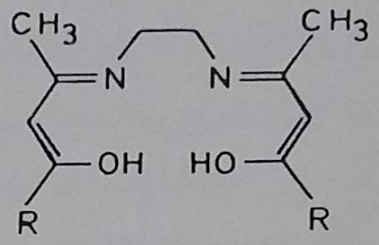
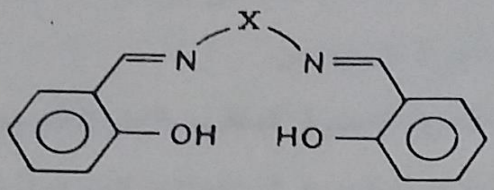
## الخلاصة


تم تحضير أربع من قواعد شف اثنان منها مشتقة من الاسيتايل اسيتون وثلاثي فلورو اسيتايل اسيتون مع الاثلين ثنائي امين، AA.EN و TFAA.EN على التوالي، و اثنان مشتقة من الساليسالديهايد مع الاثلين ثنائي امين و اورثو–فنلين ثنائي امين، SAL.EN و SAL.PN على التوالي.

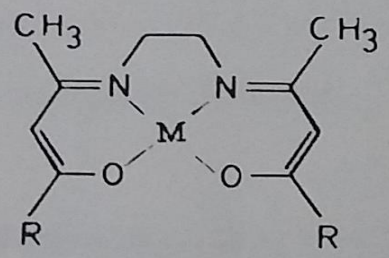


R=$CH_3$ ; AA.EN
=$CF_3$ ; TFAA.EN

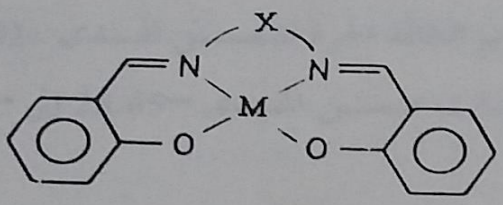


X=$(CH_2)_2$ ; SAL.EN
=o-phenylene ; SAL.PN

وتم تحضير بعض المعقدات الفلزية للنحاس الثنائي و الفاناديوم الرباعي من هذه القواعد وهي:



R=$CH_3$, M=$Cu^{2+}$ ; Cu(AA.EN)
=$CF_3$, M=$Cu^{2+}$ ; Cu(TFAA.EN)



X=$(CH_2)_2$, M=$Cu^{2+}$ ; Cu(SAL.EN)
=$VO^{2+}$ ; VO(SAL.EN)
X=o-phenylene, M=$Cu^{2+}$ ; Cu(SAL.PN)
=$VO^{2+}$ ; VO(SAL.PN)

تم تشخيص المركبات المحضرة باستخدام مطيافية المنطقة فوق البنفسجية و المرئية و مطيافية المنطقة تحت الحمراء و درجة الانصهار. أوضحت أطياف المنطقة فوق البنفسجية للمركبين AA.EN و TFAA.EN ظهور حزمة مزدوجة ضمن المدى 300–335 نانومتر تعود للانتقال الإلكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ ، أما المركبين SAL.EN و SAL.PN فقد أظهرت حزم عند 223 و 259 و 320 نانومتر للمركب الأول، 220 و 260 و 327 نانومتر وكتف عند 370 نانومتر للمركب الثاني عائدة للانتقال الإلكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$. و أظهرت المعقدات الفلزية Cu(AA.EN) و Cu(TFAA.EN) حزمتين عند 251 و 308 نانومتر للمعقد الأول وحزمتين عند 239 و 302 نانومتر للمعقد الثاني، أما المعقدات Cu(SAL.EN) و Cu(SAL.PN) فقد أظهرت أطيافها فوق

البنفسجية حزم عند 240 و 275 و 358 نانومتر للمعقد الأول وحزم عند 241 و 307 و 417 نانومتر مع أكتاف للمعقد الثاني، و أظهرت المعقدات VO(SAL.EN) و VO(SAL.PN) حزم عند 241 و 284 و 362 نانومتر للمعقد الأول وحزم عند 243 و 317 و 400 نانومتر مع كتف للمعقد الثاني. إن جميع المعقدات الفلزية أظهرت ضمن أطيافها المرئية امتصاصات ضعيفة الشدة $\varepsilon < 100$ ضمن المدى 540–600 نانومتر تعود للانتقال الإلكتروني d-d. أوضحت أطياف المنطقة تحت الحمراء لجميع المركبات المحضرة حزمة امتصاص قوية الشدة ضمن المدى 1580–1638 سم$^{-1}$ تعود للتردد الاتساعي لأصرة الازوميثين.

درس تداخل حامض–قاعدة لويس للمعقدات الفلزية المحضرة كمتقبلات إلكترونية مع واهبات إلكترونية نتروجينية و اوكسجينية و كبريتية في البنزين و تم حساب عدد مولات تداخل الواهب الإلكتروني–المعقد الفلزي و لوحظ إن جميع التداخلات تمت بنسبة 1:1، وعينت ثوابت الاتزان لتداخل المعقدات الفلزية مع هذه الواهبات الإلكترونية وكانت القيم المحسوبة اقل من 150 لتر/مول و إن أقوى تداخل هو مع الواهب الإلكتروني النتروجيني. تم تحديد قيم الدوال الثرموديناميكية $\Delta H$ و $\Delta G$ و $\Delta S$ لتداخلات حامض–قاعدة لويس، و كانت قيم حرارة التفاعل ضمن المدى –8.62 إلى –22.3 كيلو جول/مول، وقيم الطاقة الحرة ضمن المدى +0.92 إلى –11.63 كيلو جول/مول، أما قيم العشوائية فكانت ضمن المدى –25.65 إلى –42.47 جول/مول كلفن.

درس تأثير الأيون الفلزي في عملية تداخل حامض–قاعدة لويس و أظهرت الدراسة أن ثوابت الاتزان لتداخل معقدات الفاناديوم الرباعي (71.90 لتر/مول، عند 30 ° م) اكبر من ثوابت الاتزان لتداخل معقدات النحاس الثنائي (7.12 لتر/مول، عند 30 ° م) مع الواهب الإلكتروني نفسه بسبب التجاذب الأقوى لمعقدات الفاناديوم مع الواهب الإلكتروني و العائدة للشحنة الموجبة الأكبر لأيون الفاناديوم الرباعي بالمقارنة مع أيون النحاس الثنائي.

أظهرت دراسة تأثير الليكاند ضمن تركيب معقدات النحاس في عملية التداخل مع الواهب الإلكتروني نفسه إن ثوابت الاتزان تزداد حسب الترتيب آلاتي:

| Cu(TFAA.EN) | > | Cu(SAL.PN) | > | Cu(SAL.EN) | > | Cu(AA.EN) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 22.55 | | 11.13 | | 7.12 | | 1.69 |

و يعود الاختلاف في قيم ثوابت الاتزان إلى تأثير السحب أو الدفع الإلكتروني لليكاند على الكثافة الإلكترونية لأيون النحاس الثنائي، حيث يحدث تداخل أقوى للواهب الإلكتروني مع

المعقد الفلزي الذي يحتوي ليكاند ساحب للكثافة الإلكترونية (TFAA.EN) مقارنة بليكاند دافع للكثافة الإلكترونية (AA.EN) .

تمت دراسة تأثير المعوضات الدافعة و الساحبة في البريدين على عملية التداخل مع Cu(SAL.EN) ، و أظهرت أن أقوى تداخل هو مع الواهب 4-امينو بريدين ، و قيم ثوابت الاتزان لهذه التداخلات تكون حسب ترتيب معوضات البريدين الاتي:

4-Aminopyridine > 4-Methylpyridine > 3-Methylpyridine > Pyridine >
3.73 2.46 1.79 1.27
2-Methylpyridine > Pyridine-3-carboxaldehyde
0.69 0.57

إن الاختلاف في قيم ثوابت الاتزان يعود الى التفاوت في قوة الوهب الإلكتروني لهذه الواهبات و الناجم عن تأثيرات الدفع أو السحب الإلكتروني و مواقع معوضات البريدين و تأثير الإعاقة الفراغية.

تم دراسة تأثير المذيب على أحد التداخلات و هو تداخل المعقد Cu(SAL.EN) مع الواهب ن-بروبيل امين، و لوحظ إن ثوابت الاتزان تزداد حسب ترتيب المذيبات الاتي:

Benzene > Cyclohexanone > 1,2-Dichloroethane

حيث يتضح إن البنزين هو المذيب المفضل لمثل هذه الدراسة و ذلك بسبب تأثيره الأقل على عملية تداخل حامض-قاعدة لويس بالمقارنة مع المذيبات الأخرى.

فضلا عما تقدم، فقد تم استخراج ثوابت التفاعل $\rho$ للتداخل بين معوضات المواقع 3 و 4 للبريدين و متقبلات النحاس الثنائي و الفاناديوم الرباعي لكل من قواعد شف SAL.EN و SAL.PN، و أظهرت الدراسة إن قيم ثوابت التفاعل لمعقدات النحاس ( $\rho$ = + 0.824, +0.859) اكبر من قيم ثوابت التفاعل لمعقدات الفاناديوم ( $\rho$ = + 0.405, +0.344) و التي تشير إلى مقدار التحسس الأكبر لأيون النحاس الثنائي بتغير الكثافة الإلكترونية لواهبات البريدين عند المقارنة مع أيون الفاناديوم الرباعي، و أوضحت الدراسة إن الإشارة الموجبة لثابت التفاعل تشير إلى أفضلية التفاعل ذو الكثافة الإلكترونية القليلة على الأيون الفلزي.