مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد الرابع والعشرون - المجلد الرابع - علوم الكيمياء - تشرين ثاني 2024 م
doi.org/10.52866/esj.2023.04.24.11

تحضير وتشخيص المركب النحاس المتناسق مع ليكاند مشتق الثايويوريا ودراسة الاستقرارية وحساب الدوال الثرموديناميكية

عبدالعزيز خالد عواد ، ليلى عبدالرحمن جبر
جامعة تكريت / كلية العلوم / قسم الكيمياء

مستخلص:

يتضمن هذا البحث دراسة استقرارية المعقد المحضر من تفاعل بعض الامينات الأولية (2-امينوبيريدين) مع الكاشف الأروماتي (فينيل ايزوثيوسيانات) لتعطي ليكاند الثايويوريا الذي يتم مفاعلته مع ايون النحاس اذ شخص الليكاند ومعقده بواسطة تقنيات الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية كما تم قياس درجة الانصهار وقياس التوصيلية الكهربائية وقياسات الخصائص المغناطيسية، اذ بينت الدراسة الطيفية ان نسبة الاتحاد بين (فلز : ليكاند) هي (2:1) كما بينت الدراسة ان المعقد المحضر له استقرارية عالية وان قيم ثابت الاستقرار ترتفع بارتفاع درجة الحرارة وهذا يؤثر على قيم الدوال الثرموديناميكية، كما بينت قياسات التوصيلية ان المعقد المحضر غير الكتروليتي، وكذلك اظهرت قياسات الخصائص المغناطيسية ان الشكل المقترح للمعقد المحضر هو رباعي السطوح .

الكلمات المفتاحية: الثايويوريا ، ثرموديناميكية ، استقرارية ، المعقدات الفلزية .

Preparation and diagnosis of the Copper Compound for Muscles with a Specific Ligand, Thiourea, and an Exclusive Study and Calculation of Thermodynamic Functions.

Abdul-Aziz Khaled Awad , Layla Abdurrahman Jabr
Tikrit University / College of Science / Department of Chemistry

Abstract :

This research includes a study of the stability of the complex prepared from the reaction of some primary amines (2-aminopyridine) with the aromatic reagent (phenyl isothiocyanate) to give the thiourea ligand, which is reacted with a copper ion. The ligand and its complex were determined using infrared, ultraviolet techniques, and the melting point were measured. Measurement of electrical conductivity and measurements of magnetic properties, as the spectroscopic study showed that the anion ratio between (metal: ligand) is (2:1). The values of the stability constant increase with increasing temperature, and this affects the values of the thermodynamic functions. Conductivity measurements also showed that the prepared complex is non-electrolytic, and magnetic properties measurements also showed that the proposed shape of the prepared complex is tetrahedral.

Keywords: thiourea, thermodynamics, stability, metal complexes.

المقدمة

تتضمن دراسة الاستقرارية الخاصة بالمعقدات أهمية كبيرة حيث بلغ درجة عالية من الاهتمام بهذا النوع من البحث ليحتوي على دراسات أكثر شمولية لهذا النوع من المعقدات مثل حركية الاستقرار الديناميكي الحراري وميكانيكية التفاعل [1]. ضمن المجال الديناميك الحراري غالبية النتائج تتركز على التغيرات التي تحدث ضمن الطاقة الحرة والانتروبي ترافق التفاعل [2]. حيث بالاستطاعة تصور اتجاه التفاعل من خلال اللمام بالقيم التغير في الطاقة الحرة وثابت التوازن [3]. ونقصد باستقرار المركب بصورة عامة انه متواجد ضمن ظروف معينة ملائمة دون التعرض للتحلل ويمتلك المقدرة على البقاء طويلاً ثابت [4]، وبالنسبة لثابت الاستقرار يشكل مدى قوة التداخل بين الفلز والليكاند عبر اصرة فلز ليكاند [5]. ثبات المركب المعدني مصطلح لا يمكن تعميمه لان المركب ربما يكون مستقراً لكاشف او ظرف معين واحد وربما يتحلل في ظل تواجد الكاشف او ظرف معين اخر. وبالاستطاعة تفسير استقرار المعقدات التناسقية بالاستعانة بجزئين مختلفين، وهما الاستقرار الديناميكي الحراري والاستقرار الحركي [6]. وبخلاف ذلك، يشاع ان المركب المعدني يصبح مستقراً إذا لم يتفاعل مع الماء [7]، فينتج تدهور في الطاقة الحرة الخاصة بالنظام، أي الاستقرار الديناميكي الحراري. من جهة ثانية، يقال ان المركب يحوز ثباتاً حركياً إذا كان يتفاعل مع الماء ليعطي منتج مستقراً [8] وتوجد هيكلية معروفة يمكن من خلالها رصد التفاعل. على سبيل المثال قد لا يتواجد للنظام الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة القوية، ومع ذلك بمجرد كسر الرابطة الحالية بالاستطاعة تعويضها برابطة جديدة اقوى من الرابطة القديمة [4]. سيتم في هذا البحث تحضير ليكاند الثايويوريا ومعقده مع فلز النحاس ودراسة الاستقرارية لهذه المعقدات وكذلك حساب الدوال الثرموديناميكية بالإضافة الى قياس التوصيلية الكهربائية لها وكذلك القياسات المغناطيسية.

(1 – 1) الاستقرار الثرموديناميكي

يتطرق هذا النوع من الاستقرار مع مزايا مثل طاقات الرابطة وثوابت الاستقرار وجهود الاكسدة والاختزال التي تمس ظروف التوازن [9] [10]. استناداً على الأساس الاستقرار الديناميكي الحراري للمعقدات التناسقية في المحلول، قام العالم بليتز (Blitz) عام (1927) تنظيم المركبات المعقدة الى معقدات مستقرة وغير مستقر [11] [12]. المعقدات المستقرة هي التي تتميز باستقراراً كافياً للاحتفاظ بهويتها رغم التعرض للتحلل بينما المعقدات الغير المستقرة هي التي يتم حلها بشكل عكسي ضمن محلولها الى مكوناتها [13].

ويحتوي المركب المستقر على ثابت تكوين ذو قيمة عالية بينما يحتوي المعقد الغير المستقر ديناميكياً على ثابت تكوين قيمته منخفضة [14]. يجب ان نفهم بوضوح ان المركب المستقر ديناميكياً قد يكون قادراً على الحركة (مركب سريع التفاعل) [15]. وبالمقابل ربما يكون المعقد غير المستقر من الناحية الديناميكية الحرارية خاملاً حركياً (معقد بطيء التفاعل) [16]. يختلف الاستقرار الديناميكي الحراري والقدرة الحركية عن بعضهما البعض [17]، قد يكون المركب المستقر ديناميكياً حرارياً متقلبًا أو خاملًا [18]. على سبيل المثال: $[Fe(H_2O)_6]^{-3}$ (= 166 Kcal mol^{-1} طاقة الرابطة) و $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ (=

122 Kcal mol^{-1} طاقة الرابطة) يمتلكان استقرار ثرموديناميكي متشابه ولكن $[Fe(H_2O)_6]^{-3}$ حركياً أسرع (يتبادل روابطه مع روابط أخرى بسرعة) اما بالنسبة $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ غير فعال حركياً (يتبادل الروابط ببطء) ليس مستقر ثرموديناميكياً بسبب ارتفاع قيمة ثابت التفكك لهُ ($K_{diss} = 10^{25}$) ولكن خامل حركياً أي مركب بطيء التفاعل، لأنه يبقى غير متفاوت في المحلول الحامضي [19].

$$[Cr(NH_3)_6]^{3+} + 6H_3O^+ \longrightarrow [Cr(H_3O)]^{3+} + 6NH_4^+ \quad , K_{diss} = 10^{25}$$

$[Ni(CN)_4]^{-2}$ مستقر ثرموديناميكياً بسبب انخفاض قيمة ثابت تفككه ($K_{diss} = 10^{-22}$)، ولكنه نشط حركياً أي مركب سريع التفاعل لأنه يتبادل ايونات السيانيد (^-CN) بسرعه عالية مع تضمين ايونات السيانيد المدعوة بالنظائر (^{-14}CN) [20].

$$[Ni(CN)_4]^{-2} \rightleftharpoons Ni^{+2} + 4CN \quad ,K_{diss} = 10^{-22}$$

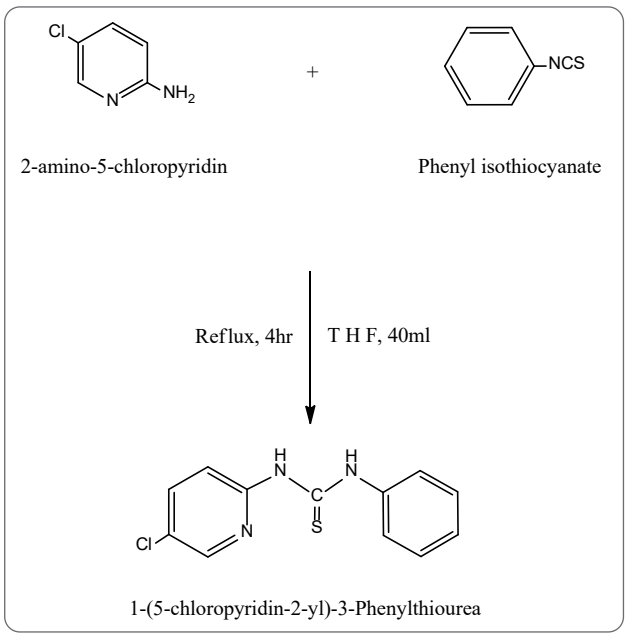
$$[Ni(CN)_4]^{-2} + (^{14}CN)^- \xrightarrow[\text{aqueons solution}]{\text{very fast in}} [Ni(CN)_3(^{14}CN)]^{-2} + CN^-$$

(2) الجزء العملي

(2 – 1) تحضير ليكاند مشتق الثايويوريا

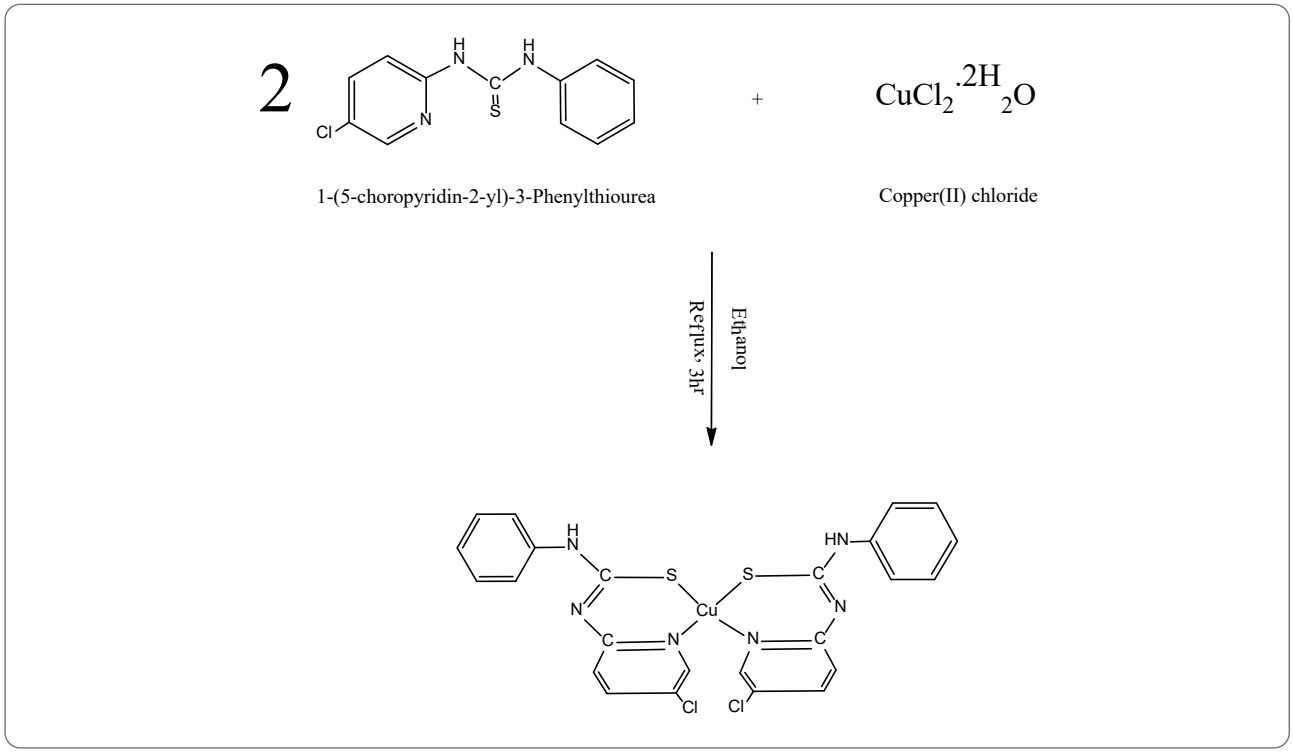
1-(5-chloropyridin-2-yl)-3-Phenylthiourea

تمت إضافة المادة فينيل ايزوثايوسيانيت (3.89 mmol ,0.53 gm) الى محلول 5- كلورو -2- امينوبيريدين (3.89 mmol, 0.51 gm) في (40 ml) من التراهيدروفيوران THF. وتم ترك المحلول للتحريك والتصعيد لمدة 4 ساعات وبدرجة حرارة (35 – 45 C°) ثم برد المحلول حتى ظهور الراسب رشح المحلول وجفف الراسب وتم اعادة بلورته مرتين بمذيب الايثانول المطلق وذلك للحصول على مادة نقية، وبعد الترشيح والغسل بالإيثانول يتكون راسب قطني ابيض اللون بوزن (0.845g) وبنسبة (82٪) ودرجة انصهار (191 – 194 C°). وأخذ له طيف IR .



(2 – 2) تحضير المعقد
(Preparation of solid Complexes)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (gm 0.016) من كلوريد النحاس المائي ($CuCl_2.2H_2O$) المذاب في الكحول الاثيلي المطلق الى (gm 0.05) من (L1) المذاب في المذيب نفسه، وتم ترك المزيج للتحريك والتصعيد لمدة 4 ساعات وبدرجة حرارة (35 – 45 C°) ترك جانبا ليبرد لوحظ ظهور راسب ابيض مائل الى الصفار رشح وجفف واخذ له طيف (IR وUV) وقيست درجة انصهاره كانت (250 – 253 C°) وكان وزن الراسب بعد التجفيف (0.0445 gm) وبنسبة (80.3٪) .



(2 – 3) تحضير المعقدات على هيئة محاليل

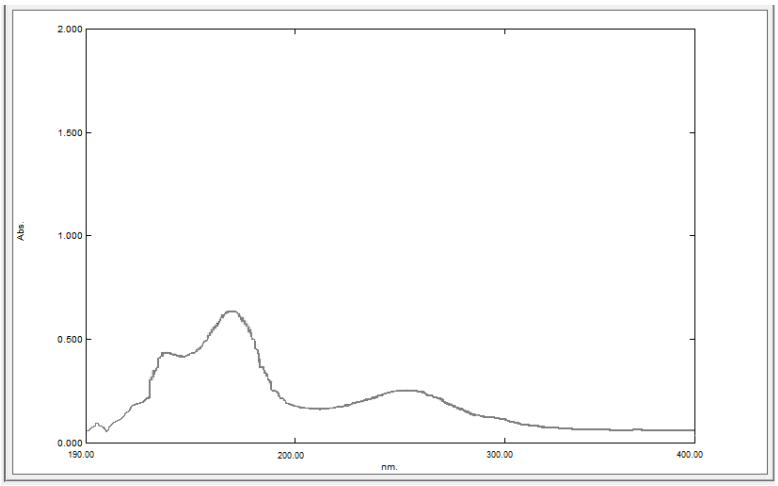
حضر محلول مرجعي لمعقد النحاس المحضر مسبقاً (من تفاعل الليكاند مشتق الثايويوريا مع ثنائي كلوريد النحاس (II)) بتركيز ($1X10^{-2}$) مولاري وذلك بإذابة (0.295 g) من الراسب في (25 ml) من الايثانول 99٪ ثم أُكمل الحجم بنفس المذيب إلى حد العلامة في قنينة حجمية سعة (50 ml) وحضرت بقية السلسلة من التراكيز (0.001, 0.0001, 0.00001, 0.000001 M) بعد اجراء التخفيف المطلوب من المحلول المرجع.

(3) النتائج والمناقشة

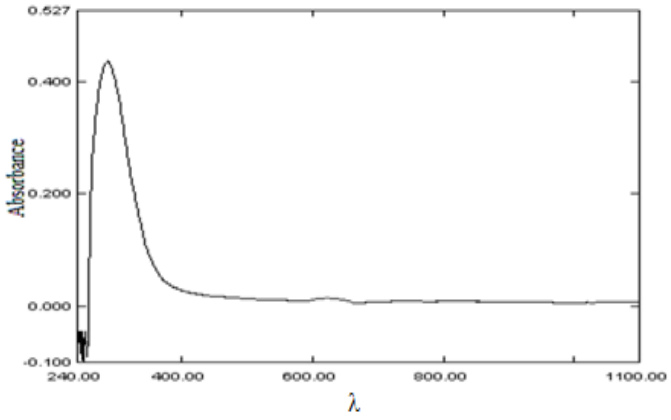
(3 – 1) الاطياف الالكترونية

(3–1–1) تحديد الأطوال الموجية العظمى لليكاند وكلوريد الفلز والمعقد

تضمن البحث تحضير معقد النحاس من الليكاند مشتق الثايويوريا مع ثنائي كلوريد النحاس وتم تحديد مدى استقرار ودواله الثرموديناميكية من خلال دراسة الظروف اللازمة لإتمامه والمتمثلة بتحديد التغير المميز في الأطوال الموجية العظمى لليكاند بإذابتها بالإيثانول 99٪ كمذيب مناسب كما تم تحديد الطول الموجي لكلوريد الفلز الانتقالي.



الشكل (3 – 1) طيف الامتصاص لليكاند المذاب في الايثانول بتركيز ($1x10^{-3}M$)

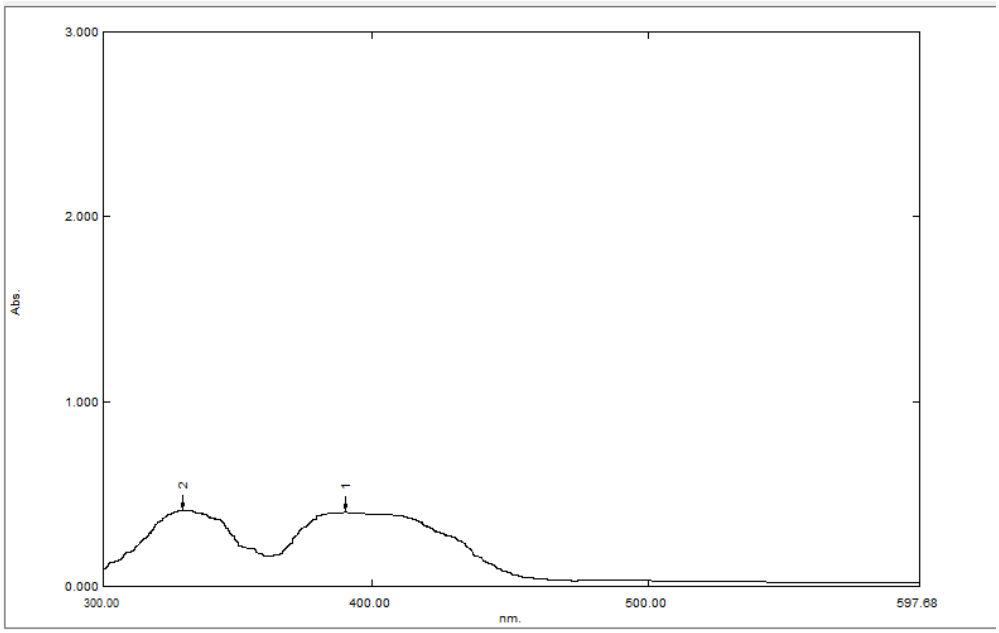


الشكل (3 – 2) طيف الامتصاص لكلوريد النحاس المائي المذاب في الايثانول بتركيز ($1x10^{-5}M$)

الجدول (3 – 1) قيم (l_{max}) لليكاند والفلز

Compound	l_{max}(nm)
L (5-chloropyridin-2-yl)-3-Phenylthiourea)-1)	258
$CuCl_2.2H_2O$	286

تـم تحديـد الأطـوال الموجيـة العظمـى (λ_{max}) للمعـقد الناتـج مـن تفاعـل كلوريـد النحـاس الـذي تمـت إذابتـه في الايثانـول المطلـق مـع الليكانـد باسـتعمال الايثانـول كمذيـب ومـن خـلال إجـراء مسـح في مطيافيـة الأشعـة فـوق البنفسـجية-المرئية ضمـن مديـات الأطـوال الموجيـة (190 – 500 nm) ثـم التأكـد مـن عـدم وجـود تداخـل في الأطـوال الموجيـة العظمـى الخاصـة بالمعقـد (λ_{max} = 325 nm) وبـين الأطـوال الموجيـة الخاصـة بالليكانـد وكلوريـد النحـاس.



الشكل (3-3) طيف الامتصاص النهائي لمعقد (نحاس) بتركيز ($1x10^{-4}M$)

(3 – 2) حساب ثوابت الاستقرارية وقيم الدوال الثرموديناميكية بدرجات حرارية مختلفة

تـم حِسـاب قيمـة ثابـت الاسـتقرارية بدرجـات حراريـة مختلفـة وعنـد التركيـز الأفضـل ($1x10^{-4}$) وبعـد أنْ تـم تعيـين النسـبة التـي يتحـد فيهـا الليكانـد مـع الفلـز (1:2) تـم الحصـول عـلى درجـة التفـكك (α) مـن خـلال المعادلـة الاتيـة:

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \quad .....(1)$$

ومنها تم حساب ثابت الاستقرارية وعند درجات حرارية مختلفة باستعمال المعادلة الاتية:

$$K = \frac{1 - \alpha}{4 \times \alpha^3 \times C^2} \quad .....(2)$$

اذ ان:

α : درجة التفكك المعقد.

Am : هي أعلى امتصاصية للمعقد.

As : هي أقل امتصاصية للمعقد.

K : ثابت الاستقرار.

C : التركيز.

ان التغـير في قيـم ثوابـت الاسـتقرار مـع درجـات الحـرارة يجعـل عمليـة حسـال الـدوال الثيرموداينميكيـة (ΔG°, ΔH°, ΔS°) أمـراً يسـيراً، اذ تـم حسـاب

الانثالبي (ΔH°) من دراسة تأثير درجة الحرارة على قيمة K وذلك بتطبيق معادلة فانت هوف والمتمثلة بالمعادلة (3) وبرسم العلاقة الخطية بين ln ومقلول درجة الحرارة (T/1) نحصل على الميل المساوي الى (-H/RΔ) والذي منه يمكن حساب قيمة التغير في الانثالبي [21].

$$Ln\,K = \frac{-\Delta H}{RT} + C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

$$\Delta G^{\circ}\Delta G^{\circ} = -\,RT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

وبالتالي يمكن حساب التغير في الانتروبي من العلاقة رقم (5)

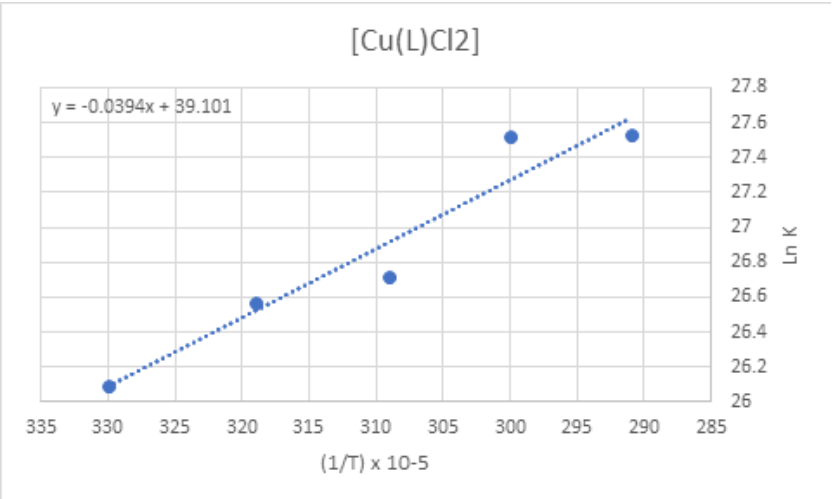
$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T}\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

يوضح الجدول (3 – 2) قيم ثوابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة

Complex	T (K)	As	Am	A	K	Ln K
$[Cu_2(L)Cl]$	303	0.416	0.437	0.048	2.15 X 10^{11}	26.09
	313	0.475	0.496	0.041	3.47 X 10^{11}	26.57
	323	0.485	0.505	0.039	4.05 X 10^{11}	26.72
	333	0.505	0.521	0.030	8.98 X 10^{11}	27.52
	343	0.638	0.658	0.0299	9.07 X 10^{11}	27.53

الجدول (3–3) قيم الدوال الثرموديناميكية لمعقد النحاس بدرجات حرارية مختلفة

Complex	T (K)	K x 10^{11}	Ln K	ΔG° (kj. mol^{-1})	ΔG (kj. mol^{-1})	ΔH (kj. mol^{-1})	ΔS° (kj. mol^{-1})	ΔS (kj. mol^{-1})
[Cu(L) Cl_2]	303	2.15	26.09	-65.72			0.322	
	313	3.47	26.57	-69.14			0.323	
	323	4.05	26.72	-71.75	-72.26	32.04	0.321	0.3226
	333	8.98	27.52	-76.19			0.325	
	343	9.07	27.53	-78.50			0.322	



الشكل (3 – 4) يبين العلاقة بين (T/1) و LnK لمعقد النحاس (II)

من خلال النتائج التي تم التوصل اليها بينت ان (K) اظهرت ارتفاعا تدريجيا مع ارتفاع درجة الحرارة ويعزى ذلك الى ان ارتفاع الاخير يؤدي الى زيادة درجة تكوين هذه المعقدات وقلة درجة تفككه (α).

ان القيمة الموجبة لانثالبي التفاعل (ΔH) دلالة على ان التفاعل هو ماص للحرارة كذلك يظهر ان عملية التناسق هنا تلقائية وذلك من خلال القيم السالبة الكبيرة للطاقة الحرة (ΔG)، وكما هو معروف فان الانتروبي هي مقياس العشوائية نظريا فان (ΔS) يجب ان تكون موجبة لان القيم العالية لـ (ΔS) تؤدي الى دفع التفاعل باتجاه اليمين (اي باتجاه النواتج وتكوين المعقد).

(3 – 3) الاطياف الاشعة تحت الحمراء

الجدول (3–2) يمثل مواقع امتصاص التابعة لليكاند والمعقد، حيث تمت ملاحظة في طيف المعقد تغيراً في شكل ومواقع بعض حزم الامتصاص ويعود ذلك الى التناسق بين الذرات المانحة لليكاند مع الفلز. اظهر الليكاند حزمة مميزة عند المدى (3345 – 3407 cm^{-1}) لمط υ (N-H) المتماثل والغير متماثل، اما طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر CuL فقد ظهرت حزم الامتصاص العائدة لمجموعة υ (N-H) بترددات اعلى عند المدى (3420 – 3490 cm^{-1}) ويعود ذلك بسبب تناسق ذرة النيتروجين مع الايون الفلزي [22] [23]. اظهر الطيف حزم عند مدى للتردد (525 – 565 cm^{-1}) و (449 – 455 cm^{-1}) والعائد لمط الاصرة (M-N) و (M-S) على التوالي، اما حزمة امتصاص (C=N) الحلقية ظهرت ضمن المدى (1541-1586 cm^{-1}) مما يؤكد اشتراكها في عملية التناسق [24].

الجدول (3 – 4) بعض الحزم المهمة والاساسية في طيف الاشعة تحت الحمراء للكياند المحضر ومعقده بوحدة cm^{-1}

Comp	L	$[Cu(L)Cl_2]$
υ(N-H)	(3407)	(3419)
υ (C=C)	(1432)	(1438)
υ (C=C-H) Aro	(3063)	(3250)
υ(C-S)	----	(877)
υ(S-M)	----	(563)
υ(N-M)	----	(461)
υ (C=S)	(653)	----

(3 – 4) قياسات التوصيلية الكهربائية

في بحثنا هذا قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحلول المعقد الكليتي الصلب الخاص بالنحاس المحضر مع الليكاند عند تركيز ($1x10^{-3}$ $mol.dm^{-1}$) في مذيب ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) وفي درجة حرارة المختبر. وقد تبين من نتائج التوصيلية الكهربائية ان المعقد المحضر له توصيلية قليلة جدا (Λ= 29.4 $S.mol^{-1}.cm^2$) وهذا يعني ان المعقد تكون متعادلة ولا وجود لأيونات سالبة خارج الكرة التناسقية [25].

(3 – 5) القياسات المغناطيسية

ان قيمة الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة حسبت في درجة حرارة (278 K) كما جرى تصحيح للدايامغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والايونات اللاعضوية وايونات الفلزات باستعمال ثوابت باسكال، اذ حسب العزم المغناطيسي الفعّال من العلاقة الآتية:

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{X_A.T.B.M} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

$$X_A = X_M + D \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$X_M = X_g \times M.Wt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

كما حسب معامل التصحيح (D) من العلاقة الآتية :

$$D = \sum The\ number\ of\ ions\ or\ atoms\ of\ the\ element \times value\ of\ Pascal's\ constant$$

μ_{eff} = العزم المغناطيسي المؤثر، X_A = الحساسية الذرية المصححة من وجود المكونات الدايامغناطيسية، T = درجة الحرارة المطلقة، X_M = الحساسية المولارية، X_g = الحساسية الغرامية، D = معامل التصحيح، M. Wt = الوزن الجزيئي.

فقد اظهر معقد النحاس الثنائي المحضر من مشتق الثايويوريا كاليكاند عزماً مغناطيسياً مقداره (B.M 1.69) يعود لمعقدات النحاس رباعية السطوح [26].

Complex	الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$	الحساسية المولارية $X_m \times 10^{-6}$	المعدل تصحيح الدايامغناطيسية $D \times 10^{-6}$	الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$	الزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M)
$[Cu(L)Cl_2]$	1.273	885.450	305.60	1177.390	1.69

الاستنتاجات

أوضحت الدراسة الناتجة لتفاعل تكوين معقد النحاس مع الليكاند من خلال القيم السالبة للطاقة الحرة القياسية أنها يتم بصورة تلقائية حيث أن تفاعل الليكاند وكلوريد الفلز بينت أنها باعثة للحرارة بالاعتماد على معادلة فانت هوف إذ أن معقد النحاس المرتبط مع الليكاند يكون عشوائيته قليلة (يزداد الانتظام) بزيادة درجات الحرارة بزيادة درجات الحرارة.

بينت الزيادة في قيم ثوابت الاستقرار لتفاعل المذكور ميله إلى الحصول في الوسط القريب من المتعادل لمعقد المحضر.

تبين الدراسة ان النسبة الارتباط عند (2:1) من الفلز والليكاند نسبة الصحيحة للتفاعل من خلال اختبار عدة تراكيز معينه.

المصادر

[1] A. J. Rieth, A. M. Wright, and M. Dincă, "Kinetic stability of metal–organic frameworks for corrosive and coordinating gas capture," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 708–725, Sep. 2019, doi: 10.1038/s41578-019-0140-1.

[2] N. Biswas, A. Datta, N. K. Manna, D. K. Mandal, and R. S. R. Gorla, "Thermo-bioconvection of oxytactic microorganisms in porous media in the presence of magnetic field," *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow*, vol. 31, no. 5, pp. 1638–1661, 2020, doi: 10.1108/HFF-07-2020-0410.

[3] A. S. J. S. Mey et al., "Best Practices for Alchemical Free Energy Calculations [Article v1.0]," *Living J. Comput. Mol. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–48, 2020, doi: 10.33011/livecoms.2.1.18378.

[4] S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996. doi: 10.1007/978-3-662-25191-1.

[5] K. M. Elsherif, A. Zubi, A. Najar, and H. Bin Ghashir, "Determination of Stoichiometry and Stability Constant of Cd(II) and Zn(II) Complexes with Pyrazole Based Ligands in Mixed Solvent (EtOH-H2O)," *J. Pure Appl. Sci.*, vol. 21, no. 2, pp. 128–134, Dec. 2022, doi: 10.51984/jopas.v21i2.2080.

[6] H. Irving and R. J. P. Williams, "637. The stability of transition-metal complexes," *J. Chem. Soc.*, no. 3192, p. 3192, 1953, doi: 10.1039/jr9530003192.

[7] Y. Li et al., "Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials," *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 11, p. 1903120, Mar. 2020, doi: 10.1002/aenm.201903120.

[8] C. S. Foden, S. Islam, C. Fernández-García, L. Maugeri, T. D. Sheppard, and M. W. Powner, "Prebiotic synthesis of cysteine peptides that catalyze peptide ligation in neutral water," *Science* (80-.)., vol. 370, no. 6518, pp. 865–869, 2020, doi: 10.1126/science.abd5680.

[9] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas, "Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites," in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Elsevier, 2018, pp. 121–139. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.

[10] Z. Li, Q. Xu, Q. Sun, Z. Hou, and W. Yin, "Thermodynamic Stability Landscape of Halide Double Perovskites via High-Throughput Computing and Machine Learning," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 9, p. 1807280, Feb. 2019, doi: 10.1002/adfm.201807280.

[11] R. Delgado, V. Félix, L. M. P. Lima, and D. W. Price, "Metal complexes of cyclen and cyclam derivatives useful for medical applications: a discussion based on thermodynamic stability constants and structural data," *Dalt. Trans.*, no. 26, pp. 2734–2745, 2007, doi: 10.1039/B704360K.

[18] M. Worzakowska, M. Sztanke, and K. Sztanke, "Experimental Studies on the Thermal Properties and Decomposition Course of a Novel Class of Heterocyclic Anticancer Drug Candidates," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, no. 7, Mar. 2023, doi: 10.3390/ijms24076190.

[19] S. Sahami and M. J. Weaver, "Entropic and enthalpic contributions to the solvent dependence of the thermodynamics of transition-metal redox couples. Part I. Couples containing aromatic ligands," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 122, no. C, pp. 155–170, May 1981, doi: 10.1016/S0022-0728(81)80147-7.

[20] Q. J. Bruch et al., "Considering Electrocatalytic Ammonia Synthesis via Bimetallic Dinitrogen Cleavage," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 19, pp. 10826–10846, Oct. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02606.

[21] P. . Atkins, *Physical chemistry*. 2001. doi: 2005936591.

[22] B. Nozière et al., "The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 10, pp. 3919–3983, May 2015, doi: 10.1021/cr5003485.

[23] M. Ruff, M. S. Mueller, M. Loos, and H. P. Singer, "Quantitative target and systematic non-target analysis of polar organic micro-pollutants along the river Rhine using high-resolution mass-spectrometry--Identification of unknown sources and compounds.," *Water Res.*, vol. 87, pp. 145–54, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.09.017.

[12] M. Arif et al., "Synthesis and optical properties of metal fluoride complexes," *J. Ovonic Res.*, vol. 14, no. 3, pp. 235–241, 2018.

[13] D. Ravenel, "Complex Cobordism and Stable Homotopy Groups of Spheres," *Complex Cobordism and Stable Homotopy Groups of Spheres*, 2003, doi: 10.1090/chel/347.

[14] L. H. A. Rahman, A. M. Abu-dief, S. K. Hamdan, and A. A. Seleem, "Nano Structure Iron(II) and Copper(II) Schiff Base Complexes of a NNO-Tridentate Ligand as New Antibiotic Agents : Spectral , Thermal Behaviors and DNA Binding Ability 2 Experimental 2 . 1 Materials and methods," *Int. J. Nanomater. Chem.*, vol. 77, no. 2, pp. 65–77, 2015, doi: 10.12785/ijnc/010204.

[15] Q. Ji, R. C. Lirag, and O. Š. Miljanić, "Kinetically controlled phenomena in dynamic combinatorial libraries," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 6, pp. 1873–1884, 2014, doi: 10.1039/C3CS60356C.

[16] T. J. Sørensen and S. Faulkner, "Multimetallic Lanthanide Complexes: Using Kinetic Control to Define Complex Multimetallic Arrays," *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 10, pp. 2493–2501, 2018, doi: 10.1021/acs.accounts.8b00205.

[17] J. Masa, C. Andronescu, and W. Schuhmann, "Electrocatalysis as the Nexus for Sustainable Renewable Energy: The Gordian Knot of Activity, Stability, and Selectivity," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 36, pp. 15298–15312, 2020, doi: 10.1002/anie.202007672.

[24] R. K. Sharma et al., "Maghemite-Copper Nanocomposites: Applications for Ligand-Free Cross-Coupling (C−O, C−S, and C−N) Reactions," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 21, pp. 3495–3502, Nov. 2015, doi: 10.1002/cctc.201500546.

[25] B. T. Poe, C. Romano, F. Nestola, and J. R. Smyth, "Electrical conductivity anisotropy of dry and hydrous olivine at 8 GPa," *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 181, no. 3–4, pp. 103–111, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.pepi.2010.05.003.

[26] M. Orojloo, P. Zolgharnein, M. Solimannejad, and S. Amani, "Synthesis and characterization of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) complexes derived from two Schiff base ligands: Spectroscopic, thermal, magnetic moment, electrochemical and antimicrobial studies," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 467, no. Ii, pp. 227–237, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ica.2017.08.016.