

تخصير معقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) حاوية على مزيج من الليكاندات

**بحث تقدم به
عمر قاسم رميز**

**الى مجلس قسم الكيمياء كلية التربية للعلوم الصرفة
وهي جزء من متطلبات شهادة البكالوريوس في الكيمياء**

بإشراف

زياد خضر عبدالرزاق

الفصل الاول

المقدمة

Introduction

1.1 نبذة مختصرة عن الكيمياء التناسقية

الكيمياء التناسقية ذلك الفرع الذي يتناول كيمياء المركبات التناسقية او المعقدات التي تتكون من ايون او ذرة فلزية محاطة بعدد من الليكاندات ، وقد تكون المعقدات موجبة او سالبة الشحنة او متعادلة اعتمادا على مجموع الشحنات للذرة الفلزية المركزية والليكاندات المحيطة^[1,2] ، وقد وضعت عدة نظريات لوصف التآصر في المركبات التناسقية ، كنظرية فرنر التناسقية ونظرية لويس وسجويك وغيرها من النظريات الاخرى^[3] مثل نظرية اصرة التكافؤ ونظرية المجال البلوري ونظرية الاوربتال الجزيئي ، اذ يمثل الفلز (حامض لويس) في المركب التناسقي المكتسب لزوج الالكترونات بينما تكون الذرة المانحة (قاعدة لويس) غير فلزية عادة وكثيرا ما تمثل جزءا من جزيئة متعادلة او ايونا سالبا او موجبا^[4] . وعليه فان جميع الايونات الفلزية تحاول تكوين معقدات ويزداد ميلها مع زيادة الشحنة ونصف القطر للأيون الفلزي وغيرها من العوامل .

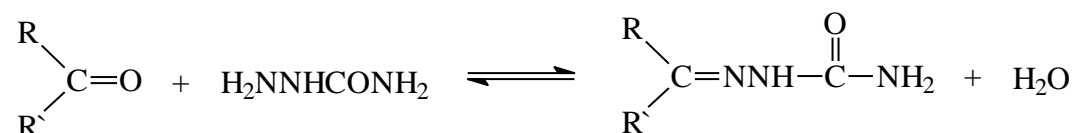
يكون الليكاند على انواع مختلفة فقد يمتلك ذرة مانحة واحدة (احادي السن) او اكثر من ذرة مانحة (متعدد السن) ، في حين يطلق على الليكاند الذي يمكنه الارتباط مع اكثر من ذرة فلزية في آن واحد بالليكاند الجسري^[1] .

2.1 نبذة موجزة عن الليكاندات

1.2.1 السميكاربازون

تعد السميكاربازونات من الليكاندات المهمة في تكوين العديد من المركبات التناسقية من خلال منحها للمزدوجات الالكترونية الى العناصر بصورة عامة والانتقالية منها على وجه الخصوص. تتناسق السميكاربازونات من خلال ذرتي الاوكسجين والنتروجين مع الذرة الفلزية المركزية مكونة صنفا مهما جدا من الليكاندات التي تمتلك فعالية بايولوجية^[5] .

يتم الحصول على السميكاربازونات (3) من خلال تفاعل تكثيفي بين مركب كاربونيلي (1) والسميكاربازايد (2) كما هو مبين في المعادلة التالية:



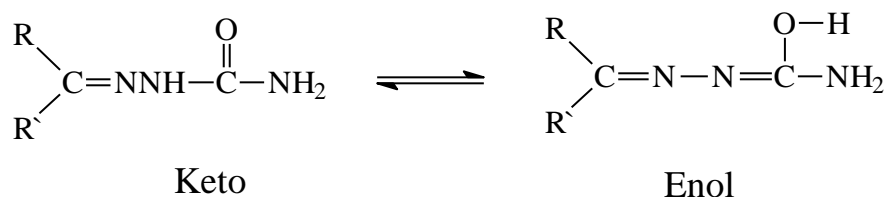
(1)

(2)

(3)

(Ph , Pr , Et , Me أو $H = RR^-$)

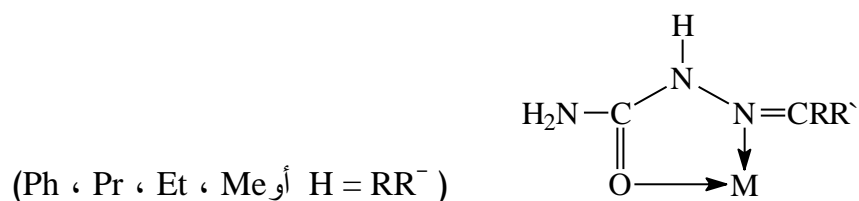
تخضع لكاندات السميكاربازون^[5] للتوترية كيتو - اينول مشابهة لغيرها من المركبات التي تمتلك ايسومري الكيتو والاينول كما هو مبين في ادناه:



(4)

(5)

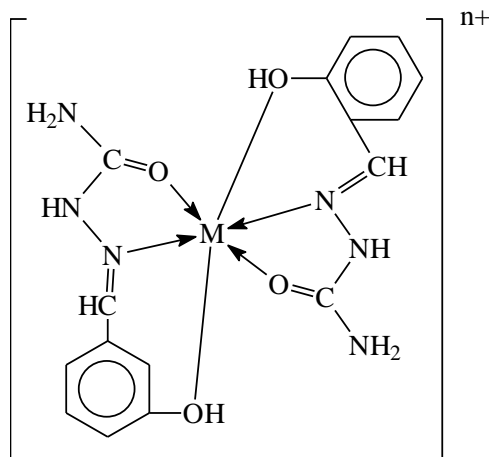
اذ يعتمد تفسير اتجاه التوازن لاي من الطرفين على ظروف التجربة ، ففي المحيط الحامضي او المتعادل يتخذ الليكاند الشكل الكيتوني مكونا معقدات كيليتية موجبة الشحنة ، اما في المحيط القاعدي فيتخذ الشكل الاينولي مكونا معقدات متعادلة او سالبة الشحنة . تتناسق لكاندات السميكاربازونات مع الذرة الفلزية المركزية بشكل لكاندات كيليتية^[6] حيث ترتبط من خلال ذرتي نتروجين الازوميثين واوكسجين الكاربونيل مكونة ترتيبا حلقيا (6) يمنح استقرارية عالية للمركب الناتج .



Mo(II) = M

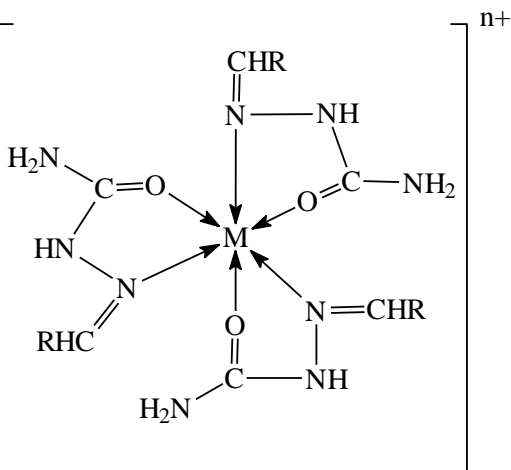
(6)

تصنف السميكرابازونات استنادا الى عدد المواقع المانحة الى ثنائية السن او ثلاثية السن او متعددة السن كما مدرج في الجدول (1).
حُضرت اعداد من المعقدات للفلزات الانتقالية حاوية على ليكاندات السميكرابازونات ومرتبطة بشكل ليكاندات ثنائية السن^[9-6] ، في حين كان الاهتمام قليلا
بتحضير معقدات عضوية - فلزية حاوية على السميكرابازون كليكاند . لقد تم تحضير معقدات عديدة للبنزالديهايد سميكرابازون ، والسالسالديهايد سميكرابازون مع
العديد من الايونات الفلزية^[10-7] وشخصت بطرائق فيزيائية - كيميائية ، اذ تتكون معقدات ذات استقرارية عالية تتخذ شكل ثماني السطوح كما هو مبين في (7) و
(8).



(8)

Bi(III) = M

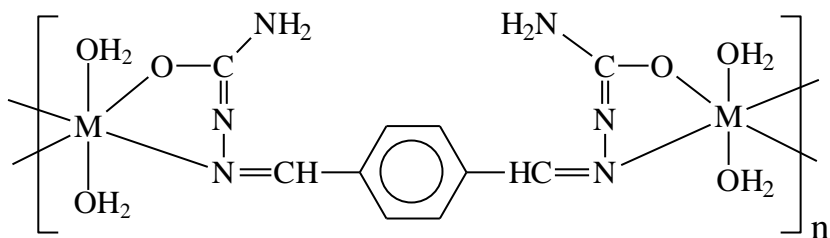


(7)

Ga(III) ، In(III) = M

-Ph((NCH₃)₂) ، -Ph(COOH) ، -Ph(OCH₃) ، Ph = R

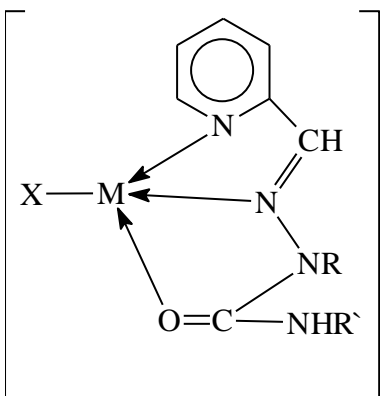
حُضر الليكاند تيرفثالديهايد بس (سميكاربازون) واعطى طيف الاشعة تحت الحمراء ترددات امتطاطيا لمجموعة C = N عند 1685 سم⁻¹ ولمجموعة C = O عند 1660 سم⁻¹ اما معقدته مع بعض الايونات الفلزية فقد أوضح طيف الاشعة تحت الحمراء إلى أن التناقص يحدث من خلال ذرتي الاوكسجين الاينولية وبتروجين الازوميثين ويتكون معقد بوليمري^[5] يسلك الليكاند فيه كليكاند رباعي السن كيليتي (9) .



$$\text{Zn(II)} , \text{Cu(II)} , \text{Ni(II)} , \text{Co(II)} , \text{Mn(II)} = \text{M}$$

(9)

وحضرت ايضا معقدات للبريدين -2- الديهايد سميكاربازون شخصت بطرائق تحليلية وطيفية واتضح ان الليكاند فيها يعمل بشكل ثلاثي السن ^[11] كيليتي او ثنائي السن ^[12] كيليتي (10 ، 11 ، 12).



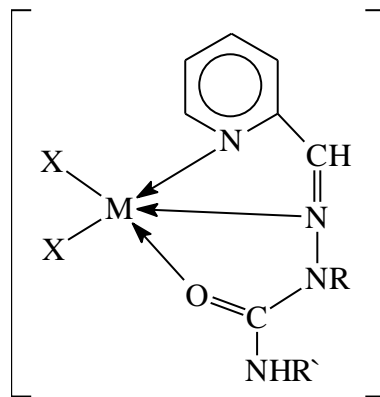
(10)

حيث ان :

H = R` , CH₃ = R

Cu(II) , Ni(II) = M

Cl⁻ = X



(11)

حيث ان :

H = R` , CH₃ = R

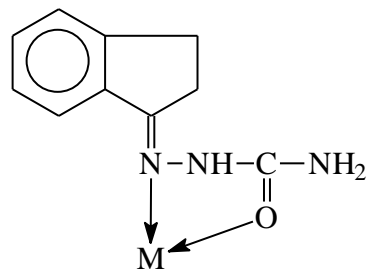
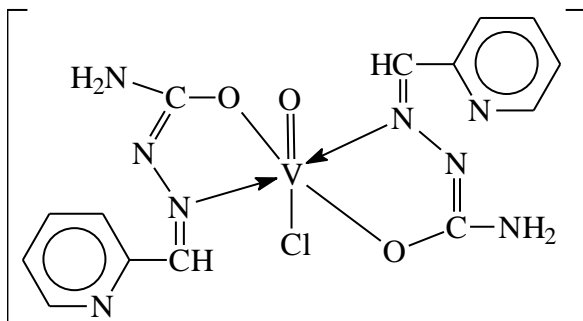
Fe(II) , Zn(II) , Mn(II) = M

أو :

Ph = R` , H = R

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

Cl⁻ = X

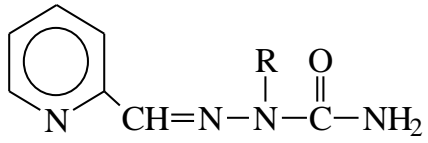
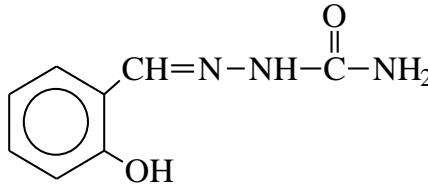
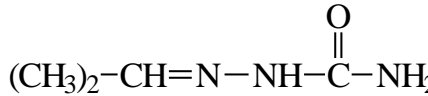
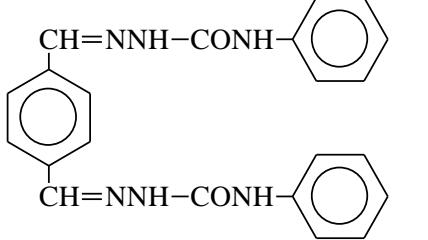
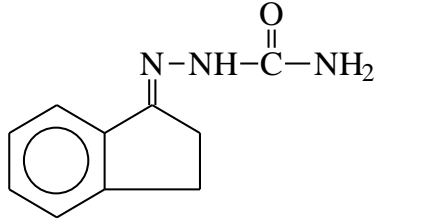


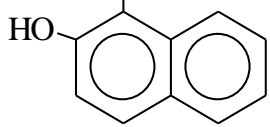
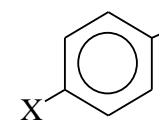
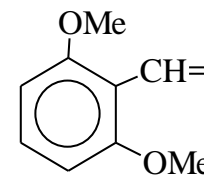
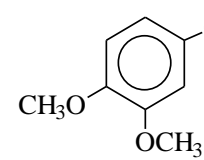
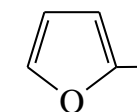
(12)

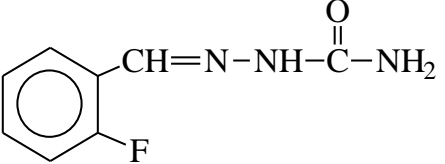
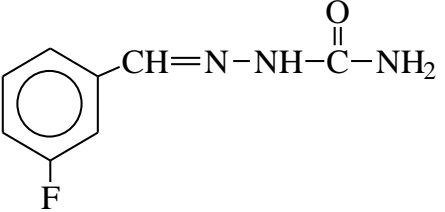
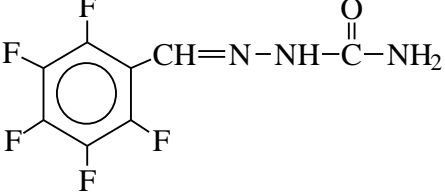
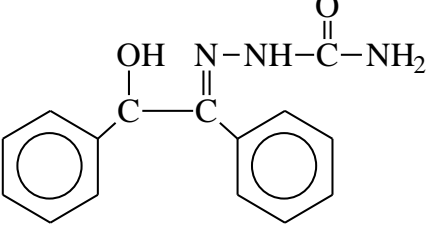
(13)

حُضر ليكاند الاندانون سميكاريازون ودُرسَت معقداته مع بعض الايونات الفلزية ^[13] ولوحظ ان الليكاند يعمل فيها بشكل ثنائي السن كيليتي من خلال تناسق ذرة النتروجين للازوميثين والاكسجين الكيتونية مع الايون الفلزي المركزي مكونا شكلا حلقياً ذا استقرارية عالية (13).

الجدول (1) بعض ليكاندات السميكاربازونات وجهة المنح لها.

ت	الليكاند	جهة المنح	سلوكه	المصدر
1		NO N ₂ O	ثنائي السن او ثلاثي السن	12 11
2		NO NO ₂ او	ثنائي السن ثلاثي السن	7 14
3		NO	ثنائي السن	15
4		N ₂ O ₂	رباعي السن	5
5		NO	ثنائي السن	13

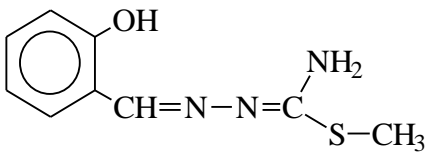
ت	الليكاند	جهة المنح	سلوكه	المصدر
6	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$ 	NO_2	ثلاثي السن	14
7	$\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$  $\text{X} = \text{H}, \text{CO}_2\text{H}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$	NO	ثنائي السن	16
8	$\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 	NO_2	ثلاثي السن	16
9	$\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 	NO	ثنائي السن	16
10	$\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 	NO_2	ثلاثي السن	9

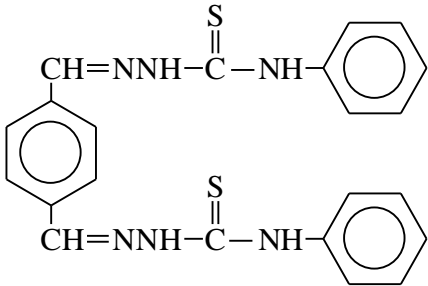
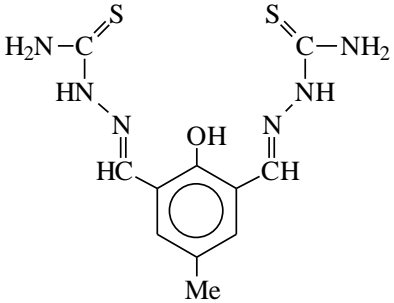
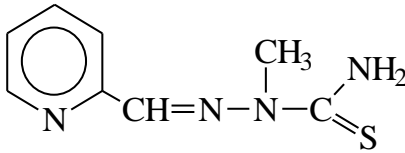
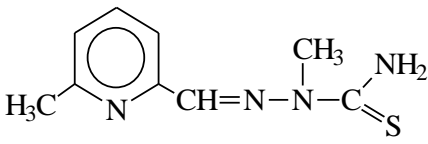
ت	الليكاند	جهة المنح	سلوكه	المصدر
11		NO	ثنائي السن	9
12		NO	ثنائي السن	9
13		NO	ثنائي السن	9
14		NO ₂	ثلاثي السن	14

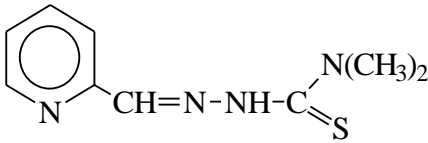
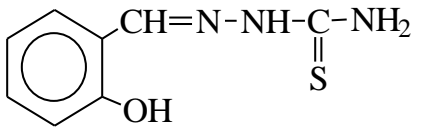
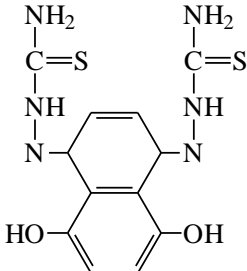
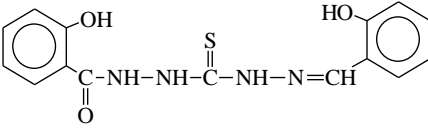
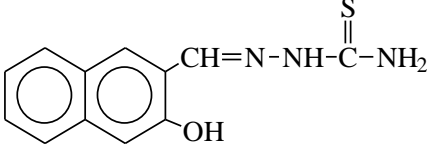
2.2.1 الثايوسميكاربازون

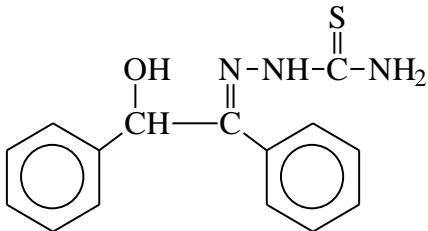
تمثل الثايوسميكاربازونات صنفا مهما من الليكاندات التي تمتلك فعالية بايولوجية وتطبيقات تحليلية وكعقارات ومضادات لبعض الامراض كالسل والسرطان...الخ^[17]. وقد درست بشكل واسع الخصائص الكيائية لهذه الليكاندات الحاوية على ذرات الكبريت والنتروجين والاكسجين المانحة للمزدوجات الالكترونية الى الذرة الفلزية المركزية (انظر الجدول 2)، حُضر المركب 2 - فورميل بريدين ثايوسميكاربازون^[18] والذي له اهمية في علوم بعض الاورام الخبيثة^[19، 20]، ثم توالى الابحاث بهذا الصدد فحضر المركب 2-فورميل كوينولين ثايوسميكاربازون^[21]، ثم 1 - فورميل ايزوكوينولين ثايوسميكاربازون و 3 - فورميل ايزوكوينولين ثايوسميكاربازون، كما حضرت مركبات اخرى من نوع مشتقات 3، 5 - بنزويلوكسي - 2 - فورميل بريدين ثايوسميكاربازون^[22]. كما حضرت مشتقات 3 - فنييل و 4 - مثيل - 1 - فورميل ايزوكوينولين ثايوسميكاربازون^[23] ومركبات 1-فورميل ايزوكوينولين ثايوسميكاربازون المعوضة في موقع (5) بمجموعة امينو الكيل وثنائي امينو الكيل^[24].

الجدول (2) بعض ليكاندات الثايوسميكاربازونات وجهة المنح لها .

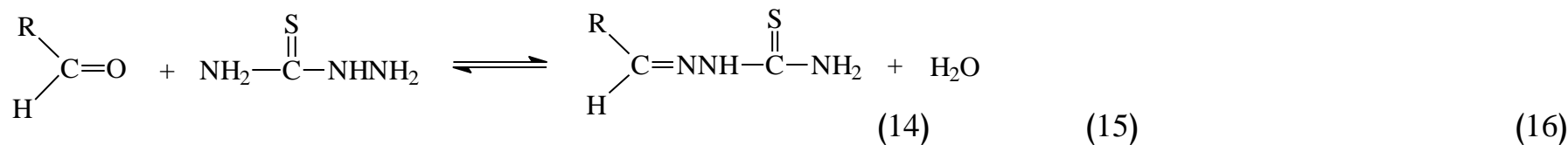
ت	الليكاند T.S.C	جهة المنح	سلوكه	المصدر
1		N ₂ O	ثلاثي السن	25

ت	الليكاند T.S.C	جهة المنح	سلوكه	المصدر
2		N_2S_2	رباعي السن	26
3		N_2S_2O	خماسي السن	27
4		N_2S	ثلاثي السن	28
5		N_2S	ثلاثي السن	28

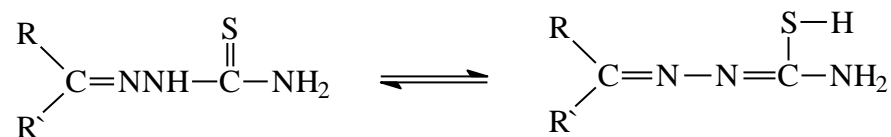
ت	الليكاند T.S.C	جهة المنح	سلوكه	المصدر
6		N ₂ S	ثلاثي السن	28
7		ONS	ثلاثي السن	14
8		N ₂ S ₂ O ₂	سداسي التناسق	29
9		N ₂ O ₂ S	خماسي التناسق	30
10		NSO	ثلاثي السن	14

المصدر	سلوكه	جهة المنح	الليكاند T.S.C	ت
14	ثلاثي السن	NSO		11

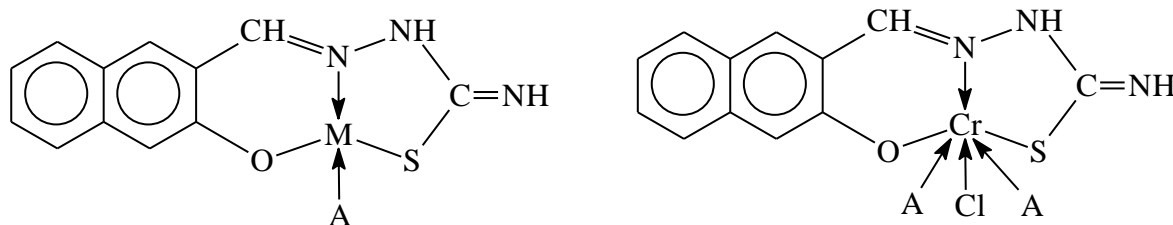
كما درست مركبات 2 - فورميل (3 - أو 4 - امينو) فنييل بريدين ثايوسميكاربازون^[31] بشكل واسع من ناحية تأثيراتها وخصائصها واسلوب تناسقها. تحضر مركبات الثايوسميكاربازونات (16) عن طريق تفاعل تكثيفي للالديهايد (14) مع الثايوسميكاربازايد (15) بوجود خلات الصوديوم^[32] كما هو مبين في المعادلة التالية:



تخضع ليكاندات الثايوسميكاربازونات^[33] للتشكيلين التاليين كما هو مبين ادناه:



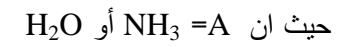
حضر الليكاند 3 - هيدروكسي - 2 - نفتالديهايد ثايوسميكاربازون^[32] ودرس تناسقه مع بعض الايونات الثنائية والثلاثية التكافؤ ، ولوحظ انه يتناسق من خلال ذرات الاوكسجين والنيتروجين والكبريت كما هو مبين في (17) و (18):



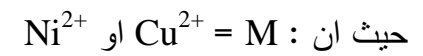
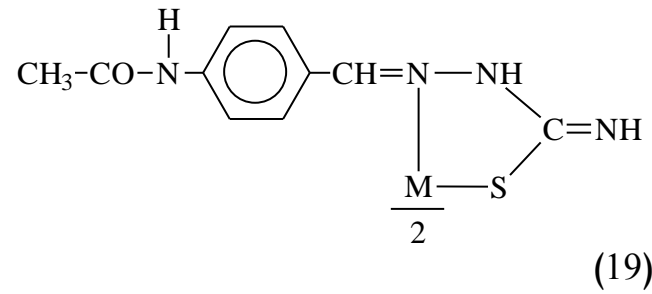
(17)



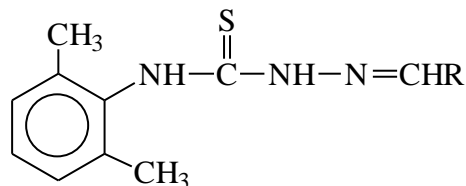
(18)



كما درس تناسق الليكاند بارا اسيتاميدوبينزالديهايد ثايوسميكاربازون مع النيكل (II) والنحاس (II) ، وتم تشخيص المعقدات الناتجة بطرائق تحليلية وطيفية^[34] واتضح انه يتناسق من خلال ذرتي النتروجين والكبريت (19):

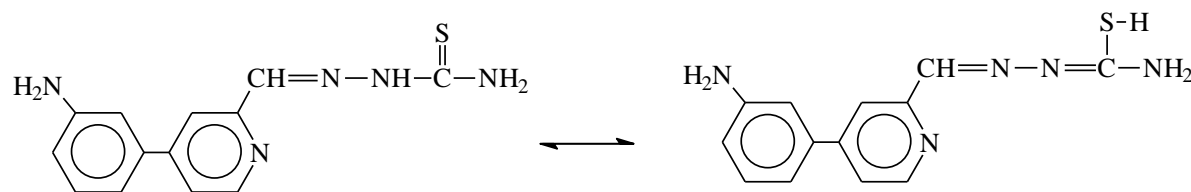


وحضرت ودرست الخصائص البوليمرية لبعض المعقدات الفلزية لليكاند تيرفثالديهايد بس (4 - فنيل ثايوسميكاربازون) والذي شمل بدراسة خاصة حول فعاليته ضد الفايروسات^[26]، كما درس المركب (20) من حيث التأثير مضاد البكتريا ومضاد السل ، ولوحظ انه فعال ضد بكتريا *E. coli* و *S. aureus* بتركيز مختلفة^[35].



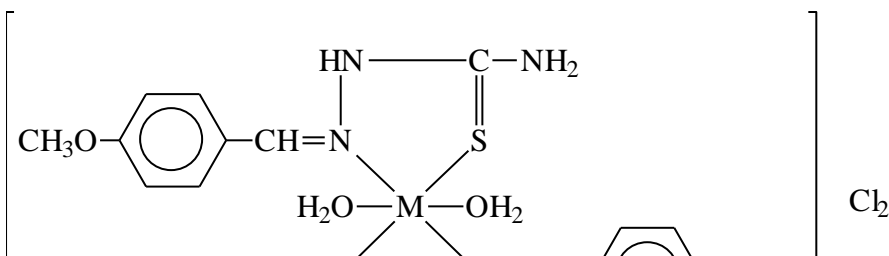
(20)

كذلك تمت دراسة وتحضير بعض المعقدات الفلزية لليكاند (4- ميتا امينوفنيل) -2- فورميل بريدين ثايوسميكاربازون^[17] ومعرفة فعاليتها ضد بعض الاورام السرطانية (21):



(21)

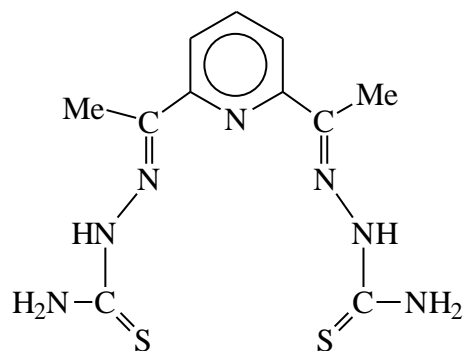
ودرست ايضا فعالية المعقدات الحاوية على ليكاند بارا انيسالديهايد ثايوسميكاربازون كمبيد للفطريات فكانت المعقدات الناتجة ذات صيغة تركيبية يرتبط فيها الليكاند بشكل ليكاند ثنائي السن كيليتي (22) وتتخذ المعقدات شكل ثماني السطوح^[36].



(22)

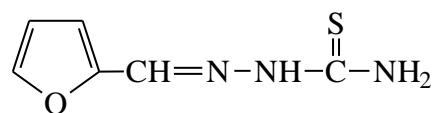
حيث ان Mn^{2+} ، Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} = M

كذلك حضرت معقدات فلزية لليكاند 2 ، 6 - ثنائي اسيتيل بيردين بس (ثايسميكاريازون) وشخصت بطرائق فيزيائية - كيميائية ^[37] حيث اتضح ان الليكاند متعدد السن ويسلك اما بشكل خماسي أو سداسي أو سباعي السن كيليتي (23) ، ويكون شكل المعقدات السداسية التناسق الناتجة ثماني السطوح غير منتظم.

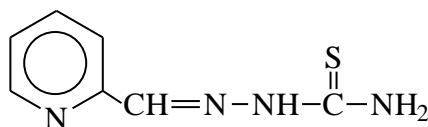


(23)

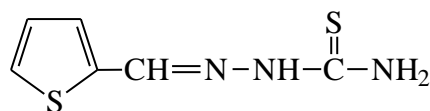
كذلك حضرت ليكاندات الفيورالديهيد ثايوسميكاربازون (24) وبريدين-2-الديهيد ثايوسميكاربازون (25) وثايوفين - 2 - الديهايد ثايوسميكاربازون (26) وسينامالديهيد ثايوسميكاربازون (27) وقد درست معقداتهم مع الفناديوم (V) وشخصت بطرائق طيفية وتحليلية واقترح ان تتخذ المعقدات شكل ثنائي الهرم المثلي المنحرف أو ثنائي السطوح^[33].



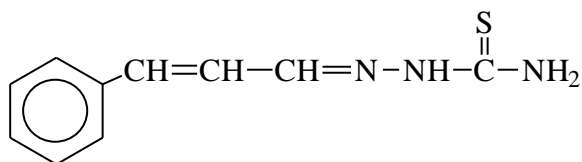
(24)



(25)

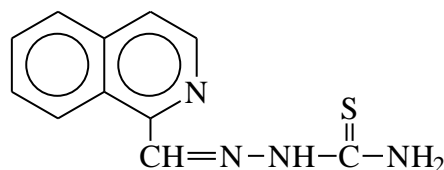


(26)

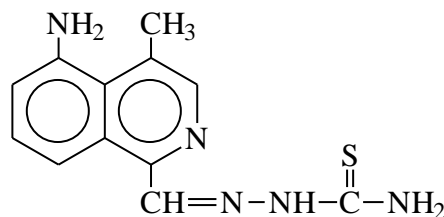


(27)

تمت دراسة المعقدات الفلزية ايضا^[38] مع ليكاند 1 - فورميل ايزوكوينولين ثايوسميكاربازون (28) و 4 - ميثيل - 5 - امينو - 1 - فورمايل ايزوكوينولين ثايوسميكاربازون (29) من ناحية فعاليتها كمضاد للسرطان^[39].

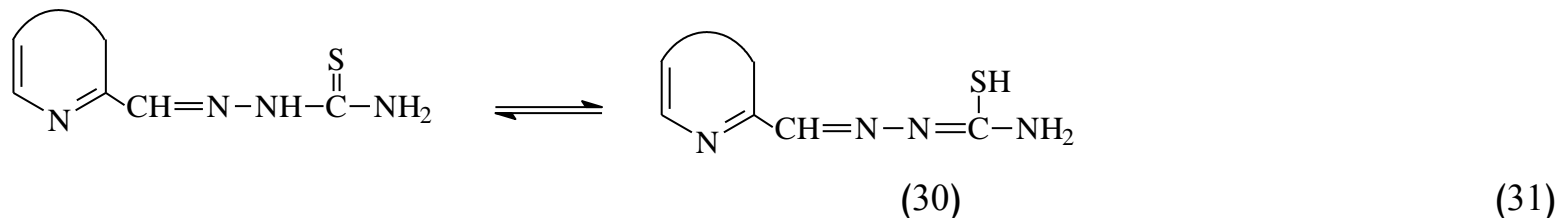


(28)



(29)

وقد درس السلوك الالكتروني ضمن جزيئة الفا - فورميل ثايوسميكاربازون للمركبات الحلقية غير المتجانسة والمحتوية على النتروجين ووجد ان التشكيل التالي (30) يتحول الى (31).



في الشكل الاخير هناك تبادلات الكترونية تصل الى الحلقة عبر الكربون في الموقع الفا^[40] وهو موضع مناسب لاطلاق الالكترونات من ثلاثة مواضع : من النتروجين في الحلقة ومن نتروجين الازوميثين ومن الكبريت^[41 ، 42] لتكوين اواصر تناسقية مع ايونات ثنائية الشحنة الموجبة للعناصر الانتقالية الاولى مثل الزنك (II) والنحاس (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) والحديد (II) .

3.1 نبذة موجزة عن الكوبلت والنيكل ومعقداتهما مع السميكاربازون والثايوسميكاربازون

1.3.1 معقدات الكوبلت

الكوبلت هو العنصر السابع من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى (عناصر 3d) ، اذ يمتلك الترتيب الالكتروني الخارجي $(4s^2 3d^7)$ وله حالات التأكسد (I, II, III) والاعداد التناسقية الشائعة له (4 و 6)^[51] يقل استقرار معقدات الكوبلت كلما زادت حالة تأكسده وتعد حالتا التأكسد (II) و (III) ، اكثرهما استقرارا وأهمية^[52] .

يمتلك ايون الكوبلت (II) الترتيب الالكتروني $3d^7$ ، ويعطي في مجال ثماني السطوح معقدات عالية البرم ($t_2^5g \cdot eg^2$) ولها تيرم الحالة المستقرة (4T_1g) ، اما معقداته واطئة البرم ($t_2^6g \cdot eg^1$) فلها تيرم الحالة المستقرة (2Eg) وتحتاج الحالة الاخيرة الى قيمة عالية من معامل انقسام المجال البلوري ($1500 < Dq$ سم⁻¹) والتي لا يمكن الحصول عليها الا مع ليكاندات تولد مجالا قويا ، كما ويعطي ايضا معقدات رباعية السطوح عالية البرم ($eg^4 t_2g^3$)^[53] .

ان قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) الثمانية السطوح عالية البرم تتراوح ما بين (4.76 – 5.21 B.M) اما المعقدات الرباعية السطوح فتتراوح ما بين (4.26 – 4.8 B.M) .

يظهر الطيف الالكتروني لمعقدات الكوبلت (II) الثمانية السطوح العالية البرم ثلاث حزم امتصاص مسموحة برمياً^[43] وهي :

$^4T_1g (F)$	\longrightarrow	$^4T_2g(F)$	(ν_1)	1^- سم 11000 - 7000
$^4T_1g (F)$	\longrightarrow	$^4A_2g(F)$	(ν_2)	1^- سم 16000 - 12000
$^4T_1g (F)$	\longrightarrow	$^4T_1g(P)$	(ν_3)	1^- سم 22000 - 17000

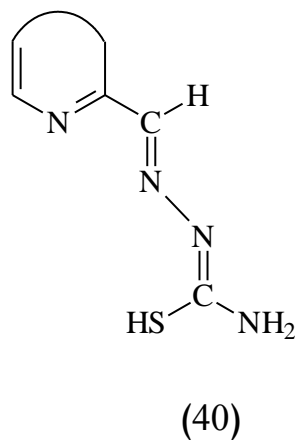
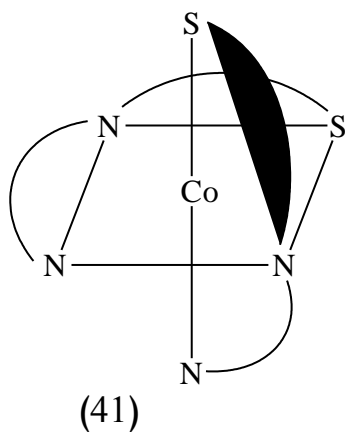
ومن المتوقع كذلك ان تعطي معقدات الكوبلت (II) الرباعية السطوح ثلاث حزم امتصاص ايضا ν_1 . ν_2 . ν_3 وتعزى الى الانتقالات المسحوبة برمياً .

4A_2	\longrightarrow	$^4T_2(F)$	(ν_1)
4A_2	\longrightarrow	$^4T_1(F)$	(ν_2)
4A_2	\longrightarrow	$^4T_1(P)$	(ν_3)

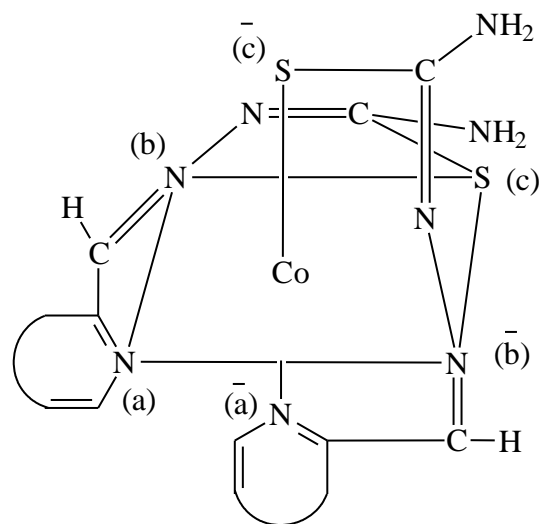
حيث ان (ν_1) الواطئة الطاقة تعطى مباشرة القيمة $(10Dq)\Delta t$ و $E(^4T_2) - E(^4A_2) = 10Dq$ وهذه الحزمة لا تظهر عادة اما حزمة (ν_3, ν_2) فتظهر في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمنطقة المرئية على التوالي ، وبحدود $(4600 - 7780 \text{ سم}^{-1})$ و $(13250 - 16600 \text{ سم}^{-1})$ على التوالي ^[53] .

تم تحضير معقدات البريديين -2- الديهايد سميكاريازون ^[11] عن طريق تفاعل 2- فورميل بريدين -2- ميثيل سميكاريازون (fpms) و 2- فورميل بريدين -4- فنييل سميكاريازون (fpps) في وسط متعادل مع الكوبلت (II) وشخصت المعقدات من نتائج التحليل الدقيق للعناصر ، وقياسات التوصيل الكهربائي وطيف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي ، وبالتحليل وجد ان هذه المركبات تميل الى تكوين معقدات ذات عدد تناسقي اربعة مع الكوبلت (II) وتكون صيغة المعقد 2- فورميل - بريدين -2- ميثيل سميكاريازون مع الكوبلت (II) المقترحة هي $[\text{Co}(\text{fpms})\text{Cl}_2]$ ، كما تكون معقدات 2- فورميل بريدين -4- فنييل سميكاريازون ذات صيغة $[\text{Co}(\text{fpps})\text{Cl}_2]$.

يتناسق الليكاند الفا فورميل ثايوسميكاريازون مع الكوبلت (II) ، وقد اتضح ان هذه المركبات ليست بالحقيقة مستقيمة ، وانما تتخذ شكلا معيناً على النحو التالي (40) هذا التشكيل هو الذي سيمكنها من الاتصال بالايون الفلزي وهكذا يتم ارتباط جزيئين منه مع كوبلت (II) مكونا معقدات متعادلة ^[54] على النحو التالي (41) .



تكون معقدات الكوبلت متشابهة بشكلها الهندسي ذا التناسق ثماني السطوح ، وقد تبين ان كلا من الجزيئتين العضويتين موجودتين ضمن سطح واحد ،وعليه فان الجزيئتين هما متعامدتان ^[42] على بعضهما وانهما على وجه التحديد (a) و (a⁻) و (c) ، (c⁻) في موقعين متجاورين (Cis) اما (b) و (b⁻) فهما في موقعين متقابلين (trans) (42).



(42)

2.3.1 معقدات النيكل

يمثل النيكل العنصر الثامن من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى (عناصر 3d) ، وله ترتيب الكتروني خارجي ($4s^2 3d^8$) ويقل استقرار مركباته كلما زادت حالة تأكسده ^[52] وتعد حالة التأكسد (II) من اكثر حالات النيكل استقراراً ، لذلك فان النيكل (II) هو الاكثر شيوعا في كيمياء العناصر الانتقالية ، الا انها ليست سهلة بسبب التغيرات الحاصلة في تركيب بعض المعقدات الثمانية السطوح والرباعية السطوح والمستوي فضلا عن تكوين البوليمرات.

ان ايون النيكل (II) له الترتيب الالكتروني ($3d^8$) والذي يعطي تيرمات احادية وثلاثية والتي تترتب حسب زيادة طاقتها^[53] :

$$^3F < ^3P < ^3G < ^1D < ^1S$$

وكيميائه الفراغية بشكل ثماني السطوح المنتظم او المشوه ، ان التيرمات الثلاثية F^3 , P^3 الناتجة من الترتيب $3d^8$ لايون النيكل (II) الحر سوف تنقسم في حالة الايون المعقد الثماني السطوح ، لذلك فان الانتقالات الالكترونية المتوقعة المسموحة برميا^[53] هي كالآتي:

$$^3A_{2g}(F) \longrightarrow ^3T_{2g}(F) \quad (v_1) \quad 1^- \text{ سم } 13000 - 7000$$

$$^3A_{2g}(F) \longrightarrow ^3T_{1g}(F) \quad (v_2) \quad 1^- \text{ سم } 20000 - 11000$$

$$^3A_{2g}(F) \longrightarrow ^3T_{1g}(P) \quad (v_3) \quad 1^- \text{ سم } 28000 - 20000$$

تمتص معقدات النيكل (II) الرباعية السطوح ضوءاً من الجزء الاحمر من الطيف لذلك تظهر شديدة الزرقة وتعطي ثلاث حزم امتصاص تعود الى

الانتقالات المسموحة برميا التالية:

$$^3T_1 \longrightarrow ^3T_2 \quad 1^- \text{ سم } 4000$$

$$^3T_1 \longrightarrow ^3A_2 \quad 1^- \text{ سم } 7500$$

$$^3T_1 \longrightarrow ^3T_2(P) \quad 1^- \text{ سم } 15000$$

وفضلاً عن المعقدات الثمانية السطوح والرباعية السطوح ، فان النيكل (II) يكون معقدات ذات شكل مربع مستوي . ان الترتيب الرباعي السطوح اكثر

تفضيلاً مقارنة بالمربع المستوي بسبب طاقة البرم المزدوج وطاقة التناثر الالكتروستاتيكي القليلة ، حيث يستقر ترتيب المربع المستوي في حالة كون الاصرة نيكل

– ليكاند تساهمية قوية (تأصر $\pi-\sigma$) اذ تكون في هذه الحالة قصيرة نسبياً^[53] . ان اوربتالات (d) الخمسة المنحلة في المربع المستوي سوف تنقسم تحت تأثير

المجال البلوري لذلك فان الطيف الالكتروني لهذه المعقدات يحتوي على حزم امتصاص عند (15000 – 23000 سم⁻¹) و (23000 – 27000 سم⁻¹) ، وهذه

الحزم غالباً ما تعود الى الانتقالات الالكترونية^[53] .

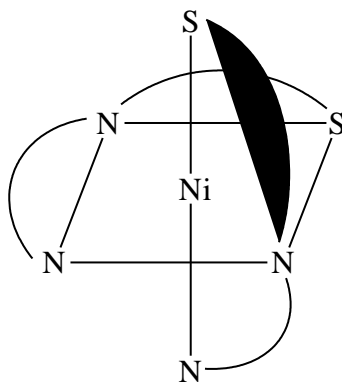
$$^1A_{1g}(F) \longrightarrow ^1A_{2g} \quad (b_{2g} \longrightarrow b_{1g})$$

$$^1A_{1g}(F) \longrightarrow ^1B_{1g} \quad (a_{1g} \longrightarrow b_{1g})$$

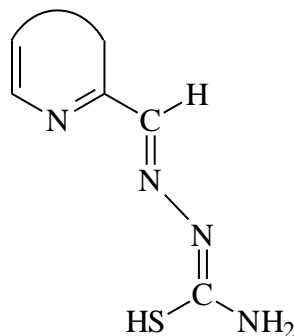
ان غياب حزمة الامتصاص في معقدات النيكل (II) ذا الشكل المربع المستوي عند منطقة (10000-15000 سم⁻¹) ووجودها في معقدات النيكل (II) الثمانية السطوح ، يعد الفرق المهم بين الطيف الالكتروني لكلا النوعين ^[53] .

حضرت معقدات اليردين -2 - الديهايد سميكاربازون [11] من تفاعل 2 - فورميل بردين -2 - مثيل سميكاربازون (fpms) و 2- فورميل بردين -4- فنيل سميكاربازون (fpps) في وسط متعادل مع النيكل (II) ، وشخصت المعقدات من نتائج التحليل الدقيق للعناصر وقياسات التوصيل الكهربائي وطيف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي واقتربت اشكال المعقدات ، وبالتحليل وجد ان هذه المركبات تميل الى تكوين معقدات ذات عدد تناسقي اربعة مع النيكل (II) ، حيث يكون مركب 2- فورميل بردين -2- مثيل سميكاربازون معقداً يأخذ الصيغة $[Ni(fpm)Cl] C1$ ، وتميل مركبات 2 - فورميل بردين -4 - فنيل سميكاربازون الى تكوين معقدات تأخذ الصيغة $[Ni(fpps)Cl_2]_{MeOH}$.

يتناسق الليكاند الفا - فورميل ثايوسميكاربازون مع النيكل (II) ، ولقد اتضح ان هذه المركبات ليست مستقيمة حقيقة ^[54,55] وانما تأخذ شكلا معيناً على النحو المبين (43) وهذا التشكيل هو الذي سيمكنها من الاتصال بالايون الفلزي وبذلك ترتبط جزيئتان منه مع النيكل (II) مكونه معقدات متعادلة على النحو المبين (44):



(44)



(43)

ان معقدات النيكل متشابهة بشكلها الهندسي ذي التناسق ثماني السطوح ، ولقد تبين ان كلا من الجزئيتين العضويتين موجودتين ضمن سطح واحد ، وعليه فان الجزئيتين متعامدتان على بعضهما^[42] .

4.1 نبذة موجزة عن المعقدات الحاوية لمزيج من الليكاندات

حضرت اعداد هائلة من المعقدات السالبة الشحنة رباعية الهالوجين وعديدة الهالوجين لايونات فلزية ثنائية التكافؤ محتوية على النتروجين والكبريت كليكاندات مانحة بطرائق مختلفة، كذلك تم تحضير المعقدات الحاوية على مزيج من الليكاندات السالبة رباعية وخماسية وسداسية التناسق لايونات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والكاديوم (II) . وتؤثر طبيعة الايون الفلزي المركزي على عدد التناسق وعلى مركز الايون الفلزي في المعقد السالب الشحنة ، وتعد هذه مهمة لتحضير مزيج من الليكاندات لمعقدات محتوية على اعداد كبيرة من الايونات الموجبة مع ليكاندات نتروجين مانحة احادية ومتعددة السن^[56] . ولوحظ في السنوات المتأخرة ان هناك اهتماما كبيرا لدراسة المعقدات الحاوية على مزيج من الليكاندات التي تعود الى الفلزات الانتقالية وغير الانتقالية فقد اوردت معقدات لليكاندات مختلطة خماسية التناسق للكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والارصين (II) باستخدام ليكاندات حاوية على ذرات الاوكسجين والنتروجين والكبريت المانحة ويعود اهتمامهم بدراسة المعقدات الحاوية على مزيج من الليكاندات إلى الدور الذي تلعبه في العمليات البايولوجية^[16,57] . تمت دراسة معقدات البلاتين (IV) لمزيج من الليكاندات^[16] وشخصت المعقدات الناتجة باستخدام تقنية التحليل الدقيق للعناصر وقياس التوصيلية الكهربائية والقياسات المغناطيسية واطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية ، واقتُرحت الصيغ التالية للمعقدات $[Pt(SCH)(LH)Cl]Cl_3$ و $[Pt(SC)(MA)Cl]Cl_2$ و $[Pt(SC)(SA)Cl]$ في المحيط المتعادل والقاعدي على التوالي كما تم تحضير معقدات الانديوم مع مزيج من الليكاندات^[57] في كل من الوسط المتعادل والقاعدي ولقد اقترحت الصيغ التالية للمعقدات الناتجة $[In_2(BA)_2(LH)_4]Cl_6$ و $[In_2(BA)_2(L)_4]Cl_2$ على التوالي وقد شخصت المعقدات الناتجة بطرائق فيزيائية كيميائية^[57] .

الهدف من الدراسة

ان الغاية الاساسية من هذه الدراسة هي تحضير معقدات جديدة لعنصرين انتقاليين (كوبلت (II) ونيكل (II)) واقعين في دورة واحدة مع ليكاندات مختلطة ذات معوضات مختلفة للاحماض الكاربوكسيلية وليكاند السالسالديهايد سميكاربازون او سالسالديهايد ثايوسميكاربازون .
ونظرا لكون معظم التداخلات داخل الجسم هي تفاعلات من نوع جذور حرة اذ ان هناك معقدات يعمل عليها انزيم ما ، فان التشعيع حالة بيولوجية موجودة يمكن ان تتداخل مع ما هو موجود في الجسم ، لذا فمن الممكن دراسة تأثير هذه المعقدات على الجسم .
بما ان للبوليمرات قيمة تجارية كبيرة في الالونة الاخيرة فان الهدف من تشعيع المعقدات الصلبة هو معرفة تأثير الاشعاع عليها وامكانية الحصول على بوليمرات نتيجة التشعيع .

المواد الكيميائية المستخدمة

تم تجهيز المواد الأولية والمذيبات المستخدمة من قبل شركة فلوكا (Fluka) او شركة بي. دي. ا.ج. (BDH) .

2.2 القياسات الفيزيائية والتحليلية والاجهزة المستخدمة

تتضمن الطرائق المستخدمة لقياس الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة والاجهزة المستخدمة لهذا الغرض.

1.2.2 تحليل العناصر

قيست نسبة عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين لبعض المركبات المحضرة باستخدام جهاز التحليل الدقيق للعناصر CHN microanalyser type 1106 (Carlo- Erba) في حين تم تعيين كمية الكوبلت والنيكل باستخدام طرائق ترسيبية^[46] بعد عمل هضم للمركبات المعقدة باضافة حامض النتريك المركز والتصعيد الحراري لمدة ساعة والى ان ينقطع تصاعد الغازات^[71] وتوقف تعكر المحلول عند اضافة الماء المقطر.

1. تعيين كمية النيكل^[46]

يضاف 5 مل من حامض الهيدروكلوريك المخفف (1 : 1) الى محلول النيكل (الناتج من عملية هضم 0.5 غم في 5 مل حامض النتريك المركز) ويخفف بالماء المقطر الى 200 مل يسخن المزيج الى درجة 70 – 80 °م ثم تضاف زيادة قليلة من محلول ثنائي ميثيل كلايوكسيم متبعة باضافة محلول الامونيا المخفف على شكل قطرات الى ان يبدأ الترسيب . يترك المزيج على حمام بخاري لمدة 30 دقيقة ويختبر المحلول للتأكد من الترسيب الكامل (باضافة بضع قطرات من محلول ثنائي ميثيل كلايوكسيم) وبعد استقرار الراسب الاحمر يترك لمدة ساعة ثم يبرد ويرشح من خلال بودقة ترشيح زجاجية . يغسل الراسب بعد ذلك بالماء البارد الى ان يصبح الراشح خاليا من الكلور ثم يجفف عند 110 - 120 °م لمدة 45 – 50 دقيقة ، يوزن الناتج على هيئة $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$ وتحسب نسبة النيكل:

$$\frac{\text{الوزن الذري للنيكل}}{\text{الوزن الجزيئي لـ } [\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]}$$

العامل الوزني =

$$\frac{\text{وزن راسب المعقد } \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2 \times \text{العامل الوزني} \times 100}{\text{وزن النموذج}}$$

النسبة المئوية للنيكل =

2. تعيين كمية الكوبلت^[46]

يضاف الى محلول الكوبلت (الناتج من عملية الهضم 0.5 غم في 5 حامض النتريك المركز) 4.8 مل محلول كلوريد الزئبقيك (5.4 غم من كلوريد الزئبقيك مذابة في 100 مل ماء مقطر) متبوعا باضافة 5.2 مل محلول ثايوسيانات الامونيوم (6 غم ثايوسيانات الامونيوم مذابة في 100 مل ماء مقطر) مع التحريك المستمر. يتكون راسب ازرق داكن بعد 1-3 دقيقة بعدها يحرك المزيج لمدة 2-3 دقيقة اخرى ويترك الراسب ليستقر لمدة ساعتين عند درجة حرارة الغرفة ، يرشح الراسب من خلال بودقة ترشيح زجاجية رقم 4 ثم يستخدم الراشح لانزال المتبقي من الراسب ، بعدها يغسل الراسب بمحلول مخفف من العامل المرسب ثم بماء بارد مثلج . يجفف الراسب عند 100°م ثم يوزن الناتج على شكل $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ وتحسب نسبة الكوبلت :

$$\frac{\text{الوزن الذري للكوبلت}}{\text{الوزن الجزيئي لـ } \text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]}$$

العامل الوزني للكوبلت =

$$\frac{\text{وزن راسب المعقد } \text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \times \text{العامل الوزني} \times 100}{\text{وزن النموذج}}$$

النسبة المئوية للكوبلت =

2.2.2 قياس درجة الانصهار او التفكك

قيست درجات الانصهار او التفكك لـ جميع المركبات المحضرة باستخدام جهاز Richert–Jung Heizbank من نوع WME وكذلك بجهاز Electrothermal m.p apparatus .

3.2.2 قياس الموصلية الكهربائية

قيست التوصيلية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز التوصيلية الكهربائية من نوع LF-42 ، وكذلك بجهاز Multirne f/SET-2 WTW wissenschaft lich– Technische werkstatt 82362 weiheim باستخدام مذيب ثنائي مثيل فورماميد بتركيز 10^{-3} مولاري كذلك استخدام مذيب اخر لبعض المعقدات وهو الايثانول وبتركيز 10^{-3} مولاري ايضا وعند درجة حرارة الغرفة.

4.2.2 قياس طيف الاشعة تحت الحمراء

سجلت قياسات طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها ، حيث عملت على شكل اقراص بمادة KBr وبجهاز Pye–Unicam 1100 Infrared spectrophotometer في المنطقة المحصورة بين (400 – 4000 سم^{-1}) .

5.2.2 قياس الاطياف الالكترونية

استخدم جهاز Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer UV 160 وكذلك جهاز Shimadzu Double -Beam Spectrophotometer UV – 210 A وتم القياس عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام مذيب ثنائي مثيل فورمايد وباستخدام خلايا الكوارتز ذات مسار اسم في المدى (200–1100 نانومتر) وفي المدى (250–850 نانومتر) على التوالي .

6.2.2 قياس المغناطيسية

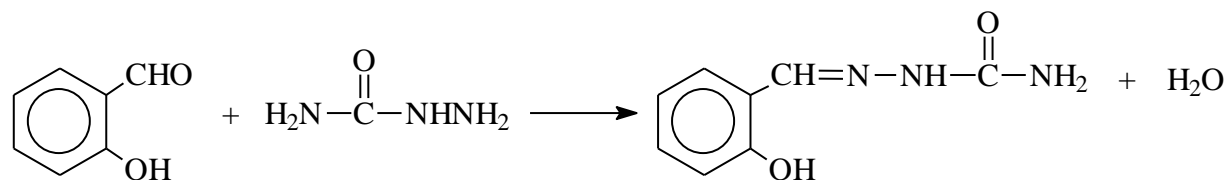
قيست المغناطيسية للمعقدات عند درجة حرارة الغرفة باستخدام طريقة فرادي (Farady method) حيث يوضع النموذج المراد قياسه في حاوية مصنوعة من زجاج البايروكس متدلية من كفة ميزان حساس بوساطة خيط من نوع خاص وسط قطبي مغناطيس كهربائي ، وقد تمت القياسات بجهاز من نوع Bruker B.M6) كما احتسب معامل التصحيح (D) باستخدام ثوابت باسكال الخاصة بالذرة المكونة للمعقدات المحضرة حيث D (غم، ذرة⁻¹) = عدد الايونات او ذرات العناصر × قيمة ثابت باسكال التابع له.

3.2 تحضير المركبات

1.3.2 تحضير الليكاندات

1.1.3.2 تحضير سالسالديهايد سميكاربازون (SCH₂)^[72]

يذاب 9.99 غم (0.0896 مول) من السميكاربازيداهيدروكلورايد و 2.6 غم (0.0163 مول) من خلات الصوديوم في 100 مل من الماء ويمزج مع 11.46 غم (0.094) مول من السالسالديهايد . يرج المزيج جيدا لحين الحصول على محلول رائق (في حالة وجود تعكر يضاف ماء او كحول ويرج الى ان يصبح رائقا) يصعد المزيج حراريا لمدة نصف ساعة ثم يبرد ، يتم فصل الناتج بالترشيح ويغسل بالماء البارد وتعاد بلورته بالايثانول (بلورات بيضاء درجة تفككه 256-258°م).



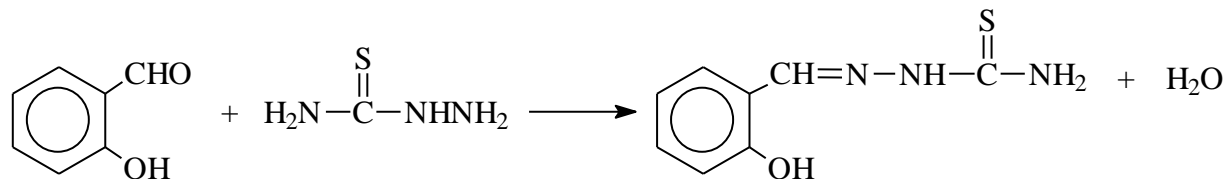


% نظرياً: 23.46=N , 5.02=H , 53.63=C

% عملياً: 23.16=N , 5.40=H , 52.46=C

2.1.3.2 تحضير سالسالديهايد ثايوسميكاربازون (STH₂)^[32,35]

يذاب 0.91 غم من (0.001 مول) من الثايوسميكاربازايد هيدروكلورايد و 0.22 غم (0.01 مول) من خلات الصوديوم في حوالي 50 مل ايثانول 96% ويمزج مع 1.22 غم (0.01 مول) من السالسالديهايد ، يصعد المزيج حرارياً لمدة ثلاث ساعات على حمام مائي ثم يبرد فتنتج بلورات صفراء تعاد بلورتها بالايثانول [درجة تفككها 240 - 242 °م].



% نظرياً: 21.47=%N , 4.60=%H , 49.08=%C

% عملياً: 21.61=%N , 4.83=%H , 48.64=%C

2.3.2 تحضير المعقدات

حضرت معقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) مع مزيج من ليكاندات السالسالديهايد سيمكاربازون أو سالسايديهيد ثايوسميكاربازون واحد الاحماض الكاربوكسيلية [حامض السالسليك أو الانترانليك أو الفثاليك] في كل من المحيط المتعادل والقاعدي على التوالي وباستخدام الطرائق التالية:

1.2.3.2 تحضير المعقدات في المحيط المتعادل

يذاب 1 غم من املاح نترات او خلات او كاربونات الكوبلت او النيكل (0.003 ، 0.004 ، 0.008 مول) على التوالي في 5 مل ماء مقطر ويضاف الى مزيج من ليكاندي السالسالديهايد سميكاربازون او السالسالديهايد ثايوسميكاربازون (0.003 مول) واحد الاحماض الكربوكسيلية [السالساليك او الانثرانيليك (0.003 مول) او الفثاليك (0.005 مول)] المذابة في 15 مل ايثانول ساخن (تستخدم الكميات المدرجة بالجدول4) يصعد المزيج حراريا لمدة ثلاث ساعات ويبخر الى نصف حجمه تقريبا ثم يبرد بحمام ثلجي ويرشح الناتج ويغسل بالبتروليوم ايثر ويجفف.

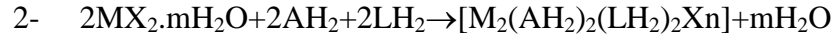
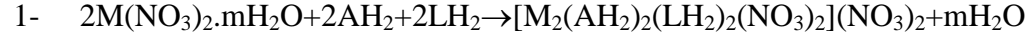
2.2.3.2 تحضير المعقدات في المحيط القاعدي

يذاب 1 غم من املاح نترات او خلات او كاربونات الكوبلت او النيكل (0.003 ، 0.004 ، 0.008 مول) على التوالي في 5 مل ماء مقطر ويضاف الى مزيج من ليكاندي السالسالديهايد سميكاربازون او السالسالديهايد ثايوسميكاربازون (0.003 مول) واحد الاحماض الكربوكسيلية [السالساليك او الانثرانيليك (0.003 مول) او الفثاليك (0.005 مول)] المذابة باقل كمية من الايثانول حوالي 15 مل تقريبا مع تسخين وتدفئة المحاليل على حمام مائي ويتم اضافة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (1 مولاري) للمزيج الى ان تصبح الدالة $\text{pH} = 8-9$ تقريبا ويحرك المزيج على حمام مائي لمدة نصف ساعة بعدها يترك المحلول جانبا ويتم التأكد من الترسيب التام (باضافة قطرة من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم) يبرد ويرشح الناتج ويغسل الراسب بالبتروليوم ايثر ويجفف .

دراسة الخصائص الفيزيائية

يمكن التعبير عن تكون معقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) في المحيطين المتعادل والقاعدي بالمعادلات الكيميائية الآتية :

1- في الوسط المتعادل



2- في الوسط القاعدي



حيث X تمثل CO_3^{2-} أو NO_3^- أو $CH_3CO_2^-$ و $2=n$ أو 4

$M = Co^{2+}$ أو Ni^{2+} ، $m =$ عدد جزيئات الماء (0،4،6)

$LH =$ الليكاند SCH_2 أو STH_2

و $AH_2 =$ الاحماض الكربوكسيلية SH_2 أو AnH_2 أو PH_2

ان نتائج التحليل الدقيق للعناصر (N ، H ، C) وكمية العناصر الفلزية

(الجدولين 6 ، 7) والمعادلات في اعلاه تعزز ان النسبة المولية هي 1:1:1 فلز : ليكاند السيمكاريبون او الثايسميكاريبون : ليكاند الاحماض الكربوكسيلية .

تكون المركبات المعقدة المحضرة مواد صلبة وملونة ومستقرة ، وتكون موجبة الشحنة او متعادلة في كل من المحيطين المتعادل والقاعدي على التوالي ، وهي قليلة الذوبان بالماء والميثانول والايثانول الا انها تذوب جيداً بمذيب ثنائي مثيل فورماميد ، حيث ان معظم المعقدات لا تنصهر ولكنها تتفكك كما مبين في الجدولين (6 ، 7) .

شملت الدراسة تناول الخصائص التالية :

2.3 الموصلية الكهربائية المولارية

3.3 اطياف الاشعة تحت الحمراء

4.3 الاطياف الالكترونية

5.3 القياسات المغناطيسية

2.3 الموصلية الكهربائية المولارية

تستعمل الموصلية الكهربائية للمحاليل بشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغ الايونية للمركب في المحلول وفي الحالة الصلبة . فكلما كان عدد الايونات التي يحررها المركب في المحلول اكثر كانت درجة موصليته للكهربائية اكبر ، وللمعقد الذي لا يتأين موصلية كهربائية واطئة جداً بحيث يمكن اهمالها . ان استخدام الماء كمذيب في الكيمياء التناسقية لا يكون محبذاً بسبب قابلية تحلل المعقدات فيه او لصعوبة اذابتها ، ولكن غالباً ما تستخدم المذيبات العضوية كالنيتروبنزين وثنائي مثيل سلفوكسيد ... الخ لهذا الغرض حيث يكون المذيب خاملاً تجاه المعقدات وله ثابت عزل كهربائي عالٍ ولزوجة قليلة^[74] . ويمكن استنتاج نوع الالكترونوليت من قياس الموصلية الكهربائية المولارية عند تركيز ثابت وهو عادة (10^{-3} مولاري) .

تستخدم الموصلية بشكل واسع في مجال الكيمياء التناسقية لحساب نوع الالكترونوليت (على سبيل المثال تكافؤ احادي - احادي او تكافؤ احادي - ثنائي ... الخ) ومن قيم التوصيلية المولارية Λ_M والتي تقارن مع التوصيلية المولارية Λ_M لانواع الكتروليت معلومة يمكن استنتاج نوع الايون المعقد^[74,75] ، اذ يمكن حساب نوع الشحنة من قياس التوصيلية لمحاليل المعقدات المخففة جداً بشرط ان لا تتفكك او تتحلل المعقدات قبل او خلال زمن القياس^[76] .

قيست الموصلية الكهربائية للمعقدات عند تركيزه (10^{-3} مولاري) باستخدام محلول ثنائي مثيل فورماميد وكذلك استخدام الايثانول لبعض المعقدات عند درجة حرارة الغرفة ولقد تبين من قياسات الموصلية الكهربائية المولارية ان المعقدات المحضرة في المحيط المتعادل تكون اما مشحونة او غير مشحونة ولذلك فهي تكون موصلة الكتروليتية بنسبة 2:1 او غير الكتروليتية، في حين تسلك المعقدات المحضرة في المحيط القاعدي سلوك المركبات المتعادلة فهي غير الكتروليتية وغير موصلة في المحلول انظر الجدولين (6، 7) .

ان النتائج التي تم الحصول عليها كانت متلائمة مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة والتي تشير إلى تكون معقدات مشحونة $[M_2(AH)_2(LH)_2(NO_3)_2]$ او متعادلة و $[M_2(AH)_2(LH)_2X_n]$ و $[M_2(AH)_2(LH)_2]$ حيث $LH_2 =$ سالسالديهايد سميكاربازون اوسالسالديهايد ثايو سميكاربازون و $AH_2 =$ الاحمض الكاربوكسيلية و $X = CO_3^{2-}$ أو $CH_3CO_2^-$ و $2=n$ أو 4 في المحيطين المتعادل والقاعدي على التوالي .

3 اطياف الاشعة تحت الحمراء

تعد هذه التقنية مفيدة لفحص تركيب الليكاندات ومعقداتها بدقة^[14، 29، 45]، فمن خلال تكوين المعقدات تنشأ اواصر تناسقية جديدة بين الليكاند والذرة الفلزية المركزية مما يؤدي إلى تغير التركيب الالكتروني والمستوى الطاقى والتماثل في الليكاندات وهذه التغيرات تؤثر في الترددات الاهتزازية لليكاند وبالتالي في الاطياف الاهتزازية . ان العوامل التي تؤثر في الاهتزاز الامتطاطي للمعقد تتضمن الحالة الفيزيائية للمركب والتركيب والتناظر في جزيئة المعقد وقوة الاواصر التناسقية وكذلك المحيط (على سبيل المثال الايونات خارج الكرة التناسقية وجزيئات اخرى..... الخ) مما يؤدي إلى التأثير على الطيف الاهتزازي للمعقد .

في هذه الدراسة سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها في المدى 400-4000 سم⁻¹ ويوضح الجدولان (8 ، 9) قيم ومواقع الحزم ذات العلاقة في هذه الاطياف .

لقد درس موقع جهات التناسق لجزيئات الليكاند وتكون الاواصر بين الفلز-الليكاند بمقارنة اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الحر ومعقداته ، وستؤخذ بنظر الاعتبار النواحي الآتية:

1.3.3 اسلوب تناسق الليكاندات العضوية

أ. اسلوب تناسق السالسالديهايد سميكاربازون (SCH_2) أو السالسالديهايد ثايوسميكاربازون.

ب. اسلوب تناسق الاحماض الكربوكسيلية (PH_2 ، AnH_2 ، SH_2)

2.3.3 تناسق الليكاندات اللاعضوية (ايون النترات والخلات والكربونات)

1.3.3 اسلوب تناسق الليكاندات العضوية

يعود تعيين الجهات التناسقية للسميكاربازون والثايوسميكاربازون والاحماض الكربوكسيلية المتخصصة لهذه الانواع إلى الترددات الامتطاطية للمجاميع C=N (ازوميثين)، NH_2 ، C=O ، NH ، OH ، C-O ، C=S ، C-S ، $\text{COO}_{(s)}$ و $\text{COO}_{(as)}$ فضلاً عن حزم اخرى وتتأثر مواقع هذه الحزم بتناسق الليكاندات مع الذرات الفلزية من خلال ذراتها المانحة ، وسنتناول فيما ياتي اهم التغيرات الحاصلة في اطياف الليكاندات ومعقداتها .

أ. الليكاندان SCH_2 و STH_2 :

التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثين ($\text{C}=\text{N}$)

يظهر التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثين في المنطقة 1680-1600 سم⁻¹ عندما يرتبط هيدروجين أو مجموعة الكيل أو اريل بمجموعة الازوميثين ($\text{C}=\text{N}$) إذ ان طبيعة هذه المعوضات تحدد موقع التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثين ، ولوحظ ان التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثين لليكاندين في اعلاه يظهر عند 1600-1590 سم⁻¹ وعند تناسق الليكاندات مع الايونات الفلزية في كلا المحيطين المتعادل والقاعدي حصلت ازاحة نحو تردد اوطأ مما يدل على ان ارتباط هذه المجموعة مع الايون الفلزي ادى إلى ازاحتها نحو تردد اوطأ وهذه الازاحة توضح قلة خاصية الأصرة المزدوجة في مجموعة الازوميثين وهذا متفق مع ما نشر في البحوث^[79-78,10,57,77] ويوضح الجدولان (8 ، 9) ذلك.

التردد الامتطاطي لمجموعة الكاربونيل $\text{C}=\text{O}$ ومجموعة $\text{C}=\text{S}$

ظهرت اصرة الامايد الناشئة من هيئة التردد الامتطاطي للكاربونيل عند الموقع 1690-1680 سم⁻¹ في طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند السالسالديهايد سميكاربازون (جدول 8) ويعزى التردد الواطيء نسبياً لهذه الحزمة عن تلك الملاحظة في مركبات الامايد^[45]. إلى الاصرة الهيدروجينية بين مجموعة الكيتون ومجموعة الهيدروكسيل في الليكاند SCH_2 . ولقد ظهرت هذه الحزمة افي اطياف المعقدات المحضرة لفي المحيط المتعادل عند ترددات اوطأ بمقدار 15-40 سم⁻¹ وذلك بسبب تناسق ذرة الاوكسجين الكاربونيلية مع الايون الفلزي^[57,77,78]. اما في حالة المعقدات المحضرة في المحيط القاعدي فلم تظهر حزمة تردد الكاربونيل وذلك بسبب تحول اليكاند إلى الشكل الاينولي (لامتلاكه خاصية التوتومرية) حيث لوحظ ظهور حزمة عند 1400 سم⁻¹ تعود إلى تردد الانحناء لمجموعة OH الاينولية والتي تزداد نحو تردد اوطأ عند تناسقها مع الايون الفلزي كما لوحظ ظهور حزمة عند 1275-1230 سم⁻¹ تعود إلى تردد امتطاط $\text{C}-\text{O}$ الاينولية مما يعزز ارتباط الايون الفلزي مع الليكاند^[78,18] عن طريق ذرة الاوكسجين الاينولية. ان ظهور حزم حادة وقوية عند 1635-1630 سم⁻¹ و 1570-1580 سم⁻¹ تشخص وجود $\nu_{(\text{C}=\text{N})} + \nu_{(\text{O}-\text{C}=\text{N})}$ و كروموفور الازين $\nu_{(\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C})}$ على التوالي والتي تعد اثباتاً على تكون الشكل الاينولي في المحيط القاعدي^[12]. تشير اطياف مشتقات الثايسميكاربازون^[79] إلى وجود ثلاث حزم امتصاص لمجموعة $\text{C}=\text{S}$ في المواقع 1540-1420 سم⁻¹ و 1370-1270 سم⁻¹ و 1175-1050 سم⁻¹ والتي تعزى إلى تأثير ازدواج الاهتزازين الامتطاطيين لمجموعتي $\text{C}-\text{N}$ أو $\text{C}=\text{S}$ إلى اهتزاز التآرجح لمجموعة NH_2 على التوالي ، كما اشير إلى ظهور حزمة رابعة^[80] في المنطقة 850-800 سم⁻¹ والتي تعزى إلى الاهتزاز المختلط لمجموعة $\text{N}-\text{C}=\text{S}$. لكون مجموعة الثايوكاربونيل

قليلة القطبية اذا ما قورنت بمجموعة $C = O$ فقد ظهرت في مجال تردد اوطأ وخضعت بالتالي لعوامل الازدواج وتبادل البروتون مع النيتروجين مما يؤدي إلى ظهور ثلاث حزم امتصاص^[80]. يوضح جدول (9) ان الليكاند STH_2 يعطي حزمتين احدهما حزمة الامتطاط عند 1430 سم^{-1} والاخرى حزمة الانحناء عند $1200-1300 \text{ سم}^{-1}$ ، وعند التناسق تظهر الحزمة الاولى ضعيفة جداً وتزاح إلى تردد اوطأ ويعد هذا التغير في التردد وشدة الحزمة اثباتاً على تناسق ذرة الكبريت مع الايون الفلزي للمعقدات المحضرة في المحيط المتعادل^[13,79,81]. في حين تختفي هذه الحزمة في المعقدات المحضرة في المحيط القاعدي بسبب تغير طبيعة $C = S$ إلى $C-S$ عند التناسق^[12] اذ تظهر حزمة عند $700-900 \text{ سم}^{-1}$ واخرى عند $2200-2300 \text{ سم}^{-1}$ تعود إلى التردد الامتطاطي لمجموعتي $C-S$ و SH على التوالي مما يوضح ان التناسق يحدث مع الايون الفلزي من خلال ذرة الكبريت الثايلية^[12,13,81].

التردد الامتطاطي لمجموعة NH_2 و NH

لوحظ التردد الامتطاطي لمجموعة NH في اطياف الليكاندين عند $2900-3600 \text{ سم}^{-1}$ وعند تكوين المعقدات يصبح الحال اكثر تعقيدا بسبب العديد من العوامل^[82, 57,77,81] منها تاثير الاصرة الهيدروجينية (يحدث عادة انكسار بالاصرة الهيدروجينية عند تناسق مسببا ازاحة التردد الامتطاطي لمجموعة NH نحو تردد اعلى) وتأثير التناسق الذي يسبب ازاحة الحزم الى تردد اوطأ. كذلك هناك العديد من المجاميع التي تظهر في الموقع اعلاه (NH_2, OH)، ومهما يكن ففي حالة المعقدات المتكونة في المحيط المتعادل تظهر حزمة NH في الموقع نفسه تقريبا. ومن المؤكد عدم وجود تناسق بين ذرة نتروجين الاميدو مع الفلز مما يعزز الشكل الكيتوني في الليكاندات. اما في حالة المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي فيسبب وجود الاواصر الهيدروجينية للمجاميع الاخرى (NH_2, OH) مع نتروجين الازين القريبة منها والتي تظهر في المنطقة نفسها تقريبا يعتذر ملاحظة اختفاء NH ، وعلى اية حال فمن المؤكد اختفاء هذه الحزمة في المحيط القاعدي^[7,8,57] بسبب الشكل الاينولي او الثايلولي الذي في كلا الليكاندان SCH_2 و STH_2 .

اعطى طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندين SCH_2 و STH_2 حزمة عند 1450 سم^{-1} تعود الى ν_{NH_2} لليكاندين الحرين^[7,10]، ولوحظت هذه الحزمة في الموقع نفسه في اطياف المعقدات مما يدل على عدم تناسق هذه المجموعة مع الايونات الفلزية.

التردد الامتطاطي لمجموعة OH الفينولية

لوحظ ظهور حزمة واسعة في الموقع 3600-2900 سم⁻¹ في طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندين SCH₂ و STH₂ اذ تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية ويعود المدى الواسع لهذه الحزمة الى وجود الاواصر الهيدروجينية وكذلك نظرا لوجود العديد من المجاميع الاخرى التي تظهر في هذه المنطقة (NH₂،NH). وفي حالة المعقدات المتكونة في كلا المحطين المتعادل والقاعدي فنظرا لوجود العديد من المجاميع التابعة لهذين الليكاندين وليكاندات الاحماض الكربوكسيلية فمن الصعوبة ملاحظة الازاحة والتأكد من التناسق. تعود الحزمة التي ظهرت في الموقع 1310-1290 سم⁻¹ الى تردد الانحناء لمجموعة OH الفينولية^[45] وفي المركبات المعقدة لوحظ ازاحة هذه الحزمة الى تردد اوطأ مما يدل على اشتراك هذه المجموعة في التناسق مع الايونات الفلزية. فضلا عن ذلك فان الحزمة التي ظهرت في الموقع 170 سم⁻¹ والتي تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة C - O لوحظ انها تزدح الى تردد اعلى (1330 سم⁻¹) مما يشير الى اشتراك ذرة الاوكسجين لهذه المجموعة في التناسق^[7،10،45].

ب- اسلوب تناسق الاحماض الكربوكسيلية (PH₂ ، AnH₂ ، SH₂)

ظهرت حزمة واسعة في الموقع 3600-2900 سم⁻¹ في طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات في اعلاه اذ تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة OH الكربوكسيلية ومجموعة OH الفينولية في SH₂ ومجموعة NH₂ في AnH₂ ، ويعود المدى الواسع الى وجود الاواصر الهيدروجينية. وفي اطياف المركبات المعقدة يكون الحال معقدًا لملاحظة تأثير التناسق بسبب وجود العديد من المجاميع وكذلك الاواصر الهيدروجينية في هذه المنطقة. ومهما يكن ففي حالة المعقدات المتكونة في المحيط المتعادل تزدح هذه الحزمة الى تردد اعلى اما بخصوص المعقدات في المحيط القاعدي فيتعذر ملاحظة اختفاء هذه الحزمة (OH الكربوكسيلية) وعلى اية حال فانه يتأكد اختفائها في المحيط القاعدي بسبب ازاحة ذرة H (عملية ازاحة بروتون الحامض) وتكون الشكل الايوني الذي يح

^[50-45،47](-COO⁻).

ان الحزمتين اللتين تقعان في المنطقتين 1390-1370 سم⁻¹ و 1600-1575 سم⁻¹ تعودان الى التردد الامتطاطي التماثلي واللاتماثلي لمجموعة الكربوكسيل (COO_{sym} و COO_{asym}) على التوالي ، وعند التناسق تزدح هاتان الحزمتان وتظهران في المنطقتين 1450-1350 سم⁻¹ و 1600-1500 سم⁻¹ على التوالي. ويعد الفرق بين قيم ترددات الامتطاط التماثلي واللاتماثلي لمجموعة (COO⁻) مشخصا لسلوك مجاميع الكربوكسيل ، فقيمة Δν لايون الكربوكسيل

الحر مساوية الى 200 سم⁻¹ تقريبا ولايون الكربوكسيل المرتبط بشكل احادي السن مساوية الى 150-180 سم⁻¹ وبشكل ثنائي السن مساوية الى اقل من 120 سم⁻¹ [49,50]. لوحظ ان الاحماض الكربوكسيلية قيد الدرس ترتبط بشكل احادي السن (انظر الجدولين 8 ، 9) .

ظهرت حزمة واسعة في المنطقة 2900-3600 سم⁻¹ في طيف الاشعة تحت الحمراء لحامض الساليسيليك تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة OH الكربوكسيلية و OH الفينولية ويعود المدى الواسع لهذه الحزمة الى وجود الاواصر الهيدروجينية في حين تعود الحزمة في المنطقة 1280-1300 سم⁻¹ الى تردد الانحناء لمجموعة OH [12]. وفي طيف المعقدات نظراً لوجود العديد من المجاميع (NH ، OH الفينولية و OH الكربوكسيلية....) والتي تظهر في الموقع نفسه تقريبا لذا يصعب ملاحظة أي تغير وعلى اية حال ففي المحيط المتعادل من المؤكد حدوث ازاحة الى موقع اوطأ في حين فيما يخص المحيط القاعدي من المؤكد اختفاء حزمة OH الكربوكسيلية بسبب التناسق [81,83]. مع الايون الفلزي . كذلك يلحظ ظهور حزمتين عند 1360 و 1580 سم⁻¹ تعودان الى التردد التماثلي واللاتماثلي لمجموعة الكربوكسيل وعند التناسق تزاح هاتان الحزمتان عن موقعهما الاصلي ، وقد وجد ان الفرق بين الترددتين مساو الى 170-180 سم⁻¹ اذ يشير ذلك الى حدوث التناسق من مجموعة الكربوكسيل وبذلك يسلك SH₂ كليكاند احادي السن .

اعطى طيف الاشعة تحت الحمراء [82] لحامض الانثرائيليك حزمة عند 3000-3600 سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة OH الكربوكسيلية و NH₂ بسبب وجود الاواصر الهيدروجينية ومن الصعب ملاحظة التغير بعد تناسقه مع الايون الفلزي بسبب عوامل عديدة منها وجود عدة مجاميع في المنطقة نفسها وكذلك وجود الاواصر الهيدروجينية، الا انه من المؤكد ازاحة هذه الحزمة الى تردد اوطأ بخصوص المعقدات المحضرة في المحيط المتعادل واختفاء هذه الحزمة بخصوص المعقدات المحضرة في المحيط القاعدي . كذلك ظهرت حزمتان عند 1350-1575 سم⁻¹ تعودان الى الترددات المتماثلة وغير المتماثلة لمجموعة الكربوكسيل ، ولوحظ ان الفرق بينهما بعد التناسق مساو الى 170 سم⁻¹ مما يدل على حدوث التناسق من خلال مجموعة الكربوكسيليت وان حامض الانثرائيليك يسلك كليكاند احادي السن .

كذلك يعطى حامض الفثاليك حزمة في المنطق 1370-1390 سم⁻¹ و 1570-1600 سم⁻¹ تعودان الى التردد التماثلي واللاتماثلي [49] لمجموعة الكربوكسيل وعند ارتباطها بالفلز تزاح هاتان الحزمتان الى المنطقتين 1280-1430 سم⁻¹ و 1540-1600 سم⁻¹ على التوالي ، وان الفرق بين الترددتين [83] مساو الى 170-180 سم⁻¹ مما يؤكد ان حامض الفثاليك يسلك كليكاند احادي السن .

الاستنتاجات

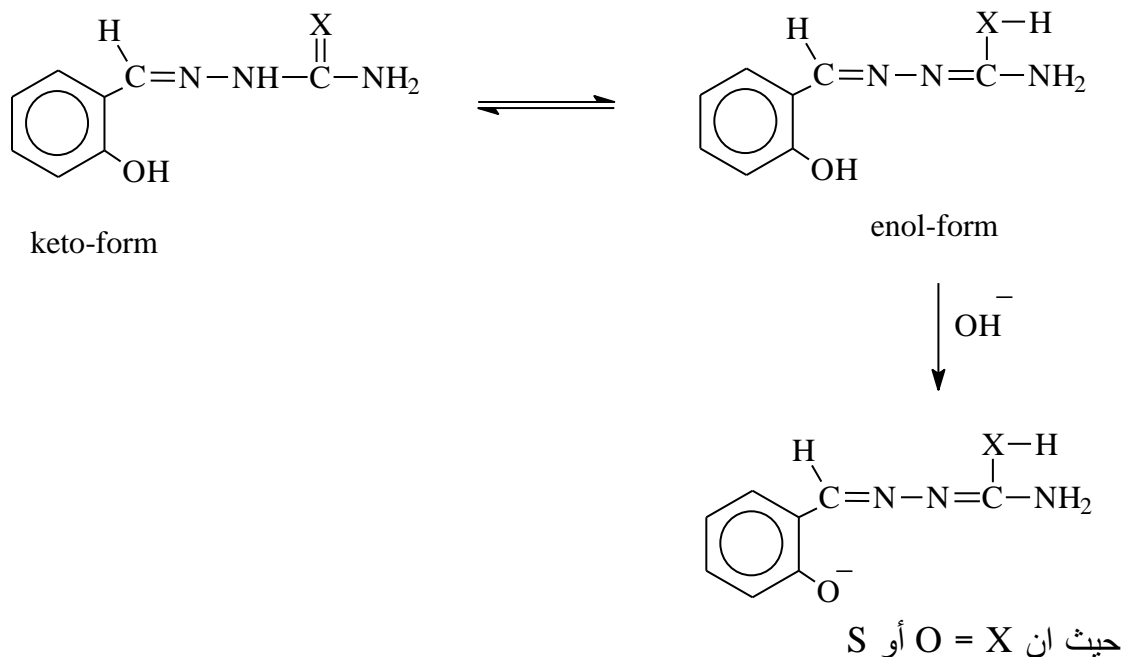
استناداً الى الاعتبارات السابقة ومن الدراسات التحليلية والطيفية والخصائص الفيزيائية والكيميائية يمكن استنتاج ان الليكاندات قيد الدرس تسلك كما يلي :

1. في المعقدات الناتجة عن المحيط المتعادل يتناسق ليكاند السالسالديهايد سميكاربازون (SCH_2) مع ايوني الكوبلت (II) والنيكل (II) من خلال ذرة نتروجين الازوميثين وذرتي الاوكسجين لمجموعة الكربونيل والهيدروكسيل ، في حين يتناسق ليكاند السالسالديهايد ثايوسميكاربازون من خلال ذرة نتروجين الازوميثين وذرة اوكسجين الهيدروكسيل وذرة كبريت الثايوكاربونيل . وعليه فان الليكاندين يعملان بشكل ليكاندين كيليتيين ثلاثي السن متعادلي الشحنة ويتناسقان بشكل جسري .

2. في المعقدات الناتجة عن المحيط المتعادل تتناسق الاحماض الكربوكسيلية (SH_2 و AnH_2 ، PH_2) مع ايوني الكوبلت (II) والنيكل (II) من خلال اما ذرة الاوكسجين الكربوكسيلية وذرة الاوكسجين الفينولية او الكربوكسيلية او نتروجين الامين وبذلك تعمل بشكل ليكاندات كيليتية ثنائية السن او تتناسق فقط من خلال ذرة الاوكسجين الكربوكسيلية وبذلك تعمل بشكل ليكاندات احادية السن .

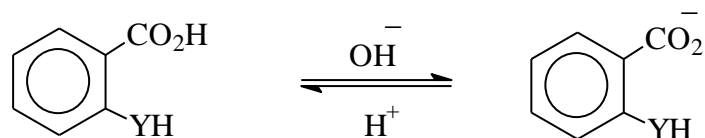
تكون المعقدات الناتجة في المحيط القاعدي اما ايونية موجبة او متعادلة الشحنة وذات صيغة عامة $[\text{M}_2(\text{AH}_2)_2(\text{LH}_2)_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ او $[\text{M}_2(\text{AH}_2)_2(\text{LH}_2)_2\text{X}_n]$ حيث ان $\text{Co}^{2+} = \text{M}$ او $\text{Ni}^{2+} = \text{X}$ و $\text{CO}_3^{2-} = \text{X}$ او CH_3CO_2^- و $2=n$ او 4 و $\text{AH}_2 =$ احد الاحماض الكربوكسيلية و $\text{LH}_2 =$ السالسالديهايد سميكاربازون او السالسالديهايد ثايوسميكاربازون .

3. في المعقدات المتكونة في المحيط القاعدي يعمل الليكاندين SCH_2 و STH_2 بشكل ليكاندين سالبتي الشحنة من خلال تغييرهما من صيغة الكيتو الى صيغة الالينول وفقدانهما للبروتون وكما مبين ادناه :



تتناسق الليكاندات سالبة الشحنة في اعلاه مع ايوني الكوبلت (II) والنيكل (II) من خلال الذرات المانحة نفسها كما في حالة المحيط المتعادل وهي تعمل بشكل ليكاندات ثلاثية السن مكونة معقدات متعادلة .

4. في المعقدات الناتجة عن المحيط القاعدي فان ليكاندات الاحماض الكربوكسيلية تعمل بشكل ليكاندات سالبة الشحنة من خلال فقدانها لبروتون مجموعة الكربوكسيل وكما مبين في ادناه :

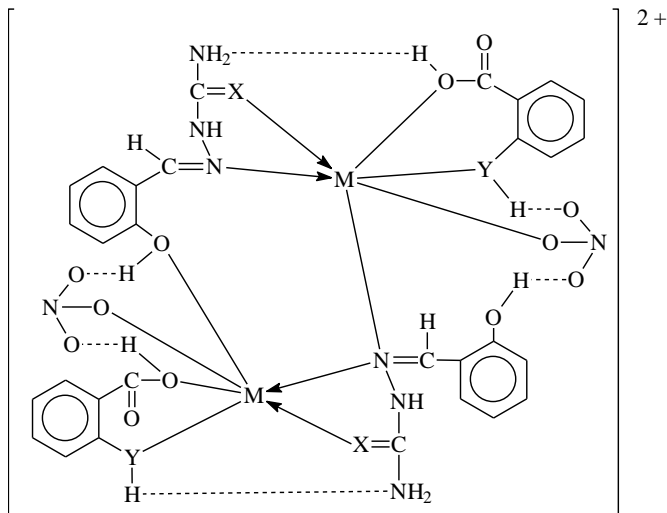


حيث O = Y أو NH أو COO

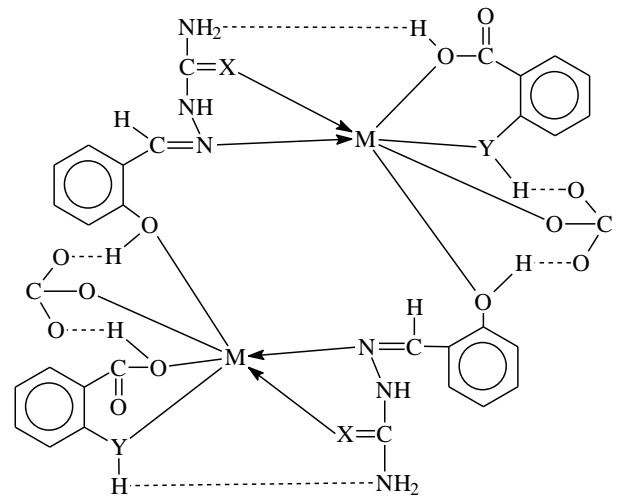
تتناسق ليكاندات الاحماض الكربوكسيلية السالبة الشحنة اعلاه مع ايوني الكوبلت (II) والنيكل (II) من خلال الذرات نفسها كما في حالة المحيط المتعادل وهي تعمل بشكل ليكاندات كليتيّة ثنائية السن مكونة معقدات متعادلة الشحنة .

تكون المعقدات الناتجة في المحيط القاعدي ذات صيغة عامة [M₂(AH)₂(LH)₂] حيث M = Co²⁺ أو Ni²⁺ و AH = احد الاحماض الكربوكسيلية مزال منه بروتون و LH = ليكاند السالسالديهايد سميكاريازون أو السالسالديهايد ثايوسميكاريازون مزال منهما بروتون.

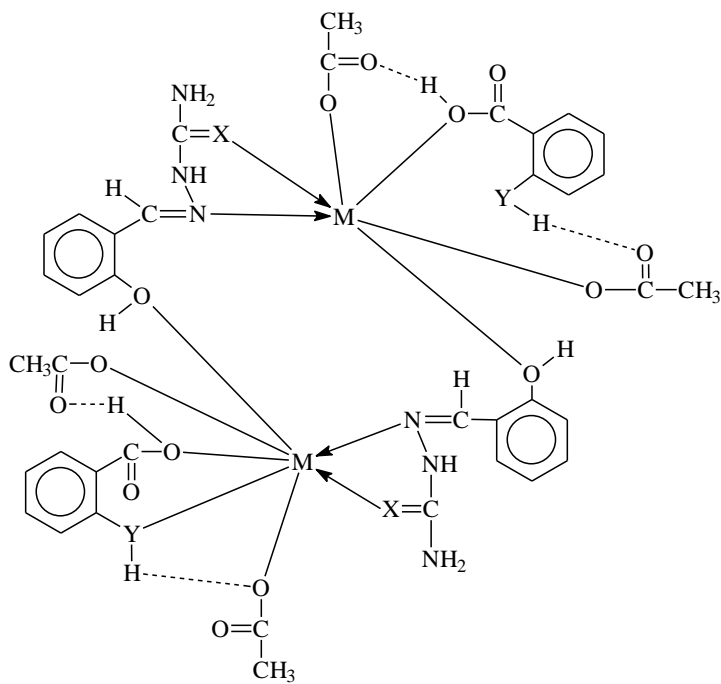
يكون الايون الفلزي في جميع المعقدات المحضرة (في المحيطين المتعادل والقاعدي)
سداسي التناسق حيث يأخذ شكل ثماني السطوح وتنتج معقدات دائيرية . وقد اقترحت التراكيب
الآتية للمعقدات المحضرة في المحيط المتعادل والقاعدي على التوالي .



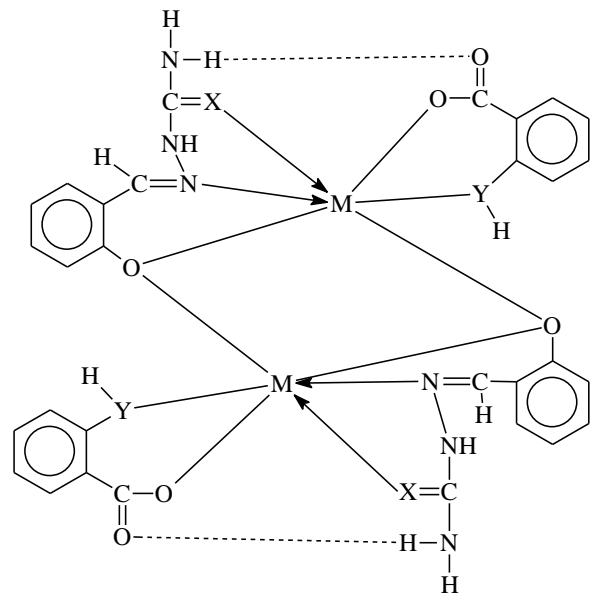
(a 1)



(a 2)



(a 3)



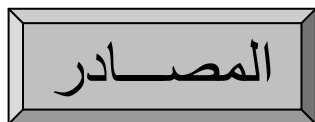
(b)

الاشكال المقترحة للمعقدات (a3 ، a2 ، a1) المعقدات في المحيط المتعادل

(b) المعقدات في المحيط القاعدي

COO أو NH أو O = Y و S أو O = X

من دراسات التحلل الاشعاعي للمعقدات قيد الدرس الصلبة واعتمادا على بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية ظهر ان بعض المعقدات تتفكك وتتحول إلى بوليمرات أو قد تتفكك كليا بفعل الاشعة المؤينة ، في حين هناك بعض المعقدات لم تتأثر خلال فترة التشعيع كليا وبعضها الاخر حصل له بلمرة أي تحول من دايمر إلى بول



1. F.A. Cotton and G. Wilkinson (1980), "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York, 14th ed., pp. 48, 745, 783.
2. F. Basolow and R. Johnson (1964), "Coordination Chemistry", W.A. Benjamin Inc., California, pp. 1-2.
3. J.E. Huheey (1978), "Inorganic Chemistry", Harper and Row Publisher, Inc., New York, 2nd ed., p. 286.
4. R.S. Mulliken (1952), "Molecular compounds and their spectra II", J. Am. Chem. Soc., 74, 811.
5. B. Singh, P.L. Manrya and B.V. Agarwala (1982), "Coordination polymers of terephthalaldehyde bis (semicarbazone) with some bipositive cations", J. Indian Chem. Soc., 6, 1130-1132.
6. M. Campbell, C. Elizabeth and N.R. Verno (1988), "The synthesis and spectroscopic properties of some (π allyl) dicarbonyl semicarbazonato halogen molybdenum(II) complexes", J. Polyhedron, 7(18), 1719-1724.
7. Z.F. Dawood (1997), "Some new complexes of In(III) and Ga(III) with semicarbazone derivatives", Basrah J. Science, 15, 79-84.
8. Z.F. Dawood (1998), "Some new complexes of V(III) with azinate and semicarbazone derivatives", J. Ed. Sc., 33, 43.
9. R.A. Buker and Z.F. Dawood (1997), "Structural studies of some Bi(III) complexes using infrared and ultraviolet spectra", J. Dirasat, Natural and Engineering Sciences, 24(3), 550-552.
10. R.A. Buker and Z.F. Dawood (1999), "New complexes of Bi(III) with semicarbazone derivatives", Iraq J. of Chem., 25, 1.

11. A. Seyam, A. Jarrar and F. Khalili (2001), "Synthesis and characterization of some metal complexes of pyridine-2-aldehyde semicarbazones", *J. Abhath Al-Yarmouk Basic Sci. and Englo; (2A)*, 243-256.
12. N. Kanoonyo, R.V. Singh and J.P. Tandon (1987), "Synthesis and structural studies of oxovanadium (V) complexes of semicarbazone", *J. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 17(829), 837-847.
13. K.M. Dooud, Z.F. Dawood and N.G. Ahmed (1998), "Preparation of indanone derivatives and it's reaction with first row transition elements", *J. Ed. Sci.*, 33, 10-12.
14. A. Varsheny and J.P. Tandon (1986), "Synthesis and structural studies of tin (II) complexes of semicarbazone and thiosemicarbazones", *Polyhedron*, 5, 739.
15. M.J. Campbell and Grzeskewiak (1969), "Some copper (II) complexes of semicarbazones", *J. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 27.
16. Z.F. Dawood and A.Z.M. Sheet (2001), "Some new complexes of Pt(IV) with mixed ligand", *J. Sci. Tekreet Univ.*, 7(3), 37.
17. M. Mohan, P. Sharma and N.K. Jha (1985), "Some metal (II) chelates of 4-(m-Aminophenyl)-2-formyl pyridine thiosemicarbazone: their preparation, characterization and antitumor activity", *J. Inorganica Chimica Acta*, 107, 91.
18. H.J. Hass and A. Seelinger (1963), "Cinnoline compounds as by-product in the asazone formation of aldoses", *Ber.*, 96, 2427; *C.A.*, 60: 13427e.
19. F.A. French and E. Blanz .J.Jr. (1965), "Corcinostatic activity of α -(N) heterocyclic carboxaldehyde thiosemicarbazones I. 1-isoquinoline carboxaldehyde thiosemicarbazone", *Cancer Res.*, 25, 1454; *C.A.*, 64: 11695j.

20. A.C. Sartorelli, K.C. Agrawal et al. (1971), "Potential antitumor agents. IV 4-Substituted 1-Formyl isoquinoline thiosemicarbazone", *Biochem. Pharmacol.*, 20, 3119, Cited in Ref. 54.
21. E. Hoggarth and A.R. Martin (1949), "Chemotherapy of tuberculosis (V) thiosemicarbazone and related compounds", *Brit. J. Pharmacol.*, 4, 248; *C.A.*, 42: 7882f.
22. A.J. Lin, K.C. Agrawal and A.C. Sartorelli (1972), "Potential antitumor agents 9. 2-formyl (m-amino) phenyl pyridine thiosemicarbazones", *J. Med. Chem.*, 15, 615; *C.A.*, 74: 9944h.
23. K.C. Agrawal, R.J. Cushley et al. (1972), "Potential antitumor agents 5-methylated α -(N)-heterocyclic carboxaldehyde thiosemicarbazones", *J. Med. Chem.*, 15, 192; *C.A.*; 76: 135795c.
24. F.A. French and E. Blanz .J.Jr. (1974), *J. Med. Chem.*, 17, 172.
Cited in Ref. 54.
25. B.R. Petrovic and D.M. Petrovic (1982), "Synthesis, structure and spectra of ammonium (salicylaldehyde-5-methyl thiosemicarbazonato) dioxovanadate(V) monohydrate", *J. Coord Chem.*, 11, 239.
26. P.L. Maurya, B.V. Agarwala and K. Arun (1980), "Synthesis and characterization of some polymeric metal-complexes of terephthaldehyde bis-(4-phenyl thiosemicarbazone)", *J. Indian Chem. Soc.*, 7, 275.
27. F.B. Hokins, R. Robson and H. Schaap (1972), "Complexes of binucleating ligands IV some Cu(II) and Ni(II) complexes of 3-formyl-5-methylsalicylaldehyde di-thiosemicarbazone", *J. Inorg. Nucl. Chem. letters*, 8, 25.
28. M. Akhtar and D.J. Phillips (1974), "Metal complexes of 2-methyl-thiosemicarbazones and related ligands", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 2229.

29. D.N. Chakravarty and W.C. Drinkard (1960), "Thermally stable coordination polymer part 1. Metal thiosemicarbazone of naphthazarin", J. Indian Chem. Soc., 37, 517.
30. M.C. Jain, R.K. Sharma and P.C. Jain (1979), "Ligational behaviour of thiosemicarbazin and thiosemicarbazone (IV): Some rare earth metal complexes of a pentadentate ligand", J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1305.
31. M. Mohan, P. Sharma (1985), "Some Metal (II) Chelates of 2-formyl (3-or 4-Amino phenyl) pyridine Thiosemicarbazone: their Preparation, characterization and Antitumour Activity", J. Inorganic Chimica Acta, 105, 75.
32. B.C. Mahto (1981), "Studies on the complexes of 3-hydroxy-2-naphthaldehyde thiosemicarbazone with some divalent and trivalent metal ions", J. Indian Chem. Soc., 8, 935.
33. N. Kanoongo, R. Singh and Jagdish (1987), "Trichlorooxovanadium (V) derivatives of thio-Schiff bases", J. Transition Met. Chem., 12, 271.
34. B.C. Mahto (1980), "Complexes of Ni(II) and Cu(II) with p-acetamido benzaldehyde thiosemicarbazone", J. Indian Chem. Soc., 7, 481.
35. K.H. Shukla, N.C. Desai and K.A. Thaker (1984), "Studies on some thiosemicarbazones and 1,3,4-thiadiazolines as potential antitubercular and antibacterial agents", J. Indian Chem. Soc., 6, 168.
36. N.K. Thimmiah, W.D. Lloyd and T.G. Chandruppa (1985), "Stereochemistry and fungitoxicity of complexes of p-anisaldehyde thiosemicarbazone with Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II)", J. Inorganic Chimica Acta, 106, 81.
37. M. Mohan, P. Sharma and N.K. Jha (1986), "Metal complexes of 2,6-diacetyl pyridine bis(thiosemicarbazone): their preparation,

- characterization and antitumor activity”, J. Inorg. Chemica Acta, 125, 9.
38. M. Mohan, P. Sharma and N.K. Jha (1985), “Metal (II) complexes of 1-formyl isoquinoline thiosemicarbazone: Their preparation, characterization and antitumor activity”, J. Inorganica Chimica Acta, 106, 117.
39. M. Mohan, P. Sharma and N.K. Jha (1985), “Metal (II) chelates of 4-methyl-5-amino-1-formyl isoquinoline thiosemicarbazone: Their preparation, characterization and antitumor activity”, J. Inorganic
40. Mosul, Mosul, Iraq.