



تحضير و دراسة حركية لمعقدات النيكل الثنائي مع بعض مركبات الثايوليت

قيس ارزيك إبراهيم* إسماعيل خليل الخطيب* أياد حمزة جاسم**

* جامعة الانبار- كلية العلوم

** جامعة النهدين- كلية العلوم

الخلاصة:

في هذا البحث تم تحضير أربعة معقدات للنيكل الثنائي مع ثنائي وثلاثي الثايوليت ومشتقاتها ذات الصيغ $[Ni(dtb)_2S]$ nickel(II) Dithiobenzoatoperthiobenzoato، 3- nickel(II) Clorodithiobenzoato-3-chloroperthiobenzoato، 3- nickel(II) Bromodithiobenzoato-3-Bromoperthiobenzoato، $[Ni(3-Br-dtb)_2S]$ ، nickel(II) Dithiosalicylatoperthiosalicylato $[Ni(dts)_2S]$ ، وذلك باستخدام كبريتيد الامونيوم والالديهيد المناسب لتحضير ثنائي وثلاثي الثايوليت، تم تشخيص هذه المعقدات باستخدام طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية وطيف الاشعة تحت الحمراء، يشير طيف الاشعة تحت الحمراء الى اختفاء تردد حزمة اهتزاز مجموعة الكاربونيل وظهور حزمة تردد الاصرة CS بدلا عنها دلالة على حصول التفاعل بين الالديهيد وكبريتيد الامونيوم، كذلك ظهور حزمة جديدة في المنطقة (440-490) سم-1 والتي تعود الى تردد الاصرة M - S، تمت دراسة ثابت سرعة تفاعلات المعقدات المحضرة مع ثلاثي فنييل فوسفين وكانت بحدود 0.05 دقيقة⁻¹.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2011/10/26

تاريخ القبول: 2012/5/6

تاريخ النشر: 2012 / 10 / 30

DOI: 10.37652/juaps.2012.62287

الكلمات المفتاحية:

تحضير،
دراسة حركية،
معقدات النيكل الثنائي،
مركبات الثايوليت.

المقدمة

المغناطيسية والتي كانت دايامغناطيسية. عين الباحث Cauquis وجماعته⁽⁵⁾ ثوابت التوازن لبعض معقدات الأيونات Ni(II) و Zn(II) مع $p-RC_6H_4CS_2^-$ بوساطة التسحيحات الطيفية في درجة حرارة الغرفة، وتبين أن استقرارية المعقدات تعتمد على مجموعة R حيث تزداد الاستقرارية عندما تكون مجموعة R واهبة للإلكترونات.

تعد تفاعلات أكسدة الثايولات إلى ثنائي الكبريتيد واختزال ثنائي الكبريتيد إلى أحادي الكبريت من التفاعلات المعروفة في الكيمياء العضوية⁽⁶⁾. وكمثال لذلك سحب الكبريت من ثنائي الكبريتيد بوساطة $P(C_6H_5)_3$. كذلك تم دراسة تفاعل إضافة الكبريت وسحبه مرة أخرى في معقدات العناصر الحاوية على ليكاندات ترتبط عن طريق ذرة الكبريت⁽⁷⁾، ووجد أن معقدات العناصر للـ Dithiolate تتفاعل مع عنصر الكبريت لتكوين معقدات جديدة تحتوي على ذرة كبريت إضافية، من الممكن لـ $P(C_6H_5)_3$ أن يستخلص الكبريت من المعقدات الغنية بالكبريت (Perthiolato complexes) لتتكون مرة أخرى مركبات (Dithiolato complexes) مع تكوين $SP(C_6H_5)_3$ الذي يمكن التخلص منه بوساطة الاستخلاص بالإيثير⁽⁷⁾.

يمكن تصنيف الليكاندات الحاوية على ذرتي كبريت ترتبط بالفلز المركزي مكونة مخلبيات ثنائية السن إلى عدة أصناف⁽¹⁾ منها معقدات complexes 1,1-Dithiolato، Xanthate، Dithiocarbamate و Ethylene-1,2,dithiolato كما أن هنالك ليكاندات أخرى تحتوي على ذرتي كبريت مثل معقدات الـ Benzenedithiol ومشتقاته⁽²⁾. حضرت معقدات حوامض ثنائي ارايل Dithioaryl لأيونات Ni(II)، Pd(II)، Pt(II) و Zn(II) مع الـ Dithio - and perthiobenzoato و Dithio - and perthiotoluato ودرس طيف الاشعة تحت الحمراء لها وشخصت ترددات الأواصر C-S و S-M^(3,4). تمتلك معقدات Ni(II) مع ليكاندات الـ Dithiocarboxylato شكل مربع مستوي والذي اثبت من خلال دراسة التركيب الإلكتروني لمعقدات $[Ni(dtb)_2]$ وخصائصها

* Corresponding author at: University of Anbar - College of Science;
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212>. Mobil:777777
E-mail address:

ثنائي كبريتيد الكاربون ثم إضافة الكحول المطلق وبعد التبريد تم الحصول على راسب اخضر جفف عند 100 م لمدة ساعتين.

أعيدت الطريقة نفسها لتحضير معقدات النيكل الثنائية Bis(3-nickel (II) [Ni(dts)₂] و Bis(dithiosalicylato)nickel (3- و Chlorodithiobenzoato)nickel (II) [Ni(3-Cl-dtb)₂] و Bis(3-Bromodithiobenzoato)nickel (II) [Ni(3-Br-dtb)₂] باستخدام 3-Chlorobenzaldehyde و 3- Bromobenzaldehyde و salicylaldehyde بدلا من الـ benzaldehyde على التوالي.

تحضير معقد Dithiobenzoatoperthiobenzoato nickel(II) [Ni(dtb)₂S]

حضر معقد [Ni(dtb)₂S] من تسخين كميات مكافئة (0.05 مول) من معقد [Ni(dtb)₂] والكبريت في 7 مل من ثنائي مثل فوراميد (DMF)، يترك نصف دقيقة بعد تغير اللون من الاخضر المزرق الى اللون الارجواني، يضاف 100 مل من الماء المقطر يترسب راسب ارجواني من [Ni(dtb)₂S] يرشح ويغسل بالماء ثم يجفف بالهواء.

أعيدت الطريقة نفسها لتحضير معقدات

3-Clorodithiobenzoato-3-chloroperthiobenzoato nickel(II) [Ni(3-Cl-dtb)₂S] و 3-Bromodithiobenzoato- nickel(II) [Ni(3-Br-dtb)₂S] 3-Bromoperthiobenzoato و Dithiosalicylatoperthiosalicylato nickel(II) [Ni(dts)₂S]

القياسات الطيفية

تم تسجيل أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لجميع المعقدات المحضرة و متابعة التفاعلات الحركية بمدى طول موجي 200 إلى 1100 نانومتر باستخدام جهاز Uv-Visb. Spectrophotometer نوع Cintra 5 spectrophotometer من شركة GBC كذلك سجلت اطيف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات باستخدام جهاز FT-IR نوع 8700 - FT-IR spectrophotometer المجهز من شركة Shimadzu و باستخدام قرص يوديد السيزيوم في المدى 4000 إلى 200 سم⁻¹، و قرص بروميد البوتاسيوم في المدى 4000 إلى 500 سم⁻¹.

إضافة ثلاثي فنييل الفوسفين

كذلك حضرت معقدات أيونات Pt(II)، Pd(II)،Ni(II) و Zn(II) لـ Dithiolate و درس إضافة الكبريت لها، كما ودرس الطيف الإلكتروني والتركييب البلوري وطيف الأشعة تحت الحمراء (3). كذلك تمت متابعة عملية إضافة الكبريت وازاحته باستخدام طيف الكتلة (7)، حيث وجد أن ذرة الكبريت المضافة هي نفسها المزاحة بوساطة P(C₆H₅)₃، كذلك استخدم طيف الرنين النووي المغناطيسي لمتابعة التفاعل السابق. وفي دراسة أخرى استخدم متعدد الكبريت ذو الصيغة المبينة في مخطط رقم (1) لتحضير معقدات Dithiolate و Perthiolate (9,8). وعند معاملة مركب Perthiolate بزيادة من P(C₆H₅)₃ يتحول إلى معقد Dithiolate، وعند استخدام كمية محددة يتم الحصول على معقد Perthiolate.

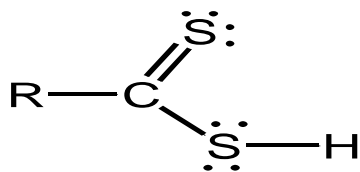
في هذا العمل تم تحضير عدد من معقدات ثنائي وثلاثي الثايوليت لايون النيكل الثنائي وتم دراسة حركية تفاعلها مع ثلاثي فنييل الفوسفين.

طريقة العمل

تم تجهيز المواد الكيميائية من شركات BDH , Fluka and Merck، أجريت قياسات طيف الأشعة فوق البنفسجية باستخدام جهاز Centra 5 Spectrophotometer من شركة GBC كما وسجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز FT-HR 8700 spectrophotometer من شركة Shimadzu.

2.1- تحضير معقد Bis(dithiobenzoato)nickel(II) [Ni(dtb)₂]

تم إذابة 1.6 غرام من الكبريت (0.05 مول) باستخدام 12.5 مل من (NH₄)₂S بتركيز 25% و 10 مل من مذيب THF وتم إضافة 5 مل (0.05 مول) من البنزالددهيد إلى المحلول الناتج وصعد المحلول (reflex) لمدة عشرة دقائق، نتج محلول احمر غامق تم تخفيفه بـ 50 مل ماء مقطر وتم تبريد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة ثم اضيف له 100 مل من الايثر، تم فصل الطبقة المائية و ترشيحها لإزالة الزيادة الطيفية من الكبريت، ثم إضافة محلول مائي لأيون النيكل الثنائي إلى المحلول الناتج ((5.94 غرام (0.0249 مول) من NiCl₂.6H₂O في 50 مل ماء مقطر))، تكون راسب اخضر مزرق تم فصله بالترشيح ثم غسله بالميثانول، تمت أذابته باستخدام THF ثم ترشيحه للتخلص من هيدروكسيد النيكل الغير ذائب ثم بخر في غرفة الأبخرة (Hood) للحصول على راسب اخضر أعيدت بلورته بإذابته في



ثلاث أنواع من الانتقالات ؛ الأول $\pi^* \rightarrow n$ والذي يمثل انتقال المزدوج الإلكتروني على الكبريت إلى أوربتال π^* في الأصرة المزدوجة ويحدث في المنطقة 350 إلى 357 نانومتر، أما الانتقال الثاني فيظهر في المنطقة 282 إلى 290 نانومتر ويمثل الانتقال نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ وبالخاص بالحلقة الأروماتية وكذلك انتقالات الاصرة المزدوجة $C=S$ ، ان امتصاص حلقة البنزين يظهر في المنطقة 254 إلى 256 نانومتر⁽¹⁴⁾، ولكن وجود مجاميع حاملة للون ((chromoform في حالة تعاقب مع الأواصر المزدوجة في حلقة البنزين تسبب ازاحة حمراء لذلك فان وجود المجاميع $C=S$ ، $C-S$ ، $O-H$ تسبب ازاحة حمراء لامتناهات حلقة البنزين⁽¹⁴⁾ يبين الجدول (2) قيم امتصاص الليكاندات المختلفة العائدة للانتقالين $\pi^* \rightarrow n$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ اما المعقدات فانها بصورة عامة تظهر منطقتين مميزتين من الامتصاصات تختلف في الموقع مقارنة مع طيف الليكاند كما يتضح في الجدول (3) والشكل رقم (1) حيث تقع المنطقة الأولى بحدود 323-335 نانومتر وتعزى إلى انتقالات $\pi^* \rightarrow \pi$ مع انخفاض شديد في الامتصاص عند 351 نانومتر و الذي يعود إلى الانتقال $\pi^* \rightarrow n$ أما المنطقة الثانية فتمتد من المنطقة فوق البنفسجية القريبة إلى المنطقة المرئية (534 - 550) نانومتر وهذه غالباً ما تكون عريضة ويختلف موقعها باختلاف ألوان المركبات وهي تعود إلى انتقال الشحنة (C. Charge Transfer (T. بين الفلز و الليكاند^(15,13) كما ويبين الشكل رقم (2) مقارنة لطيف المعقد مع الليكاند والايون الحر.

دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء .

إن طيف الأشعة تحت الحمراء لجميع الليكاندات ومعقداتها الفلزية المحضرة لا يظهر حزم امتصاص ضمن المنطقة (1685 - 1715) سم⁻¹ الخاصة بمجموعة الكربونيل مما يدل على تفاعلها ويظهر بدلا عن ذلك حزم جديدة لمجموعة $C=S$ في المنطقة (1000 - 1250) سم⁻¹ بما يتوافق مع مامنشور^(16,5) أما الاصرة $C-S$ فتظهر امتصاص في مواقع مختلفة، فقد تظهر حزم مط هذه الاصرة في الموقع

تم تحضير محلول معقد $[Ni(dtb)_2S]$ يحتوي 2.5×10^{-4} مول بإذابة 0.1057 غرام من المعقد في 100 مل من التلوين ثم قسم المحلول إلى عشرة أجزاء كل جزء 10 مل (2.5×10^{-5} مول) ثم أضيفت كميات مختلفة من Triphenylphosphine (0، 1×10^{-5} ، 1.25×10^{-5} ، 1.5×10^{-5} ، 2×10^{-5} ، 2.5×10^{-5} ، 3×10^{-5} ، 3.5×10^{-5} ، 4×10^{-5} و 5×10^{-5}) مول إلى محاليل المعقدات على التوالي، ثم تركت المحاليل لمدة ست ساعات، خففت المحاليل عشرة مرات باستخدام التلوين ثم سجل طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لها. أعيدت التجربة السابقة باستخدام المعقدات $[Ni(3-Cl-dtb)_2S]$ و $[Ni(3-Br-dtb)_2S]$ و $[Ni(dts)_2S]$.

دراسة سرعة تفاعل معقد النيكل مع Triphenylphosphine

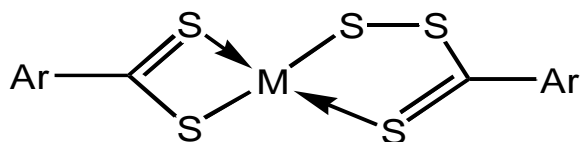
حضر محلول معقد (Dithiobenzoato) Nickel(II) (Perthiobenzoato) يحتوي 2.5×10^{-5} مول في مذيب التلوين واضيف له 2.5×10^{-4} مول من Triphenylphosphine، بعد تخفيف المحلول عشرة مرات باستخدام المذيب نفسه تم سجل طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لكل دقيقتين ولمدة أربعين دقيقة.

النتائج والمناقشة

إن الغرض من استعمال THF وكبريتيد الأمونيوم هو إذابة الكبريت وكذلك تزويد التفاعل بأيون الكبريتيد. يساعد استخدام التسخين على تفسير حلقات الكبريت⁽¹⁰⁾. إن عملية تحويل اللاديهيد إلى ثنائي الكبريتيد مأتوفة في الأدبيات. كما أن عملية إحلال الكبريت محل الأوكسجين في اللاديهيدات موصوفة في عدد من البحوث^(12,11). يتم استخدام الايثر بعد عملية تحضير الليكاندات وذلك لغرض إزالة الزيادة من اللاديهيد، يتم ترشيح الليكاند قبل إضافة ملح الأيون الفلزي لغرض التخلص من الزيادة من الكبريت. يبين الجدول رقم (1) الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة، يبين الجدول تباين في ألوان هذه المعقدات حيث تتميز معظمها بألوان غامقة نتيجة لانتقال الشحنة⁽¹³⁾

طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

تظهر مركبات الـ Dithiolate المبينة صيغتها العامة في ادناه:



تتفاعل مع ثلاثي فنييل الفوسفين (PPh_3) ويتم سحب ذرة كبريت من المعقد وكما موضح في المخطط (3) (7). يبين الشكل رقم (3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل مع Dithiobenzoate و perthiobenzoate قبل وبعد إضافة PPh_3 للمعقد. حيث يلاحظ ظهور حزمة امتصاص جديدة في الموقع 600 نانومتر مع اختفاء الحزمة في الموقع 540 نانومتر. علماً بأن عملية القياس تتم بعد مرور ست ساعات لغرض إعطاء الوقت الكافي للتفاعل.

يبين الشكل رقم (4) تركيز PPh_3 الذي يكافئ تركيز المعقد فعند استخدام المعقد بتركيز 2.5×10^{-5} مول و تراكيز مختلفة من PPh_3 يلاحظ زيادة محدودة لامتصاصية المحاليل المقاسة بعد ست ساعات من إضافة PPh_3 حتى تصل الامتصاصية إلى الاستقرار. إن تركيز PPh_3 الذي تستقر فيه الامتصاصية هو التركيز المكافئ لتركيز المعقد ويكون هنا 2.5×10^{-5} مولاري

سرعة تفاعل معقدات النيكل مع Triphenylphosphine

يبين الشكل رقم (5) تغير امتصاصية معقد $[\text{Ni}(\text{dtb})_2\text{S}]$ بتركيز 2.5×10^{-5} مول مضاف إليه PPh_3 بتركيز 2.5×10^{-4} مول مع الوقت عند الطول الموجي 600 نانومتر حيث يلاحظ زيادة قيمة الامتصاصية إلى الزمن 23 دقيقة ثم تستقر. وبتطبيق معادلة السرعة لتفاعلات المرتبة الأولى (21) معادلة (a) للناتج، يلاحظ انه التفاعل يتبع هذه المرتبة.

$$\ln \frac{A_t}{A_\infty} = k t \dots\dots\dots (a)$$

(860 – 890) سم⁻¹ أو الموقع (750 – 790) سم⁻¹ (16)، كما ورد ظهورها في المنطقة (600–700) سم⁻¹ (14). كما يلاحظ ظهور حزمة أخرى في طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات في الموقع (900–1050) سم⁻¹ والتي تعود إلى اهتزاز المجموعة CSS. كذلك تظهر حزمة أخرى للليكاندات المختلفة في الموقع (2400 – 2600) سم⁻¹ هذه الحزمة لم تظهر في طيف المعقدات، تعود هذه الحزمة إلى الاهتزاز المطي لاصرة S–H (17). إن جميع المعقدات تظهر حزمة امتصاص في المنطقة (300–400) سم⁻¹ أو المنطقة (440–490) سم⁻¹ والتي يمكن تشخيصها بأنها تردد الاصرة M – S (18).

عموماً فإن اغلب المعقدات تمتلك حزمة عريضة في المنطقة (3200 – 3600) سم⁻¹ والتي تعزى إلى وجود ماء التبلور وكذلك إلى حزم انحناء الاصرة HOH لماء التبلور عند الموقع 1600 سم⁻¹ تقريباً (19).

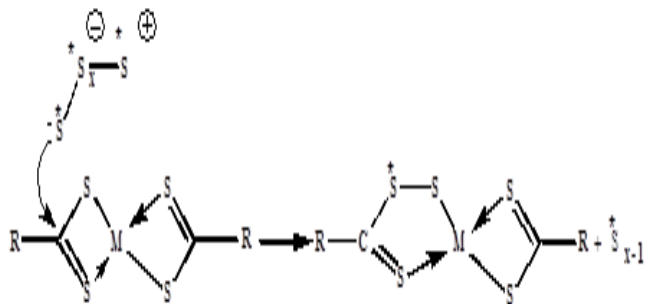
يبين الجدول (4) حزم تردد الاصرة C=S و C–S ومجموعة CSS وكذلك تردد الاصرة M – S.

آلية تحول الالديهيد إلى ثنائي الكبريتيد

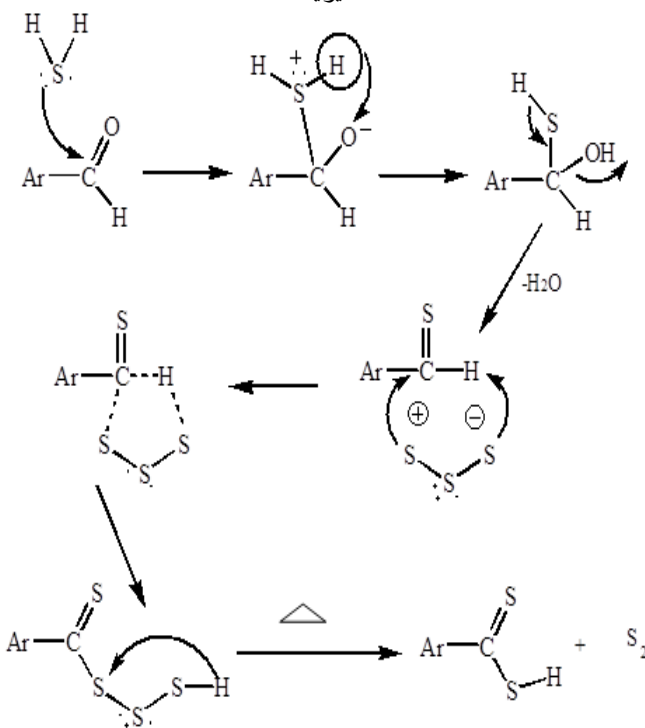
تشير دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لمختلف الليكاندات إلى ظهور حزمة امتصاص للمجموعة C = S وأخرى للمجموعة S–H مع اختفاء حزمة امتصاص المجموعة C = O في الالديهيد مما يدل على تفاعل مجموعة الكاربونيل وتكون مجموعة ثنائي الكبريتيد، وهذا الأسلوب متبع في الكثير من التفاعلات العضوية (20,12,4)، إن استخدام كبريتيد الأمونيوم يجهز التفاعل بكبريتيد الهيدروجين، كما إن إضافة الكبريت إلى كبريتيد الأمونيوم يساعد على الحصول على أيون البولي سلفايد (S_3^{2-}) على شكل أمونيوم بولي سلفايد $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_3]$ (7) وعلى هذا الأساس يمكن اقتراح الميكانيكية الموضحة في المخطط رقم (2).

دراسة تأثير إضافة ثلاثي فنييل الفوسفين.

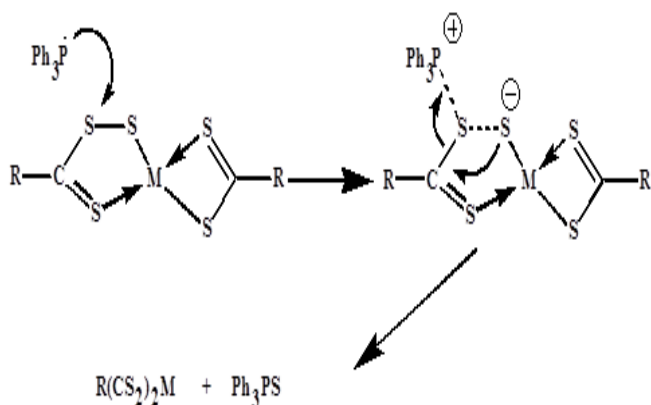
إن معقدات الـ (Dithiolate-perthiolate) والمبينة صيغتها أدناه :-



مخطط رقم (1) : ميكانيكية إضافة وسحب الكبريت في معقدات ثنائي الثايوليت



مخطط رقم (2) : ميكانيكية تحويل الالديهيد الى ثنائي الكبريتيد



مخطط رقم (3): تأثير إضافة ثلاثي فنييل الفوسفين

جدول (1) الخواص الفيزيائية والتجريبية للمعقدات

No.	Complex Name	Abbreviator	m.p. C°	color	% نسبة الناتج
1	(Dithiobenzoato	[Ni(dtb) ₂	190-192	violet	51%

حيث A_{∞} الامتصاصية النهائية للناتج ، A_t الامتصاصية

للناتج في الزمن t ، k ثابت السرعة ، t الزمن، وعند رسم $\ln(A_t/A_{\infty})$

مقابل t الشكل رقم (6) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي

(0.0508) والذي يمثل ثابت السرعة وبقيمة مقدارها 0.0503 دقيقة⁻¹،

أما الشكل رقم (7) فيبين طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعد

النيكل عند تفاعله مع PPh_3 في أوقات مختلفة حيث يلاحظ انخفاض

في قيمة الامتصاص عند 540 نانومتر وارتفاع الامتصاصية عند 600

نانومتر مع بقاء قيم الامتصاص دون تغير عند الطول الموجي

580 نانومتر (isobestic point).

تمت دراسة سرعة التفاعل لمعقدات النيكل الأخرى مع

ليكاندات (dts)، (3-Cl-dtb)، (3-Br-dtb) وكانت النتائج مقاربة لما

تم الحصول عليه في الدراسة السابقة. كذلك فان قيم k لا تتأثر كثيراً و

تبقى ثابتة عند تغير درجة حرارة التفاعل بين (25 - 55) مئوية،

جدول (5).

نستنتج مما سبق :

- تتكون اغلب معقدات الـ Dithiolate من ارتباط جريئين من

- الليكاند مع ذرة فلز واحدة.

- تتميز اغلب المعقدات بألوانها الداكنة ويظهر ذلك واضحاً في طيف

الأشعة فوق البنفسجية المرئية حيث يلاحظ امتصاص مميز لحزم

نقل الشحنة في المنطقة المرئية.

- تتفاعل معقدات النيكل الثنائي مع الـ Triphenylphosphine

لوجود ذرة كبريت إضافية وهذا دليل على إن معقدات النيكل

الثنائية تكون مركبات بصيغة الـ Perthiolate.

- تركيز ثلاثي فنييل الفوسفين الذي تستقر فيه الامتصاصية هو

التركيز المكافئ لتركيز المعقد.

- سرعة تفاعلات المعقدات المحضرة مع ثلاثي فنييل الفوسفين هي

بحدود 0.05 دقيقة⁻¹

3	[Ni(3-Br-dtb) ₂ S]	1059	970	750	620	436
4	[Ni(dts) ₂ S]	1201	952	754		459

جدول (5) : سرع تفاعل معقدات النيكل الثنائي مع
.Triphenylphosphine

Temperature C ^o	k (min. ⁻¹)			
	[Ni(dtb) ₂ S]	[Ni(3-Cl-dtb) ₂ S]	[Ni(3-Br-dtb) ₂ S]	[Ni(dts) ₂ S]
25	0.0508	0.049	0.052	0.0501
35	0.051	0.050	0.051	0.0513
45	0.0515	0.051	0.0518	0.0516
55	0.0518	0.0517	0.0521	0.0523

2	3-chloro-dithiobenzoato-3-chloro-perthiobenzoato Nickel(II)	[Ni(3-Cl-dtb) ₂ S]	240-241	violet	46%
3	3-Bromo dithiobenzoato-3-Bromo perthiobenzoato Nickel(II)	[Ni(3-Br-dtb) ₂ S]	255-257	violet	47%
4	(dithiosalicylato - perthiosalicylato Nickel(II)	[Ni(dts) ₂ S]	204-206	violet	49%

جدول (2) : حزم الامتصاصات الإلكترونية للبيكاندات المختلفة :

No.	Ligand Name	Abbreviation	BBλ _{BBmax} BBπ → π ^{PP*PP} (nm.)	BBλ _{BBmax} BBn → π ^{PP*PP} (nm.)
1	Dithiobenzoato	dtb	290	351
2	3-Chlorodithiobenzoato	3Cl-dtb	283	351
3	3-Bromodithiobenzoato	3Br-dtb	282	350
4	Dithiosalicylato	dts	297	357

جدول (3) : قيم الامتصاص الأعظم λ_{max} لحزم المعقدات المختلفة في مذيب

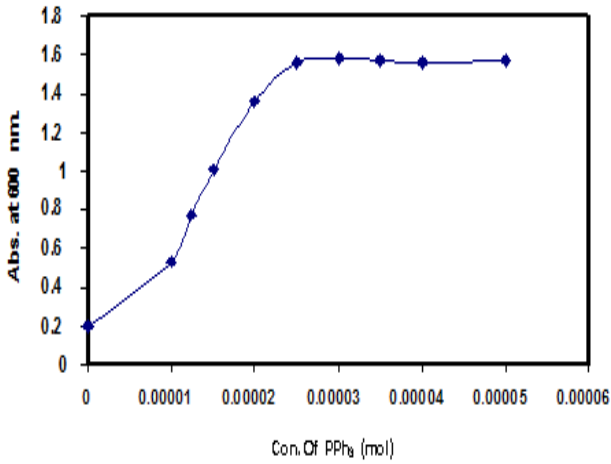
THF

No.	Complexes	BBλ _{BBmax} BBπ → π ^{PP*PP} (nm.)	BBλ _{BBmax} C. T. (nm.)
1	[Ni(dtb) ₂ S]	335	540
2	[Ni(3-Cl-dtb) ₂ S]	334	534
3	[Ni(3-Br-dtb) ₂ S]	330	542
4	[Ni(dts) ₂ S]	323	550

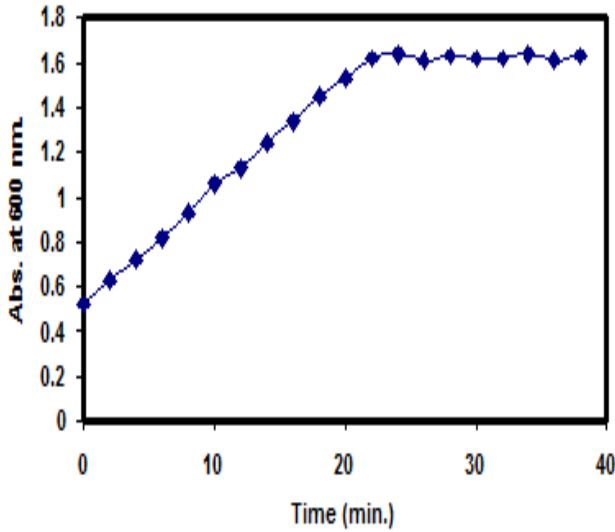
جدول (4) : حزم الأشعة تحت الحمراء الأكثر تشخيصاً لمعقدات

Dithiobenzoate

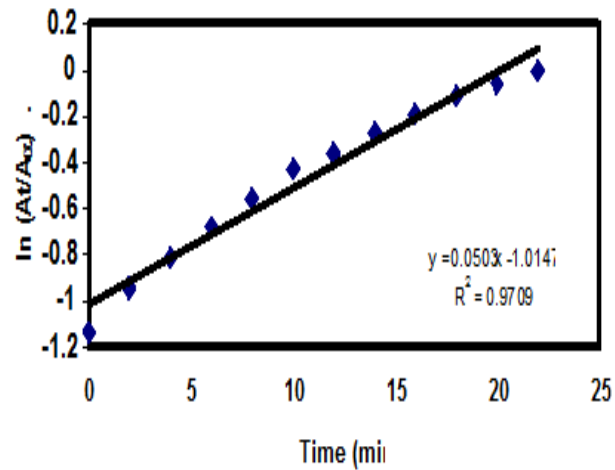
No.	complexes	ν _{C=S} cm ⁻¹	ν _{CSS} cm ⁻¹	ν _{C-S} cm ⁻¹	ν _{C-X} cm ⁻¹	ν _{M-S} cm ⁻¹
1	[Ni(dtb) ₂ S]	1091	977	756		437
2	[Ni(3-Cl-dtb) ₂ S]	1091	999	783	623	437



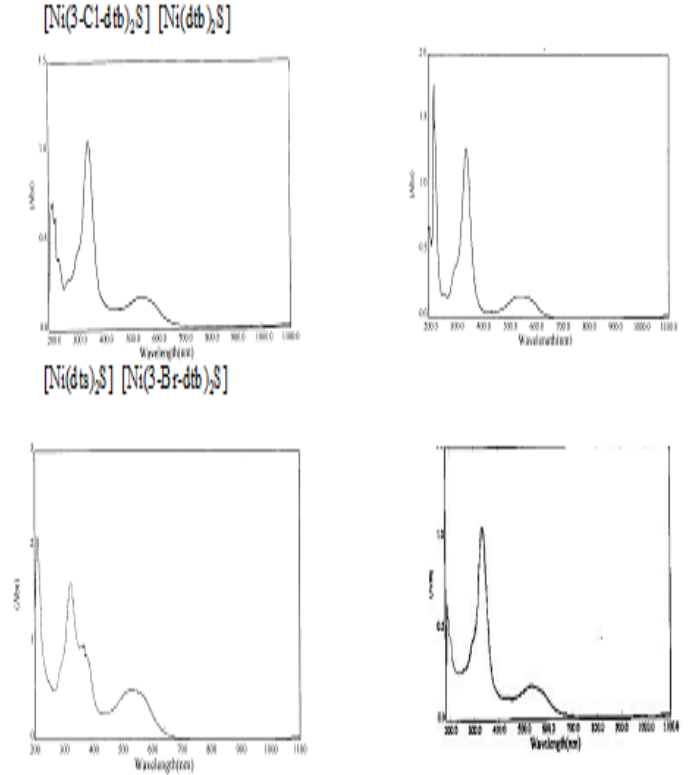
شكل (4) : يبين تركيز ثلاثي فينيل الفوسفين المكافئ لـ 2.5×10^{-5} مول من المعقد $[\text{Ni}(\text{dtb})_2\text{S}]$.



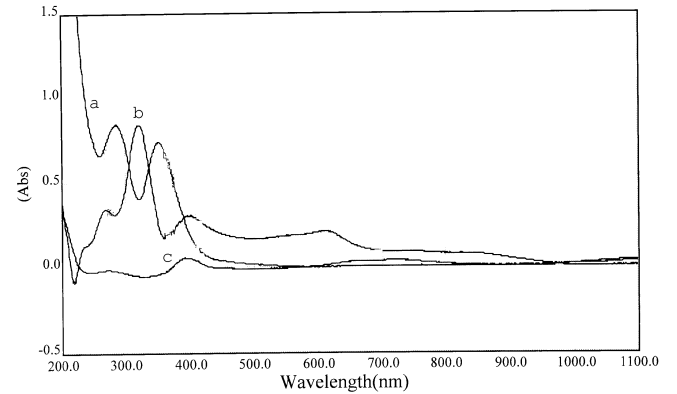
شكل (5) : تفاعل المعقد $[\text{Ni}(\text{dtb})_2\text{S}]$ مع ثلاثي فينيل الفوسفين كدالة للزمن



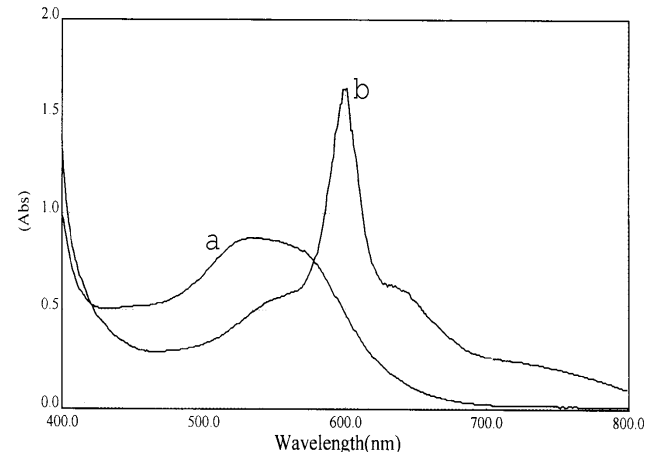
شكل (6) : مخطط المرتبة الأولى كدالة للزمن لتفاعل معقد $[\text{Ni}(\text{dtb})_2\text{S}]$ مع ثلاثي فينيل الفوسفين. A_∞ و A_t امتصاصية الناتج عند الطول الموجي 600 نانومتر في نهاية التفاعل وفي الوقت t على التوالي.



شكل (1) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقدات في مذيب THF



شكل (2) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للليكاند dtb (منحني a) والمعقد $[\text{Ni}(\text{dtb})(\text{ptb})]$ (منحني b) ولأيون Ni^{2+} الحر (منحني c)



شكل (3) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد $[\text{Ni}(\text{dtb})_2\text{S}]$ a - قبل إضافة PPh_3 و b - بعد إضافة PPh_3

10-D.F.Shriver, P.W.Atkins and C.H.Lanyford,
“Inorganic chemistry”, Oxford, Tokyo (1990).

11-B. Viard, J. Amaudrat , J.S. Pala , A. Fakhr , Y.
Mugnier and C. Moise, J. Organomet. Chem. ,292,
403, (1985).

12-M. C. Aragoni , M. Arca , F. Demartiu , F.A.
Devillanova A. Garau , F. Isaia , F. Lelj , V.
Lippolis and G. Verani , J. Am. Chem. Soc., 121,
7098, (1999).

13-D.Nicholis “ Complexes and First-Row Transition
Elements”, Translated by W. I. Azeez , Al-Mosel
Univ. , Iraq , (1984).

14-O.Piovesana and L.Sestili, Inorg. Chem., 18,2126,
(1979).

15- V. Starodub, S. Vitushkina, D. Kamenskyi, A.
Anders, V. Cheranovskii, H. Schmidt, D.
Steinborn, I. Potocnak, M. Kajnakova, A.
Radvakova and A. Feher. J.Phys.Chem.Solids,
73,350,(2012).

16-C. W. Schlapter and K. Nakamoto , Inorg. Chem.,
14 , 1330 , (1975).

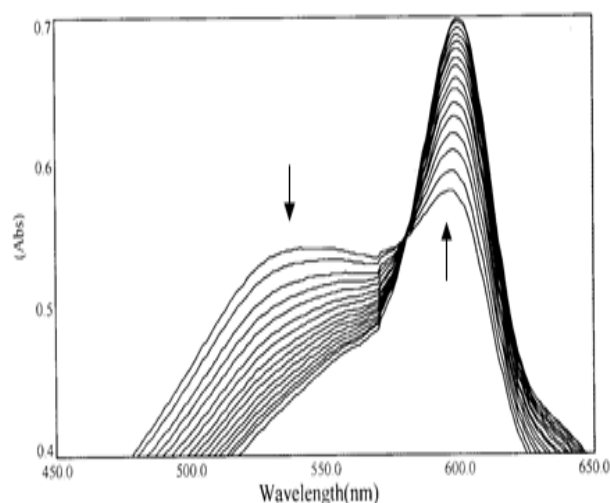
17-Silvrtein , Bassler and Morrill “ Spectrometric
Identification of Organic Compounds “ 4th edition ,
John Wiley & Sons. New York (1981).

18-D. Coucouvanis , N. C. Baenziger and S. M.
Johnson, J. Am. Chem. Soc. , 95 , 3875 , (1973).

19-K. Nakamoto “ Infrared and Raman Spectra of
Inorganic and Coordination Compounds “ part B ,
5th edition , John Wiley & Sons, Inc. (1997).

20- S. Takaishi, N. Ishihara, K. Kubo, K. Katoh, B.
Breedlove, H. Miyasaka and M. Yamashita. Inorg.
Chem., 50,6405,(2011).

21-P. W. Atkins “ Physical Chemistry “ 6th edition ,
Oxford (1998).



شكل (7) : طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لتفاعل المعقد

[Ni(dtbbpy)₃] مع ثلاثي فنييل الفوسفين كدالة للزمن من 5 الى 20 دقيقة-1

المصادر

1-M. Gennari, M. Orio, J. Pecaut, E. Bothe, F. Neese,
M. Collomb and C. Duboc. Inorg.
Chem.,50,3707,(2011).

2-J.P.Donahue, C.R.Goldsmith, U.Nadiminti and R.H.
Holm. J .Am. Chem. Soc., 120, 12869, (1998).

3-J.M.Burke and J.P.Fackler, Jr., Inorg. Chem.,
11,3000, (1972).

4- E. Hosler, R. Herbst, M. Maroney and B. Chohan.
Dalton Trans. 41,804, (2012).

5-G.Cauquis and A.Deronzier, J. Inorg. Nucl.
Chem.,41,1163,(1979).

6-A.A.Watson, J. Chem. Soc., 2100, (1964).

7-J.P.Fackler, Jr., J.A.Fetchin and D.C.Fries, J. Am.
Chem. Soc., 94, 7323, (1972).

8-J.P.Fackler, Jr.and J.A.Fetchin, J. Am. Chem. Soc.,
92, 2912, (1970).

9. A. Sivaramakrishna, H. Clayton and U.
Muralikrishna. J. Coord. Chem. 64,1309, (2011)

SYNTHESIS AND KINETIC STUDY FOR NICKEL (II) SOME THIOLATE COMPLEXES

KAISS R. IBRAHEEM ISMAIL K. AL-KHATEEB AYAD H. JASSIM

Email : iskhibkh@yahoo.com

ABSTRACT:

Four derivatives of dithiolate (3-Chlorodithiobenzoato-3,Dithiobenzoatoperthiobenzoato nickel(II) [Ni(dtb)2S], 3-Bromodithiobenzoato-3, chloroperthiobenzoato nickel(II) [Ni(3-Cl-dtb)2S], Dithiosalicylato perthiosalicylato, chloroperthiobenzoato nickel(II) [Ni(3-Cl-dtb)2S] Bromoperthiobenzoato nickel(II), [Ni(3-Br-dtb)2S] and nickel(II) [Ni(dts)2S] were used to synthesize various complexes with metal ions of Ni(II). The synthesis was done by reacting the appropriate aldehyde with sulfur and ammonium sulfide in THF to convert the groups of C = O and C – H in to C=S and C–S respectively. The UV.-Visible and FT-IR spectra were recorded for all complexes, the frequency of M–S bond was observed in the region of 440–490 cm⁻¹. The effect for addition of triphenylphosphine, on the complexes was studied. The nickel complexes were highly affected by triphenylphosphine. The rate and order of this reaction were determined. We found that the order of decomposition reaction is first order for all complexes with constant rate of 0.05 min⁻¹.