

## Synthesis and Spectroscopic Studies of thiadiazole octa dentate ligand with its binuclear complex

### تحضير ودراسة طيفية ثايودايازول ثماني المخلب مع معقد ثنائي النواة

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

أ.د. صالح مهدي حداوي  
جامعة كربلاء  
كلية الزراعة

جهان حميد عبد الأمير  
جامعة كربلاء  
كلية التربية

البحث مستقل

#### الخلاصة

تضمن البحث تحضير ليكاند (H<sub>2</sub>L) للثياديازول ثماني السن نوع (S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) هو-1,2-ethane-5,5- diylbis(sulfanediyl)bis(1,3,4-thiadiazol-2-amine) من خلال عملية التصعيد العكسي. وحضر المعقد الكليتي لليكاند مع أيون Co<sup>2+</sup> وشخص الليكاند والمعقد المحضر بواسطة أطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) وطيف الكتلة (Mass Spectrometry) والتحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.S.O)، والحساسية المغناطيسية وتم قياس درجات الانصهار، والتوصيلية المولارية (Molar Conductivity) للمعقد المحضر.

وكذلك تم دراسة نسبة الفلز الى الليكاند للمعقد المحضر من خلال إيجاد نسبة الايون الى الكاشف (M:L) باستخدام طريقة النسبة المولية، بينت هذه الطريقة ان نسبة (M:L) هي نسبة (2:1) للمعقد المحضر حيث تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الاستقرار (K<sub>sta</sub>) للمعقد المتكون فكانت قيمته عالية مما يدل على الاستقرار العالية للمعقد. وكذلك تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على ثابت استقرارية للمعقد المذكور. وتم حساب الدوال الترموديناميكية (ΔH, ΔG, ΔS) للمعقد حيث أوضحت الدراسة إن تفاعل تكوين المعقد ماص للحرارة ويحصل بصورة تلقائية. وبينت الدراسة الطيفية وقياس العزم المغناطيسي ان الشكل الهندسي المتوقع للمعقد هو ثماني السطوح.

#### Abstract

The work included preparation of thiadiazole ligand and its complex. The ligand and complex of Co<sup>2+</sup> Synthesis were characterized by FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, Mass Spectroscopy and C.H.N.S.O elementary analysis. In addition to the molar conductivity and magnetic susceptibility. 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 measurement showed the square planer geometry.

#### المقدمة

حظيت الكيمياء التناسقية باهتمام الكثير من الباحثين في حقل الكيمياء عبر النصف الثاني من القرن المنصرم لتطورها السريع في الجوانب العملية المتمثلة في تحضير المركبات المعقدة فضلاً على إسهامها في معرفة تراكيب هذه المعقدات. تطلق تسمية المركبات التناسقية (Coordination compounds) أو المعقدات الفلزية (Metal complexes) على المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الايونات أو الجزيئات العضوية أو غير العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأخر تسمى ليكاندات<sup>(1)</sup>. يعتبر المركب CoCl<sub>3</sub>.6NH<sub>3</sub> من أوائل المركبات التناسقية المحضرة من قبل العالم فيرنر (Werner) والذي يعد بحق الرائد في هذا المضمار. وقد أصبحت كيمياء التناسق موضع اهتمام وبحث مستمرين منذ تحضير المركب المشار إليه في سنة 1798. وقد أدت هذه المعقدات دوراً مهماً ومنتامياً في مجالات مختلفة في الصناعة<sup>(2)</sup> والزراعة<sup>(3)</sup> والطب<sup>(4)</sup> إذ تم اختبارها وأثبتت جدواها في هذه المجالات.

إن تكوين المعقدات الفلزية هي ظاهرة عامة لا تقتصر على العناصر الانتقالية<sup>(5)</sup> وإنما تشمل العناصر الممثلة<sup>(6)</sup> أيضاً. ولكلا النوعين من الفلزات يجب توفر أوريبتالات فارغة ذات طاقة واطنة أو معتدلة تماثل تلك الأوريبتالات الموجودة في الذرات المانحة والتي تدخل في تركيب الليكاند، ومن بين الكم الكبير من الليكاندات العضوية عدت مركبات الأزو (azo compounds) وقواعد شف (Schiff bases) ومركبات الأزوميثين (azo azomethine compounds) من المركبات المهمة وذلك لامتلاكها القابلية في تكوين الكثير من المعقدات الفلزية مع العناصر الفلزية عامة والأنتقالية منها خاصة.

تتصف المركبات الحلقية غير المتجانسة بأحتوائها على ذرات مانحة للإلكترونات مثل نتروجين أو كبريت أو أكسجين داخل النظام الحلقي<sup>(7)</sup>. وتمتاز الكثير من مشتقات هذه المركبات بفعالية بايولوجية ودوائية. تنال حلقة الثياديازول<sup>(8,9)</sup> أجزاء مهم في العديد من المركبات ذات الفعالية البيولوجية مثل Vitamin<sup>[10]</sup> B1، مضادات التهابات، مضادات البكتيريا. تركز أهتمام الباحثين على تحضير الثياديازولات ومشتقاتها لما تمتلكه هذه المركبات من أهمية تطبيقية في مختلف المجالات الطبية والدوائية<sup>[11]</sup>. وقد وجد بان المجاميع المعوضة في هذه الحلقات تزيد من فعاليتها كمضادات لأنواع من الفطريات و ضد بكتريا. أدخلت مشتقات الثياديازول المعوضة ضمن تراكيب الأدوية المستخدمة في علاج الكثير من الأمراض منها التهابات المفاصل ومسكن للصرع<sup>[10]</sup>، والأورام السرطانية والأنشطة المضادة للسل<sup>[12]</sup>. تبين في الجانب الصناعي أن مشتقات الثياديازول لها تطبيقات مهمة في صناعة

أصباغ<sup>[13]</sup> ذات أسترارية عالية تجاه الضوء والرطوبة و استخدمت في الطباعة على المنسوجات القطنية،والحريرية بألوان مختلفة حسب نوع المركب المتفاعل مع مشتقات الثيازول و استخدمت هذه المشتقات في عمليات التصوير الفوتوغرافي<sup>[14]</sup>، و استخدمت في معالجة التآكل الذي يصيب الفولاذ، و استخدمت في معالجة التآكل الذي يصيب اللدائن المقاومة للحرارة والحاوية على حشوات معدنية في الأجهزة الكهربائية والألكترونية<sup>[15]</sup>. حيث ركز اهتمام الباحثين خلال العشر سنوات الأخيرة على مركبات Thiadiazole ومشتقاتها وخاصة 1,3,4-thiadiazole لما تتمتع من أهمية اتجاه العديد منها مضاد للالتهابات Anti-inflammatory، مسكن للألام Analgesic، مضاد للبكتريا Antibacterial، مضاد للأورام Antitumor، مضاد للفطريات Antifungal، مضاد للجراثيم Antimycobacterial، مضاد للتشنجات Anticonvulsant، مضاد لداء السكري Antidiabetic، مضاد لشلل Antiparkisan، مضاد لضغط الدم<sup>[16]</sup> antihypertensive، وكذلك لها تطبيقات صيدلانية Pharmaceuticals، وكمثبطات للأكسدة Oxidation Inhibitors، وصناعة الأصباغ Dyes، ومثبطات التآكل Corrosion inhibitors<sup>[17-19]</sup>. وأن سبب هذه الفعالية البيولوجية تعود إلى وجود مجموعة  $\text{—N}=\text{C}(\text{H})\text{—S}$  التي تحتوي على ذرات مانحة للإلكترونات<sup>[20]</sup>.

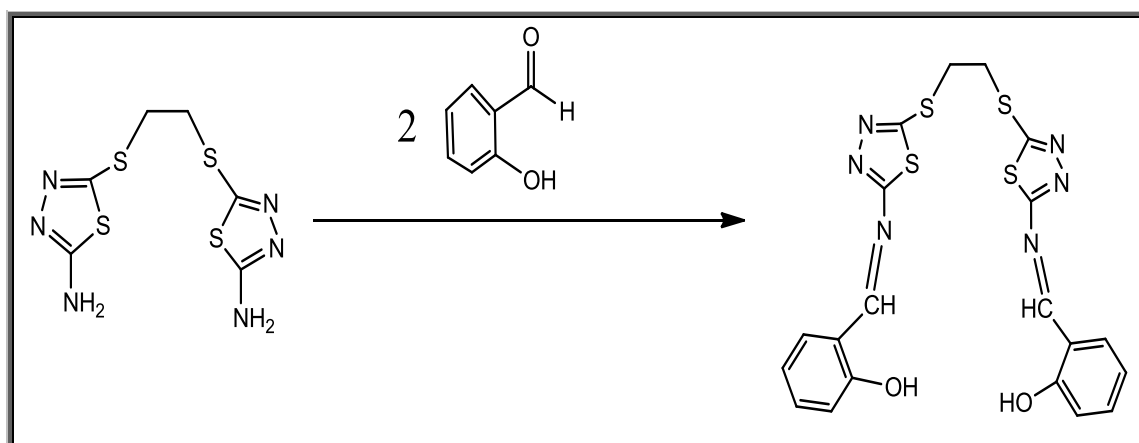
## 2- الجزء العملي:

جهزت جميع المواد المستعملة من شركات كل من Merck و Sigma-Aldrich و G.C.C و BDH وبدون أية عمليات تنقية إضافية، قيست درجات الانصهار باستخدام [Stuart melting point(SMP30)]، ودرست أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية باستخدام جهاز [Shimadzu – 1800 – Japan]، ودرست أطيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز [Shimadzu FTIR – 8400]، ودرست أطيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR باستخدام جهاز [Shimadzu FTIR – 8400]، ودرست أطيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR باستخدام جهاز [NMR Spectrometer 400 MHZ, Avance III 400 Bruker, (Germany)]، ودرس طيف الكتلة باستخدام جهاز [Shimadzu Ufms Gcms- TQ8030] أجريت الدراسة الترموديناميكية باستخدام حمام مائي Mennent [Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab W13/0137-45]، قيست التوصيلية المولارية باستخدام جهاز [Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab W13/0137-45] (Germany) وتم قياس التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.S.O) باستخدام جهاز [EURO EA 3000 Single. Instruction Manual(V.3.0.Single)]

## تحضير الليكاند $[\text{H}_2\text{L}]$

### Synthesis of Ligand $[\text{H}_2\text{L}]$

في دورق دائري الشكل سعة (250مل) تم وضع (0.5غم، 1.709ملي مول) من الليكاند  $[\text{H}_4\text{L}]$  مذاب في (35مل) من الإيثانول (ethanol) مع التحريك المستمر لمدة عشر دقائق، ثم أضيف (0.4176غم، 3.419ملي مول) من سالسليدهايد (salicylaldehyd) بنسبة 2:1 Salicylaldehyd:L، بصورة تدريجية وبطيئة (drop wise)، ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعتين وعند درجة حرارة (80°C) لوحظ أثناء سير التفاعل تغير في اللون، وبعد انتهاء التفاعل تكون راسب أصفر، ترك المزيج يبرد عند درجة حرارة المختبر، رشح، غسل بالإيثانول البارد، الإيثرمرتين، أعيد بلورته من الإيثانول، جفف الراسب وأعطى راسباً أصفر بوزن (0.265غم)، نسبة منتج (31%) ودرجة الانصهار (242 °C) dec.



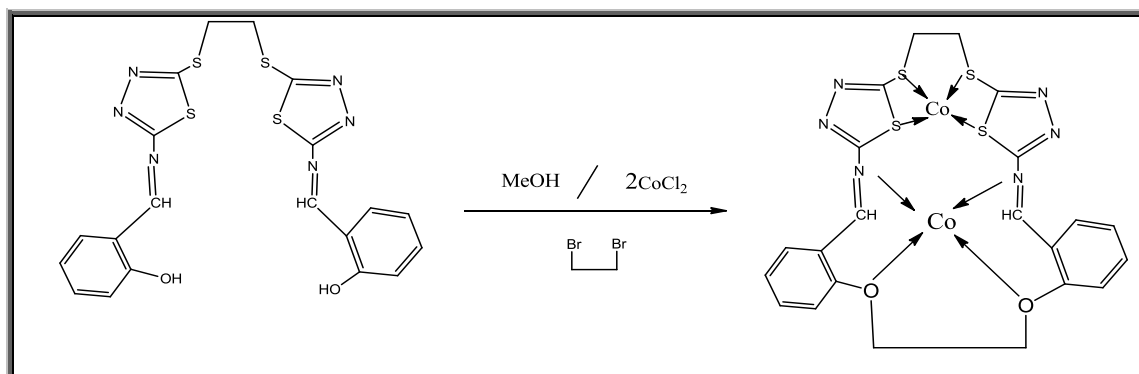
### تحضير الليكاند $[\text{H}_2\text{L}]$

تحضير المعقد :

تحضير معقد الكوبلت الثنائي  $Co^{+2}$

حضر المعقد بنسبة (1:2) (فلز:ليكاند)وكما يأتي:

في دورق دائري سعة (100مل) وضع (0.25غم، 0.499ملي مول) من  $[H_2L]$  المحضر<sup>[21]</sup> المذاب في (20مل) من الميثانول ثم أضيف (0.099غم، 0.526ملي مول) من ثنائي بروموا إيثان مع التحريك المستمر أضيف (0.25غم، 1.051ملي مول) من كلوريد الكوبلت ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) المذاب في (5مل) من الميثانول بصورة تدريجية وبطيئة (drop wise) ، ترك المحلول للتصعيد العكسي مع التحريك المستمر لمدة ساعتين لوحظ أثناء سير التفاعل تغير في اللون، وبعد انتهاء التفاعل تكون راسب أزرق غامق، ترك المزيج يبرد عند درجة حرارة المختبر، رشح، غسل بالميثانول، الايثر مرتين، جفف الراسب، وأعطى راسب أزرق غامق بوزن (0.501غم) ، نسبة المنتج (69%) ، درجة الانصهار ( $117^\circ C$ ).



المخطط (1-2) :تحضير معقد الكوبلت (II) مع الليكاند  $[H_2L]$

جدول (2-2) : يوضح الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقد الكوبلت (II) المحضر.

Compound	m - PC o	M.Wt g/mol	Colour	Yield %
$H_2L$	242dec.	500.64	اصفر	31
$[Co_2(L) Cl_4]$	117dec.	689.506	أزرق غامق	69

3- النتائج والمناقشة

جدول (1-3) يبين ذوبانية الليكاند ومعقد الكوبلت (II) في مذيبات مختلفة

Compound	DMF	DMSO	MeOH	$H_2O$	Aceton	Benzene	n-Hexane	$CHCl_2$	Acetonitrile
$H_2L$	+	+	+	-	-	-	-	-	-
$[Co_2(L) Cl_4]$	+	+	+	÷	-	-	-	÷	+

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

جدول(2-3): نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N.S.O) لليكاند ومعقد

Compound	C%		H%		N%		S%		O%	
	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
$H_2L$	47.98	47.96	3.22	3.21	16.79	16.77	25.62	25.60	6.39	6.37
$[Co_2(L) Cl_4]$	41.00	41.02	2.81	2.79	13.04	13.02	19.90	19.88	4.96	4.94

جدول (3-3): قيمة التوصيلية المولارية لمعقد الكوبلت (II) في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد بتركيز ( $1 \times 10^{-3}$ ) مولاري وبدرجة حرارة المختبر.

Complex	$\Lambda_m$ (S.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> ) In(DMSO)
[Co <sub>2</sub> (L) Cl <sub>4</sub> ]	4.6

جدول (4-3): يوضح قيم  $\lambda_{max}$  و  $\mu_{eff}$  للمعقد المحضر بدرجة 25 °C

المعقد	$\lambda_{max}$ (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 $\mu_{eff}$ (B.M)
[Co <sub>2</sub> (L) Cl <sub>4</sub> ]	652	4.142	2611.899	355.94	2967.839	4.3

استقرارية معقد الكوبلت (II):

تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقد:

تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقد

قد أستدل على الدالة الحامضية الفضلى لتكوين معقد للأيون ( $Co^{+2}$ ) 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 لونية لمحاليل مزج الأيون الفلزي مع الليكاند وهي الدالة الحامضية (PH=10) أي الوسط القاعدي.

تأثير الزمن على استقرارية المعقد المتكون

ليبيان مدى استقرارية المعقد المحضر تمت دراسته عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) عن طريق المتابعة في التغير الحاصل بالامتصاص لمحاليل المعقد لمدة زمنية تراوحت من لحظة مزج المحاليل وصولاً إلى (60 دقيقة) إن الفترة اللازمة للحصول على أعظم امتصاص لمحاليل المعقد 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 هذا المعقد حيث يبقى المعقد مستقر (بدلالة قيم الامتصاص) لمدة (50-60 دقيقة) من بدء التكوين.

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

Time/min	5	10	20	30	40	50	60
Abs. [Co <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ]	0.423	0.495	0.563	0.598	0.645	0.699	0.721

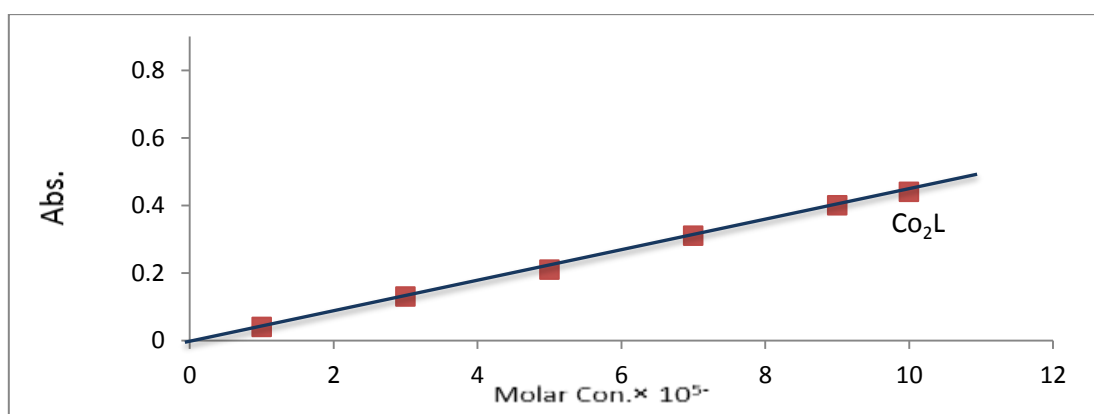
تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد:

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 متطايرة<sup>[22]</sup>. ونتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (3-6) إذ تزداد قيم الامتصاص بزيادة درجة الحرارة وقد يعود ذلك إلى زيادة استقرارية المعقد في درجات الحرارة العالية.

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

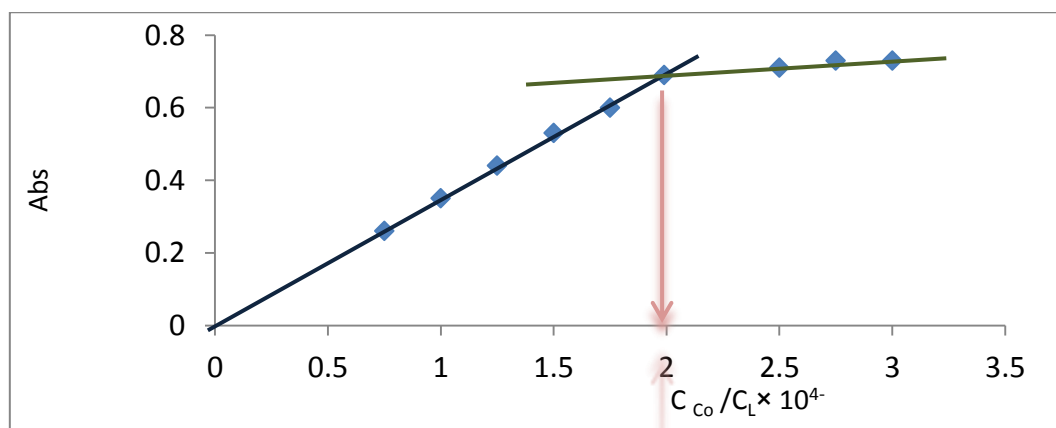
Temperature/K	273	283	293	303	313	323	333
Abs. [Co <sub>2</sub> (L) Cl <sub>4</sub> ]	0.344	0.387	0.411	0.457	0.536	0.597	0.601

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



الشكل (1-3): منحنى المعايرة للأيون الفلزي مع الليكاند

تعد طريقة النسبة المولية هي الأفضل والأكثر استخداماً في تحديد صيغة المعقد الذاتي إذ يتم قياس امتصاصية سلسلة من المحاليل الحاوية على كميات متغيرة من احد المكونات بثبوت المكونة الأخرى عند ( $\lambda_{max}$ ) للمعقد وترسم العلاقة بين الامتصاص والنسبة المولية ليكاند : الفلز. وتبين الأشكال هذه منحنيات النسبة المولية لهذه المعقدات والتي تشير جميعها إلى إن النسبة المولية للمعقدات المتكونة هي (1:2).



الشكل (2-3) منحنى النسبة المولية لمحاليل المعقد المحضر عند ( $\lambda_{max}$ )

جدول (7-3): ثابت الاستقرار للمعقد الكيليني لأيون الكوبلت(II) مع الليكاند

Complex	$A_s$	$A_m$	$\alpha$	$K_{stab.}$
$[Co_2(L) Cl_4]$	0.69	0.73	0.054	$1.62 \times 10^6$

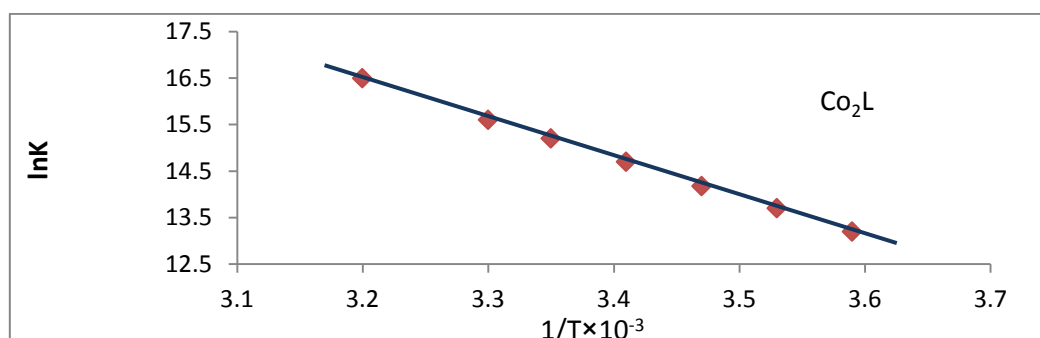
يتضح من الجدول (7-3) ان القيمة العالية  $K_{Stab.}$  للمعقد الكيليني للكوبلت ثنائي التكافؤ يتمتع بأستقرارية عالية. ومن قيمة ( $K$ ) يمكن حساب الدوال الترموديناميكية  $\Delta S$ ،  $\Delta G$ ،  $\Delta H$  و يبين الجدول (8-3) قيم الدوال الترموديناميكية للمعقد المحضر ، وتم الاعتماد على ثابت الاستقرارية المحسوبة في كل درجة حرارية لحساب ( $\Delta G$ ) من العلاقة

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

اما ( $\Delta H$ ) فقد تم حسابها باستخدام معادلة فانت هوف :  
تم حساب ( $\Delta S$ ) 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 انتالبي التناسق وانتروبي التناسق ومن خلال القيمة التي تم الحصول عليها يتبين ان تفاعل تكوين معقد الكوبلت الثنائي مع الليكاند هي تفاعل ماص للحرارة ( $+\Delta H$ )، أي ان زيادة درجة الحرارة تسبب زيادة ثابت استقرار معقد الكوبلت. اما ( $\Delta S$ ) فكانت ذات قيمة موجبة في تفاعل التكوين معقد الكوبلت ، ويظهر ان عملية التناسق هنا تلقائية وذلك من خلال القيمة السالبة الكبيرة للطاقة الحرة.



شكل(3-3): يبين المنحني البياني بين قيم ( $\ln K$ ) وقيم ( $1/T$ ) لأيون ( $Co^{2+}$ ) مع الليكاند

الجدول (8-3): قيم الدوال الترموديناميكية لمعقد الكوبلت (II) مع الليكاند

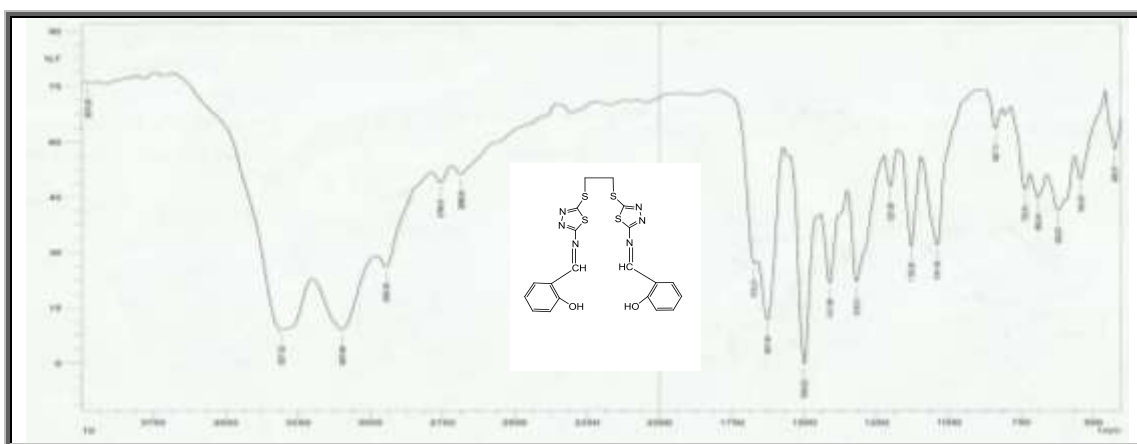
compound	$1/T \times 10^{-3}$	$\alpha$	K	$\ln K$	$\Delta H$ $J.mol^{-1}$	$\Delta G$ $J.mol^{-1}$	$\Delta S$ $Kj.mol^{-1}.K^{-1}$
$[Co_2(L) Cl_4]$	3.597	0.66	$1.07 \times 10^6$	13.9	62.8372	-32.126	0.34159
	3.533	0.054	$1.62 \times 10^6$	14.3		-33.645	0.34092
	3.472	0.044	$2.46 \times 10^6$	14.7		-35.198	0.3404
	3.412	0.034	$4.17 \times 10^6$	15.2		-37.027	0.34083
	3.355	0.029	$5.77 \times 10^6$	15.6		-38.650	0.34056
	3.30	0.019	$9.23 \times 10^6$	16.0		-40.306	0.34040
	3.246	0.017	$17.0 \times 10^6$	16.6		-42.507	0.34202

تشخيص المركبات

أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لليكاند والمعقد

طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (H<sub>2</sub>L)

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (H<sub>2</sub>L) شكل (4-3) حزم مميزة حيث أظهر قمة عند تردد (3307) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (O—H) الفينولية وأظهر قمة عند تردد (3097) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (C—H) الأروماتيه . وحزمة مميزة عند تردد (2945) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (C—H) الأليفاتييه وحزمة عند العدد الموجي (1640-1580) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (C=N) لمجموعة الازوميثين ، وأظهر حزميتين مميزتين عند تردد (1627,1500) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (C=N) حيث تقعان في بيئاتان مختلفتان داخل الحلقة. أما الحزمة عند عدد موجي (1411) سم<sup>-1</sup> تعود لحني الاصره (C—OH) . وحزمة عند العدد الموجي (1319) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (C—N) أما الحزم عند عدد موجي (1201-1041-1130) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الأواصر (C—O) ، ν(C—C) ، ν(N—N) ، على التوالي وحزمة عند تردد (734) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (C—S—C) كما وردة في الأدبيات<sup>[23]</sup>.

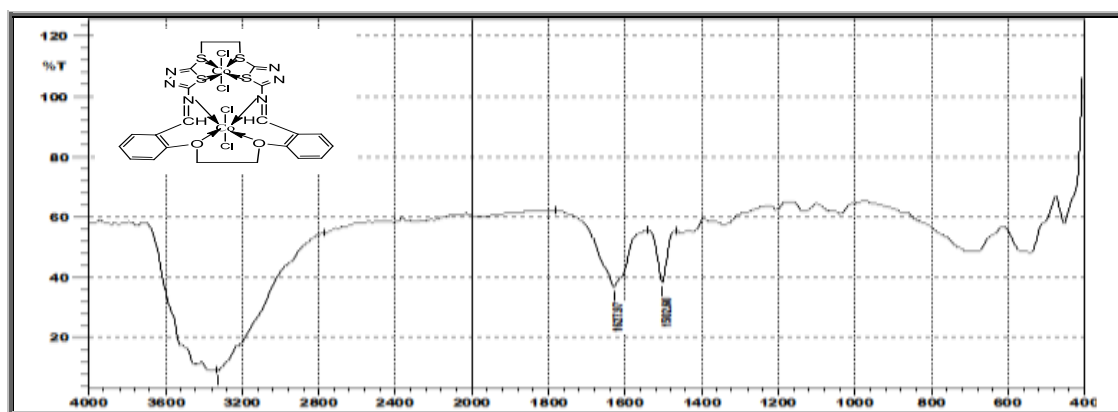


الشكل (4-3) طيف الأشعة تحت الحمراء (H<sub>2</sub>L)

طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر مع الليكاند (H<sub>2</sub>L) الموضح في الشكل (5-3) حزم مميزة تختلف عما أظهره طيف الليكاند الحر. إذ لوحظ أنزياح بعض الحزم واختفاء بعضها مع ظهور حزم أخرى دلالة على تحضير الليكاند من جهة وحصول التناسق بين الليكاند والفلز من جهة أخرى. أظهر الليكاند حزمة مميزة عند العدد الموجي (1674) سم<sup>-1</sup> تعود لمط

الاصرة (C=N) أما طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر فقد أظهر أنزياحا نحو تردد أقل لحزمة الأمتصاص العائدة لمجموعة الازوميثين. كما ورد في الأدبيات<sup>[24]</sup>. وهذا دليل على تناسق ذرة النتروجين مع الأيون الفلزي، والتي ظهرت عند تردد (1627) سم<sup>-1</sup> وحزمة عند العدد الموجي ذو مدى (1592) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (C—O) فقد أظهرت أنزياحا نحو تردد أعلى دليل على تناسق ذرة الأوكسجين مع الأيون الفلزي كما ورد في الأدبيات<sup>[25]</sup>. إضافة الى ظهور قمم جديدة عند العدد الموجي (710) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (M—O) وعند تردد (565) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (M—N) وعند تردد (445) سم<sup>-1</sup> تعود لمط الاصرة (M—S) كما ورد في الأدبيات<sup>[23]</sup>.



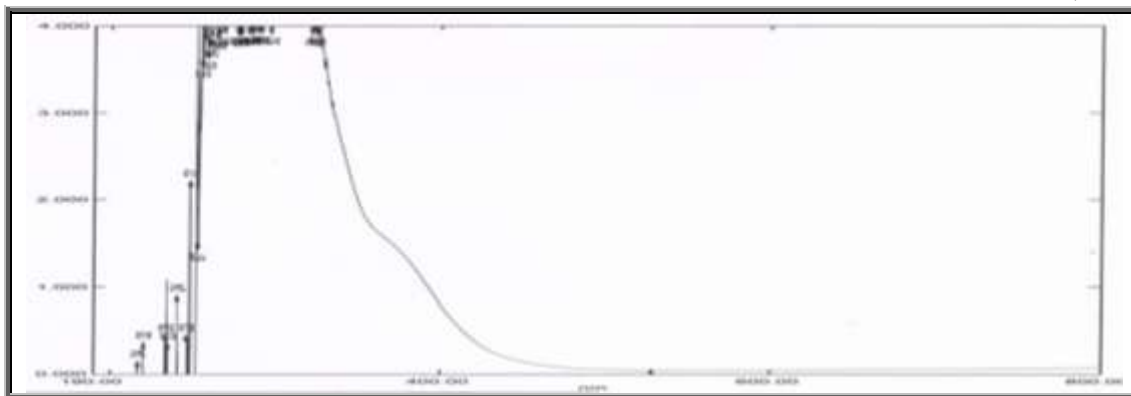
الشكل (5-3): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Co<sub>2</sub>(L) Cl<sub>4</sub>]



طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية.

طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند [H<sub>2</sub>L]

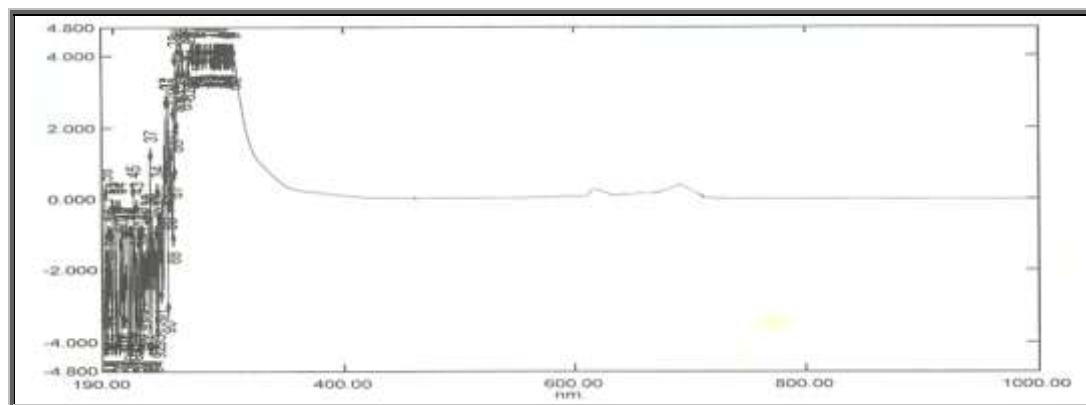
اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر [H<sub>2</sub>L] ، شكل(3-6) قمة عريضة عند طول الموجي (324-252) نانومتر (39682-30864) سم<sup>-1</sup> ( $\epsilon_{\max}=4000$  مولاري<sup>-1</sup>سم<sup>-1</sup>) تعزى إلى الانتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$ . وكتف عند طول موجي (378) نانومتر (26455) سم<sup>-1</sup> ( $\epsilon_{\max}=1437.5$  مولاري<sup>-1</sup>سم<sup>-1</sup>) تعود إلى الانتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  كما وردة في الادبيات<sup>[27]</sup>.



الشكل (3-6): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحلول الليكاند [H<sub>2</sub>L]

طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات.

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد [Co<sub>2</sub>(L)Cl<sub>4</sub>] شكل (3-7) قمة امتصاص عريضة عند الطول الموجي بين (302-268) نانومتر (37313-33112) سم<sup>-1</sup> ( $\epsilon_{\max}=4000$  مولاري<sup>-1</sup>سم<sup>-1</sup>) تعود إلى الانتقال الشحنة والمجال الليكاندي . وقمة امتصاص عند الطول الموجي (614) نانومتر (16286) سم<sup>-1</sup> ( $\epsilon_{\max}=99$  مولاري<sup>-1</sup>سم<sup>-1</sup>) هذه القمة تعود الى الانتقال  $4T_1^P \rightarrow 4T_1$  وقمة امتصاص عند الطول الموجي (679) نانومتر (14727) سم<sup>-1</sup> ( $\epsilon_{\max}=157$  مولاري<sup>-1</sup>سم<sup>-1</sup>) هذه القمة تعود الى الانتقال d-d نوع  $4T_1 \rightarrow 4T_2$  ، حسب مخطط اوركل.



الشكل (3-7): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد [Co<sub>2</sub>(L) Cl<sub>4</sub>]

Spectra

أطياف الرنين النووي المغناطيسي

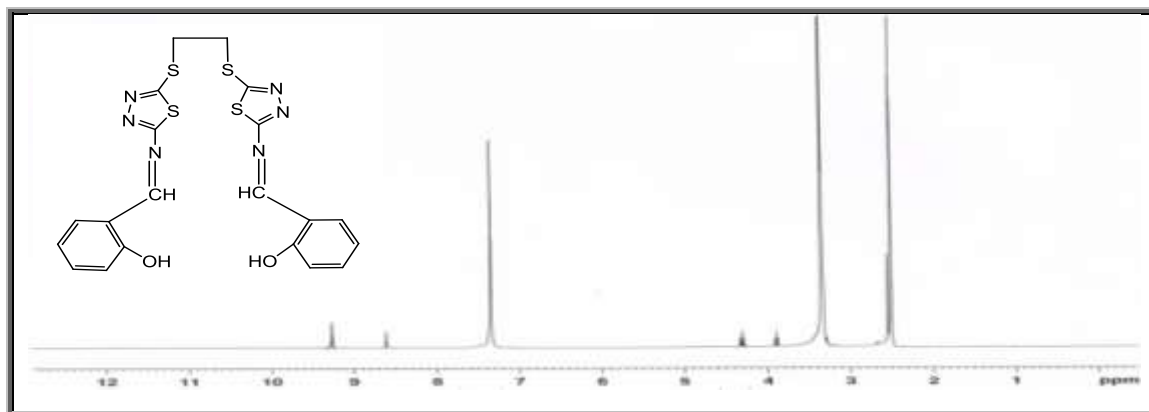
<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR

طيف الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup>H NMR لليكاند [H<sub>2</sub>L] ومعقده.

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي لبروتونات الليكاند [H<sub>2</sub>L] في مذيب DMSO-d<sub>6</sub> الشكل (3-8) الازاحة الكيميائية عند (  $\delta=9.27$  ppm, 2H ) تعود الى بروتونات مجاميع الهيدروكسيل الاروماتية لحلقة الفينول، اما الازاحة عند (  $\delta=8.54$  ppm, 2H ) يمكن اعزائها الى بروتونات ذرة الكربون في مجموعة الازوميثين في حين اظهرت بروتونات حلقتي البنزين الثمانية اشارة متعده عند (  $\delta=7.42$  ppm, 8H ) متأثرة بالتعويض على الموقعين 1 و 2 على الحلقة والذي يتفق مع الكثير من الادبيات التي ناقشت أنظمة مشابهة<sup>[28]</sup> والازاحة الكيميائية عند (  $\delta=4.30$  , 3.91 ppm, 4H ) فأنها تعود الى

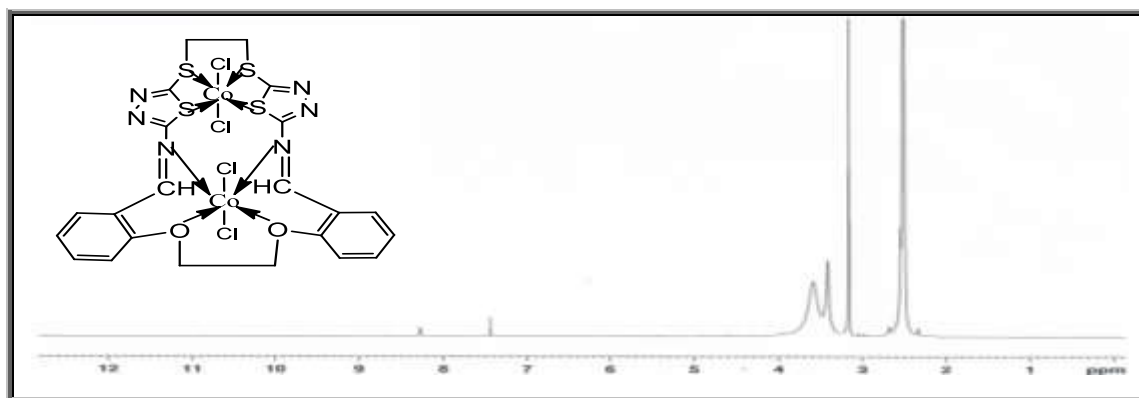


مجموعتي المثلين المتمثلة بالجسر الرابط بين ذراعي الليكاند وهذا الاختلاف يشير الى حرية الحركة للمجاميع بين الذراعين حول الاصرة سيكما للجسر.



الشكل(3-8): طيف  $^1\text{H}$  NMR لليكاند  $[\text{H}_2\text{L}]$

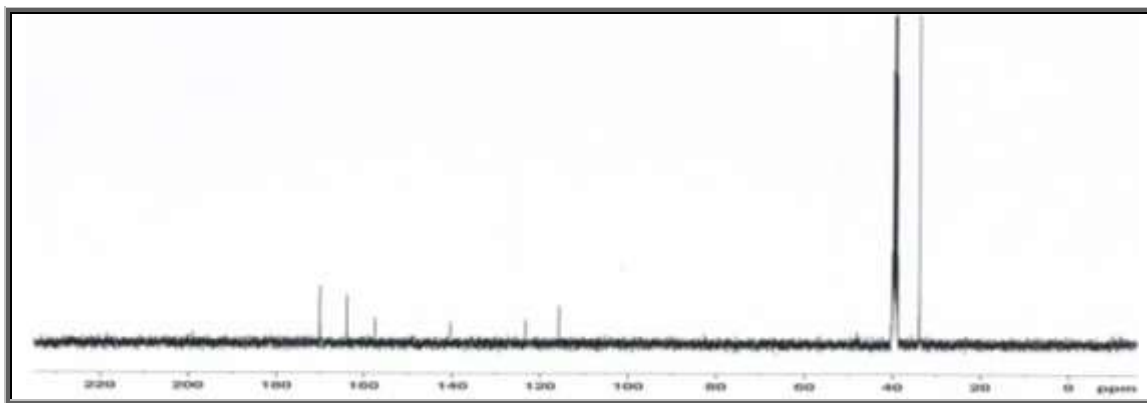
في حين اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H}$  NMR للمعقد  $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$  الشكل(3-9) تأثير التناسق على اليكاند الحر بأختفاء الاشارة التي تعود لبروتونات مجموعتي الهيدروكسيل الأروماتية لحلقة الفينول التي كانت موجودة في الليكاند الحر عند  $(\delta=9.27 \text{ ppm}, 2\text{H})$  وتغير اماكن الانزياح الكيميائي إذ اظهر الانزياح  $(\delta=8.25 \text{ ppm}, 4 \text{ H})$  تعود الى بروتونات ذرة الكربون في مجموعة الازوميثين أما الازاحة الكيميائية عند  $(\delta=7.48 \text{ ppm}, 8 \text{ H})$  تعود الى حلقتي البنزين متمثلة البيئة في حين اظهر الطيف الازاحة الكيميائية عند  $(\delta=3.13 \text{ ppm}, 4 \text{ H})$  تعود الى مجموعتي المثلين المتمثلتين للبيئة.



الشكل(3-9): طيف  $^1\text{H}$ NMR للمعقد  $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$

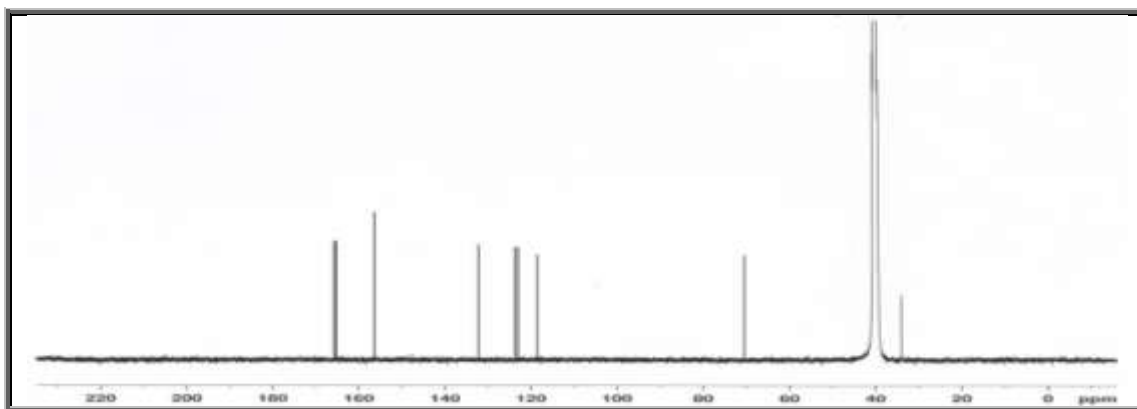
طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$  NMR لليكاند  $[\text{H}_2\text{L}]$  ومعقده

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$  NMR لليكاند الحر  $(\text{H}_2\text{L})$  في مذيب  $\text{DMSO}-d_6$ ، الشكل (3-10) ازاحة كيميائية عند  $(\delta=170, 166, 158 \text{ ppm})$  تعود الى مجاميع  $\text{H}-\text{C}=\text{N}$  و  $\text{C}=\text{O}$  و  $\text{C}=\text{N}$  الازوميثين وكربون الفينول وحلقتي الثايدايازول على التوالي اما ذرات الكربون الأروماتية فقد اظهرت اشارات عند  $(\delta=140, 122, 118 \text{ ppm})$  في حين الازاحة عند  $(\delta=35 \text{ ppm})$  يمكن أعزائها الى ذرات الكربون لمجاميع المثلين للجسر.



شكل (10-3): طيف  $^{13}\text{C}$  NMR لليكاند الحر [H<sub>2</sub>L]

في حين أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$  NMR للمعقد [Co<sub>2</sub>(L)Cl<sub>4</sub>] الشكل (11-3) تأثير التناسق مع الليكاند الحر بتغير أماكن الانزياح الكيميائي من جهة وظهور إشارة جديدة من جهة أخرى، حيث أظهر الانزياح عند  $\delta=164$  (ppm, 2C) التي تعود الى ذرتي الكربون داخلية ضمن حلقتي الثايديازول المجاورة الى ذرتي الكبريت، أما الانزياح عند  $\delta=164$  (ppm, 2C) التي تعود الى ذرتي الكربون الداخلية ضمن حلقتي البنزين (C-O) أما الانزياح عند  $\delta=163$ , ppm, 2C) التي تعود الى ذرتي الكربون حلقتي البنزين، أما الانزياحات عند  $\delta=34$  ppm, 2C) التي تعود الى مجموعتي المثليين متماثلتين للبيئة، في حين ظهور إشارة جديدة لم تكن موجودة في الليكاند الحر عند  $\delta=71, 69, 72$  ppm, 2C) التي تعود الى مجموعتي المثليين متماثلتين للبيئة المرتبطة بذرتي أوكسجين كما وردة في الادبيات<sup>[29]</sup>.



الشكل (11-3): طيف  $^{13}\text{C}$  NMR للمعقد [Co<sub>2</sub>(L)Cl<sub>4</sub>]

#### طيف كروماتوغرافيا الغاز

أظهر طيف (GC) كروماتوغرافيا الغاز لليكاند (H<sub>2</sub>L) الشكل (12-3) قمتين عند زمن أحتجاز (1.03 و 1.77) مشيرة الى وجود المركب بصغتين فراغيتين (Syn-Anti).

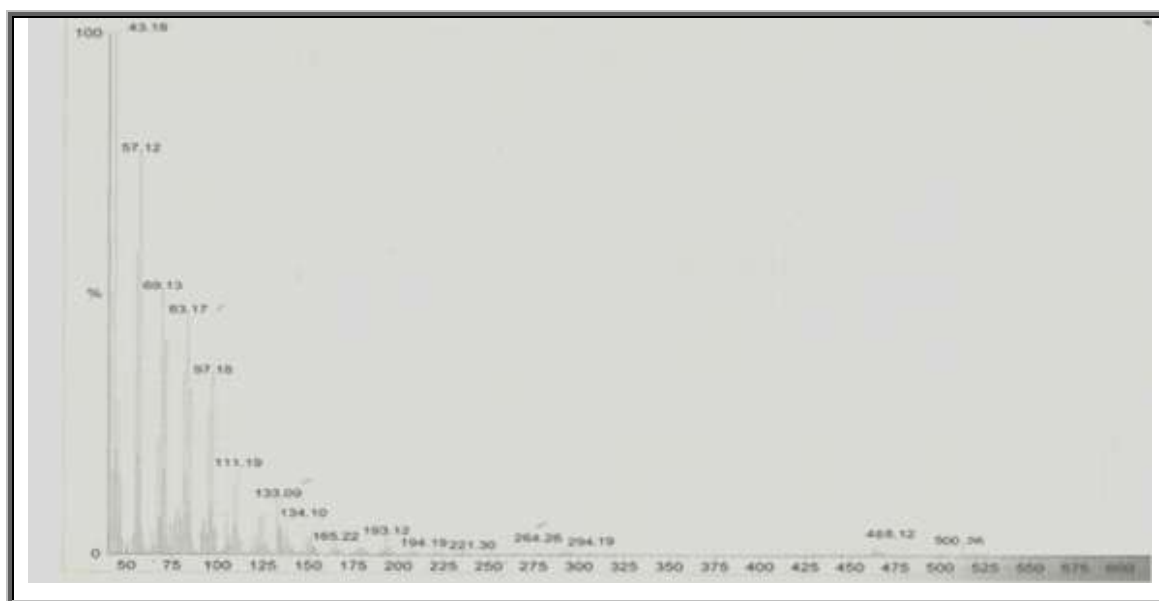


الشكل (12-3) : كروموتغرافيا الغاز لليكاند الحر [H<sub>2</sub>L]

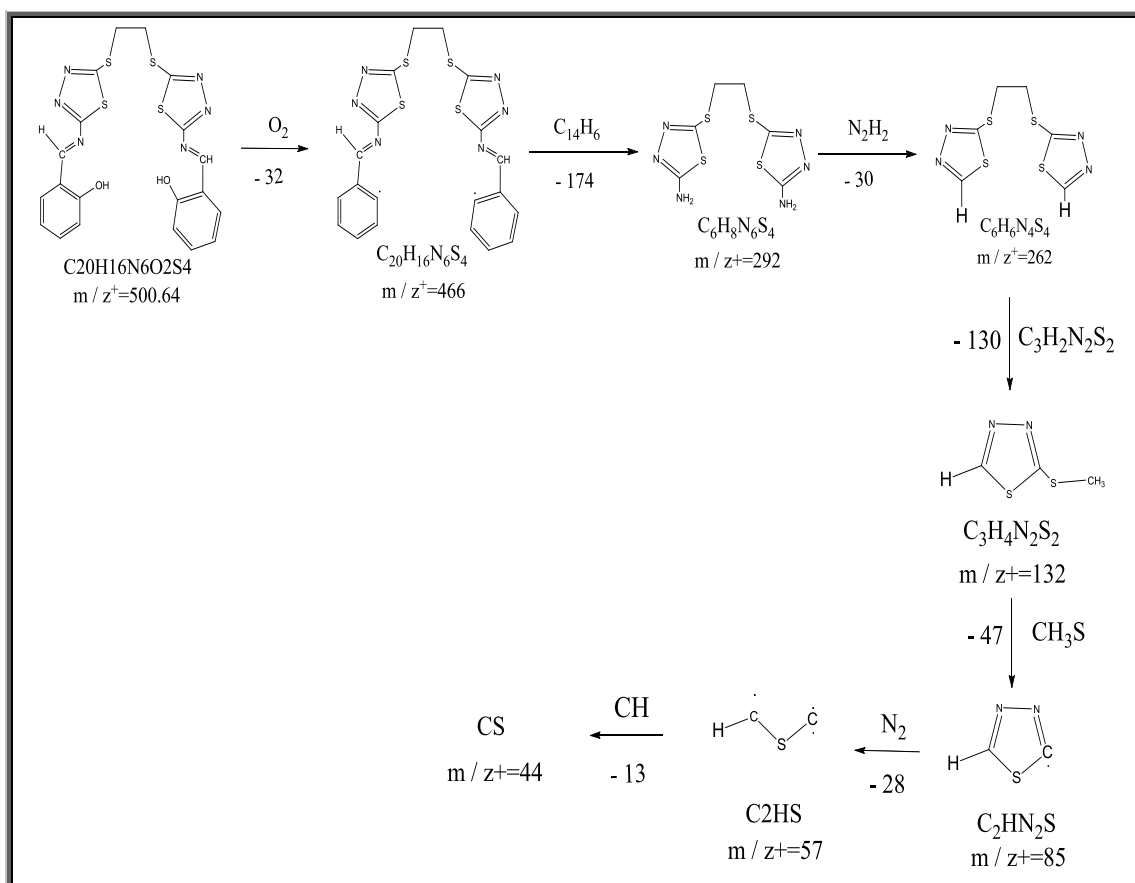
### Mass Spectra

طيف الكتلة

طيف الكتلة لليكاند [H<sub>2</sub>L].  
أظهر طيف الكتلة لليكاند (H<sub>2</sub>L) الشكل (13-3) قمة مميزة عند (m / z+=500.64).



الشكل (13-3) : طيف الكتلة لليكاند الحر [H<sub>2</sub>L]



مخطط طيف الكتلة لليكاند  $[H_2L]$

المصادر:-

- 1- G. W. Wilkinson, R. D. Gill and J. A. Mc. Cleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry", Vol. 2 (1987).
- 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. Chiranjecvi; **Anal. Sci.**, 20, 951 (2004).
- 4- A. papakyriakou, I. Bratsos and N. Katsaros; **J. Serb. Chem. Soc.** 68 (4-5) 337 (2003).
- 5- M. Sham Sipur, T. Pour Shaberi, A. Reza Karami and M. Hosseini; **Anal. Chim. Acta.**, 501, 55 (2004).
- 6- A. Lycka, D. Lustinec, J. Holecek, M. Nadvornik and M. Holcapek; **Dyes and Pigment.**, 50, 203 (2001).
- 7- 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", 6<sup>th</sup>Ed., New Yourk, (2009).
- 8- J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter; "Inorganic Chemistry" 4<sup>th</sup>Edn., Harpper Collins College Publishers, (1993).
- 9- B. M. Suijkerbuijk, B. N. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. V. Koten, and R. J. Klein-Gebink, , "Click" 1,2,3-Triazoles as Tunable Ligands for Late Transition Metal Complexes; **Dalton Transactions**, 13, 1273-1276, (2007).
- 10- A. Papakyriakou, I. Bratsos, and N. Katsaros, Structural Studies on Metalloble- Omycin: The Interaction of Pt (II) and Pd (II) with Bleomycin; **Journal of the Serbian Chemical Society** , 68, 4, 337-348, (2003).
- 11- M. Jaber, H. Ahmad, W. Jaafer, Formation of polymeric Chain Assemblies of Transition Metal Complexes with a Multidentate Schiff- Bases; **Transition Metal Chemistry** , 34 , 593-598, (2009).

- 12- S. Davagi, Y. Degani; "The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond" ,ed. S. Patai John Wiley and Sons, Interscience, New York, (1970).
- 13- A. A. Elassar, H. H. Dib, N. A. Al-Awadi, and M. H. Elnagdi, Chemistry Of Carbofunctionally Substituted Hydrazones; *Arkivoc*, 272-315, (2007).
- 14- A. Emady; Synthesis and Characterization of Some New Schiff Bases Metal Complexes, *M.sc. Thesis* , University of Shiraz, Iran, (2003).
- 15- G. A. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. Cleverty "*Comprehensive Coordination Chemistry*", 2Ed., Pergamon Press, Oxford, England, (1987).
- 16- K. Randeya, O. Prakash, and R. Singh, Oxovanadium(IV) Complexes of Some New Tetradentate Schiff Bases; *Indian Journal of Chemistry* , 60, (1983).
- 17- N. Biradar, V. Kulkani , and N. Silmokadam, Complexes of Lead(IV)With Schiff Bases , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 34 , 3651, (1972) .
- 18- D. Arora, K.Lal, S. Gupta, and S. Shahni, Studies on Homo- Trinuclear Complexes of Manganes(II),Cobalt(II)and Nickel(II)with a Nanodenatate Ligand; *Polyhedron*, 5, (1986) .
- 19 - S. Jalhan, A. Jindal, and A. Gupya, Synthesis, Biological Activities and Chemistry of Thiadiazole Derivatives and Schiff Bases; *Asian J Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*,5,3,(2012).
- 20- Z. Chohan, M. Farooq, and M. Iqbal, Synthesis, Characterization and Biological Properties of Anions of Bivalent Transition Metal [Co(II) and Ni(II)] Complexes With Acylhydrazine Derived ONO Donor Schiff Bases; *Metal- Based Drugs*, 7, 133-139, (2000).
- 21- A. Dawood, S. Hadawi, J. Hameed; S4 mono nuclear and thier complexes with some metal ions , synthesis and physical studies ,(2014).
- 22- P .Vasu, G. Reddy, Y .W.Lin, and H.T.Chang , Synthesis of Novel Enzothiazole Compounds with an Extended Conjugated System , *Arkivoc* , 16 , 113-122, (2007).
- 23 - J. Vicente, A. Arcas, Aqua Palladium Complexes: Synthesis, Properties and Application; *Journal Coordination Chemistry Reviews*, 249 , 1135-1154 , (2005).
- 24- S. Malik, S. Ghosh, B. Jain, A. Singh, and M. Bhattacharya, Synthesis, Characterization, and Biological Evaluation of Some 3d-Metal Complexes of Schiff Base Derived from Xipamide Drug; *International Journal of Inorganic Chemistry*, 6 , (2013).
- 25- R. M. Ahmad, H. A. Hasan, E. I. Yousif, and D. F. Hussien, Synthesis , Characterize and Biological Studies of (Cr(III) ,Mn(II) ,Zn(II)and Cd(II)) Complexs With Schiff-Base Ligand; *Diyala Journal For Pure Sciences*; 8 , 3, (2012).
- 26- S. G. Wanale, S. P. Pachling, Antibacterial Activity of Some Newly Synthesized 2, 5-Substituted Oxadiazoles and Thiadizole and Their Transition Metal Complexes; *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* , 3, 64 , ( 2012).
- 27- H. Chiririwa, J. R. Moss, D. Hendricks, G. S. Smith, and R. Meijboom, Synthesis, Characterisation and in Vitro Evaluation Of Platinum(II) and Gold(I) Iminophosphine Complexes For Anticancer Activity; *Polyhedron* ,49 , 29-35 , (2013).
- 28- P. Mullick, S. A. Khan, S. Verma, and O. Alam, Thiadiazole Derivatives as Potential Anticonvulsant Agents; *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32 , 3 , (2011).
- 29- C. T. K. Kumar, J. Keshavayya, T. N. Rajesh, S. K. Peethambar, and A. R. S. Ali, Synthesis, Characterization, and Biological Activity of 5- Phenyl- 1,3,4-Thiadiazole-2-Amino Incorporated Azo Dye derivatives; *Organic Chemistry International*, 7 , (2013).