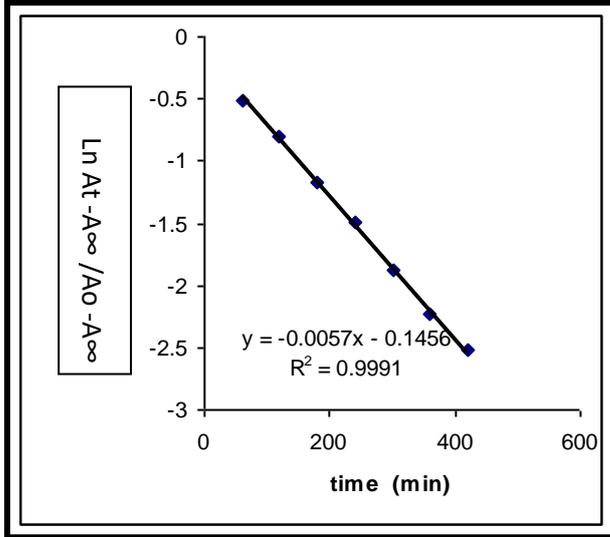
للمعقد (XXVII)

-a-

-b- زمن التشعيع ولوغاريتم

الامتصاصية كداله للتركيز

للمعقد (XXVII)

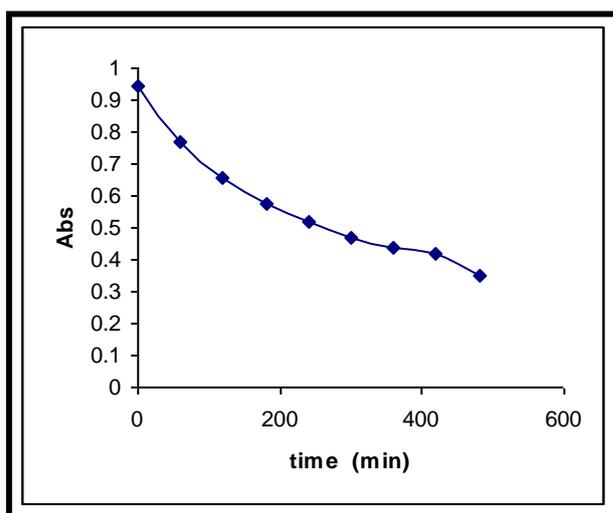


-b-

جدول (٣-١٨) العلاقة بين زمن التشعيع وتغييرات الامتصاص للمعقد (XXIX)  $\lambda = 0.6$

A	$A_0 - A_\infty$	$A_t - A_\infty$	$\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$	t(min.)
٠.٩٤١٢	٠.٥٩٣ ٥			٠
٠.٧٦٧٢		٠.٤٢٢ ٠	-٠.٣٤١	٦٠
٠.٦٥٦٩		٠.٣٠٩ ٢	-٠.٦٥٢	١٢٠
٠.٥٧٤٢		٠.٢٢٦	-٠.٩٦٣	١٨٠

		٦		
٠.٥١٧٧		٠.١٧٠	-١.٢٥٠	٢٤٠
		٠		
٠.٤٧٠١		٠.١٢٣	-١.٥٧١	٣٠٠
		٤		
٠.٤٣٨٩		٠.٠٩١	-١.٨٧٣	٣٦٠
		٢		
٠.٤١٨٨		٠.٠٧١	-٢.١٢٢	٤٢٠
		١		
٠.٣٤٧٧				٤٨٠



شكل (٣-٧٧) العلاقة بين a- زمن

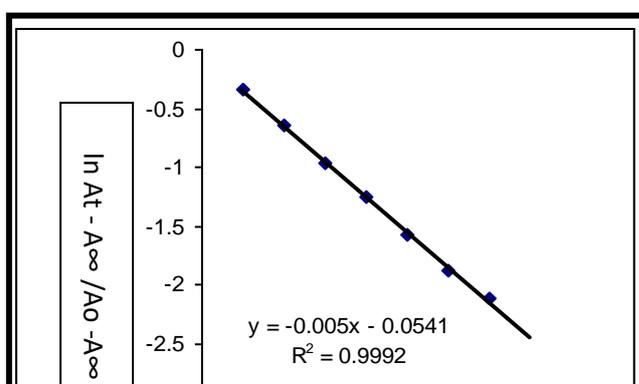
التشعيع والامتصاصية

للمعدن (XXIX)

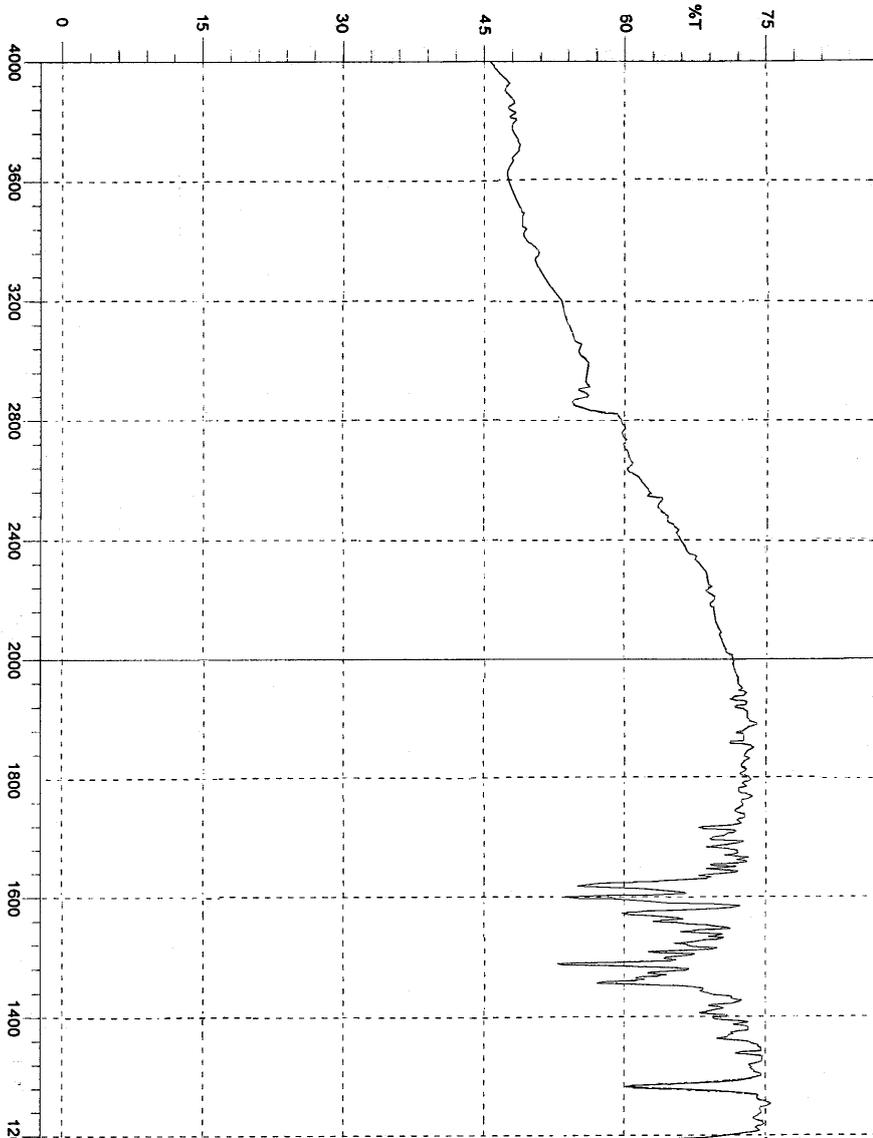
-a-

b- زمن التشعيع ولو غار يتم

الامتصاصية كداله للتركيز



-b-



شكل (٣- ٧٨) طيف IR للمركب (V) بعد عملية التشعيع

## Conclusion

## ٣-٧- الاستنتاجات:

تم تحضير قواعد شيف توأمية ذات موقعين للتناسق مع الفلزات تمتلك خاصية فراغية محددة (ذات أشكال مستوية) تعطي إمكانية أعلى في تحديد الأشكال الفراغية والتحكم بعدد ذرات الفلز المتناسقة معها.

تمتاز قواعد شيف الحاوية على مجاميع (C=N) بالقدرة على التاصر مع كربونيلات الفلزات والإحلال بدلا من مجاميع (CO) ونتج عن ذلك زيادة احتمالية التاصر المزدوج بين الفلز-كربون (لمجموعة الكربونيل) وحصول أزاحه قويه لامتصاص مجموعة CO في طيف I.R نحو تردد أوطأ وان احتواء هذه القواعد على أواصر مزدوجة وذرات حاملة لأزواج الكترونية غير متأصرة

(العاملة ككروموفورات واكسوكرومات ) يزيد من احتمالية التداخل بين الانتقالات الالكترونية من نوع (C.T) بين الفلز والليجاندا وانتقالات (d-d) للفلز.

وتم تحضير معقدات تحتوي على مزيج من الليجاندا و استعملت التقنيات الطيفية المختلفة في دراسة ومتابعة وتحديد الأشكال الفراغية للمعقدات، وأستخدمت حسابات نظرية المجموعة في توقع وتحديد الأشكال الفراغية وطبيعة الايسومرات التي تكونها.

إن المعقدات المحضرة مستقرة وثابتة تجاه الهواء والرطوبة وتزداد استقراريتها بزيادة عدد الليجاندا المعوضة بدلا من مجاميع CO ، فيما تمتاز باستقراريتها الواطنة تجاه التفاعلات الضوئية. كما تمتاز بتوصيليتها القليلة مما يجعلها غير الكتروليتية وغير ذائبة في الماء.

### Suggestions

### ٣-٨- المقترحات:

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة وما هو موجود من دراسات وبحوث في الأدبيات يجعلنا نقترح بعضا<sup>[٢]</sup> من مشاريع العمل المستقبلي التي يمكن أن تصب في اتجاهات مختلفة لجعل الدراسة أكثر تكاملا وهي .

١-دراسة إمكانية تحضير قواعد شيف جديدة تحتوي على ذرات واهبة متعددة ومختلفة تشترك في التناسق مع ذرة فلز واحدة أو أكثر كليجاندا ثلاثية أو رباعية المخلب ولها القدرة على الإحلال محل مجاميع (CO) في كربونيلات الفلزات.

٢- تحضير معقدات جديدة للكربونيلات تحتوي على مزيج من الليجانندات فضلا عن قواعد شيف تتناسق من خلال ذرات واهبة مثل الفسفور، الارسين، الكبريت، السليكون بدلا عن الأمينات وغيرها.

٣- اختبار إمكانية استخدام هذه المركبات في مجال العوامل المساعدة.

٤- اختبار إمكانية استخدام هذه التفاعلات في مجال التخليق العضوي.

٥- دراسة تأثير المذيبات على أطياف هذه المعقدات.

٦- استخدام المتحسسات الضوئية واكاسيد الفلزات ( $ZnS, ZnO, TiO_2$ ) وتأثيرها على سرعة التفكك الضوئي لهذه المعقدات.

٧- دراسة الفعالية البيولوجية لهذه المعقدات نظرا لاحتوائها على قواعد شيف التي استخدمت وبكثرة في صناعة الأدوية.

٨- دراسة إمكانية تحضير قواعد شيف من السكريات وتفاعلها مع الكربونيلات واستخدامها في مجال العوامل المساعدة.

٩- دراسة تأثير (pH) ودرجات الحرارة على استقرارية هذه المعقدات.

١٠- تعيين محصول الكم (Quantum Yield) لهذه المعقدات.

١١- دراسة إمكانية تفاعل معقدات الكربونيلات المحضرة من الصنف  $[M(CO)_2L]$  مع الأمينات أو ليجانندات ذات تماثل عالي مثل البنزين أو ١-٤ فنيل ثنائي الأمين لتحضير مركبات حلقيه منتظمة.

## References:

1-F.A.Cotton and G.Wilkinson;"Advanced Inorganic chemistry"; Comprehensive text, 5<sup>th</sup> Ed., John Wiley, (1987).

2-N.N.Green Wood and A.Eamshaw:"Chemistry of Elements"; 2<sup>nd</sup> Ed. Progamon (1988). press,

3-D.F.Shriver, P.W.Atkins and C.H.Langford: "Inorganic Chemistry"; Oxford University press, (1990).

4-M.Wrighton: *Chem. Rev.* ; 74, 401, (1974).

5-C.R.Bock and E.A.Koerner V. Gustorf: "Advanced Photochemistry "; 10, 221, (1977).

6-G.J.Stor, F.Harth and D.J.Stufkens: *J.Organomet.*; 14, 1110, (1990).

7-J.D.Protasiewicz, B.S.Bronk and S.J.Lippard: *J.Organomet.* ; 13, 1300, (1994).

8- S.Dhami and D.Phillips: *J.Photochem and photobio Chem*; 100, 77, (1996).

9-H.J,Emeleus and A.G.Sharpe : " *Modern Aspects of Inorganic Chemistry* " ; Routledge & Kegan Paul London and Henley , 4<sup>th</sup> edition (1978)

10-D.S.Braterman: " *Structure and bonding* " ; 26, Springer Velag, Berline, P.1, (1976).

11-G.E.Coates ,M.L.H.Green,P.Powell and K.Wade : " *Principles of Organometallic Chemistry* " ; Academic Press NewYork(1977).

12-K.Nakamoto; " *Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds* "; 6<sup>th</sup> ed., Wiley Intersciences, New York, (1977).

13-T.M.Dunr:" *Modern Coordination Chemistry* " ; ed J .Lweis and R.G Wilkins Interscience London, (1966) .

14-D.K.Huggins, N.Fliteroft and H.D.Kasez: *Inorg.Chem.* :1, (1960).

15-J.E.Huheey:" *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity* " ; Harper, (1972).

16-G.Davidson:" *Group Theory for Chemists* " ; London, Applied Science, (1993).

- ١٧-F.A.Cotton:" *Chemical Application of Group Theory*"; ٢<sup>nd</sup>.Ed.Newyork, Wiley, Intersciences, (١٩٧١).
- ١٨-D.S.Schonland :"*Molecular Symmetry*"; London, Van.Nostrand Reinhold, (١٩٦٧).
- ١٩-P.S.Bateman;" *Metal Carbonyl Spectra*"; Academic Press, (١٩٧٥).
- ٢٠- M.F.A Alias :*Ph.D.Thesis*; Baghdad University,(٢٠٠٠).
- ٢١-S .Eric: *Chem.Abstr.*; ٧٤, ٣١٦٤١٨, (١٩٧١).
- ٢٢-R.B.Hitam, K.A.Mohmoud and A.J.Resh: *Coord. Chem.Rev.* ; ٥٥, ١, (١٩٨٤).
- ٢٣-P.R.Ushman and T.L.Brown: *J.Amer.Chem.Soc.* ; ١٠٩, ٣٦٣٢, (١٩٨٧).
- ٢٤-G.L.Geoffroy and M.S.Wrighton: "*Organometallic Photochemistry*" ; Academic Press, New York, (١٩٧٩).
- ٢٥-S.Lunak; M.Vasokova and J.Veperk-Sicka: *Z .Natureforsch TeilB*; ٣٨, ١٢٩٣, (١٩٨٣).
- ٢٦-M.R.Hoffmann,S.T.Martin and W.Choi :*Chem.Rev.* ; ٩٤, ٦٩ , (١٩٩٥).
- ٢٧-M.Wrighton,G.S.Hammond and H.B.Gary; *Mol.Photo.Chem.*; ٥, ١٧٩, (١٩٧٣).
- ٢٨-N.A.Beach and H.B.Gray: *J.Amer.Chem., Soc.* ; ٩٠, ٥٧١٣, (١٩٦٨).
- ٢٩-R.T.Lundquist and M.Cais: *J.Org.Chem* ; ٢٧, ١١٩٧, (١٩٦٢).
- ٣٠-K.R.Mukherjee: "*Fundamentals of Photochemistry*"; Wiley, Eastern Limited, New Delhi, (١٩٨٨).
- ٣١-H.Saito, J.Fujita and K.Satio: *Bull.Chem.Soc.Jap.*; ٤١, ٣٥٩ (١٩٦٨).
- ٣٢-H.Saito,J.Fujita and K.Satio: *Bull.Chem.Soc.Jap.*; ٤١, ٨٦٣ (١٩٦٨).
- ٣٣-N.Eilipeschn and H.Way: *Inorg.Chem.* ; ٨, ١٨٦٣, (١٩٦٩).
- ٣٤-S.A.Naman, A.H.Jassim and M.F.Alias: *J.Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* ; ١٥٠, ٤١ , (٢٠٠٢).
- ٣٥-A.Vogler: "*Concepts of Inorganic photochemistry*", P.A. Admonson and P.D.Eleischaure, ed., Wily, New York, (١٩٧٥).

- ٣٦-R.Colton and I.B.Tomkins: *Aust.J.Chem.* ; ١٩, ١١٤٣ , (١٩٦٦).
- ٣٧-R.Colton and I.B.Tomkins: *Aust.J.Chem.*; ١٩, ١٠١٩ , (١٩٦٦).
- ٣٨-M.W.Anker, R.Colton and I.B.Tomkins: *Aust.J.Chem.* ; ٢٠, ٩ , (١٩٦٧).
- ٣٩-J.A.Bowden and R.Colton: *Aust.J.Chem.*; ٢١, ٢٦٥٧ , (١٩٦٨).
- ٤٠-R.Colton, I.B.Tomkins and C.J.Rix: *Aust.J.Chem.*; ٢٢, ٣٠٥ , (١٩٦٩).
- ٤١-J.Lewis and R.Whyman: *J.Chem.Soc.A.*; ٧٧ , (١٩٦٧).
- ٤٢-F.A.Cotton and J.A.Mecleverty: *Inorg.Chem.*; ٣, ١٣٩٨ , (١٩٦٤).
- ٤٣-R.Colton, G.R.Scally and I.B.Tomkins: *Aust.J.Chem.*; ٢١, ١٥ , (١٩٦٨).
- ٤٤-A.SWalfditer: *J.Organomet. Chem.*; ١٧٩, ٢٥٣ , (١٩٧٩).
- ٤٥-H.C.E.Mannerskantz and G.Wilkinson: *J.Chem.Soc.*; ٤٤٥٦ , (١٩٦٢).
- ٤٦-R.Colton and J.J.Howard: *Aust.J.Chem.*; ٢٢, ٢٥٤٣ , (١٩٦٩).
- ٤٧-R.Colton: *Coord.Chem.Rev.* ; ٦, ٢٦٩ , (١٩٧١).
- ٤٨-I.W.Stolz and R.K.Sheline: *Inorg.Chem.*; ١, ٥٢٦ , (١٩٦٢).
- ٤٩-M.M.Abd-Elzaher, B.Weibert and H.Fischer: *J.Organomet. Chem.*; ٦٦٩, ٦ , (٢٠٠٣).
- ٥٠-A.Porlier and H.Rudler: *J.Chem.Soc.Chem.Commun*; ٥١٤ , (١٩٨٦).
- ٥١-S.J.London, P.M.Shulman and G.L.Geffory: *J.Am.Chem.Soc.*; ١٠٧, ٦٧٣٩ , (١٩٨٥).
- ٥٢-M.H.Chishlom, J.A.Connor, J.C.Huffman, E.M.Kaber and C. Overtone: *Inorg.Chem.* ; ٢٣, ٢٢٩٦ , (١٩٨٤).
- ٥٣-L.W.Houk and G.R.Dabson: *J.Chem.Soc.A.*; ٣١٧ , (١٩٦٦).
- ٥٤-C.S.Kraihanzel and F.A.Cotton: *Inorg.Chem.*; ٢, ٥٣٣ , (١٩٦٣).
- ٥٥-F.A.Cotton and C.S.Karihanzel: *J.Am.Chem.Soc.*; ٨٤, ٤٤٣٢ , (١٩٦٢).
- ٥٦-R.A.Howie, G.Izquierdo and G.P.McQuillon; *Inorg.Chim.Acta.*; ٧٢, ١٦٥ , (١٩٨٣).

- ๐๗-G.P.McQuillan and S.E.Pritchard: *Inorg.Chim.Acta*, ; ๕๓, ๑๕๑, (๑๙๘๑).  
 ๐๘-W.Strohmeier and G.Schoenauer; Ber, ๙๕, ๑๗๖๗, (๑๙๖๒), *Chem. Abstr.*, ๕๗, ๘๐๙๐e, (๑๙๖๒).  
 ๐๙-J.A.Connor and C.Overton; *J.Organomet. Chem.*; ๒๕๙, ๑๖๐, (๑๙๘๓).  
 ๑๐-M.H.B.Stiddard : *J.Chem.Soc*; ๕๗๑๒, (๑๙๖๒).  
 ๑๑-T.S.Audy Hor: *Inorg.Chim.Acta*; ๑๕๓, ๓, (๑๙๘๘).  
 ๑๒-D.F.Shriver, N.J.Nelson and N.E.Kime: *J.Amer.Chem.Soc.*; ๙๑, ๕๑๗๓, (๑๙๖๙).  
 ๑๓-D.F.Shriver and A.Alich: *Inorg.Chem.* ; ๑๑, ๒๙๘๕, (๑๙๗๒).  
 ๑๔-G.Schwenzer, M.Y.Darensbourg and D.J.Darensbourg: *Inorg Chem.*; ๑๑, ๑๙๖๗, (๑๙๗๒).  
 ๑๕-A.J.Lees and A.WAdamson: *J.Amer.Chem.Soc.*; ๑๐๕, ๑๕๓๓, (๑๙๘๒).  
 ๑๖-J.Clark and P.I.Hopman: *Inorg.Chem.*; ๖, ๑๒, (๑๙๖๐).  
 ๑๗-B.H.A.Hazarry, F.Wimmer and C.C.Mei: "*Synthesis and Reactions of Substituted Bipyridines*"; Univ. Of Brunei, Darussalam, (๒๐๐๓).  
 ๑๘-R.Colton and G.R.Scolary: *Aust.J.Chem.*; ๒๑. ๑๕๒๗, (๑๙๖๘).  
 ๑๙- R.Colton and G.Rose: *Aust.J.Chem.*; ๒๓, ๑๑๑๑, (๑๙๗๐).  
 ๒๐-J.L.Templton and B.C.Ward: *J.Amer.Chem.Soc.*; ๑๐๓, ๓๗๕๓, (๑๙๘๑).  
 ๒๑-H.L.Nigam, R.S.Nyholm and M.H.B.Stieddard; *J.Chem.Soc.*; ๑๘๐๖, (๑๙๖๓).  
 ๒๒-J.Lewis, R.S.Nyholm and M.H.B.Stiddard; *J.Chem.Soc.*; ๓๖๐๐, (๑๙๖๓).  
 ๒๓-M.W.Anker, R.Colton and I.B.Tomkins; *Aust.J.Chem.*; ๒๑, ๑๑๐๙, (๑๙๖๘).  
 ๒๔-J.Lewis, R.S.Nohylm, G.S.Panda and M.H.B.Stiddard; *J.Chem. Soc.*, ๓๐๐๙, (๑๙๖๕).  
 ๒๕-L.Hirsivaara; "*Coordination Chemistry of Arylphosphenes* "; Oulu University Press, (๒๐๐๑).  
 ๒๖-F.A.Colton, and B.Hong: *Prog.Inorg.Chem.*; ๑๕๐, ๑๗๙, (๑๙๙๒).

- ٧٧-G.R.Newkome: *Chem.Rev.*;٢٠٨:٢٠٨٩, (١٩٩٣).
- ٧٨-D.J.Dorensbourg, J.A.Choinacki and E.V.Atinp: *J.Amer.Chem. Soc.*;١١٥, ٤٦٧٥, (١٩٩٣).
- ٧٩-M.L.Boyles, D.V.Brown, D.A.Dark and J.A.Mosbo: *Inorg.Chem.*; ٢٤, ٣١٢٦, (١٩٨٥).
- ٨٠-E.W.Aniscough, A.M.Bordin and S.T.Wong: *J.Chem.Soc.Dalton*; ٩١٥ (١٩٧٧).
- ٨١-Z.Ozer and S.Ozker,:*Turk.J.Chem.*;٢٣, ٩, (١٩٩٩).
- ٨٢-D.L.Williams and M.J.McGlinchey:*J.Amer.Chem.Soc.*;٩٥, ٣٣٣٧, (١٩٧٣).
- ٨٣-R.L.Keiter and L.W.Cary:*J.Amer.Chem.Soc.*;٩٤, ٢٢٣٢, (١٩٧٢).
- ٨٤-A.Iggo and B.L.Show: *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*;١٠٠٩, (١٩٨٥).
- ٨٥-R.Stumpf and H.Fischer: *J.Organomet. Chem.*; ٦٣٤, ٢٠٩, (٢٠٠١).
- ٨٦-R.Stumpf, M.J.eyer, P.C.Trall and H.Fischer: *Chem.Commun.*; ٩٣١, (٢٠٠٠).
- ٨٧-L.Weber, K.Reizing, D.Bunyard and R.Boese: *Organometalics* ;٦, ١١٠, (١٩٨٧).
- ٨٨-L.Weber, K.Reizig and R.Boese: *Angew.Chem.*;٩٨, ٧٣٧, (١٩٨٦).
- ٨٩-L.Wbebr, D.J.Bungarelt: *J.Organomet.Chem.*;٣١١, ٢٦٩, (١٩٨٦).
- ٩٠-M.Salmin and G.Jaouen: *C.R.Chimie.*;٦, ٢٤٩, (٢٠٠٣).
- ٩١-N.Metzler, Nolte: *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*;٤٠, ١٠٤٠, (٢٠٠١).
- ٩٢-B.El-Mouatassium, H.El-amouri,J.Vaissermann and G.Jaouen : *Organometalic*; ١٤, ٣٢٩٦, (١٩٩٥).
- ٩٣-P.D.Buttero and D.Montrasio;*Molecules*; ٦, ١٣, (٢٠٠١).
- ٩٤-A.C.Comely,S.E.Gibson,N.J.Hales and M.A.Peplow;*J.Chem.Soc Perkin, Trans*; ١, ٢٥٢٦, (٢٠٠١).
- ٩٥-T.E.Bitterwol;*Polyhedron*;V, ١٣٧٧, (١٩٨٨).

96-E.Alberico;*Optically Activ [(η<sup>7</sup>-Arene)]Cr(CO)<sub>2</sub>], based Diphosphines ; Synthesis and Application in Asymmetric Homogeneous Hydrogenation*, Ph.D.Thesis-Rheinisch-Wesfalischen Technischen Hochschule, (2003).

97-J.Zhao;"*Synthesis and Catalytic Application of Monomeric Organomolybdenum Complexes* ,Ph.D.Thesis ; Univ .of Munchen (2003).

98-J.Zhao, A.M.Satos, E.H.Erdtweek and F.E.Kuhn:*J.Mol.Catal.A.*; 282, 260, (2004).

99-J.Zhao,F.E.Kuhn,M.Abrantes,W.Sun,C.A.M.Afonso,L.C.Branco, .S.GonCalves ,M.Pillinger and C.C.Romano:*Tetrahedron Lett*;46, 47, (2005).

100-A.Soktivel.J.Zaho,M.Hanzlik and F.E.Kuhn:*Dalton.Trans* ; 3338, (2004).

101-S.Saktivel, J.Zhao, M.Hazlik,A.S.T.Chiang,W.A.Herrmann, and F.E.Kuhn;*Adv.,Synt.,Catal.*; 347, 473 (2005).

102-R.W.Layer;*Chem.Rev.*;63, 489, (1963).

103-M.A.El-Bayoumi,M.El-Aasser and F.Abdel-Halim;*J.Amer. Chem. .Soc.*; 93, 586, (1971).

104-P.Sykes,"*Aguidebook to Mechanism in Organic Chemistry*": 4<sup>th</sup> ed.Longman (1970).

105-M.H.S.Al-Douh:*M.Sc. Thesis*; Babylon University, (2002).

106-C.W.Kruse and R.F.Kleinschmidt : *J.Amer.Chem.Soc.*;83, 213, (1961).

107-L.M.Soffer and M.K.Katz:*J.Am.Chem.Soc.*;78, 700, (1956).

108-K.Arora,R.C.Groyal and S.Sharma:*Orient.J.Chem.* ; 15(2) , 387, (1999).

109-L.Antonov,M.Vladimirova,E.Stanoeva,W.F.Fabian and L.Ballester : *J.Incl .Phenom .Mol. Recog.Chem.*;40, 23, (2001).

110-T.Dziembowska,Z.Rozwadowski,A.Filarowski and P.E.Hansen: *Mgen. Reson.Chem.*;39, 567, (2001).

111-H.Unver,E.Kendi,K.Guven and T.Nuri Durlu: *Z.Natuforsch* ; 57b , 680 , (2002).

- ۱۱۲-P.P.Mandlik and A.S.Aswar; *Polish.J.Chem.*:۷۷, ۱۲۹ , (۲۰۰۳).
- ۱۱۳-A.Z.El-Sonbati and A.A.El-Bindary :*Polish.J.Chem.*,۷۴, ۶۲۱-۶۳۰, (۲۰۰۰).
- ۱۱۴-M.M.Abd-Elzaher:*J.Chin.Chem.Soc.*;۴۸, ۱۰۳ , (۲۰۰۱).
- ۱۱۵-X.Tai,X.Yin,Q.Chen and M.Tan: *Molecules*;۱۵, ۴۳۹ , (۲۰۰۳).
- ۱۱۶-C.J.Chang,W.B.Conick,D.W.Low,M.W.Day and H.B.Gray : *Inorg .Chem.* ;۳۷, ۳۱۰۷, (۱۹۹۸).
- ۱۱۷-Z.Rezvani,L.R.Ahar,K.Nejati and S.M.Seyed Hamadian: *Acta. Chem. Solv.*;۲۱, ۶۷۵ , (۲۰۰۴).
- ۱۱۸-H.Keypour,S.Salehzadeh and R.V.Parish : *Molecules* ; ۷, ۱۴۰ , (۲۰۰۲).
- ۱۱۹-M.Motevalli,B.C.Parkin,R.Ramnauth and A.C.Sulliivan: *J. Chem .Soc. Dalton ,Trans* ; ۲۶۶۱ , (۲۰۰۰).
- ۱۲۰-Z.Li,M.Fernandez and E.N.Jacobsen:*Org.Lett.*;۱, ۱۰, ۱۶۱۱ , (۱۹۹۹).
- ۱۲۱-A.G.Possetter.T.F.Jamison and E.N.Jacobsen:*Angew,Chem.Int, Ed.*;۳۸, ۱۶, ۲۳۹۸ , (۱۹۹۹).
- ۱۲۲-J.Zhao,X-G.Zhou,A.M.Santos.E.Herdweek,C.C.Romao and F. E.Kuhu : *Dalton .Trans*; ۳۷۳۶, (۲۰۰۳).
- ۱۲۳-J.Zhao,X.G.Zhou,A.M.Santos,and F.E.Kuhn;*Z:Naturforsch* ; ۵۹b , ۱۲۲۳, (۲۰۰۴).
- ۱۲۴-J.Zhao,A.Sakthioel,G.Paudaschiosieber,and F.E.Kuhn : *Appl .Catal .A .Gen* ;۲۸۱, ۲۶۸, (۲۰۰۵).
- ۱۲۵-V.M.Leovac:*Serb.Chem.Soc.*;۷۰(۳), ۳۹۳, (۲۰۰۵).
- ۱۲۶-G.J.P.Britovesk,V.C.Gibson, and D.J.Williams:*J.Amer .Chem .Soc.* ; ۱۲۱, ۸۷۲۸ , (۱۹۹۹).
- ۱۲۷-D.Shaown,J.A.Kautz,T.D.MeGrath, and F.G.A.A.Stone : *J.Chem .Soc .Dalton Trans.* ; ۱۵, ۱۰۵۳,(۲۰۰۲).
- ۱۲۸-K.Heinze :*J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*; ۵۴۰, (۲۰۰۰).

- ١٢٩-K.Heinze, and V.Jacob:*J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; ١١,٢٣٧٩, (٢٠٠٢).
- ١٣٠-J.Kleverlaan,F.Hurtl and D.J.Stufkeus:*J.Organomet.Chem.*, ٥٦١,٥٧, (١٩٩٨).
- ١٣١-E.W.Ainscough,A.M.Brodie,P.D.Buckley,A.K.Burrell,S.M. Kennedy and Joyce M.Waters:*J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*;٢٦٦٣, (٢٠٠٠).
- ١٣٢-D.Y.Sabry,T.A.Youssef,S.M.EL-Medani , R.M.Ramadan : *J.Coord .Chem.*;٥٦,١٣٧٥, (٢٠٠٣).
- ١٣٣-T.A.A.AIAIwani : *M.Sc.Thesis* ; Baghdad University , (١٩٩٢)
- ١٣٤-S.A.Serron, C.M.Haar, and S.P.Nolan:*Organometalics*;١٦,٥١٢٠ , (١٩٩٧).
- ١٣٥-M.S.Sigman, and E.N.Jacobson : *J.Amer.Chem.Soc.*; ١٢٠,٤٩٠١, (١٩٩٨).
- ١٣٦-A.Echevarria, M.G.Nascimento,V.Geronimo,J.Miller, and A. Giesbrecht; *J.Braz. Chem. Soc.*;١٠(١),٦٠ , (١٩٩٩).
- ١٣٧-F.H.Urena,N.A.Hilan-Cabeza,M.N.M.Carretero, and A.L.Penas- Chamorro : *Acta Chem.Solv.*;٤٧,٤٨١ , (٢٠٠٠).
- ١٣٨-G.V.Karunakar,N.R.Sangeetha, V.Susila, and S.Pal :*J.Coord. Chem.*; ٥٠,٥١ , (٢٠٠٠).
- ١٣٩-L.T.Yildirim, and O.Atakol:*Cryst.Res. Technol*;٣٧(١٢),١٣٥٢ , (٢٠٠٢).
- ١٤٠-M.G.B.Drew,R.N.Prasad and R.P.Sharma : *Acta,Cryst .*;C.٤١,١٧٥٥, (١٩٨٥).
- ١٤١-P.A.Cameron,V.C.Gibson,J.A.Segal,A.J.P.White and D.J. Williams : *Chem.Comm.*; ١٨٨٣, (١٩٩٩).
- ١٤٢-D.W.Norman;J.P.Edwards,C.M.Vogels,A.Decken, and S.A. Westcott : *Can.J.Chem.*; ٨٠,٣١ , (٢٠٠٢).
- ١٤٣-W.T.Gao, and Z.Zheng:*Molecules*;٨.٧٨٨ , (٢٠٠٣).
- ١٤٤-N.Raman;V.Muthurej,S.Rovilchandran, and A.Kulandaisamy; *Proc.Indian,Acad.Sci.*; V ١١٥(٣),١٦١ , (٢٠٠٣).
- ١٤٥-Abbas.N.M.Al-Sharify:*Ph.D.Thesis*;Ibn-Al-Hytham Education Coll . Baghdad University, (١٩٩٦).

- ١٤٦-Z.Morezenko:"*Separation and Spectrophotometer Determination of elements*"; Copyright by Allis Harold Limited, (١٩٨٦).
- ١٤٧-C.G.Hatchard, and C.A.Parker:*Proc.Roy.Soc.*; ٢٣٥, ٥١٨, (١٩٥٦).
- ١٤٨-F.A.G.Gasim: *M.Sc.Thesis* ; Babylon University (٢٠٠٣).
- ١٤٩ -M.T.Tawfiq:*M.Sc.Thesis*; Bagdad University, (١٩٩٩).
- ١٥٠--M.T.Tarafder,L.W.Wong,K.A.Crouse.A.M.Ali,B.M.Yamin, and H.K .Fun : *Acta.Cryst.*; C.٥٦, ١٠١١, (٢٠٠٠).
- ١٥١-Y.Seouh,H.Zhong,C.M.Vogels,A.Decken, and S.A.Westcott: *Bull. Korean Chem.Soc.*; ٢٥(٧), ٩٨٦, (٢٠٠٤).
- ١٥٢-N.K.Singh,S.B.Singh,A.Shrivastav, and S.M.Singl: *Proc. Indian Acad.Sci.*; ١٠٣(٤) (٢٠٠١).
- ١٥٣-N.B.Colthup,L.H.Daly, and S.E.Wiberley;"*Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*"; ٢<sup>nd</sup> Ed.,Academic Press NewYork , (١٩٧٥).
- ١٥٤-R.H.Hocking, and T.W.Hambley: *Inorg.Chem.*; ٢١, ٢٦٦٠, (٢٠٠٢).
- ١٥٥-T.M.McIlugh, and A.J.Rest: *Inorg.Chim .Acta*; ٤٤, ١١ , (١٩٨٠).
- ١٥٦-D.Sellmann, and J.Muller: *J.Organometalic Chem.*; ٢٧٧, ٣٧٩ , (١٩٨٤).
- ١٥٧-L.Lukesova,J.Ludvik,I.Cisarova, and P.Stepnicka: *Collect.Czech. Chem. Commun.*; ٦٥, ١٨٩٧ , (٢٠٠٠).
- ١٥٨-R.B.King:*Inorg.Chem.*; ٣(٧), ١٠٣٩ , (١٩٦٤).
- ١٥٩-G.Hunter,Cott.Rochester.A.G.Wilkinson, and J.Paton: *J.Chem. Soc. Faraday. Trans.*; ٩٣ (٦), ١٢٠٥ , (١٩٩٧).
- ١٦٠-T.DelbekeE.G.P.Vanlerkelen: *J.Organomet.Chem.*; ٢٥, ٢١٩ , (١٩٧٠).
- ١٦١-S.C.Tripath, and S.C.Srivastva: *J.Organomet.Chem.*; ٢٥, ١٩٣ , (١٩٧٠).
- ١٦٢-J.A.Broomhed, and C.G.Young: *Aust.J.Chem.*; ٣٥, ٢٧٧, (١٩٨٢).
- ١٦٣-J.A.Crayston, and G.Davidso: *Spectrochim.Acta* ; ٤٢A, ١٣٨٥, (١٩٨٦).

164-R.Jakman, and T.Sternhell : "*Application of Nuclear Magnetic Resonance*"; Mc.Graw-Hill Publishing,(1969).

165-M.Verma,S.N.Pandeya,K.N.Singh, and J.Stables : *Acta.Pharm.* ; 54, 49, (2004).

166-A.Ciabann,F.Zalarv,C.Zalarv,F.Dumitrosen, and C.Draghieii.; *Acta Chem. Slov.*;50, 441, (2003).

167-N.Raman,Y.P.Raja, and A.Kulandaisamy :*Proc.Indian.Acad.Sci. (Chemi.Sci.)*; 113(3), 183, (2001).

168-C.K.Jargensen:"*Absorption spectra and bonding in complexes*" ; Pergman,London, (1966).

169-D.Sutton:"*Electronic Spectra of Transition Metal complexes*; ,McGraw-Hill, Publishing, (1968).

170-H.B Gray and N.A Beach : *J.Amer.Chem .Soc.*; 85,2922 ,(1963) .

171-G.Woodbury : *Physical Chemistry* ; Brooks / Cole Publishing Company (2000)

172-P.Cuendel and M.Gratzed:*J.Phys.chem.* ;91 ,(1987)

173-R.Chang:"*Physical Chemistry for the chemical and Biological Sciences*"; University Science Books, (2000).