الترقيم الدولي ١٩٩١ - ٨٦٩٠ ISSN 1991- 8690

Email: utjsci@utq.edu.iq website: http://jsci.utq.edu.iq

تحضير وتشخيص معقدي النحاس (II) والنيكل (II) مع ليكاند مستخلص من مبيد زراعي O,O-diethyl-O-1-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3yl-phosphorothioate

ناهد حازم الحيدري

قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة البصرة

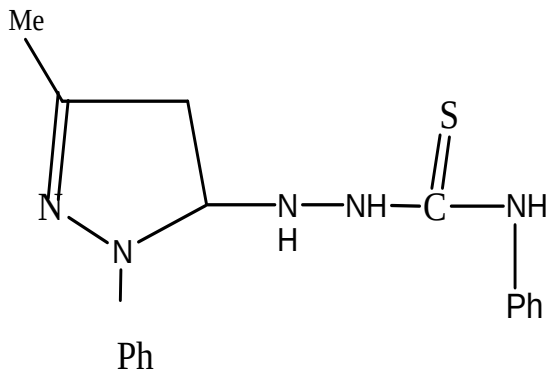
الخلاصة:

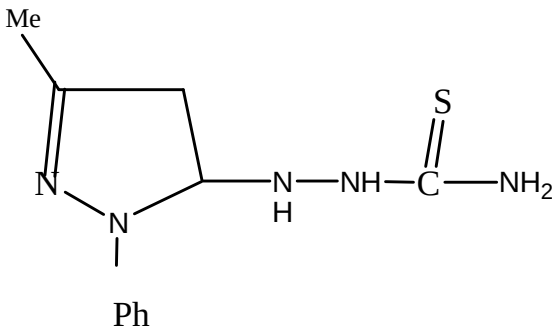
حضرت معقدات جديدة للنحاس (II) والنيكل(II) باستخدام ليكاند مستخلص من مبيد زراعي (o,o-diethyl-o-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3yl-phosphorothioate) حيث تم استخلاصه وتنقيته حسب مواصفات الشركة المنتجة له, ثم حضرت معقدات له مع أيونات الفلزات من خلال تكوين ارتباطات تناسقية في مواقع الارتباط المتوقعة في الليكاند المستخلص لذرتي النتروجين والكبريت, أعطى أيون النحاس(II) معقدا أخضر اللون, بينما أعطى أيون النيكل(II) معقدا أخضر غامق, تم تشخيص المعقدات المحضرة من خلال دراسة الخواص الطيفية كطيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وطيف الرنين النووي المغناطيسي, حيث تطابقت هذه الأطياف مع الصيغة المتوقعة للمعقدات المحضرة.

تطرقت العديد من الدراسات إلى انجازات مهمة في مجال الكيمياء المتعلقة بالثايودايازول منها الاستخدامات الصناعية في صناعة المطاط وكمضادات للتآكل وكزيوت مانعة للاحتكاك وموانع للاسوداد والترسيب في التصوير وهيمنت في السنوات الأخيرة تطبيقات العلاج الكيميائي [1] chemotherapeutic applicationعلى الجانب التطبيقي لمشتقات الثايودايازول، وتستعمل هذه المشتقات كمثبتات stabilizers للبولي اوليفينات, إذ قام الباحث هينز وجماعته [2] بتحضير عدد من مشتقات المركب ٣،٢،١–ثايو دايازول المعوض في الموقع (٥،٢) بجذور الثايو thio أوالسلفنايل sulfinyl والسلفونايل sulfonyl المستخدمة كمثبتات لكل من البولي أثلين والبولي بروبلين. تم استخدام مركبات ثايا دايازولايل يوريا thiadiazolyl urea كموانع لنمو الأعشاب الضارة[3].

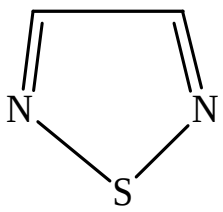
تعد المعقدات الفلزية المحضرة من الليكاندات الكلابية المحتوية على ذرات كالكبريت والنتروجين(N,S)على جانب كبير من الأهمية نتيجة لصفاتها الكيميائية ولفعاليتها البيولوجية المميزة [5,4] نتيجة لاحتوائها على ذرتي الكبريت والنتروجين (N,S) القابلتين للتناسق مع أيونات الفلزات مما يؤثر على المواقع الفعالة (Active site) الموجودة ضمن الأنزيمات الفلزية معتمدة على قاعدة (akey role)[6].

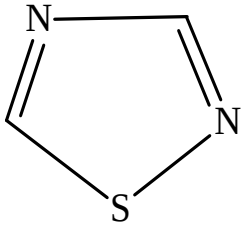
في دراسات حديثة تم تحضير سلسلة من قواعد شف الحلقية غير المتجانسة المشتقة من تفاعل ثايو سمي كاربازايد مع مشتقات 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, إذ تم الحصول على قواعد شف ذات التركيب الأتي :

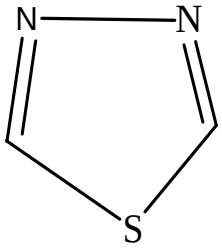




وقد عزلت معقداتها مع مجموعة من العناصر الانتقالية ودرست طيفيا[7]، تمتاز مركبات الثايودايزولات thiadiazoles باحتوائها على ذرة كبريت في الموقع(1) وعلى ذرتي نتروجين في المواقع (3,4) أو في المواقع (4,2)أو موقع (5,2) ويرمز لمركبات الثاياديازول thiadiazole حسب موقع ذرتي النتروجين كما موضح في المركبات الأتية :

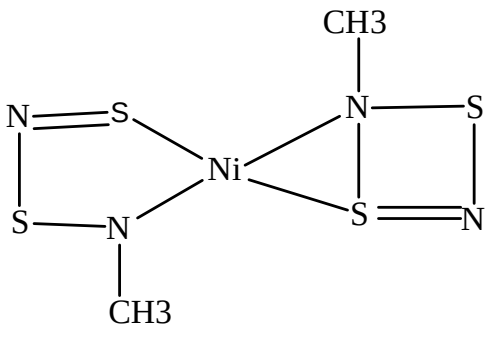




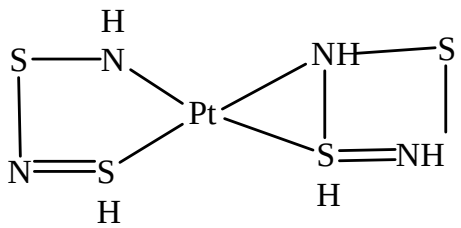


من خلال التغير الحاصل في موقعي ذرتي النتروجين للمركبات الثايودايزولية تصبح لهذه المركبات فعالية بايولوجية وطبية مهمة [8,9]. كما وتوجد دراسات واسعة لكيمياء مركبات الكبريت النتروجينية التي تشتمل على مجموعات من نوع $S_2N_2, S_4N_4, S_5N_5, S6N_6 \ldots\ldots\ldots (SN)_x$ ومشتقاتها.

فالمجموعات الموجبة الأيونية تسمى الثايازايلين (thazylin) ولعل أهم المركبات التي درست بصورة واسعة هي تلك الحاوية على مجموعة



S_4N_4 ومشتقاتها حيث يمكن أن تتفاعل مشتقات هذه المركبات مع أملاح العناصر الأنتقالية لتكوين معقدات ذات ألوان داكنة, فبمفاعلة هذه المشتقات مع $NiCl_2$ يتكون المركب $Ni(HN_2S_2)_2$ أضافة الى NiS_5N_3H والمركب NiS_6N_2 كما ويتفاعل مع كاربونات الكوبلت في المذيبات العضوية بالطريقة نفسها, ويأخذ البلاتين البنية المستوية حيث تشغل ذرتي الهيدروجين المواقع المتجاورة (مواقع سس) في حين تأخذ مشتقة ثنائي المثيل للنيكل ترتيب ترانس[10] وكما يلي:



كما وتم الاستفادة من مركبات الكبريت الفسفورية المحتوية علىالترايازول (triazol) كمعقدات لأيونات Co(II)وFe(II) كمبيدات زراعية ذات فعالية عالية[11].

المواد وطرق العمل

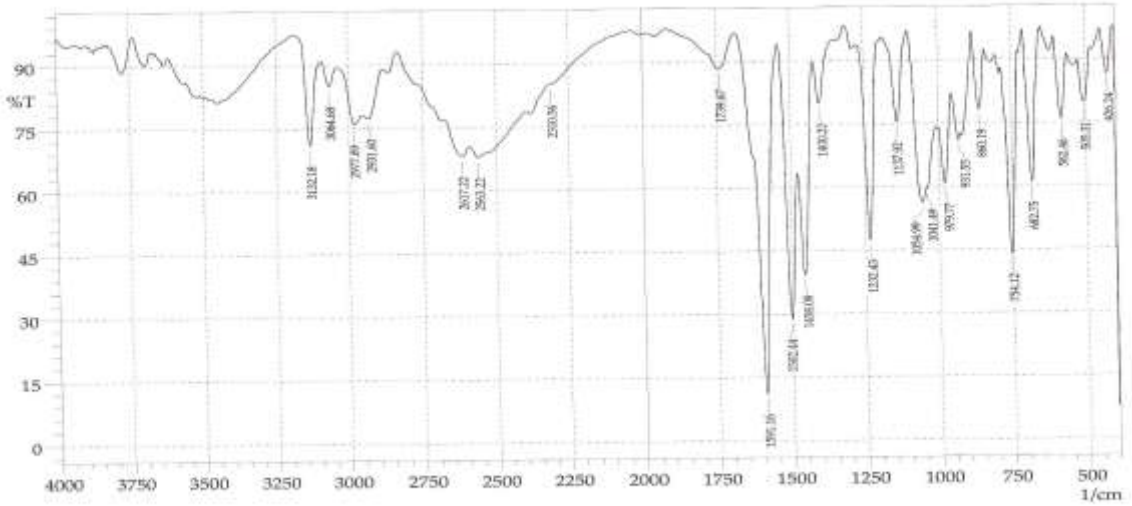
تم استخدام المبيد الزراعي المنتج من قبل شركة (Sinocum Ningbo- china) كليكاند, بعد استخلاصه بواسطة مذيبات عضوية ثم تنقية بالتقطير عند درجة (104°C) وهو ذا لون برتقالي, وحسب المواصفات المرفقة من قبل الشركة أعلاه، بينما جهزت بقية المواد المستخدمة في البحث من أنتاج شركة Rieda De-Haein, ودرست أطياف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR) للمعقدات المحضرة باستخدام مطياف (Bruker,Germany)800MHz باستخدام DMSO كمذيب. كما ودرست أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة باستخدام مطياف الأشعة FTIR التابع إلى قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة البصرة على هيئة أقراص من بروميد البوتاسيوم. بينما درست أطياف الأشعة فوق البنفسجية – والمرئية للمعقدات المحضرة باستخدام مطياف Cintra 5 uv-vis Diuble Beam spectrophotometer التابع الى قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة البصرة.

وتتلخص طريقة العمل بمفاعلة أيونات النحاس Cu(II) والنيكل Ni(II) على هيئة كلوريدات مع الليكاند المستخلص بنسب مولية محسوبة (3:1) اعتماداً على مواقع الارتباط المتوقعة في تركيب الليكاند ,حيث أعطى معقد النحاس راسبا أخضرا بعد التسخين بواسطة حمام مائي لمدة ساعة.حيث كانت الحصيلة(80%)ودرجة الأنصهار (210-2120م), في حين أعطى معقد النيكل راسبا أخضر غامق بعد التسخين بواسطة حمام مائي لمدة ساعة, الحصيلة (78%) ودرجة الأنصهار-205 207 م.

النتائج والمناقشة

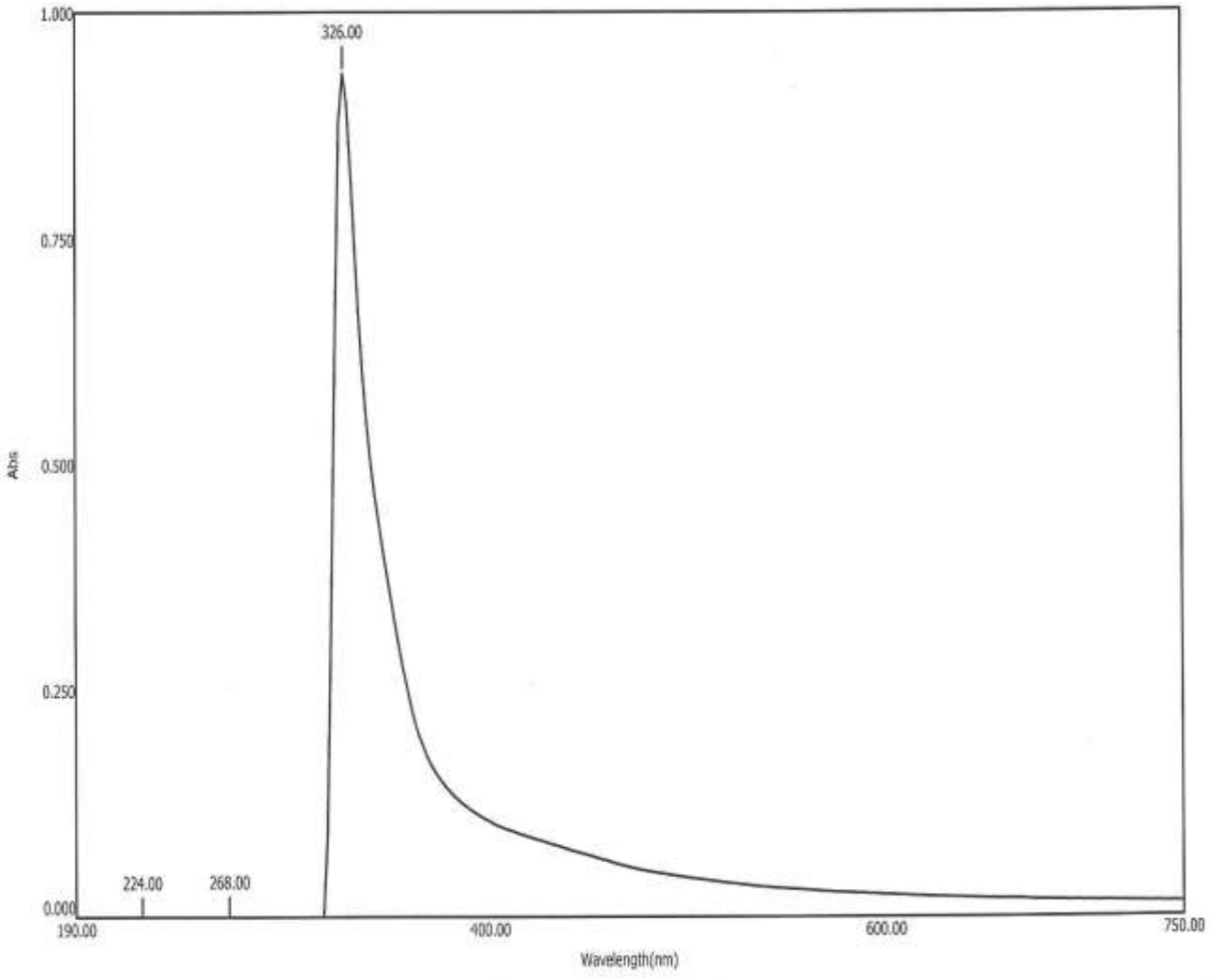
1 .طيف الأشعة تحت الحمراء:-

أظهرت أطياف المعقدات المحضرة حزم الامتصاص الآتية:- حزمة متوسطة عند (3064 cm^{-1}) عائدة للتردد ألأتساعي لمجموعة-C=)(sp^2)(H)(C-H) وحزمة متوسطة عند ($3132cm^{-1}$) عائدة للتردد ألأتساعي لمجموعة (C-H) الأروماتية, وحزمة عند ($2977-2931cm^{-1}$) عائدة للتردد ألأتساعي لمجموعة (C-H) الأليفاتية بينما ظهرت حزمة قوية عند ($1591cm^{-1}$) عائدة الى تردد الأصرة (C=C) وحزم (C-H) الأنحنائية لمجاميع CH_2وCH_3 عند 1502,1458 cm^{-1} على التوالي, في حين ظهرت حزم (C-O) (C-N) عند (1137,1232 cm^{-1}) على التوالي, أما حزمة امتصاص (N–M) فكانت عند $426cm^{-1}$.وكما موضح في الشكل (١).



2 . الأطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة:-

تكون معظم معقدات العناصر الانتقالية من نوع انتقال الشحنة ملونة حيث تظهر حزم امتصاص عظمى في المنطقة المرئية من الطيف الالكتروني عند(200-800 nm). ويمكن أن تعزى ألوان المعقدات الظاهرة وخواصها استناداً الى أطياف ترتبط أساسا بالليكاند تعرف بطيف الليكاند أو أطياف تتضمن انتقالات الكترونية مابين الفلز والليكاند تسمى بأطياف أنتقال الشحنة (charge transfer spectrum), أوالى أطياف ترتبط أساسا بالفلز الذي يتأثر بوجود الليكاند وتدعى أطياف أنتقالات (d-d). وعلى هذا الأساس فقد تم قياس طيف الامتصاص الالكتروني لكل من الليكاند كما في الشكل (٢) والمعقدات المحضرة كلا على حدة وحسب التالي :-

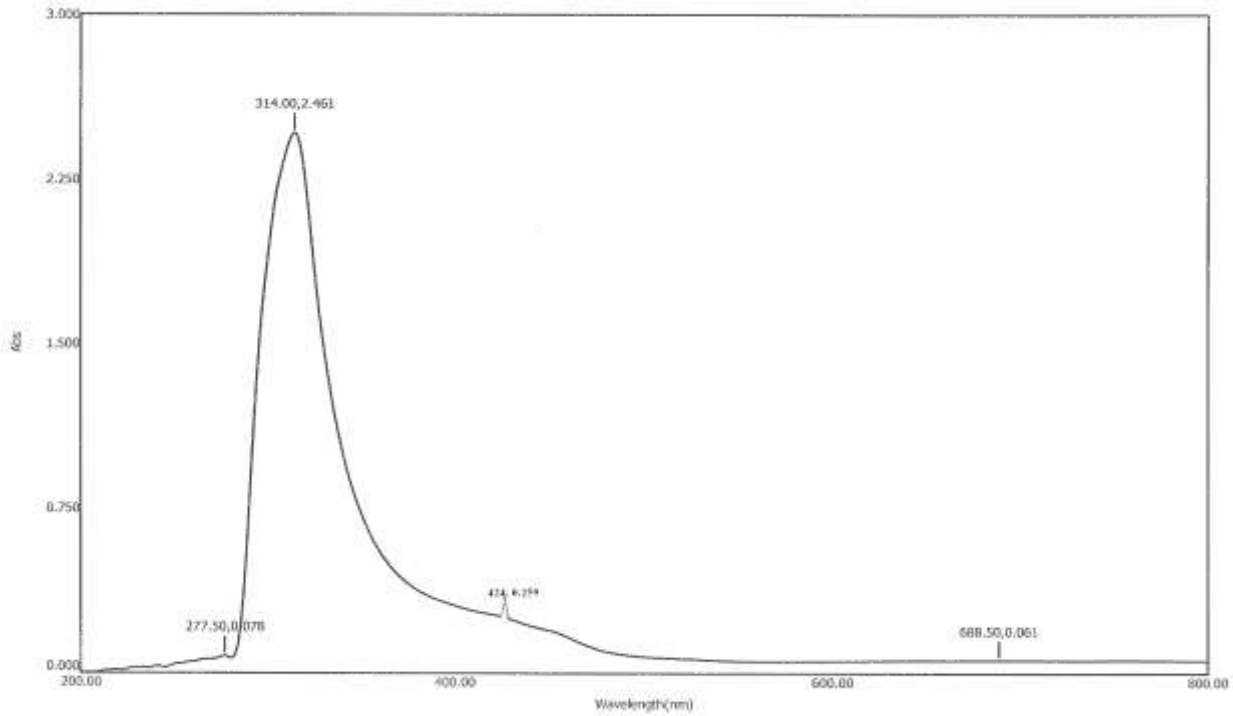


شكل (٢) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند في مذيب Di-chloro ethane

أ- الطيف الألكتروني لمعقد النحاس Cu(II):-

يعد نظام النحاس Cu(II) من أنظمة d^9. حيث أن رمز الأيون الحر لهذا النظام هو ^2D. والترتيب الالكتروني لحالة السكون هو $(t_2g)^6$ (S=1/2) (eg^3) الذي ينسب الى الرمز ^2Eg والترتيب الالكتروني لحالة الإثارة يعطي نفس حالة البرم ونفس التعددية هو (t_2g^5) (eg^4). وهذا ينتسب الانحلال الأوربيتالي, واعتماداً على قوة المجال البلوري يمكن أن يحصل الانتقال $\gamma 2$ عند طاقة أوطأ من طاقة الانتقال $\gamma 3$ (في المجال الضعيف)

الى الرمز ^2T_2g وبذلك يتوقع حصول انتقال واحد $^2T_2g \rightarrow {}^2Eg$ وفاصل بين الرمزين يساوي $10D_q$. وهذا ما لوحظ في الشكل (٣), حيث لوحظ ظهور حزمة امتصاص عند (314nm). وهي تعزى الى الليكاند (حلقة triazol),حيث يلاحظ حدوث إزاحة زرقاء نتيجة لتكوين المعقد, كما وظهرت حزمة جديدة عند (424 nm) والتي تعزى الى انتقالات(d-d) المتوقعة في معقد النحاس .

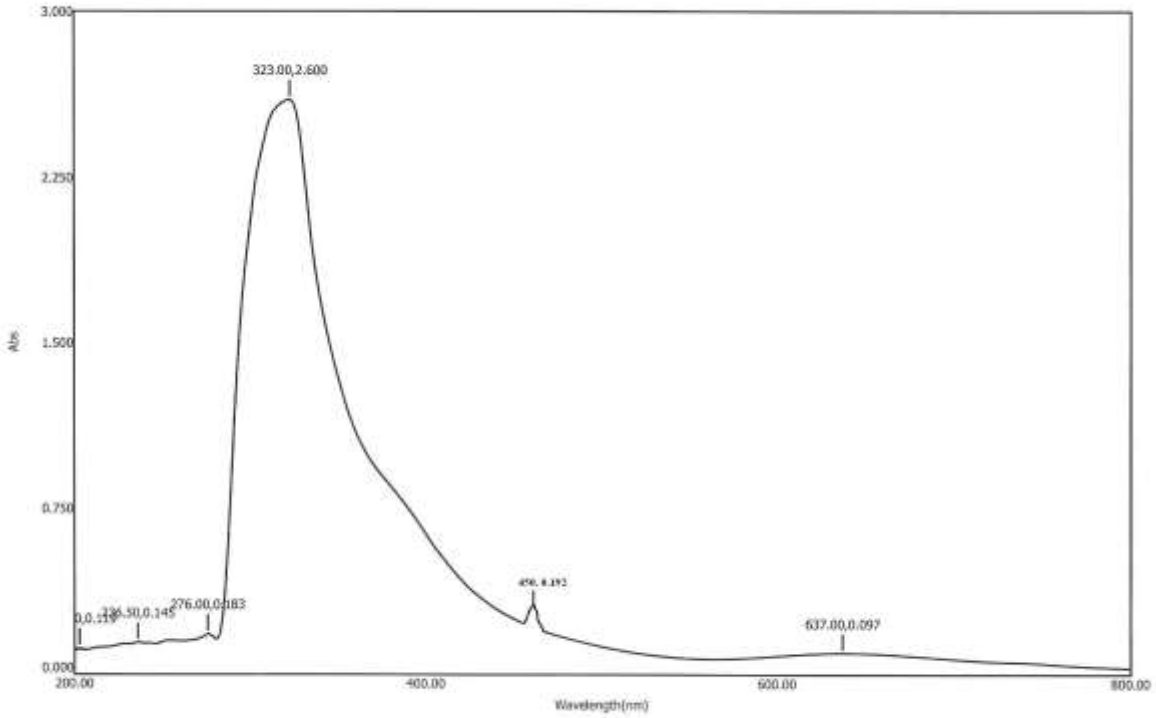


شكل (٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد النحاس في مذيب Di-chloro ethane

ب- الطيف الألكتروني لمعقد النيكل Ni(II):-

يعد نظام النيكل Ni(II) من أنظمة d^8. حيث أن رمز الأيون الحر لهذا النظام هو $^3P, ^3F$.والترتيب الالكتروني لحالة السكون هو $(S=3/2)(t_2g^6)(eg^2)$ الذي ينسب الى الرمز ^3A_2g وهو تركيب أحادي أو عند طاقة أعلى من طاقة الانتقال $\gamma 3$ (في المجال القوي), وفي بعض الأحيان لا يلاحظ الانتقال $\gamma 2$ لأنه يمثل انتقال إلكترونين $(S3/2)(t_2g^5)(eg^3) \leftarrow (S3/2)(t_2g^6)(eg^2)$ وهو إما أن يكون ضعيفا أو يحجب بواسطة حزمة احد انتقالات الشحنة. وهذا ما لوحظ في الشكل (٤), حيث لوحظ ظهور حزمة امتصاص عند

(314nm). وهي تعزى الى الليكاند (حلقة treason),حيث يلاحظ حدوث أزاحة زرقاء نتيجة لتكوين المعقد ,كما وظهرت حزمة جديدة عند (450nm) والتي تعزى الى انتقالات(d-d) المتوقعة في المعقد المتكون .

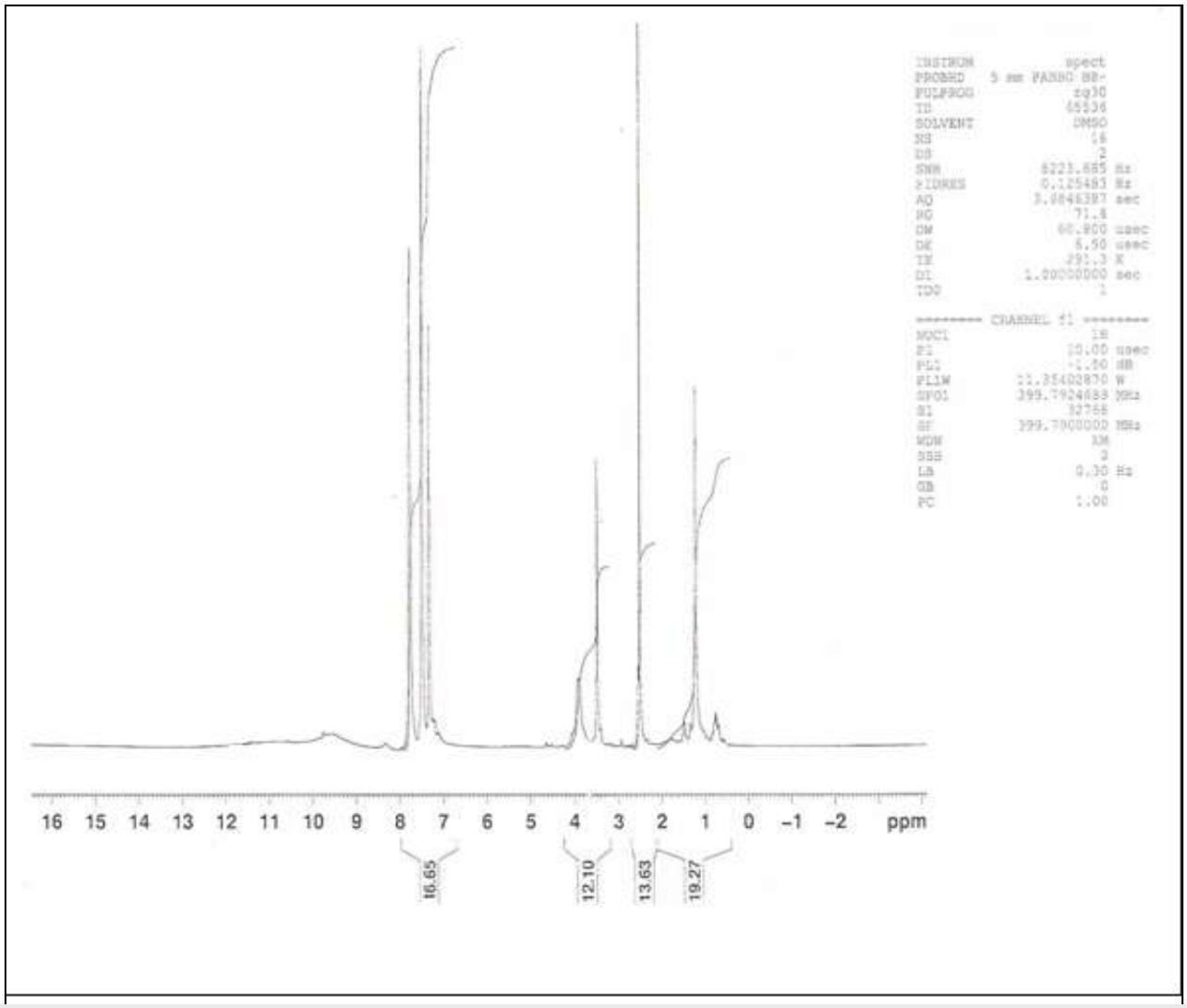


شكل (٤) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد النيكل في مذيب Di-chloro ethane

3- طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR)

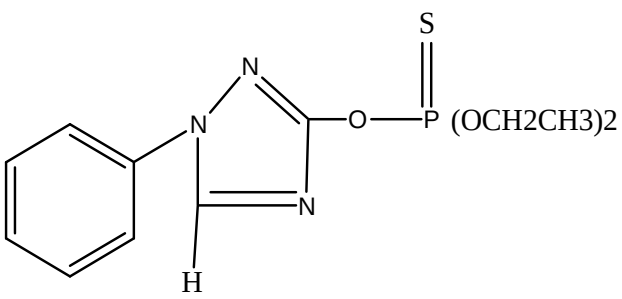
تم دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقدات المحضرة وتبين مايلي :- يحتوي الطيف على مجموعة معقدة من الحزم, ففي منطقة البروتونات الأروماتية(7.2-7.9 ppm) فتشير كلا من الإزاحة الكيميائية والتكامل يؤكد تماما أن هذا الامتصاص يرجع الى مجاميع الفنيل (-C_6H_5). كما يلاحظ عند(3.9ppm) فتدل المساحة على أنها مجموعة (-CH_2) وهدا الموقع يدل على أن مجموعة CH_2– متصلة بذرة أوكسجين (-O-CH_2- حيث ثبتت وجود مجاميع (-CH_3) عند(1.2ppmCH_3) والتي تعود الى ثلاثة بروتونات حسب تكامل الإشارة الرنينة. كما مبين في الشكل (٥).

جزيئات من الليكاند المستخلص,وحسب الصيغة التركيبية لليكاند



شكل (٥) طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR) لمعقد النحاس

من خلال طيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الأشعة فوق البنفسجية– والمرئية للمعقدات المحضرة يمكن استنتاج الصيغة التركيبية لهذه المعقدات من خلال أرتباط أيون الفلز(II)Ni,(II)Cu تناسقيا مع ثلاث



المصادر العربية References

١. واصـــل، أ. د. محمـــد مجـــدي; "أســـس الكيميـــاء غيـــر العضوية",جامعة الأزهر ,مصر., (٢٠٠٦).
٢. الفرطوسي ،علاء , الشرع، علي و الحيدري، ناهد, "تـأثير أضـــافة بعـــض أيونـــات العناصـــر الأنتقاليـــة فـــي فعاليـــة مبيـدTriazphos وتقيـيم فعاليتـه الحيويـة" .مجلـة أبحـاث البصرة، ٣٤, (٦), (٢٠٠٨).

المصادر الاجنبية References

1. Singh,N.B.,Singh,H.,Singh,s. (1979) .
2.Heinz,p.,Stassen,A.and Merkel,H.,chem. Hbs.,57,8743f (1967)
3.Rathgeb, p., vogel, C. and G.A.weiss chem..Abc.,(1970).
4.Padhye,S.and Kauffman,G.,Coord.chem.Rev. ,63,127(1985).
5.Akbar,M.and Livinstone,S.,Coord.chem. Rev.,13,101(1974).
6.Karlink,D.and Zubieta,J.,(Editors)Biological and Inorganic Copper chemistry, Adenine press, NY. (1983).
7.Kalag, M. Z.,Ph.D. thesis, Mustansiriyah University Iraq,(2000).
8.Markkes,N.Y.,M.sc.thesis,Baghdad University, Iraq, (1985).
9.Palmer, M.H.,"the Structure and Reaction of Heterocyclic chemistry", Chapman and Hall, London, (1967).

Perpation and Indentification of Copper (II) and Nickel(II)complexes with isolated ligands for agricultural insecticide

Nahed H.Al-Haidery

Dept.of Chemistry- College of Science -Univ.of Basrah

Abstract

New complexes of copporous(II) and nickel(II) ions was prepared by using isolated ligands "O,O-diethyl-O-1-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3yl-phosphorothioate"these ligands are used as insecticidal in the agriculture in which canbe isolated and purified according to the criteria of the specialized company itself that producing it.

Of these ions ,new complexes was prepared,.with metal ions by the formation of coordinating links in the linking position that are expected in the isolated ligand to the nitrogen and sulfur ions the copporous(II) compex give greenish colour .while nickel(II)complex give dark green colour. The identification of these prepared complexes by studying the spectroscopic properties of the ultra violet, infrared ,visible and magnetic nuclearresonance waves.

This study show identical spectroscopic properties with thr expected structures of the under studying complexes.