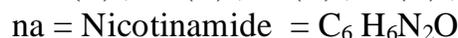
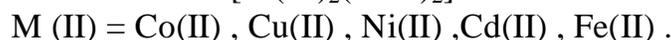
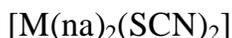


## تحضير وتشخيص معقدات بعض أيونات العناصر الانتقالية مع (النيكوتين امايد والثاوسيانات)

تغريد هاشم النور      اسامة عبد المجيد      احمد ثامر الصفار  
جامعة بغداد / كلية التربية ابن الهيثم / قسم الكيمياء  
شركة ابن سينا

### الخلاصة

تم تحضير وتشخيص معقدات ذات لكاندات مختلطة الليكاند من النيكوتين امايد (na) وايون الثاوسيانات (SCN) مع بعض ايونات العناصر الانتقالية. المعقدات المحضرة عبارة عن مواد صلبة بلورية تمت دراستها بالطرائق الاتية : الدراسات الطيفية ( uv – vis ) , I.R , درجات الانصهار ، التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) ، الذوبانية ، التوصيل الكهربي المولارية ، الدراسات النظرية باستخدام برنامج chemoffice 3D prog- (2000) ومن هذه الدراسات التشخيصية امكن اعطاء الصيغة العامة الاتية للمعقدات المحضرة.



Synthesis and characterisation of some transition ions complexes with  
( Nicotinamide and thiocyanate )

T . H . AL –Noor      A.Abd AL- Majeed      A-T- AL-Saffar

### ABSTRACT

This paper presents the synthesis and study of some new mixed – ligand complexes containing nicotinamide (na) andthiocyanate (SCN) with some metals .

The resulting products were found to be solid crystalline complexes which have been characterized by using ( FT-IR, uv-vis ) spectra, melting boint ,elemental analysis ( C . H . N ) , determination the percentage of the metal in the complexes by (AAS) , molar conductivity ,thereoritcal study by using program , chem . offic 3D (2000).

The general formula have been given for the prepared .



Where : M(II) = Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Fe(II).



### المقدمة

يعد النيكوتين أمايد (na) أحد المكونات الاساسيه لفيتامين (B) (1) ومن الاسماء الشائعة له (٢،١) . (Niacinamide, Nicotin acid amide, nicotian midum, vitamin (B<sub>3</sub>)). pyridine -carboxamide يدخل في التركيب البنائي للانزيمات

المشتركة (CoI) CoenzymeI وهو عبارة عن (NAD) Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP) . (٣-٢) . استخدم النيكوتين أمايد قبل عام (1939) ميلادي كمادة مضادة لفقر الدم (4) المنتشر بصورة واسعة في مناطق عديدة من العالم والتي كانت تعتمد بصورة أساسية على الذرة والحنطة كمصدر أول للغذاء بسبب النقصان في فيتامين B<sub>3</sub> وتم التغلب على فقر الدم في حينها بأضافة نيكوتين أمايد الى المنتجات الذرة والحنطة (3) .

النيكوتين أمايد من مشتقات البريديين (5) وهو أميد لحمض النيكوتينك الذي له استخدامات وفوائد عديدة في تفاعلات الأيض الغذائي (metabolic) (6) كما يحسن الدورة الدموية ويقلل ضغط الدم المرتفع (7) .

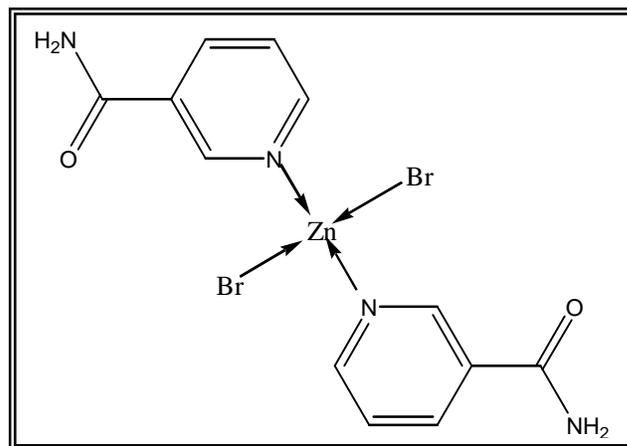
نظراً لاهمية معقدات النيكوتين أمايد (na) فقد درس Kim وجماعته (7) معقدات  $[\text{Ru}(\text{NH}_4)_4(\text{NO})(\text{na})]^{+3}$  بالاشعة السينية بالإضافة الى سلوك هذا المعقد الكيميائي - الضوئي (photochemical) كما تم تحضير معقدات للنيكوتين أمايد بصفة كاند واهب مع كلوريدات الايونات Zn(II), Ni(II), Co(II) من قبل Kacir وجماعته (8) وشخصوا هذه المعقدات بواسطة التحليل الحراري (DTA, DTG, TG)، FTIR (400 - 4000 cm<sup>-1</sup>) و uv - vis حيث اتضح ان الشكل الهندسي يكون ثماني السطوح لمعقدات [M = Ni(II), Co(II)] بالصيغة [M(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] بينما لمعقد Zn(II) رباعي السطوح وبالصيغة [Zn(na)Cl<sub>2</sub>] وتم أيضاً بهذه الدراسة مقارنة النتائج مع متطلبات دراسة المعقد [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(na)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (9) و المعقدين (10) Zn(na)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> و ZnX<sub>2</sub>.1-2(na).nH<sub>2</sub>O (11) حيث ان :



في عام 2001 حضر chantell وجماعته (12) معقد [Pt(L)<sub>4</sub>] حيث ان :

L= n butylnicotinamide

وفي عام 2002 حضر shain وجماعته (13) (dibromobis zinc (II) nictinamide) وتم تشخيص المعقد بتقنية FTIR واشعة اكس واتضح ان النيكوتين أمايد يتناسق مع الزنك بواسطة ذرة النتروجين وبالصيغة ZnBr<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub> وان الشكل المعقد بعد الآتي :



المواد والأجهزة المستخدمة :-

النيكوتين أميد ، ثايوسيانات الصوديوم ،  $\text{CdCl}_2$  ,  $\text{CuCl}_2$  ,  $\text{NiCl}_2$  ,  $\text{CoCl}_2$  ، من شركة merck اما المذيبات المستخدمة فجهزت من شركة Fluka وبنقاوة جيدة .  
طريقة العمل :-

تم تحضير المعقدات بالصيغة  $[\text{M}(\text{na})_2(\text{SCN})_2]$  حيث ان  $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}(\text{II}) \text{Ni}(\text{II}) , \text{Cu}(\text{II}) , \text{Cd}(\text{II})$  .  
0.122غم ) املي مول الى محلول ( املي مول ) من كلوريد الفلز الساخن مع التحريك المستمر ثم اضافة محلول ثايوسيانات الصوديوم ( 0.199 غم ) املي مول بنسبة تفاعل : 2 : 2 [1:فلز : na :  $\text{SCN}^-$ ] فتكونت بلورات مابين الوانها بالجدول (I) ثم ترشيحها وغسلها بالاسيتون وتحفيها بدرجة حرارة المختبر (8)

#### النتائج والمناقشة

المعقدات المحضرة عبارة عن بلورات بعضها ملون ، جميعها تتفكك بدرجات حرارة أعلى من  $220^\circ\text{C}$  وبذلك تعد ذات استقرارية حرارية ( 14 ) .  
تم اختبار قابلية ذوبان الليكاندين ومعقداتهما بمذيبات مختلفة ( الماء ، الاسيتون ، الايثانول ، الميثانول ، رابع كلوريد الكربون ، البنزين وثنائي مثيل فورم اميد ( DMF ) ) حيث تبين ان المعقدات غير ذائبة في جميع المذيبات المدروسة باستثناء مذيب ( DMF )  
بالاضافة الى ذوبان معقد الكوبلت والنحاس بالاسيتون ايضاً .

تم قياس التوصيلية الكهربائية لليكاندين والمعقدات باستخدام جهاز ( Philips pw  
9526-digital conductivity meter ) والمذابه في مذيب DMF بتركيز  $10^{-3}$  مولاري ) وبدرجة حرارة المختبر وقد وجد ان التوصيلية الكهربائيه للنيكوتين أميد ( 5 او م<sup>-1</sup> . سم<sup>2</sup> . مول<sup>-1</sup> ) ولايون الثايوسيانات ( 49.2 او م<sup>-1</sup> . سم<sup>2</sup> . مول<sup>-1</sup> ) اما للمعقدات المحضرة فكانت قيم التوصيلية الكهربائيه ضمن مدى ( 6.8 – 19.19 ) او م<sup>-1</sup> . سم<sup>2</sup> . مول<sup>-1</sup> التي تؤشر ان المعقدات المحضرة غير الكتروليتية ( Non – electrolyte ) حيث النتائج مقارنة لما ورد في الادبيات ( 15 ) حيث ان المعقدات تعد غير الكتروليتيه وتعدم فيها الصفة الايونيه اذا كانت التوصيليه المولارية تتراوح ما بين ( 0 – 35 ) او م<sup>-1</sup> . سم<sup>2</sup> . مول<sup>-1</sup> وبنفس المذيب ( 16 ) . وتم تقدير نسب العناصر باستخدام التحليل الدقيق للعناصر

( C .H .N ) والنسبة المئوية للعناصر بـ (AAS) . تم تسجيل نتائج التحليل في الجدول (1) .

جدول (١) بعض الخواص الفيزيائية والتحليل الدقيق للمعقدات المدروسة

complexes	Mwt	m.p	Micro analysis (عملي) %			%Metal	$\Delta M$ $hm^{-1}.cm^2.mol^{-1}$
			%C	%H	%N		
(C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Ni	419.3 5	285 Dec	40.12 (39.8 2)	2.989 (2.44)	20.05 (2.0)	١٤,٠٠ (15.06)	٨,٨٥
(C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Co	419.1 1	268 Dec	40.10 (39.0 6)	2.88 (2.06)	20.04 (19.85)	١٤,٠٤ (١٥,٢٠)	٦,٨٠
(C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Cu	423.9 6	204 Dec	39.66 (39.0 0)	2.85 (2.80)	19.82 (19.18)	١٤,٩٩ (16.01)	١٢,٠٤
(C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Cd	472.8 3	>300 Dec	35.56 (33.8 6)	2.56 (2.87)	17.77 (16.26)	23.77 (22.1)	١٩,١٩
(C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Fe	416.2 6	>300 Dec	40.40 (39.2 2)	2.91 (2.82)	20.19 (18.96)	13.42 (14.6)	١٦,٢٠

Dec : Decomposition

Am : molar conductivity

الدراسات الطيفية:-

أ - أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

تم تسجيل الأطيف للمركبات المحضرة باستخدام جهاز :

( Shimadzu uv - 2240 ) ( U.V.visible recorder spectrophotometer )

بخلية سمكها ( اسم ) مصنوعة من الكوارتز وباستعمال مذيب ( DMF ) وبتركيز

( 10<sup>-3</sup> مولاري ) والمدرج امتصاصات أطيفها في الجدول (٢) حيث أظهر طيف أيون

الثايوسيانات قمتي امتصاص الأولى عند  $\lambda_{max}$  ( 274.4 ) سم<sup>-1</sup> 36443.148 سم<sup>-1</sup>

وبامتصاصيه  $\epsilon_{max}$  ( 1369 ) لتر . مول<sup>-1</sup> . سم<sup>-1</sup> ناتجه عن الانتقال الإلكتروني (

$\pi - \pi^*$  ) بينما ظهرت القمة الثانية عند  $\lambda_{max}$  ( 335.8 ) نم

( 29779.63 ) سم<sup>-1</sup> وبامتصاصية  $\epsilon_{max}$  ( 334 ) لتر . مول<sup>-1</sup> . سم<sup>-1</sup> تمثل الانتقال

الإلكتروني (  $n - \pi^*$  ) بينما أظهر طيف النيكوتين أميد الحر قمة امتصاص حادة عند

الطول الموجي 276 نم ٣٦٢٣١,٨٨٤ سم<sup>-1</sup> وبامتصاصية مولارية  $\epsilon_{max}$  ( 629 ) لتر .

مول<sup>-1</sup> . سم<sup>-1</sup> ) تعود الى الانتقال الإلكتروني (  $\pi - \pi^*$  ) . ( 17 ) اما اطيف المعقدات

المحضرة فقد اظهرت امتصاصات جديدة وباطوال موجيه مختلفة تعود الى الانتقالات الالكثرونية وانواع هذه الانتقالات مبينة في الجدول (٢) الذي يفسر انواع هذه الانتقالات وفق الادبيات (١٩،١٨) .

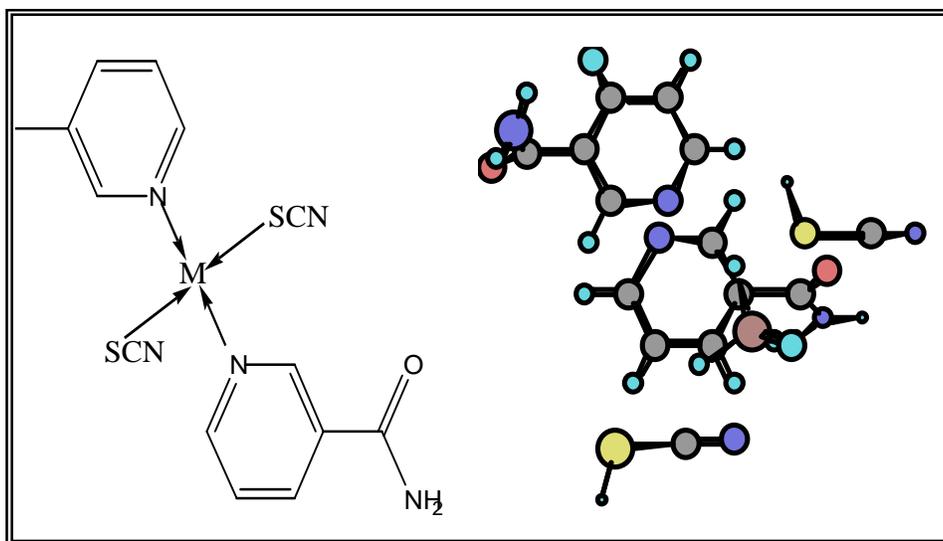
ب- أطيف الأشعة تحت الحمراء .

تم تسجيل أطيف FITR بمدى ( 400 – 4000 ) سم<sup>-1</sup> والمدرج نتائجها في الجدول (3) حيث اتضح انه هناك تشابه في الشكل فيما بين المعقدات المحضرة وبالاخص معقدات Ni(II) ,Co (II) ,Fe(II) وهذا ما اكدته دراسات سابقة (13) حيث يتضح ان النيكوتين امايد له ثلاث مواقع واهبه ، النتروجين في حلقة البريديين ، الاوكسجين في مجموعة الكاربونيل ونتروجين مجموعته الأمينو ( 20,13 ) كما بينت الدراسة (21) بأستخدام الأشعة السينية ان النيكوتين أمايد يعد ليكاند احادي السن ( Monodentate ) حيث يتم الارتباط بنترجين حلقة البنزين لان مجموعته امايد ليست بمستوي واحد مع حلقة البنزين حيث تدور بحوالي (٦٠)° م ( 21,20 ) .

يلاحظ في الجدول اهم الامتصاصات لليكاند الحر النيكوتين امايد مجموعة ( NH<sub>2</sub> )  $\nu$  ظهرت عند 336 سم<sup>-1</sup> ومجموعة ( CO )  $\nu$  ظهرت عند تردد ( 1679 , 1697 ) سم<sup>-1</sup> بينما للمعقدات المحضرة ظهرت ضمن مدى ( 3340 – 3300 ) سم<sup>-1</sup> و ( 1733 – 1676 ) سم<sup>-1</sup> كما ظهرت اهتزازات مط الحلقة ( Ring –Stretching ) ضمن المنطقة ( 1484 – 1592 ) سم<sup>-1</sup> ليتضمن الامتصاص مطاً وتقلصاً لجميع الاواصر في الحلقة غير المتجانسة وتأثيراً متبادلاً بين انماط المط هذه (21) ازيحت الى ترددات اعلى في طيف المعقدات المحضرة وهذا مطابقاً لما ورد في الادبيات حيث اغلب الامتصاصات في طيف مثل هذه المعقدات ازيحت الى ترددات اعلى مقارنة بطيف الليكاند الحر . ( 22, 13 ) .

ج- الدراسات النظرية :- Theoretical calculations

بالاضافة الى الدراسات السابقة اعلاه تم احتساب الزوايا واطوال الاواصر للمعقدات المحضرة باستخدام برنامج ( chem offic 3D Prrog 2000 ) والتوصل الى الاشكال حيث اتضح ان اشكال المعقدات هو رباعي السطوح ( td ) المبين في الشك (1) .



الشكل (١) شكل المعقدات  $M(C_{14}H_{12}N_6O_2S_2)$

$M = Ni, Co, Cu, Cd, Fe$

جدول (2) يبين قيم الأطوال الموجية  $\lambda_{max}$  والامتصاصية المولارية  $\epsilon_{max}$  للبيكاندين ( النيكوتين امايد وايون الثايسينات ) مع معقداتهما الفلزية في مذيب (DMF) وبتركيز  $(10^{-3}$  مولاري) وبدرجة حرارة المختبر .

Compound s	$\lambda_{max}$ (nm)	ABS	$\epsilon_{max}$ ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ )	$n^-$ (cm-1)	نوع الانتقال
Nicotinamide (na)	276	0.629	629	36231.88	$p \rightarrow p^*$
Isothiocyanate (SCN <sup>-</sup> )	274.4 335.8	1.369 0.334	1369 334	36443.148 29779.63	$p \rightarrow p$ $n \rightarrow p^*$
Co (SCN) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub>	273 625	1.520 0.045	1520 45	36630.03 16000.0	$p \rightarrow p^2$ ${}^4T_{(F)} \rightarrow {}^4T_{(P)}(n_2)$
Ni (SCN) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub>	274.0 749.0 769.0	1.523 0.016 0.013	1523 16 13	36496.35 13351.135 13003.901	$p \rightarrow p^*$ ${}^3A_2 \rightarrow {}^1E$ ${}^3A_2 \rightarrow {}^1T_{(P)}$
Cu (SCN) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub>	274.0 388.8 329.0	1.663 0.603 0.22	1663 603 22	36496.35 25720.16 30395.13	$p \rightarrow p^*$ c.T c.T
Cd (SCN) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub>	273.0 358.0	1.472 0.010	1472 10	3663.03 27932.96	$p \rightarrow p^*$ c.T
Fe (SCN) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub>	274.0 390 360	1.67 1.06 0.08	167 106 8	36496.35 25641.02 2777.97	$p \rightarrow p^*$ c.T c.T

ABS = Absorbance

C.T = charge transfer