College of Basic Education Researchers Journal. ISSN: 7452-1992 *Vol. (20), No.(1), (2024)*

CC BY

تحضير معقدات لليكاند ٢ـ(سايكلو هكسايل) ثايوـ٥ـفنيل ٤,٣,١ـ اوكسادايازول

احمد مظفر محمد
جامعة الموصل / كلية التربية للبنات / قسم الكيمياء

عامرة جهاد احمد
جامعة الموصل/ كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء

(قدم للنشر في ٢٠٢٢/١١/١٥ ، قبل للنشر في ٢٠٢٣/٢/٢٧)

ملخص البحث:

يتضمن البحث تحضير وتشخيص عدد من المعقدات الجديدة للنحاس (II) والخارصين (II) والزئبق (II) والفضة (I) والبلاتين (IV) والرصاص (II) مع ليكاند مشتق من الاوكسادايازول (OXH) وهو: ٢ـ (سايكلو هكسايل) ثايوـ٥ـفنيل ٤,٣,١ـ اوكسادايازول (OXC)، وبالنسب المولية (١:١) و(٢:١) و(٣:١) (فلز : ليكاند) ذات الصيغ العامة هي :

$[M(OXC)X_2]H_2O$ $[M(OXC)Cl_2]$

X= NO_3-, CH_3COO M= Hg(II) , Pb(II) -M= Cu(II) , Zn(II)

$[M(OXC)_2]X_2$

X= Cl–, NO_3-, CH_3COO -M = Cu (II), Zn (II), Hg (II), Pb (II)

$[Ag(OXC)]NO_3$ $[Pt(OXC)_3]Cl_4$

OXC = ٢ـ (سايكلو هكسايل) ثايوـ٥ـفنيل ٤,٣,١ـ اوكسادايازول

شخصت المعقدات المحضرة باستخدام تقنيات كيمياوية وفيزياوية وطيفية مختلفة مثل قياسات التحليل الدقيق للعناصر والتوصيلية المولارية وأطياف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الالكترونية والحساسية المغناطيسية .واقترحت الدراسات أن الأيونات الفلزية تأخذ الأعداد التناسقية ٦,٤,٢ وإن المعقدات رباعية التناسق لها بنية المربع المستوي في حين تأخذ المعقدات سداسية التناسق بنية ثماني السطوح وبنية منحرفة عن الخطية لمعقد الفضة (I) .

الكلمات المفتاحية : معقدات مشتقات الاوكسادايازول، معقدات العناصر الانتقالية، معقدات النحاس (II)، الخارصين (II)، الزئبق (II)، الفضة (I) والبلاتين (IV) والرصاص (II).

College of Basic Education Researchers Journal. ISSN: 7452-1992 *Vol. (20), No.(1), (2024)*

Preparation Complexes of Ligand 2–Cyclohexyl Thio–5–Phenyl–1,3,4–Oxadiazole

Amed Mudafar Mohammed
University of Mosul /
College of Education for Girls /
Dept. of Chemistry

Amira Jihad Ahmed
University of Mosul /
College of Education for Pure Science
-EDUPS /Dept. of Chemistry

Abstract:

This study deals with the preparation and investigation of a number of new complexes of Cu(II) , Zn(II) , Hg(II) , Ag(I) , Pt(IV) and Pb(II).The complexes were formed by the reaction of the mentioned metal ions with the ligand which is derived from oxadiazole, 2–cyclohexy lthio–5–phenyl–1,3,4–oxadiazole (OXC) in the molar ratio (1:1) , (1:2) and (1:3) (metal to ligand).The prepared complexes having general formulae:

$[M(OXC)Cl_2]$ $[M(OXC)X_2]H2O$

-M= Cu(II) , Zn(II) M= Hg(II) , Pb(II) X= NO_3-, CH_3COO

$[M(OXC)_2]X_2$

-M = Cu (II), Zn (II), Hg (II), Pb (II) X= Cl–, NO_3-, CH3COO

$[Pt(OXC)_3]Cl_4$ $[Ag(OXC)]NO_3$

OXC = 2–cyclohexyl thio–5–phenyl–1,3,4–oxadiazole

These complexes have been characterized by variety of chemical, physical and spectroscopic techniques, such as elemental analysis, molar conductance, Infrared absorption spectra, electronic spectra and magnetic susceptibility measurements. These studies indicate that the tetracoordinate complexes have square planer structure and the hexacoordinate complexes have octahedral structure while bidentate complex for Ag(I) have been found to have non-linear (deviated) structure.

المقدمــة Introduction

الاوكسادايازول (Oxadiazole) من المركبات الأروماتية خماسية الحلقة غير المتجانسة، والتي تحتوي على ذرة أوكسجين وذرتي نتروجين وذرتي كاربون، يمكن أن تعمل النتروجين والأوكسجين كذرات واهبة للإلكترونات.

إن للاوكسادايازول أربع صيغ ايزومرية مختلفة باختلاف مواقع الذرات غير المتجانسة [1] وهي:-

[I] 1,2,3–Oxadiazole

[II] 1,2,4–Oxadiazole

[III] 1,2,5–Oxadiazole

[IV] 1,3,4–Oxadiazole

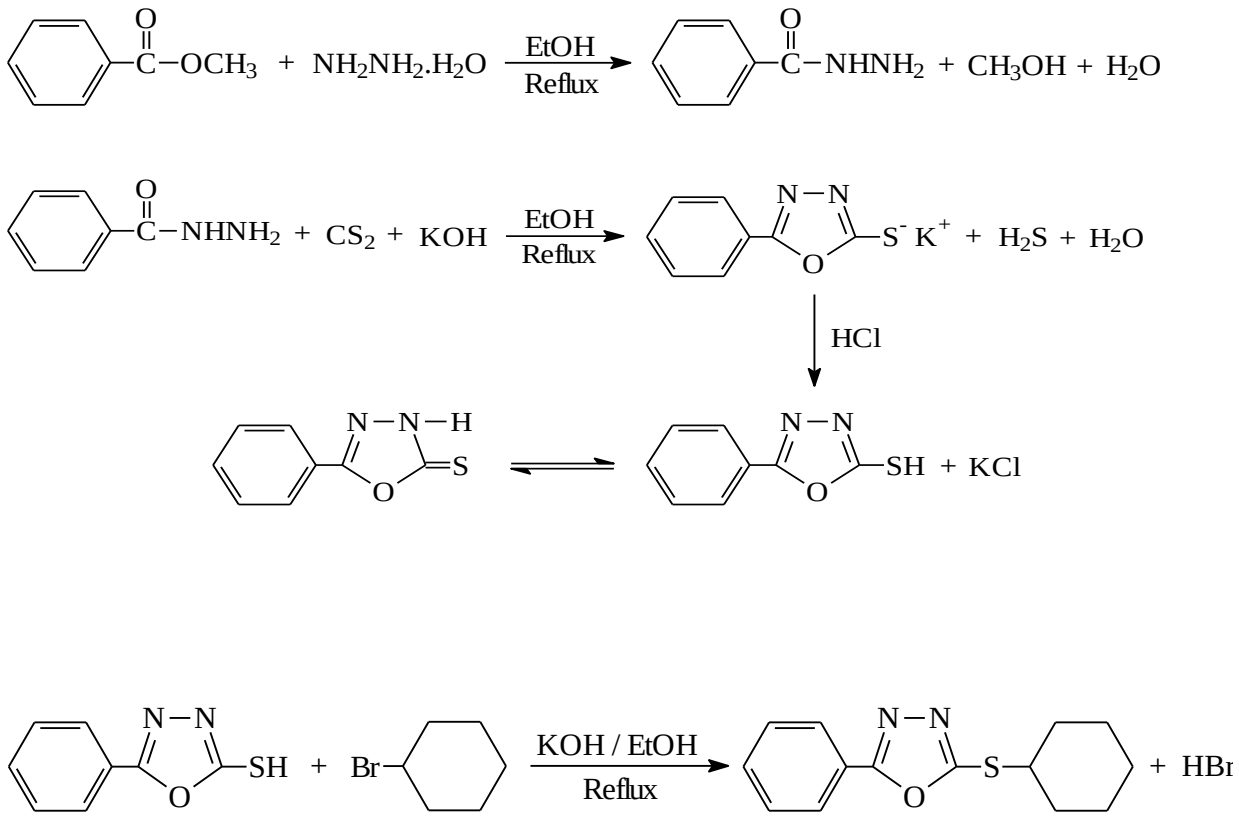
وكما موضحة الصيغ التركيبية لها في أدناه:-

[I] [II] [III] [IV]

وجد أن لمشتقات 4,3,1– اوكسادايازول تكون أهمية كبيرة من الناحية البايولوجية ولها دوراً حيوياً في هذا المجال حيث أن عدد كبير منها له أهمية علاجية فهي تستخدم بشكل واسع كمضادات للجراثيم والفيروسات ومرض السل والالتهابات والتهاب الكبد الفيروسي [٢,3] واغلب المركبات التي تم دراستها تحتوي على مجاميع معوضة في الموقعين (٢،٥) حيث كانت فعالة كمضادات للجراثيم والسرطان [4] ، كما إن لمشتقات الاوكسادايازول أهمية زراعية وكمضادات للمايكروبات والفطريات [5]. وقد درس Bavin المركب ٢-(٥-نترو-٢-فوريل)-4,3,1-اوكسادايازول ومشتقات أخرى له وتبين إنها تسلك جميعها مضادات فعالة للأحياء المسببة للمرض Pathogenetic Organisms [6]. وفي عام (2002) حضرت معوضات للأوكسادايازول 5-(2-ثنائي مثيل امينو-6-مثيل-4-بيريميدينيل-مثيل سلفانيل)-4,3,1-اوكسادايازول-2-ثايون، أظهرت هذه المركبات فعالية بايولوجية مضادة للالتهابات[7] . وفي العام نفسه حضر (Juanzou) وجماعته[8] سلسلة معوضات جديدة للبايرادوزون الحاوي على 4,3,1-اوكسادايازول ودرست فعاليتها البايولوجية ضد نوعين من الفطريات (Usheat leafrust, Puccinia recondite) وتبين من

الدراسة فعاليتها البايولوجية لقتل الفطريات . بالاضافة لذلك في عام ٢٠٢٠ قدمت سلمى واخرون [9] تحضير سلسلة من مشتقات ٢- امينو -١، ٣، ٤- اوكساديازول وتم اختبار فعاليتها البايولوجية كمضادات للبكتريا.

وكان الهدف من هذا البحث هو تحضير معقدات جديدة للاوكسادايازول ، أما الصيغ التركيبية للمادة الأولية والليكاند الأساس والمشتق مبينة في الشكل (1) .



شكل (١) يبين الصيغة التركيبية للمادة الأولية والليكاند الأساس والليكاند المشتق المحضر

طرائق العمل

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة مجهزة من شركة (Aldrich, BDH, Fluka)

1/ تحضير المركب بنزويل هيدرازين (المادة الأولية)

يضاف (0.1 مول ، 5 غم) من الهيدرازين المائي إلى (0.1 مول ، 13.6 غم) من بنزوات المثيل على شكل قطرات مع التحريك المستمر ، وبعد انتهاء الإضافة يصعد المزيج لمدة ساعتين ثم يبرد المحلول في حمام ثلجي وبالتبريد يتكون راسب أبيض يرشح ويغسل بالايثانول البارد ويجفف [10].

درجة انصهار بنزويل هيدرازين 114مْ

القيمة المعتمدة في المصادر 112مْ

اللون : أبيض

الصيغة الكيميائية $C_7H_8N_2O$

	% C	% H	% N
نظرياً	61.69	5.87	20.58
عملياً	61.63	5.84	20.52

2/ تحضير الليكاندات

1.2 تحضير الليكاند الاساس 2 – ثايو –5– فنيل –١، ٣، ٤– اوكسادايازول (OXH)

تم تحضير الليكاند حسب طريقة يونك وود [12,11]

يذاب (0.1 مول ، 13.6 غم) من بنزويل هيدرازين في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم من (0.1 مول ، 5.6 غم) في (70 مل) ايثانول ، ثم يضاف إلى المزيج (2 مول،120 مل) من ثنائي كبريتيد الكاربون وتجرى عملية التصعيد الحراري لمدة (16–18) ساعة حتى يتوقف انبعاث غاز H_2S (يستدل على ذلك من خلال الرائحة واسوداد ورقة مبللة بمحلول خلات الرصاص) ، بخر المذيب تحت الضغط المخلخل ، ويضاف الحجم القليل المتبقي إلى الثلج المجروش ، ثم يحمض بحامض الهيدروكلوريك المخفف مع التبريد والتحريك، يرشح الراسب المتكون وتعاد بلورته باستخدام الايثانول ، كانت نسبة الناتج 85 % .

	% C	% H	% N
نظرياً	53.93	3.37	15.73
عملياً	53.71	3.28	15.81

درجة انصهار الليكاند (OXH) الملاحظة 220مْ

درجة انصهاره المقررة 219مْ

الصيغة الكيميائية $C_8H_6N_2OS$

٢.٢ تحضير الليكاند 2–سايكلوهكسايل ثايو– 5–فنيل–4,3,1–اوكسادايازول (OXC)

لتحضير هذا المشتق اتبعت الطريقة المنشورة في الأدبيات [13]

اذيب (٠.١ مول، ٢١ غم) من 2-ثايو-٥-فنيل-4,3,1-أوكسادايازول في محلول كحولي لهيدروكسيد البوتاسيوم (5.6 غم مذاب في ٢٥٠ مل ايثانول) مع التحريك المستمر، ثم أضيف إليه (٠.١ مول، ١٦.٣ غم) من بروموسايكلوهكسان على شكل قطرات مع التحريك المستمر وأجريت عملية التقطير الأرجاعي لمدة (3) ساعة ، ثم برد المزيج الى درجة حرارة الغرفة وأضيف الى (٥٠٠ مل) من الماء المثلج ، لوحظ تكون قطرات زيتية بنية اللون ، استخلصت بواسطة الأيثر ، ثم بخر المذيب وتم الحصول على راسب قهوائي فاتح اللون ، وأعيدت له البلورة من الأيثانول وكانت نسبة الناتج 50%

درجة انصهار الليكاند OXC ٢٧٣ مْ

الصيغة الكيميائية $C_{14}H_{16}N_2OS$

	% C	% H	% N
نظرياً	64.61	6.15	10.76
عملياً	64.61	6.11	10.75

3/ تحضير المعقدات:

تم تحضير المعقدات بإتباع الطرائق المنشورة في الأدبيات [14]

1.3 تحضير المعقدات بنسبة (1:1) (فلز: ليكاند)

يضاف (0.01) مول من الملح الفلزي (١.٧٠ غم $CuCl_2.2H_2O$ ، ١.٣٦ غم $ZnCl_2$ ، ١.٦٩ غم $AgNO_3$، ٣.٢٤ غم $HgNO_3$ ، ٣.٧٩ غم $Pb(CH_3COO)_2 .3H_2O$) المذاب في أقل كمية من الماء المقطر أو الايثانول إلى (٠.٠١ مول ، ٢.٦ غم) من الليكاند (OXC) المذاب في (25) مل من (96 %) ايثانول ويصعد المزيج حرارياً لمدة (½ ـ ٢) ساعة ثم يبرد مزيج التفاعل ويرشح الراسب المتكون ويغسل بالايثر ثم يجفف .

2.3 تحضير المعقدات بنسبة (2:1) (فلز: ليكاند)

يضاف (0.01) مول من الملح الفلزي (١.٧٠ غم $CuCl_2.2H_2O$ ، ١.٣٦ غم $ZnCl_2$ ، ٣.٢٤ غم $HgNO_3$ ، ٣.٧٩ غم $Pb(CH_3COO)_2 .3H_2O$) المذاب في أقل كمية من الماء المقطر أو الايثانول إلى (٠.٠٢ مول ، ٥.٢غم) من الليكاند (OXC) المذاب في (25)مل من (96 %) ايثانول ويصعد المزيج حرارياً لمدة (½ ـ ٢) ساعة ثم يبرد مزيج التفاعل ويرشح الراسب المتكون ويغسل بالايثر ثم يجفف .

3.3 تحضير معقد البلاتين بنسبة (3:1 فلز: ليكاند)

يضاف (٠.٠١ مول ، ٤.٨٥ غم) من ملح البلاتين الرباعي K_2PtCl_6 المذاب في أقل كمية من الماء المقطر إلى (0.03 مول ، ٧.٨ غم) من ليكاند OXC المذاب في (25) مل ايثانول ، لوحظ تكون راسب بني مصفر بعد استقرار المزيج في حمام مائي بدرجة (50) مْ رشح الراسب وغسل بالايثر وجفف .

*** النتائج والمناقشة والاستنتاجات :**

حضر في هذا البحث الليكاند 2–ثايو–5– فنيل –4,3,1 – أوكسادايازول (OXH) حسب طريقة Young and Wood التي ذكرت سابقاً (في الجزء العملي) كما حضر مشتق جديد للأوكسادايازول وهو (OXC) بطريقة الألكلة للمركب (OXH) مع بروموسايكلوهكسان في وسط قاعدي (KOH) ، وتم تحضير معقدات فلزية جديدة لليكاند (OXC) المشتق من (OXH) مع الأملاح الفلزية لعناصر النحاس (II) والخارصين (II) والزئبق (II) والرصاص (II) وبنسب مولية 1:1 و 2:1 فلز : ليكاند ، ثم حضر معقد جديد للفضة (I) وبنسبة ١:١ فقط وأخيراً تم تحضير معقد جديد للبلاتين (IV) بمفاعلة ملحه K_2PtCl_6 مع ليكاند (OXC) وبنسب 3:1 فلز: ليكاند.

إن المعقدات الناتجة جميعها مواد صلبة وأغلبها ملونة ومستقرة في الهواء ولها القابلية على الذوبان بصورة جيدة في مذيب ثنائي مثيل فورم أمايد (DMF) وثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) . لقد تبين من التوصيلة الكهربائية المولارية في مذيب (DMF) و(DMSO) إن أغلب المعقدات تسلك سلوك المركبات المتعادلة فهي غير الكتروليتية أي غير موصلة أو ضعيفة الموصلية في المحلول والقسم الآخر من المعقدات تسلك سلوك المركبات غير المتعادلة فهي الكتروليت وموصلة بنسبة (1:1) و (2:1) و (4:1) وكما موضحة في الجدول (1) [15].

لقد قيست العزوم المغناطيسية لمعقدات النحاس وقد أعطى المعقد (١) و (٢) قيمة للعزم المغناطيسي هي (١.٨٧، ١.٨٥) B.M على التوالي ، مما يشير إلى أن ذرة النحاس رباعية التناسق ذات الشكل المربع المستوي [16]، كذلك قيست العزوم المغناطيسية لمعقدات البلاتين (IV) وظهرت أنها دايامغناطيسية معطية قيماً للعزوم المغناطيسية تقترب من (0 – 0.8) B.M وهي تتفق مع ما نشر من بحوث [11].

جدول (١) النتائج التحليلية وبعض الخواص الفيزيائية والتحليلية لمعقدات OXC

رقم المعقد	الصيغة المقترحة	اللون	التوصيلية اوم$^{-1}$.سم^{2}.مول$^{-1}$	درجة الانصهار	تحليل العناصر المحسوبة نظريا / (عمليا)

%N	%H	%C	ار °م	Λ_{DMSO}	Λ_{DMF}			د
7.09 (7.18)	4.05 (3.93)	42.59 (42.35)	323*	7.5	----	اخضر غامق	[$Cu(OXC)Cl_2$]	١
8.55 (8.47)	4.88 (4.83)	51.34 (51.07)	312*	٧٠.٠	----	اخضر	[$Cu(OXC)_2$] Cl_2	2
7.06 (7.11)	4.03 (4.00)	42.39 (42.27)	345	9.0	----	ابيض	[$Zn(OXC)Cl_2$]	3
8.53 (8.61)	4.87 (4.83)	51.19 (50.89)	355	72.5	----	ابيض	[$Zn(OXC)_2$] Cl_2	4
9.77 (9.81)	3.72 (3.70)	39.08 (38.97)	265	36.0	----	ابيض	[$Ag(OXC)$]NO_3	5
7.52 (7.61)	4.29 (4.21)	45.12 (44.87)	275*	----	300	بني محمر	[$Pt(OXC)_3$]Cl_4	6
9.29 (9.36)	2.98 (2.95)	27.87 (27.59)	238	12.0	----	ابيض	[$Hg(OXC)(NO_3)_2$]H_2O	7

9.94 (9.90)	3.78 (3.76)	39.78 (39.71)	245	74.0	----	فضي	$[Hg(OXC)_2](NO_3)_2$	8
4.64 (4.72)	3.97 (3.93)	35.80 (35.67)	230	20.0	----	اصفر	$[Pb(OXC)(CH_3COO)_2]H_2O$	9
6.62 (6.75)	4.49 (4.41)	45.43 (45.15)	242	٧2.0	----	اصفر داكن	$[Pb(OXC)_2](CH_3COO)_2$	10

*d = decomposition temp.

في دراستنا هذه قيست الأطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة باستخدام ثنائي مثيل سلفوكسيد، وقد أعطت معقدات النحاس (II) والبلاتين (IV) أطياف (d–d) فضلاً عن أطياف انتقال الشحنة كما مبين في أدناه .

أن معقد النحاس (II) ذات شكل المربع المستوي يظهر حزمة امتصاص واسعة (Broad) في المنطقة المحصورة بين (15900 – 17735)سم$^{-1}$ ويعزى ذلك إلى تجمع الانتقالين الإلكترونين على شكل حزمة واسعة واحدة وذلك لتقارب موقعيها [17] .

$^2B_{1g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$

$^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$

أما الطيف الالكتروني لمعقدات البلاتين (IV) ذوات البرم الواطئ لنظام d^9 بنية ثماني السطوح يظهر ثلاثة حزم [19,18] تعزى إلى الانتقالات الالكترونية التالية :

$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$

$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$

$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$

وتظهر هذه الحزم في المنطقة (10000 – 32000)سم$^{-1}$ ، وفي دراستنا أظهرت معقدات البلاتين (IV) (6) حزم امتصاص بحدود (12738 – 31250)سم$^{-1}$ وإن هذه الحزم تتفق بشكل عام مع معقدات البلاتين (IV) سداسية

التناسق ذات بنية ثماني السطوح [19] ، فضلاً عن ذلك فقد أعطت المعقدات المحضرة عند قياس الطيف الالكتروني لها حزماً إضافية في المنطقة فوق البنفسجية القريبة من الطيف وفي المدى (44843) سم$^{-1}$ تعود إلى حزم انتقال الشحنة (Charge transfers) كما مبين في الجداول (3,2) .

جدول (٢) الأطياف الالكترونية لمعقدات النحاس (II) باستخدام مذيب DMSO

رقم المعقد	الصيغة	ν cm^{-1}	C.T cm^{-1}	البنية
1	$[Cu(OXC)Cl_2]$	17735	29850	S.P
٢	$[Cu(OXC)_2]Cl_2$	15900	25974	S.P

S . P = Square planer

جدول (٣) الأطياف الالكترونية لمعقدات البلاتين (IV) باستخدام مذيب DMSO

رقم المعقد	الصيغة	ν_1 cm^{-1}	ν_2 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}	C.T cm^{-1}	البنية
6	$[Pt(OXC)_3]Cl_4$	12738	26315	31250	44843	OCT

Oh = octahedral

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها المحضرة في المدى (400 – 4000) سم$^{-1}$ و (200 – 4000) سم$^{-1}$ ، ودرست مواقع الجهات التناسقية في جزيئات الليكاندات وتكوين الأواصر بين الفلز والليكاند بمقارنة أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات الحرة ومعقداتها . أظهر طيف الليكاند حزمة بشكل مميز في المنطقة (2730)سم$^{-1}$ والتي تمثل التردد الاتساعي لحزمة (S – H) وظهر التردد الامتطاطي لحزمة (N–H) لمجموعة الثايوأمايد عند (3140)سم$^{-1}$ وهذا يؤيد وجود ظاهرة التوتوريزم [20] ، ومن الملاحظ أن هاتين الحزمتين تختفيان عند ارتباط الفلز بالليكاند وهذا يتفق مع ما سبق من دراسات [21] دلالة على تناسق الفلز مع الليكاند من خلال ذرتي النتروجين والكبريت ومن المعروف أن طيف مجموعة الثايوأمايد يظهر أربع حزم امتصاص مميزة وهي ذات فائدة تشخيصية كبيرة، وتظهر ضمن المدى تقريباً (1500,1000,800) حيث تتوزع حزم الامتصاص لمجاميع

δ(C – H) , ν(C=N) مع حزم امتصاص δ(N – H) ، ν(NCS) ، لقد ساعد وجود مجموعة الثايوأمايد ضمن تركيب الليكاند في تشخيص المعقدات المحضرة بشكل واضح، لوحظ حدوث إزاحة لحزمة الثايوأمايد (I) في طيف المعقدات نحو الترددات العالية بمقدار (20 – 40)سم$^{-1}$ مع انخفاض في الشدة مما يدل على اشتراك ذرة النتروجين في التآصر ، وانشطار الحزمة (II)وظهور حزمة مزاحة بمقدار(10 – 35)سم$^{-1}$ نحو الترددات الواطئة مع اختزال في الشدة ، وأخرى مزاحة بمقدار (10 – 30)سم$^{-1}$ على شكل كتف (broad) نحو الترددات العالية ، وتكون هذه الحزمة ناتجة عن (C=S) بدرجة كبيرة و(C=N) بدرجة واطئة ، وإن هذه الإزاحة تشير إلى اشتراك كل من الكبريت والنتروجين في التآصر ويؤكد ذلك عدم تغير موقع الحزمة (IV) وانخفاض شدتها ، ويعزز ذلك انشطار الحزمة (III) مع اختزال في الشدة مما يدل على أن الليكاند يسلك سلوك ثنائي السن يرتبط من خلال ذرتي الكبريت والنتروجين ويؤيد السلوك الثنائي السن لليكاند ظهور حزمتين جديدتين في طيف المعقدات ضعيفتي الشدة عند المواقع(390 – 450) و (510– 525)سم$^{-1}$ تعزياً إلى M – S و M – N على التوالي [22,15]. كما لوحظ التردد الامتطاطي لآصرة N – N المنطقة المحصورة بين (970 – 980)سم$^{-1}$ لليكاند (OXC) وفي طيف المعقدات ظهرت حزمة امتصاص على شكل كتف في الموقع (985 – 1010)سم$^{-1}$ فسرت بأنها عائدة إلى حزمة ν N–N والتي أزيحت نحو الترددات العالية لتآصر الليكاند عن طريق ذرة النتروجين [14]. فضلاً عن امتصاص حزمة لمجموعة C –O – C ضمن تركيب حلقة الاوكسادايازول في المنطقة الواقعة (1090)سم$^{-1}$ من طيف الأشعة تحت الحمراء .

ولم تزاح هذه الحزمة في طيف المعقدات وهذا يؤكد عدم حدوث تناسق للفلز مع ذرة الأوكسجين حيث أن الزوج الالكتروني الموجود على ذرة الأوكسجين يساهم في ريزونانس الحلقة [23] .

وظهرت حزم امتصاص بين (530–560)سم$^{-1}$ في أطياف المعقدات المحضرة وقد عزيت هذه الحزم إلى ترددات الامتطاط لآصرة M – O [24] وهذه الترددات لم تلاحظ في أطياف الليكاندات ، وأظهرت المعقدات المحضرة حزم امتصاص عند (290 – 320) سم$^{-1}$ مما يدل على ارتباط الكلور بالذرة المركزية وهذا متفق مع ما نشر من بحوث في هذا المجال[25] ، أما أيونات الكلور المرتبطة أيونياً مع الذرة الفلزية والواقعة خارج الكرة التناسقية تظهر حزمة واقعة في المنطقة بين (590 – 610) سم$^{-1}$ [26] .

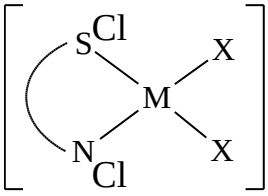
لقد أظهرت معقد الزئبق (٧) الحاوي على النترات ثلاث حزم في المواقع (1020) سم$^{-1}$ و(1320)سم$^{-1}$ و(1510) سم$^{-1}$ تعود إلى الترددات المتماثلة للـ Sym وغير المتماثلة NO_2 asy و NO على التوالي مما يعزز ارتباط مجموعة النترات بشكل أحادي السن من خلال ذرة أوكسجين واحدة وهذا يتفق مع ما نشر في البحوث[27] ، أما

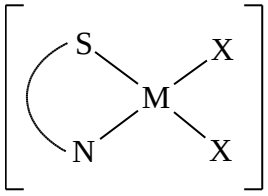
في معقد الفضة الحاوي على مجموعة NO_3 ظهر حزمتي امتصاص في (1370) سم$^{-1}$ و(740) سم$^{-1}$ وكذلك معقد الزئبق (٨) وهي إشارة إلى الارتباط الأيوني لمجموعة النترات ومتطابقة مع قياسات الموصلية الكهربائية . إن الترددات الامتطاطية لمجموعة الخلات المتماثلة وغير المتماثلة لأيون الخلات الحر في المنطقتين (1400)سم$^{-1}$ و(1520)سم$^{-1}$ على التوالي . وفي بحثنا هذا أزيحت حزمة الامتطاط التماثلي إلى تردد أعلى بينما أزيحت حزمة الإمتطاط اللاتماثلي إلى ترددات أوطأ وهذا دلالة على تناسق الخلات مع الأيون الفلزي ويعد الفرق في قيم ترددات الامتطاط التماثلي واللاتماثلي لـ (COO) مشخصاً لسلوك مجموعة الكاربوكسيل فقيمة $\Delta\nu$ لأيون الكاربوكسيل الحر مساوية لـ (200)سم$^{-1}$ تقريباً ولأيون الكاربوكسيل المرتبط بشكل أحادي السن مساوية لـ (150 – 180)سم$^{-1}$ وبشكل ثنائي السن مساوية لأقل من (120)سم [29,28] فيتضح من قيمة Δ أن مجموعة الخلات ارتبطت بشكل أحادي السن ، وأظهرت بعض المعقدات المحضرة حزمة امتصاص عريضة وضعيفة في المدى (3300–3350) وكما موضح في الجدول (6,5) تعود إلى وجود ماء التبلور [14].

جدول (٤) يبين عدد من الحزم المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء (سم$^{-1}$) لليكاند (OXC) ومعقداته

Comp .No.	ν C=N	ν N–N	ν C–S	ν M–N	ν M–S	other
oxc	1590	970	645	.	.	3000 ν C–H cyclic 1480 δ C–H cyclic 1090 ν C–O–C
١	1570	985	645	520	450	290 ν M–Cl
2	1565	990	645	520	440	590 ν Ionic chloride

3	1570	1010	645	520	435	290 ν M–Cl
4	1565	990	645	515	430	610 ν Ionic chloride
5	1575	990	650	525	410	1375,740, ν O–NO_2
6	1570	1010	650	520	425	590 ν Ionic chloride
7	1565	995	650	525	410	3350 ν OH_2 1510,1320,1020 ν O–NO_2
8	1560	990	645	510	390	1370,740 ν O–NO_2
9	1575	990	650	520	420	1560,1395 ν COO 3300 ν OH_2
10	1570	990	650	510	425	1510,1420 ν COO





H_2O

[M (OXC) X_2]

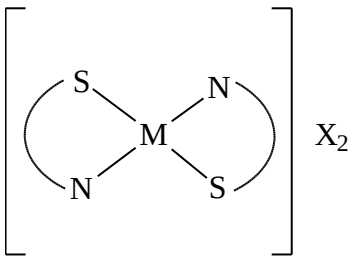
M= Cu (II) , Zn (II)

[M (OXC) X_2] H_2O

M = Hg (II) , Pb (II)

X = NO3−, CH3COO−

شكل (A)

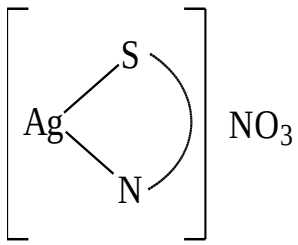


$[M(L)_2]X_2$

M = Cu(II), Zn(II), Hg(II), Pb(II)

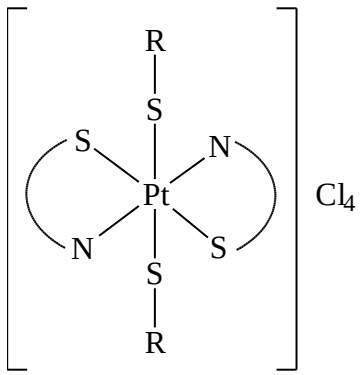
$X= Cl^-, NO_3^-, CH_3COO^-$

شكل (B)



[Ag (OXC)] NO_3

شكل (C)



[Pt $(OXC)_4$]Cl_4

شكل (D)

شكل (E)

شكل (٢) الأشكال الهندسية للمعقدات المحضرة

المصـادر References

1- H. Rajak , M.D. Kharya ,P.Mishra , (2009) , "Biologically Active 2,5-Disubstituted-1,3,4- oxadiazole" Inter. J. pharm. Sci. Nanotechnology 2,1, 390-406 .

2- B. Kumar , V. Raj , A. Kumar and V. Singh , (2012) , " Anti-Inflammatory Activity of 1, 3, 4-Oxadiazole Derivatives Compound " Intern. J. Current Pharm. Res. ,4, 3 , 9-14 .

3- A. A. Othman, M. Kihel, S. Amara (2019), "1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole derivatives as potential antibacterial agents" Arabian Journal of Chemistry, 12, 7, 1660-1675.

4- Glomb, T. and Świątek, P., (2021), "Antimicrobial Activity of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives" Int. J. Mol. Sci., 22, 6979.

5- M. Luczynski and A. Kudelko, (2022), "Synthesis and Biological Activity of 1,3,4-Oxadiazoles Used in Medicine and Agriculture " Applied Sciences, 12, 8, 3756.

6- E.M. Bavin; D.J. Drain; M.Sieler and D.F. Seymour, (1970), "Some new 1,3,4-oxadiazole-2-thiol as possible bactericide", J. Pharm and Pharmacol., 4, 1 , 844 .

7-M.M. Burbuliene; E. Udrenaite; P. Gaidelis and P. Vainlavius, (2002), "Reactions of 5-(2-dimethyl amino-6-methyl-4-pyrimidinyl methyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thione with carbon electrophiles", Polish J. Chem., 76 , 1 , 557-563.

8-X. Juanzou; L.H. Lai; G.Y. Jin and Z.X. Zhang, (2002), "Synthesis, fungicidal activity of pyridazinous substituted 1,3,4-oxadiazoles and 1,3,4-thiadiazoles", J. Agri. Food. Chem., 50, 1, 3757-3760.

9- Salama E.E. Synthesis of New 2-Amino-1,3,4-Oxadiazole Derivatives with Anti-Salmonella Typhi Activity Evaluation. BMC Chem. 2020;14:s13065.

10- Al-Sabaawi , S.A.A., (2000) , "Preparation, characterization and biological studies of some cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with acid hydrazide Schiff bases", M.Sc. Thesis, University of Mosul, Iraq.

11- Vogel, A.,1978."Textbook of Practical Organic Chemistry", London, 4th Ed., 1204

12- Jassim .A.H , (1993), " Synthesis and study of transition metal compounds with expected biological activity ' Ph.D.thesis , Saddam University , Iraq .

13- Ramazani , A.i , Karimi, Z., Souldozi, A. and Ahmadi, Y. , (2012) , "Four-component synthesis of 1,3,4-oxadiazole derivatives from N- isocy animino tri phenylphosphorane, aromatic carboxylic acids, aromatic bis-aldehydes , and secondary amines " , Turk . J. Chem. 36 ,1, 81 – 91.

14- Mohammed, A. M. and Ahmed A. J., (2013), "Preparation of New Complexes of ligand 2- (2-butyl) thio-5- phenyl – 1,3,4 – oxadiazole with Studying their Biological Activities", (3) 10: 497-508.

15- Neelamma, M. , Rao, P.V. and Anuradha, G.H. , (2011) , "Synthesis and Structural Studies on Transition Metal Complexes Derived From 4-Hydroxy -4-Methyl-2- Pentanone-1 H Benzimidazole-2*yl- Hydrozone " , E. J . Chem. , 8 , 1 , 29-36.

16- Thaker, B.T., Surati, K.R., Patel, P. and Parmar, S.D., (2006), "Synthesis Spectroscopic Studies of Monouclear Mixed Ligand Shiff Base Complexes of Cu (II) Involing Conjugated Hetrocyclic Nitrogen Base and N- ph OHA or N-Ph DHA ", J. Iranian . Chem. Soc. 3 , 4 , 371-377 .

17- Mahapatra, B.B., Panda, D. and Purjari, S.K., (1983), "Complexes of

cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) with chelating hydrazones", J. Indian. Chem. Soc. 60 : 529.

18- Ali, A. M., Ahmed, A. H., Mohamed , T. A. and Mohamed , B. H., (2007), "Geometrical Studies on Iron(III), Palladium(II) and Platinum(IV) Complexes of Bis-Schiff Bases Derived from Aromatic Diammine and Corrosion Inhibitions of Ligands", J. Appl. Sci. Res., 3, 2, 109-118.

19- M. N. Bita Shafaatiana and B. Notash, (2019) ,"Synthesis of new platinum(IV) complexes through breaking disulfide bond; crystal structure determination, electrochemical, photoluminescence and DNA interaction investigation", Inorganica Chimica Acta, 485, 1-8.

20 - Shaban, M.A.E., Nasr, A.Z. and El-Badry, S.M. , (1991) , "Synthesis and biological activities of some 1,3,4-oxadiazole and bis(1,3,4-oxadiazole)", J. Islamic Academy Sciences, 4 (3) : 184-191.

21- Rao C.N.R. and Venkataraghavan, R. , (1962) ," The C=S stretching frequency and the -N-C=S bands in the infrared", Spectro Chem. Acta , 18: 541.

22- Yaul, S.R. , Yaul, A.r. , Pethe, G. B. and Aswar, A.S. , (2009), " Synthesis and Characterization Metal Complexes with N,O- Chelating Hydrazone Shiff Base Ligand " Am .Euras .J. Sci . Res 4 , 4 , 229-234 .

23- Al –Jihaishi, I.M.S. , (2002) , "Synthesis and study of some 1,3,4-oxadiazole 1,3,4-thiadiazole and 1,2,,4-triazole with expected biological activity", M.Sc. Thesis, University of Mosul , Iraq.

24- Mishra, A. P. and Jain, R. K. , (2010) , "Microwave synthesis, spectroscopic, thermal and biological significance of some transition metal complexes containing heterocyclic ligands " J. Chem. Pharm. Res, 2 , 6 , 51-61 .

25- Ibrahim Abood Flifel and Samah Hussein Kadhim, (2012), "Synthesis and Chracterization of 1,3,4- oxadiazole derivatives with some new transition metal complexes", J. Kerbala University, 10, 3, 197-209

26- Woon, T.C. , Thompson L.K and Rohichard ., (1984) , "Mononu clear and polynuclear copper complexes of some substituted hydrazones " , Inorg . Chem . Acta . , 1 : 90-94

27- Khandar, A. A. , Yazdi, S.A.H. , Katamian, M . , Ardle, P. M. and Zarei, S. A. (2007) ," Synthesis , Characterization and Structure of Nickel (II) Complexes " Polyhedron , 26 (1) : 33-38

28- Cutris, N.F. ,(1968) , "Some acetato-amino complexes of nickel(II), copper(II), and zinc(II)", J. Chem. Soc., 54 (9) :1579- 1588 .

29- Bocian, B. and Ferenc .W, (2002) , "Magnetic (III) thermal spectroscopic

properties of 5-chloro-2-methoxybenzoates of Mn(II),Co(II) ,Ni(II) , Cu(II) and Zn (II) ", J. Serb. Chem. Soc. 67 (8-9) : 605-615.