

Physico chemical studies on transition metal chelates of some mercapto compounds

Sabah Saber Abdel Tawab Darwish

تقوم قواعد شيف ذات الأهمية الكيميائية كمعطى أحادى القاعدة لتكوين متراكبات ثنائية لكل من النحاس (الثاني) ، النيكل (الثاني) ، الكادميوم (الثاني) ، الكروم (الثلاثى) ، الحديد (الثلاثى) وموقع بارزة للتناسق مع النيتروجين ، الأكسجين ذات الأهمية البيولوجية خاصة فى أوساط حامضية مختلفة. لذا تشرح الدراسة الحالية تحضير دراسة قواعد شيف المشتقة من 4-أمينو-5-ميركابتو-4.2.1-تريازول مع بعض مشتقات الألدهيد وكذلك الدراسة الهيكلية لمتراكباتها مع العناصر الانتقالية الثنائية والثلاثية. هذه الدراسة والتى بعنوان : دراسات فيزيائية كيميائية على متراكبات بعض العناصر الانتقالية مع بعض مرکبات الميركابتو"تشمل ثلاث أبواب رئيسية : 1. يتضمن الباب الأول مقدمة عن قواعد شيف كليجندات وطرق تحضيرها والطرق المختلفة لتحضير المتراكبات من هذه القواعد كما تشمل هذه المقدمة مسح لبعض النتائج المنشورة فى السنوات السابقة لقواعد شيف الغير مغلقة ومرکبات التريازول ومشتقاتها وكذلك بالنسبة للمتراكبات لكلا النوعين ، وأيضاً بعض التطبيقات لقواعد شيف ومتراكباتها وكذلك ملخص للدراسات الطيفية والجهدية والتوصيلية لبعض قواعد شيف المختلفة ومتراكباتها. 2. يحتوى الباب الثاني على طرق تحضير قواعد شيف تحت الدراسة ومتراكباتها الصلبة مع أيونات بعض العناصر الانتقالية وكذلك تحضير المحاليل المختلفة والقياسية لاستخدامها فى الدراسات التوصيلية والجهدية والطيفية والأشعة تحت الحمراء وكذلك الطيف الإلكترونى للمتراكبات. 3. يتضمن الباب الثالث (جزء أ) دراسة وشرح الخواص الطبيعية لهذه المرکبات العضوية مثلاً- الدراسات الطيفية للمرکبات العضوية قيد الدراسة فى المحاليل المائية المنظمة والتى لها أرقام هيدروجينية متغيرة وقد أمكن تعين قيم ثوابت التأين الحمضى لمرکبات الشيف القاعدية بالطرق المختلفة. ب- دراسات طيفية للمرکبات العضوية فى منطقة الأشعة تحت الحمراء حيث أمكن تحديد مجموعات الإمتصاص المختلفة وخاصة المجاميع الفعالة مثل $S=C$, $N=C$, NH , OH ، كما تم تحديد عدد وأماكن ذرات الهيدروجين فى المرکبات العضوية تحت الدراسة بإستخدام طيف رنين الهيدروجين المغناطيسي وتم معرفة الشكل التركيبى للمرکبات العضوية. 4. يشتمل الباب الثالث (جزء ب) على الدراسات التى تمت على متراكبات الشيف القاعدية المختلفة مع أيونات النحاس (الثاني) والكادميوم (الثاني) و النيكل (الثاني) والكروم (الثلاثى) والهيدروجين (الثاني) فى حالة محلول وتشمل هذه الدراسات القياسات التوصيلية والطيفية وهى كالالتى : أ- دراسة معايرة التوصيلية الكهربائية لمحاليل تكوين المتراكبات تم تعين نسبة تكوين المتراكبات المختلفة وقد وجد أنها من النوع (1:1) ، (2:1) ، (3:2) (فلز:مركب عضور). ب- دراسة المعايرات الجهدية لتكون متراكبات الشيف القاعدية مع أيونات العناصر السابقة الذكر وقد تم حساب ثوابت التأين بالمرکبات العضوية وكذلك حساب ثوابت التكوين للمتراكبات بتطبيق طريقة بيرم - روسيتى ، وقد دعمت هذه النتائج بإستخدام طرق قياس أطیاف الإمتصاص فى تعين نسب تكوين المتراكبات المختلفة وثوابت التكوين لها وهى طريقة النسبة الجزئية وطريقة التغيير المستمر. وقد أمكننا أيضاً إختبار أنسب وأفضل الظروف لمثل هذه الدراسات حيث أمكننا اختيار أفضل المحاليل المنظمة لاستخدامها وأفضل أنس هيدروجينى لكل متراكب على حدة وأفضل طول موجى وأخيراً أفضل تتابعية لخلط المحاليل للمركب العضوى والعنصر والمحلول المنظم لكل متراكب. وقد وجد أن ثابت التكوين للمتراكبات من هذه الطرق متقاربة تماماً مع التى تم الحصول عليها بإستخدام الطرق الجهدية وقد أمكن ربط هذه القيم بالتركيب الجزئى للمتراكب المتكون . ج- وفي هذا الباب أيضاً تم دراسة إمكانية تقدير العناصر المختلفة قيد الدراسة بإستخدام طرق التحليل الطيفى مثل تطبيق قانون بير وطريقة رينجفوم وكذلك

طريقة أقل مربיע وذلك بإستخدام مركبات الشيف القاعدية قيد الدراسة 5. يشتمل الباب الثالث (جزء ج) على الدراسات المختلفة التي تمت على المترابكبات قيد الدراسة في الحالة الصلبة وهي تشمّل:أ- تحليل العناصر الموجودة بالمترابكبات حيث وجد تطابقاً بين النسب المئوية لعناصر الكربون ، النيتروجين ، الهيدروجين ، الكبريت ، الكلور الفعلية مع النسب المئوية الفترحة للمترابك المتكوب.ب- دراسة التوصيل الجزيئي للمترابكبات وقد إختبرت بعض المترابكبات كأمثلة وأمكن منها تحديد ما إذا كان المترابك من النوع الإلكتروني أم المتعادل.ج- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمترابكبات الصلبة وأمكننا تحديد إزاحة شرائط المجموعات الإمتصاصية الخاصة بالمجموعات المشاركة في التناسق مع الفلز وقد ظهرت مجموعات إمتصاص جديدة دالة على الروابط (فلز - نيتروجين) أو (فلز - أكسجين) أو (فلز - بروتين) وأمكن تحديد طريقة الترابط بين المركب العضوي وأيونات الفلز المختلفة.د- دراسة الطيف الإلكتروني للمترابكبات في الحالة الصلبة في زيت البرافين وثنائي ميثيل الفوراميد حيث أمكن تحديد مجموعات الإمتصاص الدالة على الانتقالات الإلكترونية داخل الأيون ذاته وكذلك الانتقالات بين الأيون الفلز والمركب العضوي.هـ- دراسة طيف الرنين المغناطيسي (ESR) للمترابكبات في الحالة الصلبة ومنها تم تحديد التركيب الإلكتروني وشكل المترابكبات