



Synthesis and Characterization of Some Complexes of Manganese(II), Iron(II) and Cobalt(II) With Decylxanthate and Their Adducts With Nitrogen Base Ligands

M. A. Ali^{*1} , F. J. Ahmed²

^{1,2}Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Mosul, Mosul, Iraq

Article information

Article history:

Received: March 22, 2023

Revised: April 26, 2023

Accepted May 02, 2023

Available online September 01, 2023

Keywords:

Xanthate

Complexes

Manganese(II)

Iron(II)

Cobalt(II)

Correspondence:

Mohammad Ameen Ali

mahameedameen.21esp22@student.uomosul.edu.iq

Abstract

This research includes the synthesis and characterization of twelve new complexes of mono nuclear xanthate for a number of transition metal ions Mn(II), Fe(II), Co(II) and through the interaction with ligand (decyl xanthate potassium) and complexes of formula $[M(DEXANT)_2]$ were formed, as: $M = Mn(II), Fe(II), Co(II)$ and then the interaction of these complexes with Lewis bivalent bases, to give complexes with the formula $[M(DEXANT)_2 \cdot L]$, where: $L = 1,10$ -phenanthroline, 8-hydroxyquinoline, 2,2-Pyridine. The prepared complexes were characterized by melting point, atomic absorption, micro elemental analysis, infrared, nuclear magnetic resonance spectrum of the proton, molar electrical conductivity, electronic absorption spectra and susceptibility measurements. Magnetic moment and electronic spectra indicated that the complexes of type $[M(DEXANT)_2]$ had a tetrahedral geometry, while complexes of type $[M(DEXANT)_2 \cdot L]$ had an octahedral geometry. The conductivity measurements proved the non-electrolytic behavior of all compounds.

DOI: [10.33899/edusj.2023.139116.1349](https://doi.org/10.33899/edusj.2023.139116.1349), ©Authors, 2023, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1-المقدمة

تعد دراسة الليكندات المحتوية على الكبريت التي تمتلك ذرات مانحة من الموضوعات المهمة وتلقى اهتماماً من قبل الباحثين وذلك بسبب تطبيقاتها الواسعة في مجالات عديدة [1],[2]. تم الحصول على معظم أنواع الليكندات الحاوية عنصر الكبريت من خلال التفاعل العام الذي جرى بين ثنائي كبريتيد الكربون (CS_2) والكواشف المختلفة الباحثة عن النواة [3] ونظراً لزيادة القيمة التجارية لمركبات الزانثيت ومعداتها مع عناصر انتقالية فضلاً عن الفعالية الحيوية فقد جذب اهتماماً لدى المختصين والباحثين دراسة كيمياء وآليات التفاعل وذلك من خلال ايجاد طرق حديثة لإدخال ذرة الكبريت في المركبات بأقل كلفة و أكبر مردود [4]. والليكندات المحتوية على الكبريت والأكسجين التي تدعى (xanthate) تكون مركبات مختلفة من المعقدات التناسقية مع العناصر الانتقالية الرئيسية [5]. استخدمت معقدات العناصر الانتقالية للزانثيت في فلكنة المطاط وقد وجد لهذه المعقدات أهمية كبيرة في تسريع الفلكنة وكذلك في تركيز الكبريتيدات بعملية تعويم الرغوة [6],[7]. أما في المجال البيولوجي فتستعمل هذه المعقدات للقضاء على الفطريات (Antifungicide) والاورام (Antitumor) والحشرات [8]. وايضاً يستعمل احادي الزانثيت وثنائي الزانثيت بوصفه مادة تعجل نمو النبات وزياة تركيز الكلورفيل [9].

حُضرت معقدات جديدة ذات الصيغة $[M(2-Buotxant)_2.nL]$, $[M(2-Buotxant)_2]$ إذ أن $Co(II)$, $Fe(II) = M$ ، $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ و $(2-Buotxant)_2 = 2$ - بيوتوكسي اثيل زانثيت و $L =$ قواعد نتروجينية عندما $n = 2$ فإن $L =$ البيريدين ، ايزوكوينولين ، 3,5- ليوتيدين ، γ - بيكولين. وعندما $n = 1$ فإن $L =$ اثلين ثنائي امين ، 1,10- فينانثرولين وشخصت المعقدات المحضرة بواسطة قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية الامتصاص الذري والاطياف الالكترونية وأطياف الأشعة تحت الحمراء ، اذ بينت القياسات المغناطيسية والطياف الالكتروني اتخاذ شكل الرباعي السطوح للمعقدات ذات الصيغة $[M(2-BuoEtxanta)]$ في حين اتخذت المعقدات السداسية التناسق ذات الصيغة $[M(2-BuoEtxant)_2.nL]$ شكل الثماني السطوح [10].

وحضر كذلك ثنائي فينايل ميثايل زانثيت البوتاسيوم ومعقداته الأحادية عند درجة حرارة الغرفة تحت غاز خامل ذات الصيغة العامة $[M(L)_2]$ للكند والمعقدات حيث $Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), (Zn)II$ and $Cd(II) = M$ وشخصت المعقدات بطرق التحليل الطيفي (IR , UV-Vis , 1H , ^{13}C , DEPT HQMC- COSY-NMR) وبينت القياسات المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية عن اتخاذ الشكل الرباعي السطوح [11].

حُضرت معقدات جديدة للزانثيت وتمثل الصيغة $[M(Crotxant)_2]$ و $[M(Crotxant)_2.nL]$ إذ أن $M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ و $Crotxant =$ كروتايل زانثيت و عندما $n = 2$, $L =$ كوينولين ، بيريدين ، 4- بيكولين ، وعندما $n = 1$, $L =$ اثلين ثنائي امين ، 1,10- فينانثرولين ، وشخصت المعقدات بواسطة قياسات الامتصاص الذري والأطياف الالكترونية وأطياف الأشعة تحت الحمراء والتوصيلية المولارية. والقياسات المغناطيسية ، ودلت قياسات التوصيلية المولارية على السلوك غير الالكتروني (ضعيفة التوصيل) لجميع المعقدات ودلت الأطياف الالكترونية والقياسات المغناطيسية اتخاذ المعقدات شكل الرباعي السطوح للصيغة $[M(Crotxant)_2]$ والشكل الثماني السطوح للصيغة $[M(Crotxant)_2.nL]$ [12].

الهدف من البحث

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير صنفين من المركبات التناسقية من خلال تفاعل عدد من أملاح المعادن الفلزية $Mn(II)$, $Co(II)$, $Fe(II)$ مع مزيج من ليكنيدات مثل ديكال زانثيت البوتاسيوم كليكند أول وقواعد النتروجين كليكند ثاني لتحضير معقدات رباعية وثمانية السطوح .

إذ ان لهذا النوع من المركبات فوائد في العديد من المجالات منها :

- 1 - للبحث الأكاديمي الذي يمكن أن يوفر نظرة كيميائية وفيزيائية وتركيبية لسلوك هذه المركبات.
- 2 - التأثيرات البيولوجية ، إن هذه المركبات لها توافر حيوي كبير ضد العديد من الكائنات الحية الدقيقة أو أنواع مختلفة من السرطان ، إلى جانب استخدامها في مجال الصناعة والزراعة والصناعات الدوائية ، وأن العديد من المركبات المماثلة أثبتت فعاليتها ضد أنواع معينة من البكتيريا والفطريات كالمضادات الحيوية.

2-الجزء العملي

2-1 تحضير ليكند الزانثيت (ديكال زانثيت البوتاسيوم)

يُحضّر الليكند من خلال إضافة هيدروكسيد البوتاسيوم (11.20 غم ، 0.199 مول) الى الديكانول (38.11 سم³ ، 0.199 مول) في بكرة زجاجي ذو سعة (250 سم³) ومع الرج المستمر والتسخين (30 دقيقة)، ثم بعدها يضاف ثنائي كبريتيد الكربون (12.06 سم³ ، 0.199 مول) تريجي بشكل قطرات والرج المستمر في حمام ثلجي نتيجة لذلك يتكون عجينة صفراء اللون وتغسل العجينة عدت مرات بالايثر ثم يرشح بعدها الراسب المتكون باستخدام قمع بوخنر ويجفف تحت التفريغ لمدة ساعة [5],[10].

2-2- تحضير المعقدات من النوع $[M(DEXANT)_2]$ بنسبة (1:2)

أُذيب (1.08 غم، 0.0039 مول) من الليكند (K-DEXANT) في (20 سم³) من مزيج الايثانول والماء المقطر (80:20%) ومع الرج المستمر يضاف إلى محلول مكون من إذابة (0.25 غم، 0.00198 مول) من الملح الفلزي $MnCl_2$ في (10 سم³) ماء مقطر، ثم يحرك المزيج مع التسخين عند درجة 100م لمدة نصف ساعة تقريباً، إذ يلاحظ تكون راسب ملون، وترك المزيج لمدة نصف ساعة بدون تسخين لإكمال الترسيب، ثم يرشح الراسب المتكون ويغسل بمحلول غسل مكون من الايثانول والماء المقطر بنسبة (50:50%) عدت مرات ويجفف تحت التفريغ، حُضِرَت المعقدات الأخرى بالطريقة نفسها في الفقرة (2-2) مع استعمال الأوزان الخاصة لكل ملح فلزي وليكند.

3-2- تحضير المعقدات من النوع $[M(DEXANT)_2.L]$ بنسبة (1:2:1)

حُضِرَت المعقدات من إذابة (1.08 غم، 0.0039 مول) من الليكند (K-DEXANT) في (20 سم³) من محلول الايثانول والماء المقطر بنسبة (80:20%) وتضاف إليه من الملح الفلزي (0.25 غم، 0.00198 مول) $MnCl_2$ المذاب في (10 سم³) ماء مقطر ويحرك المزيج لمدة (30 دقيقة) نلاحظ تغيراً للون عند درجة حرارة 100م وتكون راسب ثم يستمر التحريك بعد ذلك تضاف اليه (0.39 غم، 0.00198 مول) من القاعدة النتروجينية (1، 10- فينانثرولين) المذابة في (10 سم³) من الايثانول ويحرك المزيج لمدة ساعة عند الدرجة الحرارية ذاتها نلاحظ تغير اللون وتكوين راسب يترك فترة لكي يستقر، ثم بعدها رشح الراسب المتكون وغسل في مزيج يتكون من الايثانول والماء المقطر (50:50%) ويجفف تحت التفريغ. حضرت بقية المعقدات بالطريقة نفسها في الفقرة (2-3) مع استعمال الأوزان الخاصة لكل ليكند وملح فلزي والقاعدة النيتروجينية.

4-2- تحليل المعقدات

تم تعيين كمية المنغنيز (II) والحديد (II) والكوبلت (II) في المعقدات باستعمال جهاز طيف الامتصاص الذري من نوع Analytikjena NovAA350 بطريقة طيفية. تمت العملية أولاً بإجراء هضم للمعقدات باستعمال حامض النتريك المركز ثم بعد ذلك اكمل المحلول إلى الحجم المحدد بوساطة ماء خال من الايونات. وكانت تراكيز المعقدات المحضرة تقع ضمن التراكيز القياسية والمتوافقة مع المدى الخطي للمنحني المعياري ويوضح الجدول (1) العناصر المقاسة.

5-2- القياسات الفيزيائية:

أجري قياس التوصيلية المولارية الكهربائية باستعمال جهاز من نوع Conductivity Meter-Model (Eutech pc700) وذلك باستعمال ثنائي مثيل فوراميد (DMF) كمذيب مناسب عند تركيز $10^{-3} M$ و درجة حرارة 25°C وتم القياس في جامعة الموصل. وقيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة باستعمال جهاز Magnetic Susceptibility Balance المجهز من قبل شركة Sherwood Scientific وعند درجة حرارة 25°C وباستعمال طريقة كوي (Goway method) وتم حساب معامل التصحيح الدايا مغناطيسي (D) باستعمال ثوابت باسكال الخاصة للذرات المكونة للمعقدات المحضرة و كان القياس في جامعة تكريت. وسُجلت قياسات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكندات والمعقدات باستعمال جهاز من نوع Uv Spectrophotometer PG INSTRUMENTS وتم القياس في درجة حرارة المختبر وباستخدام مذيب ثنائي مثيل فوراميد (DMF) وبتركيز ($10^{-3} M$) وباستعمال خلايا الكوارتز ذات قطر (1 cm) في المدى (190 - 900) نانوميتر إذ اجري القياس في جامعة الموصل. سُجلت قياسات الأشعة تحت الحمراء لليكندات والمعقدات باستعمال جهاز (Shimadzu) في المنطقة المحصورة بين (400 - 4000 cm^{-1}) بدلالة العدد الموجي وباستعمال أقراص من (KBr) وكان القياس في جامعة تكريت. قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكند المحضر باستعمال جهاز طيف الرنين النووي المغناطيسي من نوع BrukerBioSpin GmbH (400 MHz)، وباستعمال

مرجع قياسي TMS واستخدم المذيب DMSO لقياس طيف الليكند ، وقيس في تركيز . أُجري تقدير نسب العناصر (الكربون ، الهيدروجين ، النتروجين ، الكبريت) في الليكندات والمعدّات المحضرة باستعمال جهاز من نوع Eleminter germany في جامعة طهران/ ايران . قيس درجة الانصهار أو التفكك للمركبات المحضرة جميعها باستعمال جهاز من نوع Aparatues-Stuart-SMP Melting point المجهز من شركة Bibby Scientific Limited ، جامعة الموصل.

الجدول (1): يوضح الصيغة الكيميائية وبعض الخواص الفيزيائية والتحليل الدقيق للعناصر في المعدّات المحضرة والليكند

ت	الصيغة الكيميائية	درجة الانصهار أو التفكك*	اللون	النسبة المئوية للناتج	تحليل العناصر المحسوبة نظرياً (عملياً)				
					C %	H %	N %	S %	M %
L	K-DEXANT	*260	اصفر	%87	48.48 (47.83)	7.77 (7.13)	---	23.53 (22.77)	---
1	[Mn(DEXANT) ₂]	195	ابيض مصفر	%63	50.64 (49.35)	8.11 (7.69)	---	24.58 (23.78)	10.53 (9.82)
2	[Fe(DEXANT) ₂]	185	كموني	%61	50.56 (49.88)	8.10 (8.09)	---	24.54 (23.96)	10.68 (9.88)
3	[Co(DEXANT) ₂]	*270	قهوائي	%72	50.26 (50.01)	8.05 (8.00)	---	24.39 (24.47)	11.21 (10.96)
4	[Mn(DEXANT) ₂ (phen)]	*290	قهوائي فاتح	%71	58.18 (57.46)	7.18 (7.10)	3.99 (3.12)	18.27 (18.32)	7.83 (6.72)
5	[Fe(DEXANT) ₂ (phen)]	155	بني علمق	%80	58.10 (58.32)	7.17 (7.23)	3.99 (3.47)	18.25 (17.79)	7.95 (7.12)
6	[Co(DEXANT) ₂ (phen)]	220	وردي	%95	57.85 (56.62)	7.14 (7.09)	3.97 (3.65)	18.17 (17.68)	8.35 (7.66)
7	[Mn(DEXANT) ₂ (Bipy)]	135	اصفر علمق	%75	56.69 (55.78)	7.43 (7.32)	4.13 (3.71)	18.92 (18.41)	8.10 (7.89)
8	[Fe (DEXANT) ₂ (Bipy)]	*300	قهوائي	%89	56.62 (55.93)	7.42 (7.51)	4.13 (3.91)	18.89 (18.12)	8.23 (7.78)
9	[Co(DEXANT) ₂ (Bipy)]	210	رصاصي	%76	56.36 (55.67)	7.39 (7.21)	4.11 (3.67)	18.81 (18.96)	8.64 (7.77)
10	[Mn(DEXANT) ₂ (8-Qui)]	170	كموني فاتح	%63	55.83 (54.09)	7.41 (7.37)	2.10 (2.23)	19.23 (19.76)	8.24 (7.71)
11	[Fe(DEXANT) ₂ (8-Qui)]	235	اسود	%88	55.75 (54.96)	7.40 (7.32)	2.10 (2.43)	19.20 (18.76)	8.36 (7.59)
12	[Co(DEXANT) ₂ (8-Qui)]	155	اصفر باهت	%70	55.50 (55.22)	7.36 (7.31)	2.09 (1.78)	19.11 (18.89)	8.78 (7.02)

phen= 10,1- فينانثرولين

8-Qui = 8-هيدروكسي كينولين

Bipy = 2,2-ثنائي البيريدن

* = تفكك

3- النتائج والمناقشة:

3-1- التوصيلية الكهربائية المولارية :

قيست التوصيلية المولارية للمُعقدات المحضرة عند تركيز (10^{-3} M) باستعمال المذيب ثنائي مثيل فورماميد من بعد السماح للمحلول أن يكون في حالة توازن حراري عند درجة حرارة (25°C) وقد تبين من قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية أنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمُعقدات المحضرة من نوع (1:2) $[\text{M(DEXANT)}_2]$ وكذلك المُعقدات من نوع (1:2:1) $[\text{M(DEXANT)}_2\text{L}]$ إذ وجد أن المُعقدات المحضرة جميعها تقع ضمن مدى صنف المُعقدات ذات السلوك المتعادل الغير الكتروليتية [13],[14]. الجدول (3) يوضح قيم التوصيلية للمُعقدات المحضرة .

3-2- قياسات الاشعة تحت الحمراء :

1- اهتزازات مط المجموعة (C-O) : أظهر امتصاص طيف الاشعة تحت الحمراء حزمة امتصاص حادة وقوية عند الموقع (1128cm^{-1}) لليكند (K-DEXANT) وتعود هذه الحزمة الى مط المجموعة (C-O) ومن الممكن ان يعزى هذا الى اهتزازات المط اللاتماثلي [15]. ان في حالة المُعقدات الخالية من القواعد النتروجينية قد ازاحت ترددات هذه المجموعة نحو قيم اعلى (مقارنة بالليكند) اذا اعطت قيم امتصاص تتراوح بين ($1210-1183\text{cm}^{-1}$) وتتفق مع البحوث السابقة [16],[17]. وتشير هذه إلى أن ذرة الاوكسجين لمجموعة (C-O) لا تساهم في التآصر مع الفلزات في حين يتم التآصر بين الفلز والزانشيت عن طريق ذرتي الكبريت [15],[18]. في حين المُعقدات الحاوية على القواعد النتروجينية فقد ازاحت هذه القيم ازاحة ملحوظة نحو الترددات الواطئة (مقارنة بالمُعقدات الخالية منها) حيث اعطت حزم امتصاص ضمن المدى ($1143-1190\text{cm}^{-1}$) [19],[20].

2- اهتزازات مط المجموعة (C-S) : أظهر طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء حزمة امتصاص عند (1075cm^{-1}) لليكند (K-DEXANT) تعود لمط (C-S) [21]. وفي حالة تكوين المُعقدات الخالية من القواعد النتروجينية أزاحت ترددات هذه المجموعة نحو قيم اوطى مقارنة بالليكند إذ تتراوح ضمن المدى ($1120-995\text{cm}^{-1}$) وهذا يتفق مع مانشر من بحوث سابقة [12],[22]. وهذا يدل على حصول التناسق بين الأيون الفلزي والليكند وأن التناسق قد حصل عن طريق ذرتي الكبريت [15]. كما أن ظهور حزمة منفردة لمط هذه المجموعة عند المواقع المذكورة سابقاً يؤكد على ان الليكند يسلك سلوكاً ثنائي السن [23]. اما عند اضافة القواعد النتروجينية الى هذه المُعقدات فقد ازاحت قيم المجموعة الى ترددات اعلى (مقارنة بالمُعقدات الخالية منها) إذ اعطت حزم امتصاص مط المجموعة عند ($1045-1008\text{cm}^{-1}$) [12].

3- اهتزازات مط المجموعة (M-S) : ظهرت اهتزازات مط الأصرة (M-S) في المُعقدات المحضرة عند المدى ما بين ($470-420\text{cm}^{-1}$) وهي متفقة مع البحوث المنشورة، ومن الملاحظ أن هذه الحزمة لا تظهر بطيف الخاص بالليكند وهذه دلالة على حصول التآصر بين الفلز و ليكندات الزانشيت عن طريق ذرتي الكبريت [12],[24]. والجدول (2) يوضح الطيف الاشعة تحت الحمراء للمُعقدات المحضرة.

جدول (2): اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة والليكند (cm^{-1})

ت	الصيغة الكيميائية	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{M-S})$
L	K-DEXANT	1128	1075	---
1	$[\text{Mn}(\text{DEXANT})_2]$	1183	995	453
2	$[\text{Fe}(\text{DEXANT})_2]$	1200	1020	422
3	$[\text{Co}(\text{DEXANT})_2]$	1210	1005	470
4	$[\text{Mn}(\text{DEXANT})_2(\text{phen})]$	1175	1025	450
5	$[\text{Fe}(\text{DEXANT})_2(\text{phen})]$	1190	1045	420
6	$[\text{Co}(\text{DEXANT})_2(\text{phen})]$	1170	1015	460
7	$[\text{Mn}(\text{DEXANT})_2(\text{Bipy})]$	1147	1008	418
8	$[\text{Fe}(\text{DEXANT})_2(\text{Bipy})]$	1176	1032	420
9	$[\text{Co}(\text{DEXANT})_2(\text{Bipy})]$	1161	1018	466
10	$[\text{Mn}(\text{DEXANT})_2(8\text{-Qui})]$	1143	1045	468
11	$[\text{Fe}(\text{DEXANT})_2(8\text{-Qui})]$	1168	1027	443
12	$[\text{Co}(\text{DEXANT})_2(8\text{-Qui})]$	1150	1042	435

3-3- القياسات المغناطيسية:

ولقد وجد عملياً أن قيمة العزم المغناطيسي لمعقد المنغنيز (II) رباعي التناسق المحضر (1) (5.89 B.M) وهذا دليل على امتلاكه خواص بارامغناطيسية لوجود خمسة إلكترونات منفردة في النظام d^5 وهذه القيمة تتفق مع معقدات المنغنيز (II) ذوات الشكل رباعي السطوح عالية البرم ، بينما أظهرت معقدات المنغنيز (II) المحضرة (4,7,10) سداسية التناسق خواص بارامغناطيسية وكانت قيم العزم المغناطيسي الفعال لها تتراوح بين (5.47 - 5.83 B.M) والتي تعود إلى وجود خمسة إلكترونات منفردة في نظام (d^5) وهذا يتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعقدات المنغنيز (II) ذوات الشكل ثمانية السطوح عالية البرم [25].

أما معقد الحديد (II) رباعي التناسق المحضر (2) فقد وجد أن قيمة العزم المغناطيسي له (4.80 B.M) ذو خواص بارامغناطيسية لوجود أربعة إلكترونات منفردة في نظام d^6 وهو يتفق مع معقدات رباعية السطوح عالية البرم ، أما معقدات الحديد (II) سداسية التناسق المحضرة (5,8,11) فقد أظهرت قيم تتراوح بين (4.96-5.32 B.M) والتي تعود إلى وجود أربعة إلكترونات منفردة في نظام d^6 و يلاحظ وجود زيادة قيمة العزم المغناطيسي المقاس عن القيمة المحسوبة نظرياً يعود إلى المساهمة الأوربيتالية وتتفق هذه القيم مع معقدات الحديد (II) ثمانية السطوح عالية البرم [12].

في حين أعطى معقد الكوبلت (II) رباعي التناسق المحضر (3) قيمة عزم مغناطيسي (3.87 B.M) التي تشير لوجود ثلاث إلكترونات منفردة في نظام (d^7) أي خواص بارامغناطيسية وهي تتفق مع معقدات الكوبلت (II) رباعي السطوح [11]. في حين معقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق المحضرة (6,9,12) أظهرت قيم العزم المغناطيسي التي تتراوح بين (4.05 - 4.25 B.M) و بينت الدراسة أن هذه المعقدات ذات خواص بارامغناطيسية لوجود ثلاث إلكترونات منفردة نظام (d^7) عالي البرم وهذا يشير إلى أن الكوبلت يتخذ بنية ثمانية السطوح وأن الزيادة التي حصلت في قيمة العزم المغناطيسي (برم فقط) عن القيم النظرية فهي تعود إلى وجود المساهمة الأوربيتالية [17]. والجدول رقم (3) يوضح القيم المغناطيسية للمعقدات المحضرة.

4-3- الأطياف الإلكترونية:

الأطياف الإلكترونية لمُعقد المنغنيز (II) رباعي السطوح عالي البرم التي لا يتوقع أن تظهر لها انتقالات (d_d) من المنطقة المرئية لأنها محظورة برماً وأوربيتالاً (قاعدة لابورت) ولقد أظهرت حزمة امتصاص عائدة لانتقال الشحنة بحدود $(37313, 43103 \text{ cm}^{-1})$ ، اما معقدات المنغنيز (II) ثمانية السطوح فقد أعطت حزم انتقال الشحنة ضمن المدى $(42372-32051 \text{ cm}^{-1})$ [25].

اما معقد الحديد (II) رباعي السطوح فقد أعطى حزمة امتصاص واحدة تعود للانتقال ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$ بحدود (11153 cm^{-1}) فضلاً عن ظهور حزم انتقال الشحنة (37593 cm^{-1}) [10]. بينما أظهرت الأطياف الإلكترونية لمُعقدات الحديد (II) سداسية التناسق عالية البرم والتي تمتلك الترتيب الإلكتروني $(t_2g^4 e_g^2)$ ولها الحالة المستقرة $({}^5\text{T}_{2g})$ حزمة امتصاص واحدة في المدى $(1173 - 12594)$ تعود للانتقال ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ فضلاً عن ظهور حزم انتقال الشحنة [26].

ومعقد الكوبلت (II) رباعي السطوح عالي البرم أظهر حزمتين امتصاص الأولى بحدود (11600 cm^{-1}) وتعود للانتقال v_2 ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ والحزمة الثانية تعود للانتقال v_3 ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ بحدود (12953 cm^{-1}) فضلاً عن ظهور حزمة نقل الشحنة عند (37593 cm^{-1}) [25].

بينما أظهرت نتائج قياس الطيف الإلكتروني لمُعقدات الكوبلت (II) ثماني السطوح عالي البرم ثلاث حزم الأولى عند المدى $(11655 - 12658 \text{ cm}^{-1})$ تعود للانتقال v_1 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ والحزمة الثانية عند المدى $(17241-18181 \text{ cm}^{-1})$ وتعود إلى الانتقال v_2 ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ والحزمة الثالثة عند المدى $(21097-24390)$ والتي تعود للانتقال v_3 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{p})$ [10]. والجدول (3) يوضح الأطياف الإلكترونية للمُعقدات المحضرة.

الجدول (3): القيم المغناطيسية والأطياف الإلكترونية والتوصيلية الكهربائية للمُعقدات المحضرة

الهيئة	الأطياف الإلكترونية (cm^{-1})	التوصيلية المولارية الكهربائية سم ² . أوم ⁻¹ . مول ⁻¹	$\mu_{\text{eff. B.M}}$	ت
Tetrahedral	43103 , 37313	16.9	5.89	1
Tetrahedral	11153 , 37593	7.0	4.80	2
Tetrahedral	11600 , 12953 , 37593	2.2	3.87	3
Octahedral	42372 , 37878	2.6	5.83	4
Octahedral	11876 , 31250	13.0	5.27	5
Octahedral	12224 , 17241 , 24390 , 37593	6.7	4.23	6
Octahedral	33112 , 32051	20.0	5.47	7
Octahedral	12594 , 35460 , 42372	1.9	5.32	8
Octahedral	11655 , 18181 , 22931 , 36764	13.0	4.05	9
Octahedral	35231 , 37037	10.7	5.73	10
Octahedral	11737 , 35714 , 44247	8.0	4.96	11
Octahedral	12658 , 17301 , 21097 , 34722	14.0	4.25	12

3- 5 - التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) :

قدرت نسب كل من العناصر (C.H.N.S) لليكند المحضر و المُعقدات وقد أدرجت النتائج المستحصلة في الجدول (1) وبعد مقارنة القيم المقاسة مع القيم المحسوبة نظرياً وجد أن هناك تقارباً كبيراً بينهما وهذا يؤكد صحة الصيغ المقترحة .

3- 6 - طيف الرنين النووي المغناطيسي للبرتون ${}^1\text{H NMR}$:

دُرِس الليكند المحضر بواسطة طيف $({}^1\text{H NMR})$ وإن مرجع القياس في هذه التقنية هو رباعي ميثيل سيلان (SiMe_4) و باستعمال مذيب DMSO-d_6 ، تم تفسير نتائج الطيف بالاعتماد على قيم الاشارات الكيميائية حيث أظهر طيف الليكند (K-DEXANT) إشارة

متعددة عند (δ 0.85 - 0.88)عائدة لمجموعة CH_3 اليقاتية وظهرت حزمة ثنائية عند المدى (1.25_1.30 ppm) عائدة لبروتونات 12H وظهرت اشارة متعددة عند المدى (δ 1.39_1.42) لمجموعة CH_2 لبروتونات 4H وظهرت اشارة ثلاثية (δ 4.39_4.40) عائدة لمجموعة CH_2 لبروتونات 2H . وهي تتفق مع ما نشر من بحوث سابقة[25]. والشكل (2). يوضح الطيف الرنين المغناطيسي.

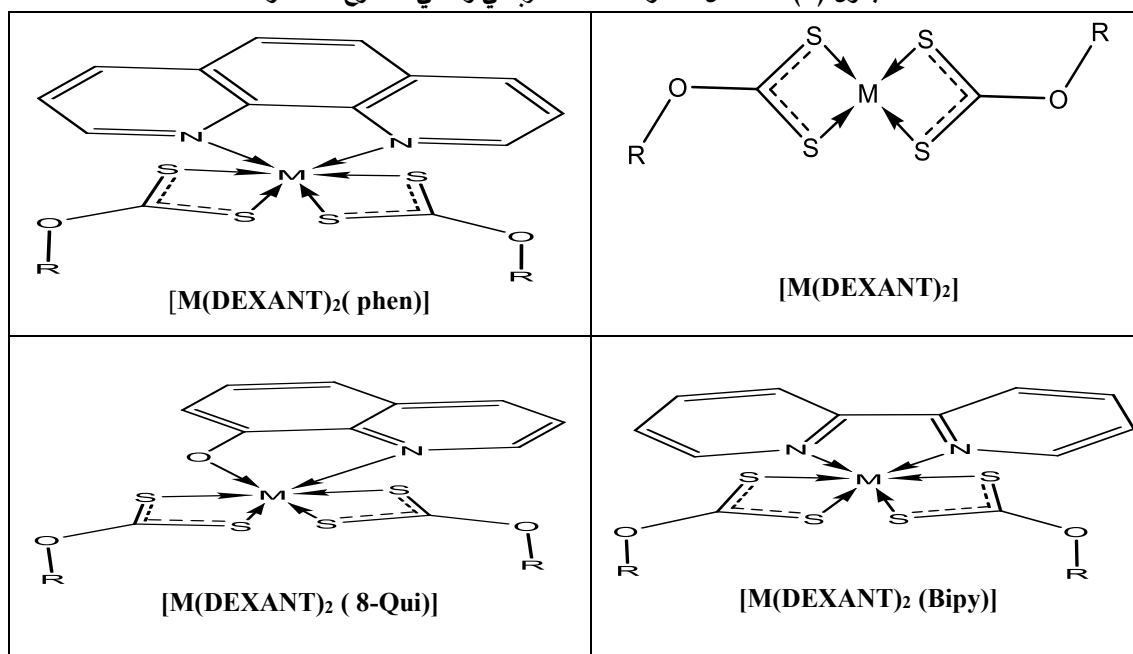
3-7- التحليل الحراري الوزني (TGA):

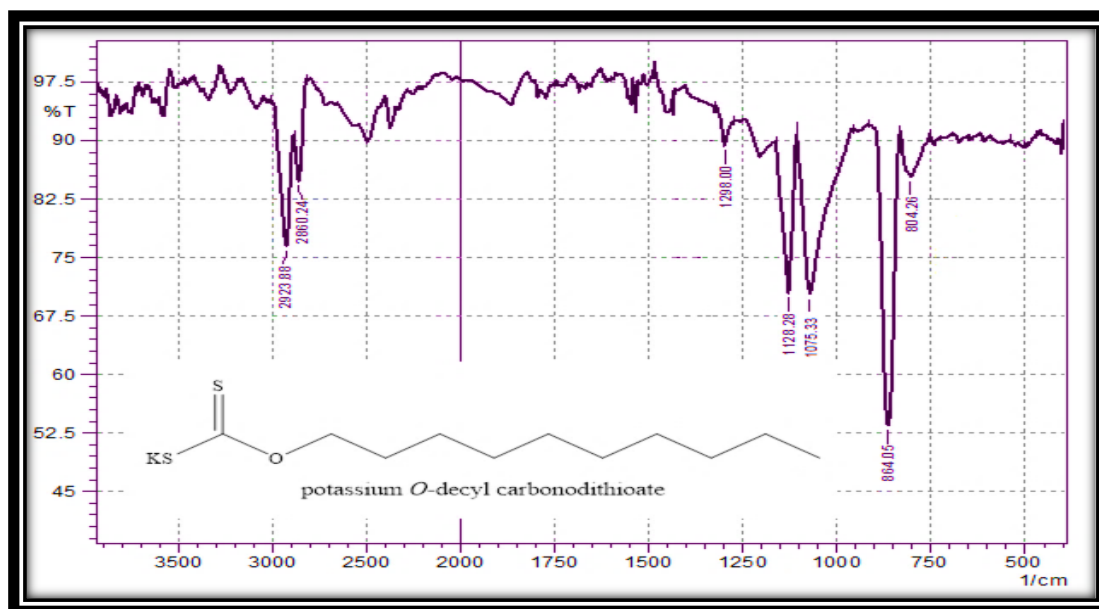
تمت دراسة السلوك الحراري للمعقدات المحضرة بشكل انتقائي بمعدل تسخين 25°C درجة مئوية في الدقيقة في نطاق درجة حرارة $30-400^\circ\text{C}$ درجة مئوية . وبينت النتائج التحليل الحراري الوزني. ان المعقدات من النوع, $[\text{M}(\text{DEXANT})_2\text{L}]$ لا يوجد أي فقدان بالجزئية فوق درجة (120°C) وهذا يدل على عدم وجود جزئية ماء متناسقة ضمن الشبكة البلورية للمعقدات كما في الشكل (3) والتفكك الحراري للمعقد انتهى بتحول المعقد بالكامل إلى أوكسيد الفلز عند الدرجة الحرارية الاعلى من (400°C) [5]

4-الاستنتاجات

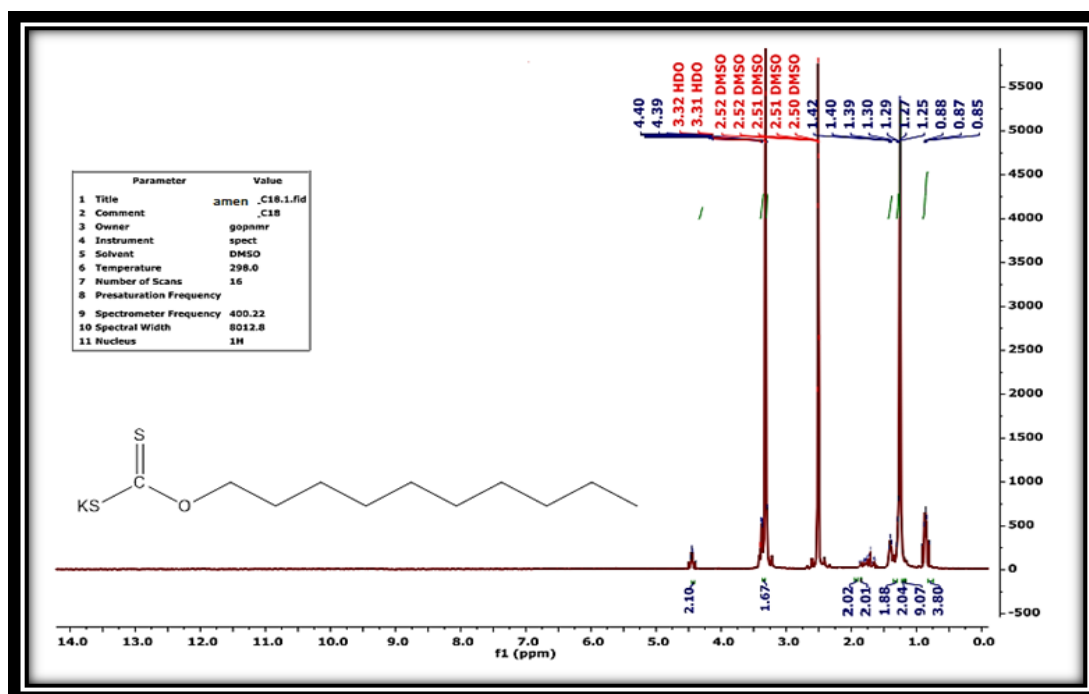
تبين من خلال القياسات التي اجريت أن الاشكال المقترحة للمعقدات المحضرة تكون رباعي السطوح بالنسبة للمعقدات المحضرة رباعية التناسق . اما المعقدات السداسية التناسق المحضرة في وجود ليكند اخر ثنائي السن فانها سوف تمتلك بنية ثماني السطوح كما في الاشكال التالية .

الجدول (4) : الاشكال المقترحة للمعقدات رباعي وثمانى السطوح المحضرة

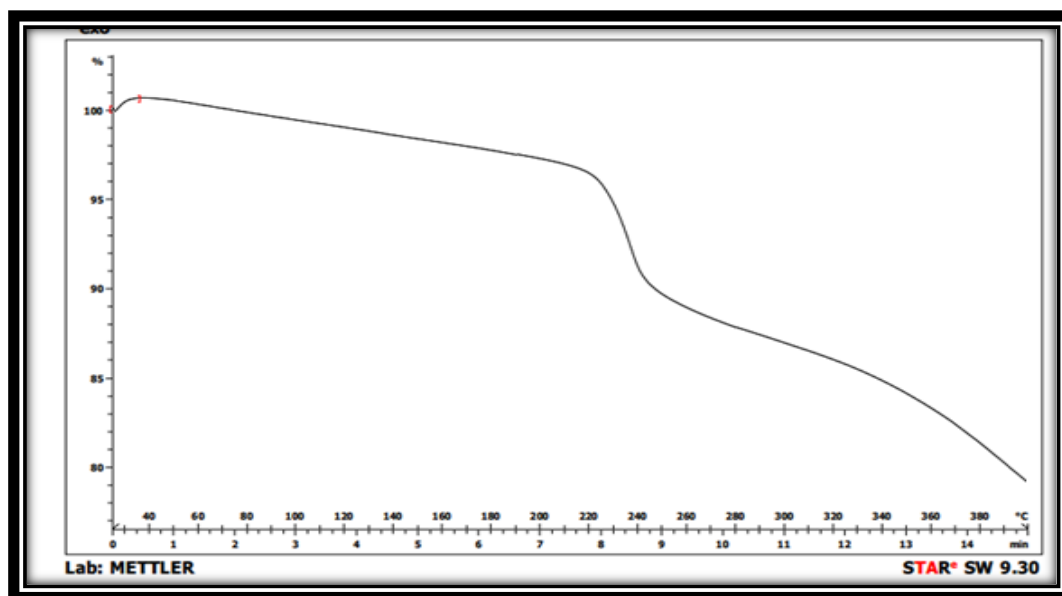




الشكل (1): طيف الاشعة تحت الحمراء لليكند (K-DEXANT)



الشكل (2): طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H NMR لليكند (K-DEXANT)



الشكل (3): التحليل الحراري الوزني (TGA) للمعقد $[M(DEXANT)_2(Bipy)]$

5- شكر وتقدير

يشكر الباحثان عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء ، جامعة الموصل على انجاز متطلبات البحث .

6- References

1. E. W. Abel, S. Bhargava, and K. Orrell, "The stereodynamics of metal complexes of sulfur-, selenium-, and tellurium-containing ligands," *Progress in inorganic chemistry*, pp. 1-118, 2009.
2. E. R. Tieckink and I. Haiduc, "Stereochemical Aspects of Metal Xanthate Complexes: Molecular Structures and Supramolecular Self-Assembly," *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 54, pp. 127-319, 2005. doi.org/10.1002/0471725560.ch3
3. S. Ghoshal and V. K. Jain, "Gallium (III) and indium (III) dithiolate complexes: versatile precursors for metal sulfides," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 119, pp. 583-591, 2007. doi.org/10.1007/s12039-007-0073-x
4. E. Vakalopoulou *et al.*, "Synthesis and characterization of zinc di (O-2, 2-dimethylpentan-3-yl)dithiocarbonates) bearing pyridine or tetramethylethylenediamine coligands and investigation of their thermal conversion mechanisms towards nanocrystalline zinc sulfide," *Dalton Transactions*, vol. 49, no. 41, pp. 14564-14575, 2020. DOI: [10.1039/D0DT03065A](https://doi.org/10.1039/D0DT03065A)
5. S. Sharma, R. Sachar, G. Bajju, and V. Sharma, "Nickel (II) complexes of m-ethylphenylxanthate with nitrogen donors and their biological screening," *Indian Journal of Chemistry-Section A (IJCA)*, vol. 59, no. 11, pp. 1618-1626, 2020. DOI: [10.56042/ijca.v59i11.27659](https://doi.org/10.56042/ijca.v59i11.27659)
6. R. Damen *et al.*, "Homogeneous zinc (II) catalysis in accelerated vulcanization: V. The prevailing mechanism of crosslink formation in mercaptobenzothiazole systems," *Rubber chemistry and technology*, vol. 76, no. 1, pp. 82-100, 2003. doi.org/10.5254/1.3547742
7. J. K. Kurian, N. Peethambaran, K. Mary, and B. Kuriakose, "Effect of vulcanization systems and antioxidants on discoloration and degradation of natural rubber latex thread under UV radiation," *Journal of applied poly*

- merscience, vol.78, no.2, pp.304-310, 2000. [doi.org/10.1002/1097-4628\(20001010\)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001010)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G)
8. K. Siddiqi and N. Nishat, "Synthesis and characterization of succinimide and phthalimide dithiocarbamates and their complexes with some transition metal ions," *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry*, vol.30, no.8, pp.1505-1518, 2000. doi.org/10.1080/00945710009351849
 9. A. M. Manotti Lanfredi, F. Ugozzoli, and A. Camus, "X-ray crystal structure of the copper (II) bis (2, 2'-dipyridyl) dithiocarbamate, produced by an unusual reaction of CS₂ with Cu–N bonds," *Journal of chemical crystallography*, vol.26, pp.141-145, 1996. doi.org/10.1007/BF01669731
 10. I. A Al-Qasser, S. E Al-Mukhtar, and N. F Hana, "Synthesis and Characterization of 2-Butoxyethylxanthate Complexes with Iron (II), Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II) and Zinc (II) and their Adducts with Nitrogen Base Ligands," *Rafidain Journal of Science*, vol. 25, no. 3, pp. 57-64, 2014. [10.33899/rjs.2014.88644](https://doi.org/10.33899/rjs.2014.88644).
 11. A. Al-Fahdawi and E. Alsalihi, "Synthesis and Characterization of Iron (II), Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II), and Zinc (II) Complexes Using Diphenylmethyl Xanthate Ligand," *ARO-The Scientific Journal of Koya University*, vol. 6, no. 1, pp. 33-37, 2018. [dx.doi.org/10.14500/aro.10243](https://doi.org/10.14500/aro.10243)
 12. S. E Al-Mukhtar, H. F Al-Katib, and L. A Al-Nuaimy, "Complexes with Crotyl xanthate Ligand and their Adducts with Nitrogen Bases," *Rafidain Journal of Science*, vol. 26, no. 1, pp. 49-55, 2017. [10.33899/rjs.2017.138961](https://doi.org/10.33899/rjs.2017.138961)
 13. M. Sivakami, B. Natarajan, and M. Vijayachandrasekar, "Synthesis, characterisation and biological activity of a new Mannich base and its metal complexes," *Chemical Science Transactions*, vol. 3, no. 3, pp. 1110-1114, 2014. [DOI:10.7598/cst2014.837](https://doi.org/10.7598/cst2014.837)
 14. S. E Al-Mukhtar, H. F Al-Katib, and L. A Al-Nuaimy, "Preparation and Characterization of some Transition Metal Complexes with Crotyl xanthate Ligand and their Adducts with Nitrogen Bases," *Rafidain Journal of Science*, vol. 26, no. 1, pp. 49-55, 2017. [10.33899/rjs.2017.138961](https://doi.org/10.33899/rjs.2017.138961)
 15. M. Hunt, A. Kruger, L. Smith, and G. Winter, "CO, CS, and MS vibration frequencies of metal xanthates," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 24, no. 1, pp. 53-57, 1971. doi.org/10.1071/CH9710053
 16. S.E Al-Mukhtar, "Synthesis and Characterization of 3-Methoxypropyldithiocarbamate Complexes with Iron (II), Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II) and Zinc (II) and Their Adducts with Nitrogen Base Ligands," *Rafidain journal of science*, vol. 24, no. 7, pp. 50-59, 2013. [10.33899/rjs.2013.77816](https://doi.org/10.33899/rjs.2013.77816)
 17. F. K. AL-Jarah and S. E. AL-Mukhtar, "Preparation and characterization of some transition metal complexes with Oleyl Xanthate and 1, 10-phenanthroline," *Rafidain Journal of Science*, vol. 28, no. 2, pp. 228-234, 2019. [10.33899/rjs.2019.159987](https://doi.org/10.33899/rjs.2019.159987)
 18. A. L. Johnson, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, and A. L. Sudlow, "The first crystallographically-characterised Cu (II) xanthate," *Inorganic Chemistry Communications*, vol.49, pp. 8-11, 2014. doi.org/10.1016/j.inoche.2014.09.003.
 19. D. Coucouvanis and J. P. Fackler Jr, "Square-planar sulfur complexes. VI. Reactions of bases with xanthates, dithiocarbamates, and dithiolates of nickel (II)," *Inorganic Chemistry*, vol.6, no.11, pp.2047-2053, 1967. doi.org/10.1021/ic50057a026
 20. F. K. Al-Garah, "Preparation and characterization of some Transition Metal Complexes the first and second with (1-methyl-3-Piperidine Xanthate potassium) and ethylenediamine," *Tikrit Journal of Pure Science*, vol. 22, no. 12, pp. 72-78, 2017. doi.org/10.25130/tjps.v22i12.933

21. J. L. Serrano *et al.*, "New dithiocarbamate and xanthate complexes of nickel (II) with iminophosphines," *Inorganica Chimica Acta*, no. 355, pp. 33-40, 2003. [doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00342-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00342-6)
22. H. Mansouri Torshizi, S. Zareian-Jahromi, M. Saeidifar, A. Ghasemi, H. Ghaemi, and A. Heydari, "Synthesis, Characterization and in Vitro Antimicrobial Screening of the Xanthate Derivatives and their Iron (II) Complexes," *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 36, no. 5, pp. 43-54, 2017. [10.30492/IJCCE.2017.25477](https://doi.org/10.30492/IJCCE.2017.25477)
23. S. Balakrishnan, S. Duraisamy, M. Kasi, S. Kandasamy, R. Sarkar, and A. Kumarasamy, "Syntheses, physicochemical characterization, antibacterial studies on potassium morpholine dithiocarbamate nickel (II), copper (II) metal complexes and their ligands," *Heliyon*, vol. 5, no. 5, p. e01687, 2019. DOI: [10.1016/j.heliyon.2019.e01687](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01687)
24. T. B. Abdullah *et al.*, "Cd (II) and Pd (II) Mixed Ligand Complexes of Dithiocarbamate and Tertiary Phosphine Ligands—Spectroscopic, Anti-Microbial, and Computational Studies," *Molecules*, vol. 28, no. 5, p. 2305, 2023. doi.org/10.3390/molecules28052305
25. H. I. Adel and S. E. AL-Mukhtar, Synthesis and Characterization of Sulfur Donor Ligande (Xanthate) Complexe With Manganese (II), Iron (II), Cobalt (II), Nikel (II), Copper (II), and Zinc (II) and Thier Adduct With Nitrogen Base Ligande. *Journal of Duhok University*, vol. 25, no. 2, pp. 244-260, 2022. doi.org/10.26682/sjuod.2022.25.2.23
26. H. A Mohammed and S. E Al-Mukhtar, "Synthesis and Characterization of Mn (II), Fe (II) and Co (II) Complexes with 4-Hydroxypiperidinedithiocarbamate and their Adducts with Neutral Bases," *Rafidain journal of science*, vol. 25, no. 1, pp. 53-61, 2014. [10.33899/rjs.2014.86068](https://doi.org/10.33899/rjs.2014.86068)

تحضير وتشخيص عدد من معقدات المنغنيز (II) ، الحديد(II) ، الكوبلت(II) مع ليكند ديكائل زانثيت ومركبات الاضافة مع القواعد النتروجينية

^{1*}محمد امين علي و ²فادية جلال احمد

^{2,1}قسم الكيمياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة ، الموصل ، العراق

الخلاصة:

يتضمن البحث تحضير وتشخيص اثني عشر معقداً جديداً للزانثيت احادي النوى لعدد من العناصر الانتقالية Co(II) , Fe(II) , Mn(II) ومن خلال مفاعلة هذه العناصر مع ليكند (ديكائل زانثيت البوتاسيوم) تكونت معقدات ذات الصيغة $[\text{M(DEXANT)}_2]$ إذ ان: $\text{Co(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)} = \text{M}$ ومن ثم مفاعلة هذه المعقدات مع قواعد لويس ثنائية المنح ، اذ اعطت المعقدات ذات الصيغة $[\text{M(DEXANT)}_2.L]$ إذ ان: $L = 1, 10$ - فينانترولين ، 8- هيدروكسي كوينولين ، 2,2- ثنائي البيريدين .

شخصت المعقدات المحضرة بواسطة درجة الانصهار و الامتصاص الذري و تحليل العناصر الدقيق و طيف الاشعة تحت الحمراء و طيف الرنين النووي المغناطيسي و التوصيلية الكهربائية المولارية و الاطياف الالكترونية و قياسات الحساسية المغناطيسية. و قد دلت القياسات المغناطيسية و الاطياف الالكترونية على اتخاذ المعقدات من النوع $[\text{M(DEXANT)}_2]$ بنية رباعي السطوح ، في حين اتخذت المعقدات من النوع $[\text{M(DEXANT)}_2.L]$ بنية ثماني السطوح ، و كذلك بينت نتائج التوصيلية الكهربائية المولارية السلوك غير الالكتروليتي لجميع المعقدات او ضعيفة التوصيل .