

**Complex Preparation and Study of Main Group Element
(bismuth) Using the Phosphorous Compound Tetraphenyl Ester
 μ -imido-dithiodiphosphate
 $(\text{PhO})_2 - \text{P}(\text{S}) - \text{NH} - \text{P}(\text{S}) - (\text{OPh})_2$**

Dr. Moein Nouaman*
Aya Douried Kalash**

(Received 12 / 1 / 2023. Accepted 26 / 2 / 2023)

□ ABSTRACT □

The organophosphorous compound tetraphenyl ester μ -imido-dithiodiphosphate was prepared $(\text{PhO})_2 - \text{P}(\text{S}) - \text{NH} - \text{P}(\text{S}) - (\text{OPh})_2$ Which has the P-N-P backbone and was used as a chelating ligand to prepare a complex with the element bismuth, as its use in the field of complex formation is one of the most important fields of research.

The formation of the aforementioned compound was verified through spectroscopic studies using different technologies (IR spectroscopy - NMR spectroscopy - ^1H -NMR and ^{31}P -NMR). The work was continued using the prepared compound in a complexing process with the element bismuth in an alcoholic medium (methanol) by adding the alcoholic solution of the prepared compound to the alcoholic solution of aqueous bismuth nitrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in a ratio of (1:3) at the laboratory temperature and at batches with continuous stirring. The formation of the complex was verified using IR- spectroscopy and melting point measurement. Bismuth and its compounds are generally considered safe and non-toxic, as complex compounds of bismuth are synthesized with a variety of ligands that differ with donor atoms for electronic couples for biological evaluation.

Keywords: Organic phosphorous compounds, P-N-P backbone, bismuth complexes.

* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.
**Master, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

تحضير ودراسة معقد لعنصر (البزموت) النموذجي باستخدام المركب الفوسفوري رباعي فينيل استر □ -إيميدو ثنائي ثيو ثنائي الفوسفات (PhO)₂ - P(S) - NH - P(S) - (OPh)₂

د. معين نعمان*

آية دريد كلش**

(تاريخ الإيداع 12 / 1 / 2023. قُبِلَ للنشر في 26 / 2 / 2023)

□ ملخص □

تم تحضير المركب الفوسفوري العضوي رباعي فينيل استر μ -إيميدو ثنائي ثيو ثنائي الفوسفات $(\text{PhO})_2 - \text{P}(\text{S}) - \text{NH} - \text{P}(\text{S}) - (\text{OPh})_2$ الذي يملك الجسر $\text{P} - \text{N} - \text{P}$ وأستخدم كمرتبطة مخرية لتحضير معقد مع عنصر البزموت إذ يعد استخدامها في مجال تشكيل المعقدات أحد أهم مجالات البحث. تم التحقق من شكل المركب المذكور من خلال الدراسات الطيفية باستخدام تقانات مختلفة (طيف الأشعة تحت الحمراء IR - طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H} - \text{NMR}$ و $^{31}\text{P} - \text{NMR}$). تم متابعة العمل باستخدام المركب المحضر في عملية تعقيد مع عنصر البزموت في وسط كحولي (ميثانول) من خلال إضافة المحلول الكحولي للمركب المحضر إلى المحلول الكحولي لنترات البزموت المائية $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ بنسبة (1:3) عند درجة حرارة المختبر وعلى دفعات مع التحريك المستمر. تم التحقق من شكل المعقد باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء وقياس درجة الانصهار. يعتبر عنصر البزموت ومركباته بشكل عام أمن وغير سام إذ يتم تصنيع مركبات معقدة للبزموت مع مجموعة متنوعة من المرتبطات تختلف بالذرات المانحة للأزواج الإلكترونية من أجل التقييم البيولوجي.

الكلمات المفتاحية: مركبات فوسفورية عضوية، الجسر $\text{P} - \text{N} - \text{P}$ ، معقدات البزموت.

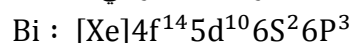
* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-اللاذقية-سورية.

** ماجستير-قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-اللاذقية-سورية.

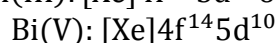
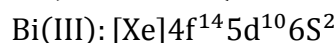
مقدمة:

تعد المعقدات المعدنية هامة جداً ومعظم المعادن تشكل معقدات مع مرتبطات مختلفة والتي لها استخدامات مختلفة في مجالات عديدة تشمل الزراعة والطب والصناعات المتنوعة فالعديد من المحفزات الصناعية عبارة عن معقدات معدنية [1]. عنصر اليزموت، معروف منذ العصور القديمة، هو عنصر معدني ثقيل، يقع في المجموعة الرئيسية الخامسة في الجدول الدوري وبسبب موقعه هناك بعض الخصائص المتشابهة بينه وبين كل من القصدير والرصاص لكن الاختلاف الهام هو أن اليزموت له سمية منخفضة بشكل غير عادي مقارنة بالعناصر البقية. يعتبر اليزموت المعدني ومركباته بشكل عام آمناً وغير سام من الناحية البيولوجية. يعزو الباحثون هذه السمية المنخفضة بشكل ملحوظ لمركبات اليزموت إلى عدم قابليتها للذوبان في المحاليل المائية المعتدلة مثل السوائل البيولوجية وتثبيط البكتيريا المسببة للأمراض تم استكشاف العديد من معقدات اليزموت في علاج الاضطرابات المعدية المعوية المختلفة والالتهابات الميكروبية، حيث دائماً تملك فعالية جيدة ومرغوبة وسمية منخفضة في العلاج. يُعتقد أن الاستخدامات البيولوجية لمعقدات اليزموت تعتمد على كل من الارتباط فيها وبنيتها [2].

يمتلك عنصر اليزموت العدد الذري 83 وفق التركيب الإلكتروني:

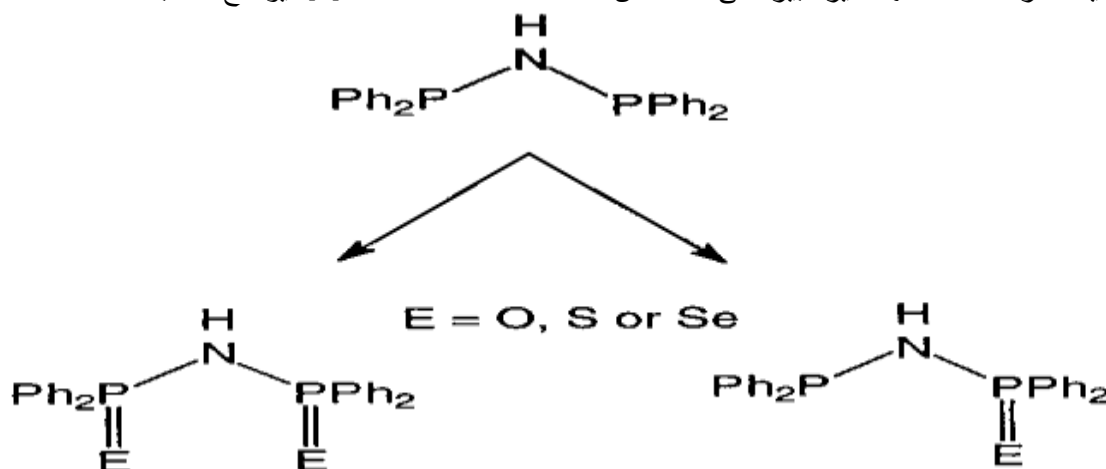


ويأخذ عنصر اليزموت درجتى أكسدة (+3, +5) وله التراكيبي الإلكترونية:



وحسب نظرية الحموض والأسس القاسية واللينة لبيترسون يعد اليزموت الثلاثي ايون معدني لين أو محايد ووجد مؤخرًا أنه لديه ميل لاستقبال ازواج الكترونية من مرتبطات تحتوي ذرات اوكسجين -كبريت -أزوت كذرات مانحة للأزواج الالكترونية . تكون حالة الأكسدة +3 هي الشكل الأكثر شيوعًا والأكثر استقرارًا.

إن كيمياء مرتبطات الفوسفين وثنائي الفوسفين موضوع هام للعديد من الدراسات في مجال الكيمياء اللاعضوية حيث تم دراسة مركب ثنائي فينيل فوسفين أميد (Dppa) ذو الصيغة $\text{P(Ph)}_2 - \text{NH} - \text{P(Ph)}_2$ ومشتقاته ووجد أن إدخال ذرات (O, S, Se) بعملية أكسدة على أحد مراكز الفوسفور أو كلاهما له دور كبير في تشكيل مركبات مخرية متعددة الأسنان تستخدم في عملية التعقيد ويكون الاختلاف في حجم المركب المتشكل إضافة إلى ان الصفة (قاسي / لين) المتباينة للذرات المانحة لها تأثير كبير على خصائص التساند للمعقدات المشكلة [5]. يُوضح ذلك بالشكل:



-تملك المركبات الفوسفورية العضوية التي تحتوي على الجسر $X - P - N - P - Y$ حيث $X, Y = O, S, Se$ استخدامات عديدة في مجالات بحثية هامة تشمل:

- مواد استخلاص انتقائية للأيونات المعدنية من خاماتها، وفي صناعة البلاستيك والالياف وكمانع تآكل للمعادن.
- استخدامات صناعية محتملة كحفازات.
- تتصف بتأثير بيولوجي حيث استخدمت كمضادات فطرية ومبيدات عشبية وحشرية [6].

قام J.D.Woollins في الولايات المتحدة في عام 1998 بدراسة شاملة لتشكيل معقدات لعدد من المرتبطات العضوية الفوسفورية ثنائية السن ذات الجسر $P - N - P$ مع عدد كبير من عناصر الجدول الدوري بما فيها العناصر النموذجية ومن ضمنها الزموت حيث تم دراسة معقد $Bi(Ph_2P(SP)_2N)_3$ وكان العدد التساندي 6 بثلاث مرتبطات مخلبة ثنائية السن والشكل الفراغي ثنائي وجوه [7].

قام D.J. WILLIAMS و J.B. TRAVIS في الولايات المتحدة في عام 1987 بدراسة تحضير المركب $H[(CH_3)_2P(S)N(S)P(CH_3)_2]$ وتشكيل معقد للزموت باستخدام المركب السابق ودراسة خواص المعقد الكيميائية من حيث الانحلالية والثباتية ودراسته طيفياً [8].

وفي عدة دراسات تم استخدام هذه المركبات الفوسفورية العضوية التي تملك الجسر $X - P - N - P - Y$ حيث: $X, Y = O, S$ في التعقيد مع عدة عناصر منها :

عام 1996 في المملكة المتحدة قام M.B.Smith وآخرون بدراسة تشكل معقد البلاديوم الحلقي والتأكد من البنية باستخدام التقانات الطيفية المختلفة [9].

عام 2003 في رومانيا قام A.Soran وآخرون بدراسة البنية البلورية لمعقد المرتبطة العضوية الفوسفورية μ -إيميدو رباعي فينيل أحادي ثيو ثنائي حمض الفوسفوريك مع عنصر الانتموان باستخدام XRD و IR و NMR [10].

عام 2019 في ألمانيا قام F.T.EDELMAN وآخرون بدراسة إمكانية تشكيل معقدات للعناصر النموذجية (عناصر قلوية Rb, Cs) مع المرتبطات الأوكسجينية والكبريتية للجسر $P - N - P$ ودراسة بنيتها باستخدام XRD ووجدوا أنها عبارة عن سلاسل أحادية البعد [11]

أهمية البحث وأهدافه:

يعتبر الزموت المعدني ومركباته بشكل عام أمن وغير سام من الناحية البيولوجية وتستخدم معقدات الزموت لعلاج الاضطرابات المعدية والمعوية المختلفة والالتهابات الميكروبية. بالنسبة للتطبيقات الطبية الحيوية تقدم معقدات الزموت العضوية المعدنية مساهمة كبيرة في العلاج حيث تم تصنيع مركبات معقدة للزموت مع مجموعة متنوعة من المرتبطات التي تملد ذرات مختلفة مانحة للأزواج الإلكترونية من أجل التقييم البيولوجي [12].

المركبات الفوسفورية العضوية وخاصة المركبات المدروسة ذات الصيغة العامة $(R)_2P(X) - NH - P(Y)(R)_2$ تملك أهمية كبيرة في تشكيل معقدات مع الأيونات المعدنية حيث تعد حموض وحيدة الوظيفة الحمضية ذات فعالية وانتقائية عالية وكان لهذه المركبات أهمية كبيرة باعتبارها مرتبطات معقدة ذات ميل كبير لتشكيل حلقات مخلبية لاعضوية باحتوائها على المجموعة الوظيفية $(P = X, P = Y)$ وتمثل X, Y فيها الذرة المانحة للأزواج الإلكترونية للذرة المركزية لتشكيل معقد [13].

بهذا يتلخص هدف البحث في تحضير المركب الفوسفوري العضوي ثنائي السن رباعي فينيل استر μ -إيميدو ثنائي ثيو ثنائي الفوسفات $(PhO)_2 - P(S) - NH - P(S) - (OPh)_2$ واستخدامه في تشكيل معقد مع عنصر البزموت ودراسة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب ومعقده مع البزموت.

طرائق البحث ومواده:

المواد المستخدمة:

ثيو فوسفوريل ثنائي فينيل استر كلوريد $(PhO)_2PSCL$ - ثيو فوسفوريل ثنائي فينيل استر أميد $(PhO)_2PSNH_2$ - هيدريد الصوديوم NaH - معدن الصوديوم - كلوريد كالسيوم لامائي $CaCl_2$ - كبريتات صوديوم لامائية Na_2SO_4 - نترات البزموت المائية $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ - تولوين $C_6H_5CH_3$ - إيتانول C_2H_5OH - ميثانول CH_3OH - حمض كلور الماء $HCL (2N)$

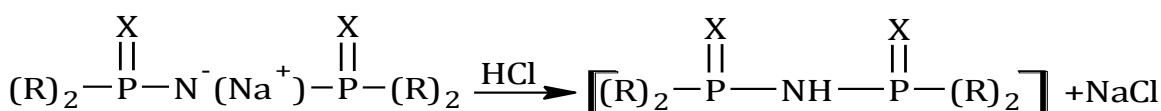
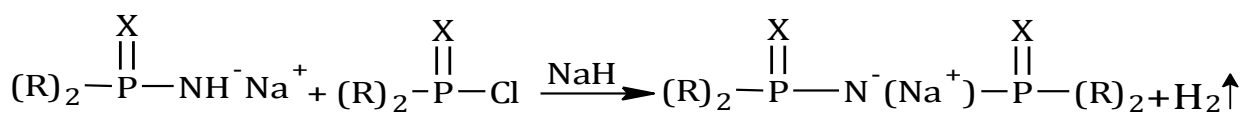
الأدوات الزجاجية والأجهزة المستخدمة:

حجولة (ثلاثية العنق-أحادية العنق) - محرك مغناطيسي - مكثف مرتد - مكثف بسيط - سخانة كهربائية - بياشر - قمع فصل - أنابيب شعيرية - قمع ترشيح - أسطوانات مدرجة - جهاز قياس درجة الانصهار - أجهزة التحليل الطيفي (الاشعة تحت الحمراء IR-أجهزة الرنين النووي المغناطيسي ^1H-NMR ، $^{31}P-NMR$) طريقة العمل:

1- تحضير المركب رباعي فينيل استر μ -إيميدو ثنائي ثيو ثنائي الفوسفات



يعتمد تفاعل تحضير المركبات التي تملك الجسر $P - N - P$ على الآلية العامة التالية التي تتضمن تفاعل المواد الأولية بوجود وسط قلوي قوي [14]:



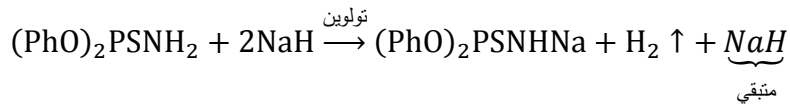
تجهيز المواد الأولية والمذيب للتفاعل:

يجب ان تكون المواد الأولية المستخدمة في التفاعل نقية وجافة ولذلك تمت عملية إعادة البلورة لكل من ثيو فوسفوريل ثنائي فينيل استر كلوريد $(PhO)_2PSCL$ و ثيو فوسفوريل ثنائي فينيل استر أميد $(PhO)_2PSNH_2$ باستخدام الإيتانول وتم تجفيفها والتأكد من نقاوتها بتحديد درجة انصهارها فكانت مطابقة للقيم المرجعية حيث بلغت درجة انصهار كلا المادتين $67^\circ C$ و $112^\circ C$ على الترتيب.

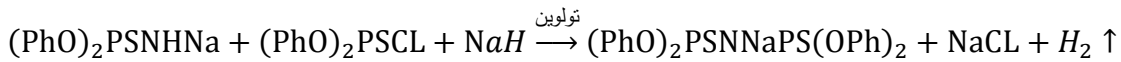
تم غلي مذيب التفاعل التولوين مع الصوديوم المعدني لمدة 5 ساعات تحت جو خامل وجاف من الأرغون ثم تم تقطيره للحصول على التولوين النقي والجاف تماماً حيث تم اختبار جفاف التولوين باستخدام كمية من كبريتات النحاس اللامائية البيضاء ولوحظ عدم تلونها باللون الأزرق دليل عدم وجود رطوبة في المذيب.

تفاعل تحضير المركب المطلوب [14]:

تم إجراء التفاعل تحت الساحة مع التأكد من عدم وجود أي شعلة قريبة حيث أخذت كمية قدرها 5g (0.018 mol) من $(PhO)_2PSNH_2$ حُلت في 150ml تولوين في حوجلة ثلاثية العنق تحت مكثف مرتد منتهي بانبوب يحتوي على كلوريد الكالسيوم (لمنع الرطوبة) اضيف إليها من إحدى الفتحات كمية قدرها (60%) (0.036 mol), 2.26g من هيدريد الصوديوم (تم أخذ زيادة من الهيدريد لضمان عدم وجود رطوبة) كأساس قوي وذلك على دفعات مع التحريك المستمر حيث يلاحظ ظهور فقاعات تدل على انطلاق غاز الهيدروجين وتشكل الملح الصوديومي للأמיד وتم متابعة التحريك لمدة 4 ساعات حتى توقف انطلاق غاز H_2 حيث يحدث التفاعل التالي:

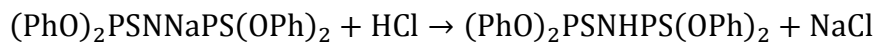


حلت كمية قدرها 5.36g (0.0188mol) من $(PhO)_2PSCL$ في 50ml تولوين وأضيفت بالتقطيط إلى حوجلة التفاعل من خلال قمع تقطيط منتهي بانبوب يحتوي كلوريد الكالسيوم (لمنع الرطوبة) مثبت في إحدى فتحات حوجلة التفاعل واستمر التحريك لمدة 3 ساعات ولوحظ عند الإضافة انطلاق الهيدروجين وفق التفاعل التالي:



تم تسخين مزيج التفاعل حتى الغليان لمدة 15 ساعة.

بُرد المزيج التفاعلي ثم أُضيف إليه كمية من الإيثانول للتخلص من هيدريد الصوديوم المتبقي وقُطر بعدها مذيب التفاعل التولوين حتى نصف كميته وأضيف لحوجلة التفاعل حمض كلور الماء (2N) 150 ml ويُخض جيداً في قمع الفصل حتى الحصول على وسط حمضي وذلك للحصول على المركب بدلاً من الملح الصوديومي له وفق:

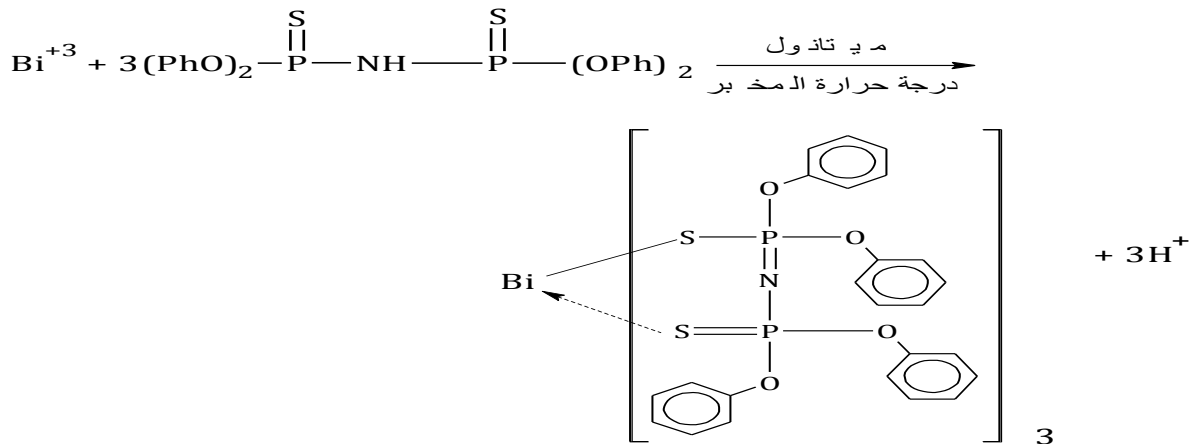


لوحظ ظهور طوران عضوي ومائي في قمع الفصل يُفصل الطور العضوي ويضاف إليه كمية من كبريتات الصوديوم اللامائية للتخلص من الرطوبة وبعد ذلك يتم الترشيح ثم يُبخر مذيب التفاعل التولوين للحصول على المركب المطلوب حيث تمت إعادة بلورته باستخدام الإيثانول وبلغت درجة انصهاره $112^\circ C$ وينحل هذا المركب في كل من الكلوروفورم وثنائي ميثيل سلفوكسيد والكحولات ورباعي هيدروفوران ويعتبر حمض أحادي الوظيفة الحمضية.

تحضير معقد البزموت مع المركب المحضر سابقاً [15]:

تم أخذ كمية قدرها 0.12375 g (0.255mmol) من نترات البزموت المائية حُلت في 50ml ميتانول للحصول على محلول تركيزه 0.005 M وتم أخذ كمية 0.3925g (0.765mmol) من المركب المحضر حُلت أيضاً في 75ml ميتانول للحصول على محلول تركيزه 0.01M. يتم إضافة المحلول الكحولي للمركب المحضر إلى المحلول الكحولي لنترات البزموت بعد تحريكه لمدة ساعة وذلك ببطاً قطرة قطرة لمدة 3 ساعات مع التحريك حيث يُلاحظ تشكل راسب أصفر اللون مباشرة. سُخن المحلول حتى الغليان وتبخر نصف كمية المذيب ثم بُرد في حمام ثلجي و رُشح الناتج وغُسل على ورقة الترشيح باستخدام الميتانول وثنائي إيثيل الإيتر ثم تُرك ليُجف ويُقاس درجة انصهاره حيث بلغت $167^\circ C - 165^\circ C$.

تفاعل تشكل المعقد ثلاثي (رباعي فينيل استر μ -إيميدو ثنائي ثيو ثنائي فوسفاتو) البيزموث (III):



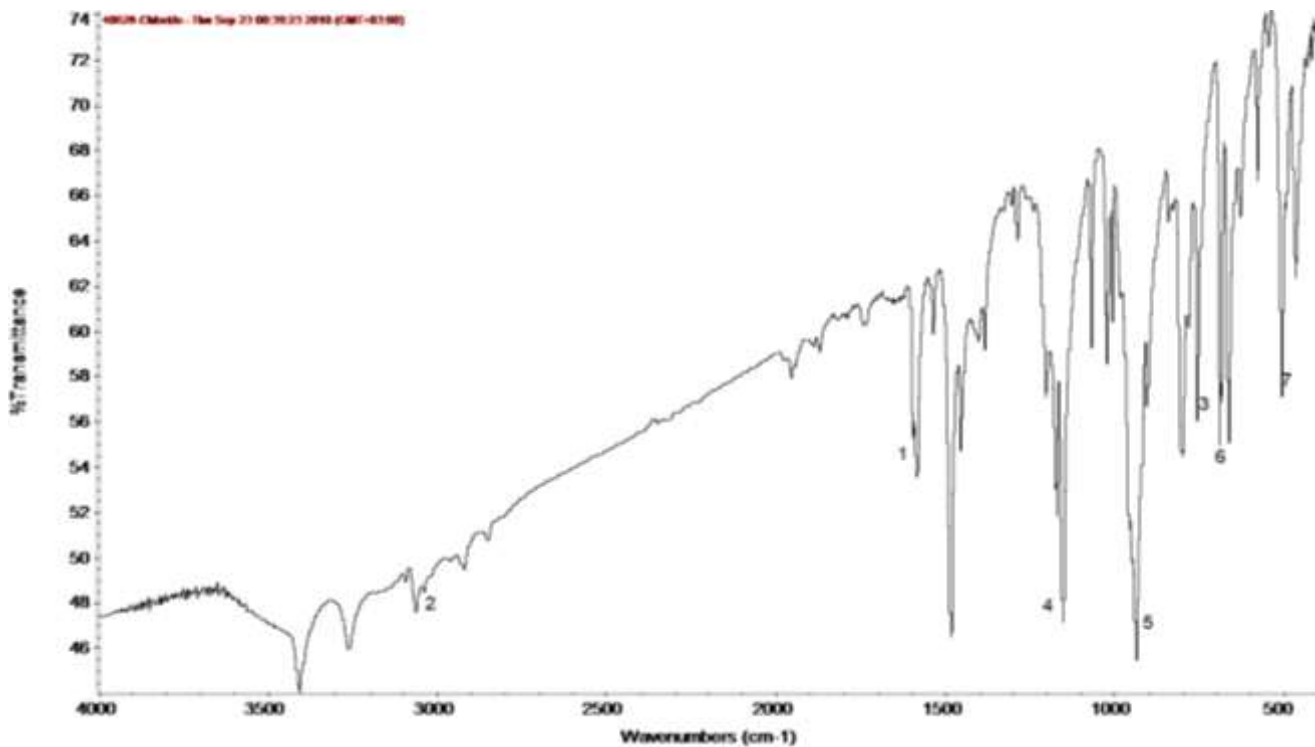
النتائج والمناقشة:

أولاً: الدراسة الطيفية للمركب المحضر:

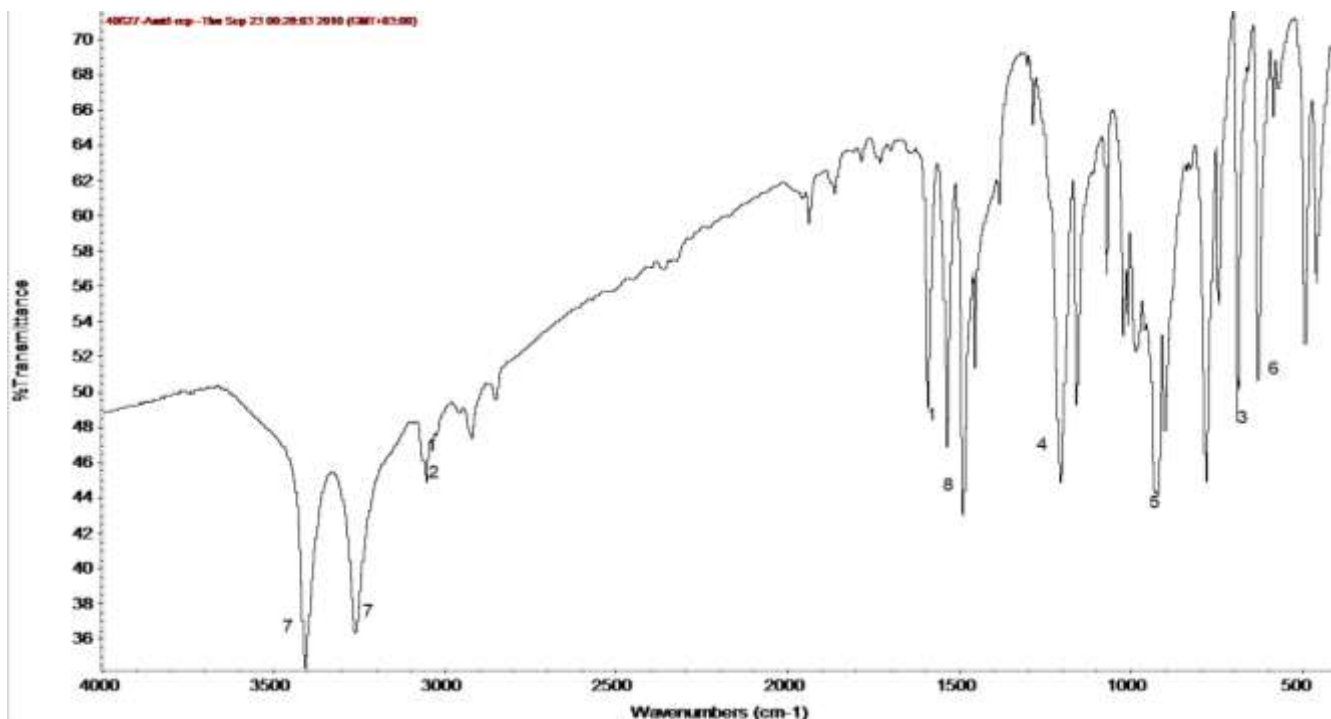
1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

سحبت أطيف ما تحت الأحمر لكل من المواد الأولية والمركب المحضر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتتقية ضغطها مع على شكل أقراص وباستخدام KBr حيث كانت نسبة مزج العينة المدروسة مع KBr (1:100) جزء.

تبين الاشكال (1-2) طيوف الأشعة تحت الحمراء لكل من المواد الأولية ثيو فوسفوريل ثنائي فينيل استر كلوريد $(\text{PhO})_2\text{PSCL}$ - ثيو فوسفوريل ثنائي فينيل استر أميد $(\text{PhO})_2\text{PSNH}_2$:



الشكل (1) طيف IR للمركب ثيو فوسفوريل ثنائي فينيل استر كلوريد $(\text{PhO})_2\text{PSCL}$



الشكل (2) طيف IR للمركب ثيو فوسفوريل ثنائي فينيل استر أميد $(PhO)_2PSNH_2$

وتبين الجداول (1-2) قيم اهتزازات الروابط المختارة لكل من المواد الأولية:

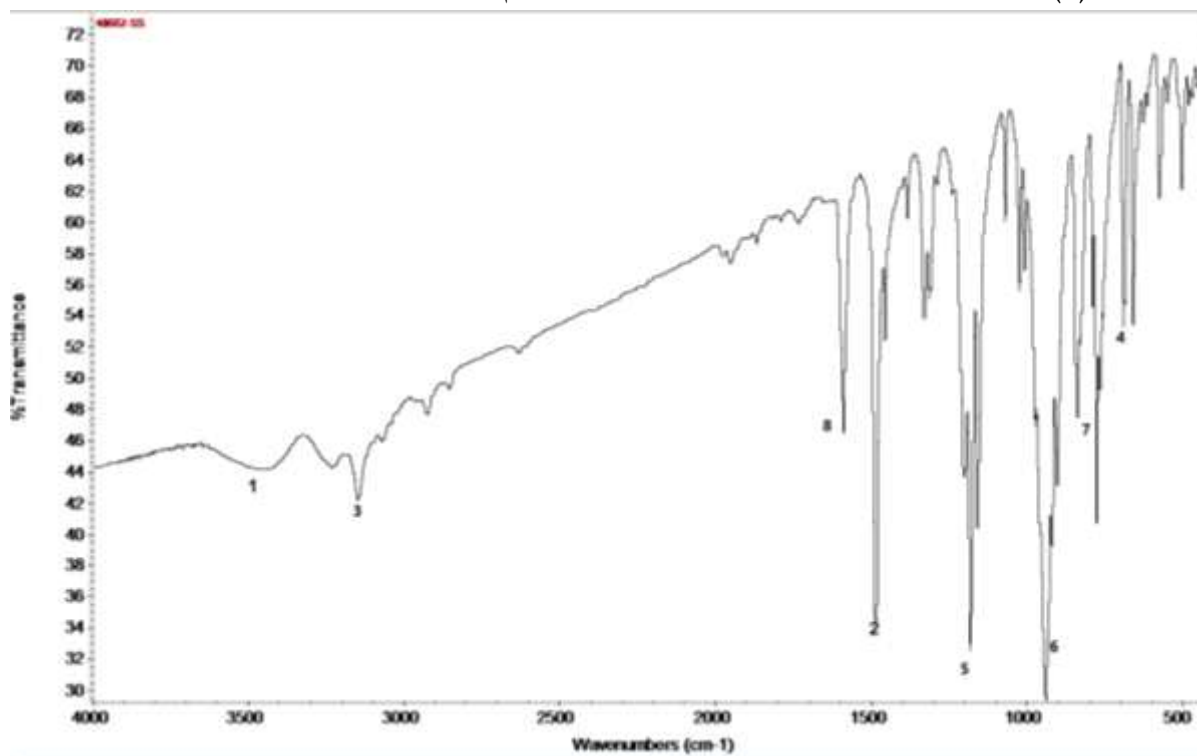
الجدول (1) يبين قيم اهتزازات الروابط في المركب $(PhO)_2PSCL$

المركب العضوي الفوسفوري الأولي $(PhO)_2PSCL$	قيم اهتزازات الروابط
1584 cm^{-1} قمة (1)	اهتزاز امتطاطي $C = C$
3063 cm^{-1} قمة (2)	اهتزاز امتطاطي $C - H$
755 cm^{-1} قمة (3)	اهتزاز انحنائي $C - H$
1172 cm^{-1} قمة (4)	اهتزاز امتطاطي $C - O$
$936 - 802\text{ cm}^{-1}$ قمة (5)	$P - N$
688 cm^{-1} قمة (6)	اهتزاز امتطاطي $P = S$
$578 - 466\text{ cm}^{-1}$ قمة (7)	$P - CL$

الجدول (2) يبين قيم اهتزازات الروابط في المركب $(PhO)_2PSNH_2$

المركب العضوي الفوسفوري الأولي $(PhO)_2PSNH_2$	قيم اهتزازات الروابط
1592 – 1536 cm^{-1} قمة (1)	اهتزاز امتطاطي $C = C$
3053 cm^{-1} قمة (2)	اهتزاز امتطاطي $C - H$
781 cm^{-1} قمة (3)	اهتزاز انحنائي $C - H$
1205 cm^{-1} قمة (4)	اهتزاز امتطاطي $C - O$
920 – 742 cm^{-1} قمة (5)	$P - N$
688 cm^{-1} قمة (6)	اهتزاز امتطاطي $P = S$
3407 – 3261 cm^{-1} قمة (7)	اهتزاز امتطاطي NH_2
1489 cm^{-1} قمة (8)	اهتزاز انحنائي NH_2

يبين الشكل (3) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب المحضر باستخدام الجهاز السابق ذكره:



الشكل (3) طيف IR للمركب رباعي فينيل استر μ -إيميدو ثنائي ثيو ثنائي الفوسفات
 $(PhO)_2 - P(S) - NH - P(S) - (OPh)_2$

وبين الجدول (3) قيم اهتزازات الروابط المختارة في المركب المحضر:

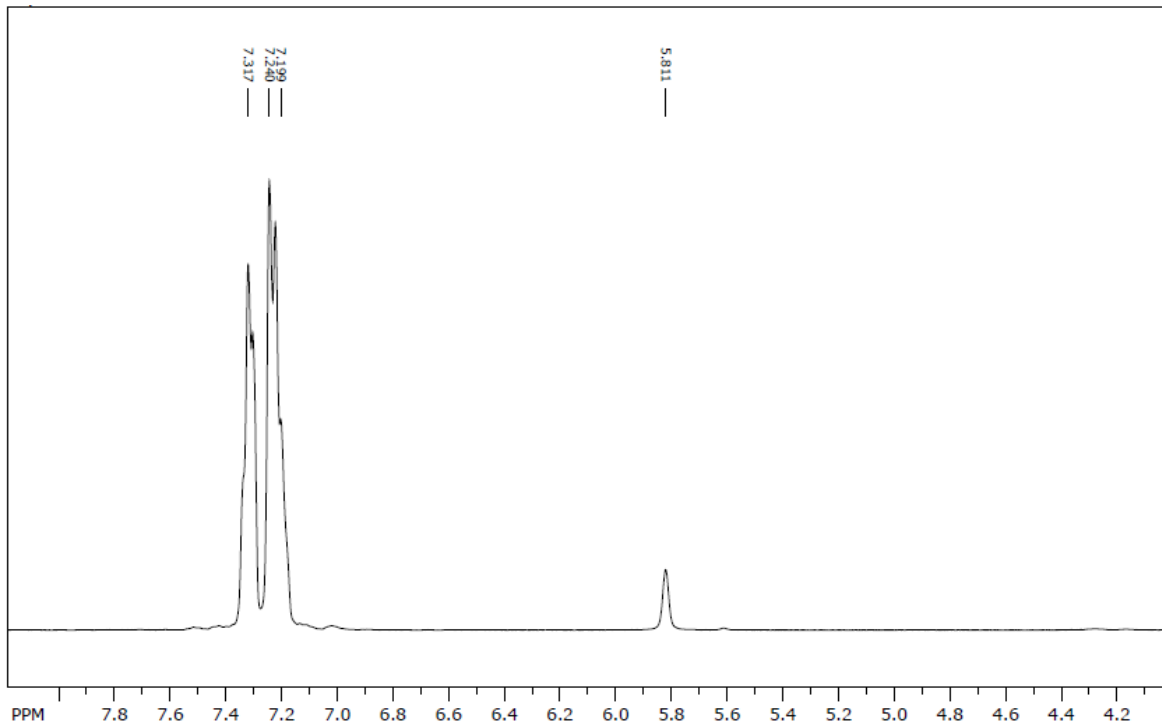
الجدول (3) يبين قيم اهتزازات الروابط في المركب $(\text{PhO})_2 - \text{P}(\text{S}) - \text{NH} - \text{P}(\text{S}) - (\text{OPh})_2$

المركب العضوي الفوسفوري $(\text{PhO})_2 - \text{P}(\text{S}) - \text{NH} - \text{P}(\text{S}) - (\text{OPh})_2$	قيم اهتزازات الروابط
3445 cm^{-1} قمة (1)	اهتزاز امتطاطي $N - H$
1485 cm^{-1} قمة (2)	اهتزاز انحنائي $N - H$
3148 cm^{-1} قمة (3)	اهتزاز امتطاطي $C - H$
688 cm^{-1} قمة (4)	اهتزاز انحنائي $C - H$
1180 cm^{-1} قمة (4)	اهتزاز امتطاطي $C - O$
$939 - 839 \text{ cm}^{-1}$ قمة (5)	اهتزاز امتطاطي $P - N$
766 cm^{-1} قمة (6)	اهتزاز امتطاطي $P = S$
1587 cm^{-1} قمة (7)	اهتزاز امتطاطي $C = C$

من خلال مقارنة الطيف (1-2-3) نستدل على تشكل المركب المطلوب تحضيره حيث: بمقارنة الطيف (1) والطيف (3) نلاحظ اختفاء قمة الرابطة $P - CL$ وبمقارنة الطيف (2) مع الطيف (3) نلاحظ اختفاء قمة الرابطة NH_2 ومن الطيف (3) نلاحظ ظهور قمة الرابطة $N - H$ دليل تشكل المركب الذي يملك الجسر $P - N - P$.

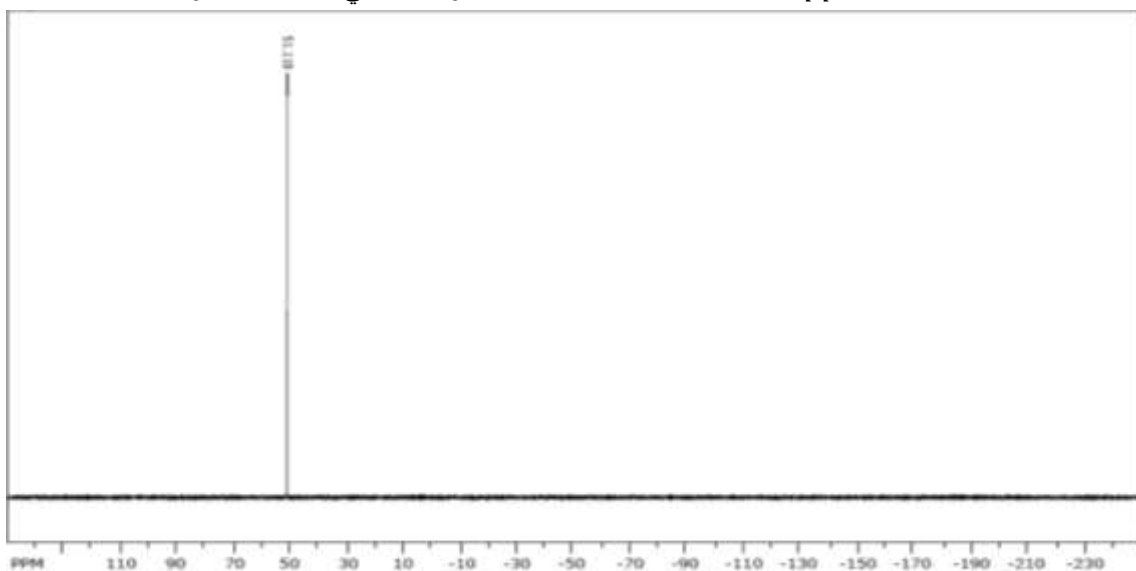
2-مطيافية الرنين النووي المغناطيسي:

تبيين الاشكال (4-5) طيف ^1H-NMR و طيف $^{31}P-NMR$ للمركب المحضر باستخدام $CDCl_3$ كحل.



الشكل (4) طيف ^1H -NMR للمرتبطة
 $(\text{PhO})_2 - \text{P}(\text{S}) - \text{NH} - \text{P}(\text{S}) - (\text{OPh})_2$

نلاحظ وجود قمة مفردة عند $\delta = 5.811\text{ppm}$ تعود للبروتون $N - H$
 نلاحظ وجود قمة متعددة عند $\delta = 7.199 - 7.317\text{ppm}$ تعود للبروتونات في الحلقات العطرية .

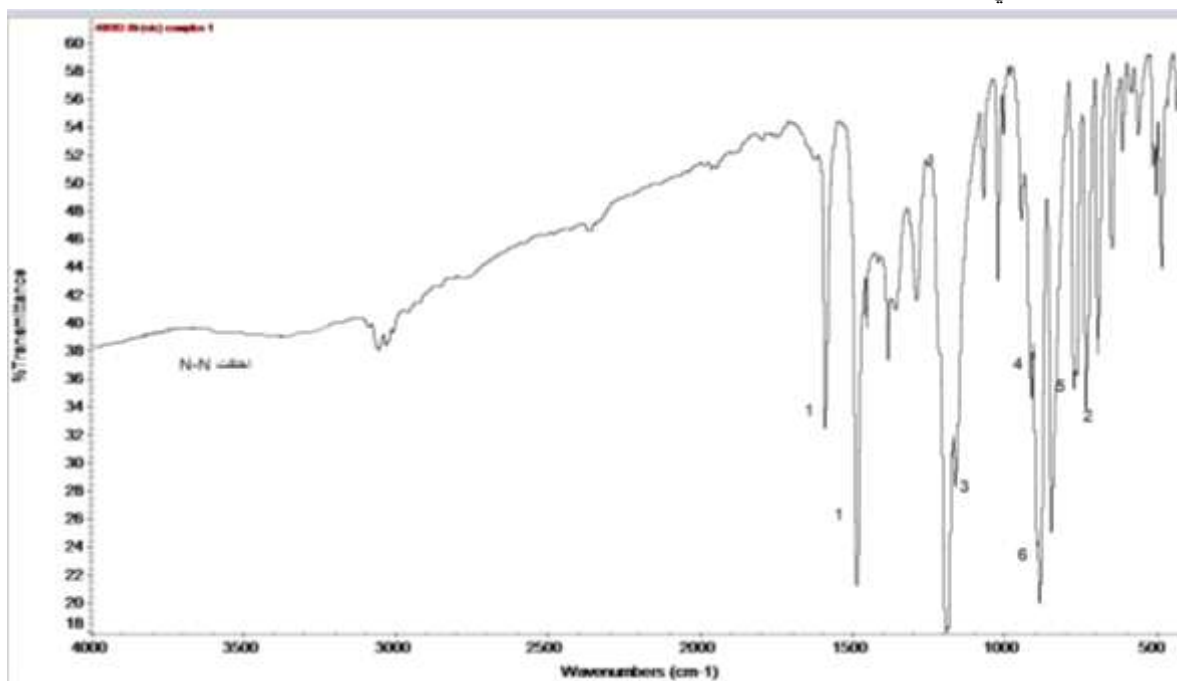


الشكل (5) طيف ^{31}P -NMR للمرتبطة $(\text{PhO})_2 - \text{P}(\text{S}) - \text{NH} - \text{P}(\text{S}) - (\text{OPh})_2$

نلاحظ وجود قمة واحدة حادة عند $\delta = 51.18\text{ppm}$ حيث ذرات الفوسفور في المركب تملك نفس المحيط الكيميائي
 فالمركب متناظر .

ثانياً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضّر:

يبين الشكل (6) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضّر باستخدام الجهاز السابق ذكره ويبين الجدول (4) قيم اهتزازات الروابط في المعقد:



الشكل (6) طيف IR للمعقد ثلاثي (رباعي فينيل استر μ -إيميدو ثنائي ثيو ثنائي فوسفاتو) البزموت (III) $\text{Bi}[(\text{PhO})_2\text{PSNPS}(\text{OPh})_2]_3$

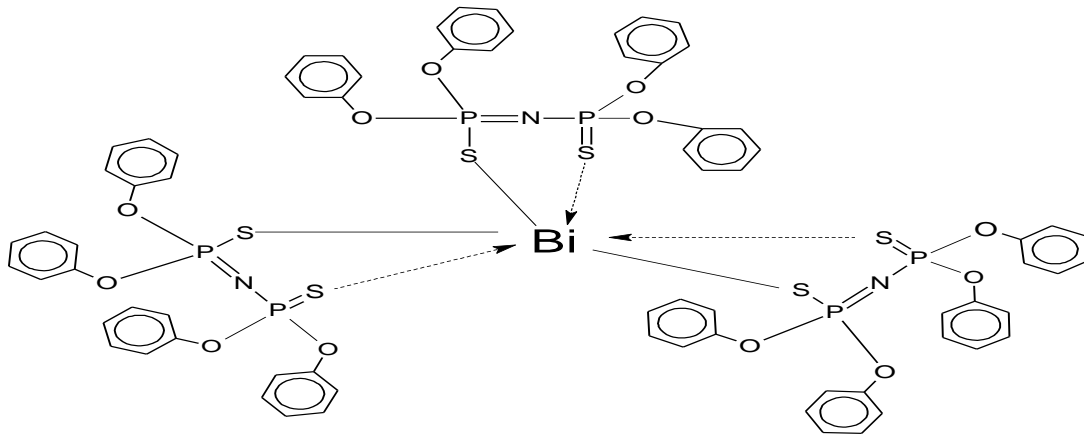
الجدول (4) يبين قيم اهتزازات الروابط في المعقد $\text{Bi}[(\text{PhO})_2\text{PSNPS}(\text{OPh})_2]_3$

المعقد $\text{Bi}[(\text{PhO})_2\text{PSNPS}(\text{OPh})_2]_3$	قيم اهتزازات الروابط
1590 – 1486 cm^{-1} قمة (1)	اهتزاز امتطاطي $C = C$
732 cm^{-1} قمة (2)	اهتزاز انحنائي $C - H$
1161 cm^{-1} قمة (3)	اهتزاز امتطاطي $C - O$
946 – 732 cm^{-1} قمة (4)	$P - N$
773 cm^{-1} قمة (5)	$P = S$
840 – 758 cm^{-1} قمة (6)	$Bi - S$

بمقارنة الطيف (3) و (6) العائدة للمركب الفوسفوري المحضّر ومعقدته مع عنصر البزموت:

نلاحظ في طيف المركب وجود قمة امتصاص للرابطة $N - H$ (امتطاط) عند 3445 cm^{-1} وقمة امتصاص للرابطة $N - H$ (انحناء) عند 1485 cm^{-1} وقمة امتصاص للرابطة $P = S$ عند 766 cm^{-1} بينما يبين طيف معقد البيزموث اختفاء قمة الامتصاص العائدة للرابطة $N - H$ نتيجة التعقيد وحدث انزياح لقمة امتصاص الرابطة $P = S$ إلى القيمة 773 cm^{-1} نتيجة مشاركة هذه الرابطة في عملية التعقيد كما نلاحظ ظهور قمة امتصاص الرابطة $Bi - S$ عند $758 - 840 \text{ cm}^{-1}$ نتيجة التعقيد.

وبهذا نستدل على تشكل المعقد المطلوب وتكون الصيغة المقترحة للارتباط في المعقد كالتالي:



الشكل (7) يبين الصيغة المقترحة للارتباط في المعقد $Bi[(PhO)_2PSNPS(OPh)_2]_3$

ثالثاً: بعض خواص المعقد الناتج:

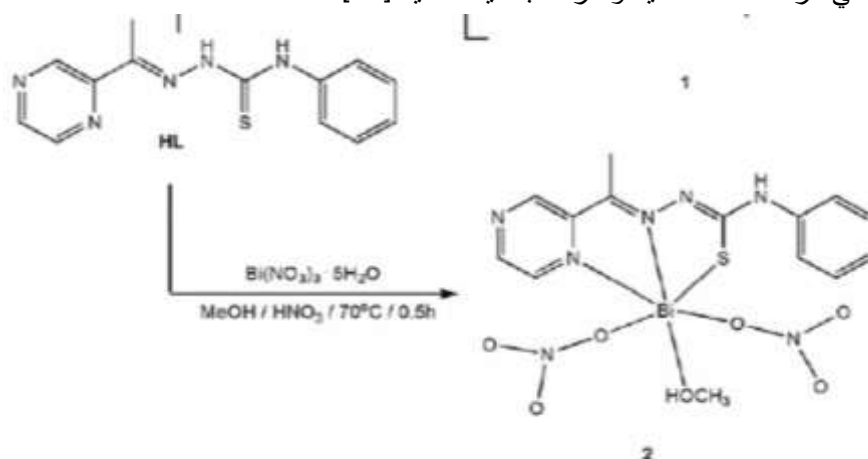
165 – 167°C	درجة الانصهار
أصفر فاتح	اللون
$Bi[C_{24}H_{20}O_4P_2S_2N]_3$	الصيغة المجملة
96.3	المردود
1744g/mol	الوزن الجزيئي
لا ينحل في الماء أو التولوين أو ثنائي إيثيل الإيتر أو حلقي الهكسان بينما ينحل في ثنائي ميثيل فورم أميد.	الانحلالية



الشكل (8) يبين لون المعقد المتشكل

الاستنتاجات والتوصيات:**الاستنتاجات:**

1. العدد التساندي للبيزموث هو 6 من خلال ارتباط أيون البيزموث الثلاثي بثلاث روابط تكافؤية مع ذرة الكبريت الأولى وثلاث روابط تساندية مع ذرة الكبريت الثانية كما هو موضح في الشكل (7) حيث لم يدخل الميثانول والنترات في كرة التساند الداخلية للمعقد والسبب هو النسب المولية للخلط وضبط الكميات المتفاعلة (3:1) وذلك مقارنة مع دراسة مرجعية تم فيها تشكيل معقد لعنصر البيزموث انطلاقاً من نترات البيزموث مع مرتبطة عضوية تحتوي ذرة ازوت وذرة كبريت كمانح للزوج الإلكتروني كان الميثانول أحد المرتبطات المشاركة في عملية التعقيد وليس فقط مذيّب أيضاً شاردة النترات بقيت في كرة التساند الداخلية وشاركت بعملية التعقيد [16].



2. الزوج الإلكتروني على ذرة الأزوت لا يشارك في عملية التعقيد بسبب الإعاقة الفراغية.

3. يمكن أن تملك المعقدات المحضرة تطبيقات طبية وبيولوجية.

التوصيات:

1. دراسة البنية للمعقد المحضر بتقنية حيود الأشعة السينية.

2. دراسة فعالية المعقد المحضر طبياً.

3. دراسة المعقد الناتج باستخدام جهاز التحليل العنصري.

4. دراسة تحضير معقدات لعنصر البيزموث مع مرتبطات مشابهة تحتوي ذرات مختلفة مانحة للزوج الإلكتروني واستنتاج الفرق.

References:

- [1]. Patnaik, P. *Handbook of inorganic chemicals*. 529. New York: McGraw-Hill 2003 769-771.
- [2]. Yang, Y., Ouyang, R., Xu, L., Guo, N., Li, W., Feng, K. & Miao, Y. *Bismuth complexes: synthesis and applications in biomedicine*. Journal of Coordination Chemistry, 68(3), 2015, 379-397.
- [3]. Hirsch, H. *The Periodic Table by Primo Levi*. New York: Schocken Books, 1984, 233 pp., hardcover (1986).
- [4]. Sun, H., Li, H., & Sadler, P. J. *The biological and medicinal chemistry of bismuth*. Chemische Berichte, 130(6), 1997.669-681.
- [5]. Silvestru, C., & Drake, J. E. *Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphorus acids and their*

- main group metal derivatives*. Coordination Chemistry Reviews, 223(1), 2001.117-216 .
- [6]. Mazzacurati, M. *Advanced studies on the synthesis of organophosphorus compounds* 2007.
- [7] Ly, T. Q., & Woollins, J. D. *Bidentate organophosphorus ligands formed via P–N bond formation: synthesis and coordination chemistry*. Coordination chemistry reviews, 176(1), 1998. 451-481.
- [8]. Williams, D. J., Travis, J. B., & Bergbauer, K. L. *Synthesis and characterization of tris [P, P, P', P'-tetramethylimidobis (phosphine sulfido) S, S'] bismuth (III)*. Journal of coordination chemistry, 16(3), 1987.315-317.
- [9]. Slawin, A. M., Smith, M. B., & Woollins, J. D. *Complexes of [Ph₂P(O)NP(E)Ph₂](E= S or Se): disparate ring conformations within a new palladacycle*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (18), 1996.3659-3665.
- [10]. Ghesner, I., Soran, A., Silvestru, C., & Drake, J. E. *Trimethylantimony (V) tetraphenyldichalcogenoimidodiphosphinates: crystal structure of Me₃Sb [O-PPh₂ N-PPh₂ S] 2, a compound containing true O-monometallic monoconnective phosphorus ligands with XPNPY skeleton*. Polyhedron, 22(25-26), 2003.3395-340.
- [11]. Edelman, F. T., Engelhardt, F., & Haiduc, I. *MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF THREE TETRAPHENYLDICHALCOGENOIMIDO-DIPHOSPHINATES*. Rev. Roum. Chim, 64(1), 2019.65-71.
- [12]. Salvador, J. A., Figueiredo, S. A., Pinto, R. M., & Silvestre, S. M. *Bismuth compounds in medicinal chemistry*. Future medicinal chemistry, 4(11), 2012.1495-1523.
- [13]. van Zyl, W. E., & Woollins, J. D. *The coordination chemistry of dithiophosphonates: An emerging and versatile ligand class*. Coordination Chemistry Reviews, 257(3-4), 2013. 718-731.
- [14]. Birdsall, D. J. *Dithioimidophosphinates and related systems* Doctoral dissertation, Loughborough University 1999 .
- [15]. Nema, M., Joensson, M., Varga, R. A., Silvestru, A., & Silvestru, C. *BISMUTH (III) COMPLEXES OF TETRAORGANODICHALCOGENOIMIDODIPHOSPHINIC ACIDS. CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF Bi [(SPMe₂)(SPPPh₂) N] 3*. Revue Roumaine de Chimie, 52(1-2), 2007- 51-58.
- [16]. Li, M. X., Zhang, L. Z., Yang, M., Niu, J. Y., & Zhou, J. *Synthesis, crystal structures, in vitro biological evaluation of zinc (II) and bismuth (III) complexes of 2-acetylpyrazine N (4)-phenylthiosemicarbazone*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 22(7), 2012.2418-2423.