تعقيد واستخلاص البلاديوم (II) بواسطة المركب μ–اميدو دي ثيو ثنائي حمض الفوسفوريك رباعي فنيل استر ودراسة البنية البلورية للمركب ومعقده

د. معين نعمان*

الملخص

حُضر المركب الكيميائي μ–ايميدو دي ثيو ثنائي حمض الفوسفوريك رباعي فنيل إستر ذو الصيغة الكيميائية $(PhO)_2P(S)NHP(S)(OPh)_2$ والذي يُشار إليه اختصاراً بـ **PhOSS**، وحُضر معقده البلاديوم ايضا ذو الصيغة الكيميائية $Pd[(PhO)_2P(S)NHP(S)(OPh)_2]$ والذي يُشار إليه اختصاراً، **PdPhOSS** وهو معقد معتدل داخلي، حددت بعض من خواصهما الفيزيائية والكيميائية باستخدام أجهزة تقنية متوفرة (طيوف **UV**، طيوف **IR** والتحليل العنصري، وأطياف الطنين النووي المغناطيسي **NMR** وأيضا درجة الانصهار). كما درست البنية البلورية للمركب ولمعقده المحضر له بواسطة تقنية انعراج الاشعة السينية، كان النتيجة إن بنية المركب PhOSS تمتلك جزيئتين غير مستقلين عن بعضهما البعض في وحدة غير متماثلة. من خلال الجسر الهيدروجيني N ... H ... S تعود للتوضع الديميري له، تتألف بنية المعقد PdPhOSS من جزيء معزول يحتوي ذرة البلاديوم Pd كمركز متماثل أو متناظر، تكون ذرة البلاديوم مرتبطة بأربع ذرات كبريت في نظام مستوي مربع مشوه، وتكون المسافة بين $pd-s$ $2.345(6)A^{\circ}$ وتبلغ قيمة الزاوية $S-Pd-S$ $98.29(4)^{o}$.اعتمدت الطريقة الفوتومترية لتحديد تراكيز أيونات معدن البلاديوم في الوسط المائي بعد عملية الاستخلاص (*استخدم محلول **2**–نتروزو-**1**–نفتول) لتحديد التراكيز، حُسبت قيم تراكيزه في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين التراكيز البدائية المحضرة له في الوسط المائي والتراكيز النهائية فيه . دُرس عامل توزع أيون Pd^{2+} بين وسط محلول حمض كلور الماء ووسط عضوي يحتوي تراكيزاً مختلفة من المركب PhOSSكما دُرس عامل توزع أيون Pd^{2+} بدلالة تغير قيم ال PH عند تركيز ثابت من المستخلص المستخدم المذكور سابقا وقُيمت معلومات التوزع رقميا وبيانيا.

كلمات مفتاحية: أيون البلاديوم، الاستخلاص السائل–السائل، البنية البلورية.

* أستاذ مساعد –قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة اللاذقية – سورية.

ABSTRACT

Complexation and extraction of palladium (II) by the compound μ-Imidodithiodiphosphoric acid tetra phenyl ester and study of the crystal structure of the compound and its complex

Dr. Moein nouaman

The chemical compound μ-imidodithiodiphosphoric acid tetraphenyl ester, with the chemical formula (PhO)2P(S)NHP(S)(OPh)2, abbreviated as PhOSS, was prepared, along with its palladium complex, Pd[(PhO)2P(S)NHP(S)(OPh)2], abbreviated as PdPhOSS. This complex is a neutral compound. Some of their physical and chemical properties were determined using available techniques (UV spectroscopy, IR spectroscopy, elemental analysis, NMR spectroscopy, and melting point analysis). The crystal structure of the compound and its prepared complex was also studied using X-ray diffraction. The results showed that the PhOSS compound consists of two non-independent molecules in an asymmetric unit. Through the N…H…S hydrogen bridge, it returns to its dimeric position. The structure of the PdPhOSS complex consists of an isolated molecule containing a palladium atom, Pd, as a symmetric or symmetric center. The palladium atom is bonded to four sulfur atoms in a distorted square planar system. The distance between pd-s is A^°(6)2.345 and the value of the S-Pd-S (4)^o angle is 98.29. The photometric method was adopted to determine the concentrations of palladium metal ions in the aqueous medium after the extraction process (*2-nitroso,1-naphtol solution was used) to determine the concentrations. The values of its concentrations in the organic phase were calculated based on the difference between the initial concentrations prepared for it in the aqueous medium and the final concentrations therein. The distribution factor of the Pd2+ ion was studied between a hydrochloric acid solution medium and an organic medium containing different concentrations of the PhOSS compound. The distribution factor of the Pd2+ ion was also studied in terms of the change in pH values at a constant concentration of the previously mentioned extract used, and the distribution information was evaluated numerically and graphically.

Keywords: Palladium ion, liquid–liquid extraction, crystal structure.

*Associate Professor. Department of chemistry, Faculty of sciences, Lattakia University, Lattakia, Syria

مقدمة:

*تعود أهمية معدن البلاديوم ومركباته إلى قيمته الاقتصادية العالية وتعدد تطبيقاته الصناعية، ولا سيما في المجالات التحفيزية والإلكترونية، إضافة إلى الدور الفعّال الذي تؤديه المركبات العضوية الفوسفورية في عمليات استخلاص الفلزات الانتقالية.

* ويُعد البلاديوم من الفلزات الانتقالية اللامعة القابلة للطرق والسحب، ويتمتع بناقلية حرارية وكهربائية مرتفعة، إضافة إلى مقاومته العالية للتآكل.

*ويُستخدم البلاديوم على نطاق واسع في الصناعات الإلكترونية والتقنية المتقدمة، مثل صناعة المكونات الإلكترونية وأجهزة الحاسوب [1,3]. ، تُعد طرق الفصل مهمة جداً في الكيمياء إذ بواسطتها حل الكثير من المشاكل، وتعتمد هذه الطرق على وجود اختلاف في خاصية أو أكثر من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد المراد فصلها مثل الذوبان وغيرها **[4]**، اذ تعتبر طريقة الاستخلاص (سائل– سائل) المستخدمة في استخلاص المعادن النبيلة وعناصر الأتربة النادرة من أهم الطرق فهي صديقة في حماية البيئة من خلال فصل الشوارد المعدنية الضارة من التيارات المائية الناتجة عن الصناعة **[5,6,7,8]** ، وعدم امتزاج السائل الأول بالسائل الثاني ، حيث أُعتمدت هذه الطريقة لسهولة تطبيقها وفعاليتها الكبيرة والمردود فيها كبير بالإضافة لكلفتها الاقتصادية المنخفضة إذ أن التراكيز المستخدمة صغيرة إضافة إلى الضرر القليل بالبيئة الناتج عن هذه العملية بالمقارنة مع غيرها من العمليات الأخرى **[6,18]** . يحتاج الاستخلاص السائل – السائل لمستخلص يتميز بفعالية جيدة في الفصل وسهولة فصله عن المذاب ، من أهم مواد الاستخلاص التي تعمل على تعقيد البلاديوم و نقله من طور إلى طور آخر، مشتقات حموض المركبات العضوية الفوسفورية تعطي رواسب أو محاليل ذات ألوان مميزة مع مختلف الأيونات المعدنية **[2]** ، و تكمن أهميتها أيضا في أنها حموض وحيدة الوظيفة الحمضية ذات فعالية وانتقائية عالية لأنها تشكل معقدات شيلاتية (مخلبية)معتدلة ثابتة من بين هذه المركبات **BMTPP [7]** ، وكذلك المركب μ –اميدو دي تيو ثنائي حمض الفوسفوريك رباعي فنيل استر الذي يرمز له هنا ولاحقا بالرمز PhOSS [6,11]. يعد أيون البلاديوم الثنائي حسب لويس حمضاً ليناً، فالاستخلاص الانتقائي للبلاديوم يكون فعالا مع هذه المركبات التي تعتبر أسس لويس لينة والتي تحتوي على ذرات **N** , S وتذوب في المذيبات العضوية أكثر من الماء ومعظم عوامل التعقيد هي أحماض ضعيفة عند تفاعلها مع أيون الفلز تحل محل أيون الهدروجين فيتكون لدينا معقد شيلاتي (مخلبي) معتدل الشحنة **[7].**

أهمية البحث: تنبع أهمية هذا البحث من الحاجة إلى مستخلصات فعّالة وانتقائية لاستخلاص أيون البلاديوم الثنائي، مع فهم العلاقة بين البنية الجزيئية للمستخلص وسلوكه الاستخلاصي.

اتكون مشتقات حمض μ–إيميدوثنائي فوسفوريك مستخلصات مهمة من أجل استخلاص وفصل الأيونات المعدنية عن بعضها البعض وكما ان معقداتها تستخدم كوسائط في اصطناع المواد الكيميائي وفي الصناعات الالكترونية [2 و8]. مقارنة بالنسبة لمواد الاستخلاص الأخرى

هدف البحث: يهدف هذا البحث إلى تحضير المركب PhOSS، وتحديد بعض من خواصه الفيزيائية والكيميائية ودراسة كفاءته في استخلاص Pd (II) ، وتحديد نسبة التعقيد المتشكلة، وتحضير معقدة مع ايون البلاديوم Pd (II)إضافة إلى توصيف البنية الجزيئية والبلورية للمعقد الناتج.

طرائق البحث ومواده: حُضر المركب المطلوب وفق المعادلات الكيميائية التالية (1،2،3):

$$[(PhO)_2P(S)NH_2 + 2NaH \rightarrow (PhO)_2P(S)NHNa + H_2(gas) + NaH] \quad (1)$$

$$(PhO)_2P(S)CL + (PhO)_2P(S)NHNa + NaH \rightarrow ([(PhO)_2P(S)NNaP(S)(OPh)_2 + H_2(gas) + NaCl] \quad (2)$$

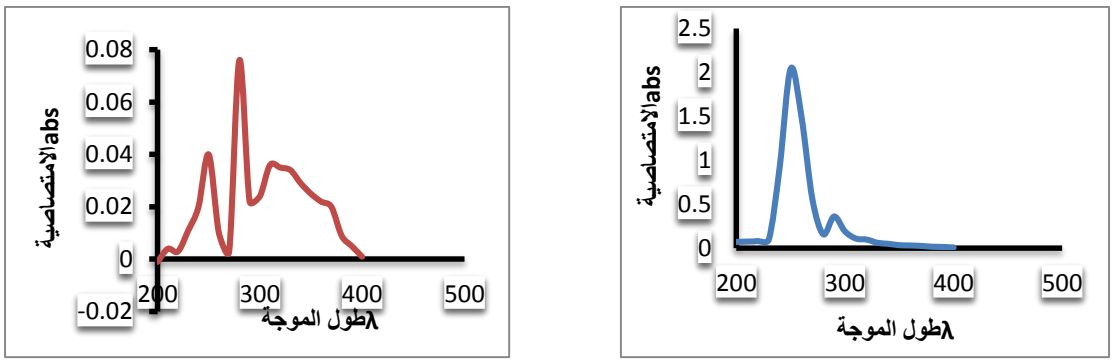
$$([(PhO)_2P(S)N\ Na\ P(S)(OPh)_2 + HCl \rightarrow (PhO)_2P(S)NHP(S)(OPh)_2 + NaCl \quad (3)$$

أضيف $3g$ (0.1mol) من هيدريد الصوديوم *NaH* الموجود بشكل مؤقت في البراقين ببطء إلى محلول ممزوج بشكل جيد فيه $11.7g$ (*0.05 mol*) من $(C_6H_5O)_2PSNH_2$ (درجة أنصاره 115م^0 و $\delta^{31}P = 62.8\ ppm$) في 500 مل من البنزين الجاف، في حوجلة ثنائية العنق تحتوي على مغناطيس يحرك اثناء التفاعل بجهاز تحريك مغناطيسي، عنق من الحوجلة مغلق بمبرد عكوس والمبرد مغلق بأنبوب تجفيف مملوء بكلوريد الكالسيوم *اللامائي* $CaCl_2$وقطن لمنع دخول الرطوبة الى حوجلة التفاعل والعنق الاخر للحوجلة مخصص للإضافات المطلوبة لإكمال التفاعل في كمية محددة من مذيب البنزين، تنجز التجربة ضمن ساحبة الهواء، لوحظ انطلاق غاز الهيدروجين H_2 (انجزا التفاعل تحت جو خالي من اللهب) وبعد توقف انطلاق الهيدروجين و يتشكل ملح وحيد للأميد المتفاعل. يضاف مزيج من $12.6g$ (0.05 mol) من (PhO)2P(S)CLدرجة انصهاره 67^0C والازاحة الكيميائية للفوسفور $\delta^{31}P = 57.5\ ppm$) في محلول في البنزين الجاف إلى محلول التفاعل السابق قطرة قطرة حتى انتهاء التفاعل و يتم التحريك بشكل مستمر حتى توقف انطلاق الهيدروجين، يسخن مزيج التفاعل ببطء مع التحريك المستمر والغليان تحت مكثف مرتد حتى الحصول على محلول رائق. بعد ذلك يتم تقطير مذيب البنزن فيتبقى في حوجلة التفاعل نواتج التفاعل التي عولجت بمحلول مخفف من حمض كلور الماء HClحيث تشكلت مادة بيضاء ومحلول مائي. أبن المحلول المائي واستخلصت المادة البيضاء بالبنزين ثانية. ثمّ قطر البنزين ثانيةً وغسل الراسب الأبيض

المستخلص ب n–بنتان لأزالة البراقين، يتشكل راسب أصفر فاتح، أعيدت بلورته من رباعي كلور الكربون، كما اعيدت بلورته من الكحول ثانية، ترسبت بلورات صلبه بيضاء اللون، هذه المادة تنحل بشكل جيد في المذيبات التالية: $CHCl_3$, CCl_4، دي إيتيل أميد، والبنزين والإيثانول، وبنزو ميتان، وMIBK، ولا تنحل في الماء و n–بنتان. أثبتت الصيغة الكيميائية للمركب (PhOSS) بواسطة التحليل العنصري وبواسطة طيف الطنين النووي المغناطيسي ^{31}P–NMR و ^{1}H–NMR و ^{13}C–NMR، كما حدّد الوزن الجزيئي والوزن المكافئ تجريبياً. وكذلك من خلال تحليل البنية البلورية للمركب المعزول تعرض الصورة المنظورة للجزيء المركب (PhOSS) ومجموعته في خلية واحدة. الخلية في الشكل 5 و6.

<u>الاستخلاص وآليته</u>: تحديد λ_{max} للمركب المحضر PhOSS في مذيبي الكلوروفورم والتولوين:

في الكلوروفورم λ_{max} = 250 nm **في التولوين λ_{max} = 280 nm**



الشكل (1) –طيف ال UV للمركب PhOSS في مذيبي الكلوروفورم والتولوين لتحديد طول الموجة الاعظمي للمركب.

تمثل المعادلة التالية التفاعل بين أيون المعدن مع المركب PhOSS حيث يرمز للحمض بالرمز HA ويدل الخط فوق المركب لوجوده في الطور العضوي وللمركب الذي لا يحمل خط وجوده في الطور المائي ويحسب ثابت الاستخلاص K_{ex} وعامل التوزع D والعلاقة بينهما من خلال المعادلات التالية:

$$M^{+n} + \overline{nHA} \quad \longleftrightarrow \quad \overline{MA_n} + n\,H^{+} \qquad (4)$$

$$K_{Ex}=\frac{\overline{[MA_n]}\cdot[H^+]^n}{[M^{n+}]\cdot\overline{[HA]^n}} \qquad D=\frac{\overline{[MA_n]}}{[M^{n+}]} \qquad D=K_{Ex}\cdot\left(\frac{\overline{[HA]}}{[H^+]}\right)^n$$

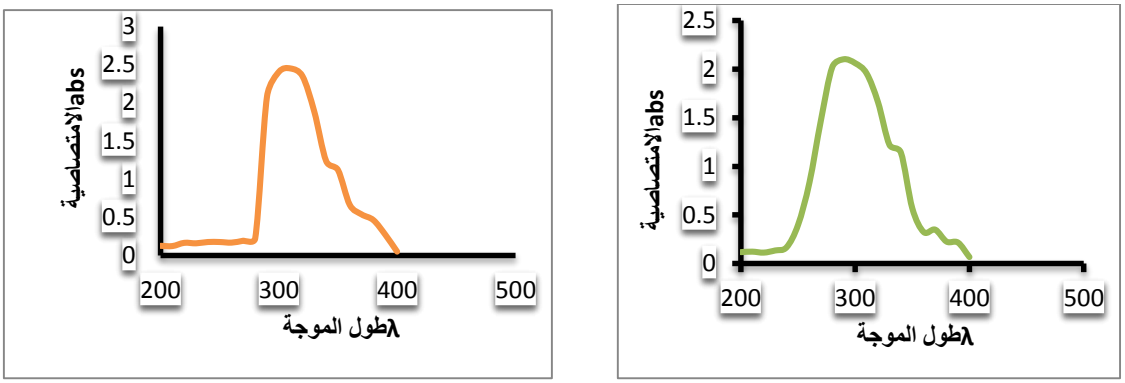
$$\textbf{Log D = Log } K_{EX} \textbf{ + n log [HA] + n PH} \qquad \textbf{(5)}$$

من المعادلة **(1)** يمكن للمركب PhOSS أن يوجد في المذيبات العضوية بشكله الأحادي أو الثنائي وذلك وفقا للمذيب المستخدم حسب المعادلتين التاليتين:

$$(HA)_2 \longleftrightarrow 2\overline{(HA)} \quad , \quad HA \longleftrightarrow \overline{HA}$$

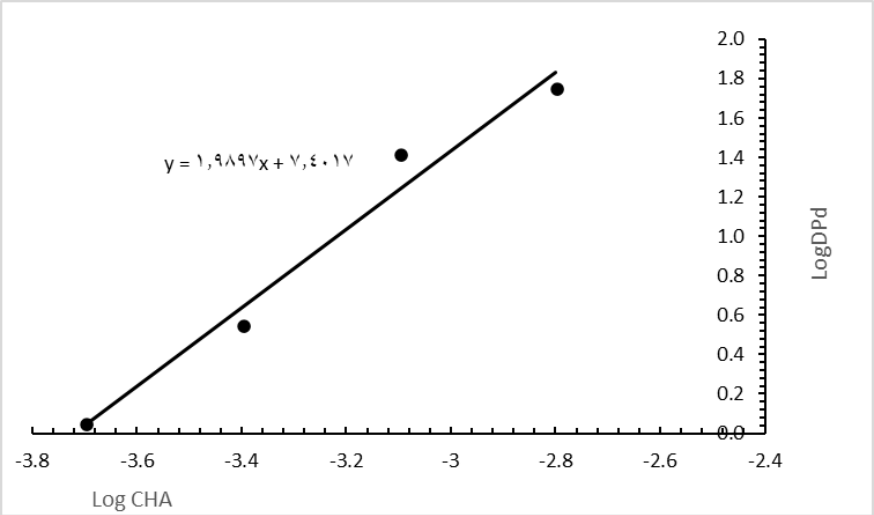
<u>تحضير المحاليل لعملية استخلاص أيون البلاديوم:</u> حُضرت محاليل الوسط العضوي للمركب PhOSS للاستخدام في عملية الاستخلاص السائل – السائل وبتراكيز مختلفة ضمن المجال **mol\lit (10^{-4} , 10^{-3})** في التولوين والكلوروفورم وحُضر الوسط المائي من محاليل قياسية لملح كلوريد البلاديوم في حمض كلور الماء **mol\lit (3-10).** أجريت عمليات الاستخلاص في أنابيب مدرجة **(50 mL)** مسدودة بسدادات زجاجية بإحكام عند درجة حرارة الغرفة وتمت عملية الخلط بشكل يدوي رأسا على عقب. من أجل تحديد زمن التوازن يمزج **(5 mL)** من المحلول المائي مع **(5 mL)** من المحلول العضوي من التراكيز المشار لها سابقا في العمل التجريبي، حيث يؤخذ بعد **2** دقيقة **(3 mL)** من الطور العضوي وتقاس الامتصاصية ثم تعاد إلى المحلول مع استمرار عملية الاستخلاص، ثم يؤخذ بعد **4** دقيقة **(3 mL)** من الطور العضوي وتقاس الامتصاصية وتعاد إلى المحلول مع استمرار عملية الاستخلاص، ثم بعد **6** دقائق وهكذا نتابع عملية الاستخلاص لفترة **30** دقيقة حتى الحصول على ثبات في قيمة الامتصاصية التي تقابلها قيمة زمن التوازن **(10 دقائق)**. اعتمدت الطريقة الفوتومترية لتحديد التراكيز باستخدام محلول **2**- نتروزو،**1**- نفتول **1%** في محلول الإيثانول **95%** لتحديد تراكيز البلاديوم في الطور المائي بعد الاستخلاص وتراكيزه في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين التراكيز البدائية المحضرة والتراكيز النهائية. الشكل (2) صورة لطيف المعقد **[(PhO)2PSNPS(OPh)2]2Pd** المختصر ب **PdPhOSS** في تحديد طول الموجة الاعظمي في مذيبي الكلوروفورم والتولوين

في الكلوروفورم λ_{max} **= 290 nm** في التولوين λ_{max} **= 310 nm**



الشكل (2)– طيف ال **UV** للمعقد **PdPhOSS** في مذيبي الكلوروفورم والتولوين لتحديد طول الموجة الاعظمي

نتائج الاستخلاص والمناقشة: أولا: دراسة تغير عامل توزع أيون البلاديوم بدلالة تغير تركيز مشكل المعقد (المرتبطة) في التولوين: في وسط مائي من حمض كلور الماء **(0.0031M)** أي عند قيمة ثابتة **PH = 2.5** وتركيز ثابت من كلوريد البلاديوم **(10^{-3} M)** ووسط عضوي من التولوين الحاوي على تراكيز مختلفة من المركبات الفوسفورية العضوية المحضرة سابقا**(10^{-3} , 10^{-4} M)** .



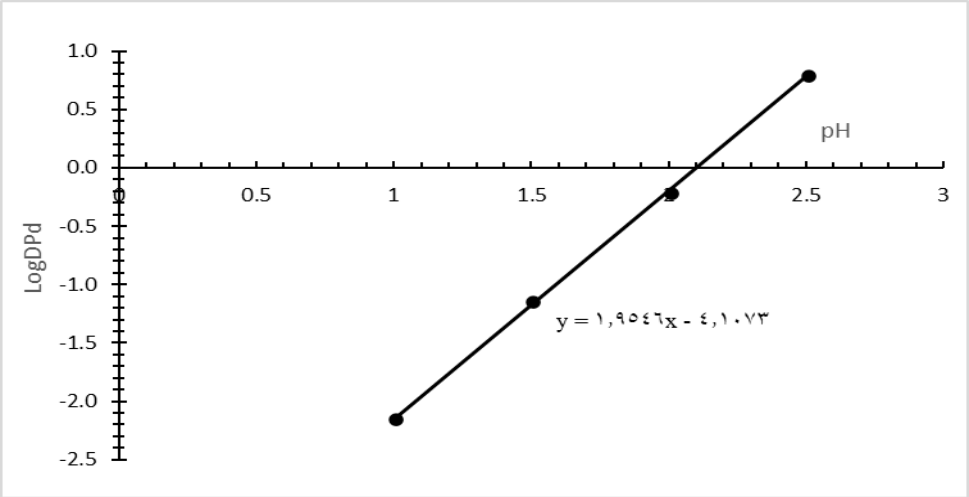
الشكل **(3)** –تأثير تغير تركيز المشكل للمعقد (المرتبطة) على استخلاص البلاديوم

يبين الشـــكل (3) أن تغير عامل توزع أيون البلاديوم **D_{Pd}** يزداد بزيادة تركيز المرتبطة ويمثل بخط مســـتقيم ميله 1.9897 نستنتج أن القدرة الاستخلاصية للمركب **PhOSS** المستخدم تزداد بزيادة تركيزه يفسر ذلك إلى ازدياد تركيز البروتونات في الطور العضـــوي وبالتالي تزداد امكانية اســـتخلاص أيونات البلاديوم مما يرفع قيمة عامل التوزع. لم يدرس تأثير الكلوريد في المحلول المائي بسـبب انخفاض التراكيز ويوجد ايون البلاديوم بالشـكل الثنائي ويمكن كتابة معادلة الاستخلاص على الشكل التالي:

$$\log D_{Pd} = \log K_{EX} + 2 \log [HA] + 2PH \qquad (4)$$

هذا دليل واضح ان **المركب PhOSS** يتوضع في المذيبات العضوية توضع فردي (أحادي أو مونوميري).

ثانيا: دراســة تغير عامل توزع أيون البلاديوم **D_{Pd}** بدلالة تغير **pH** في الوســط المائي: عند تركيز ثابت لمشــكل المعقد (**المرتبطة**) (**10^{-4} M**) في التولوين وتركيز ثابت لكلوريد البلاديوم (**10^{-4} M**) ثابتاً، و**استخدمت** أوساط مائية مختلفة من حمض كلور الماء **(0.1N , 0.031 N , 0.01 N , 0.0031 N)**.



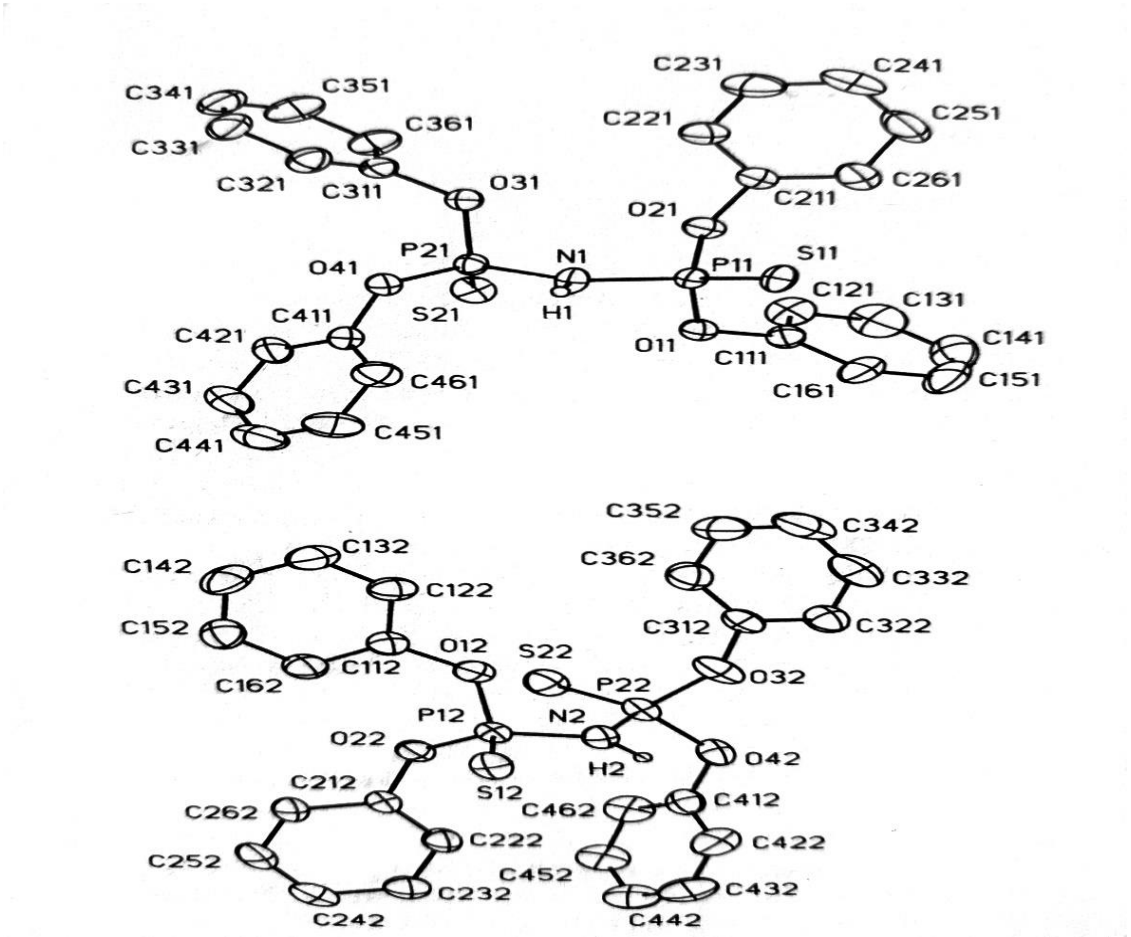
الشكل (4)– تأثير تغير قيمة pH على استخلاص البلاديوم

يُلاحظ من الشكل (4) أن العلاقة بين تغير قيمة ال **pH** و تغير عامل توزع أيون البلاديوم **D_{Pd}** علاقة طردية ، تمثل العلاقة بخط مستقيم ميله **1.9546** وهي قيمة قريبة من الاثنين المطابقة نظريا أي أن القدرة الاستخلاصية للمركب تزداد بازدياد قيمة ال **pH**، يُعزى ذلك إلى أنه كلما ازداد **pH** انخفض تركيز البروتونات و ارتفع تركيز الهيدروكســيد مما ســهل مرور أيونات البلاديوم أكثر من الوســط المائي إلى الطور العضــوي بواســطة المركب الفوسفوري مما يرفع من قيمة عامل التوزع .

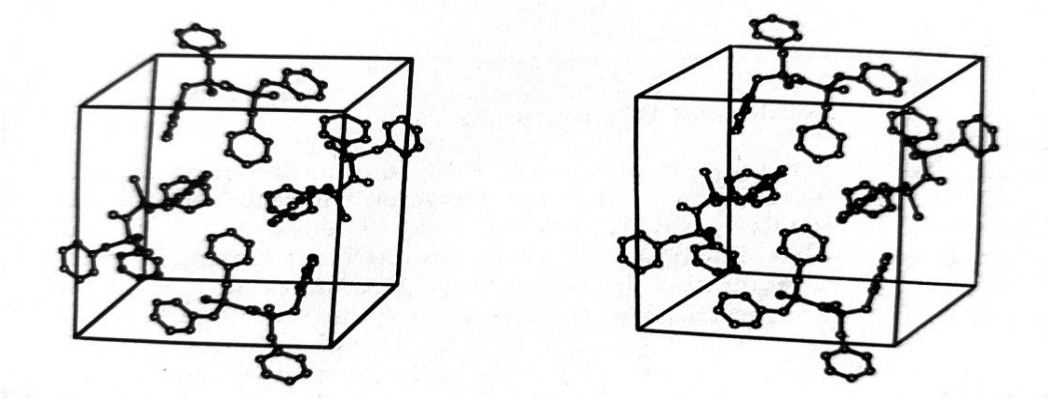
<u>استنتاجات الاستخلاص</u>: أظهرت المخططات المرسومة لدراسة تغير عامل التوزع Pd^{2+} بدلالة تغير تركيز الحمض PhOSS (HA) أن عامل التوزع يزداد بازدياد تركيزالحمض وكذلك الحال عند دراسة تغير عامل التوزع بدلالة تغير قيمة PH بشكل طردي مشكلة خطوطا مستقيمة وأن ميولها قريبه من القيمة (2) هذا يدل على أن تفاعل الاستخلاص يتم وفق المعادلة التالية: $Pd^{2+} + 2\,HA \rightarrow PdA2 + 2H^{+}$

البنى البلورية للمركب PhOSS ومعقدة PdPhOSS النتائج والمناقشة:

حُضـر المركب (PhOSS) وفقاً للمعادلات **(1،2،3)** حيث تكون عملية التفاعل بطيئة نسـبياً والمردود يتعلق بنوعية المذيب المسـتخدم كوسـط للتفاعل. كانت أفضـل نتيجة عند غليان مزيج التفاعل في البنزين يتشـكل المركب(C6H5O)3PS كناتج ثانوي غير متوقع ويمكن أن يزال بواسـطة إعادة البلورة. اثبتت الصـيغة الكيميائية للمركب PhOSS بواسـطة التحليل العنصـري وبواسـطة طيف الطنين النووي المغناطيسـي ^{31}P-NMR و ^{1}H–NMR و ^{13}C-NMR وأيضاً بواسطة مطيافية الكتلة الجدول (5) كما حدّد الوزن الجزيئي والوزن المكافئ تجريبياً. كما أثبتت البنية من خلال تحليل البنية البلورية للمركب المعزول تعرض الصـورة المنظورة للجزيء ومجموعته في خلية واحدة في الشكلين 5 و6.



الشكل (5)- يعرض الشكل الصورة المنظورة للمركب PhOSS والمخطط الرقمي له في توضعين مختلفتين، رسمت الذرات يشكل اهليليجي بنسبة احتمالية 30% واستبعدت ذرات الهيدروجين من اجل وضوح الصورة



الشكل (6) - صورة ستريكوبية فراغية لتجمع الجزيئات من المركب PhOSS في خلية واحدة

تشـكل البلورة بواسـطة ثنائية مؤلفة من جزيئتين من المركب PhOSS في خلايا الوحدة الجانبية مرتبطة بواسـطة الروابط الهيدروجينية $N...H...S$ بشكل متماثل لتلك الملحوظة في بنية المركب حمض ايميدو رباعي فينيل دي ثيو دي فسفونيك $[(C_6H_5)_2PS]_2NH$ [9] . تكون هذه الروابط الهيدروجينية أضعف من تلك الروابط الهيدروجينية N.. .O...H للمركب $[(C_6H_5O)_2PO]_2NH$ الذي يرمز له بالرمز PhOOO [4] هذا يظهر الحقيقة أن المركب PhOOO يتوضـــع بشـــكل ثنائي أو ديمري حتى في محلول البنزين ($\log k = 3.3$) بينما يتوضـــع المركب PhOSS بشكل أحادي أومنومير في نفس المذيب البنزين. تكون السلسلة الرئيسية في المركب PhOSS هي *S-P-N-P-S* وتوجد في توافق (*E.Z*) وتكون الزاويا:(1) $P_{11}\text{-}N_1\text{-}P_{21} = 129^0$

$P_{12}–N_2–P_{22} = 130.4°$(1) وكما هو الحال في المركب (PhOOO) حيث، P1-N1-P2: 130.0(3) تكون المســـافات : $P_{11}\text{-}S_{11} = 1.911(1)A^0$ و $P_{12}\text{-}S_{12} = 1.912(1)\ A^0$ والتي تأثرت بالرابطة الهدروجينية وكانت أطول من المسافة و$P_{21}\text{-}S_{21} = 1.894(1)A^0$ و $P_{22}\text{-}S_{22}$: 1.892(1)A ^{0} وكنتيجة تكون مسافات الروابط $P_{11}\text{-}N_1 = 1.653(2)A^0$ و $P_{12} – N_2 = 1.65(2)A^0$ أقصر من تلك $P_{21} – N_1 = 1.662(2)\ A^0$ و $P_{22} – N_2$ 1,670(2) A^0 =على التوالي. وهذا ما أثبت أيضـــاً لدى المركب $[(C_6H_5)_2PS]_2NH$ [9] تكون أطوال الروابط P –N المطابقة في المركب PhOOO كالآتي: $P_1 –N = 1.639(6)A^0$ و $P_2\text{- N:1.6 53(6) } A^0$ بشـكل متتالي. وفقاً للكهر سـلبية العالية للمتبادلات في مشـتقات حمض ثنائي الفوسـفوريك، تكون الروابط P-S و-P N أقصـر من ذاك الروابط المطابقة في مشتقات حمض الفو سفونيك:-P $S = 1.937(1)\ A^0$, 1.950(1) A^0 P - P- N =1.683(2) A^0 , 1.672 (2) A^0 [9].

ينظم الجدول (1) المتحولات الذرية وينظم الجدول (2) المسافات بين الذرات والزوايا بينهم للمركب PhOSS ، حيث يرمز له بالرمز HA في التفاعلات الكيميائية وبحموضة أو ثابت تشرد ($PK_a = 3.16$) والتي تكون أخفض من

تلك في المركب PhOOO (رباعي فينيل إستر حمض ايميدو ثنائي فوسفوريك بقيمة $(PK_a = 2.42)$حيث تتشكل معقدات شيلاتية معتدلة من الأيونات المعدنية فقاً للمعادلة التالية:

$$M^{Z+} + 2HA \rightarrow MA_Z + 2H^+ \quad (5)$$

حُصل على معقد البلاديوم PdPhOSSبواسطة عملية الاستخلاص السائل–السائل، وقد حُدّدت البنية البلورية بواسطة حيود الأشعة السينية، يعرض الشكل (7) الصورة المنظورة الجزيئية له بواسطة توضع جزئيتان معزولتان على مركز التناظر لمعقد ذرة البلاديوم بواسطة أربع ذرات كبريت من المرتبطة (PhOSS) في ترتيبات بنية مربع مستوي مشوّه.

الجدول (1) –التساندات الذرية لذرات المركب PhOSSومتحولاته الحرارية B_{eq} (e .s. d.، s) مع الانحرافات القياسية ( )

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å)
P11	0.65033(5)	0.82297(3)	0.49143(2)	3.02(2)
P21	0.68326(5)	0.86875(3)	0.64605(2)	3.24(2)
P12	0.73984(6)	0.47538(3)	0.89182(3)	3.59(3)
P22	0.82698(6)	0.26813(4)	0.92366(3)	3.98(3)
S11	0.56822(6)	0.89078(4)	0.40903(2)	4.13(3)
S21	0.82078(7)	0.75212(4)	0.66368(3)	4.50(3)
S12	0.58619(7)	0.58549(4)	0.92644(4)	5.00(3)
S22	0.98136(7)	0.23913(5)	0.84545(3)	5.23(4)
O11	0.8126(2)	0.7573(1)	0.4767(1)	3.9(1)
O21	0.5716(2)	0.7524(1)	0.5284(1)	3.9(1)
O31	0.5193(2)	0.8864(1)	0.6803(1)	4.2(1)
O41	0.7087(2)	0.9612(1)	0.6741(1)	3.8(1)
O12	0.8970(2)	0.4671(1)	0.9098(1)	4.7(1)
O22	0.7691(2)	0.4601(1)	0.8056(1)	4.1(1)
O32	0.8677(2)	0.2527(1)	1.0051(1)	5.9(1)
O42	0.7143(2)	0.2093(1)	0.9287(1)	4.9(1)
N1	0.6612(2)	0.8927(1)	0.5580(1)	3.7(1)
N2	0.7163(2)	0.3785(1)	0.9290(1)	4.1(1)
C111	0.8464(2)	0.6754(1)	0.4327(1)	3.9(1)
C121	0.8397(3)	0.5933(2)	0.4657(2)	5.5(2)
C131	0.8777(4)	0.5126(2)	0.4203(2)	7.3(2)
C141	0.9174(4)	0.5163(2)	0.3472(2)	7.5(2)
C151	0.9243(4)	0.5993(3)	0.3155(2)	7.4(2)
C161	0.8897(3)	0.6802(2)	0.3587(1)	5.6(2)
C211	0.4323(2)	0.7501(1)	0.5169(1)	3.8(1)
C221	0.3171(3)	0.7954(2)	0.5663(2)	5.8(2)
C231	0.1827(3)	0.7872(3)	0.5584(2)	7.8(2)
C241	0.1651(3)	0.7352(3)	0.5033(2)	7.6(3)
C251	0.2827(4)	0.6881(3)	0.4548(2)	8.2(3)
C261	0.4197(3)	0.6959(2)	0.4605(2)	6.3(2)
C311	0.4725(2)	0.8952(2)	0.7567(1)	3.8(1)
C321	0.4266(3)	0.9822(2)	0.7886(1)	5.0(1)
C331	0.3718(3)	0.9929(2)	0.8626(2)	6.0(2)
C341	0.3656(3)	0.9149(2)	0.9033(1)	6.2(2)
C351	0.4098(3)	0.8276(2)	0.8702(2)	6.5(2)
C361	0.4649(3)	0.8163(2)	0.7955(2)	5.4(2)
C411	0.8453(2)	0.9763(1)	0.6706(1)	3.8(1)
C421	0.9293(3)	0.9438(2)	0.7267(1)	5.0(2)
C431	1.0579(3)	0.9657(2)	0.7262(2)	6.6(2)
C441	1.1005(4)	1.0184(3)	0.6700(2)	7.2(2)
C451	1.0147(4)	1.0503(3)	0.6142(2)	7.3(2)
C461	0.8835(3)	1.0299(2)	0.6143(2)	5.5(2)
C112	0.9869(3)	0.5211(2)	0.8836(1)	4.2(1)
C122	1.1230(3)	0.4930(2)	0.9067(1)	5.3(2)
C132	1.2202(3)	0.5410(3)	0.8848(2)	6.6(2)
C142	1.1829(4)	0.6167(3)	0.8392(2)	7.0(2)
C152	1.0455(4)	0.6464(2)	0.8173(2)	6.4(2)
C162	0.9455(3)	0.5984(2)	0.8397(2)	5.5(2)
C212	0.6605(2)	0.4858(1)	0.7579(1)	3.8(1)
C222	0.5595(3)	0.4397(2)	0.7582(1)	5.3(2)
C232	0.4568(3)	0.4659(2)	0.7092(2)	6.2(2)
C242	0.4604(4)	0.5368(2)	0.6592(2)	6.5(2)
C252	0.5650(4)	0.5808(2)	0.6597(2)	7.1(2)
C262	0.6655(3)	0.5555(2)	0.7089(2)	6.1(2)
C312	0.9987(3)	0.1926(2)	1.0252(1)	4.3(1)
C322	1.0040(3)	0.1044(2)	1.0498(2)	5.5(2)

تابع الجدول(1)

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å)
C332	1.1287(4)	0.0485(2)	1.0746(2)	7.2(2)
C342	1.2440(4)	0.0794(3)	1.0754(2)	8.6(3)
C352	1.2378(4)	0.1668(4)	1.0509(2)	8.9(3)
C362	1.1140(4)	0.2264(2)	1.0253(2)	6.8(2)
C412	0.6206(3)	0.2149(1)	0.8740(1)	4.5(1)
C422	0.4750(3)	0.2548(2)	0.8946(2)	6.2(2)
C432	0.3789(3)	0.2608(2)	0.8431(2)	7.0(2)
C442	0.4300(4)	0.2277(2)	0.7726(2)	6.5(2)
C452	0.5764(3)	0.1874(2)	0.7534(2)	6.1(2)
C462	0.6745(3)	0.1801(2)	0.8040(2)	5.5(2)

الجدول (2) –المسافات المختارة فيما بين الذرات بأنجستروم (A^0) والزوايا بالدرجة (°) للمركب PhOSS:

P11—S11	1.911(1)	P21—S21	1.894(1)
P11—N1	1.653(2)	P21—N1	1.662(2)
P11—O11	1.577(2)	P21—O31	1.583(2)
P11—O21	1.576(2)	P21—O41	1.582(1)
P12—S12	1.912(1)	P22—S22	1.892(1)
P12—N2	1.650(2)	P22—N2	1.670(2)
P12—O12	1.569(2)	P22—O32	1.578(2)
P12—O22	1.573(1)	P22—O42	1.593(2)
av⟨O—C⟩	1.406(5)	av⟨C—C⟩	1.37(1)
S11—H1^{i}	2.771(1)	S12—H2^{ii}	2.769(1)

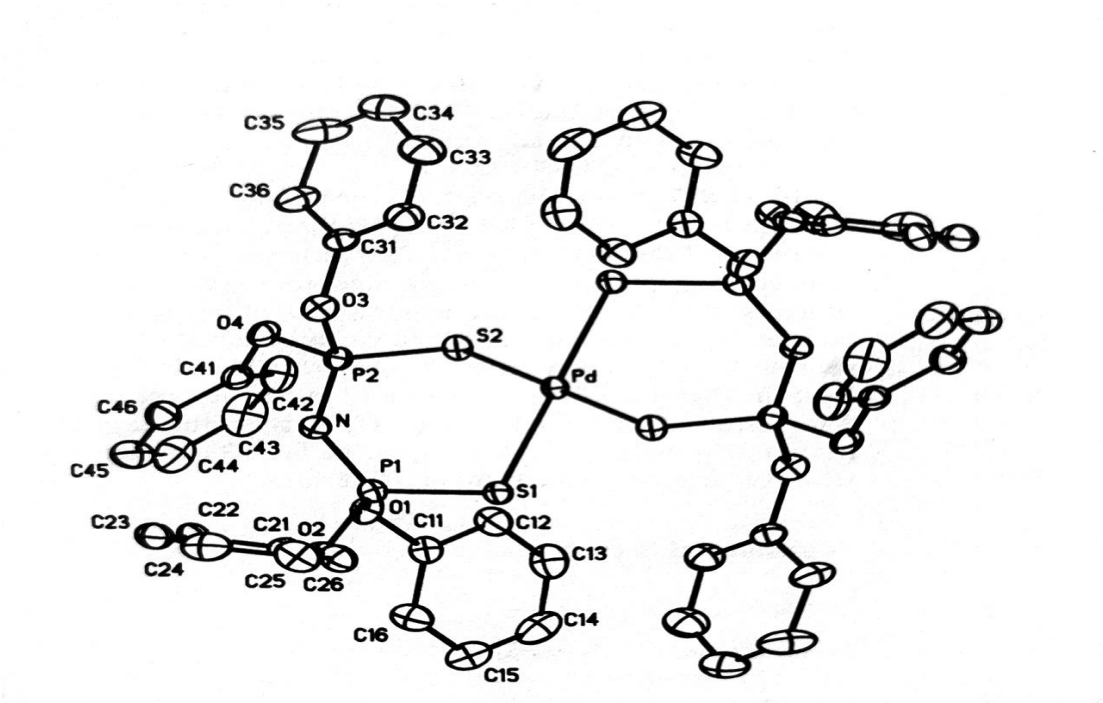
النموذج التناظري: (I) 1-x, 2-y, 1-z,1-z (II) 1-1-y, 2-z

S11 —P11—N1	112.76(6)	S21 —P21—N1	115.82(7)
S11 —P11—O11	116.81(6)	S21 —P21—O31	118.27(6)
S11 —P11—O21	116.02(6)	S21 —P21—O41	117.79(6)
O11—P11—N1	101.47(8)	O31—P21—N1	100.12(8)
O11—P11—O21	101.21(8)	O31—P21—O41	99.62(8)
O21—P11—N1	106.90(8)	O41—P21—N1	102.17(8)
S12 —P12—N2	112.46(7)	S22 —P22—N2	116.73(7)
S12 —P12—O12	117.52(7)	S22 —P22—O32	117.66(8)
S12 —P12—O22	115.66(6)	S22 —P22—O42	117.90(7)
O12—P12—N2	101.31(9)	O32—P22—N2	101.4(1)
O12—P12—O22	100.55(9)	O32—P22—O42	98.1(1)
O22—P12—N2	107.72(9)	O42—P22—N2	101.92(9)
P11—N1 —P21	129.3(1)	P12—N2 —P22	130.4(1)

يوجد اختلافات ملحوظة بين بنية هذا المعقد $[(C_6H_6O)_2P(S)NP(S)(OC_6H_5]_2Pd$ الذي يرمز له بـــــ PdPhOSS وبينة المعقد القريب منه وهو $[(C_6H_5O)_2P(S)NP(O)(OC_6H_5]_2Pd$[12] والذي يرمز له بالرمز PdPhOSO. بينما يرافق أيون البلاديوم هنا في المعقد الحالي PdPhOSS بأربع ذرات كبريت فقط. يترافق أيون البلاديوم في المعقد (PdPhOSO)بذرتي كبريت S وذرتي آزوت N من المرتبطتين وهذا ما يتوافق بشكل كامل مع الظاهرة الطبيعية للنعومة أو الطراوة من الذرات، حيث S و N ذرات ناعمة أو طرية، بينما تكون ذرة الأكسجينO أساس قاسي الموجودة في المرتبطة لا تشارك بالتعقيد مع ذرة البلاديوم ذات الميزة الطرية أو الناعمة، لها في ميزة الطراوة والقساوة (ظاهرة قاسية طرية) [13,15] .

يكون وسطي المسافة Pd–S في *المعقد* PdPhOSS $Pd–S = 2.345\ A^0$ قابل للمقارنة بشكل جيد بتلك المسافة في *المعقد* PdPhOSO وهي $Pd–S = 2.342\ A^0$ أطول بقليل من تلك المسافة في المعقد $[SC(NH_2)_2]_4PdCL_2$ وهي $Pd–S = 2.327\ A^0$ [16] وكذلك في المعقد $[C_3H_5NS_2)_4]$ $PdCl_2.2C_3H_5NS_2$. وهي $Pd\text{-}S = 2.325\ A^0$ [17]. تكون الزوايا حول ذرة البلاديوم في PdPhOSS وفق الآتي ^{0} $S1 – Pd- S2 = 98.29(4)^0$، $S1 – Pd –S2^i: 81.71(4)^0$ زوايا صحيحة أكثر من تلك في المعقد PdPhOSO وهي $S – Pd – N= 78.53(8)^0$، $S\text{-}Pd\text{-}N^i = 101.47(4)^0$. يُستطاع إيضاح ذلك بواسطة الفصل المتبادل الكبير لذرات الكبريت في المرتبطة PhOSS مع مراعاة أو الحرص على ذرات الآزوتN والكبريت S في المعقد PdPhOSO وبذلك ينتج سلاسل اقل في جو التعقيد. تكون معدل المسافة P-S = $1.998(4)\ A^0$ في PdPhOSS أطول من تلك في المعقد PdPhOSO $P\text{-}S = 1.987(4)\ A^0$ *ومن جهة أخرى يكون معدل الرابطة* $P\text{-}N = 1.570\ (2)A^0$ *أقصر من تلك في المعقد* PdPhOSO حيث $P\text{-}N = 1.61(3)A^0$.

هذا يعكس الكهر سلبية المنخفضة لذرة الكبريت عند مقارنتها مع الاكسيجين ويتبعه سحب الإلكترونات باتجاه الشريك الأكثر الكهر سلبية ذرة الآزوت والتي تقود إلى تطويل الرابطة P-S وتقصير طول الرابطة *P-N* بشكل متتالي. تكون المسافات أو طول الروابط *P-S* في PdPhOSS أطول منها في المركب PhO*S*S كما هو متوقع. تكون المسافات أو الروابط والزوايا في المتبادلات (C_6H_5O) عادية. يظهر تساند الذرات في الجدول (4) ومتغيرات الجزيء في الجدول (5)



الشكل (7)– صورة منظورة ومخطط رقمي لجزيئية المعقد .PdPhOSS رُسمت الذرات بشكل اهليليجي بنسبة احتمالية 30 % واستبعدت ذرات الهيدروجين من اجل وضوح الصورة

خواص *المركب*: PhOSS من اجل تخفيض عدد صفحات المقالة الى عشرين ورقة تم اخذ اهم المعلومات من الطيوف، الازاحة الكيميائية لذرة الفوسفور–31 ^{31}P–NMR = 50.8 ppm اما الازاحة لكيميائية للهدروجين عند الازوت H–NMR 1 H–NMR(NH): δ =5.8 ppm1 والازاحة الكيميائية لمجموعة الفنيل في المركب (Phenyl 20 H): δ = 7.2 ppm وللكربون في الحلقة البنزينية هي: ^{13}C–NMR(NH): =150.5(J_{p-c} =7.7Hz) C_{ipso} 121.1 (5) C_{orto}, 129.6(1.7) C_{meta} 125.7(1.9) C_{para}. التحليل العنصري للمركب – PhOSS: $C_{24}H_{21}NO_4P_2S_2$ وزنه الجزيئي (513.50g) درجة انصهاره ^{0}C 112 .

الجدول (3) نتائج التحليل العنصري للمرب PhOSS

	C%	N%	H%	S%	P%
القيمة النظرية	56.1	2.73	4.12	12.5	12.1
القيمة التجريبية	55.9	2.56	3.9	12.1	12

الجدول (*4*) –التساندات الذرية للذرات في المعقد (PdPhOS*S*) بدون ذرات الهيدروجين ومتحولاته الحرارية B_{eq} مع الانحرافات العيارة ضمن قوسين (*e.s.d.,s*)

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å)
Pd	0.0000	0.0000	0.0000	2.20(2)
S1	0.1556(1)	0.0759(1)	0.1023(1)	2.80(5)
S2	−0.0667(1)	0.1148(1)	0.1015(1)	2.70(5)
P1	0.2108(1)	0.1790(1)	0.0387(1)	2.40(5)
P2	0.0942(1)	0.1496(1)	0.1392(1)	2.40(5)
O1	0.1324(3)	0.2647(2)	0.0518(2)	3.2(2)
O2	0.3488(3)	0.2063(2)	0.0923(2)	2.8(1)
O3	0.1384(3)	0.0795(2)	−0.2028(2)	3.1(2)
O4	0.0609(3)	0.2300(2)	−0.2075(2)	3.2(2)
N	0.2143(3)	0.1697(3)	−0.0636(3)	2.6(2)
C11	0.0761(5)	0.2835(3)	0.1242(3)	2.9(2)
C12	−0.0499(5)	0.2638(4)	0.1180(4)	3.8(3)
C13	−0.1076(5)	0.2876(4)	0.1879(4)	4.6(3)
C14	−0.0414(6)	0.3284(4)	0.2628(4)	4.9(3)
C15	0.0850(6)	0.3490(4)	0.2671(4)	4.6(3)
C16	0.1463(5)	0.3260(4)	0.1990(4)	4.1(3)
C21	0.4605(4)	0.1638(3)	0.0756(3)	2.7(2)
C22	0.5283(5)	0.2051(4)	0.0209(4)	3.8(3)
C23	0.6405(5)	0.1683(4)	0.0076(4)	5.0(3)
C24	0.6806(5)	0.0914(4)	0.0495(4)	5.2(3)
C25	0.6102(5)	0.0500(4)	0.1023(4)	4.7(3)
C26	0.5006(5)	0.0857(4)	0.1180(4)	3.7(3)
C31	0.0532(5)	0.0384(3)	−0.2739(3)	2.8(2)
C32	0.0393(5)	−0.0516(4)	−0.2684(4)	4.1(3)
C33	−0.0406(7)	−0.0913(4)	−0.3387(4)	5.2(3)
C34	−0.1027(6)	−0.0501(4)	−0.4100(4)	5.3(3)
C35	−0.0916(7)	0.0400(5)	−0.4154(4)	6.2(4)
C36	−0.0083(6)	0.0856(4)	−0.3464(4)	4.5(3)
C41	0.0559(5)	0.3153(3)	−0.1719(3)	3.0(2)
C42	−0.0591(6)	0.3477(4)	−0.1625(4)	4.8(3)
C43	−0.0599(7)	0.4350(4)	−0.1335(5)	6.3(4)
C44	0.0491(7)	0.4820(4)	−0.1162(4)	5.9(4)
C45	0.1593(6)	0.4501(4)	−0.1301(4)	4.9(3)
C46	0.1649(5)	0.3651(4)	−0.1583(4)	4.0(3)

المركب PhOSSهو عبارة عن حمض برونســـتد وحيد الوظيفة الحمضـــية حيث يعبرعنه في التفاعلات الكيميائية بالرمز HA، حيث بلغت قيمة PK_a له 3.16 = PK_a من خلال المعايرة البوتنيومترك (*Potentiometric*) في مزيج من إيثلين غليكول كحول أحادي ميتيل إيتر/الماء بنسبة (4:1)، مع هيدروكسي تترابوتيل أمونيوم وتم الاكتفاء بأخذ القيمة للتقليل من عدد صـــفحات المقالة. يكون الوزن الجزيئي الغرامي (519 غ/مول) ، وتعطي القياســـات الأســـموزميترية في طور البخار الوزن (495 غ/مول)، حيث أخذ 0.03 مول/ليتر من المركب *PhO SS*في

الكلوروفورم$CHCl_3$. إن تحديد ثابت الديمرة للمركب PhOSS في مذيب البنزن يعطى بواسطة طريقة الاستخلاص /11/ حيث:$\log K_{dim} < 1$ و $\text{Log K} = 4.7$ من أجل توزع *المركب* PhOSSبين طورين البنزن والماء.

الجدول (5) –المسافات بين الذرات المختارة (A^0) لأجل المركب المعقد PdPhOSSالنموذج التناظري:

Pd—S1	2.339(1)	Pd—S2	2.351(1)
P1—S1	2.002(1)	P2—S2	1.993(2)
P1—N	1.571(4)	P2—N	1.568(4)
P1—O1	1.591(4)	P2—O3	1.580(3)
P1—O2	1.587(3)	P2—O4	1.603(3)
av⟨O—C⟩	1.41(1)	av⟨C—C⟩	1.37(1)
S1—Pd—S2	98.29(4)	S1—Pd—S2^{i}	81.71(4)
S1—P1—N	118.5(2)	S2—P2—N	117.8(2)
S1—P1—O1	112.0(1)	S2—P2—O3	112.3(1)
S1—P1—O2	107.1(1)	S2—P2—O4	107.6(1)
O1—P1—N	108.6(2)	O3—P2—N	106.2(2)
O1—P1—O2	100.2(2)	O3—P2—O4	100.3(3)
O2—P1—N	108.9(2)	O4—P2—N	111.3(2)
P1—N—P2	124.2(3)		

(I) –x, –y, –z–النموذج التناظري.

<u>تحضير المعقدPdPhOSS وتحديد خواصه:</u> مُزج محلول من 1 غ (0.0056mol) من $PdCl_2$في 50 مل ماء و10 مل ماء مقطر مع محلول 50 مل من البنزن (0.005 مول) يحتوي 2.56 غ (0.0005 مول) من المركب PhO*SS* في البنزن لمدة عشرن دقيقة، بعد إيقاف المزج وترك الجملة تهدأ. فُصل الطورين العضوي والمائي عن بعضهما البعض، يُبخّر الطور العضوي البرتقالي البنزين حتى الجفاف، أُعيد حل البقايا في حوجلة التفاعل من جديد في البنزن بكمية قليل مع التسخين ثمّ تُرك المحلول يبرد فتترسب بلورات بنية برتقالية *تكون الازاحة الكيميائية* ^{31}P-NMR = 45.1 δ *ودرجة انصهارها* 183^0 *والوزن الجزيئي(1131.41g)* التحليل العنصري للمعقد – $C_{48}H_{40}N2O_8P_4S_4$ PdPhOSS:

الجدول (6)– نتائج التحليل العنصري للمركب PdPhOSS

P%	S%	H%	N%	C%	

القيمة النظرية	50	2.48	3.56	11.3	11.057
القيمة التجريبية	51.8	2.51	3.72	12.2	–

الجدول (7)– معلومات البلورة والتفاصيل التجريبية من أجل المركب PhOSS والمركب المعقد PdPhOSS

	PhOSS	PdPhOSS
Crystal system	triclinic	monoclinic
Crystal shape	prism	prism
and size	0.3×0.35×0.45 mm	0.2×0.3×4 mm
Space group	P-1	$P2_1/n$
a	9.718(2) Å	10,687(2) Å
b	14.942(3) Å	15.302(3) Å
c	18.242(3) Å	15.207(3) Å
α	88.62(2)°	90°
β	82.93(2)°	101.84(2)°
γ	72.26(2)°	90°
V	2503.5(9) Å^3	2433.9(6) Å^3
Z	4	2
D_x	1.362 gcm^{-3}	1.544 gcm^{-3}
D_m	1.34	estd >1.48
Diffractometer	Kuma KM 4*)	Kuma Km 4
Radiation	MoKα	MoKα
λ	0.71069 Å	0.71069 Å
No. of refl. for latt. param	25	25
2Θ range	17–26.5°	14–23°
Scan type	$\omega-2\Theta$	$\omega-2\Theta$
Range of h	0–+11	−14–+6
k	−18–+19	−8–+21
l	−20–+20	−20–+21
Range of 2Θ	0–60°	0–60°
Refl.: all	10342	9576
independent	9674	6452
observed	7793	5519
Criterion	$\lvert F_o\rvert > 6.0\sigma(F_o)$	$\lvert F_o\rvert > 3.92\sigma(F_o)$
R_{int}	0.022	0.019
No. of param.	595	304
R, wR (all)	–	0.071; 0.071
R, wR (obs)	0.040; 0.066	0.052; 0.067
S	1.91	1.74
(Δ/σ)	<0.05	<0.05
$(\Delta\rho_{max})/(\Delta\rho_{min})$	0.22/−0.16 eÅ^{-3}	0.62/−0.58 eÅ^{-3}

حُصل على بلورات مفردة من المركب PhOSS المناسبة للعمل بتقنية حيود الاشعة السينية التي تملك منظومة ثلاثية الميل والمجموعة الفراغية *P–1*، و للمعقد PdPhOSS، يملك منظومة أحادية الميل والمجموعة الفراغية *P*2/n. حُدّدت كثافة المركب *PhOSS بواسطة* طريقة التعويم في خليط من $K_2[HgI_4/H_2O]$، كما يكمن حساب الكثافة نظريا من خلال بينات الخلية البلورية المعطاة في الجدول (7) إن كثافة المعقد PdPhOSS لم تحدّد بسبب الكمية القليلة منه وصغر حجم بلورته، لكن حُسبت من المقارنة مع المركب المعقد PdPhOSO.

خلال جمع المعلومات لوحظ تعيير لمرجعين أو دليل لمرجعين بعد كل 50 قياس، لم يُكشف انخفاض في كثافاتهم. نظمت الكثافات من أجل معامل−Lp، بينما حُلّلت بنية المركب PhO*SS* بالطريقة المباشرة، حُلّلت بنية المعقد *PdPhOSS* بواسطة طريقة الذرة الثقيلة. وُضعت ذرات الهيدروجين هندسيا في مواقعهم الفراغية ببعد $1\ A^o$ من ذرات الكربون ولم تكرر. كرر ذرات غير الهيدروجين بواسطة المربع الأصفر للبلوك المائل (*block-diaguo*) الأنزوتروبه على أساس $|F_0|$ مع الأوزان

$$1/W = \sigma^2 (F_0) + (K/f_0/)$$

وقيمة $K=0.02$ من أجل المركب PhOSS بينما تملك K القيمة $K=0.03$ لأجل المعقد *PdPhOSS* وأُخذ بعين الاعتبار انتشار غير منتظم لذرة البلاديوم. من أجل تحليل البنية للمركبات كان البرنامج المستخدم [11] SHELXS86 لأجل تحليل البنى للمركبات. نسخة *PC* [12] من نظام برنامج *SYnetex XTL*[13] من أجل إيضاح البنية المتضمنة عوامل التفريق أو التبعثر الذرية والحسابات الفراغية ورُسمت الأشكال بواسطة [*I*4] *ORTEP*صُحّحت عوامل الامتصاص في المعقد *PdPhOSS* باستخدام برنامج *DEFABS* من نظام *XTL* كانت التصحيحات الأصغرية والعظمى 0.984 و1.042 على التتالي. نُفّذت الحسابات على كمبيوتر 1100/25.أُعطيت تفاصيل معلومات البلورة والتجارب لكل المركبين PhO*SS* و *PdPhOSS*في الجدول 6 يمكن أن تُطلب مقال العوامل الحرارية الأنزيوتروبيك ومواقع ذرات الهيدروجين وجداول العوامل البنيوية من المؤلف

مختصر النتائج والاستنتاجات والتوصيات

أظهرت الدراسات و تجارب الاستخلاص وتجارب أخرى و طيوف IR, UV, وطيوف الطنين النووي المغناطيسي ^{31}PNMR ,^{13}CNMR, ^{1}H−NMR والتحليل العنصري لمكونات المركب PhOSS و معقده PdPhOSS وبعض من خواصهم الفيزيائية والكيميائية وتم الحصول عليهما كمواد صلبة ودرجات انصهار محددة و ُشكلت بلورا ت مناسبة لدراستها بأشعة−X. كانت النتائج متطابقة مع اهداف العمل و المركبات المقترحة للدراسة ، حيث تلتقي جزيئتين من المركب PhOSS من حلال الروابط الهيدروجينية N…H…Sوتتجمع لتكون خلية واحدة بينما يستخلص أيون Pd^{2+} بواسطة جزيئتين من المركب PhOSS بتبادل ايوني مع ايون الهيدروجين H^+ ويتشكل معقد مركزه ذرة البلاديوم ومحاطة بأربع ذرات من الكبريت ببنية مربع مستوي مشوهه وبينة دراسة البينة البلورية مسافات الروابط بين الذرات والزوايا بين سلاسل الذرات واستنتجت بعض الاختلافات في

ما ذكر بناءا على الاختلاف بين الكهر سلبية للدرات وخاصة الطراوة او النعومة او الهشة للأسس و كذلك الاسس القاسية وبنفس الوقت خاصة الطراوة او النعومة او الهشة للحموض و كذلك القاسية، بقيا ان نوصي بتحضير معقدات للمركب مع ايونات أخرى غير البلاديوم ودراسة خواصه بنفس الصورة وكذلك دراسة الخواص التطبيقية للمعقد المحضر كوسيط او محفز في التفاعلات و الصناعات الكيميائية .

المراجع

1- PLATINUM METALS REVIEW*A quarterly survey* of *research on the platinum metals and* of *developments in their application in industry* VOL. 37 OCTOBER 1993 NO. 4 /UK ISSN 0032-1400

2--E. Hermann, O. Navrátil, Hoang ba Nang, J. Smol, J. Fridrich, J. Prihoda, R. Dreyer. V.A. Chalkin S. Kulpe Coll.Chem. commun.49(1984)201

3- L. Meznik, A. Mareček, Z. Chem 21, 294 (1981).

4- S. Kulpe, L. Seidel, E. Hermann, Crystal Res. Technol. 19(1984) 661.-.

5- Separating the Platinum Group Metals by Liquid-Liquid Extraction / Kuqtenhurg Refiners(I ' K) Limited, Roston, England Platirzum Metals Reu.1981,25, (31,106-112)

6-- M. Nouaman. Thesis Martin Luther University, Halle (Germany) 1992 .

7- Extraction of fission palladium (II)from nitric acid by benzoyl methylene triphenyl phosphorane (BMTPP) /M. Mohan Raj a, A. Dharmaraja a, K. Panchanatheswaran

a,K.A. Venkatesan b, T.G. Srinivasan b, P.R. Vasudeva Rao b / Hydrometallurgy 84 (2006) 118–124 .

8--O. Navratil, M. Fofana, J. Smol. Z. chem. 24(1984)30

9- S. Huseby, K. Maarmann-Moe, Acta chem. Scand.A37(1983)

10- New mixed-donor unsymmetrical P-N-P ligands and their palladium (II) complexes new chem. 2001, 25,1256-1263. Marek Necas, Mark r. St j. foreman, Jaromir Marek, Derek Woollins and Josef Novosad.

11- The Tetraphenyl ester of the - μ Imido- dithiodiphosphoric Acid and its Palladium complex – crystal structures Z. anorg. All. Chem. 619(1993)

12- Z. Zak, Fofana, J. Kamenicek, Gatwick, Act Crystallography. C 45 (1989)1686

13-S. Ahrland, J. chatt, N. r. Davies, q. rev. chem. Soc. 12(1958)265

14- Solubities of palladium (II) β-Bidetandes (β-ditetante= Acetylacetonate), (trifluoro acetyl acetonate), (Thenytrifluoro acetonate) in supercritical Caron dioxide

Solven Extraction reach and development Japan, vol. No 1115-120 (2021)

15- S. Ahrland, J. struct. Bonding (Berlin) 1 (1966) 207

16-D. A. Betra, W.A. Spofford III, P. Boldrini, E. L. Amma Inorga.Chemi 9 (1970)136

17-M, Kubiak, T. Gtowiak, Acta Crystallogr. B38 (1982)1601

18- Study of the conditions for extracting palladium using the compound μ-imido dithiodiphosphoric acid tetra ester. M. Nouaman – A. Kalziya – S. Shab

Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies – Basic Sciences Series, Volume (38), Issue (5), 2016, Pages 3057-307]