

Synthesie and physical studies of mono nuclearear complexe with tetra dentate ligand

تحضير والدراسة الفيزيائية لمعقد احادي النواة مع ليكاند رباعي المخلب

جهان حميد عبد الامير أ.م.د. عاشور حمود داود أ.د. صالح مهدي حداوي
جامعة كربلاء جامعة المستنصرية جامعة كربلاء
كلية التربية كلية الصيدلة كلية الزراعة

الخلاصة

تضمن البحث تحضير معقد كيليتي جديد مع أيون Pd^{2+} شُخص المعقد المحضر بواسطة اطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible) و طيف الرنين النووي المغناطيسي (C^{13}, H^1 NMR) و طيف الكروموتغرافيا الغاز و طيف الكتلة (Mass Spactro) والتحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.S)، والحساسية المغناطيسية وتم قياس درجة الانصهار، والتوصيلية المولارية (Molar Conductivity) للمعقد المحضر. وكذلك تم دراسة تكافؤية المعقد المحضر من خلال إيجاد نسبة الايون الى الكاشف (M:L) باستخدام طريقة النسبة المولية، بينت هذه الطريقة ان نسبة (M:L) هي نسبة (1:1) حيث تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الاستقرار (K_{sta}) للمعقد فكانت قيمته عالية مما يدل على الاستقرار العالية للمعقد المحضر. وكذلك تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على ثابت استقرارية المعقد المذكور. وتم حساب الدوال الترموديناميكية ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) للمعقد حيث أوضحت الدراسة ان تفاعل تكوين المعقد ماص للحرارة ويحصل بصورة تلقائية.

Abstract

The preared complex of Pd^{2+} was characterized by FT-IR, UV-Vis, NMR, Mass Spectroscpis and C.H.N.S elementary analysis. In addition to the molar conductivity and magnetic successpitilbity. Stability constant and mole ratio was carried out of prepared complex. The thermodynamic parameters $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ were measured. The spectroscopic studies and magnetic moments measurement showed the square planer geometry.

مقدمة

تتناول الكيمياء التناسقية كيمياء المركبات المعقدة. لذلك يعرف هذا النوع باسم المركبات التناسقية (CoordinationCompounds) أو المركبات المعقدة (ComplexCompounds) أو المعقدات (Complexes) التي تتكون من ذرة أو أيون فلزي مركزي محاط بعدد من الايونات أو الجزيئات التي تسمى بالليكاندات المرتبطة بأواصر تناسقية⁽¹⁾. وقد أدت هذه المركبات دورا مهما ومتناميا في مجالات مختلفة كالصناعة والزراعة والطب⁽²⁻⁴⁾ إذ أثبت جدواها في مثل هذه المجالات. ومن بين هذا العدد الكبير من المركبات العضوية، احتلت المركبات الحلقية غير المتجانسة بأحوائها على ذرات مانحة للإلكترونات مثل نتروجين أو كبريت أو أوكسجين داخل النظام الحلقي⁽⁵⁾. وتمتاز الكثير من مشتقات هذه المركبات بفعالية بايولوجية ودوائية. تنال حلقة الثايازول⁽⁶⁻⁷⁾ جزء مهم في العديد من المركبات ذات الفعالية البيولوجية مثل Vitamin B1⁽⁸⁾، مضادات الالتهابات، مضادات البكتيريا تركيز أهتمام الباحثين على تحضير الثايازولات ومشتقاتها لما تمتلكه هذه المركبات من أهمية تطبيقية في مختلف المجالات الطبية والدوائية⁽⁹⁾ قد وجد بان المجاميع المعوضة في هذه الحلقات تزيد من فعاليتها كمضادات لأنواع من الفطريات و ضد بكتريا. أدخلت مشتقات الثايازول المعوضة ضمن تراكيب الأدوية المستخدمة في علاج الكثير من الأمراض منها التهابات المفاصل ومسكن للصرع⁽¹⁰⁾ والاورام السرطانية والأنشطة المضادة للسيل⁽¹¹⁾ ولقد ثبت بان الكثير من المركبات الحاوية على النتروجين والأوكسجين والكبريت كذرات واهبة لها أهمية كبيرة في تحضير معقدات مع ايونات مختلفة تستخدم في مجالات متعددة فقد تم تحضير الكثير من هذه المعقدات لغرض استخدامها في الصناعة، كمحفزات في بعض التفاعلات، وكنماذج (mimic) لبعض الأنظمة البيولوجية فضلاً عن استعمال هذا النوع من الليكاندات في مجال الصيدلة الإشعاعية (Radio pharmaceutical)⁽¹²⁾.

قواعد شف (Schiff bases)

إن قواعد شف من الليكاندات التي لها أهمية بارزة في الكيمياء التناسقية إذ تستخدم في تحضير عدد كبير من المعقدات باتحادها مع العناصر أو الايونات الفلزية وذلك بسبب قدرتها على التناسق⁽¹³⁾، أطلق مصطلح قواعد شف على المركبات التي تحتوي على المجموعة الفعالة $C=N$ ⁽¹⁴⁾. ويعد العالم شف (Schiff) اول من حضر الايمين سنة (1864) من تفاعل التكثيف البسيط (Condensation reaction) بين الالدهيدات أو الكيتونات (الاليفاتية أو الاروماتية) مع الامينات الأولية المختلفة أو

الحوامض الامينية؛ إذ يحدث التفاعل عن طريق حالة وسطية غير مستقرة تتحول إلى الناتج الذي يعرف بالامين وهي ناتج ارتباط ذرة الكربون بأصرة مزدوجة مع ذرة النتروجين⁽¹⁵⁾.

تملك قواعد شف العديد من التسميات منها الأنيلات (anils) والبنزانيات (benzanils) عندما تمثل (R) حلقة بنزين معوضة أو الامينات (imines)، ازوميثينات (azomethines)، كيتيمينات (kitimines) عندما تكون مشتقة من الكيتونات، و بالالديمينات (aldimines) عندما تكون مشتقة من الالديهيدات، كما سميت نواتج تكاثف هيدرازيدات الحوامض المناسبة مع الكيتونات أو الالديهيدات في مذببات ملائمة بالهيدرازونات (Hydrazones)⁽¹⁶⁾.

2- الجزء العملي Experimental Part

جهزت جميع المواد المستخدمة من شركات كل من Merck و Aldrich و G.C.C و BDH وبدون أية عمليات تنقية إضافية ، قيس درجات الانصهار باستخدام [Stuart melting point\ SMP30] ، سجلت أطيااف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية باستخدام جهاز [Shimadzu – 1800 – Japan] ، سجلت أطيااف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز – [Shimadzu FTIR – 8400\$] ، سجلت أطيااف الرنين النووي المغناطيسي ^1H , ^{13}C باستخدام جهاز [NMR Spectrometer 400 MHZ (Germany)] ، أجريت الدراسة الترموديناميكية باستخدام حمام مائي- [Mennent W13/0137- Avance III 400 Bruker, (Germany)] ، قيس التوصيلية المولارية باستخدام جهاز [Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab (Germany)] .

تحضير الليكاند $[\text{H}_4\text{L}]$

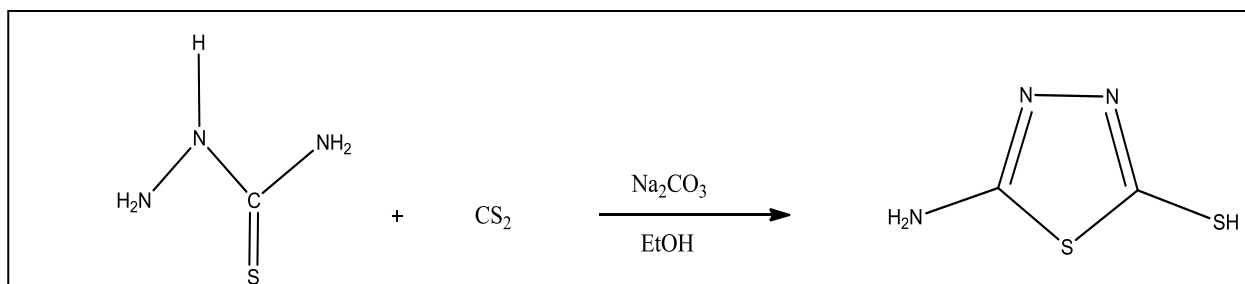
Synthesis of Ligand $[\text{H}_4\text{L}]^1$

تم تحضير الليكاند بخطوتين رئيسيتين:

الخطوة الأولى/تحضير المشتق (A)

2-Amino-1,3,4-thiadizol-5-thiol

في دورق دائري الشكل سعة (250مل) وضع (5.3غم، 50.0ملي مول) من كاربونات الصوديوم اللامائية (Sodium Carbonate (anhydrous) مذاب في (50مل) من الايثانول (ethanol) مع التحريك المستمر لمدة عشر دقائق، ثم أضيف (9.2غم، 101.0ملي مول) من ثايو سميكاربازويد (Thiosimecarbaziid) وتم تحريك المزيج لمدة (20دقيقة) ثم أضيف (9مل، 148.2ملي مول) من ثنائي كبريتيد الكربون (CS_2) بصورة تدريجية وبطيئة (drop wise) كما وردة في الأدبيات^[107-108]، ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة (24ساعة) في درجة حرارة (55-60)°م، لوحظ أثناء سير التفاعل تغير في اللون، وبعد انتهاء التفاعل تكون راسب أصفر، ترك المزيج ليبرد عند درجة حرارة المختبر، بخر الجزء الاعظم من المذيب واذيب الناتج الملحي في (200مل) من الماء المقطر، وتم اضافة حامض (HCl) المركز ببطء فتم الحصول على راسب اصفر مخضر رشح، غسل بالايثانول البارد، الايثر مرتان، أعيد بلورته بالايثانول و التلوين جفف الراسب وأعطى بلورات أبرية ذو لون (أصفر مخضر فاتح) بوزن (4.531غم)، نسبة المنتج (34%) ودرجة انصهار (227-230)°م.

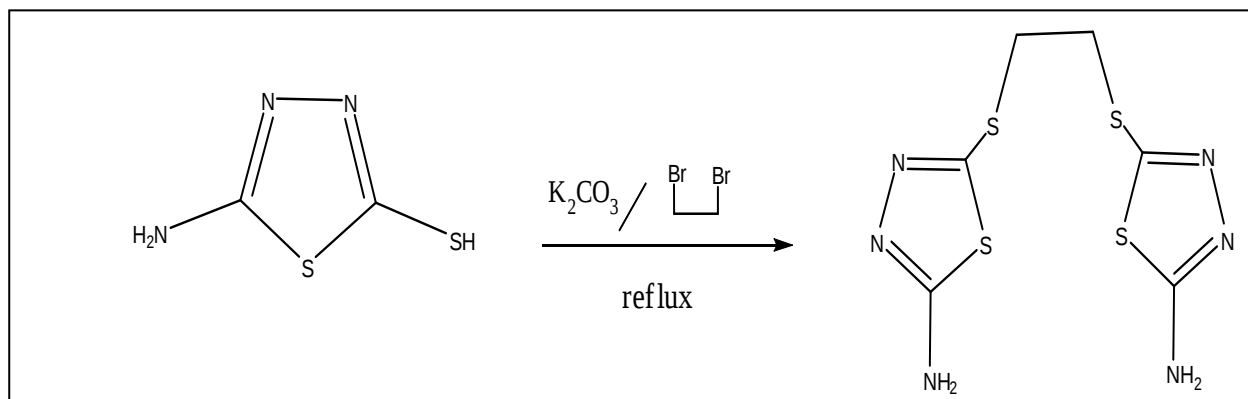


المخطط (1-2)

الخطوة الثانية/تحضير الليكاند

في دورق دائري الشكل سعة (250مل) وضع (0.735غم، 5.317ملي مول) من كاربونات البوتاسيوم (Potassium Carbonate) مذاب في (20مل) من الايثانول (ethanol) مع التحريك المستمر أضيف (0.7غم، 5.255ملي مول) من 2-امينو-4,3,1-ثياديازول-5-ثايول، (2-amino-1,3,4-thiadiazol-5-thiol) مع التحريك أضيف (0.5غم، 2.66ملي مول) من ثنائي برومو الايثان (1,2-dibromo ethane) بصورة تدريجية وبطيئة (drop wise)، ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف في درجة حرارة (70)°م.

لوحظ أثناء سير التفاعل تغير في اللون، وبعد انتهاء التفاعل تكون راسب اصفر، ترك المزيج ليبرد عند درجة حرارة المختبر، رشح، غسل بالايثانول البارد، الايثر مرتين، أعيد بلورته بالهكسان، الميثانول جفف الراسب و أعطى لون (أصفر فاتح) بوزن (0.75غم)، نسبة المنتج (37%) ودرجة انصهار (233 – 235)°م.

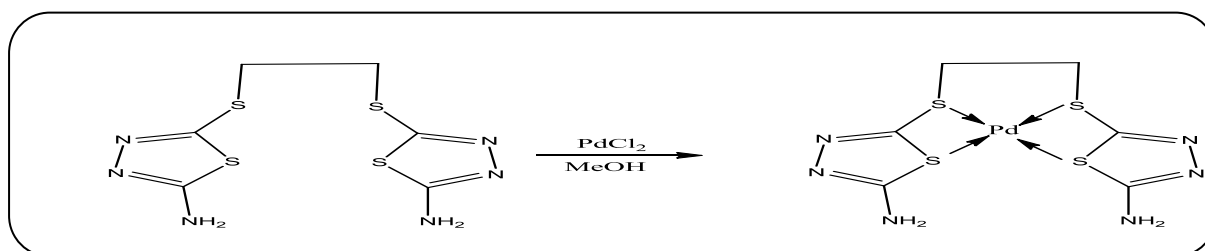


المخطط (2-2)

تحضير معقد البلاتينوم الثنائي Pd^{2+}

حضر المعقد بنسبة (1:1) (فلز : ليكاند) وكما يأتي:

في دورق دائري سعة (100مل) وضع (0.25غم، 0.854ملي مول) من $[H_4L]$ مذاب في (10مل) من الميثانول مع التحريك المستمر أضيف (0.15غم، 0.84ملي مول) من كلوريد البلاتينوم ($PdCl_2$) مذاب في (5مل) من الميثانول بصورة تدريجية وبطيئة (drop wise)، ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف في درجة حرارة (55-60) $^{\circ}C$ كما وردة في الأدبيات⁽¹⁷⁾. لوحظ أثناء سير التفاعل تغير في اللون، وبعد انتهاء التفاعل تكون راسب بني، ترك المزيج يبرد عند درجة حرارة المختبر، رشح، غسل بالميثانول البارد، الايثر مرتين، جفف الراسب، وأعطى راسب بني بوزن (0.145غم)، نسبة المنتج (36%)، درجة انصهار (257-259) $^{\circ}C$.



المخطط (3-2)

أنصف المعقد الكيليتي المحضر بلون مغاير للون الليكاند وذو واستقراره عالية اتجاه الهواء والضوء كما اتصف بقابليته الذوبانية في بعض المذيبات العضوية والمذيبات غير العضوية وكذلك الماء وبين الجدول (1-3) نتائج اختبار الذوبانية ولقد تم ادراج بعض الخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر في الجدول (2-3).

جدول (1-3) يبين ذوبانية الليكاندين المحضرة ومعقداتها في مذيبات مختلفة

Compound	DMF	DMSO	MeOH	H ₂ O	Acetone	Benzene	n-Hexane	CH ₂ Cl ₂	Aceto nitril
[Pd(L)]Cl ₂	+	+	÷	÷	-	-	-	-	÷

(-) غير ذائبة، (+) ذائبة، (÷) ذائبة جزئياً

جدول (2-3) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية للمعقد

Compound	M.P - dec. C o	M.Wt g/mol	Colour	Yield %
[Pd(L)] Cl ₂	259-257	398.85	جوزي	36

جدول (3-3): نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N.S) لليكاندات وبعض معقداتها

Compound	C%		H%		N%		S%		O%	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
[Pd(L)]Cl ₂	18.07	18.05	2.02	2.01	21.07	21.04	32.16	32.14	-	-

جدول (4-3): يوضح قيم μ_{eff} و λ_{max} للمعقد المحضر بدرجة 25 °C

المعقدات	λ_{max} (nm)	الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$	الحساسية المولارية $X_M \times 10^{-6}$	معامل تصحيح الدايماغناطيسية $D \times 10^{-6}$	الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$	العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M)
[Pd(L)]Cl ₂	690	4.620	1843.029	181.02	2024.049	2.19

جدول (5-3): قيم التوصيلية المولارية للمعقد المحضر مع الليكاند في مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسايد بتركيز (1×10^{-3} M) وبدرجة حرارة المختبر

Complex	Λ_m (S.mol ⁻¹ .cm ²) In(DMSO)
[Pd(L)]Cl ₂	77.4

الدراسة الفيزيائية للأيونات الفلزية مع الليكاند.

قد أستدل على الدالة الحامضية الفضلى لتكوين معقد للأيون (Pd^{+2}) وذلك من خلال الشدة اللونية لعدد من محاليل مزج الأيون الفلزي والليكاند عند الدوال الحامضية pH=4, pH=7, pH=10 وان الدالة الفضلى هي التي أعطت أقوى شدة اللونية بين محاليل مزج الأيون الفلزي مع الليكاند هي الدالة الحامضية (pH=10) أي الوسط القاعدي. لبيان مدى استقرارية المعقد المحضر تمت دراسته عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للمعقد عن طريق المتابعة في التغير الحاصل بالامتصاص لمحاليل المعقد لمدة زمنية تراوحت من لحظة مزج المحلول وصولاً إلى (60 دقيقة) إن الفترة اللازمة للحصول على أعظم امتصاص لمحلول المعقد تبين بين (50-60 دقيقة) ويعد هذا الزمن كافياً لإجراء الدراسات اللاحقة نتاج هذه الدراسة موضحة في الجدول (3-6). إذ يتضح مدى استقرارية محلول هذا المعقد إذ يبقى المعقد مستقر (بدلالة قيم الامتصاص) لمدة (50-60 دقيقة) من بدء التكوين.

جدول (6-3): تأثير الزمن في الامتصاص لمحاليل مزج الأيون الفلزي مع الليكاند قيد الدراسة

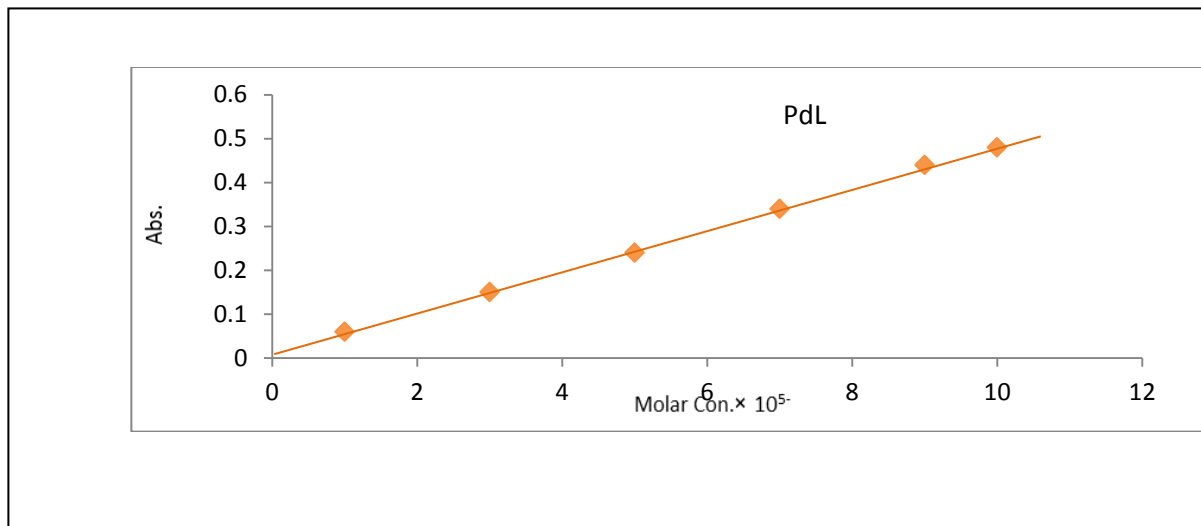
Time/min	5	10	20	30	40	50	60
Abs.[Pd(L)]Cl ₂	0.487	0.594	0.645	0.744	0.836	0.895	0.905

تلعب درجة الحرارة دوراً بارزاً في استقرارية المعقد الفلزي فهي قد تزيد من سرعة التفاعل اللازم لتكوين المعقد فيما تعد درجات الحرارة العالية غير محبذة في بعض التفاعلات كونها تؤدي إلى تفكك كثير من المعقدات وخصوصاً ذلك النوع يتضمن ليكاندات متطابرة⁽¹⁸⁾. ونتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (3-7) إذ تزداد قيم الامتصاص بزيادة درجة الحرارة وقد يعود ذلك إلى زيادة استقرارية المعقد في درجات الحرارة العالية.

جدول (7-3): تأثير درجة الحرارة في الامتصاص لمحلول مزج الأيون الفلزي مع الليكاند قيد الدراسة.

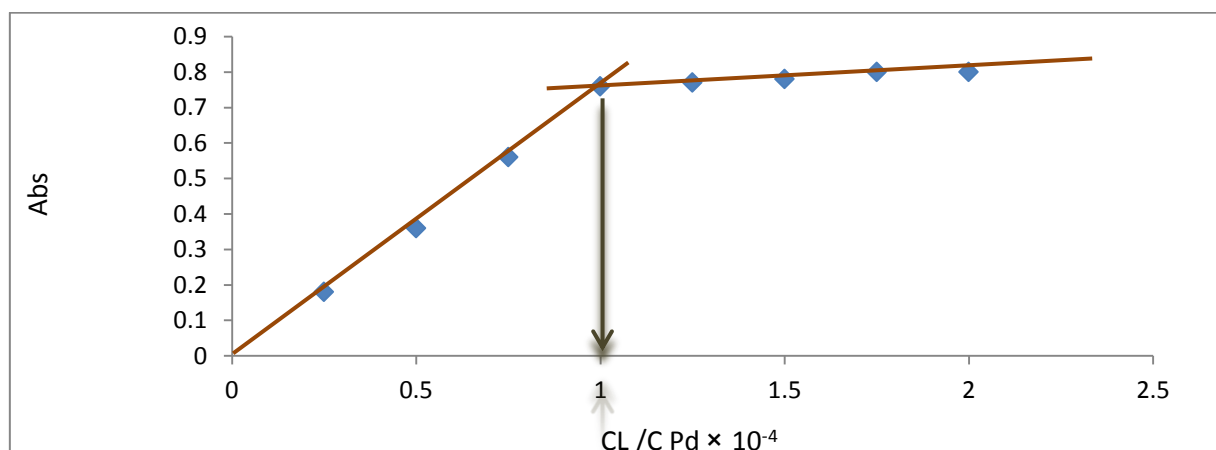
Temperature/K	273	283	293	303	313	323	333
Abs.[Pd(L)]Cl ₂	0.511	0.548	0.621	0.679	0.735	0.794	0.796

درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط ايون فلزي قيد الدراسة مع اليكاند لمعرفة التراكيز التي تمثل القياسات الطيفية أي تلك التي تخضع لقانون لامبرت – بير، وقد تبين ان التراكيز بين (1×10^{-4} - 10^{-5}) مولاري هي التراكيز المناسبة للدراسة الطيفية اما التراكيز الاعلى فقد استبعدت لعدم خضوعها لهذا القانون والشكل هذا يبين العلاقة بين التراكيز و الامتصاصيات المقابلة لمحاليل مزج ايون فلزي مع اليكاند.



الشكل (1-3): منحنى المعايرة للأيون قيد الدراسة مع اليكاند.

تعد طريقة النسبة المولية هي الأفضل والأكثر استخداماً في تحديد صيغة المعقدات الذاتية إذ يتم قياس امتصاصية سلسلة من المحاليل الحاوية على كميات متغيرة من احد المكونات بثبوت المكونة الأخرى عند (λ_{max}) للمعقد وترسم العلاقة بين الامتصاص والنسبة المولية ليكاند : الفلز. ويبين الشكل النسبة المولية لهذا المعقد والتي تشير إلى ان النسبة المولية للمعقد المتكون هي (1:1).



الشكل (2-3) منحنى النسب المولية لمحاليل المعقد المحضر عند (λ_{max}) للمعقد.

يبين الجدول (8-3) ثابت الاستقرار للمعقد الكيليتي للأيون الفلزي قيد الدراسة مع اليكاند

Complex	A_s	A_m	α	$K_{stab.}$
[Pd(L)]Cl ₂	0.76	0.8	0.05	3.8×10^6

تم حساب (K)، (LnK) للمعقد المحضر وهو موضح في الجدول (9-3).

يبين الجدول (9-3) قيم الدوال الثرموديناميكية لمعقد (الليكاند مع الايون الفلزي) قيد البحث، وتم الاعتماد على ثابت الاستقرار المحسوب في كل درجة حرارية لحساب (ΔG) من العلاقة

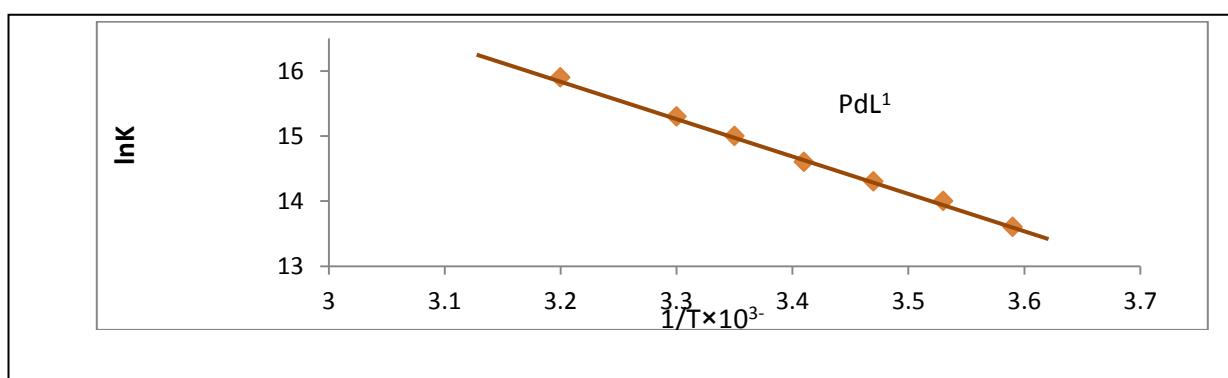
$$\Delta G = -RT \ln K$$

اما (ΔH) فقد تم حسابها باستخدام أيزومرات فانت هوف :

تم حساب (ΔS) كما مثبت في الجدولين المشار اليهما اعلاه من العلاقة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ان الطاقة الحرة لعملية التناقص يمكن تجزئتها الى جزأين هما انثالي التناقص وانتروبي التناقص ومن خلال القيم التي تم الحصول عليها يتبين ان تفاعل تكوين معقد البلاديوم الثاني مع الليكاند هو تفاعل ماص للحرارة ($+\Delta H$)، أي ان زيادة درجة الحرارة تسبب زيادة ثابت استقرارية معقد البلاديوم. اما (ΔS) فكانت ذات قيمة موجبة في تفاعل تكوين معقد البلاديوم، ويظهر ان عملية التناقص هنا تلقائية وذلك من خلال القيم السالبة الكبيرة للطاقة الحرة.



شكل (3-3): يبين المنحني البياني بين قيم ($\ln K$) وقيم ($1/T$) لايون قيد الدراسة (Pd^{2+}) مع الليكاند.

الجدول (9-3): قيم الدوال الثرموديناميكية لمعقد

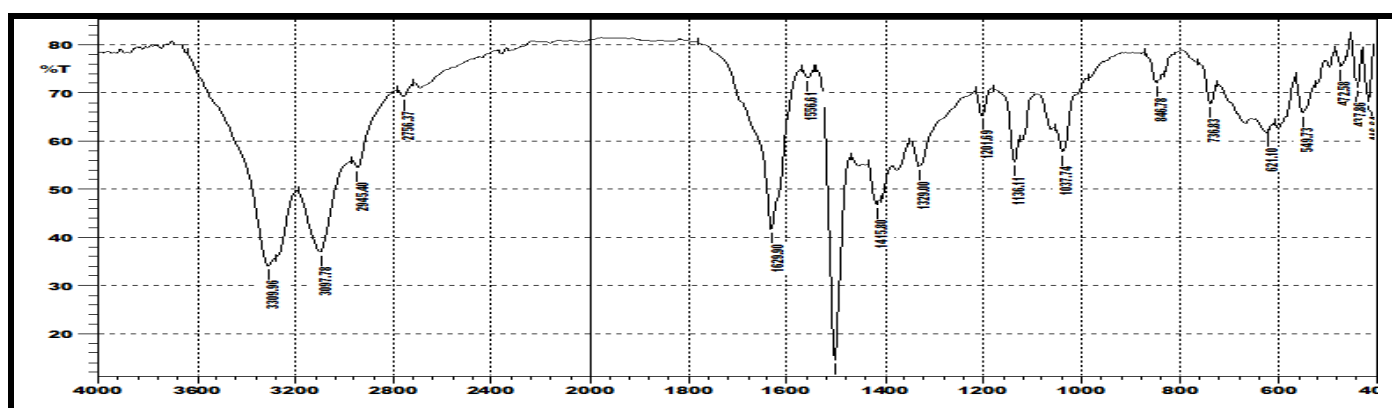
Compound	$1/T \times 10^{-3}$	α	K	$\ln K$	ΔH $J.mol^{-1}$	ΔG $J.mol^{-1}$	ΔS $Kj.mol^{-1}.K^{-1}$
[Pd(L)]Cl ₂	3.597	0.095	10.02×10^5	13.8	48.329	-31.895	0.28857
	3.533	0.086	12.35×10^5	14.0		-32.940	0.28717
	3.472	0.074	16.91×10^5	14.3		-34.240	0.286700
	3.412	0.065	22.13×10^5	14.6		-35.565	0.28633
	3.355	0.053	33.71×10^5	15.0		-37.163	0.28688
	3.30	0.047	43.14×10^5	15.3		-38.542	0.28670
	3.246	0.035	78.77×10^5	15.9		-40.715	0.28910

تشخيص المركبات

أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (H₄L) والمعدنات.

A- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (H₄L).

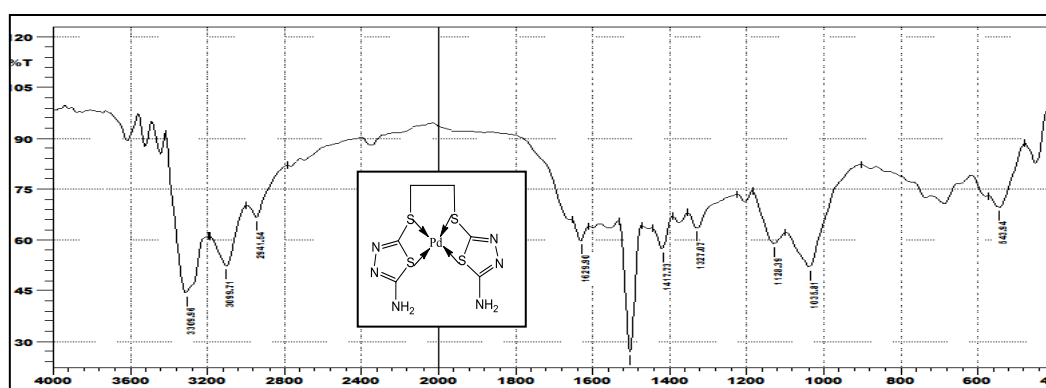
أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (H₄L) شكل (4-3) حزمة تعود لمط المتماثل لمجموعة (NH₂) عند تردد (3309) سم⁻¹ أما الحزمة عند تردد (2945) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (CH₂) الأليفاتية كما أظهرت مجموعة مط الأصرة (C=N) حزم عند الترددات (1500, 1556, 1629) سم⁻¹ إشارة إلى البيئات المختلفة لهذه المجموعة. أما الحزم عند ترددات (1136, 1201, 1037) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (C—N), ν(C—C), ν(N—N) على التوالي. وحزمة عند تردد (736) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (C—S—C) أن اختفاء الحزمة المميزة عند العدد الموجي (1058) سم⁻¹ والتي لوحظت عند المشتق (A) فهي دليل على ارتباط ثنائي برومو إيثان بالمشتق وتكوين الليكاند. من خلال إزالة بروتون مجموعة (SH) كما ورد في الأدبيات⁽¹⁹⁾ أما بقية الحزم تم تلخيصها بالجدول (10-3).



شكل (4-3)

B- طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن البلاديوم مع الليكاند (H₄L).

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن المحضر مع الليكاند (H₄L) شكل (5-3) حزم مميزة تختلف عما أظهره طيف الليكاند (H₄L) الحر، إذ لوحظ أنزياح بعض الحزم واختفاء بعضها مع ظهور حزم أخرى دلالة على التناقص بين الليكاند والفلز. فقد أظهر حزم عند تردد (1500-1629) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (C=N) وقد إنزاحت نحو تردد أقل كما ورد في الأدبيات⁽²⁰⁾. وحزمة عند مدى (2941) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (C—H) الأليفاتية والتي إنزاحت نحو تردد أقل من الليكاند الحر. وحزمة عند العدد الموجي (3331) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة ν(NH₂) المتماثل، وحزمة عند تردد (1037) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة ν(N—N)، وحزمة عند تردد (1413) سم⁻¹ تعود لحني الأصرة ν(N—H)، وحزمة عند تردد (731) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (C—S—C) وظهر حزمة جديدة عند تردد (513-462) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (M—S) ν تم تلخيص بقية الحزم في الجدول (10-3).



الشكل (5-3)

جدول (10-3): قيم ترددات بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدة (cm^{-1}) لليكاند [L] ومعقداته.

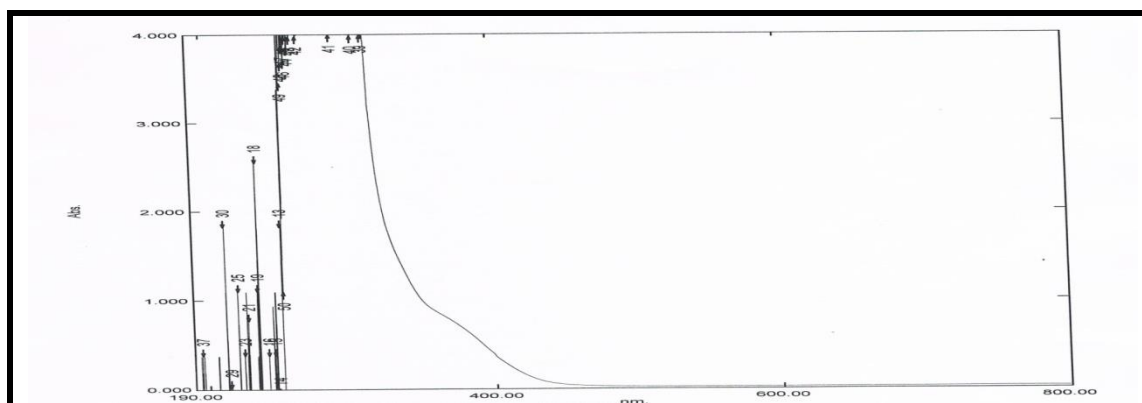
Compound	(C = N) ν	ν (C – H) aliphatic	ν (C– S)	ν (N – N)	ν (C-N)	ν (NH ₂)	ν (M-S)
[L]	(1629)m (1556)w (1500)s	(2945)w	(1329)s	(1037)s	(1201)w	(3309)s	
[Pd(L)] Cl ₂	(1629)m (1500)s	(2941)w	(1327)w	(1035)w	(1128)w	(3309)s (3097)w	(455)w

S = strong, w = weak, m=medium

طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

A- طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند [H₄L].

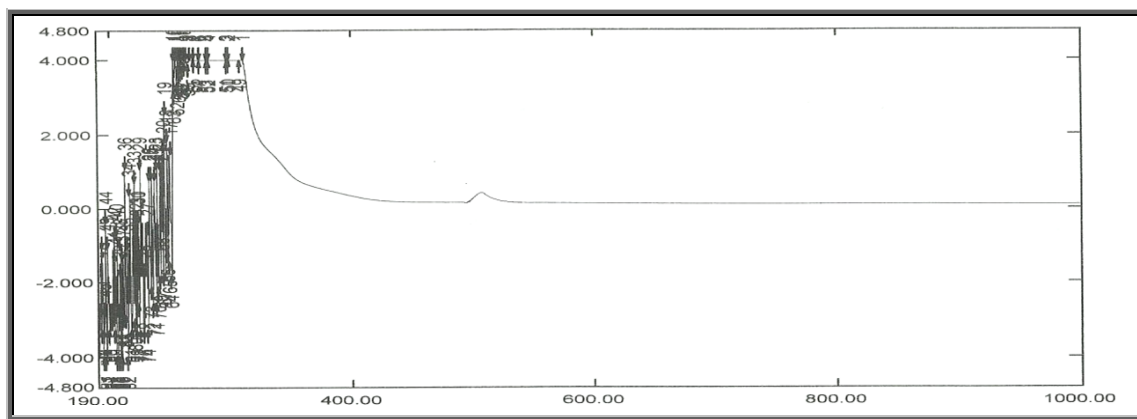
أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر [L]، شكل (3-6) قمة عريضة عند طول موجي بين (312-254) نانومتر (39370- 32051) سم^{-1} ($\epsilon_{\text{max}} = 4000$ مولاري سم^{-1}) تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ وكثف عند طول موجي (350) نانومتر (28571) سم^{-1} ($\epsilon_{\text{max}} = 850$ مولاري سم^{-1}) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية $n \rightarrow \pi^*$ والتي تتوافق مع الأدبيات السابقة⁽²¹⁾.



الشكل (3-6): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحول الليكاند [L]

B- طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد البلاتينيوم.

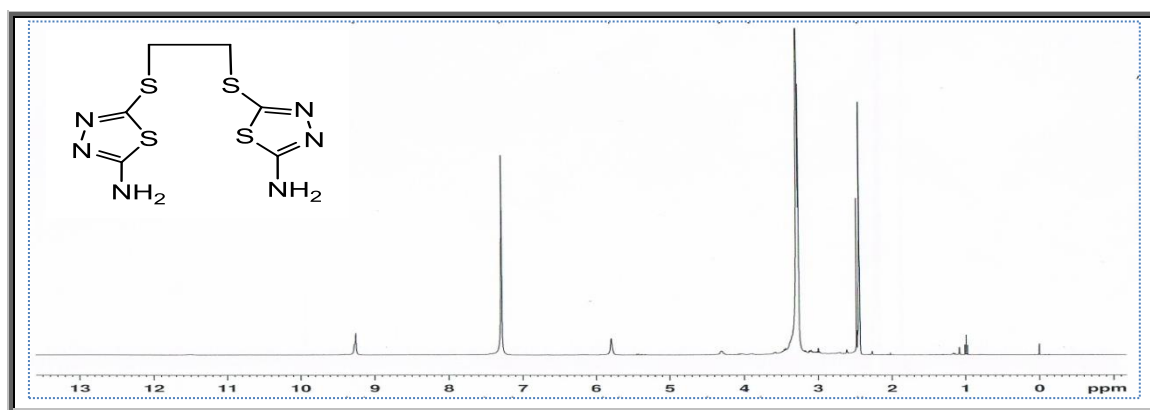
أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد [Pd(L)] Cl₂ شكل (3-7) قمة امتصاص عريضة عند طول موجي بين (310-253) نانومتر (32258-39525) سم^{-1} ($\epsilon_{\text{max}} = 4000$ مولاري سم^{-1}) تعود إلى الانتقال الشحنة والمجال الليكاندي. وقمة امتصاص عند طول موجي (503) نانومتر (19880) سم^{-1} ($\epsilon_{\text{max}} = 250$ مولاري سم^{-1}) هذه القمة تعود إلى الانتقال d-d نوع $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2g}$ كما وردة في الأدبيات⁽²²⁾.



الشكل (7-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $[Pd(L)]Cl_2$

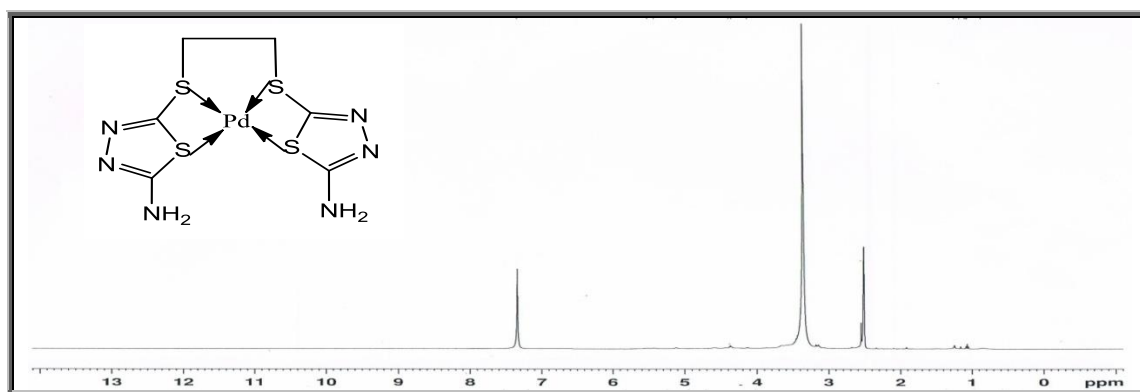
طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H NMR للليكاند $[H_4L]$ ومعداته.

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H NMR للليكاند الحر (H_4L) في مذيب $DMSO-d_6$ ، الشكل (8-3) اشارة كيميائية عند $\delta=7.29$ ppm, s, 4H) يمكن اعزائها الى مجموعتي الامين المرتبطة بحلقة الثيادايازول، اما الاشارة عند ($\delta=3.31$, t, 4H) والتي تعود الى المثليين المتماثلة البيئه. أما الاشارة عند ($\delta=2.5$, ppm, t, 6H) تعود الى المذيب في حين ظهور اشارة ضعيفة عند ($\delta=9.42$ ppm) دليل على وجود حاله من التوتوميرزم بين مجموعة الامين ونايتروجين الحلقة⁽²³⁾.



الشكل(8-3): طيف 1H NMR للليكاند $[H_4L]$

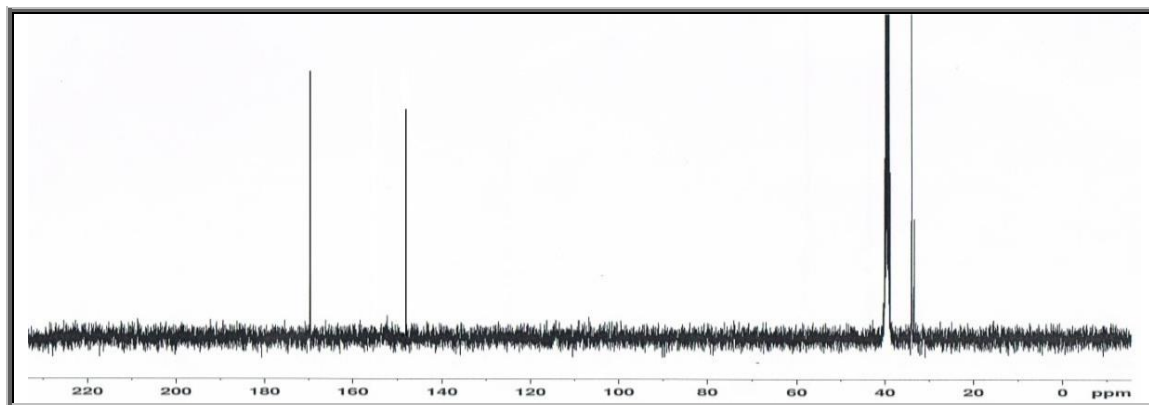
في حين اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H -NMR للمعقد $[Pd(L)]Cl_2$ الشكل (3- 9) بين تاثير التناسق على الليكاند الحر باختفاء ظاهرة التوتوميرزم وتغير اماكن الانزياح الكيميائي إذ اظهرت الانزياحات التالية ($\delta=7.35$ ppm, s, 4H) يمكن اعزائها الى مجموعتي الامين المرتبطة بحلقة الثيادايازول ، اما الانزياحات عند ($\delta=3.44$ ppm, t, 4H) والتي تعود الى مجموعتي المثليين المتماثلة البيئه كما وردة في الادبيات⁽²³⁾.



الشكل(9-3): طيف 1H NMR للمعقد $[Pd(L)]Cl_2$

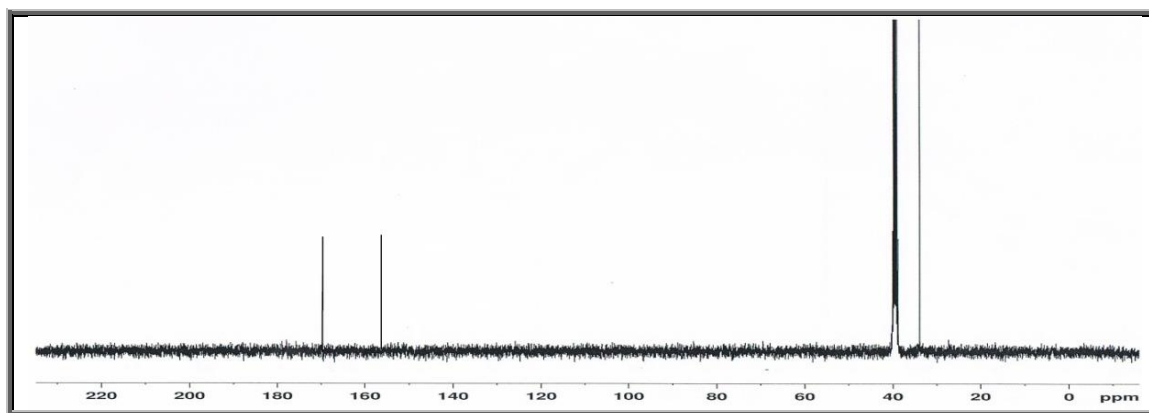
ب- طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C NMR للليكاند $[\text{H}_4\text{L}]$ ومعقداته.

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C NMR للليكاند الحر (H_4L) في مذيب $\text{DMSO}-d^6$ ، الشكل (10-3) اراحة كيميائية عند ($\delta = 169.75 \text{ ppm}, 2\text{C}$) يمكن أعزائها الى ذرتي الكربون داخلية ضمن حلقة الثايدايازول، أما الإشارة عند $\delta = 148.92 \text{ ppm}, 2\text{C}$) والتي تعود الى ذرتي الكربون المجاورة الى مجموعتي الامين، في حين ظهور إشارة عند $\delta = 34.07 \text{ ppm}, 2\text{C}$) والتي تعود الى مجموعتي المثلين المتماثلة البيئة.



الشكل (10-3): طيف ^{13}C NMR للليكاند الحر (H_4L)

في حين أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C NMR للمعقد $[\text{Pd}(\text{L})]\text{Cl}_2$ الشكل (11-3) بين تأثير التناسق على الليكاند الحر بتغير أماكن الانزياح الكيميائي إذ أظهرت الانزياحات الاتية ($\delta = 170.8 \text{ ppm}, 2\text{C}$) على التوالي ويمكن أعزائها الى ذرتي الكربون داخلية ضمن حلقة الثايدايازول، أما الانزياحات عند ($\delta = 157.8 \text{ ppm}, 2\text{C}$) والتي تعود الى ذرتي الكربون المجاورة الى مجموعتي الامين كما وردة في الادبيات (25).

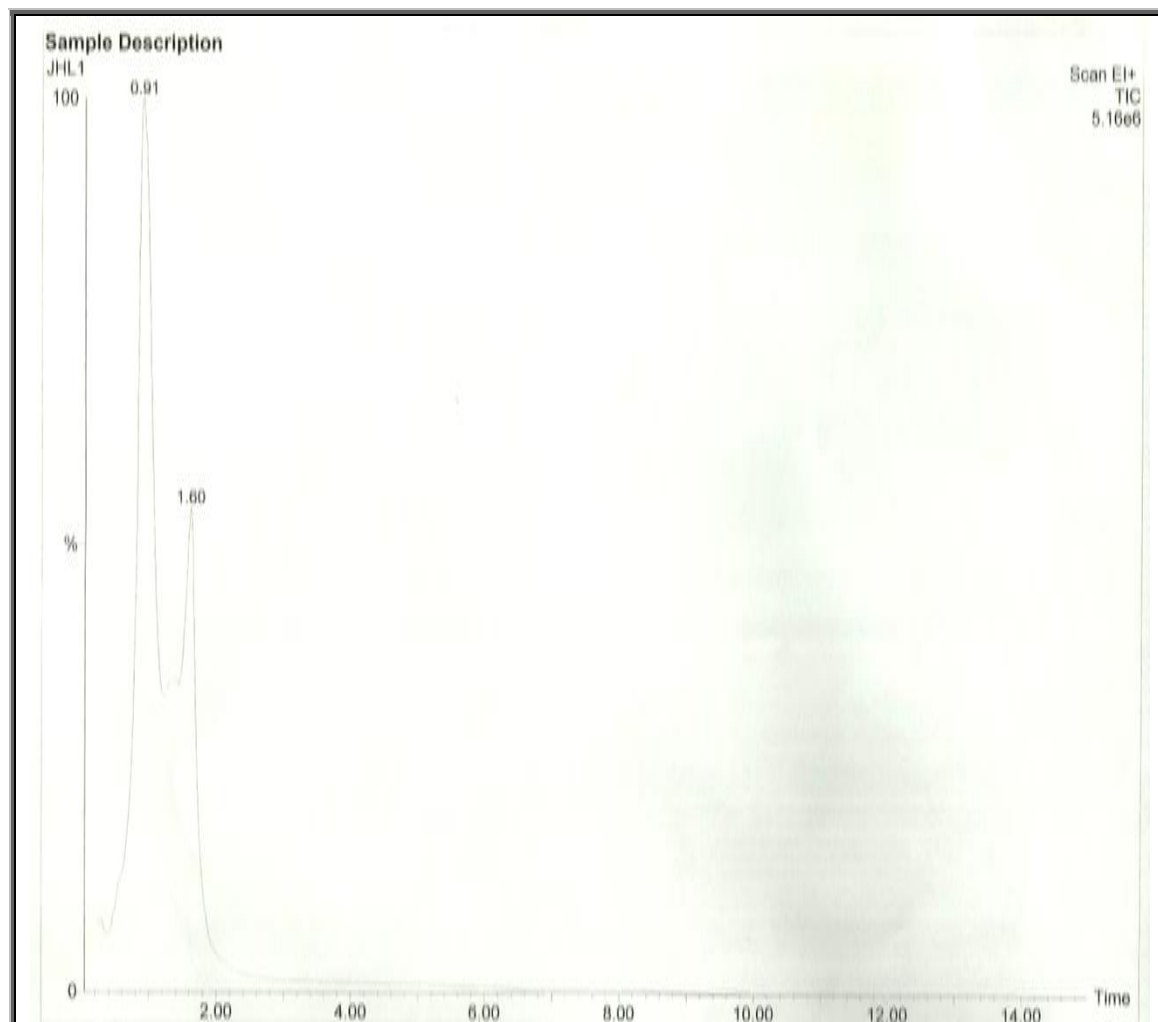


الشكل (11-3): طيف ^{13}C NMR للمعقد $[\text{Pd}(\text{L})]\text{Cl}_2$

كروماتوغرافيا الغاز.

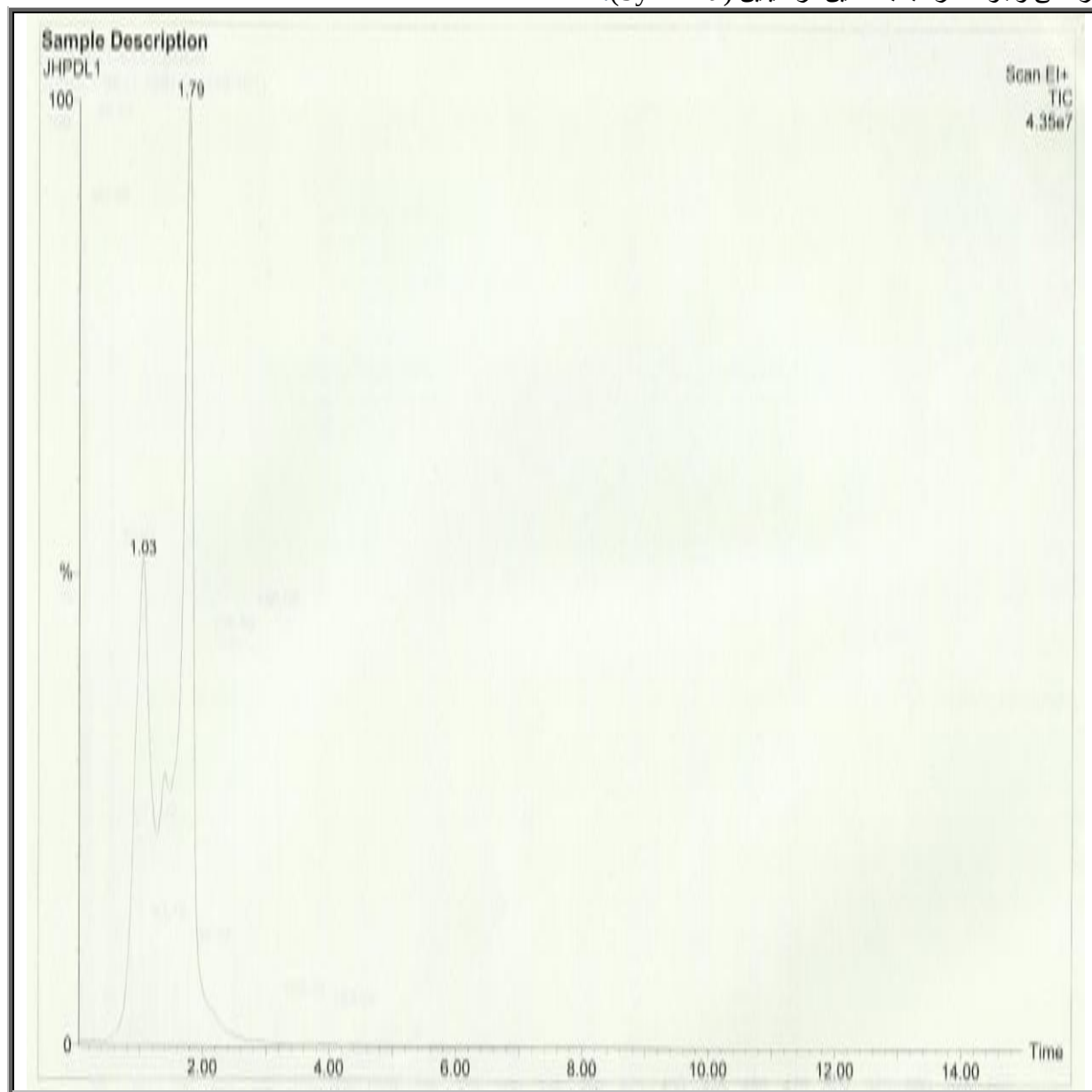
أ- كروماتوغرافيا الغاز لليكاند (H_4L) ومعقداته.

أظهر طيف (GC) كروماتوغرافيا الغاز لليكاند (H_4L) الشكل (12-3) قمتين عند زمن أحتجاز (0.91 و 1.60) مشيرة الى وجود المركب بصغتين فراغيتين (Syn-Anti) وبنقاوة عالية وبنسبة (2:3 - 1:3) .



الشكل (12-3) : كروماتوغرافيا الغاز لليكاند الحر (H_4L)

وأظهر طيف (GC) كروماتوغرافيا الغاز للمعقد $[Pd(L)]Cl_2$ الشكل (13-3) قمتين عند زمن أحتجاز (1.03 و 1.79) مشيرة الى وجود المركب بصغتين فراغيتين (Syn-Anti).

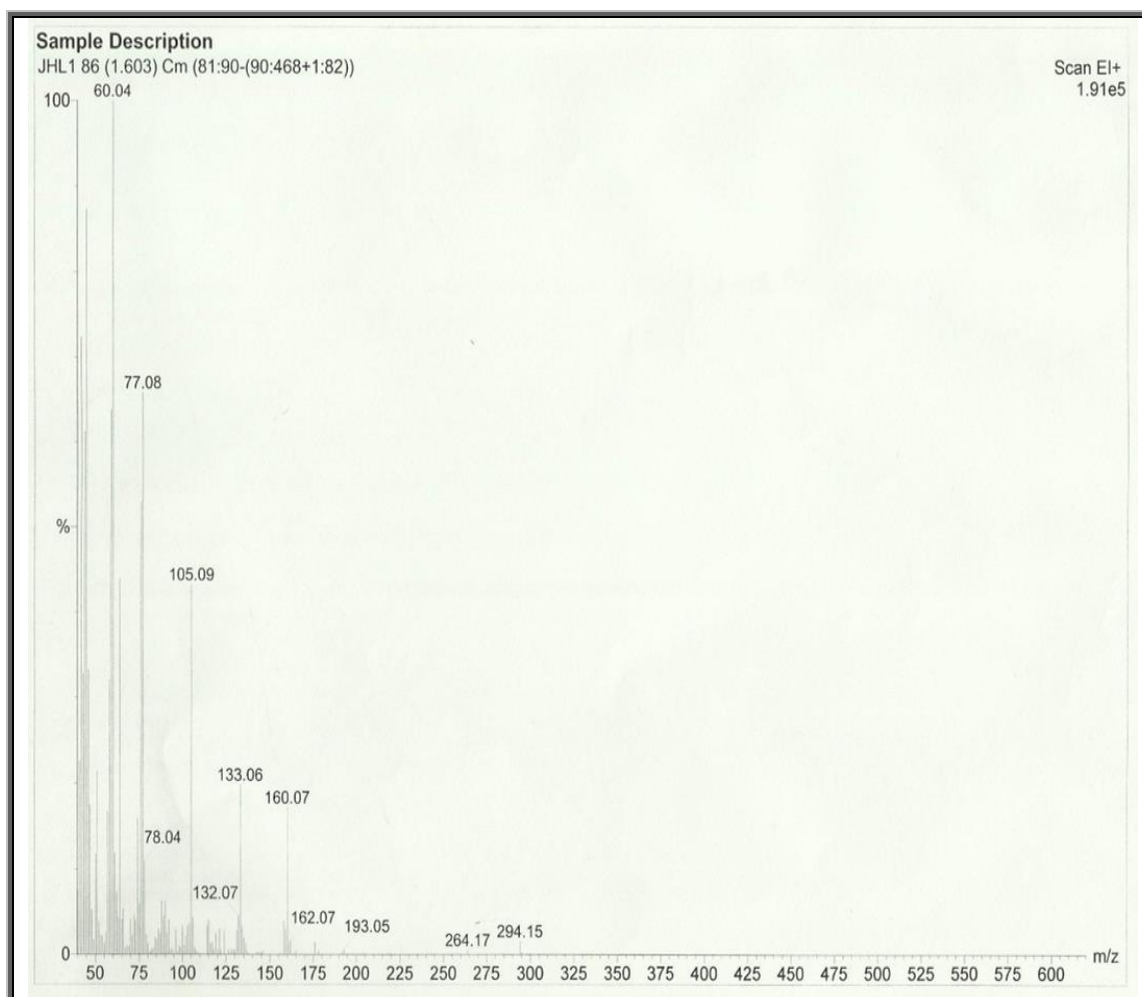


الشكل (13-3) : كروماتوغرافيا الغاز للمعقد $[Pd(L)] Cl_2$

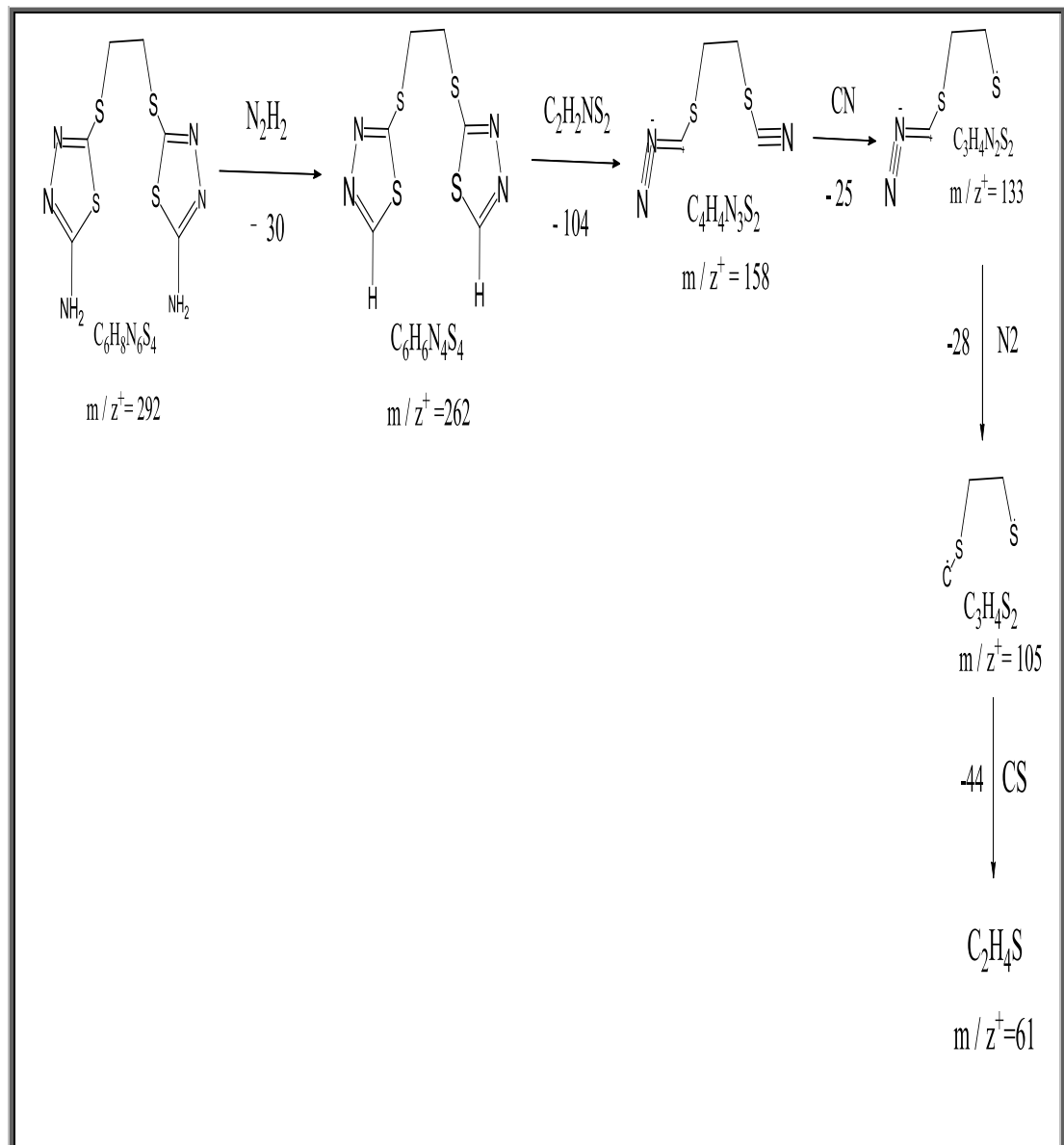
طيف الكتلة Mass Spectra

أ- طيف الكتلة لليكاند (H_4L) ومعقداته.

أظهر طيف الكتلة لليكاند (H_4L) الشكل (14-3) قمة مميزة عند ($m/z=294.15$).

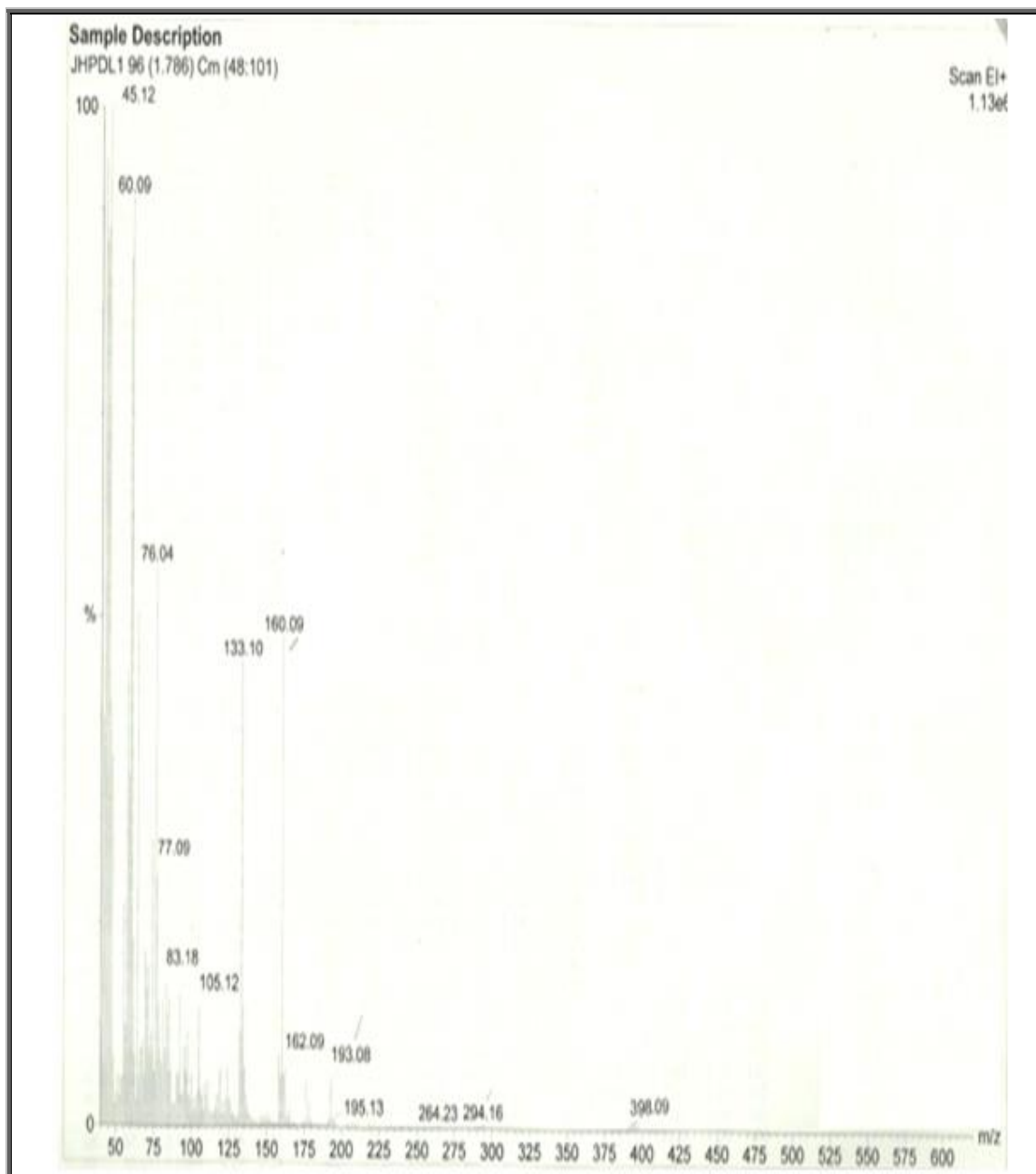


الشكل (14-3) : طيف الكتلة لليكاند الحر (H_4L)

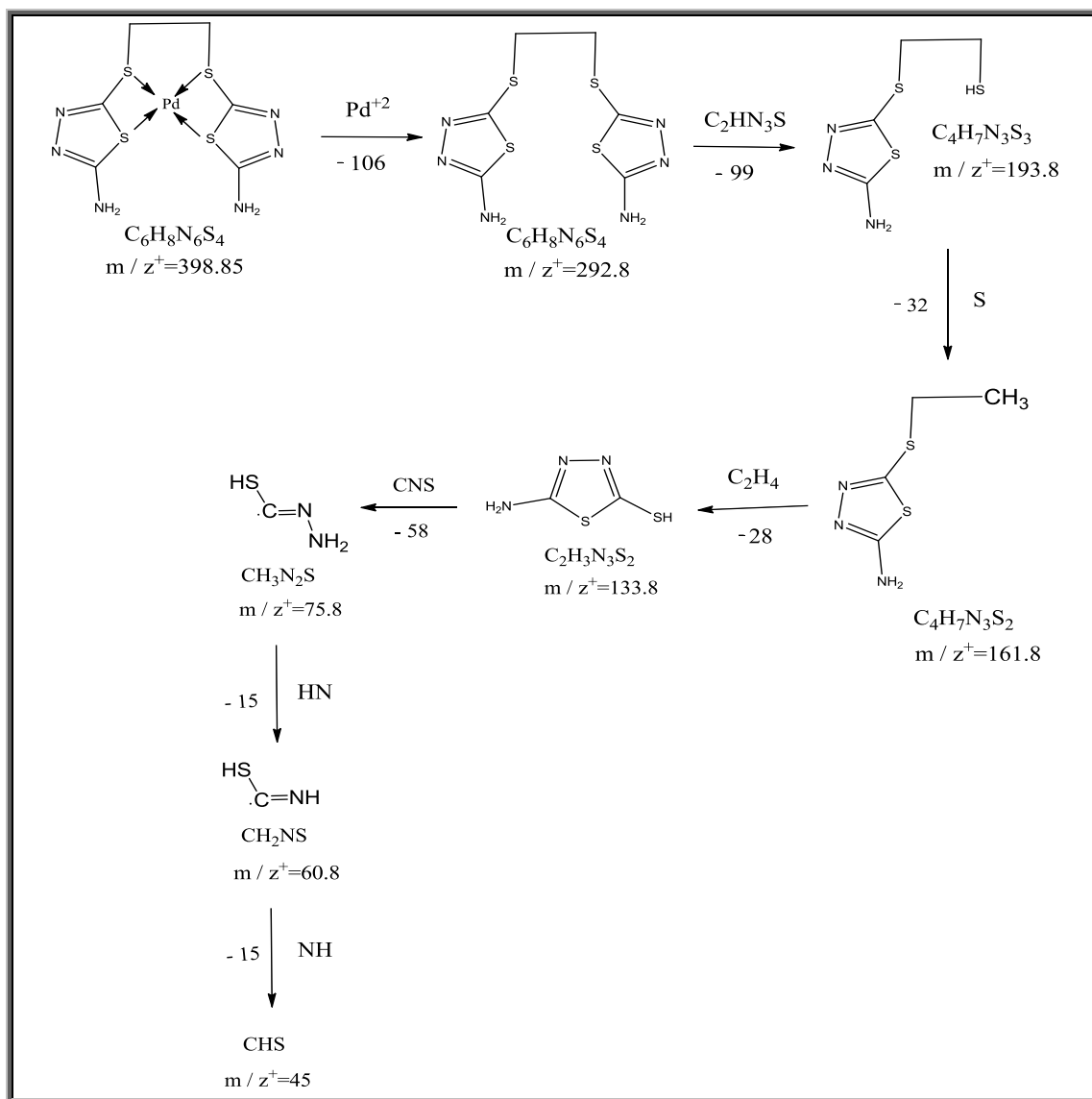


مخطط (1-3) طيف الكتلة للبيكاند [H₄L]

أظهر طيف الكتلة للمعقد $[Pd(L)] Cl_2$ الشكل (15-3) قمة مميزة عند $m/z = 398.09$.



الشكل (15-3) : طيف الكتلة للمعقد $[Pd(L)] Cl_2$



مخطط (2-3) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Pd}(\text{L})]\text{Cl}_2$

المصادر

1. D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, T. F. Salmon, J. H. Weber and F. A. Armstrong, "**Inorganic Chemistry**", 6th Ed., New York, 219 (2009).
2. L. Zhang, Q. H. Liu, F. peng and M. Du, **polish J.Chem.**, 79,655(2005).
3. S. K. Kumar, P. S. Rao, L. Krishnaiah, B. Jayaraj and P. Chiranjeevi, **J. Anal. Sci.**, 20, 951 (2004).
4. A. papakyriakou, I. Bratsos and N. Katsaros, **J. Serb. Chem. Soc**;68, 4, 337 (2003).
5. D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, T.F.Salmon, J. H. Weber, and F. A. Armstrong, "**Inorganic Chemistry**" 6thEd.,NewYourk,(2009).
6. J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter; "**Inorganic Chemistry**" 4thEdn., Harpper Collins College Publishers, (1993).
7. B. M. Suijkerbuijk, B. N. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. V. Koten, and R. J. Klein-Gebbink, , "Click" 1,2,3-Triazoles as Tunable Ligands for Late Transition Metal Complexes; **Dalton Transactions**, 13, 1273-1276, (2007).
8. A. Papakyriakou, I. Bratsos, and N. Katsaros, Structural Studies on Metalloble- Omycin: The Interaction of Pt (II) and Pd (II) with Bleomycin; **J.of the Serbian Chemical Society** , 68, 4, 337-348, (2003).
9. K. AL. Adely, Synthesis and Spectroscopic Study of Group (IIb) and (IIIb) Metal ions Complexes With New Azo Ligand 2-[(6- Nitro -2- benzothiazolyl) azo – hydro quinon (6- NO₂ BTAHQ); **National J.of Chemistry**, 29 , 140-151 , (2008).
10. A. Olyaei, M. Vaziri, R. Razeghi, B. Shams, and H. Bagheri, Anovel Approach to bis (Indolyl) Methanes Using Nickel Nanoparticles as Areusable Catalyst Under Solvent – Free Conditions; **J.of the Serbian Chemical Society**, 78,4, 463-468, (2013).
11. S. Davagi, Y. Degani; "**The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond**",ed. S. Patai John Wiley and Sons, Interscience, New York, (1970).
12. M. J. Al- Jeboori and A. S. Al- Shihri, **J. Saudi Chem. Soc**; 5, 3, 341 (2001).
13. G. A. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. Cleverty, "**Comprehensive coordination chemistry**", 2Ed., Pergamon Press, Oxford, England, P. 716, , 717, 733, 735. (1987).
14. A. S. P. Azzouz, A. A. A. Rahman and A. G. Taki, **J. Edu. Sci.**, 15, 1 (2003).
15. A. H. Saeed, S. J. Titinch, H. S. Abbo and S. R. Salmann, **J.Edu. and Sci.**, 8, 30(1989).
16. A. K. Sen – Gupta and K. Gajela, **J. Ind. Chem. Soc.**, Lv IIII, 690 (1981).
17. B. M. J. M.Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G.V. Koten , and R. J. M. Klein-Gebbink , Click 1,2,3-Triazoles as Tunable Ligands For Late Transition Metal Complexes; **Dalton Transactions**, 13, 1273-1276, (2007).
18. T.Shimizu , Five Membered Ring Heterocyclic Compounds As Nitrification Inhibitors; **Soil Science Plant Nutrition**. , 32, 2, 255-264 , (1986).
19. K. Horner, P. Karadakoy, Chemical Bonding and Aromaticity in Furan, Pyrrole, and Thiophene: Magnetic Shielding Study; **Organic Chemistry**, 78, 16, 8037 – 8043 , (2013).
20. D. Davyt , G. Serra, Thiazole and Oxazole Alkaloids: Isolation and Synthesis; **Marine Drugs**, 8 , 2755-2780 , (2010).
21. نادية صادق مجيد حريب ، تخليق وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض مشتقات البايورازول والايذوكسازول الجديدة،رسالة ماجستير، جامعة الكوفة – كلية التربية للبنات – قسم الكيمياء(2009).
22. J. Vicente, A. Arcas, Aqua Palladium Complexes: Synthesis, Properties and Application; **J. Coordination Chemistry Reviews**, 249 , 1135-1154 , (2005).
23. A. Pandey, R. Rajavel, S. Chandraker, and D. A. Dash, Synthesis of Schiff Bases of 2-amino-5-aryl-1,3,4- Thiadiazole and Its Analgesic, Anti-Inflammatory and Anti-Bacterial Activity; **E-Journal of Chemistry**, 9 , 4 , 2324-2531, (2012).
24. P. Mullick, S. A. Khan, S. Verma, and O. Alam, Synthesis,Chracterization and Antimicrobial Activity Of New Thiadiazole Derivatives; **The Bulletin of the Korean Chemical Society** , 31 , 8 , (2010).
25. R. Shanmugakala, P. Tharmaraj, C. D. Sheela, and C. Anitha, Synthesis and Studies on S- Triazine-Based Ligand and its Metal Complexes; **International J.of Inorganic Chemistry**, 7 , (2012).