اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O,O دي فينيل _ فينيل فوسفور أميدو ثيوات و معقداتها المعدنية مع بعض أيونات المعادن $(Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+})$

د. ابراهيم محمد *

الملخص

تم اصطناع مرتبطة جديدة هي: O,O دي فينيل _ فينيل فوسفور أميدو ثيوات، و معقداتها لبعض المعادن الانتقالية لكل من(Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+}). اصطنعت المرتبطة وفقاً لتفاعل دي فينيل كلورو تيو الفوسفات مع الأنيلين، و اصطنعت المعقدات بنسبة (2:1) (معدن: مرتبطة) على التوالي ، أدى إلى تشكيل معقدات معدنية أحادية النوى لها الصيغة العامة $[M(PSN)_2]Cl_2$ حيث أن ($M: Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+}$).

و تم تحديد هوية المرتبطة و المعقدات عن طريق تقانات مطيافية أشعة تحت الحمراء(FT-IR) و طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتونيNMR، و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية(U.V-visible) و التحليل العنصري (CHN) و حددت بعض من الخصائص الفيزيائية، و بينت نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات.

كلمات مفتاحية :اصطناع معقدات، دي فنيل كلورو تيو الفوسفات، المعادن الثنائية الانتقالية.

---

* مدرس– قسم العلوم الاساسية – كلية الطب– جامعة الأندلس الخاصة للعلوم الطبية– سورية.

Synthesis and Spectral Study of *O,O*-diphenyl phenylamidothiophosphate Ligand and Their Complexes with Some Transition Meta ions *(Co^{+2},Ni^{+2},Cu^{+2})*

Dr:Ibraheem mohammad*

Abstract

A new ligand has been synthesized: *O,O*-diphenyl phenylamidothiophosphate, And its complexes for some transition metals for each of (Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+}). Artificially ligand according to the reaction *O,O*-diphenyl chlorothiophosphate with aniline, The complexes were synthesized in a ratio of (2: 1) metal: ligand respectively, resulted in the formation of single-core metal complexes bearing the general formula $[M(PSN)_2]Cl_2$ when (M: Co^{+2},Ni^{+2},Cu^{+2}). The identity of the associated and the complexes has been determined by means of infrared spectroscopy techniques(FT-IR), ^{1}H-NMR, U.V.–visible, elemental analysis (CHN). And it determined some of the physical properties, The results of this study indicated that they were in agreement with the proposed synthetic formulas for these complexes.

Keywords: Synthesis of complexes, *O,O*-diphenyl chlorothiophosphate, Binary Transition Metals.

---

*Lecturer. Department of Basic Sciences,Faculty of Medicine, Al Andalus University for Medical Sciences-AU, Syria**.**

1-المقدمة

وجد أن هناك عدداً من الأيونات المعدنية التي تتفاعل مع بعض الكواشف العضوية المخلبية مشكلة معها معقدات تذوب بالمذيبات العضوية و لا تذوب بالماء ، يدخل في تركيب هذه الكواشف مجموعات وظيفية تحوي ذرات مانحة للإلكترونات مثل (O,N,S) [1] . حيث تشكل روابط تساندية مع الأيونات المعدنية . اصطنعت مرتبطات عضوية كثيرة منها أسس شيف من قبل العالم الألماني هوكو شف (Hugo Schiff) بعملية تكاثف للالدهيدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية الاليفاتية أو الأورماتية لذلك سميت قواعد شيف [2]. كما اصطنعت مرتبطات فوسفورية عضوية مثل D2EHPA و PC−88A تحتوي على مجموعات (P=S,P=O) [3] . تعد صنف مهم جدا في الكيمياء التساندية لما لها من تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة ففي السنوات الأخيرة زاد الاهتمام بشكل كبير في تحضير ودراسة خصائص معقدات العناصر الانتقالية[4] ، إذ تعد هامة جدا في كثير من التفاعلات البيولوجية لاسيما في تفاعلات الهدم الغذائي للأحماض الامينية والمركبات الكربونيلية الناتجة من البروتينات والكربوهيدرات على التوالي [5]. و تعد المجموعة (P=S) تماثل تقريباً (C=O) بوصفها مجموعة عاملة في الكيمياء العضوية و قابليتها على تكوين المعقدات. وقد وجد أن لعدد منها صفات البلورات السائلة (هي مواد تتدفق مثل السوائل و لكن تمتلك المعقدات ترتيباً جزئياً مثل البلورات و أحد أشهر الأمثلة هو معقدات البلاتين (II) مع مرتبطات عضوية، المشار لها في المرجع [6].

2- هدف البحث :

1- اصطناع مرتبطة عضوية جديدة من تفاعل دي فينيل كلورو تيو الفوسفات مع الأنيلين .

2- التأكد منها طيفياً باستخدام تقانات مطيافية أشعة تحت الحمراء(FT-IR) و طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتونيNMR، و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية(U.V-visible) و التحليل العنصري (CHN)

3- دراسة إمكانية تشكيل معقدات مع بعض أيونات المعادن الانتقالية و دراسة خصائصها الممكنة.

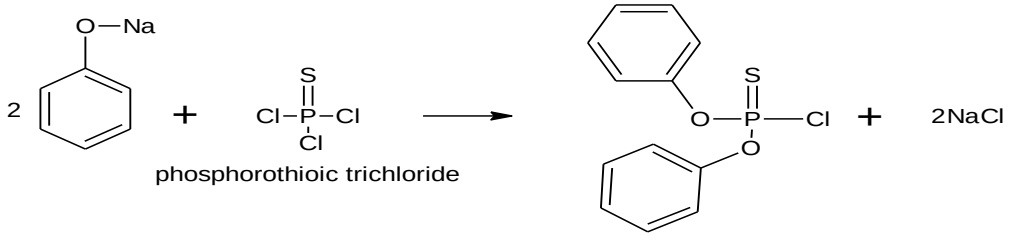
3- النتائج و المناقشة

3-1- اصطناع المرتبطة (PSN): O,O دي فينيل _ فينيل فوسفور أميدو ثيوات

3-1-1- تحضير المركب دي فينيل كلورو تيو الفوسفات $(PhO)_2PSCl$

يؤخذ في حوجلة فينولات الصوديوم و يضاف ثلاثي كلوريد تيو فوسفوريل دفعة واحدة وفق نسب التفاعل المطابقة (1:1) مع التحريك الجيد و المستمر لمدة ثلاث ساعات مع التبريد لأن التفاعل ناشر للحرارة يرشح كلوريد الصوديوم الناتج عن التفاعل الذي لا ينحل في التولوين بواسطة قمع بوخنر ، بينما يبقى المركب المطلوب منحلا فيه ، تقطر الرشـــاحة في جهاز المبخر الدوراني ، يترسب مركب صلب رائحته مخرشه ، أعيدت بلورته من الكحول للتخلص من الشوائب .[7]

يوصف التفاعل بالمعادلات الكيميائية التالية :



O,O-diphenyl chlorothiophosphate

الخواص الفيزيائية للمركب دي فينيل كلورو تيو الفوسفات :

الصيغة الجزيئة :$(Pho)_2PSCL$ ، الوزن المولي : 284.69 g/ mol ، درجة انصهاره 67C° .ينحل في الاسيتون و المذيبات العضوية (تولوين ، أكزالين) ، لا ينحل بالكحول و الماء.

3-1-2- تفاعل اصطناع المركب O,O دي فينيل _ فينيل فوسفور أميدو ثيوات:

يؤخذ كمية من المركب دي فنيل كلورو الفوسفات $(PhO)_2PSCl$ بمقدار 28.4g أي ما يعادل 0.1 mol تحل الكمية في البنزن النقي بحوجلة سعة 500 ml مزودة بعنقين بحيث نأخذ مقدار من البنزن بحوالي 200 ml

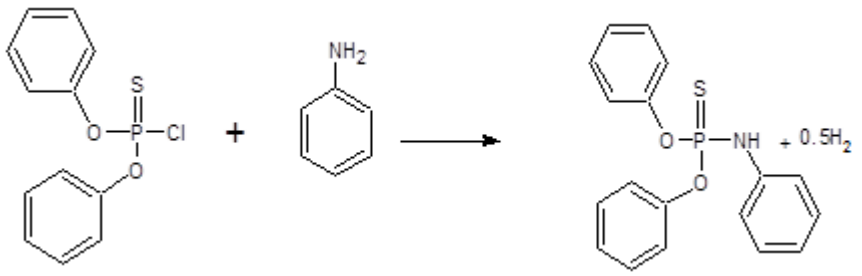
نركب مكثف مرتد في أعلاه يوضع قمع يحتوي كلوريد الكالسيوم في أعلى المكثف . يجهز في قمع تنقيط مقدار من الانيلين 18.62 g اي ما يعادل 0.2 mol

تسخن الحوجلة التي تحتوي دي فنيل كلورو الفوسفات حتى الدرجة 35C° مع التحريك المستمر لمدة ساعة تقريبا" ، ثم يضاف الانيلين الموجود في قمع التنقيط ببطء شديد لمدة ساعة من الزمن ، بعد انتهاء الإضافة ترفع درجة الحرارة الى 55C° مع بقاء التحريك ، يستمر بالتسخين لمدة ثلاث ساعات متواصلة .

بعد التأكد من اتمام التفاعل يوقف التسخين و يبرد المزيج حتى درجة حرارة الغرفة .

يبخر البنزن الزائد تحت ضغط منخفض . يترسب مركب بني اللون تعاد بلورته بالكحول الايتيلي النقي .

يوصف تفاعل اصطناع بالمعادلات الكيميائية الآتية :

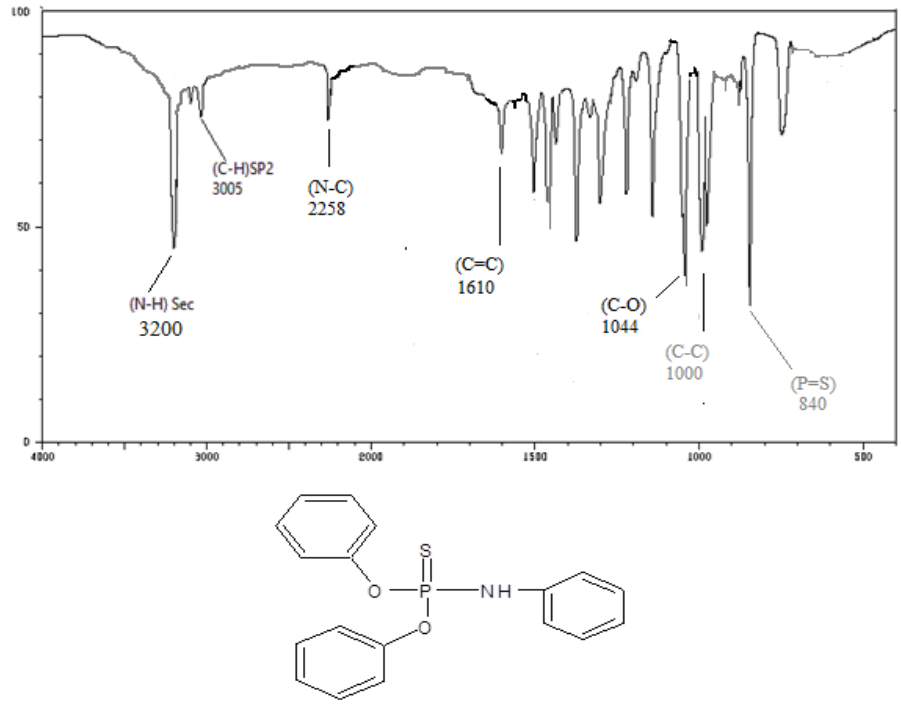


الخواص الفيزيائية للمركب O,O دي فينيل _ فينيل فوسفور أميدو ثيوات :

ينحل في دي كلورو ميتان ، درجة انصهاره 98 C° ، لونه بني اللون

وزنه الجزيئي : 341.36 g / mol ، صيغته المجملة $C_{18}H_{16}NO_2PS$

تم إثبات هوية المرتبطة المحضرة (PSN) باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) الشكل(1) ، يظهر الطيف عصابة امتصاص ذات شده عالية تعود لامتطاط المجموعة (N-H) عند العدد الموجي $\bar{\upsilon}$ = 3200cm $^{-1}$ ، كما يظهر الطيف عصابة امتصاص تعود للمجموعة (C=C) عند العدد الموجي $\bar{\upsilon}$ =1610 cm^{-1}، ، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص تابعة لامتطاط الرابطة (C-H) عطري عند العدد الموجي $\bar{\upsilon}$ =3005 cm^{-1} ، و كما أظهر الطيف عصابة امتصاص تعود للمجموعة (C-N) عند العدد الموجي $\bar{\upsilon}$ =2258cm $^{-1}$، ، و تظهر عصابة امتصاص تعود ل(C-C) و(C-O) عند العددين الموجيين ($\bar{\upsilon}$ =1000cm $^{-1}$، $\bar{\upsilon}$ =1044cm $^{-1}$) على التوالي و ظهرت المجموعة (P=S) عند العدد الموجي $\bar{\upsilon}$ =840cm $^{-1}$ [8].



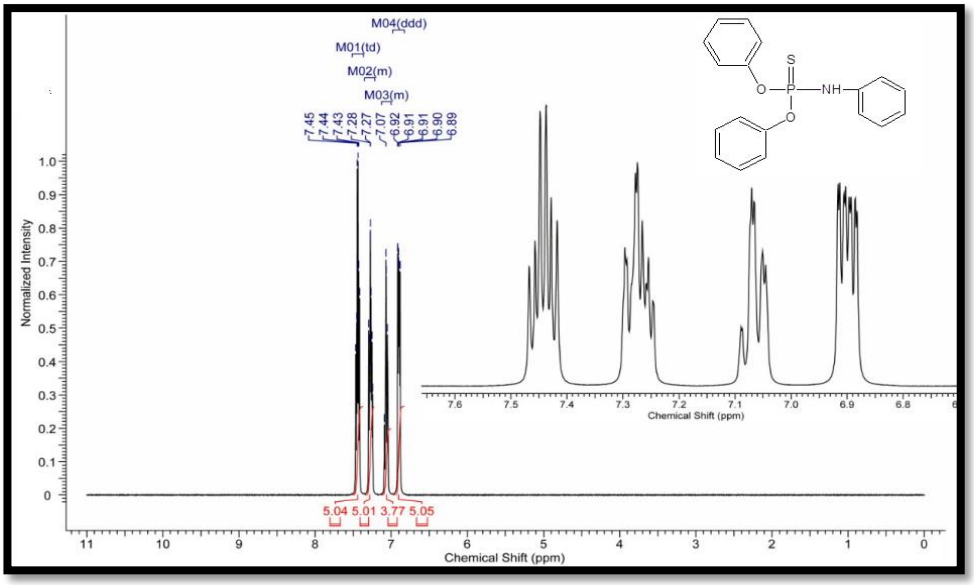
الشكل (1) طيف الامتصاص للمرتبطة(PSN) في جهاز FT-IR

كما تم تحديد البنية الجزيئية للمرتبطة (PSN) بوساطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) في مذيب (DMSO-d) الشكل(2) و رتبت النتائج في الجدول الآتي:

جدول(1) تفسير الطيف النووي المغناطيسي NMR للمرتبطة(PSN)

	الانزياح	عدد البروتونات	مجموعة
PSN	6.9	1	N–H
	7.1	5	H– على حلقة البنزن
	7.3	5	H– على حلقة البنزن

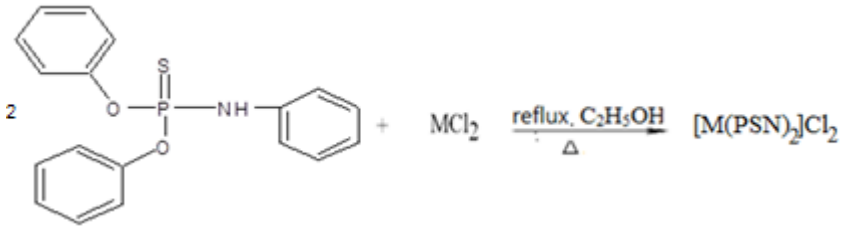
H الأنيلين	5	7.4−7.5	



الشكل (2) طيفNMR للمرتبطة(PSN) في مذيب (DMSO-d)

3−2− تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة المصطنعة (PSN):

بعد التأكد من بنية المرتبطة المصـــطنعة تم مفاعلتها مع كلوريدات المعادن اللامائية التي تحمل الصيغة MCl_2 حيث ($M= Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+}$) و ذلك لتشكيل المعقدات المعدنية وفق التفاعل الآتي :



لإثبات هوية المقعدات المصطنعة تم قياس بعض الخصائص الفيزيائية الموضحة في الجدول (2)و التحليل العنصري (CHN) و تحديد نسبة المعدن في المعقدات النظرية و العملية الموضحة في الجدول(3), كما جرى قياس الناقلية الكهربائية للمحاليل المائية لمعقدات المرتبطة (PSN) بتركيز M 0.001 الموضحة في الجداول (6-5-4) :

الجدول(2): الخواص الفيزيائية للمرتبطة الحرة و معقداتها المعدنية

المركب	اللون	درجة الانصار	الوزن المولي	المردود%
PSN	بني	98	341,36	79
$[Cu(PSN)_2]Cl_2$	أخضر	245	817.22	38
$[Ni(PSN)_2]Cl_2$	أخضر	240	812.42	44
$[Co(PSN)_2]Cl_2$	بني	234	812.62	35

الجدول(3): نتائج التحليل العنصري (CHN) و تحديد نسبة المعدن في المعقدات النظرية و العملية()

Comp.	C%	H%	N%	M%
PSN	63.27 (62.70)	4.88 (4.21)	4.68 (4.07)	
$[Cu(PSN)_2]Cl_2$	52.86	3.91	3.18	7.77

	(51.92)	(3.53)	(3.17)	(13.64)
$[Ni(PSN)_2]Cl_2$	53.17 (53.01)	3.93 (3.55)	3.20 (3.22)	7.22 (13.01)
$[Co(PSN)_2]Cl_2$	53.16 52.78)	3.92 (3.73)	3.19 (3.14)	7.24 (12.87)

جدول(4) قيم الناقلية خلال أزمنة مختلفة و قيم pH للمعقد $[Cu(PSN)_2]Cl_2$

المعقد	$[Cu(PSN)_2]Cl_2$					
الزمن t(min)	15	30	45	60	120	240
الناقلية (µs)	141	140	142	140	144	148
pH	6	6.21	6.2	6.3	6.2	6.24
درجة الحرارة (C^O)	18	18.5	19	19	20	21

جدول(5) قيم الناقلية خلال أزمنة مختلفة و قيم pH للمعقد $[Ni(PSN)_2]Cl_2$

المعقد	$[Ni(PSN)_2]Cl_2$					
الزمن t(min)	15	30	45	60	120	240
الناقلية (µs)	120	126	126	126	128	126
pH	6	6	6.20	6.10	6	6.24
درجة الحرارة (C^O)	18.5	18.5	19	19.5	20	20

جدول(6) قيم الناقلية خلال أزمنة مختلفة و قيم pH للمعقد $[Co(PSN)_2]Cl_2$

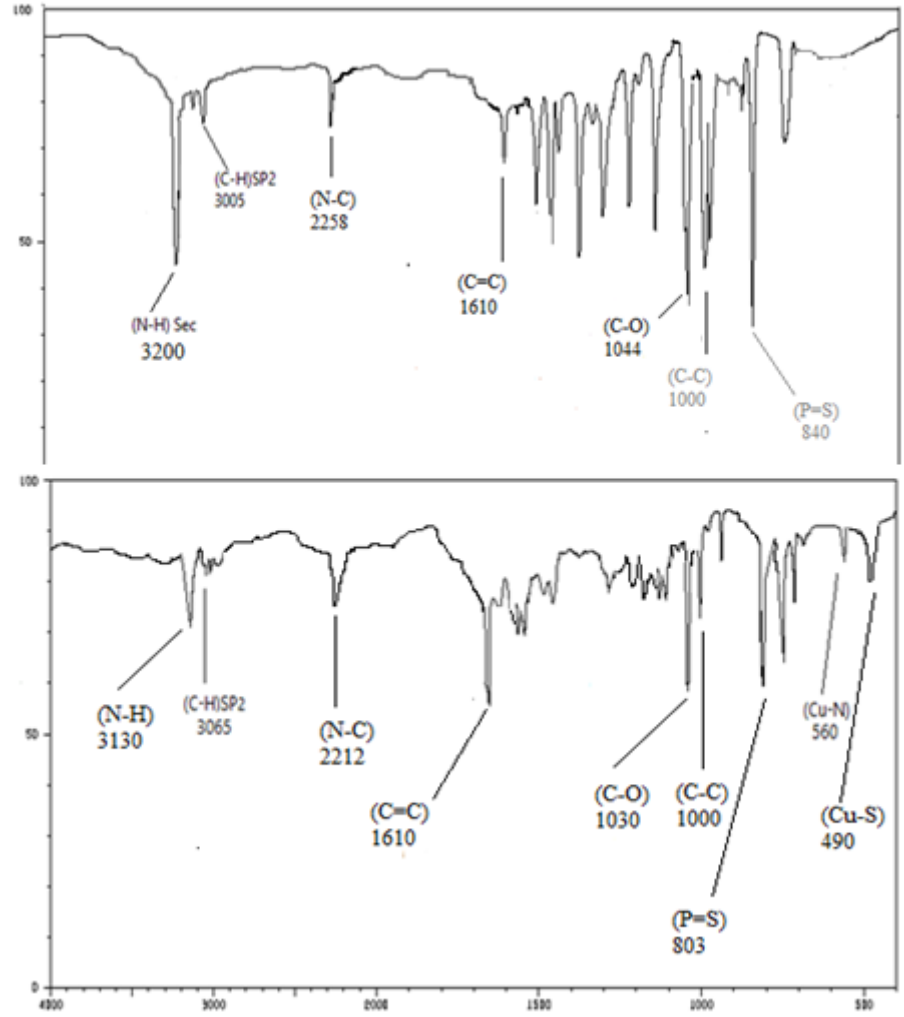
المعقد	$[Co(PSN)_2]Cl_2$					
الزمن t(min)	15	30	45	60	120	240
الناقلية (µs)	110	114	114	115	113	113
pH	6.2	6.3	6.20	6.23	6.33	6.36
درجة الحرارة (C^O)	19.1	19.8	20	20.3	20.4	20.4

نلاحظ من معطيات الجدول(3) أن نتائج التحليل العنصري العملية و المحسوبة نظرياً للمرتبطة و معقداتها المعدنية متفقة مع الصيغ الجزيئية المقترحة إذ تبين أن نسبة الارتباط (معدن: مرتبطة) هي (2:1) لتشكيل المعقدات التي تحمل الصيغة العامة $[M(PSN)_2]Cl_2$ و بذلك تسلك المرتبطة (PSN) سلوك مرتبطة ثنائية السن (Bidentate).

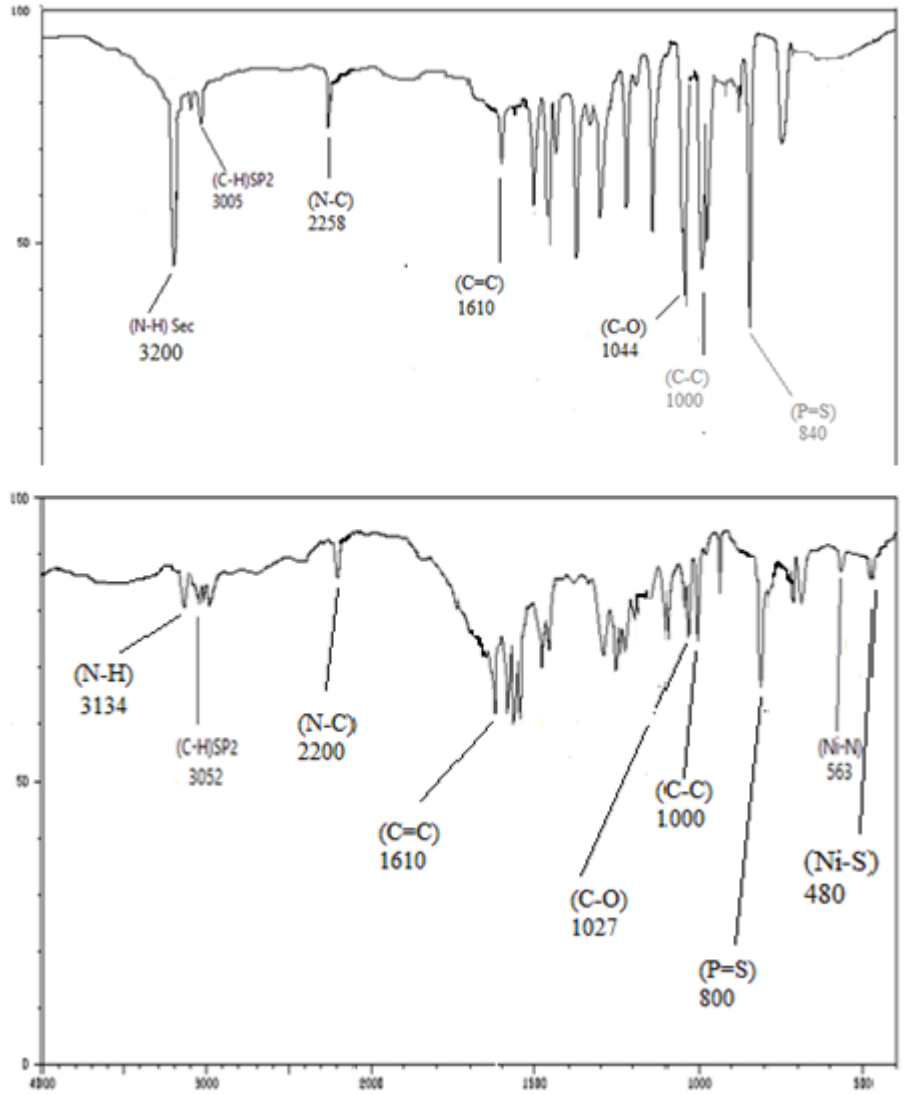
تم دراسة أطياف الأشعة تحت الأحمر (FT-IR) و أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible) للمرتبطة (PSN) و معقداتها المعدنية وفق الآتي:

تبين من خلال دراستنا لمطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR) الأشكال(5-4-3) أن أهم الامتصاصات المميزة لإثبات هوية المرتبطة الحرة و معقداتها المعدنية هي عصابات امتصاص الروابط (P=S,N-H,C-O,C-N) حيث توضح نوع و طبيعة تساند المرتبطات مع المعادن ،و مواقع الارتباط لتشكيل معقدات و ذلك من خلال الانزياحات الحاصلة، حيث لوحظ انزياح عصابة امتصاص المجموعة (N-H) في معقدات المعادن وتتراوح ما بين الأعداد الموجية ($\bar{\upsilon}$= 3120-3134cm^{-1})، و انزياح عصابتي امتصاص المجموعتين ال (C-N) و(C-O) باتجاه التواتر الأقل لتكونان عند المجالات ($\bar{\upsilon}$ =2200-2212cm^{-1}، 1027-

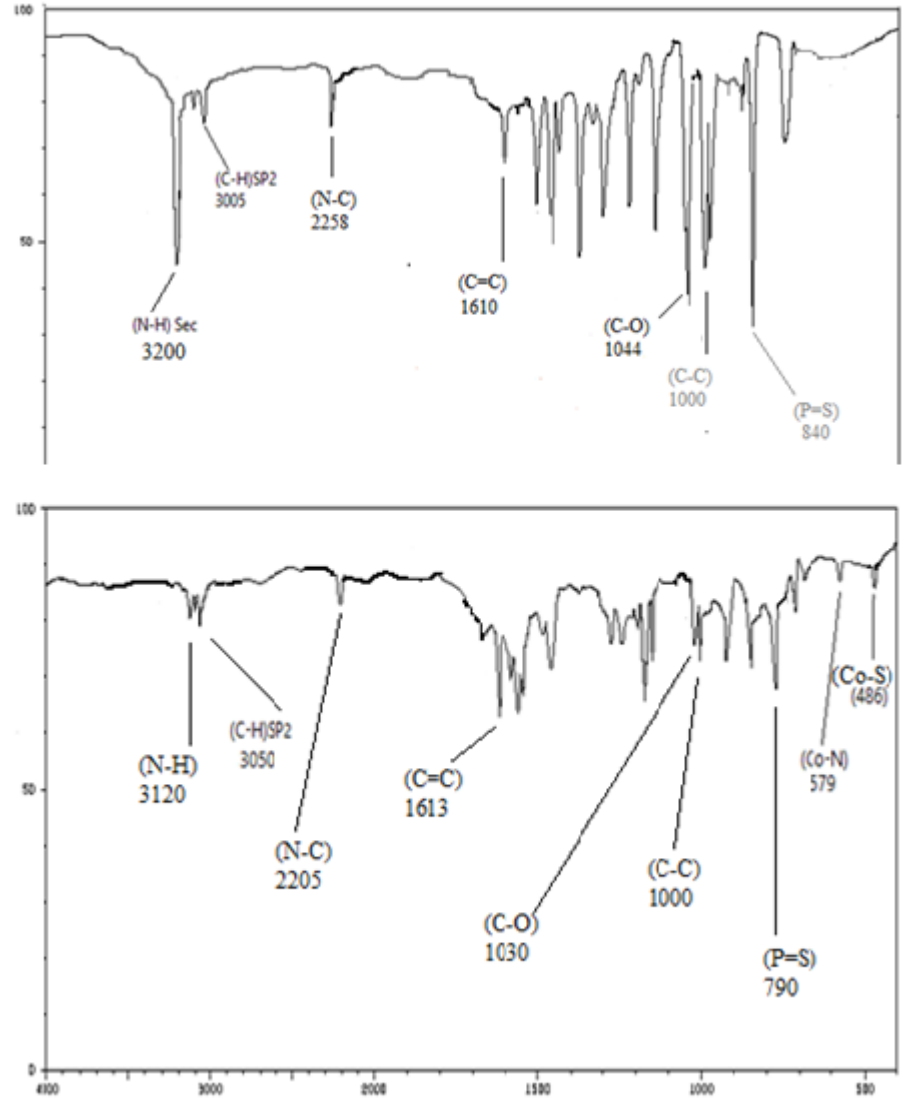
($\bar{\upsilon}$ =1030cm^{-1}) علـى التـوالي ممـا يؤكـد مشـاركتهما بالتعقيـد (N-H). و كمـا أظهـر الطيـف انزيـاح عصـابة امتصـاص المجموعـة (P=S) لتظهـر عنـد المجـال (790- $\bar{\upsilon}$ =803cm^{-1})، و تظهـر أيضـاً عصـابتي امتصـاص لـم تكونـان فـي طيـف المرتبطـة الحـره عنـد المجـال ($\bar{\upsilon}$ =560-579cm^{-1}، $\bar{\upsilon}$ =486-490cm^{-1}) يمكـن أن تعـودان لتشـكيل الـروابط (M-S,M-N) علـى التـوالي.، مـن المقارنـة السـابقة بـين طيفـي المرتبطـة الحـرة و المعقـد المعدنيـة نسـتنتج حـدوث التسـاند علـى مجموعـة (N-H) و (P=S) ايميد و تشكيل المعقدات . تم التأكد من القيم وفق المراجع [9-10] .



الشكل (3): طيف الأشعة ما تحت الأحمر للمعقد $[Cu(PSN)_2]Cl_2$



الشكل (4): طيف الأشعة ما تحت الأحمر للمعقد $[Ni(PSN)_2]Cl_2$



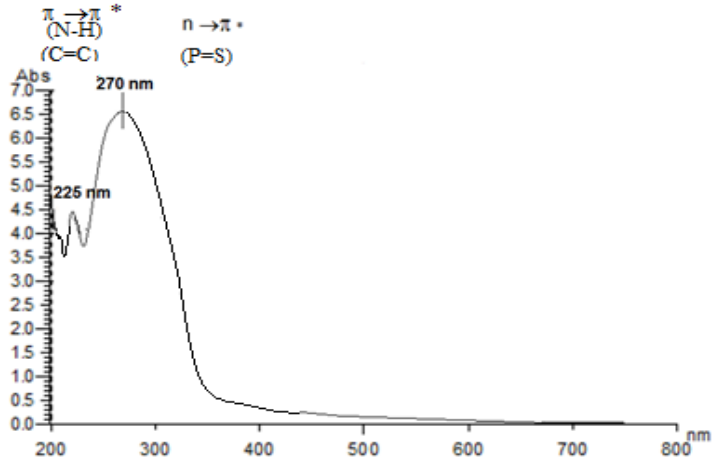
الشكل (5): طيف الأشعة ما تحت الأحمر للمعقد $[Co(PSN)_2]Cl_2$

جدول(7) طيف تفسير طيف الامتصاص للمرتبطة(PSN) و المعقدات المعدنية باستخدام الأشعة ما دون الحمراء

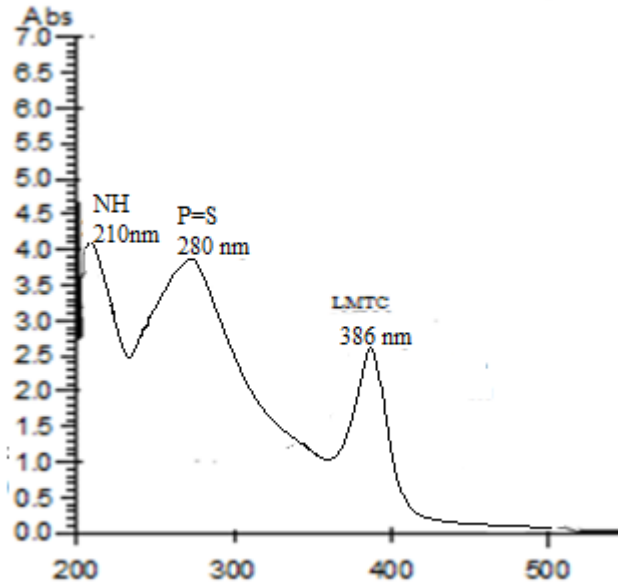
الرابطة	N-H	P=S	C-N	C-O	M-N	M-S
PSN	3200	840	2258	1044	-	-
$[Cu(PSN)_2]Cl_2$	3130	803	2212	1030	560	490
$[Ni(PSN)_2]Cl_2$	3134	800	2200	1044	563	480
$[Co(PSN)_2]Cl_2$	3120	790	2205	1027	579	486

أظهرت دراسة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–visible) للمرتبطة في مذيب دي كلورو ميتان و باستخدام خلية ذات عرض (1cm) و عند درجة حرارة الغرفة وجود عصابتي امتصاص (λ max) الشكل(6) عند طول موجة (226,270nm) يمكن أن تعزى عصابة الامتصاص الأولى عند ال(nm 226) إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) العائدة للمجموعة (NH) و (C=C) العائدة للحلقة العطرية، ويمكن أن يعزى امتصاص العصابة الثانية في ال(nm 270) إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حره على ذرة الكبريت لزمرة(P=S) [11].

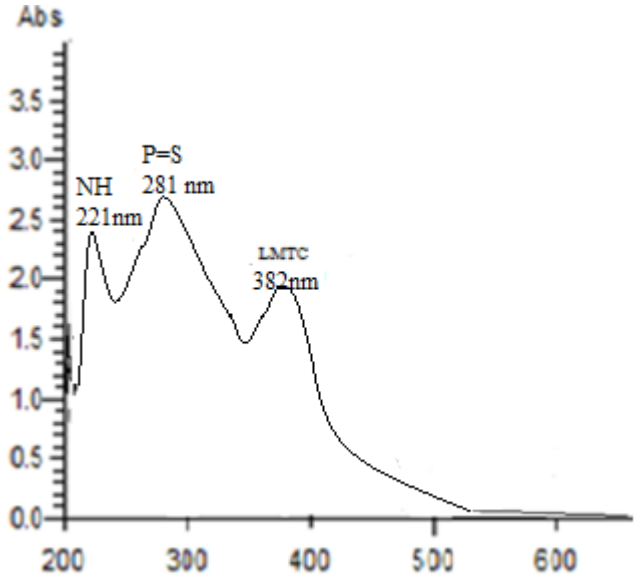
عند دراسة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–visible) للمعقدات الأشكال(9–8–7) و بالمقارنة مع طيف المرتبطة الحره لوحظ انزياح عصابة الامتصاص الأولى باتجاه التواتر الأقل و تظهر عند طول موجة يتراوح مابين –210) (221nm مما يؤكد حدوث التعقيد و مشاركة زمرة (NH) في عملية التعقيد، كما لوحظ انزياح عصابة امتصاص الثانية العائدة ل(P=S) لمشاركتها بالتعقيد .كما لوحظ وجود عصابة لم تكن موجوده تتراوح ما بين القيم (382–389nm) و غالباً تعود إلى أنتقال الشحنة (LMTC) نتيجة لمنح الأزواج الالكترونية الحرة من الأيون إلى المرتبطة.



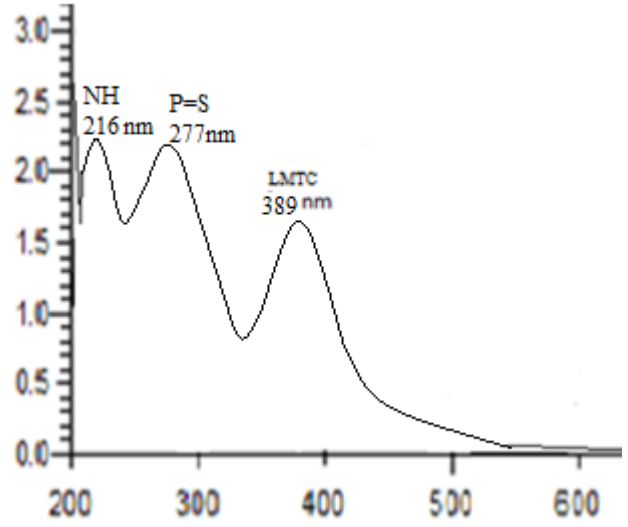
الشكل (6): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمرتبطة الحرة (PSN)



الشكل (7): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Cu(PSN)_2]Cl_2$



الشكل (8): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Ni(PSN)_2]Cl_2$



الشكل (9): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Co(PSN)_2]Cl_2$

جدول(8) طيف تفسير طيف الامتصاص للمرتبطة(PSN) و المعقدات المعدنية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية

	N-H	P=S	LMCT
PSN	225	270	____
$[Cu(PSN)_2]Cl_2$	210	280	386
$[Ni(PSN)_2]Cl_2$	221	281	382
$[Co(PSN)_2]Cl_2$	216	277	389

3-3-1- الكشف عن أيونات الكلور خارج كرة التساند للمعقدات المحضرة:

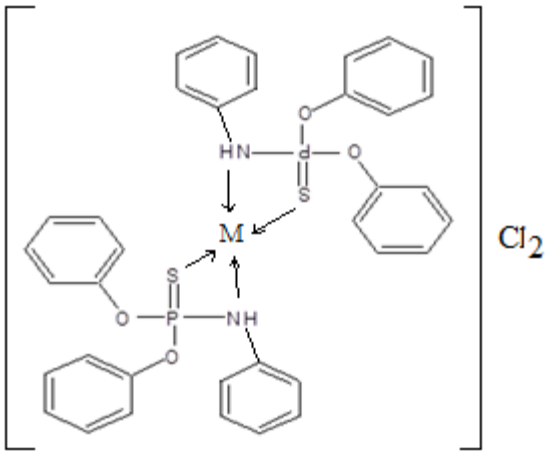
حضرت محاليل بتركيز 0.001M من المعقدات و حضرت محاليل من نترات الفضة في إيتانول بتركيز 0.001M، و تم إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول المعقدات يلاحظ تشكل عكر في جميع المعقدات و بالتالي هذا دليل أن المعقدات تحتوي أيونات الكلور خارج كرة التساند .

3-3-2- الكشف عن أيونات الكلور داخل كرة التساند للمعقدات المحضرة:

رشح الراسب المشار إليه في الفقرة السابقة ثم أخذت المعقدات (كل معقد على حدا) و جرى تفكيكها بواسطة حمض الأزوت المركز و بعد ذلك تم إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة المحضرة مسبقاً لوحظ عدم تشكل عكر أبيض و هذا يدل على عدم وجود الكلور في كرة التساند الداخلية .

نتيجة لما تقدم أعلاه ، و اعتماداً على الدراسة الطيفية و الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة، نقترح لها الصيغة الجزيئية العامة $[M(PSN)_2]Cl_2$و جميعها مستقرة و ثابتة في الهواء الجوي وهي مربع مستو (Square Planar) لوجود مانحين

قـويين (N,S) و عـدد التسـاند 4 و تكـوين حلقـات مخلبيـة يثبـت الشـكل المسـتوي بسـبب القيـود البنيويـة و الالكترونيـة وفـق المرجـع [12]، وفقـاً لمـا سـبق نقتـرح الصـيغة العامـة للمعقدات :



M: Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+}

4- القسم التجريبي:

4-1- الأجهزة و المواد الكيميائية المستخدمة:

جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR)

A) Jascow - Infrared Spectrophotometer Fourier Transform
FT/IR-spectrum-4100 (KBr).

جهاز مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبرتون

Bruker - Nuclear Magnate Resonance Spectra
NMR-400MHz

جهاز التحليل العنصري

Elemental Analyzer (CHN)

Euro-Vector- CA-3000

جهاز قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible)

Jascow - (UV-Visible) Spectrophotometer
(UV-Visible) / V-350

جهاز درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus

ميزان حساس Sartorius BL-210S

سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta – 243

المواد الكيميائية المستخدمة كانت من إنتاج الشركات

1- الأنيلين نقاوة 95% أوربي 2– إيتانول مطلق نقاوة 99.5% أوربي 3- فينول نقاوة 99.5 % أوروبي 4- كلوريد النحاس اللامائي نقاوة 99 % أوروبي5- صوديوم نقاوة 99 % أوروبي 6- كلوريد الكوبالت اللامائي نقاوة 99 % أوروبي 7- كلوريد النيكل اللامائي نقاوة 99 % أوروبي 8- حمض الكبريت نقاوة 96% أوروبي 9 - كلوريد الكالسيوم نقاوة 95 % هندي10- ثنائي اثيل الايتر نقاوة 98% هندي 11– ثلاثي كلوريد تيو فوسفوريل نقاوة 98% هندي 12- كلوريد الألمنيوم نقاوة 99% هندي 13- كبريت 99% هندي

4–2– طرائق التحضير:

أولاً: اصطناع المرتبطة (PSN): O,O دي فينيل _ فينيل فوسفور أميدو ثيوات

1– يوضع في حوجلة دائرية سعة 100ml مزودة بعنقين وزن 6,875 g بما يعادل 0.05mol من ثلاثي كلوريد الفوسفور PCL3 و كمية من الكبريت الأصفر 1,6 g بما يعادل 0.05 mol ، ثم يضاف بواسطة قمع زجاجي كمية مقدارها 0,1 g من كلوريد الألمنيوم اللامائي $ALCL_3$ كوسيط . تغلق احدى فتحات الحوجلة بمكثف مرتد ينتهي بأنبوب يحتوي كلوريد الكالسيوم ، ثم يحرك المزيج بعد أغلاق الفتحة الأخرى بسدادة زجاجية ، بعد ذلك يتم تسخين محتوى الحوجلة بالتدريج حتى ذوبان و اختفاءالكبريت دليل على انتهاء التفاعل

2- تحضر بأخذg 9,411 من الفينول بما يعادل 0,1mol مع 2,3g من معدن الصوديوم في وسط من التولوين النقي و يوضع في حوجلة تغلق بمكثف مرتد و تنتهي بأنبوب من كلوريد الكالسيوم .

3- يبرد محتوى حوجلة تفاعل فينولات الصوديوم الشار إليها في الخطوة السابقة في حمض مثلج ، يضاف ثلاثي كلوريد تيو فوسفوريل دفعة واحدة وفق نسب التفاعل المطابقة مع التحريك الجيد و المستمر لمدة ثلاث ساعات لأن التفاعل ناشر للحرارة

4- يؤخذ كمية من المركب دي فنيل كلورو الفوسفات (PhO)2PSCL بمقدار 0.01mol تحل الكمية في البنزن النقي بحوجلة سعة 500mlمزودة بعنقين بحيث نأخذ مقدار من البنزن بحوالي 200ml

5- نركب مكثف مرتد في أعلاه يوضع قمع يحتوي كلوريد الكالسيوم في أعلى المكثف . يجهز في قمع تنقيط مقدار من الانيلين 0,92g اي ما يعادل 0,01mol

6- تسخن الحوجلة التي تحتوي دي فنيل كلورو الفوسفات حتى الدرجة 35C° مع التحريك المستمر لمدة ساعة تقريبا" ، ثم يضاف الانيلين الموجود في قمع التنقيط ببطء شديد لمدة ساعة من الزمن ، بعد انتهاء الإضافة ترفع درجة الحرارة الى 55C° مئوية مع بقاء التحريك ، يستمر بالتسخين لمدة ثلاث ساعات متواصلة .

ثانياً: الطريقة العامة لتحضير المعقدات المعدنية

1- تؤخذ كمية (0.002mol,0.682gr) من المرتبطة(PSN) في دورق مدور ذو فتحتين سعة (500ml) مزود بمحرك مغناطيسي و مبرد عكوس و قمع تنقيط بكمية 150 ml من الايتانول المطلق.

2- سخن مزيج التفاعل عند درجة حرارة 60C° و التحريك الدوراني المستمر حتى إتمام الانحلال.

3- يذاب (0.001mol) من كلوريدات المعادن اللامائية MCl_2 حيث [M: Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+},] في 50ml من الايتانول المطلق، و توضع في قمع تنقيط

4- تسخين المحلول في حمام مائي عند درجة حرارة 60C° لفترة 4 ساعات متواصلة تحت التقطير المرتد حيث يلاحظ تشكل راسب يختلف لونه بحسب المعدن .

5- يبرد مزيج التفاعل بدرجة حرارة المخبر و يترك لفترة 48 ساعة حيث يلاحظ تشكل راسب يفصل بالترشيح و يغسل بثنائي اثيل الايتر و تحدد درجة الانصهار و مردود التفاعل.

5-الاستنتاجات والتوصيات:

1- المرتبطة(PSN): O,O دي فينيل _ فينيل فوسفور أميدو ثيوات مرتبطة جديدة تم تحضيرها بتفاعل دي فنيل كلورو الفوسفات مع الأنيلين.

2- عينت هوية المرتبطة (PSN) بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء و طيف الطنين النووي المغناطيسي و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية .

3- استخدمت المرتبطة (PSN) في اصطناع معقدات بعض أيونات المعادن الانتقالية و بناء على الدراسة السابقة تم تحديد الصيغة الجزيئية و هي من الشكل $[M(PSN)_2]Cl_2$ و جميعها مستقرة و ثابتة في الهواء الجوي و هي مربع مستو.

4- تتساند المرتبطة(PSN) مع الأيونات المعدنية من خلال مجموعة (N-H) و مجموعة (P=S) تلعب بذلك دور مرتبطة معتدلة مانحة ثنائية NS

5- نسبة الارتباط (مرتبطة – معدن) هي (1:2) .

مما تقدم نخلص إلى أهم التوصيات التالية:

1- دراسة الخصائص البيولوجية للمرتبطة المحضرة و معقداتها .

2- إمكانية الحصول على معقدات جديدة باستخدام معادن أخرى .

المراجع :

[1]*SINGH, HISKEY G B,2007. Solvent extraction of copper by Cyanex 27 2, [J]. Hydrometallurgy, 37: pp. 129−147.*
[2] - *SINGH.B.K, PRAKASH.A, RAJOUR.H.K, BHOJAK.N & ADHIKARI.D,2017-Spectroscopic characterization and biological activity ofZn(II), Cd(II), Sn(II) and Pb(II) complexes with Schiff base derivedfrom pyrrole-2-carboxaldehyde and 2-amino phenol*
[3] *DR. OMER YOUSIF OMER,2000 . reaction of urea thiourea and trteir derivatives with tertiary phosphine transition metal halides. Athesis Submitted to the U.OF K . University of Khartoum .VOL 167 . P: 298-301* **Spectrochimica Acta Part A**, V76, pp.376-383.
[4]- *NILAY KUMAR DEY وHAI WHANY LEE ,2007. Anilinolysis Diphenyl Thiophosphinicl Choride and Theoretica Studies on various $R_1R_2P(O$ or$S)Cl$. VOL 28 . P: 3-8*
[5] PRASAD, S.; AGARWAL, R. K,2008, ***Research Letters in Inorganic Chemistry***, Article 1D350921, P.4.
[6]- *YOSHIDA,J.2025. Chirality transfer in nematic liquid crystals via octahedral coordination compounds, VOL 50, P: 1-15*
[7] - CREAVEN.B.S, DUFF.B, EGAN.D.A, KAVANAGH.K, ROSAIR.G,THANGELLA.V.R & WALSH.M, 2010.Anticancer and antifungalactivity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derivedSchiff bases, **Inorganica Chimica Acta**, V363, pp.4048-4058.
[8] - *ECKHARD HERRMANN, ZDIRAD ZAK MOEIN NOUAMAN,2000. Unerwartete Reaction von Diphenoxythiophosphoryl chloride and Diphenoxythiophosphoryl chloride In Acetonitril Die Ersten Vertreter Eines N-Phosphorylierten 3-Amino-Crotonitrils- Strukturuntersuchungen , Malaysia, Vol.164 ,p.103-129.*
[9]. FAN.Y.H, WANG.A.D, BI.C.F, XIAO.Y, BI.S.Y, ZHANG.X &WANG.O, 2011.Synthesis, crystal structure and anticancer activityof 2D-coordination polymer of cerium(III) with chiral Schiff basetrans - N,N′- bis -(2-hydroxy-1-naphthalidehydene) - (1R , 2R)-cyclohexane diamine, **Synthetic Metals**, V161, pp.1552-1556.
[10]-LOUDON, G. M., 2002, "**Organic Chemistry**", Ed.4th,

Addison- Wesley, California, P.874.
[11]- SILVERSTEIN,R.M;WEBSTER,F,2014, ***Sperctrometri***c Identification of Organic Compounds, New York:John Wiley Sons.
[12]-ENAMULLAH,M:HAQUE,I:RESMA,2025.Square planar vs pyramidal copper (II)-Complexes with Schiff base ligands .RSC Advances,15,18358-18371.