

خدمات أكاديمية

كفاءات وطنية

معايير عالمية

دراسة
للإستشارات والدراسات والترجمة

UNIVERSITY

drasah 1 | 00966555026526

00966560972772

www.drasah.com | info@drasah.com

خدماتنا



توفير المراجع العربية والأجنبية



التحليل الاحصائي وتفسير النتائج

الاستشارات الأكاديمية



جمع المادة العلمية

الترجمة المعتمدة



 drasah1

 Info@drasah.com

 00966555026526

 00966560972772

 drasah.com



دراسة

للاستشارات والدراسات والترجمة



تواصل معنا



00966555026526

00966560972772



متواجدون على مدار الساعة



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات و علوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لإستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي
في الكيمياء
التخصص: كيمياء تحليلية
من إعداد الطلبة: الداوي إيمان ، بن طالب أحلام
بعنوان:

تأثير إمتلاء المدارات d و طبيعة المرتبط على هندسة المعقدات
الثمانية $[M(II)(4, 4'-bipyridine)(Sq)(H_2O)]_n$; تحضير ، توصيف
ونمذجة.

**Effets de l'occupation des orbitales d et de la nature du
ligand sur la géométrie des complexes octaédrique
 $[M(II)(4, 4'-bipyridine)(Sq)(H_2O)]_n$; Synthèse,
identification et modélisation.**

نوقشت و أجزيت علنا بتاريخ: 22 سبتمبر 2020

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة:

جامعة ورقلة	رئيسا	" أ "	أستاذ مساعد قسم	الزين بوبكر
جامعة ورقلة	مناقشا	" أ "	أستاذ مساعد قسم	سعيدات مصطفى
جامعة ورقلة	مشرفا و مقرا	" ب "	أستاذ مساعد قسم	زنخري الويزة
جامعة ورقلة	مساعد المشرف	" أ "	أستاذ مساعد قسم	بن نونة عبد العزيز

السنة الجامعية: 2020/2019

الملخص

في هذه الدراسة، قمنا بتحضير بعض العينات (المواد المهجنة) المستمدة من تفاعلات السلائف العضوية و غير العضوية ، إستنادا على الأحماض (حمض الغاليك، حمض الأوكساليليك، حمض الماليلك، حمض السكواريك) وكاتيونات العناصر الإنتقالية (النكل) في وجود الأمينات (4,4'-ثنائي بييريدين، الأستينايليد) الغرض من هذا البحث هو تصميم أطوار مختلفة والحصول على أنظمة هجينة بواسطة تقنية الكيمياء اللينة، بغرض توصيف مركبات مهجنة المحضرة ذات الصيغ الكيميائية الآتية:



كان يفترض أن تستند هذه الدراسة على تشخيص العينات الكيميائية مهجنة المصنعة باستخدام تقنية تحليل الأشعة السينية وطيف الأشعة تحت الحمراء، وذلك من أجل الكشف عن بنيتها الكمية والنوعية وبالتالي تراكيبها البلورية ومن ثم دراستها باستخدام برامج كيميائية حديثة. لقد تمت دراسة مجموعة من المركبات من أجل تحديد أثر إمتلاء المدارات d وطبيعة المرتبط على هندسة المعقدات الثمانية ومقارنة هذه النتائج مع مقالات علمية مشابهة لنفس هذا العمل.

كلمات مفتاحية: الكيمياء اللينة، المواد المهجنة، المعادن الإنتقالية، الأشعة السينية، البنية البلورية.

Résumé

Dans cette étude, nous avons préparé des échantillons (matériaux hybrides) issus des réactions de précurseurs organiques et inorganiques, à base d'acides (acide gallique, acide oxalique, acide malique et acide squarique) et de cations d'éléments de transition (nickel) en présence d'amines (4,4-bipyridine, acétanilide) Le but de cette recherche est de concevoir différentes phases et d'obtenir des systèmes hybrides par la technique de chimie douce, afin de caractériser les composés hybrides préparés avec les formules chimiques suivantes:



Cette étude était censée s'appuyer sur la caractérisation d'échantillons chimiques hybrides synthétisés par la technique d'analyse aux rayons X et du spectre infrarouge, afin de révéler leurs structures quantitatives et qualitatives et donc leurs structures cristallines, puis de les étudier à l'aide de programmes chimiques modernes. Un groupe de composés a été étudié afin de déterminer l'effet de la remplissage des orbitales d et de la nature corrélée sur la géométrie octaédrique des complexes et de comparer ces résultats avec des articles scientifiques similaires du même travail.

Mots- clés : Chimie douce, Matériaux hybrides, Métaux de transitions, Diffraction des rayons X, Structure cristalline.

Abstract

In this study, we prepared samples (hybrid materials) from reactions of organic and inorganic precursors, based on acids (gallic acid, oxalic acid, malic acid and squaric acid) and transition element cations (nickel) in the presence of amines (4,4- bipyridine, acetanilide) The aim of this research is to design different phases and to obtain hybrid systems by the technique of soft chemistry, in order to characterize the hybrid compounds prepared with the chemical formulas following:



This study was supposed to be based on the characterization of hybrid chemical samples synthesized by X-ray analysis and infrared spectrum theory, in order to reveal their quantitative and qualitative structures and therefore their crystalline structures, then to study them at the same time. using modern chemical programs. A group of compounds were studied in order to determine the effect of the filling of d orbitals and correlated nature on the octahedral geometry of the complexes and to compare these results with similar scientific papers of the same work.

Keywords: Soft chemistry, Hybrid materials, Transition metals, X-ray, Crystalline structure.

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
10	خصائص معدن النيكل.	1.I
11	خصائص معدن النحاس.	2.I
14	أطوال الروابط (A°) في حمض الغاليك.	3.I
15	أطوال الروابط (A°) في حمض الأوكساليك.	4.I
15	أطوال الروابط (A°) في حمض المالك.	5.I
16	أطوال الروابط (A°) في حمض السكواريك.	6.I
21	المواد الكيميائية المستعملة (المتفاعلات).	1.II
21	الأحماض المستعملة.	2.II
22	المرتبطات المستعملة.	3.II
22	المذيبات المستخدمة في التحضير.	4.II
23	الأدوات و الأجهزة المستعملة.	5.II
33	الخواص البنوية للمركبات المدروسة.	6.II
34	الخواص البلورية للمركبات المدروسة في المنشورات العلمية.	7.II
40	أطوال الروابط والزوايا للمركبات (C) و (D) (A°, \circ).	1.III
41	أطوال الروابط والزوايا للأمين 4,4-ثنائي بيبيريدين المرتبط والحر في حالة المعدن Ni (A°, \circ).	2.III
42	أطوال الروابط والزوايا للجزئ ثنائي الكرومات المرتبط والحر في حالة Ni (A°, \circ).	3.III
43	أطوال الروابط والزوايا للأمين 4,4-ثنائي بيبيريدين المرتبط والحر في حالة Cu (A°, \circ).	4.III
44	أطوال الروابط والزوايا للجزئ ثنائي الكرومات المرتبط والحر في حالة Cu (A°, \circ).	5.III
46	الأشكال الهندسية للمركبات (A), (C) و (D).	6.III
46	أطوال الروابط و الزوايا للمركب (E) (A°, \circ).	7.III
47	أطوال الزوايا للمركبين (E) و (F) (A°, \circ).	8.III

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
8	تنوع ترتيب المواد النانوية.	1.I
9	الجدول الدوري للعناصر.	2.I
12	الصيغة الكيميائية لـ 4,4'-ثنائي بييريدين.	3.I
13	الصيغة الكيميائية للأستاتانيليد.	4.I
14	حمض الغاليك.	5.I
14	حمض الأوكساليك.	6.I
15	حمض الماليك.	7.I
16	حمض السكواريك.	8.I
17	أنيونات حمض السكواريك.	9.I
18	أنيون ثنائي الكرومات.	10.I
18	حمض الفثاليك.	11.I
18	حمض السيناميك.	12.I
24	رسم تخطيطي لعملية تحضير المواد المهجنة.	1.II
25	الوحدة الجزيئية للمركب (A) $Ni(C_4H_2O_4)_2(C_{10}H_8N_2)_2^{2+} \cdot 2Cl^-$	2.II
26	الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في المركب (A) $Ni(C_4H_2O_4)_2(C_{10}H_8N_2)_2^{2+} \cdot 2Cl^-$	3.II
26	الوحدة الجزيئية للمركب (B) $[Ni(C_8H_4O_4)(C_{10}H_8N_2)(H_2O)] \cdot 3H_2O$	4.II
27	الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في (B) $[Ni(C_8H_4O_4)(C_{10}H_8N_2)(H_2O)] \cdot 3H_2O$	5.II
28	الوحدة الجزيئية للمركب $[M(Cr_2O_7)(C_{10}H_8N_2)_2]$	6.II
28	الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في المركب $[M(Cr_2O_7)(C_{10}H_8N_2)_2]$	7.II
29	الوحدة الجزيئية للمركب (E) $[Ni(C_{10}H_6O_4)(C_{10}H_8N_2)(H_2O)_2]_n$	8.II
30	الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في المركب (E) $[Ni(C_{10}H_6O_4)(C_{10}H_8N_2)(H_2O)_2]_n$	9.II
30	الوحدة الجزيئية للمركب (F) $[Ni(C_8H_4O_4)(C_{10}H_8N_2)]$	10.II
31	الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في المركب (F) $[Ni(C_8H_4O_4)(C_{10}H_8N_2)]$	11.II
35	بيئة عمل برنامج Mercury.	12.II
35	بيئة عمل برنامج Diamond.	13.II
36	الخيارات والأدوات المتنوعة في برنامج Mercury.	14.II
36	واجهة عمل برنامج Diamond.	15.II
37	خيارات وأدوات برنامج Diamond.	16.II
39	الوحدة الجزيئية للمركب (C) و (D).	1.III
40	الوحدة الجزيئية للمركبين: (أ) المركب له المعدن المركزي Cu و (ب) له المعدن المركزي Ni	2.III

الرموز والإختصارات

الرمز	التسمية
Ni	عنصر النيكل
Cu	عنصر النحاس
Co	عنصر الكوبالت
Ga	عنصر الغاليوم
Ar	عنصر الأرجون
M	معادن (Metal)
Bipy	4,4'-ثنائي بيبيدين
A°	وحدة أنغستروم
Sq	حمض السكواريك
RX	إنعراج الأشعة السينية
MEB	المجهر الإلكتروني الماسح
IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
pH	درجة الحمضية
IUCr	الإتحاد الدولي لعلم البلورات
CIF	ملف المعطيات البلورية

الفهرس

الصفحة	الفهرس
I	الإهداء
III	تشكرات
IV	قائمة الجداول
V	قائمة الأشكال
VI	قائمة الرموز
2	مقدمة عامة
4	الهدف و الإشكالية
الجزء النظري	
الفصل الأول	
عموميات حول الكيمياء اللينة و المواد المهجنة	
7	مقدمة
7	1.I الكيمياء اللينة
7	2.I المواد النانوية
8	3.I المواد المهجنة
8	4.I العناصر الإنتقالية
9	1.4.I النيكل
10	1. خصائص النيكل
10	2.4.I النحاس
11	1. خصائص النحاس
11	5.I المعقدات
11	6.I المرتبطات
12	1.6.I الأمينات
12	1. 4,4'-ثنائي بيبيريدين
12	2.6.I الأميدات
13	1. الأستانيليد
13	7.I الأحماض

13	1.7.I حمض الغاليك
14	2.7.I حمض الأوكساليك
15	3.7.I حمض الماليك
15	4.7.I حمض السكواريك
17	8.I ثنائي الكرومات
18	9.I الفتالات
18	10.I كربوكسي لاتوسينامات
الجزء التجريبي	
الفصل الثاني	
الأدوات والطرق التجريبية	
21	مقدمة
21	1.II المواد الكيميائية المستعملة
22	2.II الأدوات والأجهزة المستخدمة
23	3.II طريقة التحضير بالترسيب في درجة حرارة الغرفة
25	4.II المركبات المدروسة من المنشورات العلمية
31	5.II ملفات المعطيات البلورية (CIF)
32	6.II المنشورات العلمية الخاصة بالمركبات المدروسة
32	7.II الخصائص البنيوية للمركبات
32	8.II الخواص البلورية
32	9.II البرامج الكيميائية المساعدة
32	1.9.II ملف المعطيات البلورية CIF
34	2.9.II برنامج Mercury
34	3.9.II برنامج Diamond
34	10.II خطوات عملية النمذجة
الفصل الثالث	
النتائج و مناقشتها	
39	مقدمة
39	1.III تأثير إختلاف نوع المعدن المركزي مع ثبات

	أنواع المرتبطات على الشكل الهندسي للكرة التناسقية الأولى
41	الإستنتاج
41	2.III تأثير تغير المرتبط على الشكل الهندسي للمركب
41	1.2.III النيكل Ni
41	1. المرتبط 4,4-ثنائي بيبيريدين
42	2. المرتبط ثنائي الكرومات
43	2.2.III النحاس Cu
43	1. المرتبط 4.4-ثنائي بيبيريدين
44	2. المرتبط ثنائي الكرومات
44	الإستنتاج
45	3.III تأثير عدد المرتبطات مع ثبات نوع المعدن المركزي على الشكل الهندسي للكرة التناسقية الأولى
47	الإستنتاج
49	خلاصة عامة
51	المراجع
55	الملاحق

الفصل الأول



عموميات حول الكيمياء اللينة و المواد المهجنة



مقدمة:

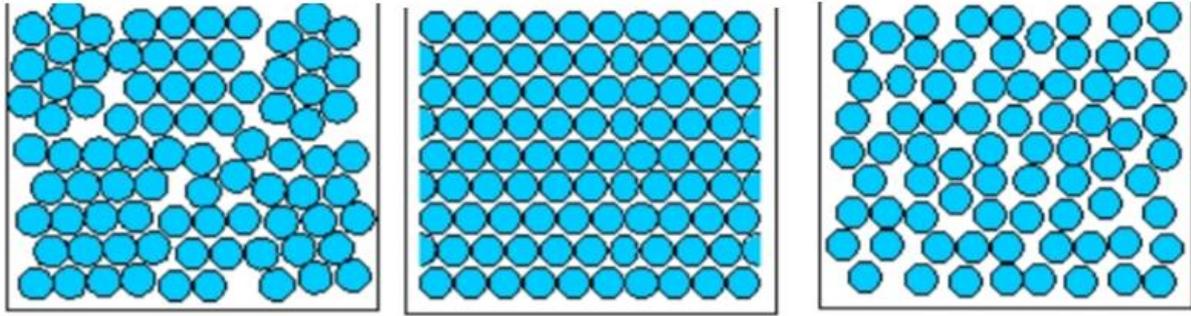
المبتغى من هذا الفصل الأول متعدد، سنتطرق إلى مفاهيم مختلفة من أجل بناء أسس متينة تستند إليها الفصول التالية، لهذا سنرى أولاً بالتفصيل ما هي الكيمياء اللينة وعموميات المواد المهجنة المسامية وكذا خصائص مختلف المواد الداخلة في تصنيعها كالمعادن الإنتقالية (النيكل، النحاس) والمرتبطات والأحماض.

1.I الكيمياء اللينة:

ظهر مصطلح الكيمياء اللينة "la chimie douce" من قبل الكيميائيين الفرنسيين في سبعينات القرن الماضي [7] وهي تقنية تسمح بتحضير مواد عن طريق تفاعلات بلمرة غير عضوية في محلول من السلائف الجزيئية، ما يميز هذه التقنية أنها غير مكلفة وتجرى في درجات حرارة منخفضة ($T \downarrow \downarrow$) [8] مع إنتاج مواد مهجنة ذات خصائص فريدة ومثيرة للإهتمام أفضل من المواد التي يتم الحصول عليها عن طريق التفاعلات التقليدية [9].

2.I المواد النانوية:

رغم أن العلماء لم يضعوا تعريفاً دقيقاً لهاته المواد إلا أنهم أجمعوا على أنها مواد تتميز بحجمها الصغير جداً ومقاس من سلم النانومتري للذرات والجزيئات، حيث يمكن أن تأخذ هذه المواد أشكالاً مختلفة (كروية أو أنبوبية أو أساسية أو غيرها) من الأشكال وقد يكون ترتيبها الذري إما مواد لابلورية (amorphous) أي أنها لا تملك ترتيباً ذرياً محدد أو تكون أيضاً في صورة مواد أحادية البلورة (single crystalline) أي تملك ترتيب محدد ثابت للذرات يتكرر باستمرار أو توجد على شكل متعدد البلورات (polycrystalline) (الشكل 1.I).



(1) مواد لا بلورية

(2) مواد أحادية البلورة

(3) مواد متعددة البلورة

الشكل 1.I: تنوع ترتيب المواد النانوية [10].

3.I المواد المهجنة:

إن مفهوم المواد المهجنة لم يظهر إلا باكتشاف الكيمياء اللينة، فهي مركبات ثانوية على المستوى الجزيئي أو المستوى النانومتري تحتوي على مكون واحد على الأقل من المكونات العضوية أو الغير العضوية حيث تكون على المستوى الماكروسكوبي [11].

كما تعرف على أنها نظام يتعايش فيه كل من المواد العضوية وغير العضوية مع الطبيعة المهجنة لهذه المواد التي تعطيها خصائص وسيطية بين المعادن والمواد العضوية [12].

4.I العناصر الإنتقالية:

تطلق تسمية العناصر الإنتقالية على العناصر التي لها طبيعة الكترونية فرعية d (معدن انتقالي) أو طبقة الكترونية f (لانثيدات، أكتينيدات) ممثلة جزئياً [13] (2.II)، سميت بالإنتقالية لأنها مرحلة انتقالية بين مدار s ومدار p وتكمن خصوصيتها في مداراتها الذرية التي تمنحها خصائص ومميزات معينة (اللون، البريق، التوصيلية..)[14] بالإضافة الى خصائص حفزية [15] مثل Ni و Co، تمتاز بالقدرة على تكوين معقدات أكثر من العناصر غير الانتقالية [16] وهذا يرجع إلى أن حجم أيونات العناصر الانتقالية صغير نسبياً [17].

1A										2										10										18																																																																																																																																																					
1										2										13										14										15										16										17										18																																																																																																													
H										He										B										C										N										O										F										Ne																																																																																																													
Li										Be										Al										Si										P										S										Cl										Ar																																																																																																													
Na										Mg										Ga										Ge										As										Se										Br										Kr																																																																																																													
K										Ca										Sc										Ti										V										Cr										Mn										Fe										Co										Ni										Cu										Zn										Ga										Ge										As										Se										Br										Kr									
Rb										Sr										Y										Zr										Nb										Mo										Tc										Ru										Rh										Pd										Ag										Cd										In										Sn										Sb										Te										I										Xe									
Cs										Ba										La										Hf										Ta										W										Re										Os										Ir										Pt										Au										Hg										Tl										Pb										Bi										Po										At										Rn									
Fr										Ra										Ac										Th										Pa										U										Np										Pu										Am										Cm										Bk										Cf										Es										Fm										Md										No										Lr																			

الشكل 2.I: الجدول الدوري للعناصر.

تم اختيار كل من النيكل والنحاس لإستخدامهما في تحضير المعقدات في هذا العمل وفي ما يلي سنسرد هذان العنصران:

1.4.I النيكل:

في عام 1751 قام الكيميائي أكسيل فريدريك كرونستيدت، تلميذ العالم الكيميائي ج. براندت (مكتشف الكوبالت CO) بعزل و وصف العينة الأولى لمعدن جديد سمي بإسم النيكل وهو معدن أبيض فضي، لماع، صلب ومقاوم للتآكل. يعد واحد من أكثر الفلزات الانتقالية دراسة اليوم بفضل خصائصه المميزة، يستخدم في تصنيع العديد من المنتجات المنتشرة عبر القطاعات الصناعية، العسكرية، المعمارية ونظرا لصلابته وخصائصه المقاومة للأكسدة والتآكل يستخدم في تكوين السبائك والعملات المعدنية وتصنيع الأقطاب الكهربائية وكذا الطلاء [18].

تبلغ وفرة عنصر النيكل في القشرة الأرضية 84 مغ/كغ وهو العنصر الرابع والعشرين من العناصر الكيميائية الأكثر وفرة [19].

1. خصائص النيكل:

Ni	الرمز الكيميائي
28	العدد الذري
58,71 غ/مول	الكتلة الذرية
8,9 غ/سم ³ عند درجة حرارة 20°	الكثافة
1,8	الكهروسلبية (مقياس باولينغ)
1453 C°	درجة حرارة الإنصهار
2732 C°	درجة حرارة الغليان
[Ar] 3d ⁸ 4s ²	التوزيع الإلكتروني

الجدول 1.I: خصائص معدن النيكل.

2.4.I النحاس:

تم إكتشاف النحاس (Cu) منذ آلاف السنين ويعتبر معدنًا انتقاليًا وهو عنصر أساسي ضروري للحياة لجميع الكائنات الحية بنسب معينة [20]، هو عنصر كيميائي رمزه Cu ذو الرقم الذري 29، ينتمي إلى المجموعة (IB) من الجدول الدوري، فلز ذو لون ضارب إلى الحمرة أو برتقالي محمر. النحاس معدن نقي ومقاوم جدًا للتآكل، ولكنه أيضًا مرن جدًا، يحتوي النحاس على مدار s يشغله إلكترون واحد على طبقات فرعية بينما الطبقة d مملوءة بالكامل مما يسمح بتشكيل روابط معدنية، يمكن أن يتواجد في الظروف العادية في أربع حالات أكسدة 0.1.2.3 [21].

خصائص النحاس (الموصلية الكهربائية العالية ومقاومة التآكل) تجعل هذا المعدن موردًا طبيعيًا يستخدم على نطاق واسع في الكهرباء والإلكترونيات، البناء، الهندسة المعمارية والمنتجات الاستهلاكية (أدوات

المطبخ) وأيضاً في عملات معدنية مثل اليورو، كما أنه معدن مثالي لدراسة تأثير الارتباط الإلكتروني (Electronic correlation) على البنية الإلكترونية للمركبات المعدنية الانتقالية بشكل عام [22].

1. خصائص النحاس:

Cu	الرمز الكيميائي
29	العدد الذري
63,54 غ/مول	الكتلة الذرية
8,94 غ/سم ³ عند درجة حرارة 20°	الكثافة
1.90	الكهروسلبية (مقياس باولينغ)
1084.62 C°	درجة حرارة الانصهار
2562 C°	درجة حرارة الغليان
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	التوزيع الإلكتروني

الجدول 2.I: خصائص معدن النحاس.

5.I المعقدات:

في الكيمياء المعقد يتكون من أيون مركزي أو ذرة غالباً ما تكون من معادن العناصر الانتقالية، مرتبطة بروابط كيميائية بعدد من الأيونات أو الجزيئات تسمى بالمرتبطات (ligands)، إجمالاً يبدو المعقد وكأن له كيانه له خواصه الفيزيائية والكيميائية المميزة وتفاعلاته النوعية التي قد تختلف تماماً عن تفاعلات العناصر المكونة له [23].

6.I المرتبطات:

المرتبطات هي الأيونات التي تحمل شحنة سالبة أو جزيء متعادل (NH₃, H₂O) أو جزيئات عضوية (Squarte C₄O₄⁻²) التي تحيط بالذرة المركزية برابطة كيميائية بحيث ترص نفسها حول أيون

المعدن (الفلز) المركزي بشكل هندسي وليس عشوائي. تصنف المرتبطات بناءً على عدد الذرات المانحة للإلكترونات (أحادية المخلب، ثنائية المخلب أو متعددة المخلب).

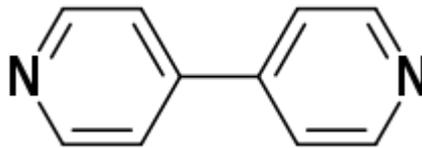
ولقد تم استخدام مرتبطات ذات طبيعة حمضية، أمينية وأميدية (4,4-ثنائي بيبريدين، الأسيتانيليد) كما هو موضح فيما يأتي:

1.6.I الأminyات:

تُعرف الأminyات على أنها مجموعة من مركبات النيتروجين العضوية والتي تعتبر مشتقة من الأمونيا (NH_3) باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة أخرى [24].

1. 4,4'-ثنائي بيبريدين:

له صيغة $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ يعتبر من الأminyات الحلقية غير المتجانسة يمتلك في كل من حلقاته المتصلة جسر كربوني زوجاً من الإلكترونات الحرة على ذرة النيتروجين الجاهزة للتأصل مع مجموعات أخرى [25].



الشكل 3.I: الصيغة الكيميائية لـ 4,4'-ثنائي بيبريدين.

2.6.I الأميدات:

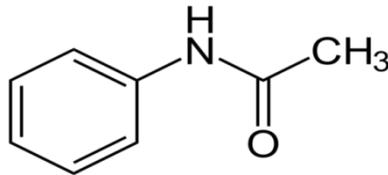
الأميدات هي فئة من المركبات العضوية التي يمكن اعتبارها إما مشتقات الأحماض أو مشتقات الأminyات. على سبيل المثال، الأسيتاميد ($\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$) والذي هو أميد أليفاتي بسيط مشتق من حمض الخليك بمعنى أن مجموعة (OH^-) من حمض الأسيتيك يتم استبدالها بمجموعة (NH_2^-)

وبالمقابل، يمكن إعتبار الأسيتاميد مشتق من الأمونيا، عن طريق إستبدال مجموعة أسيل بهيدروجين الأمونيا.

إجمالاً يمكن إستخدام مصطلح الأميدات للإشارة إلى الأميدات التي يتم فيها استبدال واحد أو اثنين من الهيدروجين الذي يحمله النيتروجين بمجموعات أخرى.

1. الأسيتانيليد:

الأسيتانيليد، المعروف أيضاً بإسم أسيتيلانيلين أو أسيتيل أمينوبنزين، هو جزيء عضوي له الصيغة C_8H_9NO ، يأتي على شكل بلورات بيضاء لامعة ويدخل في تركيب العديد من الأدوية والأصباغ حيث يتم إستخدامه في تصنيع الأدوية والمهدئات مثل الباراسيتامول [26].



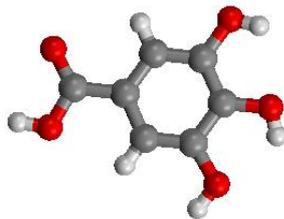
الشكل 4.I: الصيغة الكيميائية للأسيتانيليد.

7.I الأحماض:

من أهم الأحماض العضوية هي الأحماض الكربوكسيلية تتميز هذه الأخيرة بإحتوائها على مجموعة الكربوكسيل (مجموعة وظيفية) "COOH".

1.7.I حمض الغاليك:

هو حمض عضوي صيغته $C_6H_2(OH)_3COOH$ ذو الإسم العلمي حسب منظمة iupc (3.4.5 tri hydroxy benzoique)، يتواجد في نواة بعض المكسرات، أوراق الشاي، لحاء البلوط وغيرها من النباتات مثل بذور العنب. على الرغم من إسمه إلا أنه لا يحتوي على عنصر الغاليوم (Ga)، يعتبر من مضادات الأكسدة فيستخدم في الأغذية والأدوية ومستحضرات التجميل [27].



الشكل 5.I: حمض الغاليك.

O1-C7	1.243
O3-C3	1.373
C1-C2	1.398
C6-H6	0.949

الجدول 3.I: أطوال الروابط (A°) في حمض الغاليك [28].

2.7.I حمض الأوكساليك:

حمض الأوكساليك أو حمض الإيثانديك مركب عضوي ثنائي الكربوكسيل له الصيغة المائية

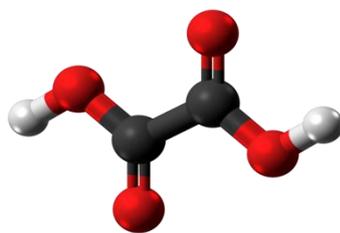
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وهو حمض قوي منخفض الوزن الجزيئي [29] ($\text{pKa}_1 = 1.25$ و $\text{pKa}_2 = 4.27$)

، يكون على شكل بلورات شفافة عديمة اللون قابلة للذوبان جزئياً في بعض المذيبات مثل الإيثانول ويعد

أحد أقدم الأحماض المعروفة حيث يتواجد في الكثير من النباتات [30].

يمكن أن تشكل أوكسالات الحمض ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) العديد من الأملاح ونتيجة لذلك تنتشر مركبات أوكسالات

المعادن على نطاق واسع في البيئة وأكثرها شيوعاً هو أوكسالات الكالسيوم [31].



الشكل 6.I: حمض الأوكساليك.

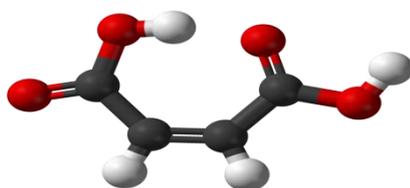
C-O1	1.286
C-O2	1.188
C-C	1.528

O2-H1

0.756

الجدول 4.I: أطوال الروابط (A°) في حمض الأوكساليك [32].**3.7.I حمض الماليك:**

هو مركب عضوي عبارة عن حمض ثنائي الكربوكسيل، وهو جزيء يحتوي على مجموعتين من الكربوكسيل صيغته الكيميائية هي $C_4O_4H_4$ ، إن مجموعة الكربوكسيل المميزة للأحماض العضوية توضع على مستوى نفس الجانب من رابطة الإثلين كما يمكن أن يقترن هذا الحمض بمركبات لتحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية له وهو عديم اللون والرائحة [33].



الشكل 7.I: حمض الماليك.

C20-C21	1.480(3)
C20-O20	1.207(3)
C22-C23	1.487(3)
C21-H21	0.94(3)

الجدول 5.I: أطوال الروابط (A°) في حمض الماليك [34].**4.7.I حمض السكواريك:**

هو مركب عضوي ذو الصيغة الجزيئية $C_4H_2O_4$ ينتمي إلى عائلة الحلقات العطرية، يتكون من أربع ذرات من الكربون حيث لا يملك هيكله مربع مثالي لأن أطوال روابط الكربون ليست متساوية يكون على شكل مسحوق بلوري أبيض [35] ويصنف من الأحماض القوية ($pK_{a1} = 0,5$ و $pK_{a2} = 3,5$)، أثبتت الدراسات خصائصه العديدة، ويمكن استغلالها في مجالات مختلفة خصوصا علم الأدوية [36].

استحوذ هذا المركب العضوي على خيال الكيميائيين منذ تحضيره لأول مرة عام 1959 [37] بالنظر إلى أنيونات حمض السكواريك والتي يمكن أن تشكل معقدات ملونة مع بعض المعادن ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ، حيث يتصرف الأنيون السكواريك مثل الجسر بين ذرتين أو أكثر من المعدن المستخدم. تم تصنيع العديد من المواد الهجينة من هذا الحمض الذي تكون أنيونات هياكله الموصوفة في الأدبيات العلمية ذات أبعاد مختلفة، يمكن لحمض السكواريك أن يكون على شكل H_2SQ (1)، HSQ^- (2)، $SQ-2$ (3) (الشكل I-9).

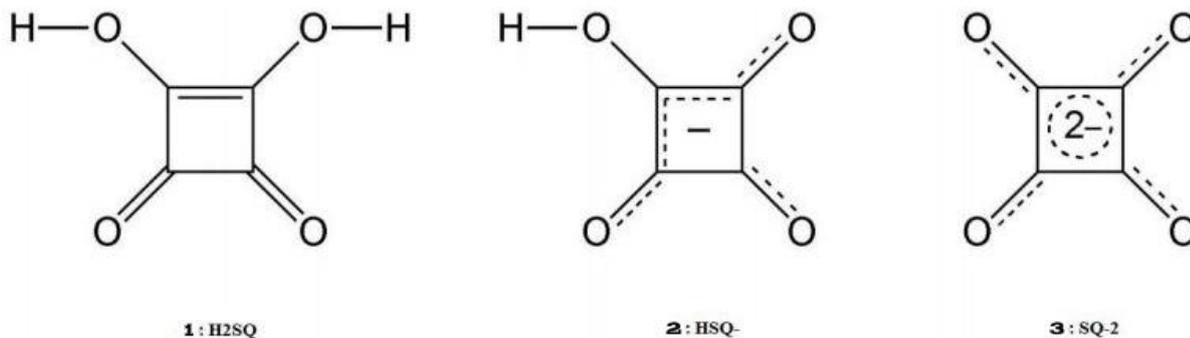


الشكل 8.I: حمض السكواريك.

C1-C2	1.409
C2-O2	1.292
C3-C4	1.501
C1-H1	1.040

الجدول 6.I: أطوال الروابط (A°) في حمض السكواريك [38].

لذا اهتمامنا في سياق موضوع عملنا دراسة كيمياء التناسق بين الكاتيون المعدني Ni مع الحمض السكواريك ومشتقاته والتي تتميز هذه الأخيرة بتنوع صيغ التناسق التي يمكن أن تتشكل مع الكاتيون المعدني وبالتالي توليد مجموعة متنوعة من المعقدات في الحالة الصلبة عن طريق الترابط الهيدروجيني.

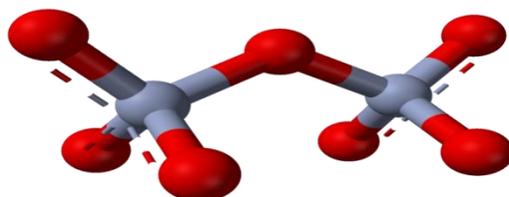


الشكل 9.I: أنيونات حمض السكواريك [39].

أما المرتبطات التي تم استخدامها من طرف أصحابها في المنشورات العلمية والتي قمنا بدراستها في عملنا هذا بحجة توفر المعطيات والمعلومات البلورية فيها للمعادن مشابهة وتحمل نفس مواصفات تلك التي تم تصنيعها في المخبر البيداغوجي في جامعتنا، إلا أن توصيفها وتشخيصها لم يتم بسبب جائحة كورونا (COVID-19). هذه المعقدات تحتوي على المرتبطات التالية:

8.I ثنائي الكرومات:

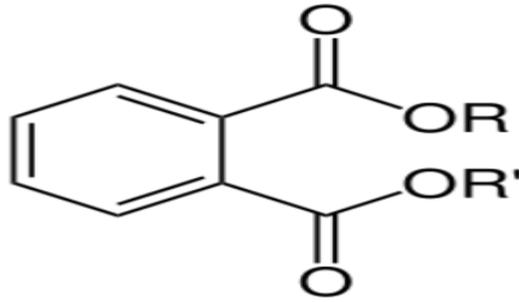
ثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) هو أنيون غير عضوي ثنائي التكافؤ يتم الحصول عليه عن طريق إزالة البروتونات من حمض ثنائي الكروميك حيث تعتبر ثنائي الكرومات كيميائياً أيضاً على أنها أملاح لحمض الكروميك و في التفاعلات يتم تصنيفها على أنها عامل مؤكسد قوي [40]. لمحاليل ثنائي الكرومات لون برتقالي أما من حيث البنية فلها بنية مؤلفة من رباعي السطوح مشتركين بالرأس.



الشكل 10.I: أنيون ثنائي الكرومات.

9.I الفتالات:

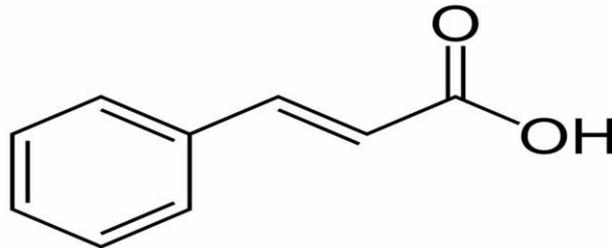
الفتالات $C_8H_4O_4^{-2}$ ، هي أسترات أنهيدريد حمض الفتاليك، تُستخدم بشكل أساسي كملدنات، أي المواد المضافة إلى البلاستيك لإضفاء المرونة والمتانة عليها [41]، وتؤدي أدوارًا متعددة الوظائف في مجموعة متنوعة من المنتجات الاستهلاكية كمنتجات العناية الشخصية والأدوية.



الشكل 11.I: حمض الفتاليك.

10.I كربوكسي لاتوسينامات:

وتعتبر من كربوكسيلات حمض السيناميك (Cinnamic acid) الذي يصنف كمركب عضوي صيغته الكيميائية $(C_9H_8O_2)$ ويتواجد في الطبيعة في عدد من النباتات [42]، حيث يمكن الحصول على حمض السيناميك من زيت القرفة الأساسي، يستخدم حمض السيناميك كمادة منكهة وصبغة صناعية وأيضا في صناعة بعض الأدوية والعطور.



الشكل 12.I: حمض السيناميك.

الفصل الثاني



الأدوات و الطرق التجريبية

مقدمة:

يعتمد موضوع دراستنا على تحضير عدة مواد مهجنة انطلاقاً من الأحماض والمرتبطات والنيكل كمعدن انتقالي. لذا في هذا الفصل، سنتطرق إلى عرض المتفاعلات والأدوات المخبرية التي استخدمت في تحضير هذه المواد المهجنة ونصف التقنيات التجريبية التي تم استعمالها في هذا العمل، وسنقوم بالتحليل البنيوي ومعرفة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركبات المنشورات العلمية المدروسة في عملنا.

1.II المواد الكيميائية المستعملة:

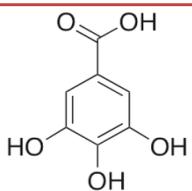
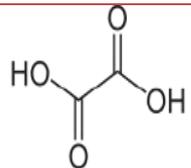
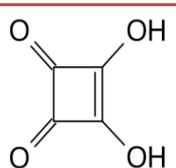
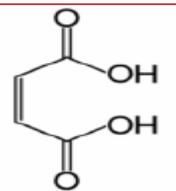
❖ المصادر المعدنية:

في بحثنا هذا استخدمنا المواد الكيميائية المرتبة في الجدول أدناه:

المادة الكيميائية	الكتلة المولية غ/مول	النقاوة	الشركة المصنعة
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.81	97 %	MERCK
$Ni(Cl)_2 \cdot 6H_2O$	237,71	98 %	BIOCHEM
$Ni(SO_4^{-2}) \cdot 6H_2O$	262.85	98%	BIOCHEM

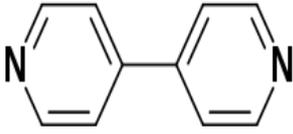
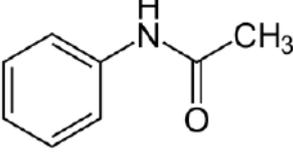
الجدول 1.II: المواد الكيميائية المستعملة (المتفاعلات).

❖ الأحماض:

الحمض	حمض الغاليك	حمض الأوكساليك	حمض السكواريك	حمض المالك
الصيغة الكيميائية	$C_7H_6O_5$	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	$C_4H_2O_4$	$C_4H_4O_4$
الكتلة المولية (غ/مول)	170,12	126,07	114,056	116,07
النقاوة	99 %	99.5 %	/	99 %
الشركة المصنعة	PROLABO	PROLABO	/	PROLABO
الشكل الكيميائي				

الجدول 2.II: الأحماض المستعملة.

❖ المرتبطات (الليجندات):

الأمين	4,4'-بيبيردين	الأسيتانميد
الصيغة الكيميائية	$C_{10}H_8N_2$	C_8H_9NO
الكتلة المولية غ/مول	156,188	135.16
النقاوة	/	99%
الشركة المصنعة	/	BIOCHEM
الشكل الكيميائي		

الجدول 3.II: المرتبطات المستعملة.

❖ المذيبات:

المذيب	الماء المقطر	الإيثانول
الصيغة الكيميائية	H_2O	C_2H_5OH
الكتلة المولية (غ/مول)	18.01	46
درجة الغليان C°	100	78
الكثافة كغ/م ³ عند $25 C^\circ$	99	0.78

الجدول 4.II: المذيبات المستخدمة في التحضير.

2.II الأدوات والأجهزة المستخدمة:

الأدوات	الأجهزة
بياسر، أنبوب مدرج، ملعقة مخبرية، زجاجة ساعة، ورق ترشيح، قضيب مغناطيسي+جهاز الرج المغناطيسي، جهاز الترشيح تحت الفراغ.	ميزان حساس
	pH-mètre
	جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء

المجهر الإلكتروني الماسح	
جهاز قياس الأشعة السينية	
ميكروسكوب	

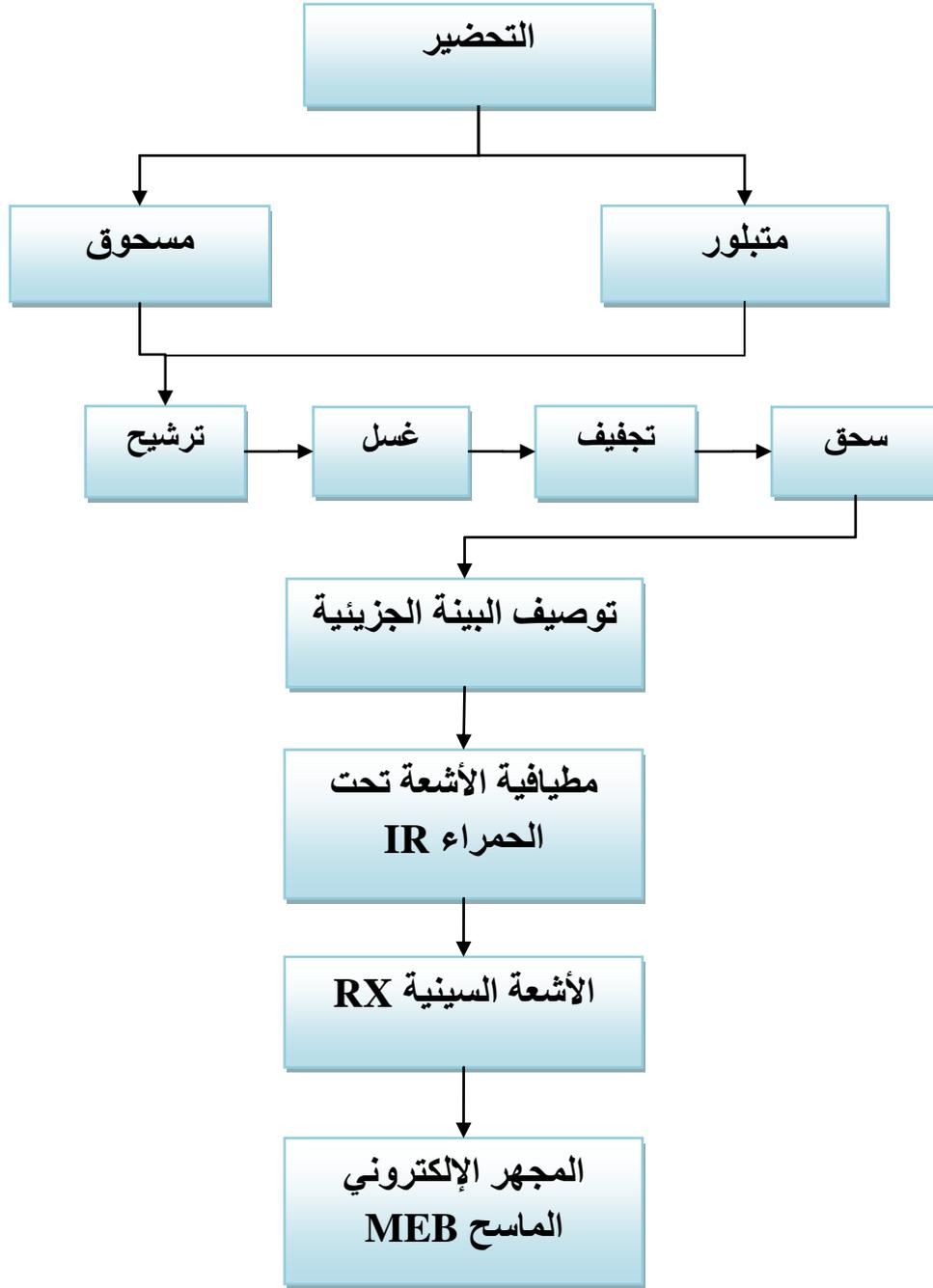
الجدول 5.II: الأدوات والأجهزة المستعملة.

3.II طريقة التحضير بالترسيب في درجة حرارة الغرفة:

تعتمد طريقة التحضير على تشكيل المادة المهجنة في درجة حرارة الغرفة، حيث يتم إذابة المتفاعلات بشكل منفصل في المذيب المناسب (الماء، الإيثانول) ويتشكل خليطاً متجانساً وهذا بالتحريك المستمر، إن كان الخليط غير متجانس يتم إضافة حمض النيتريك HNO_3 ومن ثم يضاف الحمض المناسب وبعد ذلك يترك المزيج مع مراقبة التغير اللوني ودرجة الحمضية pH.

يمكن أن تتشكل رواسب على الفور أو على مدى دقائق، ساعات، أيام ليتمكن فيما بعد الترسيب إزاحة الشوائب عن طريق الترشيح، الغسل والتجفيف، يتم الحصول أخيراً على مواد بلورية أو على شكل مسحوق (نقية أو مختلطة).

في عملنا هذا حضرنا عدة عينات لمواد مهجنة عن طريق تفاعلات بتقنية الكيمياء اللينة في درجات حرارة تتراوح ما بين 25-85 درجة مئوية وهذا إنطلاقاً من مواد كيميائية المذكورة أعلاه، في الأخير تتم عملية التشخيص وتحديد البنية وفق المخطط المبين في الشكل (1.II) التالي:



الشكل II.1: رسم تخطيطي لعملية تحضير المواد المهجنة.

سمح لنا هذا البروتوكول التجريبي من تصنيع معقدات ذات ألوان مختلفة وزاهية حسب طبيعة المتفاعلات المشاركة في التفاعل من أحماض ومرتبطات. تفاصيل أكثر موجودة في الملحق (1) والملحق (2) والملحق (3) من صفحة الملاحق. إلا أنه لم يتم توصيفها وذلك بسبب الوضع الصحي الاستثنائي الذي شهده العالم جراء انتشار فيروس كورونا (كوفيد 19).

في ظل هذا الوضع، ارتأينا أن نستكمل عملنا هذا بإنتقاء مركبات من المنشورات العلمية المدروسة سابقا، ولقد وقع الإختيار على المركبات التالية:

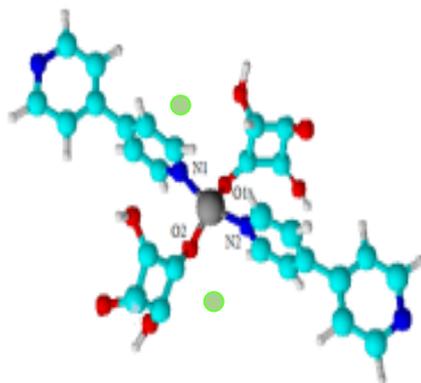
4.II المركبات المدروسة من المنشورات العلمية:

تم إستعمال الأدبيات العلمية الآتية:

1.4.II المركب $\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$:

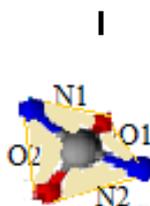
يتكون هيكل المركب [43] (Zenkri Louiza, Abdelfattah Allaoui et all, Research Chem, 2020)

من الوحدات الجزيئية ذات الصيغة الكيميائية $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ ويرمز بـ (A) كما في الشكل (2.II) بحيث تتكون الوحدة الجزيئية $(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ni})$ من كاتيون النيكل (Ni^{2+}) ، جزيئين من $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ ، وجزيئين من 4,4-ثنائي بييريدين $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ وأنيونات الكلور (Cl^-) ، تحتوي الكرة التناسقية الأولى على كل من الأكسجين من كل من المرتبطين الحمضيين لـ $(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)$ و نيتروجين من الجزيئين 4,4-ثنائي بييريدين، بحيث يتم تشكيل رباعي السطوح المشوه.



الشكل 2.II: الوحدة الجزيئية للمركب (A) $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$.

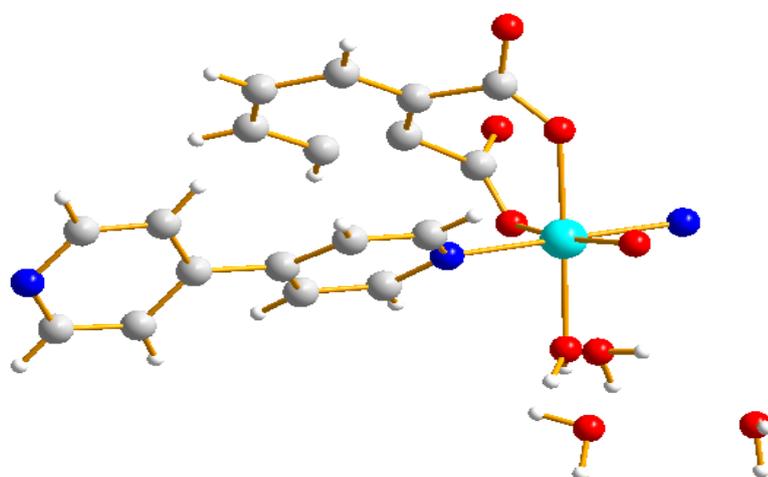
تحتوي الكرة التناسقية الأولى على كل من أكسجين من كل من المرتبطين الحمضيين لـ $(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)$ و نيتروجين من الجزيئين 4,4-ثنائي بييريدين (الشكل 3.II)، بحيث يتم تشكيل رباعي السطوح المشوه.



الشكل 3.II: الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في المركب $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ (A). ترتبط أيونات النيكل مع المرتبط الحمضي من خلال ذرتي الأكسجين لمجموعة الكربوكسيلات وذرتي النيتروجين من حلقة 4,4-ثنائي بييريدين بطريقة أحادية المخلب لكل منها، لإعطاء الشكل الهندسي رباعي مسطح غير منتظم.

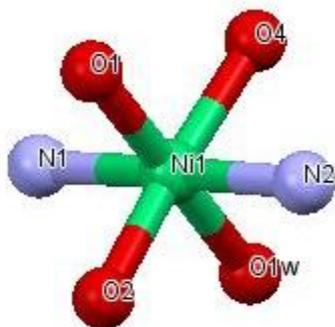
2.4.II المركب $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

المركب *Acta Cryst*,2003) [44] *Aqua(4,4-bipyridine)phthalatonickel(II) trihydrate* (Shi-Yao Yang, La-Sheng Long et al, $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ذو الصيغة الكيميائية (الشكل 4.II) كتلته المولية 451.07 غ/مول، له الرمز (B) إذ يتشكل المركب من عدة وحدات حيث يتكون من معدن Ni كذرة مركزية وجزئ من $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ وجزئ $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ و 4 جزيئات الماء H_2O .



الشكل 4.II: الوحدة الجزيئية للمركب $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B).

تحتوي الكرة التناسقية الأولى على كل من ذرتي الأكسجين من المرتبط أنهيدريد حمض الفتاليك، ذرة نيتروجين من الجزئ 4,4-ثنائي بيبريدين و ذرة نيتروجين من مجموعة مجاورة، و ذرتين أكسجين واحدة من بينها من جزئ الماء، بحيث تشكل بنية هندسية ثمانية الوجوه كما هو موضح في الشكل (5.II).



الشكل 5.II: الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$ (B).

يرتبط الكاتيون Ni مع المرتبط الحمضي أنهيدريد حمض الفتاليك من خلال ذرتي الأكسجين للفتالات وذرة نيتروجين من حلقة 4,4-ثنائي بيبريدين وذرة نيتروجين من مجموعة مجاورة وذرتين أكسجين واحدة من بينها قادمة من جزئ الماء لإعطاء شكل ثماني الوجوه منتظم.

3.4.II المركب $[\text{M}(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$

في هذا المقال العلمي [45] (Amy L. Kopf, Paul A. Maggard et all, Acta Cryst , 2005) تم تحضير

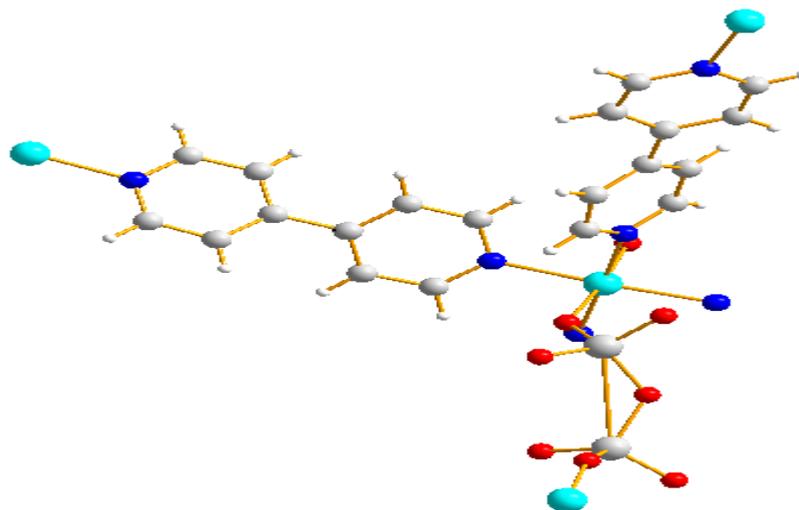
مركبين مختلفين من حيث المعدن المركزي و دراسة التغيرات الهندسية والبنوية لكل منهما.

المركب $[\text{Poly}[\text{Metal}(\text{II})\text{-di-}\mu\text{-4,4'-bipyridyl-}\kappa^4\text{N}:\text{N}'\text{-}\mu\text{-dichromato-}\kappa^2\text{O}:\text{O}']$ الموضح في

الشكل (6.II) ذو الصيغة الكيميائية $[\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ الذي يرمز له بـ (C) والكتلة المولية

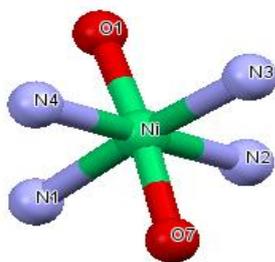
587.08 غ/مول و $[\text{Cu}(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ الذي يرمز له بـ (D) ذو الكتلة المولية 591.91 غ/مول.

يتكون المركب من وحدات جزيئية ($C_{20}H_{16}Cr_2N_4NiO_7$) حيث يرتبط المعدن المركزي M ($M=Ni, Cu$) بجزيئين من 4,4-ثنائي بييريدين وجزيء ثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) كما هو موضح في الشكل (الشكل 6.II).



الشكل 6.II: الوحدة الجزيئية للمركب $[M(Cr_2O_7)(C_{10}H_8N_2)_2]$.

تحتوي الكرة التناسقية الأولى على الكاتيون المعدني (M^{++}) والذي يكوّن روابط مع 4 ذرات النيتروجين ورابطة مع الأكسجين لأنيونات ثنائي الكرومات (Cr_2O_7) و ذرة أكسجين قادمة من مجموعة مجاورة، يؤدي تكوين هذه الروابط مع الذرات إلى إعطاء شكل ثماني الأوجه (الشكل 7.II).

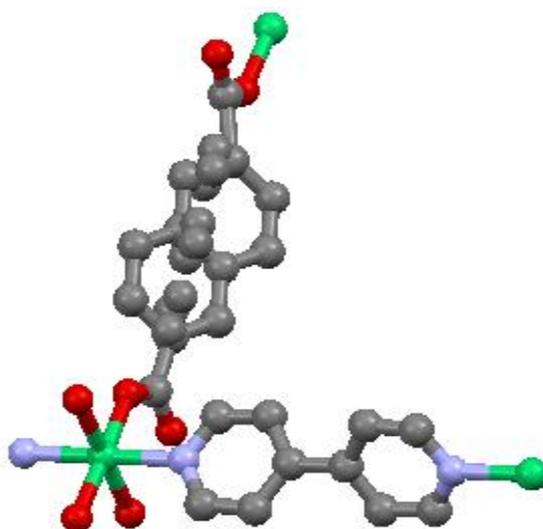


الشكل 7.II: الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في المركب $[M(Cr_2O_7)(C_{10}H_8N_2)_2]$.

يكون الكاتيون المعدني (M^{++}) روابط مع ذرتي النيتروجين من الجزيئين 4,4-ثنائي بييريدين ورابطة مع الأكسجين لأنيونات ثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) وذرتين نيتروجين، وذرة أكسجين قادمين من مجموعات مجاورة تسمح بتكرار السلسلة لإعطاء شكل ثماني الأوجه للمركب.

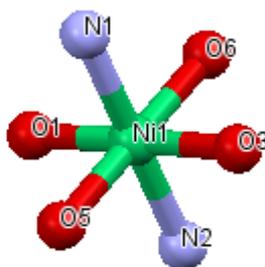
4.4.II المركب $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [46] Poly[di aqua(μ_2 -4,4'-bipyridine)(μ_2 -4-carboxylatocinnamato)nickel(II)]

ذو الصيغة الكيميائية (Suna Wang, Daqi Wang et all, Acta Cryst, 2010)

المركب $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ الموضح في الشكل (8.II) كتلته المولية 444.07 غ/مول يرمز لهبالرمز (E), يتكون المركب من وحدات جزيئية ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiO}_6$) حيث يرتبط الفلز المركزي Ni بجزيئ4,4'-ثنائي بيبيدين ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) وجزيئ 4-كربوكسي سينامات ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$) وجزيئتي ماء (H_2O).الشكل 8.II: الوحدة الجزيئية للمركب (E) $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ تتكون الكرة التناسقية الأولى على الكاتيون المركزي Ni^{+2} والذي يرتبط مع 4 ذرات أكسجين من بينهم ذرتين من

جزيئتي ماء وذرتين من مجموعتي كربوكسيل يكوّن أيضا الكاتيون رابطتين مع ذرتين نيتروجين من جزيئتين من

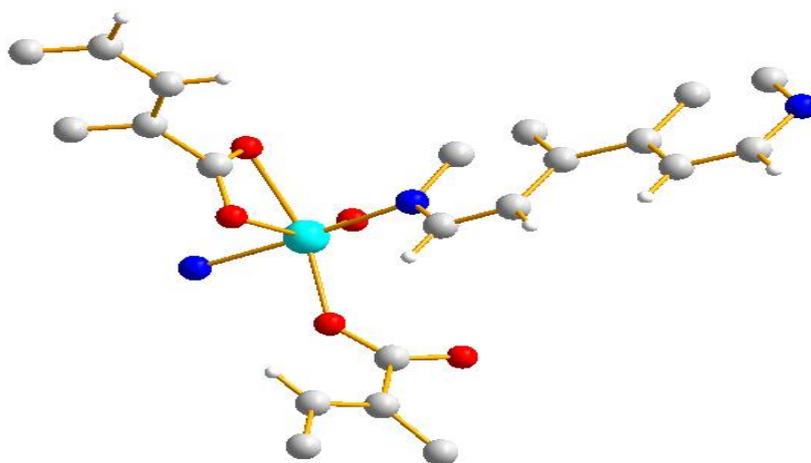
المرتبطة 4,4'-ثنائي بيبيدين لإعطاء وتكوين شكل ثماني الأوجه (الشكل 9.II).

الشكل 9.II: الشكل الهندسي حول الذرة المركزية للمركب (E) $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

يرتبط الفلز المركزي روابط مع ذرتين النيتروجين من جزيئين 4,4'-ثنائي بيبيدين و 4 ذرات أكسجين من بينها ذرتين آتية من جزيئين ماء والأخرتين من مجموعتي كربوكسيل، يسمح تشكيل هذه الروابط إلى تكوين شكل ثماني الأوجه.

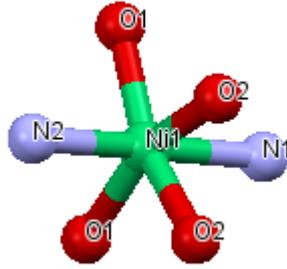
5.4.II المركب $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$:

المركب Poly[nickel(II)- μ -4,4'-bipyridine- μ -terephthalato] يرمز له بالرمز [47] (F) ذو الصيغة الكيميائية $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$ الموضح في الشكل (10.II) كتلته 379.01 غ/مول يتشكل المركب من عدة وحدات جزيئية $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NiO}_4)$ حيث يتصل المعدن المركزي Ni بجزيء 4,4'-ثنائي بيبيدين وجزيء تريفتالات (terephthalate).



الشكل 10.II: الوحدة الجزيئية للمركب (F) $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$.

تحتوي الكرة التناسقية الأولى على الكاتيون المركزي Ni^{+2} والذي يرتبط مع ثلاث ذرات أكسجين من جزيئين فئاتلات $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ وذرة أكسجين من مجموعة مجاورة وذرتين نيتروجين واحدة من بينها من المرتبط 4,4'-ثنائي بيبيدين $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ والأخرى قادمة من مجموعة مجاورة لإعطاء شكل هندسي ثماني الوجوه (الشكل 11.II).



الشكل 11.II: الشكل الهندسي حول الذرة المركزية في المركب $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$ (F)

يرتبط الفلز الإنتقالي بروابط مع المرتبط 4,4-ثنائي بيبريدين من خلال ذرة نيتروجين وذرتين أكسجين من جزيء فئات، يُكون الكاتيون أيضا روابط مع ذرة نيتروجين وذرتين أكسجين قادمين من مجموعات مجاورة تسمح بتكرار السلسلة وإعطاء شكل هندسي ثماني الأوجه.

5.II ملفات المعطيات البلورية (CIF):

تم دراسة البنية البلورية للمركبات باستخدام البرامج Mercry 3.9 و Diamond 4.0 وذلك اعتمادا على

معلومات ملفات المعطيات البلورية (CIF) الآتية:

- المركب (1) يحمل الرمز A
- المركب (2) يحمل الرمز B 217387 n° CIF.
- المركب (3) يحمل الرمز C 269006 n° CIF (1-3) و 269007 n° CIF (2-3).
- المركب (4) يحمل الرمز D 779957 n° CIF.
- المركب (5) يحمل الرمز E 177954 n° CIF.

6.II المنشورات العلمية الخاصة بالمركبات المدروسة في عملنا:

- نشر المركب الاول (1) بإسم Synthesis, Spectroscopics Studies and Crystal Structure of Ni(II) Squarate Complex with 4,4 Bipyridine في الجريدة Asian J. Research Chem. سنة 2020م.
- نشر المركب الثاني (2) بإسم Aqua(4,4-bipyridine)phthalatonickel(II) trihydrate في الجريدة العلمية Acta Crystallographica سنة 2003م.
- نشر المركب (1-3) والمركب (2-3) تحت إسم Poly[nickel(II)-di- μ -4,4'-bipyridyl- $\kappa^4 N : N'$ - μ -dichromato- $\kappa^2 O : O$] and Poly[copper(II)-di- μ -4,4'-bipyridyl- $\kappa^4 N : N'$ - μ -dichromato- $\kappa^2 O : O$] في الجريدة العلمية Acta Crystallographica سنة 2005م.
- نشر المركب الرابع (4) تحت إسم An unusual three-dimensional chiral threefold polycatenating network selfassembled from inclined two-dimensional (4,4) layer motifs في الجريدة العلمية Acta Crystallographica سنة 2010م.
- نشر المركب الخامس (5) بإسم Poly[nickel(II)- μ -4,4'-bipyridine- μ -terephthalato] في الجريدة العلمية Acta Crystallographica سنة 2003م.

7.II الخصائص البنوية للمركبات:

يمثل الجدول (6.II) أسفله أهم الخواص البنوية للمركبات التي تم دراستها.

الرقم N°	A	B	C	D	E	F
----------	---	---	---	---	---	---

المركب	المعدن المركزي	التوزيع الإلكتروني	درجة الأكسدة	d ⁿ	التوزيع الإلكتروني M ⁺⁺	عدد المرتبطات
Ni(H ₂ C ₄ O ₄)(C ₁₀ H ₈ N ₂)	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	II	8	[Ar]3d ⁸ 4s ⁰	4
[Ni(C ₈ H ₄ O ₄)(C ₁₀ H ₈ N ₂)(H ₂ O)].3H ₂ O	Ni			8	[Ar]3d ⁸ 4s ⁰	6
[Ni(Cr ₂ O ₇)(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂]	Ni			8	[Ar]3d ⁸ 4s ⁰	6
[Cu(Cr ₂ O ₇)(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂]	Cu			9	[Ar]3d ⁹ 4s ⁰	6
[Ni(C ₁₀ H ₆ O ₄)(C ₁₀ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] ₂ ·n	Ni			8	[Ar]3d ⁸ 4s ⁰	6
[Ni(C ₈ H ₄ O ₄)(C ₁₀ H ₈ N ₂)]	Ni			8	[Ar]3d ⁸ 4s ⁰	6

الجدول 6.II: الخواص البنوية لمركبات المنشورات العلمية المدروسة في عملنا.

8.II الخواص البلورية:

المركب	A	B	C	D	E	F
النظام البلوري	/	أحادي	أحادي	أحادي	سداسي	أحادي
المجموعة الفراغية	/	P2 ₁	C2/c	C2/c	P3 ₂	C2/m

16.610	11.261	21.603	21.343	11.134	/	a
10.222	11.261	14.8505	15.260	8.379	/	b
11.237	13.495	16.604	16.658	11.265	/	c
90	90	90	90	90	/	α
119.22	90	125.682	127.094	115.39	/	β
90	120	90	90	90	/	γ
1665.1	1482.0	4326.8	4328	949.4	/	v
4	3	8	8	2	/	Z

الجدول 7.ii: الخواص البلورية لمركبات المنشورات العلمية المدروسة في عملنا.

9.II البرامج الكيميائية المساعدة:

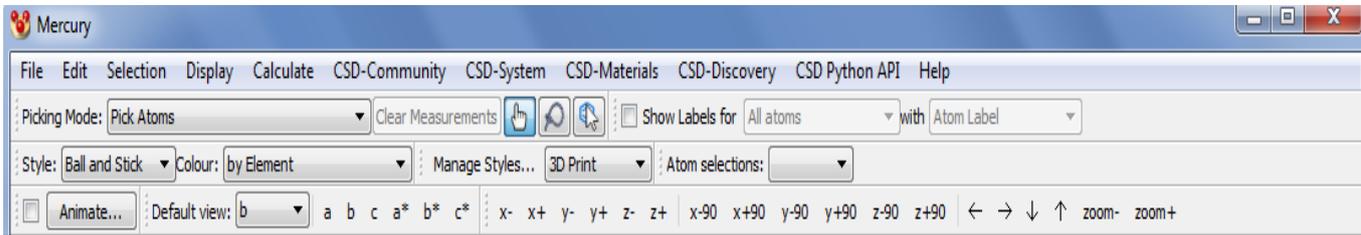
1.9.II ملف المعطيات البلورية Cif:

نظرًا لأن علم البلورات وخاصة تكنولوجيا المعلومات، يتطور بسرعة فهناك حاجة إلى الإحتفاظ بالمعلومات في شكل يمكن قراءته إلكترونيًا، وللقيام بذلك نحتاج إلى ما يعرف ببنية ملف، من خلاله يمكن بسهولة تمرير المعلومات التي تصف بلورة العينة من برنامج إلى آخر أو من مختبر إلى آخر. لتسهيل هذه العملية، أنشأ الإتحاد الدولي لعلم البلورات IUCr ملف المعلومات البلورية (CIF) كمعيار لنقل البيانات البلورية وهو عبارة عن ملف يستخدم في أرشفة البيانات البلورية ونقلها من برنامج إلى آخر قصد إستخدامها، يسمح للمستخدم باستخدام CIF للتعبير عن أي نتيجة بلورية ذات صلة بالطريقة المناسبة، ومن ثم تتم معالجة المعلومات الواردة في ملف CIF بواسطة الكمبيوتر [48] [49].

2.9.II برنامج Mercury :

هو برنامج يسمح بتصوير البنى البلورية بشكل ثلاثي الأبعاد من خلال مجموعة كاملة من الأدوات والخيارات المتنوعة لتسهيل دراسة وتحليل هذه البنى البلورية، يقدم عدة معلومات منها:

- قياس وعرض أطوال الروابط والمسافات والزوايا و زوايا الإلتواء التي تتضمن الذرات.
- تحديد موقع وعرض الروابط الهيدروجينية [50].



الشكل 12.II: بيئة عمل برنامج Mercury.

3.9.II برنامج Diamond :

هو برنامج مثالي لتصوير البنية الجزيئية والبلورية، يدمج العديد من الوظائف التي تتيح بسهولة نمذجة أي جزء من بنية بلورية على المستوى الذري، ويفضل سعة البيانات العالية التي يحتوي عليها يعد Diamond أداة شاملة لكل من علماء الجزيئات والذرات وكذلك لدراسي علم السطوح والمواد [51].



الشكل 13.II: بيئة عمل برنامج Diamond.

10.II خطوات عملية النمذجة:

بعد الحصول على ملف (Cif) للمنشورة العلمية المدروسة في عملنا، تتم عملية النمذجة استنادا على الملف المقدم، يتم فتح هذا الملف من خلال خانة Open في خيارات البرنامج مما يسمح لهذا الأخير بعرض

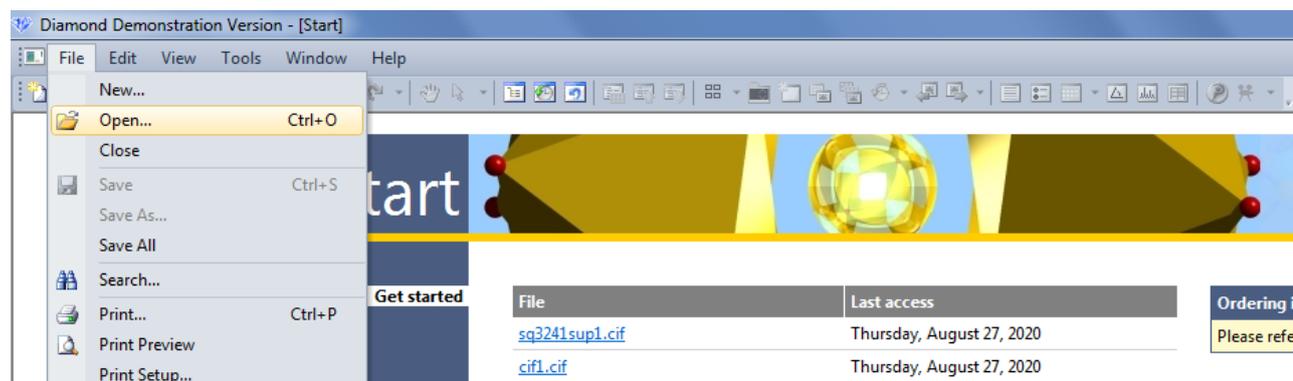
صور ثلاثية الأبعاد مع مجموعة من الخيارات المتنوعة التي تسمح بنمذجة للمركب المدروس وإعطاء معلومات كقياس أطوال الروابط والزوايا، معرفة الشكل الهندسي... إلخ.



الشكل II.14: الخيارات والأدوات المتنوعة في برنامج Mercury.

و توضيحاً لعملية النمذجة وسنأخذ كمثال النمذجة باستخدام برنامج Diamond, ارتأينا أن نعرض على خطواتها في الفقرات اللاحقة وهي على النحو الآتي:

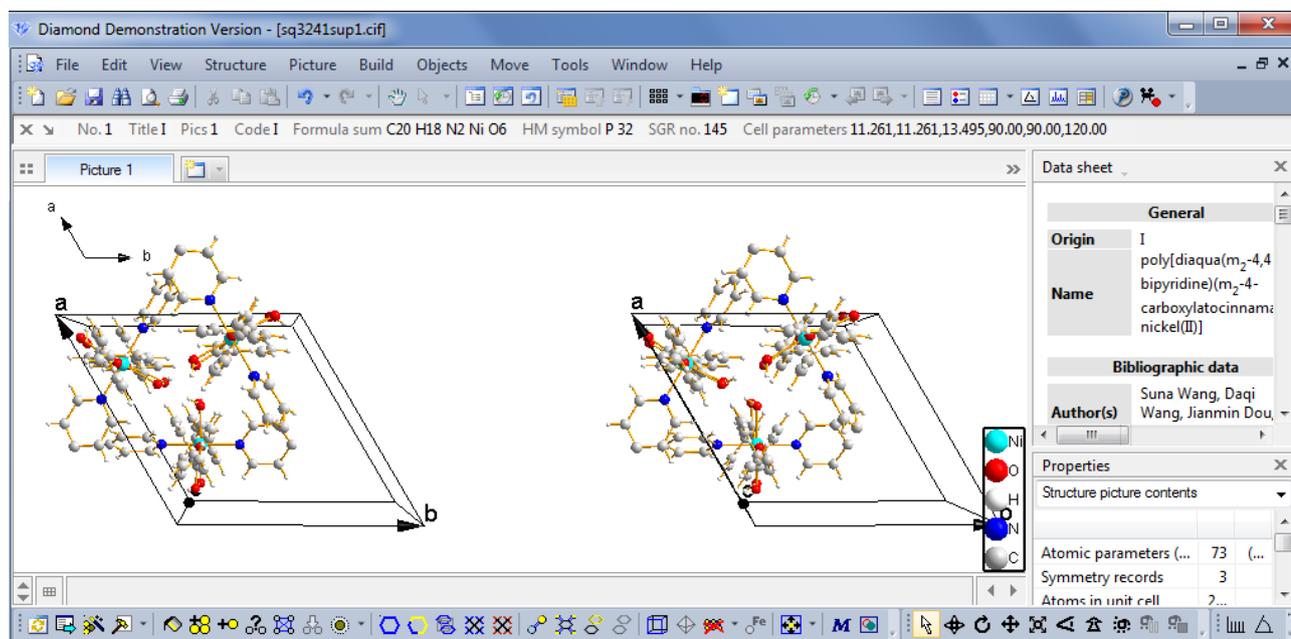
1. بداية وبعد الولوج للبرنامج تظهر لنا واجهة العمل بمختلف الخيارات والأدوات.
2. نقوم بالنقر على أيقونة Open بهدف اختيار ملف (Cif) الخاص بالمركب الذي سنقوم بدراسته.



الشكل II.15: واجهة عمل برنامج Diamond.

3. بعد إختيار ملف المعطيات البلورية والنقر عليه يظهر لنا المركب منمذج بشكل ثلاثي الأبعاد، أين يقوم البرنامج بالإعتماد على المعطيات المقدمة في ملف (Cif) الخاص بالمركب المدروس في المقالة العلمية وهذا ما يجعل برنامج Diamond يقدم نمذجة فورية للمركب استناداً على معطيات البنية البلورية.

4. ومن خلال ما يوفره البرنامج من خيارات في شريط الأدوات، يتيح لنا فرصة التعديل على المركب من شكل الذرات ولونها للتمييز بين العناصر الكيميائية بالإضافة إلى شكل الروابط و كذا الخلفية و وضعية المركب في الفراغ، حيث يسمح لنا بإمكانية التحكم في وضعيته حسب أحد المحاور الثلاث a, b, c.



الشكل II.16: خيارات وأدوات برنامج Diamond.

5. في الأخير يمكن حفظ ملف المركب النمذج مما يجعل من السهولة الحصول عليه مجدداً عند الرغبة في إجراء التعديلات أو حذفها.

إذا من الواضح جداً مدى فعالية وسهولة العمل ببرنامج Diamond في عملية النمذجة، هذا ما جعل اختيارنا يقع عليه في بحثنا بالإضافة إلى برنامج Mercury نظراً إلى أنه كان من الصعب الإعتماد على برامج أخرى أكثر تعقيداً بسبب الظروف العامة التي حالت دون ذلك.



الفصل الثالث



النتائج و المناقشة



مقدمة:

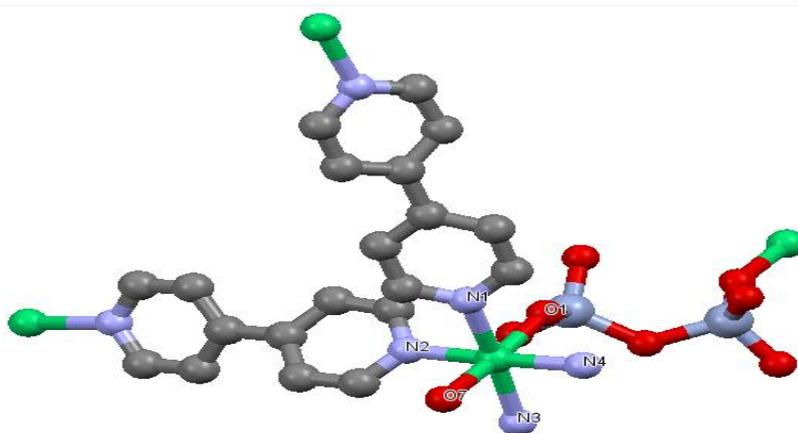
الكيمياء العضوية الفلزية هي دراسة المركبات الكيميائية التي تحتوي على رابطة تساهمية بين معدن وذرة كربون فهي تجمع بين جوانب الكيمياء العضوية والكيمياء غير العضوية. تطورت هذه الكيمياء المحتوية على روابط فلز-كربون بشكل هائل بوصفها حقلاً دراسياً خلال العقود الأربعة الماضية [52].

في هذا الفصل سنستعرض نتائج الدراسات البلورية والبنوية لبعض المركبات المشابهة لما تم تحضيرها في المخبر و تعذر إستكمال البحث لعدد من الأسباب (الملحق 1) و(الملحق 2)، تمت دراسة مجموعة من هذه المركبات من قبل العديد من الباحثين وعرضها في المنشورات العلمية.

1.III تأثير إختلاف نوع المعدن المركزي مع ثبات أنواع المرتبطات على الشكل الهندسي للكرة

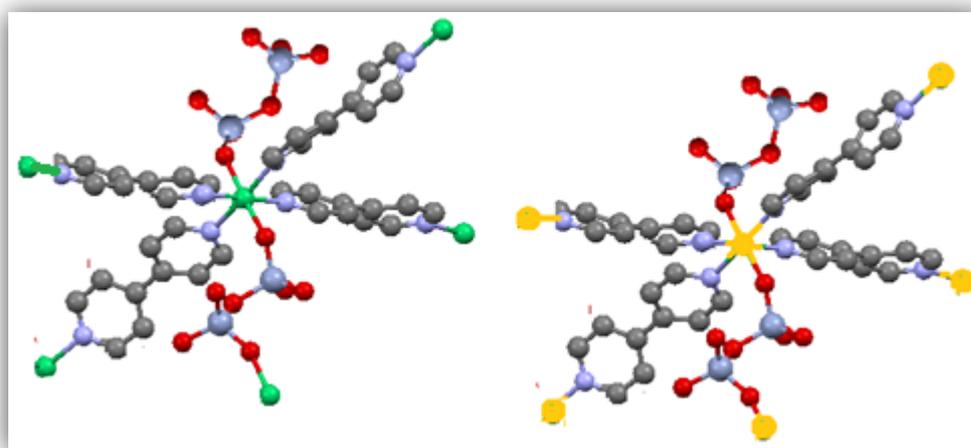
التناسقية الأولى:

في المركبين المتماثلين البنية البلورية (C) و (D) يحيط بالذرة المركزية المعدنية M ($M=Ni, Cu$) 4 ذرات نيتروجين من جزيئات 4,4-ثنائي بيبيدين ($C_{10}H_{8}N_2$) وذرتين أكسجين قادمتين من جزيئين ثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$)، يؤدي تكوين هذه الروابط مع الذرات إلى إعطاء شكل ثماني الأوجه للمركبين. كما هو موضح في الشكل (1.III).



الشكل 1.III: الوحدة الجزيئية للمركب (C) و (D).

يؤدي إختلاف الذرة المركزية مع ثبات المرتبطات الى إختلاف بالتوازي على المعطيات البلورية وهذا بالنظر إلى تباين الخواص الكيميائية للمعدنين النيكل والنحاس. حسب النتائج الظاهرة في (الجدول 1.III) وكما هو موضح في الشكلين (أ) و (ب) أسفله (الشكل 2.III)، يظهر لنا أن إستبدال ذرة النيكل بذرة النحاس في المركب أدى إلى زيادة في أطوال الروابط (Cu-O) بالمقارنة مع نظيرتها (Ni-O) بمقدار (0.3Å) ونقصان في أطوال الروابط (Cu-N) بمقدار طفيف جدا $[0.00481-0.07761]\text{Å}$.



(أ) المركب $[\text{Cu}(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ (ب) المركب $[\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$

الشكل 2.III: الوحدة الجزيئية للمركبين: (أ) المركب له المعدن المركزي Cu و(ب) له المعدن المركزي Ni.

D				C							
Angle ($^\circ$)				d(Å)		Angle ($^\circ$)				d(Å)	
O7- Cu-O1	169.82	N1- Cu -O7	84.83	Cu-O1	2.3238	O7- Ni-O1	174.48	N1- Ni-O7	86.80	Ni-O1	2.0494
N1- Cu -O1	85.09	N2- Cu -O7	89.28	Cu-O7	2.3120	N1- Ni-O1	87.75	N2- Ni-O7	89.42	Ni-O7	2.0433
N2- Cu -O1	92.07	N3- Cu -O7	86.94	Cu-N1	2.1102	N2- Ni-O1	91.47	N3- Ni-O7	87.50	Ni-N1	2.160
N3- Cu -O1	103.11	N4- Cu -O7	92.30	Cu-N2	2.0082	N3- Ni-O1	97.93	N4- Ni-O7	91.94	Ni-N2	2.086
N4- Cu -O1	86.17	N4- Cu -N2	178.06	Cu-N3	2.1022	N4- Ni-O1	87.07	N4- Ni-N2	178.23	Ni-N3	2.165
N1- Cu -N4	89.39	N1- Cu -N2	89.63	Cu-N4	1.9923	N1- Ni-N4	89.22	N1- Ni-N2	89.73	Ni-N4	2.0683

الجدول 1.III: أطوال الروابط و الزوايا للمركبات (C) و (D) (Å , $^\circ$).

و بالنظر إلى قيم الزوايا بين المركبين المختلفين في الذرة المركزية فيظهر لنا تغير طفيف في القيم لا يؤثر في تشوه الكرة التناسقية الأولى للذرة المركزية و للمركب ككل.

و من جهة أخرى يبلغ نصف القطر الأيوني في النيكل (0.69 \AA) وفي النحاس (0.73 \AA) أي أن الفرق بين نصف القطر (0.04 \AA) لا يبرر الفرق بين أطوال الروابط (0.3 \AA).

الإستنتاج:

نستنتج أن إستبدال الذرة المركزية في المركبات التناسقية يؤدي إلى تغير في حجم الكرة التناسقية الأولى وبالتالي تغير في الشكل الهندسي لمتعدد السطوح التناسقي للمركب (polyédre de coordination).

2.III تأثير تغير المرتبط على الشكل الهندسي للمركب:

1.2.III النيكل Ni:

1. المرتبط 4,4-ثنائي بيبيريدين:

وفي دراسة تأثير تغير المرتبط على الشكل الهندسي للمركب من خلال مقارنة أطوال الروابط للمرتبط 4,4-ثنائي بيبيريدين ($C_{10}H_8N_2$) الموضح في الجدول (الجدول 2.III) وهذا في الحالتين حالة إرتباط الأمين بالذرة المركزية النيكل Ni و حالة الأمين بشكله الحر.

4,4-ثنائي بيبيريدين مرتبط ($\text{A}^\circ, ^\circ$)		4,4-ثنائي بيبيريدين حر ($\text{A}^\circ, ^\circ$)	
C-N	1.349	C-N	1.329
C=N	1.342	C=N	1.326
C-C	1.380	C-C	1.379
C-C _(cyclic)	1.483	C-C _(cyclic)	1.494
C=C	1.495	C=C	1.382
C=N-C	117.69	C=N-C	115.45

الجدول 2.III: أطوال الروابط والزوايا للأمين 4,4-ثنائي بيبيريدين المرتبط والحر في حالة Ni ($\text{A}^\circ, ^\circ$).

من خلال نتائج الجدول يظهر لنا أن هناك زيادة في أطوال الرابطة (C-N) الأحادية والثنائية لـ 4,4-ثنائي بيبيدين المرتبطة بالذرة المركزية مقارنة بنظيرتها في 4,4-ثنائي بيبيدين الغير مرتبطة بالذرة المركزية بمقدار طفيف (0.02Å) و (0.016Å) على التوالي والأمر نفسه في الرابطة (C-C) الأحادية و (C-C) الثنائية بمقدار حوالي (0.001Å) و (0.113Å) على التوالي. وبالمقابل نقصان في الرابطة (C-C) التي تربط بين حلقتي 4,4-ثنائي بيبيدين للأمين المرتبط مقارنة بنظيرتها في 4,4-ثنائي بيبيدين الحر بمقدار يقدر بـ (0.011Å).

و بالنظر الى قيم الزوايا يظهر لنا زيادة نسبيا في الزاوية (C=N-C) للأمين 4,4-ثنائي بيبيدين المرتبط بالذرة المركزية مقارنة بنظيرتها في 4,4-ثنائي بيبيدين الحر بحوالي (2.24Å).

2. المرتبط ثنائي الكرومات:

ومن جانب آخر وفي دراسة تأثير تغير المرتبط على الشكل الهندسي للمركب من خلال مقارنة أطوال الروابط للمرتبط ثنائي الكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) الموضح في الجدول (الجدول 3.III) وهذا في الحالتين حالة إتصال المرتبط بالذرة المركزية النيكل Ni و حالة المرتبط بشكله الحر [58].

ثنائي الكرومات مرتبطة ($\text{Å}, ^\circ$)		ثنائي الكرومات حرة ($\text{Å}, ^\circ$)	
Cr-O	1.785	Cr-O	1.79
Cr=O	1.608	Cr=O	1.6
Cr-O-Cr	126.86	Cr-O-Cr	126

الجدول 3.III: أطوال الروابط والزوايا للجزئ ثنائي الكرومات المرتبط والحر في حالة Ni ($\text{Å}, ^\circ$).

النتائج الموضحة في الجدول تبين لنا زيادة في أطوال الرابطة (Cr-O) الأحادية والثنائية للمرتبط ثنائي الكرومات المتصل بالذرة المركزية مقارنة بنظيرتها في المرتبط غير المتصل بالذرة المركزية وهذا بمقدار ضئيل (0.005Å) و (0.008Å) على التوالي.

و بالنظر الى قيم الزوايا يظهر لنا زيادة طفيفة في الزاوية (Cr-O-Cr) للمرتبط ثنائي الكرومات المتصل بالذرة المركزية بمقارنة بنظيرتها ثنائي الكرومات الحرة بحوالي $(0.86A^\circ)$.

2.2.III النحاس Cu:

1. المرتبط 4,4-ثنائي بيبيدين:

وبغرض دراسة تأثير تغير المرتبط على الشكل الهندسي للمركب من خلال مقارنة أطوال الروابط للمرتبط 4,4-ثنائي بيبيدين ($C_{10}H_8N_2$) الموضح في الجدول (الجدول 4.III) وهذا في الحالتين حالة إرتباط الأمين بالذرة المركزية النحاس Cu وحالة الأمين بشكله الحر.

4,4-ثنائي بيبيدين مرتبطة ($A^\circ, ^\circ$)		4,4-ثنائي بيبيدين حرة ($A^\circ, ^\circ$)	
C-N	1.347	C-N	1.329
C=N	1.347	C=N	1.326
C-C	1.381	C-C	1.379
C-C _(cyclic)	1.481	C-C _(cyclic)	1.494
C=C	1.382	C=C	1.382
C=N-C	118.25	C=N-C	115.45

الجدول 4.III: أطوال الروابط والزوايا للأمين 4,4-ثنائي بيبيدين المرتبط والحر في حالة Cu ($A^\circ, ^\circ$).

تظهر نتائج الجدول الموضحة أعلاه أن هناك زيادة في أطوال الرابطة (C-N) الأحادية والثنائية لـ 4,4-ثنائي بيبيدين المرتبطة بالذرة النحاس مقارنة بنظيرتها في 4,4-ثنائي بيبيدين الغير مرتبطة بالذرة المركزية بمقدار طفيف ($0.018 A^\circ$) و ($0.021 A^\circ$)، الأمر نفسه في الرابطة (C-C) الأحادية بمقدار في حين تساوي أطوال الرابطة (C-C) في كلا المرتبطين المتصل بالذرة و غير مرتبط بالذرة. و بالمقابل نقصان في الرابطة (C-C) التي تربط بين حلقتي 4,4-ثنائي بيبيدين المرتبط مقارنة بنظيرتها في 4,4-ثنائي بيبيدين الحر بمقدار يقدر بـ ($0.013A^\circ$).

و بالنظر الى قيم الزوايا يظهر لنا زيادة نسبية في الزاوية (C=N-C) للأمين 4,4-ثنائي بيبريدين المرتبط بالذرة المركزية بمقارنة بنظيرتها في 4,4-ثنائي بيبريدين الحرة بحوالي $(2.8A^\circ)$.

2. المرتبط ثنائي الكرومات:

و من جانب آخر وفي دراسة تأثير تغير المرتبط على الشكل الهندسي للمركب من خلال مقارنة أطوال الروابط للمرتبط ثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) الموضحة في الجدول (الجدول 5.III) وهذا في الحالتين حالة إتصال المرتبط بالذرة المركزية النحاس (Cu) وحالة المرتبط بشكله الحر.

ثنائي الكرومات مرتبطة ($A^\circ, ^\circ$)		ثنائي الكرومات حرة ($A^\circ, ^\circ$)	
Cr-O	1.79	Cr-O	1.79
Cr=O	1.613	Cr=O	1.6
Cr-O-Cr	125.96	Cr-O-Cr	126

الجدول 5.III: أطوال الروابط والزوايا للجزئ ثنائي الكرومات المرتبط والحر في حالة Cu ($A^\circ, ^\circ$).

النتائج الموضحة في الجدول أعلاه تبين لنا تساوي في أطوال الرابطة (Cr-O) الأحادية وزيادة طفيفة للرابطة (Cr-O) الثنائية للمرتبط ثنائي الكرومات المتصل بالذرة المركزية مقارنة بنظيرتها في المرتبط ثنائي الكرومات غير المتصل بالذرة المركزية وهذا بمقدار $(0.013A^\circ)$.

وبالنظر الى قيم الزوايا يظهر لنا نقصان في الزاوية (Cr-O-Cr) للمرتبط ثنائي الكرومات المتصل بالذرة المركزية بمقارنة بنظيرتها ثنائي الكرومات الحرة بحوالي $(0.04A^\circ)$.

الإستنتاج:

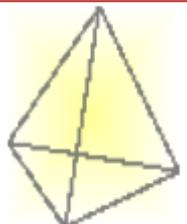
كل من المعادن النيكل والنحاس لها قابلية لتشكيل معقدات تناسقية متنوعة الأشكال و في حالات الأكسدة النيكل (II) والنحاس (II) و وجود المرتبطات (الليجانادات) تميل إلى هندسة ثمانية الوجوه (المركبين (C) و(D)) حيث أيونات هذه المعادن لها مدارات فارغة جاهزة لإستقبال أزواج إلكترونية حرة قادمة من المرتبطات.

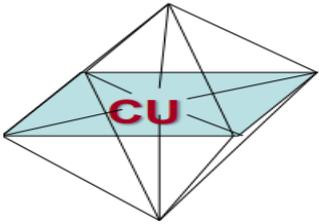
3.III تأثير عدد المرتبطات مع ثبات نوع المعدن المركزي على الشكل الهندسي للكرة التناسقية

الأولى:

تمتاز المرتبطات بإمتلاكها أزواج إلكترونات حرة جاهزة للتأصل مع ذرة الفلز المركزي لإنشاء رابطة تساهمية تناسقية، حيث يمتلك الفلز مدارات فارغة في غلاف التكافؤ وتكون مناسبة لإستقبال هذه الأزواج الإلكترونية الحرة عن طريق تداخلها مع مدارات المرتبطات. تؤثر أعداد المرتبطات المتصلة بالفلز المركزي من خلال تخمين الشكل الهندسي للمركب و تعتمد إمكانية ربط المعدن المركزي مع المرتبطات على المدارات الفارغة وعلى حجم الروابط (قصيرة أو طويلة) وأيضاً على حجم الأيون المركزي. ونظراً إلى الحجم الكبير لمعادن المركبات المدروسة فإنها تميل إلى الإرتباط بأكثر عدد ممكن من المرتبطات.

بالنظر لكل من المركبين (C) و (D) يمتلك كلاهما 6 مرتبطات متصلة بالمعدن المركزي عن طريق روابط تناسقية تسمح بتشكيل هذه الروابط إلى إعطاء شكل ثماني للأوجه للمركبين، في حين يمتلك المركب (A) 4 مرتبطات أدى ذلك إلى منح المركب شكل رباعي الأوجه كما هو موضح في الجدول (الجدول 6.III).

الشكل الهندسي	عدد المرتبطات	الصيغة الكيميائية	الرمز
 رباعي الأوجه	4	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$	A
 ثماني الأوجه	6	$[\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$	C

	6	$[\text{Cu}(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$	D
ثماني الأوجه			
	6	$[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$	E
ثماني الأوجه			
	6	$[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$	F
ثماني الأوجه مشوه (غير منتظم)			

الجدول 6.III: الأشكال الهندسية للمركبات (A), (C) و (D).

في حين المركبين (A) و (E) اللذان يمتلكان 4 مرتببات و 6 مرتببات على التوالي وحسب أطوال الروابط والزوايا (الجدول 7.III)، منح للمركب شكل رباعي الأوجه (A) والمركب (E) شكل ثماني الأوجه.

المركب (E) (A°, \circ)	
Ni-N	2.106
C=C	1.365
C-C	1.381
C=N-C	123.585

الجدول 7.III: أطوال الروابط و الزوايا للمركب (E) (A°, \circ).

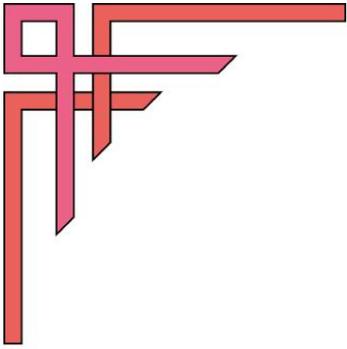
ومن جانب آخر فالمركبين (E) و (F) اللذان يمتلكان 6 و 5 مرتببات على التوالي حول الذرة المركزية Ni وحسب أطوال الزاوية (C-N-Ni) (الجدول 8.III) للجزئ 4.4-ثنائي بيبيريدين المرتبط بالمعدن المركزي Ni لكل من المركبين يتبين لنا أن هناك نقصان في طول هذه الزاوية بمقدار ($1.34 A^\circ$) بينهما، أدى هذا النقصان إلى تشوه الشكل الهندسي الثماني الأوجه (غير منتظم) للمركب (F)، في حين المركب (E) له شكل هندسي ثماني الأوجه.

المركب (F) (A°, \circ)		المركب (E) (A°, \circ)	
Ni-N-C	122.08	Ni-N-C	120.74

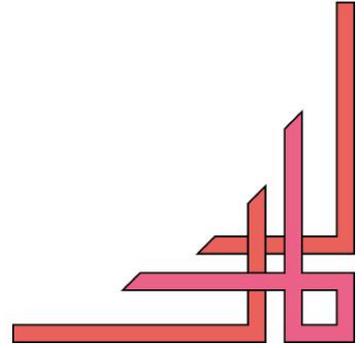
الجدول 8.III: أطوال الزوايا للمركبين (E) و (F) (A°, \circ).

الإستنتاج:

نستنتج أن تحديد الشكل الهندسي للمركبات يعتمد على عدد المرتبطات المرتبطة بالأيون المركزي من خلال الروابط التي تجمع بينهما وفي دراستنا تميل المعادن $Cu (d^9)$ و $Ni (d^8)$ إلى الإرتباط بأكبر عدد ممكن من المرتبطات لإعطاء شكل ثماني الأوجه للمركبات في الحالات المعتادة (غير الشاذة).



خلاصة عامة



خلاصة عامة

حظيت المواد المهجنة بإهتمام كبير لسماعها بدمج كل من خصائص المواد العضوية والمواد غير العضوية، هذا التعايش بين العالمين جلب خصائص جديدة تماماً وفتح مجالاً واسعاً للبحث.

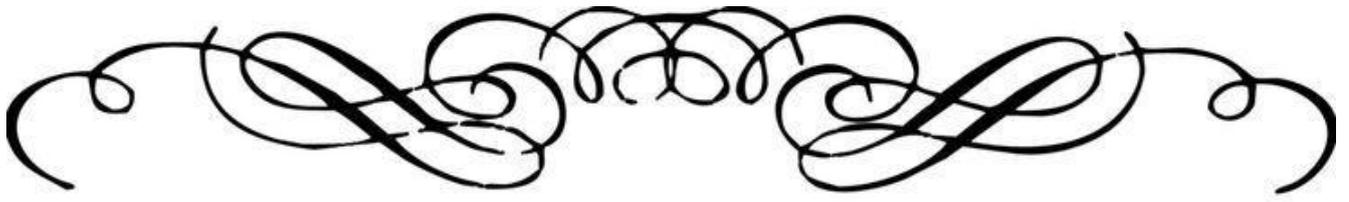
خلال هذا العمل، قمنا بتحضير أكبر عدد ممكن بنسب مولارية مختلفة من العينات (المواد المهجنة) المشتقة من تفاعل الأحماض (حمض الغاليك، حمض الأوكساليك، حمض الماليك، حمض السكواريك) والمعادن الإنتقالية (معدن النيكل) وفي وجود الأمينات (4,4'-ثنائي بييريدين، الأسيتانيليد) ذو الصيغة الكيميائية $[M(II)(4,4'\text{-bipyridine})(Sq)(H_2O)]_n$ بطريقة الكيمياء اللينة (la chimie douce) بدرجة حرارة الغرفة. إلا أنه تم تركيز جهودنا على دراسة مركبات محضرة سابقاً من قبل باحثين مشابهة للمركبات التي قمنا بتحضيرها في المخبر مراعاة لبعض الظروف التي لم تسمح لنا.

يهدف عملنا هذا إلى عدة أهداف:

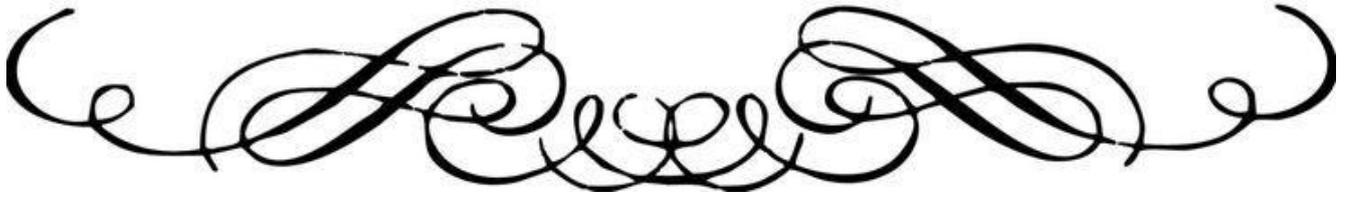
- ✓ وصف البنية البلورية للمركبات المتحصل عليها باستخدام ملف البيانات البلورية Cif وبالتالي معرفة خصائصها الفيزيائية والكيميائية المميزة.
- ✓ المقارنة بين المركبات المتحصل عليها من ناحية تأثير إختلاف الأحماض والأمينات والإمتلاء النسبي للأوربتال d على الشكل الهندسي في الكرة التناسقية الأولى لذرة النيكل بالتالي تنوع الخواص الفيزيائية والكيميائية وكذا تأثير تنوع المذيبات المستخدمة.
- ✓ نمذجة المركبات.
- ✓ المقارنة بين النتائج التجريبية المستوحاة من الأعمال السابقة والنتائج الحسابية المستوحاة من عملية النمذجة.

الأفاق المستقبلية:

إلى جانب النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة، هناك احتمالات لمزيد من السعي في هذا المجال البحثي الواعد لوصف المراحل التي لم تتح لنا الفرصة لإكمالها وتنفيذها وتشجعنا هذه الدراسة على الإستمرار والعمل على هذا النوع من البحث، مع معادن إنتقالية ومرتبطات أخرى.



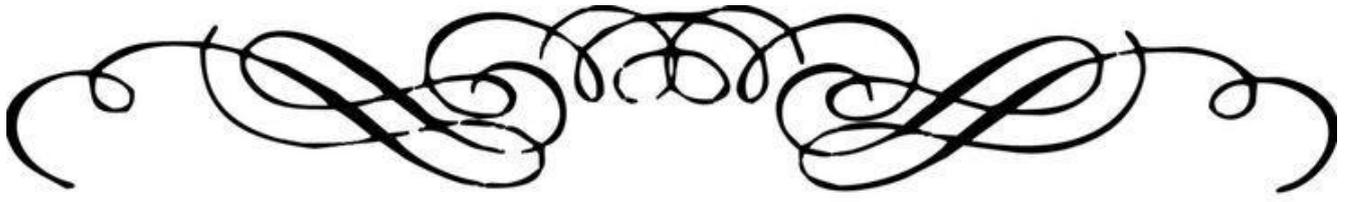
المراجع



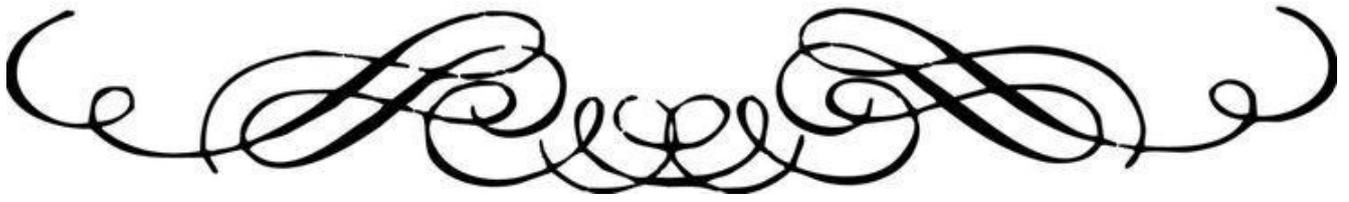
الرقم	المراجع
1	صفات سلامة النانوتكنولوجيا: عالم صغير ومستقبل كبير، الطبعة الأولى، الدار العربية للعلوم ناشرون، 2009.
2	Ouahida BOUBEKKA , Synthèse et caractérisation de matériaux hybrids «Organique-inorganique», Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine ; 2011.
3	O. Trindade, N. Brian, L. Pickett , Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspective . Chem. Mater.13, 3843-3858, (2001).
4	M. C. Daniel, D. Astrue , Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology Chem. Rev, 104, 293-346, (2004).
5	Ouis Sakina , Synthèse, Etude structurale par diffraction RX et propriétés de nouveaux complexes à base de platine, Mémoire de Magister, Université de Constantine; 2005.
6	Geoffrey A. Lawrance , Introduction to Coordination Chemistry, A John Wiley and Sons, Ltd., Publication , 2010.
7	Laura Bocher et all , Chimie douce synthesis and thermochemical characterization of mesoporous perovskite-type titanate phases, Science Direct, Thermochemica Acta, [11-19]; 2007.
8	Alla Abramova , Elaboration par chimie douce, mise en forme et propriétés électriques de conducteurs ioniques nanostructures, Thèse de doctorat, Université du Maine, France; 2014.
9	Alex Lemarchand , Synthèse par chimie douce et étude structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France; 2018.
10	DoITPoMS, University of Cambridge https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/atomic-scale-structure/intro.php vu: 22/08/2020.
11	S.M Chabane Sari , Elaboration de matériaux pour des applications biomédicales des membranes aux Nano-objets hybrides, Thèse de doctorat, Université Abou-Baker Belkaid Tlemcen; 2004.
12	Guido Kickelbick , Hybrid Materials: synthesis, characterization and application, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ; 2007.
13	Akika-Hallala. F. Z , Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes: Cours et Exercices, Université Mohamed Seddik Ben Yahia – Jijel, 2018.
14	Silberberg.S , Principles of General Chemistry, second edition, McGraw-Hill Companies, 2010.
15	Cotton. AF, Wilkinson.G , Advanced Inorganic Chemistry, 4th edition, John Wiley and Sons, 1980.
16	Gerloch. M, Constable. E.G , Transition Metal Chemistry, Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
17	Francois Mathey , Transition Metal Organometallic Chemistry, Springer, 2013.
18	L. Zhanhui, H. Zhiqi, W. Jian, C. Lei , Efficient removal of europium from aqueous solutions using attapulgite-iron oxide magnetic composites, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, JIEC-2752; No. of Pages 8 ,2015.
19	Redjda Wafa , Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec une base de Schiff et l'ion

	thiocyanate, Memoire de master, Université de Béjaïa; 2014.
20	Petra Hlavackova , Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes methodologies, Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France; 2005.
21	Derafa Wassila , Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition non symétriques (Mn ou Fe) contenant un résidu moléculaire, Memoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif;
22	Ming Yin et all , Copper Oxide Nanocrystals, American Chemical Society ,Vol. 127, NO. 26, 9506-9511, 2005.
23	عائض بن سعد مرزن الشهري، محمد علي خليفة الصالح، حسين محمد عبد الفتاح علي، كيمياء العناصر الإنتقالية، العبيكان للنشر، 2005.
24	وانل غالب محمد، وليد محمد السعيطي، أسس الكيمياء العضوية، الطبعة الأولى، دار الكتب الوطنية، 2008.
25	Jon. McCleverty, Thomas. Meyer , Comprehensive Coordination Chemistry II, Elsevier Science, 2nd Edition, 2003.
26	Patamaporn.Umnahanant, James.Chickos , Vaporization and sublimation enthalpies of acetanilide and several derivatives by correlation gas chromatography, Journal of Chemical and Engineering Data, 57, 1331–1337, 2012.
27	Jean Espitalier , La myrtille (vaccinium myrtillus) : Botanique, chimie et intérêts thérapeutiques, Thèse de Doctorat, Universite Henri Poincare - Nancy 1; 2010.
28	Jianping Zhao, Ikhlas A. Khana, Frank R. Fronczek , Gallic acid, Acta Cryst, E67, o316–o317, 2011.
29	Fabio Palmieri et all , Oxalic acid, a molecule at the crossroads of bacterial-fungal interactions, Elsevier Inc, 2018.
30	Rajendra Prasad, Yashbir Singh Shivay , Oxalic acid/oxalates in plants: from self-defence to phytoremediation, Current Science, Vol. 112, NO. 8, 2017
31	Vincent R. Franceschi, Paul A. Nakata , Calcium Oxalate in Plants: Formation and Function, Annual Reviews, 56:41–71, 2005.
32	Louiza Zenkhri , Synthèse, structure cristalline et réactivité de nouveaux matériaux inorganiques poreux, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla; 2018.
33	Vincent R. Franceschi, Paul A. Nakata , Calcium Oxalate in Plants: Formation and Function, Annual Reviews, 56:41–71, 2005.
34	Timothy R. Felthouse et all , Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Copyright John Wiley & Sons, 2001.
35	Pierre Audet, Rodrigue Seavoie, Michel Simard , Synthesis, crystal structure, and vibrational spectra of the complex maleic acid.2H ₂ O-18-crown-6, C. an. J. Chem. 68, 2183, 1990.
36	Kwang-Sei Lee et all , Polymorphic phase transition and thermal stability in squaric acid (H ₂ C ₄ O ₄), Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73, 890–895, 2012.
37	Rebecca J. Caserio , Treatment of alopecia areata with squaric acid dibutylester, Arch dermatol, Vol 123:1036-1041, 1987.
38	Sidney Cohen, Saul G. Cohen , Preparation and Reactions of Derivatives of Squaric Acid. Alkoxy-, Hydroxy-, and Aminocyclobutenediones, Journal of the American Chemical Society ,88:7, 1966.
39	Chahrazed Trifa , Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de baryum, de strontium et de

	sodium, Thèse de doctorat, Université Constantine, Algerie; 2014
40	G. Gopala Rao , Potassium Dichromate As An Oxidimetric Reagent, Talanta Review, Vol. 13. pp. 1473- 1495; 1966.
41	John D. Meeker¹, Sheela Sathyanarayana et all , Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes, Journal The Royal Society, B 364, 2097–2113; 2009.
42	M. Sova , Antioxidant and Antimicrobial Activities of Cinnamic Acid Derivatives, Bentham Science Publishers Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, Vol. 12, No. 8; 2012.
43	Zenkhrilouiza, Abdelfattah Allaoui et all , Synthesis, Spectroscopics Studies and Crystal Structure of Ni(II) Squarate Complex with 4,4 Bipyridine, Asian J. Research Chem, Vol 13:33-37, 2020.
44	Shi-Yao Yang, La-Sheng Long et all , Aqua(4,4 bipyridine) phthalate nickel(II)trihydrate, Acta Crystallographica, E59, m507-m509, 2003.
45	Amy L. Kopf, Paul A. Maggard et all , Poly[nickel(II)-di- μ - 4,4'- bipyridyl - $\kappa^4N:N'$ - μ -dichromato- $\kappa^2O:O$] and Poly [copper(II) -di- μ - 4,4'-bipyridyl - $\kappa^4N:N'$ - μ -dichromato - $\kappa^2O:O$], Acta Crystallographica, C61, m165-m168, 2005.
46	Suna Wang, Daqi Wang et all , An unusual three-dimensional chiral threefold polycatenating network selfassembled from inclined two-dimensional (4,4) layer motifs, Acta Crystallographica, C66, m141–m144; 2010.
47	Shi-Yao Yang, a La-Sheng Long et all , Poly[nickel(II)- μ -4,4'-bipyridine- μ -terephthalato], Acta Crystallographica, E59, m454-m455; 2003.
48	I. David Browna , Brian McMahon , CIF: the computer language of crystallography, Acta Crystallographica, B58, 317-324; 2002.
49	Frank H. Allen, Owen Johnson et all , CIF applications. XV. enCIFer: a program for viewing, editing and visualizing CIFs, Journal of Applied Crystallography, 37, 335-338; 2004.
50	Peter A. Wood, Amy A. Sarjeant et all , The next dimension of structural science communication: simple 3D printing directly from a crystal structure, CrystEngComm, 690-698; 2016.
51	G.M. Sheldrick , SAINT Version 8.37A, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA. 2013.
52	جاري ل. ميسلر، دونالد أ. تار، الكيمياء غير العضوية، الطبعة الثالثة 3، سلسلة الكتب الجامعية المترجمة، دار العبيكان، 2014.
53	BYJU'S Educational technology company https://byjus.com/chemistry/dichromate/html . vu: 22/08/2020.



الملاحق



الملاحق

n° الرقم	Produits de départ المواد المستعملة	Rapport molaire النسبة المولية	n(mol) عدد المولات	V (ml) a=(H ₂ O) b=(Eth)	m=(g) كتلة المادة	pH	T(C°)	t(min)	الرج	Produit obtenue الناتج المتحصل عليه	
										cristaux	poudres
1	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O C ₇ H ₆ O ₅ C ₁₀ H ₈ N ₂	1/2 ¹ /2 ¹ /4	5.10 ⁻⁴ 5.10 ⁻⁴ 2,5.10 ⁻⁴	a = 10ml b = 10ml	0.145405 0.09407 0.038	5	T.A	24h	نعم	•	•
2	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O C ₇ H ₆ O ₅ C ₁₀ H ₈ N ₂	1/2 ¹ /2 ¹ /4	5.10 ⁻⁴ 5.10 ⁻⁴ 2,5.10 ⁻⁴	a = 5ml b = 5ml	0.145405 0.09407 0.038	5	T.A	24h	نعم		•
أ.3	NiCl ₂ .6H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄ C ₁₀ H ₈ N ₂	1 ¹ /2 ¹ /1 ¹ /6	10 ⁻³ 5.10 ⁻⁴ 1,66.10 ⁻⁴	a = 5ml b = 5ml	0.23769 0.057 0.025	1	T.A	بعد دقائق	نعم		•
ب.3	NiCl ₂ .6H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄ C ₁₀ H ₈ N ₂	1 ¹ /2 ¹ /1 ¹ /6	10 ⁻³ 5.10 ⁻⁴ 1,66.10 ⁻⁴	a = 5ml b = 5ml	0.23769 0.057 0.025	1	T.A	بعد دقائق	نعم		•
ج.3	NiCl ₂ .6H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄ C ₁₀ H ₈ N ₂	1 ¹ /2 ¹ /1 ¹ /6	10 ⁻³ 5.10 ⁻⁴ 1,66.10 ⁻⁴	a = 5ml b = 5ml	0.23769 0.057 0.025	1	T.A	بعد دقائق	نعم		•
4	NiCl ₂ .6H ₂ O C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O C ₁₀ H ₈ N ₂	1 ¹ /2 ¹ /1 ¹ /6	10 ⁻³ 5.10 ⁻⁴ 1,66.10 ⁻⁴	a = 5ml b = 5ml	0.23769 0.025 0.063035	1	T.A	15 min	نعم	/	/
أ.5	NiCl ₂ .6H ₂ O C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O C ₈ H ₉ NO	1 ¹ /2 ¹ /1 ¹ /2	10 ⁻³ 5.10 ⁻⁴ 5.10 ⁻⁴	a = 10ml b = 10ml	0.23769 0.063035 0.06758	1	T.A	20 min	نعم	/	/
ب.5	NiCl ₂ .6H ₂ O C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O C ₈ H ₉ NO	1 ¹ /2 ¹ /1	10 ⁻³ 5.10 ⁻⁴ 10 ⁻³	a = 5ml b = 5ml	0.23769 0.06335 0.13516	1	T.A	17 min	نعم	/	/
6	NiCl ₂ .6H ₂ O C ₄ H ₄ O ₄ C ₈ H ₉ NO	1/1/1	10 ⁻³ 10 ⁻³ 10 ⁻³	a = 5ml b = 5ml	0.23769 0.11607 0.13516	1	T.A	15 min	نعم	/	/

الملحق 1: ملخص للنتائج للتجارب المنجزة في المخبر.

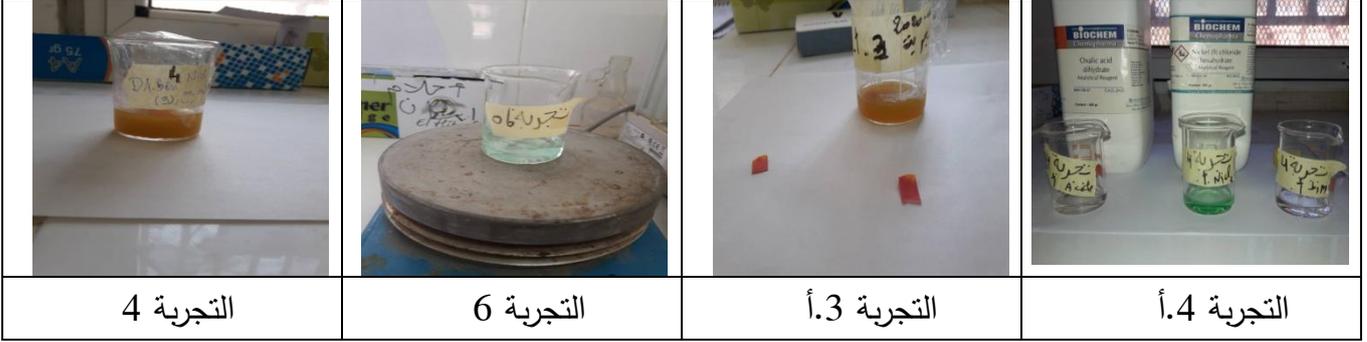
- الألوان الظاهرة في الجدول دلالة على لون التفاعل لكل عينة من التجارب.
- الإشارة (/) تدل على عدم إنتهاء التجربة (توقف العمل في المخبر).

n°	Concentration (mol/L)		
	Métal	Acide	Amine
1	5.10 ⁻²	5.10 ⁻²	2,5.10 ⁻²
2	0.1	0.1	0.0332
أ.3	0.2	0.1	0.0332
ب.3	0.2	0.1	0.0332

الملاحق

ج.3	0.2	0.1	0.0332
4	0.2	0.1	0.0332
أ.5	0.1	5.10^{-2}	5.10^{-2}
ب.5	0.2	0.1	0.2
6	0.2	0.2	0.2

الملحق 2: تراكيز المتفاعلات لمختلف التجارب المنجزة.



الملحق 3: بعض التجارب المنجزة في المخبر البيداغوجي.