

تحضير بعض مشتقات الثاوسيمكاربازايد ومعداتها مع بعض العناصر الانتقالية

¹ عمر حمد شهاب العبيدي و² أياد عبد الرزاق مطرو و² سجي سعدون فارس
¹ جامعة الأنبار - كلية التربية للبنات - قسم الكيمياء
² جامعة الأنبار - كلية العلوم - قسم الكيمياء

ABSTRACT

This study involves the preparation of four ligands derivative from thiosemicarbazide and their complexes with chlorides of transition metals Co(III) , Fe(III) , Cu(III) , Ni(III) as 1:1 metal to ligand ratio . The physical properties for ligands like, CHN ,Uv-Vis. and IR spectroscopy were determined . The complexes were identified by measurement their CHN , elemental quantitative analysis , magnetic susceptibility , electrical conductivity , ligand :metal molar ratio , Uv-Vis. and IR spectroscopy .

الخلاصة

تضمن البحث تحضير أربع ليكاندات مشتقة من الثاوسيمكاربازايد و معداتها مع كلوريدات العناصر الانتقالية Co(II) ، Fe(III) ، Cu(II) و Ni(II) بنسبة (1:1) ليكاند : فلز ودراسة بعض خواصها الفيزيائية ، حيث شخصت الليكاندات بإجراء التحليل الدقيق لعناصر (C.H.N.) بالإضافة إلى استعمال تقنيات طيف الأشعة فوق البنفسجية Uv. – Vis. وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) . كما شخصت المعقدات بالتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) والتحليل الكمي للعناصر الفلزية فضلا عن القياسات المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية والنسبة المولية (فلز : ليكاند) وكذلك باستخدام تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية .

المقدمة

عرفت مشتقات الثاوسيمكاربازايد (الثاوسيمكاربازونات) بتكوينها معقدات مع بعض الايونات الانتقالية(1)والتي تم تحضيرها من قبل العالم Jensen(2)، إذ حضر نوعين من معقدات الثاوسيمكاربازايد ذات الصيغة العامة $[M(Htsc)_2]^{+2}$ و $[M(tsc)_2]$ (حيث M = أيونات الفلزات الانتقالية) ووجد من خلال دراسة الأشعة السينية وطيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات بأنها تمتلك شكلا رباعي السطوح وذلك من خلال تكوين أصرة تناسقية مع ذرة الكبريت وذرة نيتروجين (N3) مجموعة الهيدرازين .

يسلك الثاوسيمكاربازايد سلوك ليكاندات ثنائية السن ، لاحتوائها على N و S كذرات واهبة تلعب دورا كبيرا في تكوين معقدات مع ايونات الفلزات الانتقالية ، وفي حالات قليلة يمكن أن تسلك سلوك ليكاندات أحادية السن من خلال تأصر ذرة الكبريت فقط مع الفلز المركزي(3-5) ، كما في المعقد $[CdCl_2(C_3H_7NO)_2(C_8H_8N_4O_2S)_2]$ ، ومن خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والخواص الفيزيائية للمعقد اقترح أن يكون شكل المعقد هو ثماني السطوح(6) . حضرت معقدات للسيلكون (IV) الحاوية على مزيج من الليكاندات :

3-فلوروبنزالديهيد ثاوسيمكاربازون(3-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone) و قواعد شف (المشتقة من 2- أو 3- امينوبريدين مع 2- هيدروكسي أو 3-ميثوكسي أو 2- هيدروكسي -3-ميثوكسي بنزالديهيد) ، واقترحت الصيغ $[Si(FBTSC)_2(LH)]Cl_4$ و

$[Si(FBTSC)_2(L)]Cl$ و $[Si(FBTSC)_2(L_nH)]Cl_2$ لهذه المعقدات ، إذ (LH = ليكاندات قواعد شف ، FBTSC = 3-فلوروبنزالديهيد ثاوسيمكاربازون ، FBTSC = الثاوسيمكاربازون مزال منه بروتون ، n = 2 أو 3) . شخصت المعقدات الناتجة باستخدام التحليل الدقيق للعناصر و قياس التوصيلية الكهربائية وطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية ووجد أن مشتقات الثاوسيمكاربازايد وقواعد شف تعمل بشكل ليكاندات ثنائية السن كيليتية ، وان المعقدات الناتجة ذات شكل ثماني السطوح(7).

2. تحضير المعقدات (15)

حضر المعقد $[Co(L_1)Cl_2.H_2O]$ بإضافة $1 \times 10^{-3} M$ (0.0027 gm) من كلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2.6H_2O$) المذاب في 10 ml من الايثانول المطلق إلى $1 \times 10^{-3} M$ (0.0019 gm) من الليكاند L_1 (BTSC) المذاب في (10 ml) من الايثانول المطلق بنسبة (1:1) . وضع المزيج في دورق دائري سعة 100 ml و صعد حراريا مع التحريك المستمر ولمدة ثلاث ساعات ، بعدها برد مزيج التفاعل لحين ظهور الراسب ، رشح الراسب المتكون وجفف وأعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق/ الايثر بنسبة (1:1) .

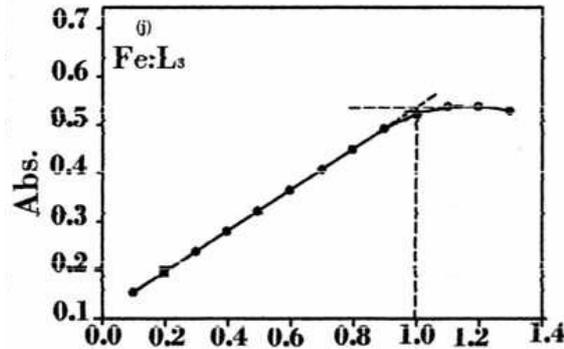
حضرت باقي المعقدات الأخرى المشابهة بنفس الطريقة أعلاه مع مراعاة تغيير ملح الفلز في كل مرة ، إذ ($MCl_n.6H_2O$) = (0.0027 gm) $FeCl_3.6H_2O$ ، $NiCl_2.6H_2O$ (0.0016 gm) ، $CuCl_2.2H_2O$ (0.0024 gm) بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) كما مبين في الجدول (2) بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة .

النتائج والمناقشة

شخصت الليكاندات بالتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) بالإضافة إلى استعمال تقنيات طيف الأشعة فوق البنفسجية $Uv. - Vis$ وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) كما شخصت المعقدات بالتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) والتحليل الكمي للعناصر الفلزية فضلا عن القياسات المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية والنسبة المولية (فلز : ليكاند) وكذلك باستخدام تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية .

وتتصف المعقدات الناتجة بأنها مواد صلبة وملونة ومستقرة في الهواء عند درجة حرارة الغرفة و هي لا تذوب في المذيبات القطبية كالماء وذات قابلية ذوبان في المذيبات العضوية بصورة جيدة في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) .

وقد بينت دراسة النسبة المولية ان نسبة (الفلز : الليكاند) هي (1:1) لجميع المعقدات المحضرة وكما موضح في الشكل (1) الذي يمثل منحنى النسبة المولارية للمعقد $Fe : L_3$.



شكل - 1 : منحنى النسبة المولارية للمعقد $Fe : L_3$

وقد تبين من قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) أنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات ، إذ تسلك جميع المعقدات سلوك المركبات المتعادلة (غير الكتروليتية أو ضعيفة التوصيلية جدا) وهي متفقة مع ما نشر من بحوث سابقة (16-18) ، إن التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة مبينة في الجدول (3) . كما قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات والتي بينت ان الشكل المقترح ثنائي السطوح وهو يتفق مع البحوث المنشورة في نفس المجال والقيم مبينة في الجداول (4) و(5) و(6) و(7) .

لقد وجد عملياً إن قيم العزم المغناطيسي لمعدقات الكوبلت (II) سداسية التناسق تتراوح ما بين (4.91 – 5.43 B.M.) كما موضح في الجدول (4) ، وهذه القيم تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعدقات الكوبلت (II) ثمانية السطوح.

أما معدقات الحديد (III) سداسية التناسق فقد أظهرت صفات بارامغناطيسية ، إذ تراوحت عزومها المغناطيسية ما بين (5.92 – 6.25 B.M.) كما مبين في الجدول (5) ، وهي تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعدقات الحديد (III) ثمانية السطوح عالية اليرم.

أما معدقات النحاس (II) فقد تراوحت قيم العزم المغناطيسي لها ما بين (1.78 – 2.10 B.M.) كما مبين في الجدول (6)، وهذه تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعدقات النحاس (II) ثمانية السطوح .

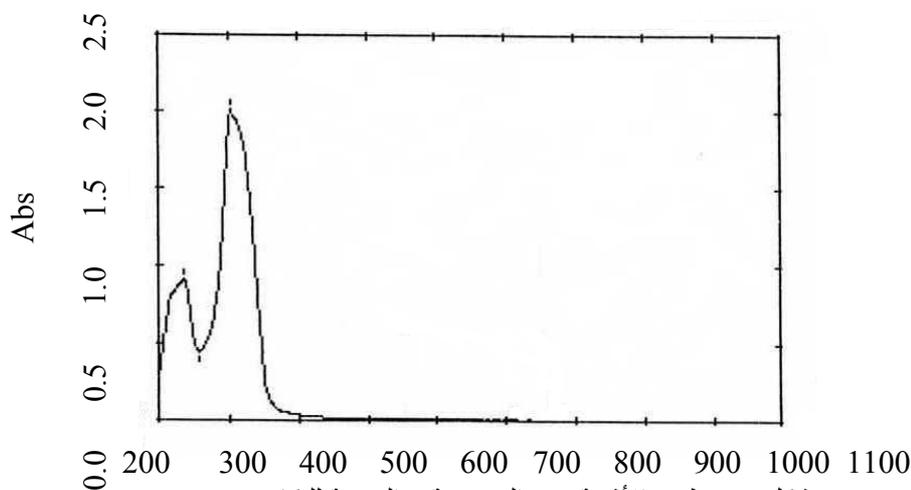
وأخيراً فإن قيم العزم المغناطيسي لمعدقات النيكل (II) سداسية التناسق تراوحت ما بين (3.91 – 4.21 B.M.) ، كما مبين في الجدول (7)، وهذه تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعدقات النيكل (II) ثمانية السطوح .

تم قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية ذات قطر (1) cm وعند درجة حرارة الغرفة. إذ يلاحظ من الشكل (2) والجدول (3) أن الليكاندات التي تم تحضيرها أظهرت حزم امتصاص رئيسية وهي :

1- حزمة ظهرت في المنطقة المحصورة بين (230 – 238 nm) والتي تمثل الانتقالات الالكترونية من نوع

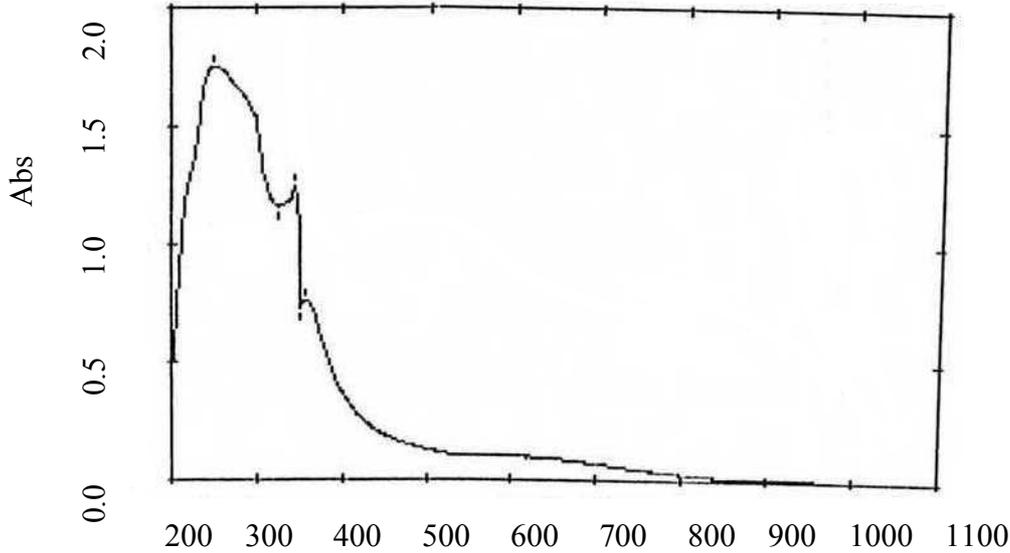
($\pi \rightarrow \pi^*$) التي تعود للحلقة الاروماتية وكذلك انتقالات الأصرة المزدوجة للمجموعتين C=N و C=S (19-21).

2- حزمة ظهرت في المنطقة المحصورة بين (301 – 304 nm) والتي تمثل الانتقالات الالكترونية من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) والتي تعود للمجموعتين C=S و C=N (19-21) .



شكل 2- طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند L1

إذ يلاحظ من الشكل (3) ، أن حزم امتصاص المعقدات حدثت لها إزاحة نحو طول موجي أعلى (إزاحة حمراء) بمقدار (10- 40) nm تقريباً ويعزى ذلك إلى تغيير التركيب الإلكتروني والمستوى الطاقي في الليكاندات عند تناسقها مع الايونات الفلزية إذ تعود هذه الحزم إلى الانتقالات الالكترونية $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ وكذلك ظهور حزم جديدة بحدود (357-379) nm تعود إلى طيف انتقال لشحنة من الليكاندات إلى الفلز .



شكل 3: طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Ni(L_1)Cl_2 \cdot 2H_2O]$

كما استخدمت في هذا البحث تقنية الأشعة تحت الحمراء، لتشخيص المعقدات المحضرة، وذلك من خلال مقارنة أطيف الليكاندات بأطيف المعقدات المحضرة. يبين أهم الاهتزازات الامتطاطية للأواصر المهمة في الليكاندات والمعقدات المحضرة، إذ تم التركيز على اهتزازات مط المجاميع الآتية (22):

- 1- اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=N)$
- 2- اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=S)$
- 3- اهتزازات مط المجموعة $\nu(N-H)$
- 4- اهتزازات المجموعة $\nu(NH_2)$

1- اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=N)$: ظهرت اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=N)$ في الليكاندات عند المدى $(1618-1620\text{ cm}^{-1})$ ، ويلاحظ انخفاض قيم هذه المجموعة في حالة المعقدات، كما هو موضح في الجدول (8)، يدل هذا الانخفاض في مط الأصرة $\nu(C=N)$ على ارتباط الفلز بذرة النتروجين التابعة لمجموعة $\nu(C=N)$ (23-25).

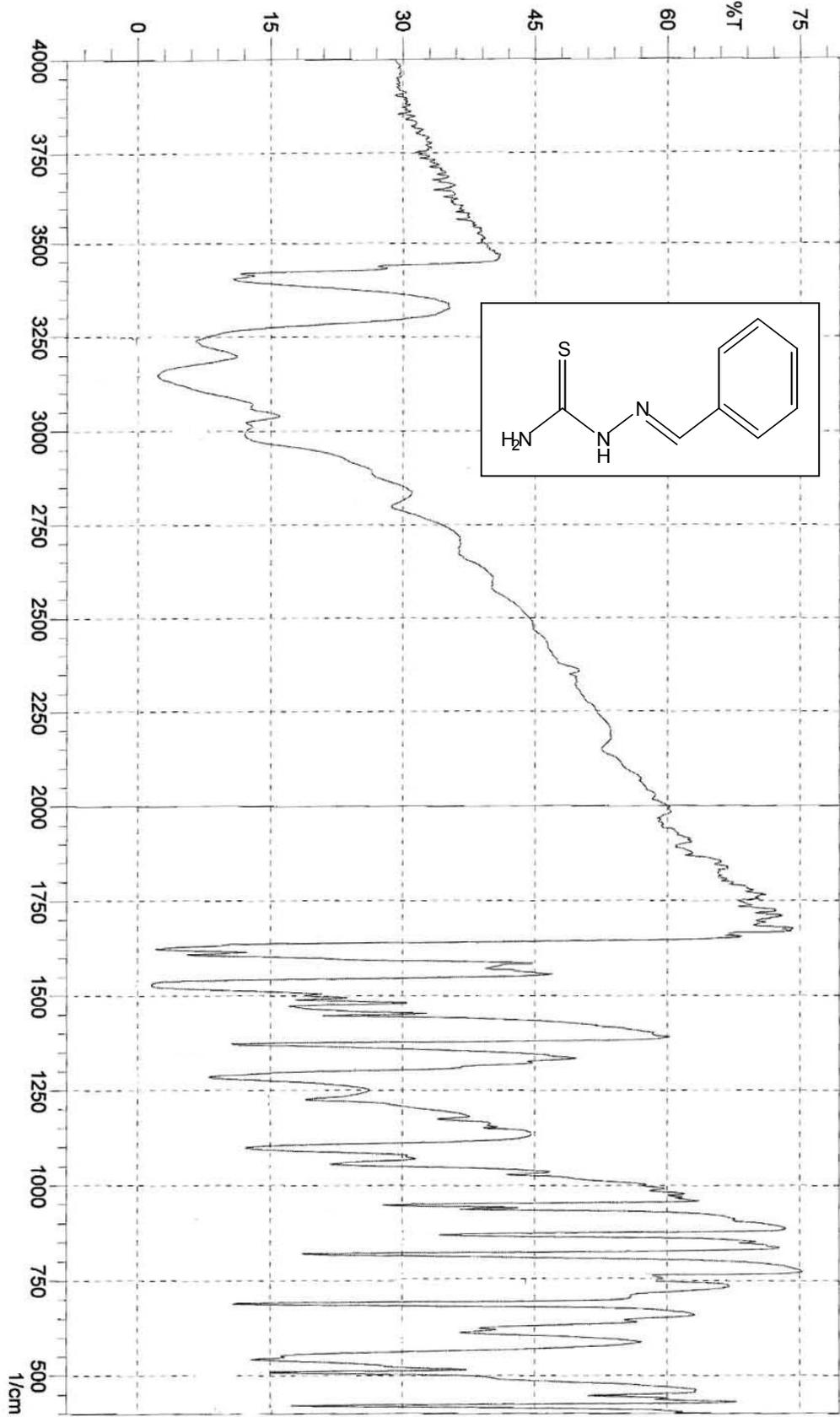
3- اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=S)$: ظهرت اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=S)$ في الليكاندات عند القيمة (831 cm^{-1}) ، أزيحت هذه القيمة نحو ترددات أوطأ في المعقدات جميعها، كما هو موضح في الجدول (8)، وهذا يدل على ارتباط الفلز بذرة الكبريت التابعة لمجموع $\nu(C=S)$ (26).

3- اهتزازات مط المجموعة $\nu(N-H)$: ظهرت اهتزازات مط المجموعة $\nu(N-H)$ في الليكاندات عند المدى $(3398 - 3400\text{ cm}^{-1})$ ، لوحظ أن قيم هذه المجموعة في المعقدات ثابتة أو قريبة من قيمها في طيف الليكاندات المحضرة، كما هو موضح في الجدول (8)، مما يدل على أن مجموعة $\nu(N-H)$ لم تشترك في التناسق مع الفلز (26, 27).

4- اهتزازات المجموعة $\nu(NH_2)$: يلاحظ اختفاء حزمة إحدى مجموعتي $\nu(NH_2)$ التابعة للثاويوسيمكاربازايد في الليكاندات المحضرة بسبب تكوين قواعد شف وظهور حزمة جديدة تابعة لمط المجموعة $\nu(C=N)$ ، بينما ظهرت اهتزازات مجموعة $\nu(NH_2)$ الأخرى عند المدى $(1370-1373\text{ cm}^{-1})$ ، وفي المعقدات المحضرة لوحظ أن قيم هذه المجموعة لم تتغير (أو تزاح قليلاً)، كما هو موضح في الجدول (8) مما يدل على أن الفلز لم يرتبط بذرة النتروجين التابعة لمجموعة $\nu(NH_2)$ (28, 29). أما الشكل (4) يبين طيف إل FT-IR للليكاند L1 ويبين فيه كافة الاهتزازات اعلاه.

5- اهتزازات مط المجموعة (M- X) ν : نجد أن اهتزازات مط المجموعة (M-X) حيث (M=N,S,Cl) تظهر في جميع المعقدات المحضرة سابقا (معقدات الكوبلت ، الحديد ، النحاس و النيكل) ما بين ($286 - 390 \text{ cm}^{-1}$) وتظهر على شكل حزمة ضعيفة أو متوسطة وفي بعض الأحيان تكون قوية⁽¹⁸⁴⁻¹⁸⁶⁾ ، ونظرا لكون مدى الجهاز المستخدم ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) لذلك لا يمكن ملاحظة هذه الحزمة في المعقدات المحضرة في بحثنا هذا .

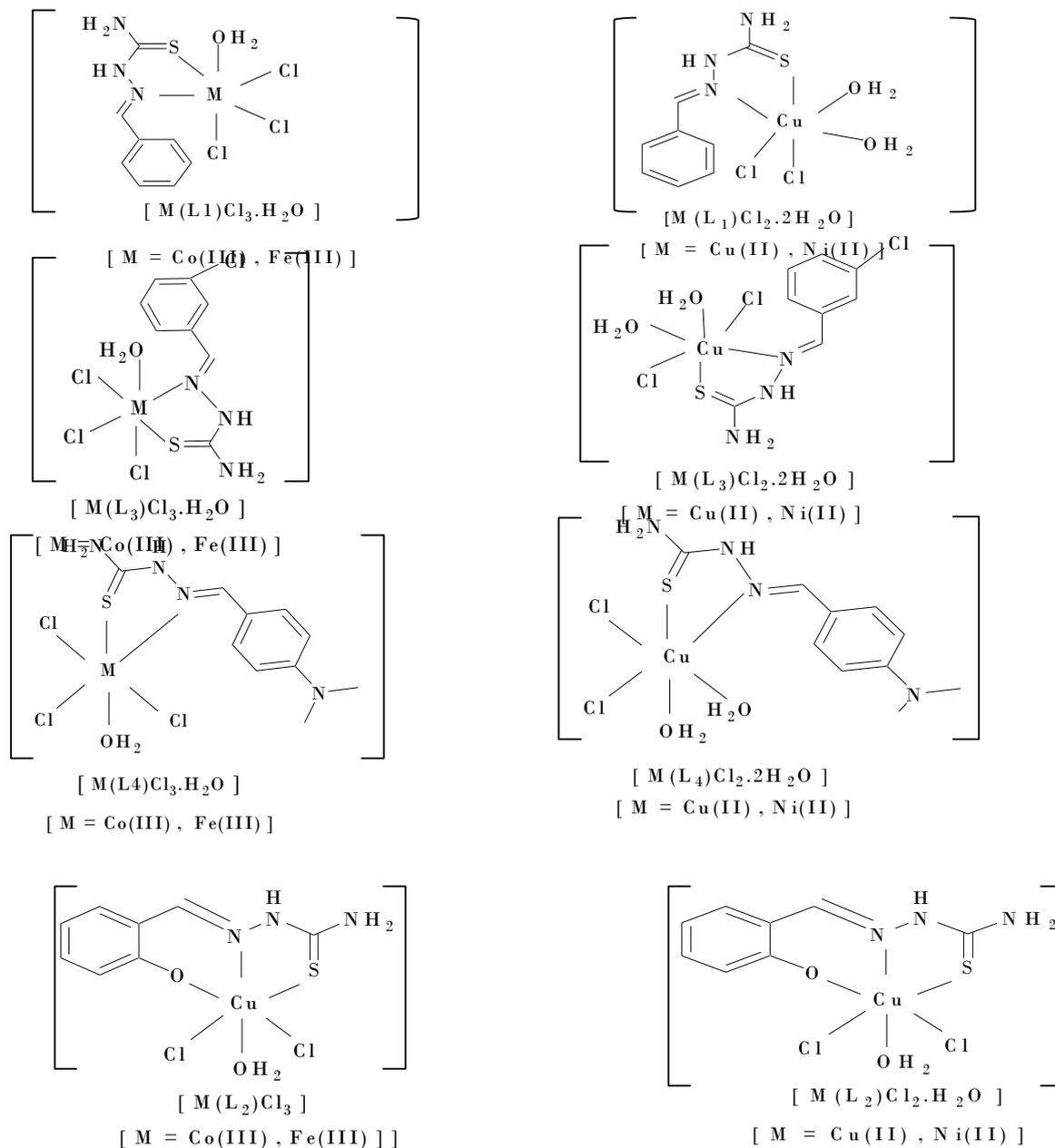
saja L2



SHIMADZU

شكل-4: طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_1

واعتمادا على نتائج القياسات الكيماوية والفيزيائية اتضح أن المعقدات المحضرة مع الليكاندات (L_1)، (L_2 ، L_3 و L_4) أظهرت في نوعية اتصال الليكاندات ($Co(II)$ ، $Fe(III)$ ، $Cu(II)$ و $Ni(II)$)، كما أظهرت دراسة النسبة المولارية أن نسبة الفلز : الليكاند هي (1:1)، إذ لوحظ أن الليكاندات (L_2 ، L_3 ، L_4) تتناسق مع كلوريدات العناصر الانتقالية بشكل ثنائي السن (bidentate ligands) عن طريق ذرة كبريت مجموعة ($C=S$) وذرة نتروجين مجموعة ($C=N$) وبذلك تكون المعقدات الناتجة بشكل ثنائي السطوح كما في الأشكال الآتية :



أما الليكاند (L_2) فيتناسق مع كلوريدات العناصر الانتقالية بشكل ثلاثي السن (tridentate ligand) عن طريق ذرة كبريت مجموعة ($C=S$) وذرة نتروجين مجموعة ($C=N$) وذرة أكسجين مجموعة ($O-H$) وبذلك تكون المعقدات الناتجة مع الليكاند (L_2) بشكل ثنائي السطوح كما في الأشكال الآتية :

جدول 1- قيم التحليل الدقيق لعناصر (C.H.N.) والنسب المئوية للنتائج مع بعض الخواص الفيزيائية

No. of Comp	Name of Ligands	Color	M.P. °C	Yield %	λ_{max} (nm)	Elemental Analysis Calc. % (Found %)		
						C	H	N
L ₁	Benzaldehyde-3-thiosemicarbazone	white	193 - 195	89	234 , 304	53.55 (53.49)	5.02 (4.97)	23.43 (23.37)
L ₂	Salicylaldehyde-3-thiosemicarbazone	pale yellow	170 - 172	86	230 , 301	49.17 (49.12)	4.60 (4.57)	21.51 (21.46)
L ₃	3-Chlorobenzaldehyde-3-thiosemicarbazone	white	178 - 180	82	238 , 302	44.92 (44.89)	3.74 (3.68)	19.65 (19.61)
L ₄	4-N,N-dimethylamino benzaldehyde-3-thiosemicarbazone	bright yellow	151 - 153	76	237 , 304	55.73 (54.99)	6.50 (6.46)	26.02 (25.93)

لليكاندات المحضرة

جدول 2- التحليل الدقيق لعناصر (C.H.N.) والنسب المئوية للنواتج مع بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

No. of Comp.	Complexes	Color	M.P. °C	Yield %	Elemental Analysis Cal. % (found %)			
					C	H	N	M
1a	[Co(L ₁)Cl ₂ . 2H ₂ O]	deep brown	215 - 217	58	26.47 (26.43)	3.03 (3.01)	11.58 (11.49)	16.25 (16.19)
1b	[Fe(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	greenish yellow	231- 233	83	26.70 (26.65)	3.06 (3.02)	11.68 (11.65)	15.53 (15.49)
1c	[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	green	266 - 268	73	27.45 (27.42)	3.72 (3.65)	12.04 (11.98)	18.17 (18.10)
1d	[Ni(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	brown	191 - 193	67	27.85 (27.81)	3.77 (3.72)	12.18 (12.11)	17.03 (16.96)
2a	[Co(L ₂)Cl ₂ . H ₂ O]	deep green	223 - 225	76	26.69 (26.64)	2.22 (2.17)	11.68 (11.62)	16.39 (16.31)
2b	[Fe(L ₂)Cl ₃]	green	230 - 232	56	26.92 (26.86)	2.24 (2.18)	11.78 (11.73)	15.66 (15.63)
2c	[Cu(L ₂)Cl ₂ . H ₂ O]	deep brown	285 - 287	78	27.68 (27.66)	2.86 (2.83)	12.11 (12.05)	18.32 (18.30)
2d	[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	blue	216 - 218	63	28.10 (28.02)	2.93 (2.89)	12.29 (12.26)	17.18 (17.11)
3a	[Co(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	green	206 - 208	53	24.17 (24.10)	2.52 (2.44)	10.58 (10.53)	14.84 (14.77)
3b	[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	deep brown	211 - 213	71	24.37 (24.28)	2.54 (2.49)	10.66 (10.59)	14.18 (14.16)
3c	[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	yellow	242 - 244	64	24.99 (24.83)	3.12 (3.09)	10.93 (10.85)	16.54 (16.48)

3d	[Ni(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	orange	237 - 239	77	25.32 (25.28)	3.16 (3.12)	11.08 (11.04)	15.50 (15.47)
4a	[Co(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	brown	280 - 282	85	30.09 (30.05)	4.01 (3.99)	14.04 (14.03)	14.78 (14.72)
4b	[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	green	264 - 266	64	30.33 (30.24)	4.04 (4.02)	14.16 (14.08)	14.12 (14.07)
4c	[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	deep green	210 - 212	53	31.23 (31.16)	4.67 (4.60)	14.51 (14.46)	16.47 (16.39)
4d	[Ni(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	deep brown	187 - 189	69	30.95 (30.90)	4.64 (4..58)	14.40 (14.36)	15.14 (15.09)

جدول-3: قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ($\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) والاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة في مذيب DMSO

No. of Complexes	λ_{max} (nm)	Λ_M $\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
[Co(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	242 , 345 , 377	0.17
[Fe(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	243 , 341 , 363	0.26
[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	245 , 342 , 373	0.17
[Ni(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	247 , 343 , 369	0.21
[Co(L ₂)Cl ₂ H ₂ O]	245 , 340 , 358	0.02
[Fe(L ₂)Cl ₃]	246 , 341 , 363	0.35
[Cu(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	248 , 345 , 365	0.05
[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	250 , 344 , 357	0.19
[Co(L ₃)Cl ₂ . 2H ₂ O]	245 , 344 , 372	0.10
[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	244 , 348 , 366	0.28
[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	245 , 347 , 364	0.52
[Ni(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	249 , 343 , 448	0.12
[Co(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	244 , 339, 374	0.09
[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	251 , 342 , 379	0.23
[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	245 , 338, 379	0.39
[Ni(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	247 , 344 , 371	0.07

جدول 4- ج القياسات المغناطيسية لمعقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق

No. of Complexes	μ_{eff} (B.M.)	Suggested structure
[Co(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	4.91	Octahedral
[Co(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	5.25	Octahedral
[Co(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	5.43	Octahedral
[Co(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	5.37	Octahedral

جدول 5- نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات الحديد (III) سداسية التناسق

No. of Complexes	μ_{eff} (B.M.)	Suggested structure
[Fe(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	6.09	Octahedral
[Fe(L ₂)Cl ₃]	6.20	Octahedral
[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	5.92	Octahedral
[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	6.25	Octahedral

جدول 6- نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات النحاس (II) سداسية التناسق

No. of Complexes	μ_{eff} (B.M.)	Suggested structure
[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	1.78	Octahedral
[Cu(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	1.97	Octahedral
[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	1.99	Octahedral
[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	2.10	Octahedral

جدول 7- نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات النيكل (II) سداسية التناسق

No. of Complexes	μ_{eff} (B.M.)	Suggested structure
[Ni(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	3.20	Octahedral
[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	3.27	Octahedral
[Ni(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	2.96	Octahedral
[Ni(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	3.11	Octahedral

جدول 8- أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكندات والمعقدات المحضرة

No. of Comp.	ν N-H	ν C = N	δ NH ₂	ν C=S
L ₁	3398	1620	1370	831
L ₂	3400	1618	1373	831
L ₃	3400	1620	1372	831
L ₄	3400	1619	1370	831
[Co(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	3399	1602	1373	754
[Fe(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	3400	1607	1372	759
[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	3399	1604	1371	756
[Ni(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	3400	1608	1372	757

[Co(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	3398	1600	1370	757
[Fe(L ₂)Cl ₃]	3397	1609	1369	753
[Cu(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	3397	1600	1369	755
[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	3398	1602	1368	753
[Co(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	3400	1600	1372	786
[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	3399	1607	1370	768
[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	3398	1606	1371	786
[Ni(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	339	1602	1371	781
[Co(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	3398	1604	1369	757
[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	3398	1605	1369	767
[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	3399	1598	1368	753
[Ni(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	3400	1598	1370	770

المصادر

1. Lever S.Z., Sun S.Y., Kaltovich F., Scheffel U., Goldfarb A., Mahmood A., Baidoo K.E. and Wagner H.N., *J. Nucl. Med*, **29**: 789 (1988).
2. Jensen K.A. and Rancke E.Z., *Anorg. Allgem. Chem.*, :43 (1934).
3. Campbell M.J.M., *Coord. Chem. Rev.*, **15**, :279 – 319(1975).
4. Padhye S. and Kanffman G.b., *Coord. Chem. Rev.*, **63**:127–160(1985).
5. Rios A. and Valcarcel M., *Talanta*, **32**, PP. 851 – 858 (1985).
6. Tian Y.P., Wu J.Y., Xie F.X., Shanmugas S., Yang P. and Fun H.K., *Acta. Cryst.*, **55**: 1641–1644(1999).
7. Zuhoor F.D. and Al – Shamaa M., *Al – Taqani*, **19**(1): 23-32(2006).
8. Mostava M.M., Shallaby A.M. and El – Asmy. A.A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, :292, (1981).
9. Kowol C.R., Berger R., Eichinger R., Roller A., Jakupec M. A., Schmidt P.P., Arion V.B. and Keppler B.K., *J. ed Chem.*, **50**(6):1254–1265(2007).
10. Lever S.Z., Burns H.D., Kervitsky T.M., Goldfarb H.W., Woo D.V., Wong D.F., Epps L.A., Karmer A.V. and Wagner H. N., *J. G. Nucl. Med.*, :26, 1287 (1985).
11. Baidoo K.E. and lever S. Z., *Cancer Res.*, (Cuppl) **50**, P. 7995 (1990).
12. O'Neil J.P., Wilson S.R. and Katzenellenbogen J.A., *Inorganic Chemistry*, **33** (2):55 (1994).
13. Axamawaty M.T.H., A Thesis of M.Sc. in Chem., Univ. of Baghdad (1983).
14. Agarwal R.K., Agarwal H. and Chakraborti I., *Qatar Univ. J. Sci*, **14** (c): 92 (1994).
15. Pradham B. and Rao. D.V.R., *J Indian Chem. Soc. LIV*, :136 (1977).
16. Aggarwal R.C. and Singh B., *Indian J. Chem.*, **21A**, : 278 (1982).

17. Ewing J.W. , Instrumental Methods of Chemical Analysis , MC-Graw Hill(1985) .
18. Leovac V.M. and Cesljevic V.L., "Coordination Chemistry of Thiosemi - carbazides and Their Derivatives" , Univ. of Novisa , Faculty of Sciences , Novi Sad (2002) .
19. Sutton D., "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes" , McGraw-Hill , London , **1** , :12 (1968) .
20. Saade A.M. and Ihsan A.M. , "Inorganic and Coordination Chemistry " , Arabic Version , (1988) .
21. Ghosh T. , Roy A. , Bhattacharya S. and Banerjee S. , Trans. Metal.Chem. **30**(4) :A. and Morimota Y. , *J. Chem. Phys.* , **39** , :23 (1963).
22. Iskander M.F. and El-Saeyed , *J. Inorge. Nucl.Chem*, **33** , : 4253 (1971) .
23. Al-Allaf T.A.K., Al-Shama'a M.A. and Rashan L.J. , *Applied Organomet. Chem.* , **21** , : 545-548 , (1996) .
24. Dawood Z.F. , *Sci. & Tech.* , **17** : 35-38 , (2002) .
25. Ali M.A. and Tarafdar M.T.H., *J. Inorge. Nucl. Chem.*, **39**, :1785, (1977) .
26. Mitchell W.G. and Jones M.M. , *J. Inorge. Nucl. Chem.* , **40**:1957(1978) .
27. Masajure J.R. , Castano M.V. , Casas J.S. , Bermejo M.R. and Sordo J. , *Inorg. Chem. Acta.* , **19** , : 139 , (1976) .
28. Singh B. and Srivasatava U. , *Indian J. Chem.* , **28A** : 431 (1989) .