

S₄ mono nuclear and thier complexes with some metal ions , synthesis and physical studies.

تحضير وتشخيص ليكاند من نوع S₄ مع معقداته الفلزية الأحادية ودراسة الخصائص الفيزيائية لها.

جهان حميد عبد الأمير
جامعة كربلاء
كلية العلوم

أ. م. د. عاشور حمود داود
جامعة المصنطصيرية
كلية الصيدلة

أ. د. صالح مهدي حداوي
جامعة كربلاء
كلية الزراعة

الخلاصة

تضمن البحث تحضير ليكاند (H₄L) جديد للثياديازول رباعي السن نوع (S₄) هو (2-amino-1,3,4-thiadiazole-5-thiol) من خلال عملية التصعيد العكسي للمركب 2-أمينو-4,3,1-ثياديازول-5-ثيول مع ثنائي بروموا إيثان بوجود كاربونات الصوديوم اللامائية. حضرت ثلاثة معقدات كيليتية جديدة لليكاند مع أيونات Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ شُخصت الليكاند والمعقدات المحضرة بواسطة اطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H NMR - ¹³C) وطيف الكتلة (Mass Spectra) والتحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.S) والحساسية المغناطيسية وتم قياس درجة لانصهار، وكذلك التوصيلية المولارية (Molar Conductivity) للمعقدات المحضرة.

وكذلك تم دراسة تكافؤية المعقدات المحضرة من خلال إيجاد نسبة الايون الى الكاشف (M:L) باستخدام طريقة النسبة المولية، بينت هذه الطريقة ان نسبة (M:L) هي نسبة (1:1) لكل المعقدات المحضرة حيث تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الاستقرار (K_{sta}) للمعقدات المتكونة فكانت قيمتها عالية مما يدل على الاستقرار العالية للمعقدات. وكذلك تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على ثوابت استقرارية المعقدات المذكورة. وتم حساب الدوال الترموديناميكية (ΔH, ΔG, ΔS) للمعقدات حيث بينت الدراسة ان تفاعل تكوين المعقدات ماص للحرارة ويحصل بصورة تلقائية.

Abstract

The tetradentate (S₄) ligand have been synthesized through the refluxed of 2-amino-1,3,4-thiadiazole -5- thiol with dibromoethane in presence anhydrous sodium carbonate. The metal complexes of this ligand was carried out by the direct reaction of metal salts with ligand .

The prepared complexes and ligand were characterized by FT - IR ,UV-Vis ,NMR , Mass Spectroscopies and C.H.N.S elementary analysis. In addition to the motor conductivity and magnetic successpitilbity. Stability constant and mole ratio was carried out of prepared complexes. The thermodynamic parameters ΔH , ΔG , ΔS were measured. The spectroscopic studies and magnetic moments measurements showed the octahedral geometry around the Co, Cu and tetrahedrul geometry around Nickel ion.

المقدمة

الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية ومركباتها، حيث وجد أن صفات مركبات العناصر الانتقالية تمتلك صفات مميزة تختلف عن مجموعة بقية العناصر والتي تقع في مجموعة العناصر الممثلة Respective Elements. وجد أن هذا الاختلاف ينشأ بسبب أحتوائها على غلاف d أو f غير المشبع في الحالة الذرية أو لأحد حالات التأكسد وهذا يقودنا إلى تعريف العنصر الانتقالي حيث يعرف بأنه أي عنصر أو أيون يمتلك أوربيتال d أو f غير مشبع والتي تنتج مركبات ذات صفات خاصة تسمى المركبات المعقدة^[1] complexes compounds. وجد أن لهذه المعقدات الفلزات الانتقالية قابلية التأثير على الخلايا والأنسجة المختلفة، مما حث المختصين على استخدامها كمواد علاجية صيدلانية للعديد من الأمراض والحاجات الصحية بعد أن تمت دراسة خواص هذه المركبات من قابلية الوصول إلى نسيج الهدف وطريقة التأثير عليه دون أثار جانبية كبيرة على الجسم^[2]. تتناسق قواعد شف مع الفلزات الانتقالية من خلال المواقع المانحة للإلكترونات فيها التي تتمثل بذرة النتروجين والأكسجين والكبريت^[3] ويمكن أن تصنف إلى أحادية السن أو ثنائية أو ثلاثية أو رباعية أو خماسية أو سداسية أو سباعية أو ثمانية أو تساعية السن. تتصف المركبات الحلقية غير المتجانسة بأحتوائها على ذرات مانحة للإلكترونات مثل النتروجين أو الكبريت أو الأكسجين داخل النظام الحلقي^[4]. وتمتاز الكثير من مشتقات هذه المركبات بفعالية بايولوجية ودوائية.

تتال حلقة الثيازول^[5,6] جزء مهم في العديد من المركبات ذات الفعالية البيولوجية مثل Vitamin B₁^[7]، مضادات الالتهابات، مضادات البكتيريا، كما تدخل في تركيب بعض مبيدات الذباب والجرذان والطحالب والفطريات^[8] ومبيدات الأعشاب والأدغال ومبيدات الديدان الشريطية. تركز اهتمام الباحثين على تحضير الثيازولات ومشتقاتها لما تمتلكه هذه المركبات من أهمية تطبيقية في مختلف المجالات الطبية والدوائية^[9]. وقد وجد بان المجاميع المعوضة في هذه الحلقات تزيد من فعاليتها كمضادات لأنواع من الفطريات وضد بكتريا.

أدخلت مشتقات الثيازول المعوضة ضمن تركيب الأدوية المستخدمة في علاج الكثير من الأمراض منها التهابات المفاصل ومسكن للصرع^[10]، والاورام السرطانية والأنشطة المضادة للسل^[11]. تبين في الجانب الصناعي أن مشتقات الثيازول لها تطبيقات مهمة في صناعة أصباغ^[12] ذات استقرارية عالية تجاه الضوء والرطوبة وكذلك استخدمت في الطباعة على المنسوجات القطنية، والحريرية بألوان مختلفة حسب نوع المركب المتفاعل مع مشتقات الثيازول كذلك استخدمت هذه المشتقات في عمليات التصوير الفوتوغرافي^[13]، كذلك استخدمت في معالجة التآكل الذي يصيب الفولاذ، وكذلك استخدمت في معالجة التآكل الذي يصيب اللدائن المقاومة للحرارة والحاوية على حشوات معدنية في الأجهزة الكهربائية والإلكترونية^[14]. حيث ركز اهتمام الباحثين خلال العشر سنوات الحديثة على مركبات Thiadiazole ومشتقاتها وخاصة 1,3,4-thiadiazole لما تتمتع من أهمية منها مضاد للالتهابات Anti-inflammatory، مسكن للألام Analgesic، مضاد للبكتريا Antimicrobial، مضاد للاورام Antitumor، مضاد للفطريات Antifungal، مضاد للجراثيم Antimycobacterial، مضاد للاضطرابات Anticonvulsant، مضاد لداء السكري Antidiabetic، مضاد لشلل Antiparkison، مضاد لضغط الدم^[15] antihypertensive. وكذلك لها تطبيقات صيدلانية Pharmaceuticals، مثبطات الأكسدة Oxidation Inhibitors، الأصباغ Dyes، مثبطات التآكل Corrosion inhibitors^[16-17-18-19]. وأن سبب هذه الفعالية البيولوجية تعود إلى وجود مجموعة $\left[\begin{array}{c} \text{N}=\text{C} \\ \text{H} \end{array} \right] \text{S}$ التي تحتوي على ذرات مانحة للإلكترونات^[20].

2- الجزء العملي:

جهزت جميع المواد المستخدمة من شركات كل من Merck و Aldrich و G.C.C و BDH وبدون أية عمليات تنقية إضافية، قيس درجات الإنصهار باستخدام جهاز [Stuart melting point\ SMP30]، سجلت أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية باستخدام جهاز [Shimadzu – 1800 – Japan]، سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز [Shimadzu FTIR – 8400S]، سجلت أطيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H-¹³C NMR باستخدام جهاز [NMR Spectrometer 400 (Germany) Avance III 400 Bruker, (Germany) MHZ]، أجريت الدراسة الترموديناميكية باستخدام حمام مائي Mennent [W13/0137-45]، قيس التوصيلية المولارية باستخدام جهاز [Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab (Germany)].

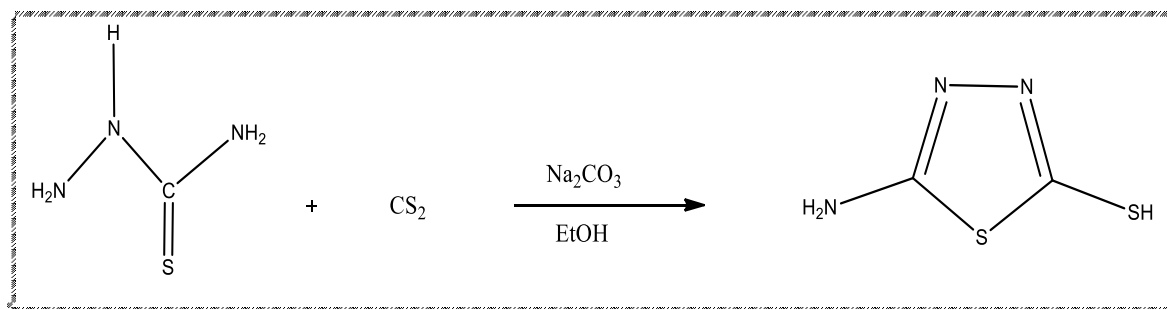
تحضير الليكاند (H₄L)

حضر الليكاند بخطوتين رئيسيتين:

الخطوة الأولى/تحضير المشتق (A)

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

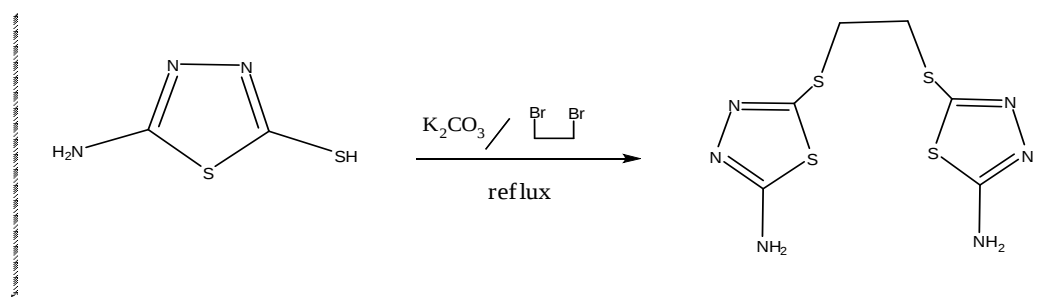
في دورق دائري الشكل سعة (250mL) وضع (5.3g, 50.000 mmol) من كاربونات الصوديوم اللامائية (Carbonate Sodium anhydride) مذاب في (50mL) من الإيثانول (ethanol) مع التحريك المستمر، ترك المحلول للتحريك لمدة عشرة دقائق، ثم أضيف (9.2g, 101.0mmol) من (Thiosimecarbaid) وتم تحريك المزيج لمدة (20mint) ثم أضيف (9ml, 148.93 mmol) من ثنائي كبريتيد الكربون (CS₂) بصورة تدريجية وبطيئة (drop wise)، ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة (24h) في درجة حرارة (55-60°C) كما ورد في الأدبيات^[21]، لوحظ أثناء سير التفاعل تغير في اللون، وبعد انتهاء التفاعل تكون راسب أصفر، ترك المزيج ليبرد عند درجة حرارة المختبر، رشح، غسل بالإيثانول البارد، الإيثانول مرتان، أعيد بلورته بالإيثانول، التلوين جفف الراسب وأعطى بلورات أبرية ذو لون (أصفر مخضر فاتح) بوزن (4.531)، نسبة المنتج (34%) وبدرجة انصهار °C (227-230).



الشكل (1-2): تحضير المشتق (A)

الخطوة الثانية/ تحضير الليكاند (H₄L).

في دورق دائري الشكل سعة (250mL) وضع (0.735 g , 5.317 mmol) من كربونات البوتاسيوم (Potassium Carbonate) مذاب في (20mL) من الايثانول (ethanol) مع التحريك المستمر أضيف (0.7 g, 5.255mmole) من 2-أمينو-4,3,1-ثايوديازول-5-ثايول (2-amino-1,3,4-thiodiazol-5-thiol) مع التحريك أضيف (0.5g, 2.66mmol) من ثنائي برومو الإيثان (1,2-dibromo ethane) بصورة تدريجية بطئيه (drop wise)، ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف في درجة حرارة (70 °C). لوحظ أثناء سير التفاعل تغير في اللون، وبعد انتهاء التفاعل تكون راسب أصفر، ترك المزيج ليبرد عند درجة حرارة المختبر، رشح، غسل بالايثانول البارد، الايثر مرتان، أعيد بلورته بلهكسان، الميثانول جفف الراسب و أعطى لون (أصفر فاتح) بوزن (0.75 g)، نسبة المنتج (37 %) ودرجة انصهاره °C (235 – 233).



الشكل (2-2): تحضير الليكاند

تحضير المعقدات

تحضير معقد الكوبلت الثنائي Co²⁺

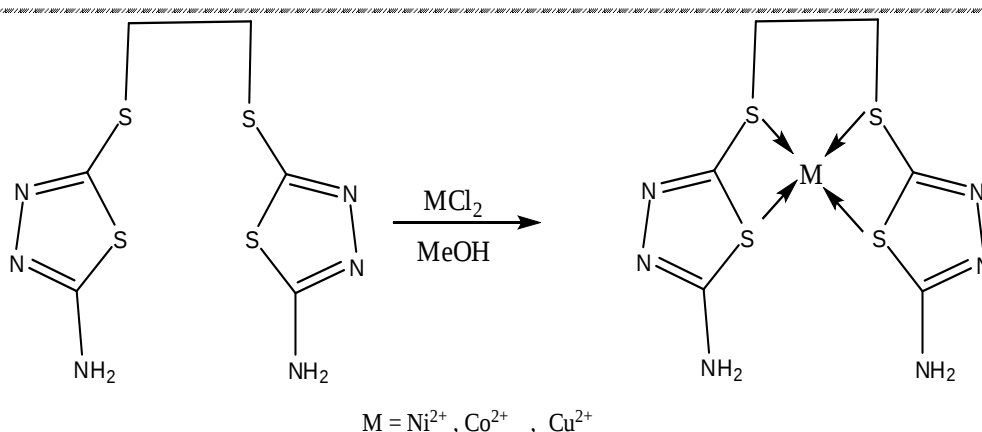
حضر المعقد بطريقة قالب (Template reaction) بنسبة (1:1) (فلز : ليكاند) وكما يلي:
في دورق دائري سعة (100 mL) وضع (0.25g, 0.854 mmol) من [L¹] مذاب في (10mL) من الميثانول مع التحريك المستمر أضيف (0.203g, 0.853mmol) من كلوريد الكوبلت المائي (CoCl₂ . 6H₂O) مذاب في (5mL) من الميثانول بصورة تدريجية وبطيئة (drop wise)، ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة ونصف في درجة حرارة °C (55-60). لوحظ أثناء سير التفاعل تغير في اللون، وبعد انتهاء التفاعل تكون راسب جوزي، ترك المزيج يبرد عند درجة حرارة المختبر، رشح، غسل بالميثانول البارد، الايثر مرتان، جفف الراسب، و أعطى راسباً جوزي بوزن (0.162g)، نسبة المنتج (45%)، درجة انصهار °C (145-143).

تحضير معقد النيكل الثنائي Ni²⁺

حضر المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة المستخدمة في تحضير المعقد الكوبلت الثنائي والواردة في الفقرة (1-6-2) عدا استخدام (0.203g, 0.854 mmol) من كلوريد النيكل (NiCl₂.6H₂O) حيث تكون راسب (اخضر فاتح) بوزن (0.13 g)، نسبة المنتج (43 %)، درجة انصهار °C (149) dec.

تحضير معقد النحاس الثنائي Cu²⁺

حضر المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة الواردة في الفقرة (1-6-2) عدا استخدام (0.145g, 0.850 mmol) من كلوريد النحاس (CuCl₂.2H₂O) حيث تكون راسب (اخضر غامق) بوزن (0.11 g)، نسبة المنتج (30 %) ودرجة انصهار °C (182 – 184).



الشكل (3-2): تحضير المعقدات مع الليكاند

جدول (1-2) : يوضح الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداته.

Compound	m - PC o	M.Wt g/mol	Colour	Yield %
L	233-235	292.42	اصفر فاتح	37
[Ni(L)]Cl ₂	149 dec	351.12	اخضر	43
[Co(L) Cl ₂]	145-143	351.36	جوزي	54
[Cu(L) Cl ₂]	182-184	355.97	أخضر غامق	36

3- النتائج والمناقشة.

جدول (1-3) يبين ذوبانية الليكاند المحضر ومعقداته في مذيبات مختلفة

Compound	DMF	DMSO	MeOH	H ₂ O	Aceton	Benzene	n-Hexane	CH ₂ Cl ₂	Acetonitile
[L]	+	+	—	—	—	—	—	—	—
[Ni(L)]Cl ₂	+	+	—	÷	—	—	—	—	—
[Co(L) Cl ₂]	+	+	—	+	—	—	—	—	—
[Cu(L) Cl ₂]	+	+	—	+	—	—	—	—	—

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

جدول(2-3): نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N.S) لليكاندات وبعض معقداتها

Compound	C%		H%		N%		S%	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
[L]	24.621	24.618	2.735	2.730	28.724	28.722	43.771	43.765
[Co(L) Cl ₂]	17.047	17.043	1.894	1.891	19.888	19.885	30.305	30.302
[Ni (L)]Cl ₂	20.505	20.501	2.278	2.274	23.923	23.921	36.454	36.450
[Cu(L) Cl ₂]	16.863	16.861	1.873	1.870	19.673	19.668	29.978	29.972

جدول(3-3): قيم التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة مع الليكاند في مذيب ثنائي ميثل سلفوكسايد بتركيز (1×10⁻³) مولاري وبدرجة حرارة المختبر.

Complex	Λm (S.mol ⁻¹ .cm ²) In(DMSO)
[Co(L)Cl ₂]	28.3
[Ni (L)]Cl ₂	75.5
[Cu(L)Cl ₂]	23.6

المعقدات	الحساسية المغناطيسية B.M	الأشكال المقترحة
$[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$	3.70	
$[\text{Ni}(\text{L})] \text{Cl}_2$	2.78	
$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2]$	1.69	

جدول (3-4) قيم الحساسية المغناطيسية مع الاشكال المقترحة

الدراسة الفيزيائية للأيونات الفلزية مع الليكاند.

قد أستدل على الدالة الحامضية الفضلى لتكوين معقدات للأيونات (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2}) وذلك من خلال الشدة اللونية لعدد من محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند عند الدوال الحامضية pH=4, pH=7, pH=10 وان الدالة الفضلى هي التي أعطت أقوى شدة اللونية بين محاليل مزج الأيونات الفلزية مع الليكاند هي الدالة الحامضية (pH=10) أي الوسط القاعدي. لبيان مدى استقرارية المعقدات المحضرة تمت دراستها عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل معقد عن طريق المتابعة في التغير الحاصل بالامتصاص لمحاليل المعقدات لمدة زمنية تراوحت من لحظة المزج المحاليل وصولاً إلى (60 دقيقة) إن الفترة اللازمة للحصول على أعظم امتصاص لمحاليل المعقدات تباينت بين (50-60 دقيقة) ويعد هذا الزمن كافياً لإجراء الدراسات اللاحقة نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (3-5). إذ يتضح مدى استقرارية محاليل هذه المعقدات إذ تبقى المعقدات مستقرة (بدلالة قيم الامتصاص) لمدة (50-60 دقيقة) من بدء التكوين.

جدول (3-5): تأثير الزمن في الامتصاص لمحاليل مزج الأيونات الفلزية مع الليكاند قيد الدراسة

Time/min	5	10	20	30	40	50	60
[Co(L)Cl ₂]	0.593	0.642	0.697	0.766	0.804	0.954	0.986
[Ni(L)]Cl ₂	0.458	0.494	0.587	0.632	0.741	0.844	0.865
[Cu(L) Cl ₂]	0.381	0.427	0.522	0.589	0.643	0.742	0.774

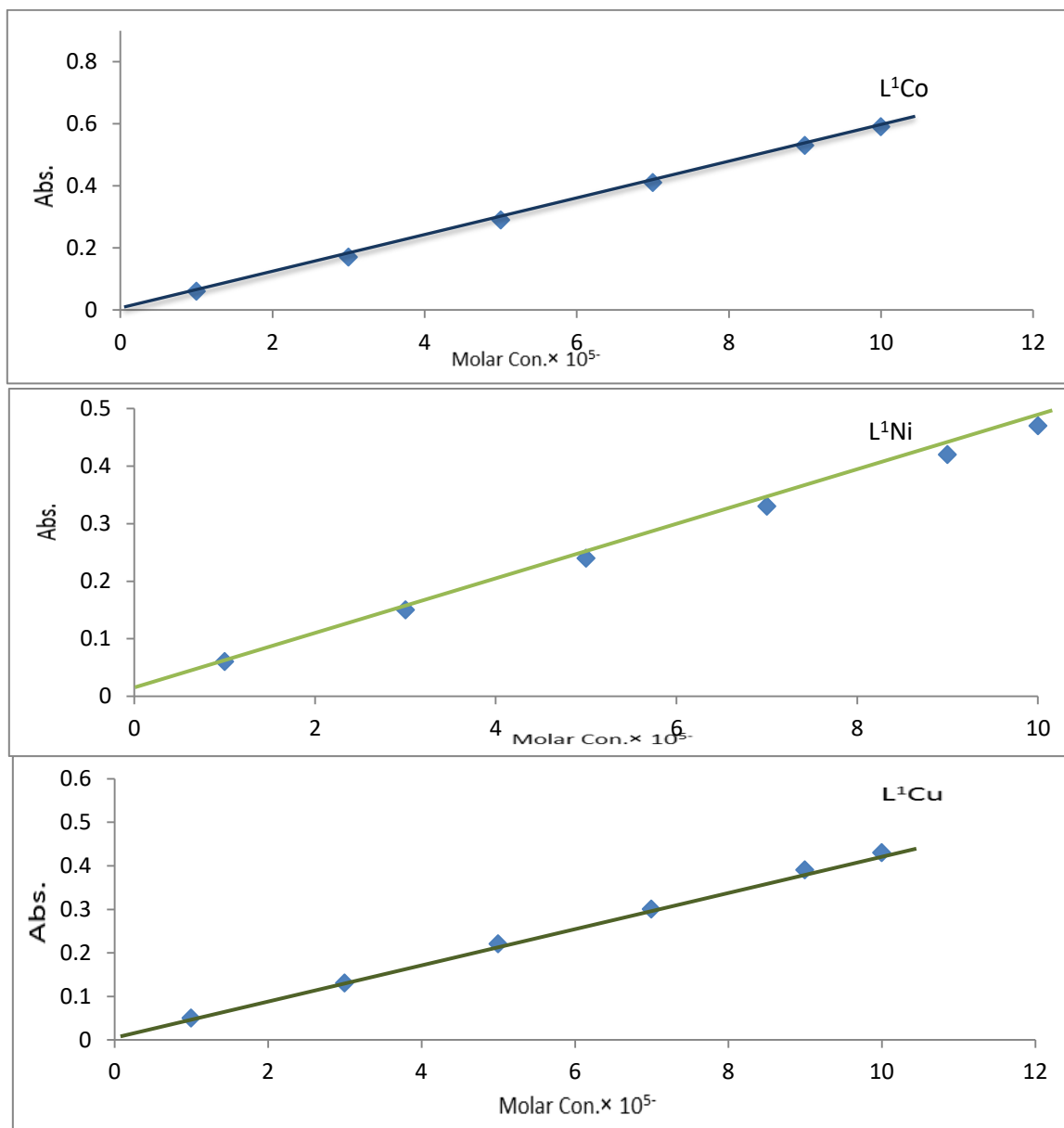
تلعب درجة الحرارة دوراً بارزاً في استقرارية المعقدات الفلزية فهي قد تزيد من سرعة التفاعل اللازم لتكوين المعقد فيما تعد درجات الحرارة العالية غير محبذة في بعض التفاعلات كونها تؤدي إلى تفكك كثير من المعقدات وخصوصاً ذلك النوع يتضمن ليكاندات متطايرة^[22]. ونتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (3-4) إذ تزداد قيم الامتصاص بزيادة درجة الحرارة وقد يعود ذلك إلى زيادة استقرارية المعقدات في درجات الحرارة العالية.

جدول (3-6): تأثير درجة الحرارة في الامتصاص لمحاليل مزج الأيونات الفلزية مع الليكاند قيد الدراسة.

Temperature/K	273	283	293	303	313	323	333
[Co(L) Cl ₂]	0.485	0.503	0.565	0.632	0.651	0.713	0.715
[Ni(L)]Cl ₂	0.332	0.378	0.455	0.494	0.586	0.674	0.675
[Cu(L) Cl ₂]	0.424	0.466	0.525	0.567	0.604	0.745	0.748

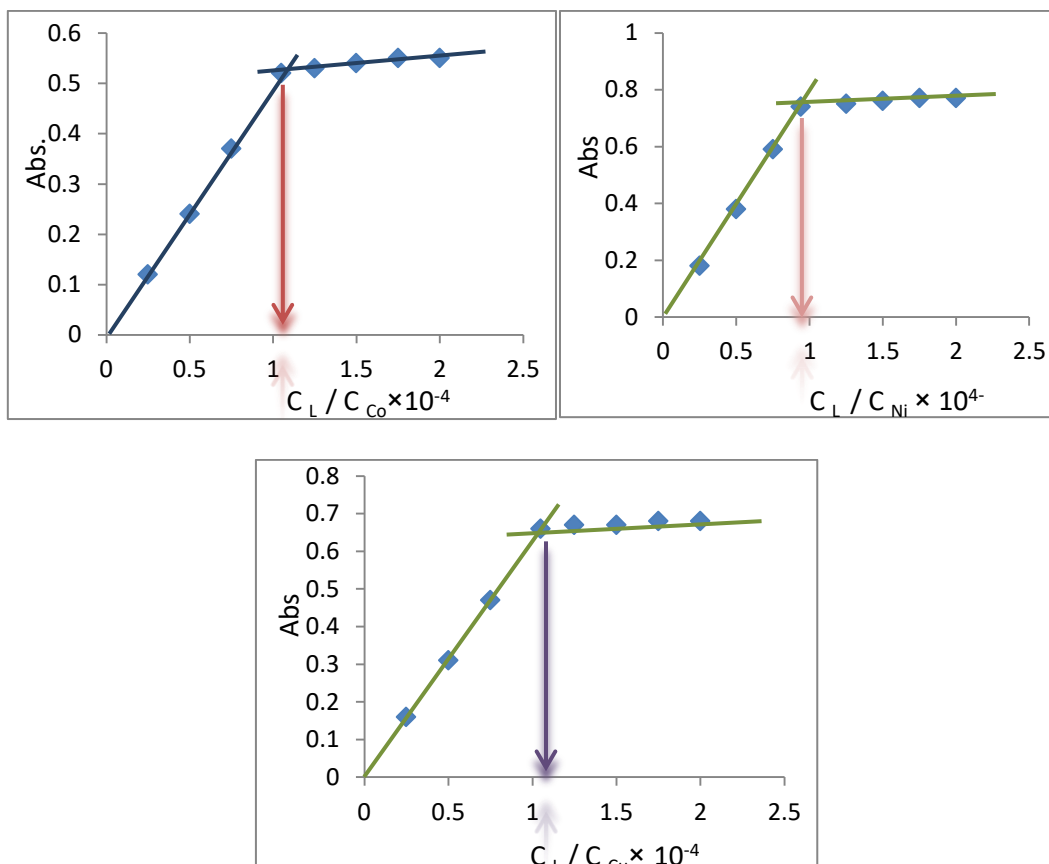
درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط كل أيون فلزي من الأيونات قيد الدراسة مع الليكاند لمعرفة التراكيز التي تمثل القياسات الطيفية أي تلك التي تخضع لقانون لامبرت – بير، وقد تبين أن التراكيز بين ($10^{-5} \times 1 - 10^{-4} \times 1$) مولاري هي التراكيز المناسبة للدراسة الطيفية أما التراكيز الأعلى فقد استبعدت لعدم خضوعها لهذا القانون والأشكال هذه تبين العلاقة بين التراكيز و الامتصاصيات المقابلة لمحاليل مزج كل أيون فلزي مع الليكاند.

الشكل (1-3): منحنى المعايرة للأيونات قيد الدراسة مع الليكاند.



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 أحد المكونات بثبوت المكونة الأخرى عند (λ_{max}) للمعقد وترسم العلاقة بين الامتصاص والنسبة المولية ليكاند:الفلز. وتبين الأشكال هذه منحنيات النسبة المولية لهذه المعقدات والتي تشير جميعها إلى أن النسبة المولية للمعقدات المتكونة هي (1:1).

ويوضح الشكل (2-3) منحنيات النسبة المولية لمحاليل المعقدات المحضرة عند (λ_{max}) لكل معقد.



جدول (7-3): ثوابت الاستقرار للمعقدات الكيليتية للأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاندات المحضرة

Complex	A_s	A_m	α	$K_{stab.}$
[Co(L) Cl ₂]	0.52	0.55	0.054	3.24×10^6
[Ni(L)]Cl ₂	0.74	0.77	0.038	6.66×10^6
[Cu L) Cl ₂]	0.66	0.68	0.029	11.54×10^6

تبين أن المعقدات الكيليتية لكل من الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ تتمتع باستقرارية عالية وذلك من خلال النتائج المستحصلة من هذه الدراسة أن قيم $K_{stab.}$ للمعقدات عالية. تم حساب (K)، (LnK) لكل من المعقدات المتكونة وهي موضحة في الجدول (8-3) ومنها يتبين الإستقرارية العالية لهذه المعقدات.

ونلاحظ ان ثوابت استقرارية معقدات الليكاندات تتفق مع سلسلة ايرفك – ويليامس التي تشير الى زيادة استقرارية معقدات ايونات عناصر الدورة الانتقالية الاولى ثنائية الشحنة بسبب زيادة الجهد الايوني (نسبة الشحنة/ نصف القطر) حسب السلسلة [23].
 $Co^{+2} < Ni^{+2} < Cu^{+2}$

يبين الجدول (8-3) قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاند مع الايونات الفلزية قيد البحث، وتم الاعتماد على ثابت الاستقرارية المحسوبة في كل درجة حرارة لحساب (ΔG) من العلاقة

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

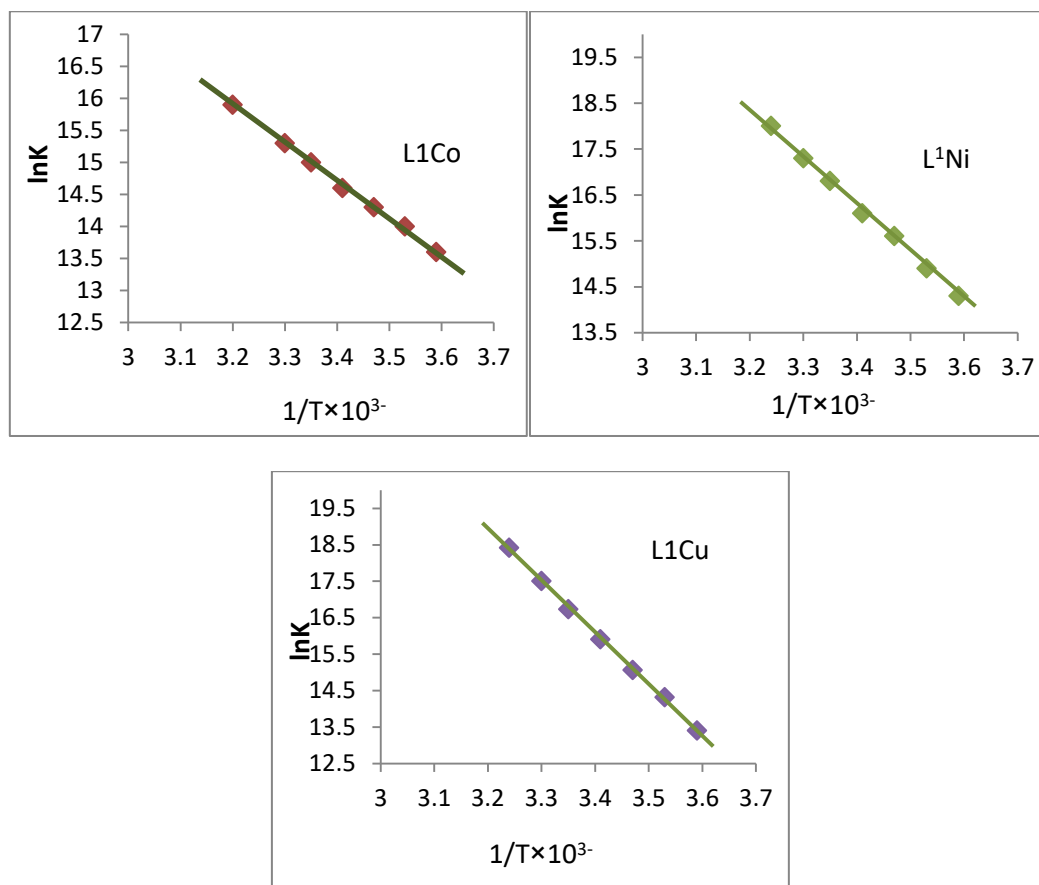
اما (ΔH) فقد تم حسابها باستخدام أيزومرات فانت هوف :

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

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

ان الطاقة الحرة لعملية التناسق يمكن تجزئتها الى جزأين هما انثالي التناسق وانتروبي التناسق ومن خلال القيم التي تم الحصول عليها يتبين ان تفاعلات تكوين معقدات النحاس الثنائي والكوبلت الثنائي والنيكل الثنائي والبلاديوم الثنائي مع الليكاند هي جميعها تفاعلات ماصة للحرارة (ΔH), أي ان زيادة درجة الحرارة تسبب زيادة ثوابت استقرارية معقدات كل من النحاس والكوبلت والنيكل والبلاديوم. اما (ΔS) فكانت ذات قيمة موجبة في تفاعلات تكوين معقدات النحاس والكوبلت والنيكل والبلاديوم، ويظهر ان عملية التناسق هنا تلقائية وذلك من خلال القيم السالبة الكبيرة للطاقة الحرة.

شكل(3-3): يبين المنحنيات البيانية بين قيم ($\ln K$) وقيم ($1/T$) للأيونات قيد الدراسة ($\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) مع الليكاند.



الجدول (8-3): قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات مع الليكاند

compound	$1/T \times 10^3$	α	K	$\ln K$	ΔH J.mol ⁻¹	ΔG J.mol ⁻¹	ΔS Kj.mol ⁻¹ .K ⁻¹
[Co(L ¹) Cl ₂]	3.597	0.092	1.072×10^6	13.9	86.964	-32.126	0.42838
	3.533	0.075	1.64×10^6	14.3		-33.669	0.42626
	3.472	0.062	2.44×10^6	14.7		-35.198	0.42417
	3.412	0.05	3.9×10^6	15.1		-36.783	0.4223
	3.355	0.041	5.7×10^6	15.5		-38.402	0.42069
	3.30	0.033	8.87×10^6	15.9		-40.054	0.41920
	3.246	0.025	15.6×10^6	16.5		-42.251	0.41953
[Ni(L ¹)]Cl ₂	3.597	0.071	1.84×10^6	14.4	82.142	-33.282	0.41519
	3.533	0.056	3.01×10^6	14.9		-35.057	0.41413
	3.472	0.04	6.0×10^6	15.6		-37.353	0.41491
	3.412	0.03	10.7×10^6	16.1		-39.219	0.41420
	3.355	0.022	22.1×10^6	16.9		41.870	0.41610
	3.30	0.17	34.01×10^6	17.3		-43.581	0.41492
	3.246	0.012	68.61×10^6	18.04		-46.195	0.4166
	3.597	0.12	6.11×10^5	13.4	117.89	-30.97	0.53546

[Cu(L ¹)Cl ₂]	3.533	0.071	1.83×10 ⁶	14.3		-33.645	0.53545
	3.472	0.052	3.5×10 ⁶	15.06		-36.060	0.53454
	3.412	0.036	7.43×10 ⁶	15.9		-38.732	0.53454
	3.355	0.032	18.46×10 ⁶	16.73		-41.449	0.53469
	3.30	0.015	43.7×10 ⁶	17.5		-44.084	0.53456
	3.246	0.010	99.0×10 ⁶	18.41		-47.142	0.53581

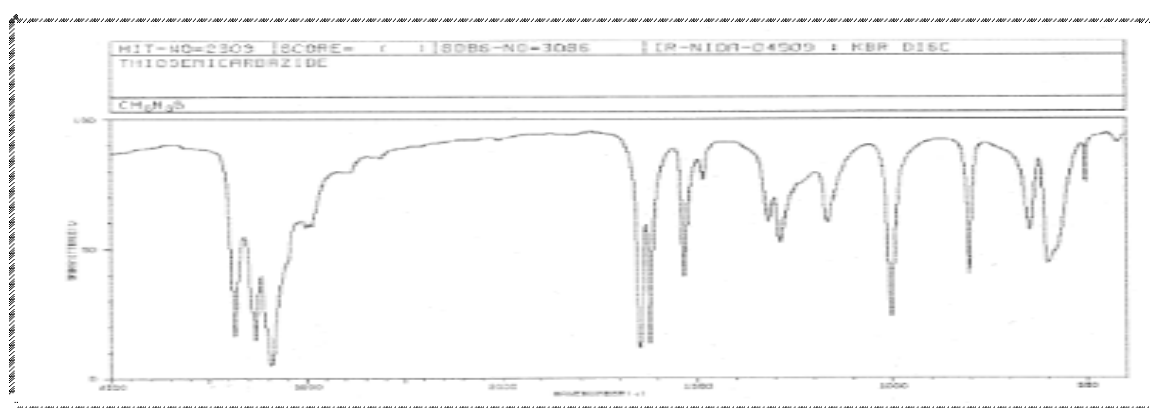
تشخيص المركبات

أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (H₄L₄) والمعدنات.

A- طيف الأشعة تحت الحمراء لـ Thiosimecarbaziid مع المشتق (A).

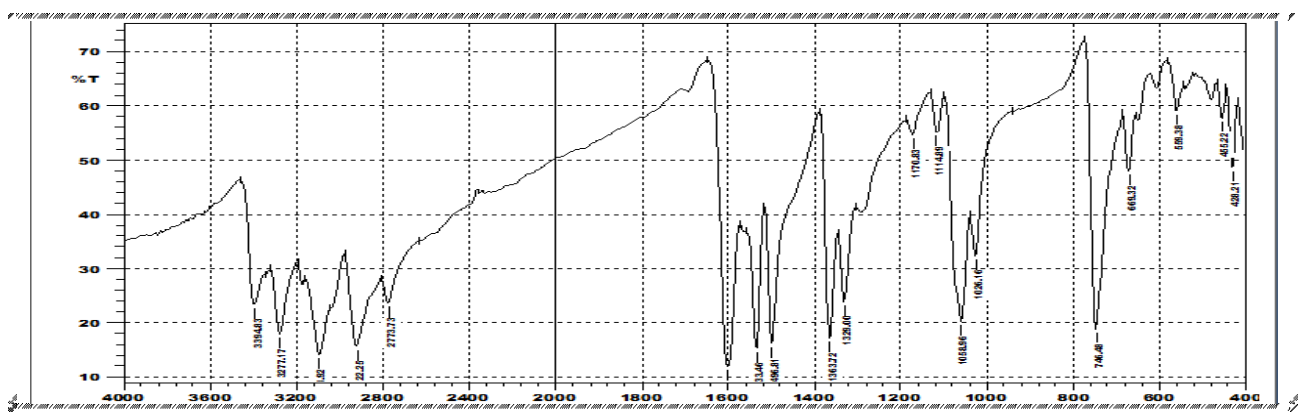
شخص المشتق (A) عن طريق تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) له ومقارنتها باطياف (FT-IR) للمادة الأولية Thiosimecarbaziid.

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية ثايوسميكاربازايد الشكل (3-4) حزم مميزة عند الترددات (3281, 3371, 3265) سم⁻¹ تعود لمجموعي الـ NH₂ الطرفية للمركب ومجموعة الـ NH على التوالي كما أظهر الطيف حزم مميزة عند العدد الموجي (1622, 1648) سم⁻¹ لحالة التوتوميرزم لمط الأصرة ν(C=N) و ν(C=S) على التوالي.



الشكل (3-4)

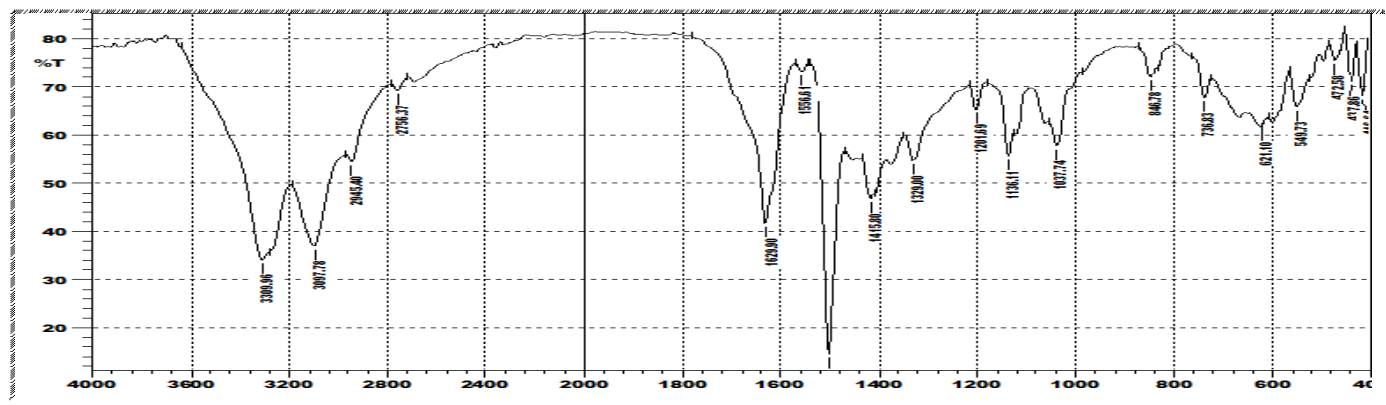
فيما أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمشتق (A) شكل (3-5) حزم مميزة تختلف عما أظهره طيف المادة الأولية حيث أظهر قمة عند التردد (3277-3394) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة ν(NH₂) المتماثل وغير المتماثل على التوالي. أما الحزم المميزة عند التردد (1533-1600) سم⁻¹ تعود لمط الأواصر ν(C=N) بحيث يقعان في بيئتين مختلفتين أما الحزمة عند تردد (1496) سم⁻¹ تعود لحني الأصرة (N—H) أما الحزم عند الترددات (1058, 1329, 1363) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة ν(C—S), ν(C—N), ν(C—S—H) على التوالي.



شكل (3-5)

B- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (H₄L).

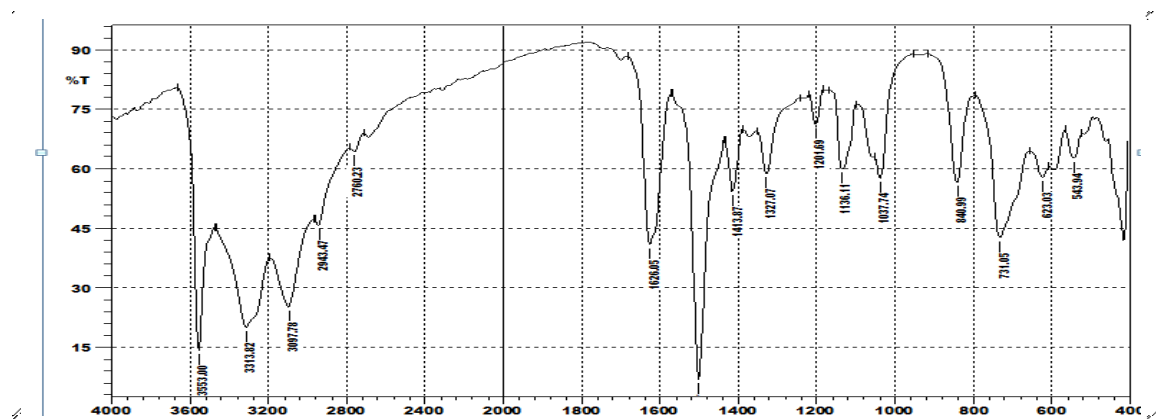
أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (H₄L) شكل (3-6) حزمة ثنائية الرأس تعود لمط المتماثل وغير المتماثل لمجموعة (NH₂) عند تردد (3309) سم⁻¹ أما الحزمة عند تردد (2945) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (CH₂) الأليفاتية كما أظهرت مجموعة مط الأصرة (C=N) حزم عند الترددات (1500, 1556, 1629) سم⁻¹ إشارة إلى البيئات المختلفة لهذه المجموعة. أما الحزم عند ترددات (1037, 1136, 1201) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة، (C—N), (C—C), (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^[24] أما بقية الحزم تم تلخيصها بالجدول (3-9).



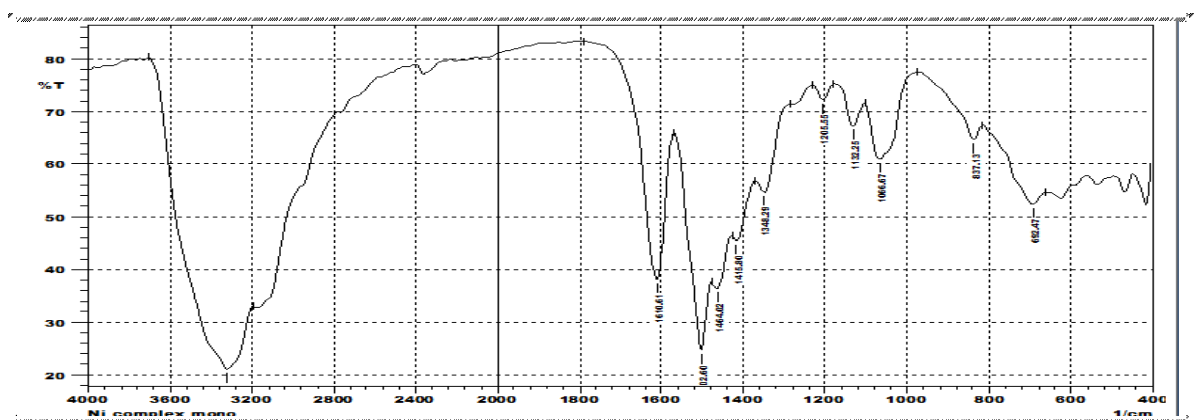
شكل (3-6)

C- أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الليكاند (H₄L).

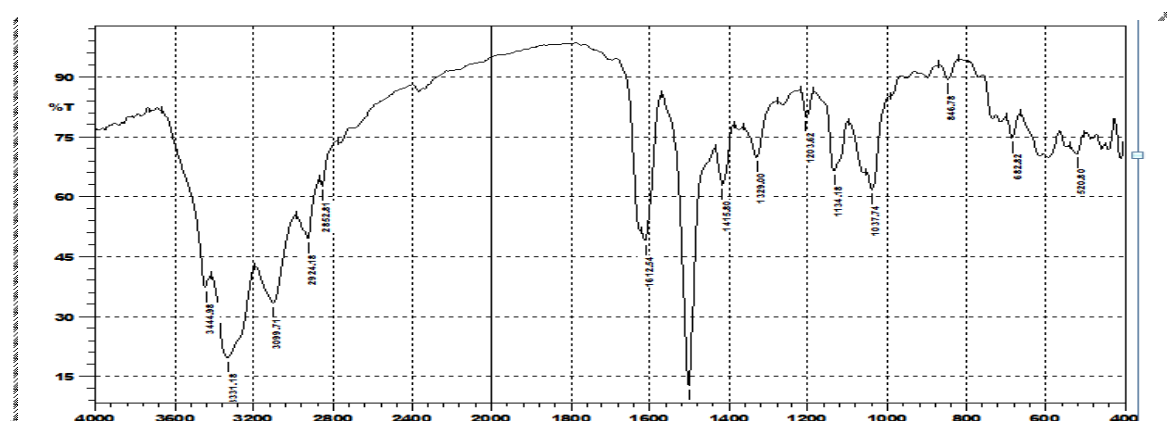
أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة مع الليكاند (H₄L) شكل (3-7)، (3-8)، (3-9) حزم مميزة تختلف عما أظهره طيف الليكاند (H₄L) الحر، إذ لوحظ أنزياح بعض الحزم واختفاء بعضها مع ظهور حزم أخرى دلالة على التناسق بين الليكاند والفلز. فقد أظهر حزم عند تردد (1500-1610) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (C=N) وقد انزاحت نحو تردد أقل كما ورد في الأدبيات^[25]. وحزمة عند مدى (2924-2943) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (C—H) الأليفاتية والتي انزاحت نحو تردد أقل من الليكاند الحر. وحزمة ثنائية الرأس عند العدد الموجي (3331) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (NH₂) المتماثل وغير المتماثل، وحزمة عند تردد (1037) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (N—N)، وحزمة عند تردد (1413) سم⁻¹ تعود لحني الأصرة (N—H)، وحزمة عند تردد (731) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (C—S—C) وظهور حزمة جديدة عند تردد (513-462) سم⁻¹ تعود لمط الأصرة (M—S) تم تلخيص بقية الحزم في الجدول (3-9).



شكل (7-3): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co(L)Cl_2]$



شكل (8-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni(L)Cl_2]$



شكل (9-3): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu(L)Cl_2]$

جدول (9-3): قيم ترددات بعض الحزم المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدة (cm^{-1}) لليكاند [L] ومعقداته.

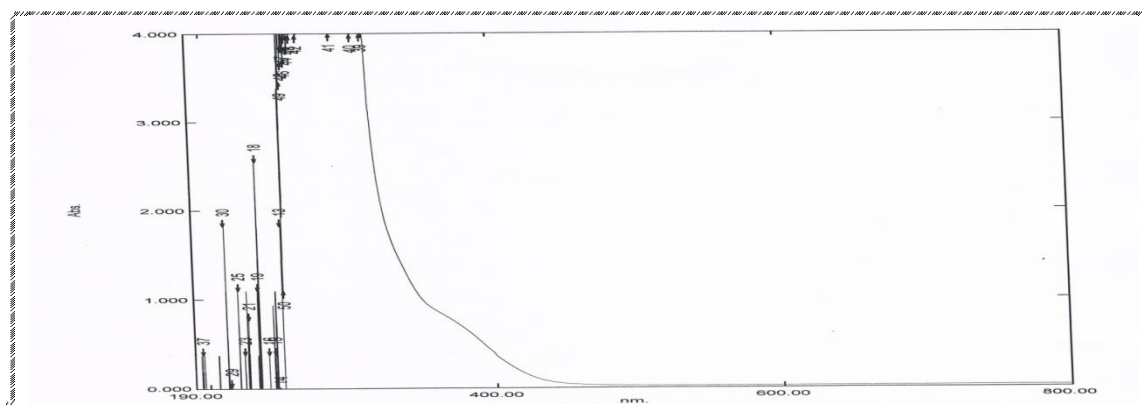
Compound	ν (C = N)	ν (C – H) aliphatic	ν (C – S)	ν (N – N)	ν (C-N)	ν (NH ₂)	ν (M-S)
[L ¹]	(1629)m (1556)w (1500)s	(2945)w	(1329)s	(1037)s	(1201)w	(3309)s	
Co([L ¹]) Cl ₂	(1626)m (1500)s	(2943)w	(1327)w	(1037)w	(1151)w	(3313)s	(543)w
[Ni(L ¹)] Cl ₂	(1610)m (1500)s	(2945)w	(1350)s	(1064)m	(1136)w	(3319)s	(462)w
[Cu (L ¹)] Cl ₂	(1612)m (1500)s	(2924)w	(1329) s	(1037)w	(1134)w	(3331)w	(529)w

S = strong, w = weak, m=medium

طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

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

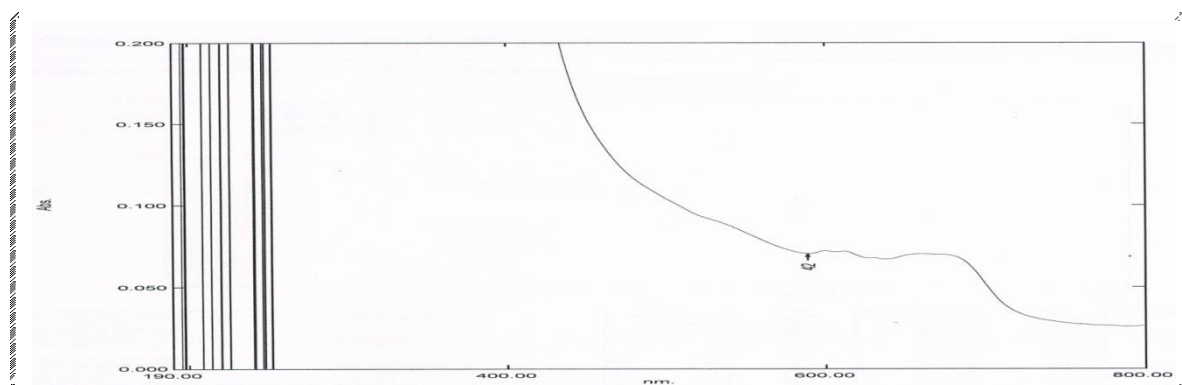
اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر [L] , شكل(3-10) قمة عريضة عند طول الموجي بين (312-254) نانوميتر (32051-39370) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 4000$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) تعزى إلى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$. وكثف عند طول موجي (350) نانوميتر (28571) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 850$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) تعود إلى الانتقالات الالكترونية $n \rightarrow \pi^*$ والتي تتوافق مع الادبيات السابقة^[26].



الشكل (10-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحول الليكاند [L]

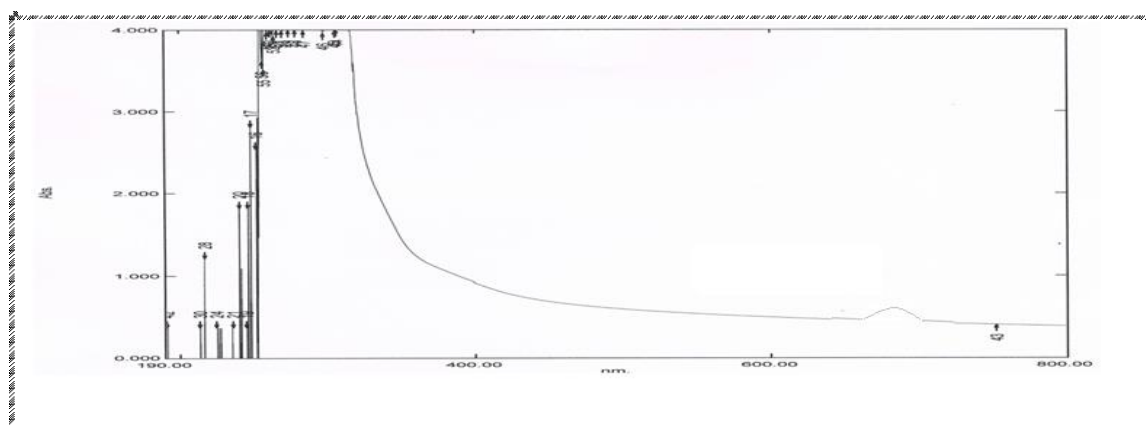
B-أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد [Co(L)Cl₂] شكل (3-11) قمة امتصاص عريضة عند الطول الموجي بين (253-320) نانوميتر (31250-39370) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 4000$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) تعود إلى الانتقال الشحنة والمجال الليكاندي. و قمة امتصاص عند الطول الموجي (593) نانوميتر (16863) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 71.875$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) هذه القمة تعود الى الانتقال d-d نوع ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_1^P$ ، وقمة امتصاص عند الطول الموجي (662) نانوميتر (15105) سم⁻¹ ($\epsilon_{\text{max}} = 68.75$ مولاري⁻¹ سم⁻¹) هذه القمة تعود الى الانتقال ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$ حسب مخطط اوكل الثاني.



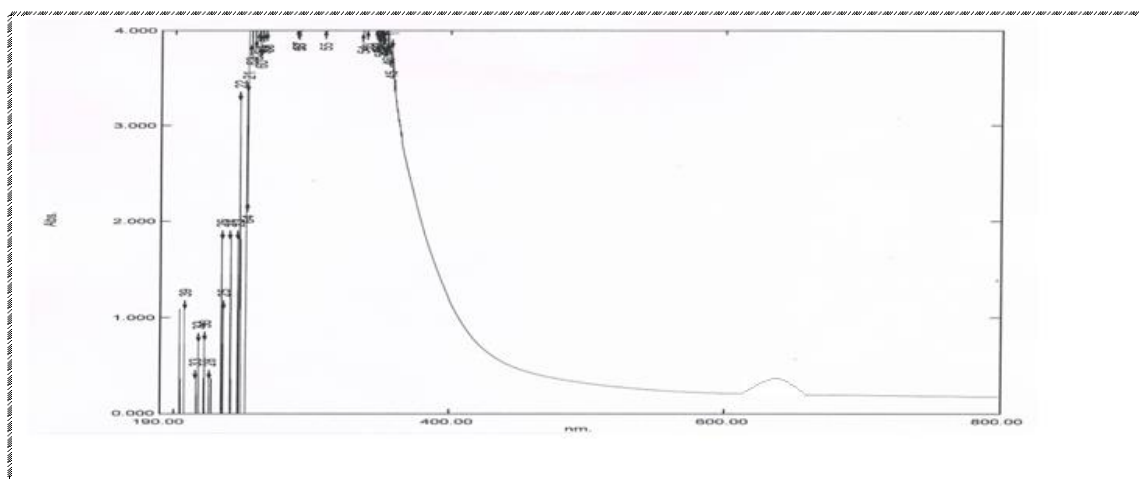
شكل (11-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $[Co(L)Cl_2]$

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد $[Ni(L)Cl_2]$ شكل (12-3) قمة امتصاص عريضة عند الطول الموجي بين (254-306) نانوميتر (32679-39370) سم⁻¹ ($\epsilon_{max}=4000$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) تعود إلى الانتقال الشحنة والمجال الليكائدي. وقمة امتصاص عند الطول الموجي (638) نانوميتر (15673) سم⁻¹ ($\epsilon_{max}=500$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) هذه القمة تعود الى الانتقال d-d نوع $^3T_1^P \rightarrow ^3T_1^G$ حسب مخطط اوركل الثاني.



شكل (12-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $[Ni(L)Cl_2]$

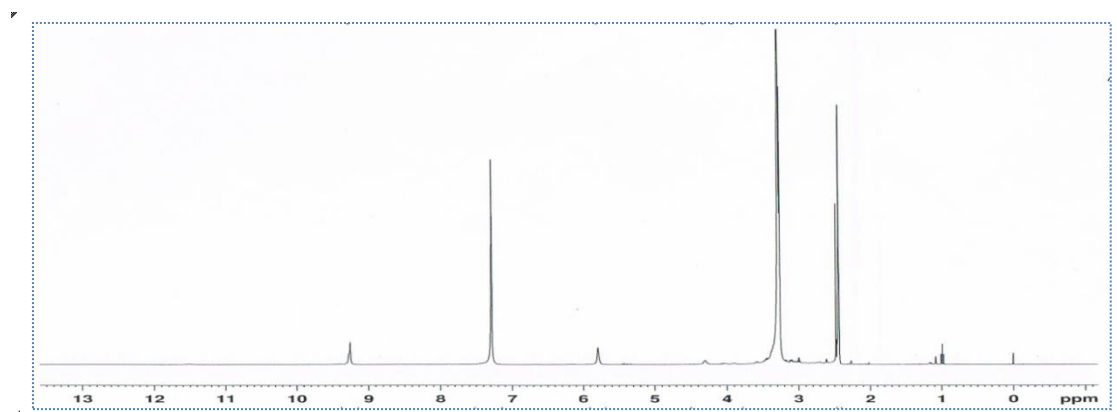
اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد $[Cu(L)Cl_2]$ شكل (13-3) قمة امتصاص عريضة عند الطول الموجي بين (253-354) نانوميتر (28248-39525) سم⁻¹ ($\epsilon_{max}=4000$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) تعود إلى الانتقال الشحنة والمجال الليكائدي. وقمة امتصاص عند الطول الموجي (637) نانوميتر (15698) سم⁻¹ ($\epsilon_{max}=218.75$ مولاري⁻¹.سم⁻¹) هذه القمة تعود الى الانتقال d-d نوع $^2E \rightarrow ^2T_2$ حسب مخطط اوركل الاول والتي تتوافق مع الاديبيات السابقة للمعقدات ثمانية السطوح^[27].



شكل (13-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $[Cu(L)Cl_2]$

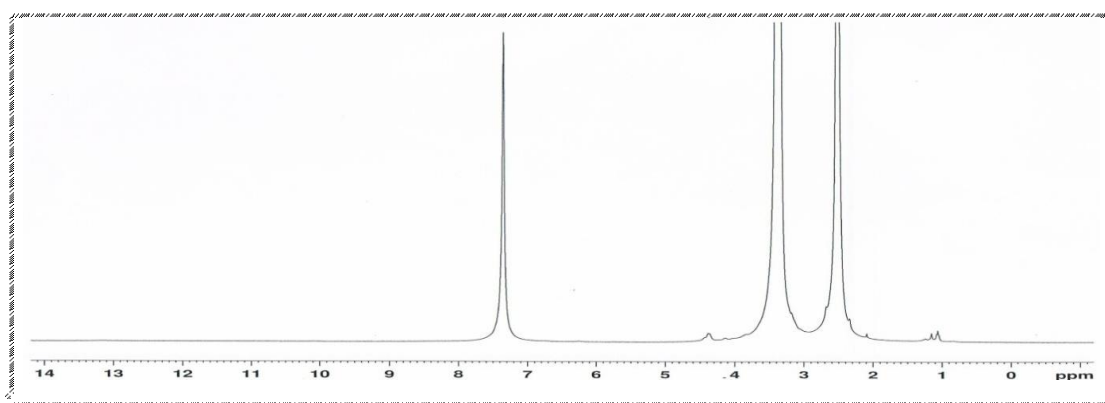
أطياف الرنين النووي المغناطيسي.

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H NMR للليكاند الحر (L) في مذيب $DMSO-d_6$ ، الشكل (14-3) اراحة كيميائية عند $\delta=7.29$ ppm, s, 4 H) يمكن اعزائها الى مجموعتي الامين المرتبطة بحلقة الثياديازول، اما الاشارة عند (3.31, δ =ppm, t, 4H) والتي تعود الى مجموعتي المثليين المتمثله البيئه. في حين ظهور اشارة ضعيفة عند $\delta=9.42$ ppm) دليل على وجود حاله من التوتوميرزم بين مجموعه الامين ونايتروجين الحلقة.

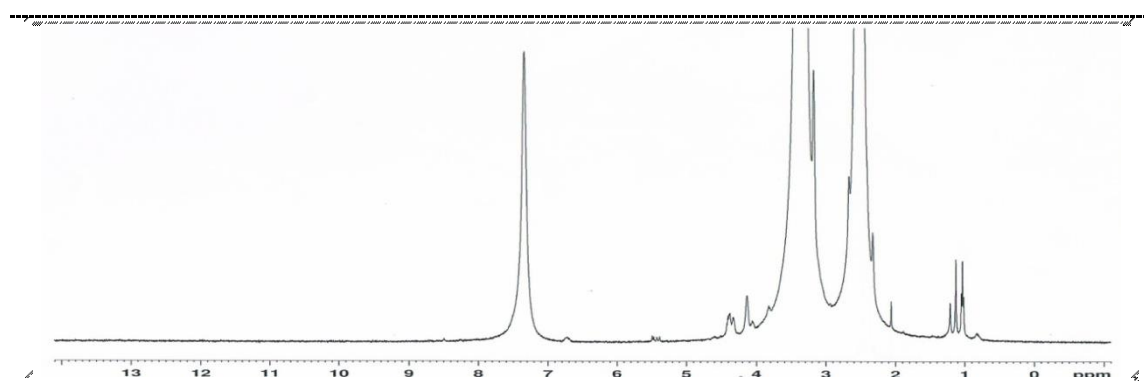


شكل(14-3): طيف 1H NMR للليكاند $[H_4L]$

في حين اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H NMR للمعقدات $[Ni(L)Cl_2]$ ، $[Co(L)Cl_2]$ الاشكال (3- 15) و (16-3) على التوالي بينت تأثير التناسق على اليكاند الحر باختفاء ظاهرة التوتوميرزم وتغير اماكن الانزياح الكيميائي حيث اظهرت الانزياحات التالية ($\delta=7.35, 7.34, 7.33$ ppm, s, 4 H) على التوالي يمكن اعزائها الى مجموعتي الامين المرتبطة بحلقة الثياديازول ، اما الانزياحات عند ($\delta=3.44, 3.45, 3.41$ ppm, t, 4H) والتي تعود الى مجموعتي المثليين المتمثله البيئه كما وردة في الادبيات^[28].

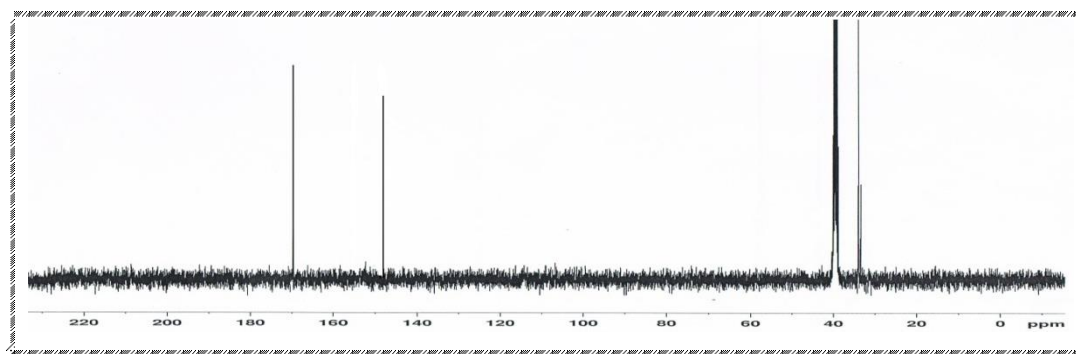


شكل (3-15): طيف ^1H NMR للمعقد $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$



شكل (3-16): طيف ^1H NMR للمعقد $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]$

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C NMR لليكاند الحر (H_4L) في مذيب $\text{DMSO}-d_6$ الشكل (3-17) أزاخة كيميائية عند ($\delta = 169.75 \text{ ppm}$) والتي تعزى الى ذرة الكربون لمجموعة ($\text{C} = \text{N}$) أما الأزاخة الكيميائية عند ($\delta = 148.92$) والتي تعزى الى ذرة الكربون لمجموعة ($\text{C} = \text{N}$) المجاورة لمجموعة الامين المرتبطة بحلقة الثيادايازول. أما الأزاخة الكيميائية عند تردد ($\delta = 34.07 \text{ ppm}$) والتي تعزى الى ذرتي الكربون لمجموعتي المثلين المتماثلة البيئة.



شكل (3-17): طيف ^{13}C NMR لليكاند (H_4L)

(4-4-3) طيف كروموتغرافيا الغاز.

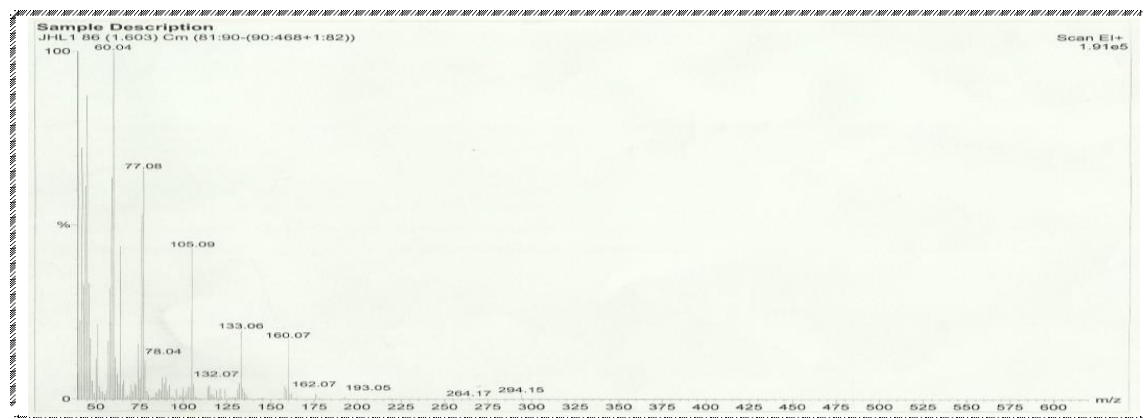
أظهر طيف (GC) كروموتغرافيا H الغاز لليكاند (H_4L) في الشكل (18-3) قمتان عند زمن أحتجاز (0.91-1.60) مشيرة الى وجود المركب بصغتين فراغيتين (Syn-Anti) وبنقاوة عالية وبنسبة (2:3 - 1:3) .



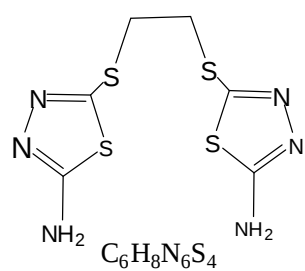
شكل (18-3): كروموتغرافية الغاز لليكاند الحر (H_4L)

(5-4-3) طيف الكتلة.

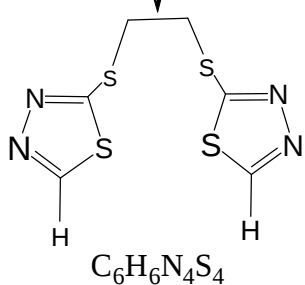
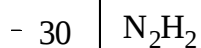
أظهر طيف الكتلة لليكاند (H_4L) في الشكل (19-3) قمة مميزة عند ($m/z = 294.15$).



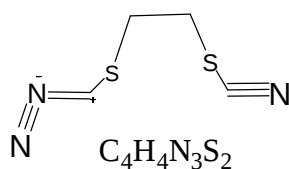
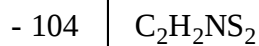
شكل (19-3): طيف الكتلة لليكاند الحر (H_4L)



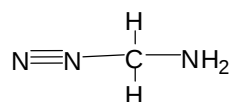
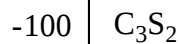
$$m/z^+ = 294$$



$$m/z^+ = 264$$



$$m/z^+ = 160$$



$$m/z^+ = 60$$

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- M. J. Al- Jeboori and A. S. Al- Shihri; **J. Saudi Chem. Soc**, 5, 3, (2001).
- 3- G. A. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. Cleverty, "**Comprehensive coordination chemistry**", 2Ed., Pergamon Press, Oxford, England, P. 716, , 717, 733, 735, (1987).
- 4- R. Dua , S. Shrivastava , S. K.Sonwane and S. K.Srivastava; **J. Advances in Biological Research**,5, (3) , 120-144 , (2011).
- 5-O. Algul , A. Kaessler, Y . Apcin, A. Yilmaz and J. Jose; **J.Molecules**, 13 , 736-748 ,(2008).
- 6-P .Vasu, G. Reddy, Y .W.Lin, and H.T.Chang ; **J. Arkivoc**, 16,113-122,(2007).
- 7-S. Bondock, W . Fadaly , M. A. Metwally; **J. Sulfur Chem.**, 30,74,(2009).
- 8- M. A.Hosny, T. H. EL-Sayed, E. A. EL-Sawi; **J. of Chemistry**, 9, 3, 1276-1287,(2012).
- 9- E. M. Sharshira , N. M. M. Hamada; **American J. of Organic Chemistry** , 2 , 3 , 69-73 ,(2012).
- 10-A. Kumar Jain, S. Sharma, A. Vaidya, V. Ravichandran, R. Kishore Agrawal; **J. Chemical Biology and Drug Design**, 81 ,5,557-576,(2013).
- 11-B. Sharma, A. Verma, S. Prajapati, and U. Kumar Sharma; **Hindawi Publishing Corporation International J. of Medicinal Chemistry**, 16 , (2013).
- 12- S. Kumar, D. NathDhar, and P. N. Saxena; **J. of Scientific & Industrial Research**, 68, 181-187,(2009).
- 13- F. A. Hassan; **International J. of Applied Science and Technology** , 2 , 7, (2012).
- 14- G. Mishra, A. K. Singh, K. Jyoti ; **International J. of ChemTech Research**, 3 , 3 , 1380-1393, (2011).
- 15- A. Mohammed, M.Sc. Thesis, Al-NahrinUniversity,(1997).
- 16- A. Foroumadi, S. Mansouri, Z. Kiani and A. Rahmani; **Eur. J. Med.Chem.**, 38, 851-854,(2003).
- 17- B. Sharma, A. Verma, S. Prajapati and U. Kumar Sharma; **International J. of Medicinal Chemistry**, 16 , (2013).
- 18- E. O. Al_Temim, E. FadilMousa; **Tikrit Journal of Pure Science**; 17 , 2 ,1813 - 1662 ,(2012).
- 19- M. S. Yar and M. W. Akhter ; **J. ActaPoloniaePharmaceutica n Drug Research** , 66 , 4 , 393-397, (2009).
- 20-V. Polshettiwar , R. S. Varma.; **J. Tetrahedron Lett**, 49 , 879,(2008).
- 21- J. Kumar Gupta, R. Kumar Yadav, R. Dudhe, P. Kumar Sharma; **International J. of PharmTech Research**, Vol.2, No.2, pp 1493-1507, (2010).
- 22- D.F.Shriver, P.W.Atkins, T.L.Overton, I.P.Rourke, M.T.Weller, andF.A.Armstrong, "**Inorganic Chemistry**", 4thEdn., (2006).
- 23- Atkins, P.W. **Physical Chemistry**, 6th Edition, OxfordUniversity press,(2001).
- 24- I. J. Sallomi and R. A. Hadad; **J. Edu. Sci.**, 16, 2, 110-124 ,(2004) .
- 25- Z. Hashim , K. Hassan; **Iraqi National J. of Chemistry**, 44 ,474 ,(2011).
- 26- I. aboodflifel, S. Hussein Kadhim; **J. of kerbala university**,10, 3,(2012).
- 27- E.MajeedRasheed; **Diyala J. For Pure Sciences** , 9 , 1 , (2013).
- 28- A. Pandey , R. Rajavel , S. Chandraker , and D. Dash; **E-Journal of Chemistry**,9 , 4 , 2524-2531 , (2012).