

الدراسات الطيفية والفعالية البيولوجية والمجهر الإلكتروني الماسح والتحليل الدقيق للعناصر لمعقدات البلاتين (II) مع تيترازول-ثايون والفوسفينات

عبدالله احمد ياسين ، آمنه ابراهيم علي الناصري
قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة تكريت ، العراق

مستخلص:

تمّ تحضير خمسة معقدات مختلطة الليكاند من البلاتين (II) الحاوية على مركب 5-بنزاييل ثايون-1-H-تيترازول (LH) والفوسفينات (1-5)، وتُصنّف هذه المعقدات ضمن مجموعة واحدة وهي: $[PtL_2(dppm)]$ ، $[PtL_2(dppe)]$ ، $[PtL_2(dppp)]$ ، $[PtL_2(dppb)]$ ، $[PtL_2(dppf)]$ (1-5) تمّ تحضير هذه المعقدات بمرود يتراوح بين المتوسط إلى العالي، وتمّ تشخيص المعقدات المُحضّرة باستخدام تقنيات : طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (1H ، ^{13}C - $\{^1H\}$ ، ^{31}P -NMR) فضلاً عن ذلك تمّ دراسة بعض المعقدات التي تمّ تحضيرها بتقنيات أخرى منها تقنية دراسة سطح المعقدات البلورية بتقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والتحليل الدقيق للعناصر لمعرفة الخصائص الكيميائية باستعمال تقنية (EDX) كما تمّ تقييم الفعالية الحيوية تجاه أربعة أنواع من البكتريا الموجبة والسالبة . حيث أظهرت أن الليكاند (L) يعمل كليكاند أحادي السن من خلال ذرة النيتروجين في حلقة التترازول في المعقدات (1-5)، وبشكل هندسي مربع مستوي حول مركز البلاتين (II). تمّ فحص البنية البلورية للمعقدات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وكشفت النتائج عن وجود بُنى نانوية .

الكلمات المفتاحية: معقدات البلاتين (II)، النشاط البيولوجي، التترازول، الثيونات.

Spectroscopic, biological, scanning electron microscopic and elemental analysis studies of platinum(II) complexes with tetrazole-thione and phosphines

Abdullah A. Yaseen ، Amenah I. A. Al-Nassiry

Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Tikrit, Tikrit, Iraq

Email: aayueps114@st.tu.edu.iq

Abstract :

Five mixed-ligand complexes of platinum(II) containing 5-benzylthione-1H-tetrazole (LH) and phosphines (1-5) were prepared. These complexes are classified into a single group: $[PtL_2(dppm)]$, $[PtL_2(dppe)]$, $[PtL_2(dppp)]$, $[PtL_2(dppb)]$, $[PtL_2(dppf)]$ (1-5). These complexes were prepared in medium to high yields. The complexes were characterized using FT-IR and NMR spectroscopy. Some of the prepared complexes were also studied using other techniques, including scanning electron microscopy (SEM) and elemental microanalysis were used to determine the chemical properties using EDX. The biological activity against four types of gram-positive and gram-negative bacteria was also evaluated. This revealed that the ligand (L) acts as a monodentate ligand through the nitrogen atom in the tetrazole ring in complexes (1-5), and in a square-planar geometric pattern around the platinum (II) center. The crystal structures of the complexes were examined using a scanning electron microscope (SEM), and the results revealed the presence of nanostructures.

Keywords: Pt (II) complexes, biological activity, tetrazole, thiones.

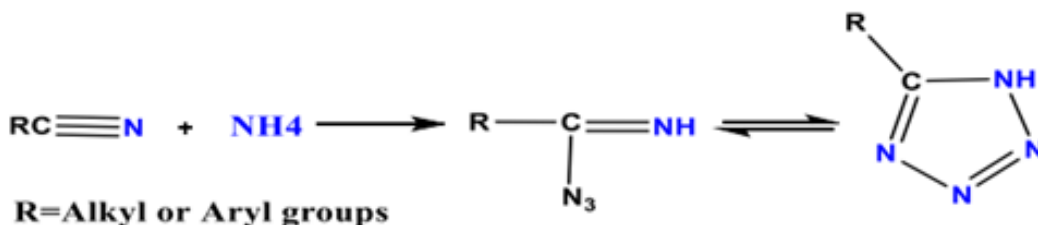


شكل (1): الأشكال التوتوميرية لمركب التترازول

المقدمة

التترازول هو مركب عضوي حلقي (حلقة غير متجانسة) يتكوّن من حلقة خماسية تحتوي على أربع ذرات نيتروجين، وذرة كربون واحدة، وذرتي هيدروجين. صيغته الجزيئية هي CH_2N_4 . يظهر كمادة صلبة بلورية ذات لون أصفر فاتح، ويتميز برائحة عطرية مميزة. التترازول قابل للذوبان في الكحول والماء، ويُظهر خواصًا حامضية بسبب وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بأحد ذرات النيتروجين [1]. تُستخدم مركبات التترازول على نطاق واسع في صناعة الأدوية نظرًا لنشاطها البيولوجي الملحوظ [2]. ويُوجد التترازول في شكلين توتومريين، كما في الشكل (1) الذي يوضح الأشكال التوتوميرية لمركب التترازول.

تُعد الطريقة الأكثر شيوعًا لتحضير حلقة التترازول هي من خلال إضافة حمض الهيدرازويك أو أزيد الصوديوم إلى مركبات تحتوي على رابطة نيتروجينية غير مشبعة، مثل الثاوسيانات، والسيانات، والإيمينات-كاربودي، والسيانيدات خلال هذا التفاعل يتكوّن مركب وسطي يُعرف بالإيميدازيدات، والذي يخضع بعد ذلك لعملية إغلاق للحلقة (cyclization) لتشكيل حلقة التترازول [3]، كما هو موضح في المخطط (1) الذي يوضح تحضير حلقة التترازول:



المخطط (1): تحضير حلقة التترازول

تترازول (-C-N-N-N) ووحدة ثايون (C=S) ويمكن أن تحتوي حلقة التترازول على مَعوّضات في مواقع مختلفة، مما يؤثر على خواص الليكاند التناسقية ونشاطه الكيميائي. يمكن لليكاندات التترازول-ثايون أن تتناسق مع مجموعة واسعة من الأيونات الفلزية، بما في ذلك أيونات الفلزات الانتقالية مثل: Cu(II)، Pd(II)، Pt(II)، Hg(II)، Zn(II)، Co(II)، Fe(II)، وغيرها، ويحدث هذا التناسق من خلال

معقدات التترازول-ثايون هي مركبات تناسقية تتكوّن من ارتباط ليكاندات التترازول-ثايون بذرة فلزية مركزية. تُشتق هذه الليكاندات من مركبات التترازول التي تم فيها استبدال إحدى ذرات النيتروجين بذرة كبريت (S)، وقد جذبت هذه المعقدات إهتماماً كبيراً نظراً لسلوكها التناسقي المتنوع وإمكاناتها التطبيقية في مجالات متعددة [4-8]. تتميز ليكاندات التترازول-ثايون بوجود حلقة

في جامعة طهران - إيران ، كلية العلوم - مختبر قسم الكيمياء ، إذ استعمل جهاز مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية لغرض تحديد العناصر الموجودة ومعرفة الخصائص الكيميائية لعدد من المعقدات ، في حين استعمل جهاز المسح الإلكتروني CIQTEK SEM3200 في تعيين خواص العينات السميكة أو الرقيقة وتصل قوته التكبيرية الى نصف مليون مرة باستعمال حزمة مُسلّطة على سطح المادة لكي يتم تحديد الأبعاد النانوية أو البلورية للجسيمات، وتمت عملية القياس لمجموعة من المعقدات الفلزية المحضرة في الدراسة حيث تمّ الحصول على البيانات التي من خلالها تمّ تشخيص نوع الذرات ضمن المعقدات المحضرة وتم إجراء القياس في جامعة طهران - كلية العلوم في إيران .

1- تحضير [PtL₂]

أُضيف محلول عديم اللون من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH (0.72mmole , 0.04g) الذائب في (5mL) من الإيثانول المُطلق إلى محلول عديم اللون من الليكاند (-1-(Benzyl Thyon)-5-LH) tetrazole (0.72 mmole , 0.1387g) الذائب في (5mL) من الإيثانول المُطلق ، ثم أُضيف المحلول الناتج إلى محلول أحمر من K₂PtCl₄ (0.36 , 0.15g mmole) الذائب في بضع قطرات من الماء المقطر، وتكوّن عالق بصلي اللون وأستمر التحريك لمدة ثلاثة ساعات ثم تُرك المحلول لعدة أيام بدرجة حرارة المختبر ليتبخّر ثم غُسل بالماء المقطر وتُرك ليُجف حيث يظهر منه راسب ذو لون أصفر فاتح، وتمّ وزن الراسب للمعقد ونسبته المئوية ودرجة الإنصهار (-226 m.p = 82 % , wt= 0.114g) (228°C) .

ذرات النيتروجين في حلقة التترازول وذرة الكبريت في مجموعة الثايون [9-13] لقد شغلت المركبات التي تحتوي على حلقة التترازول مساحة واسعة في مجال الصناعات الدوائية، حيث تدخل هذه الحلقة في تركيب عدد من المضادات الحيوية مثل: سيفازولين (Cefazolin) [14] وسيفتيزول [15] (Ceftizol) كما تُظهر مركبات التترازول طيفاً واسعاً من النشاط البيولوجي، إذ تُعد فعّالة ضد داء السكري [16] وفعّالة ضد البكتيريا [17] .

الجزء العملي

المواد والطرق وتقنيات EDX ، SEM المُستعملة

جميع المواد الكيميائية والكواشف والمذيبات المستخدمة في تحضير المركبات تم الحصول عليها واستخدامها كانت ذات نقاوة عالية ومن شركات عالمية وتم تسجيل درجات إنصهار المعقدات المحضرة باستخدام جهاز الإنصهار (SMP30). تم قياس التوصيلية المولارية لمحلول حديث التحضير بتركيز 10⁻³ مولاري في مذيب DMSO باستخدام جهاز التوصيلية الرقمي (Starter 3100c) عند درجة حرارة 25°C . سُجّلت أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقدات المحضرة على شكل أقراص KBr باستخدام جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء من نوع Shimadzu FT-IR 8400S في المدى 400-4000 سم⁻¹. تم الحصول على أطياف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) باستخدام جهاز Bruker بتردد 400 ميغاهرتز، وباستخدام مذيب DMSO-d₆ أما العزلات البكتيرية المرضية التي استُخدمت في البحث، فقد تم الحصول عليها من مختبرات قسم علوم الحياة في كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة تكريت ، وتمّ إجراء تحليل EDX

2- تحضير $[(dppm) PtL_2]$

البوتاسيوم KOH (0.0216 mmole 0.385 g) ، الذائب في (5mL) من الإيثانول المطلق إلى محلول عديم اللون من الليكاند 5-(Benzyl Thy)- (LH) tetrazole 1- (0.075 mmole 0.385 g) ، الذائب في (5mL) من الإيثانول المطلق، ثم أضيف المحلول الناتج إلى محلول أحمر من K_2PtCl_4 (0.192 mmole 0.08g) ، الذائب في بضع قطرات من الماء المقطر وتكون عالق بصلي اللون وإستمر التحريك لمدة ساعتين ثم أضيف محلول عديم اللون من (0.192 mmole 0.0768 g) dppe) ، الذائب في 10mL من الإيثانول المطلق الساخن، فتكون خليط أبيض اللون وتم تصعيد الخليط تصعيداً حرارياً لمدة ثلاثة ساعات ثم رُشَّح الخليط وهو ساخن ترشيحاً بطيئاً مخلفاً راسباً وغُسل الراسب بالماء المقطر وتُرك ليجف حيث ظهر منه راسب ذو لون أصفر، وتم وزن الراسب للمعقد ونسبته المئوية ودرجة الإنصهار :

(wt= 0.158g , % = 67 , m.p = 249-251oC) .

❖ بقية المعقدات $[(dppp) PtL_2]$ ، $[(dppb) PtL_2]$ ، $[(dppf) PtL_2]$ تم تحضيرها بنفس طريقة تحضير المعقد $[(dppm)_3PtL_2]$.

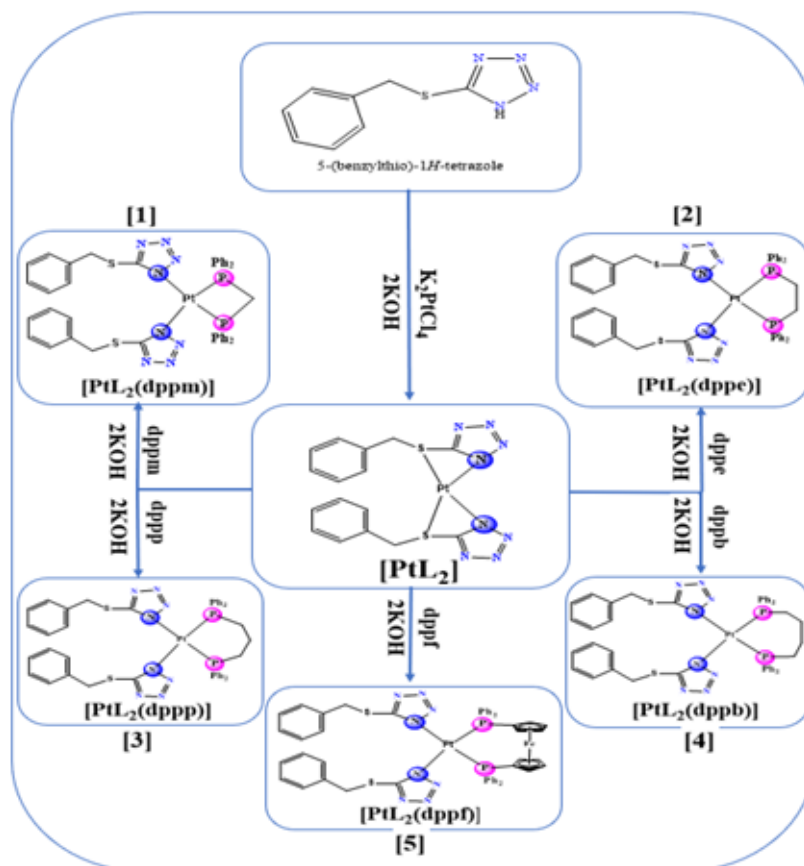
أضيف محلول عديم اللون من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH (0.027 mmole 0.48 g) ، الذائب في (5mL) من الإيثانول المطلق إلى محلول عديم اللون من الليكاند 5-(Benzyl Thyon)-1- (LH) tetrazole (0.0925 mmole 0.48 g) ، الذائب في (5mL) من الإيثانول المطلق، ثم أضيف المحلول الناتج إلى محلول أحمر من K_2PtCl_4 (0.24 mmole 0.1g) ، الذائب في بضع قطرات من الماء المقطر، وتكون عالق بصلي اللون وإستمر التحريك لمدة ساعتين ونصف ثم أضيف محلول عديم اللون من dpmm (0.24mmole , 0.0926g) ، الذائب في 10mL من الإيثانول المطلق الساخن، فتكون محلول ذو لون أصفر فاتح وإستمر التحريك لمدة ثلاثة ساعات وتم ترشيح المحلول ترشيحاً سريعاً وغُسل الراسب بالماء المقطر وتُرك ليجف بدرجة حرارة المختبر حيث يظهر منه راسب ذو لون بصلي فاتح ، وتم وزن الراسب للمعقد ونسبته المئوية ودرجة الإنصهار (m.p = 241- , % = 74 , wt= 0.173g) . (243°C)

3- تحضير $[(dppe) PtL_2]$

أضيف محلول عديم اللون من هيدروكسيد

الجدول (1) نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية والمولارية وبعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج لليكاند والمعقدات الفلزية المحضرة

Seq	Complexes	Color	m.p(°C)	Yield %		Conductivity ohm ⁻¹ .cm ⁻² .mol ⁻¹
1	LH	White	138-135	-	-	4.1
2	$[PtL_2]$	Pale yellow	228-226	0.114g	%82	18.11
3	$[PtL_2(dppm)]$	Pale orange	243-241	0.173g	%74	10.27
3	$[PtL_2(dppe)]$	Yellow	249-251	0.158g	%67	5.2
4	$[PtL_2(dppp)]$	Pale orange	269-267	0.177g	%74	5.85
5	$[PtL_2(dppb)]$	Pale orange	273-271	0.188g	%78	6.43
6	$[PtL_2(dppf)]$	Dark yellow	292-289	0.207	%76	6.05



المخطط (2) معقدات Pt (II) مع الليكاند (L) والفوسفينات

للبروتونات (¹H-NMR)، والرنين النووي المغناطيسي للفوسفور-31 (³¹P-{¹H} NMR)، وقياسات التوصيلية المولارية، والتحليل الدقيق للعناصر. أظهرت بيانات قياس التوصيلية أن المركبات لها قيمة توصيلية منخفضة وتقع ضمن نطاق غير الإلكتروليتات [19]، حيث أظهرت أطيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات (1-5) إشارة واحدة فقط، مما يؤكد تساوي ذرات الفوسفور وتكوين آيزومر واحد لكل مركب [18].

. بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [PtL₂] إختفاء حزمة (N-H) التي كانت موجودة

3. النتائج والمناقشة

طرق التحضير والتشخيص

تمت مُفاعلة مولين من KOH مع مولين من ليكاند 5-بنزاييل ثايون-1H-تيترازول (L) مع مول واحد من K₂PtCl₄، حيث تكوّن راسب أصفر فاتح تم تمييزه كمركب [PtL₂] بمردود عالٍ بلغ 82%. بعد ذلك، تم معالجة مركب [PtL₂] مع مول مكافئ من الفوسفينات الثلاثية ثنائية السن وهي: (dppf, dppb, dppp, dppe, dppm). تمّ تشخيص المركبات الناتجة باستخدام تقنيات الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، والرنين النووي المغناطيسي

ν (N=N) [21]، بالإضافة إلى ذلك فقد أظهر الطيف وجود حزم قوية والتي تقع عند المدى cm^{-1} (1271-1238) والتي أُعزيت إلى تردد مجموعة ν (N-N) [21]، وحزم متوسطة تقع عند المدى cm^{-1} (750-740) وأُعزيت إلى تردد مط مجموعة ν (C-S)، وأظهر كذلك حزم ضعيفة تراوحت ضمن المدى cm^{-1} (491-474) تعود إلى مجموعة ν (Pt-N)، كما تبين أيضاً في الطيف وجود حزم ضمن المدى cm^{-1} (2939-2940) والمدى cm^{-1} (3059-3051) تعود إلى مجموعة كلاً من ν (C-H) الأليفاتية والأروماتية على التوالي [21].

[PtL₂]: Pale yellow powder, (0.114g), yields 82%, m.p : 226-228°C. FTIR(KBr): 3029m ν (C-H)Ar., 2933m ν (C-H)alip., 1618s ν (C=N), 1490 ν (C=C), 1382m ν (N=N), 1240s ν (N-N), 763m ν (C-S). ¹H NMR: (DMSO-d₆) δ (ppm): 7.45 (d, 3JH-H = 8.23 Hz, 4H, Ha), 7.31 (t, (4JH-H = 7.76 Hz, 3JH-H = 1.26 Hz) 4H, Hb), 7.11 (t, 4JH-H = 7.08 Hz, 3JH-H = 1.25 Hz, 2H, Hc), 3.95(s, 4H, CH₂). ¹³C-{¹H}-NMR: 142.20 (C₁), 126.68 (C₂), 123.48 (s, C₃), 120.80 (s, C₄), 110.39 (m, C₅), 30.30 (m, C₆).

[PtL₂(dppm)]: Pale orange powder, (0.173g), yields 74%, m.p : 241-243°C, FTIR(KBr): 3055m ν (C-H)Ar., 2929m ν (C-H)aliph, 1647s ν (C=N), 1477s ν (C=C), 1429s ν (P-Ph), 1271s ν (N-N), 740m ν (C-S), 1093s ν (P-C). ¹H NMR (DM-SO-d₆) δ (ppm): 7.36 (d, 3JH-H = 7.75 Hz, 4H, Ha), 7.22 (b, 12H, HPh), 7.28 (t, 4JH-H = 7.16 Hz, 3JH-H = 1.27 Hz, 4H, Hb), 7.06 (t, 4JH-H =

في الليكاند المستعمل عند التردد (3190cm^{-1}) وبيّن طيف المعقد وجود حزمة عند التردد (1618cm^{-1}) تعود إلى مط ν (C=N) [19]، وظهور حزمة عند (1490cm^{-1}) أُعزيت لمط مجموعة ν (C=C) [20]، وحزمة عند التردد (1382cm^{-1}) تعود لمط ν (N=N) [14]، وظهور حزمة أيضاً عند (1240cm^{-1}) أُعزيت لمط ν (N-N) [21]، كما وأظهر حزمة عند التردد (763cm^{-1}) أُعزيت لمط ν (C-S)، بالإضافة إلى تردد (3029cm^{-1}) العائد إلى مط ν (C-H) الأروماتية [21]، والتردد (2933cm^{-1}) العائد إلى مط ν (C-H) الأليفاتية [21]، وظهور حزمة عند التردد (474cm^{-1}) تعود إلى مجموعة ν (Pt-N) [21].

في حين أظهرت أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة $[(\text{diphos})_2\text{PtL}_2]$ حيث أن {di-} لم تكن موجودة في المعقد الأساس حيث ظهرت عند المدى ($1433-1427$) cm^{-1} أُعزيت إلى تردد مط مجموعة ν (P-Ph)، وحزم أخرى جديدة متوسطة ظهرت عند المدى ($1103-1093$) cm^{-1} أُعزيت إلى تردد مط مجموعة ν (P-C)، بالإضافة لظهور حزم جديدة قوية ظهرت ضمن المدى ($698-692$) cm^{-1} تعود لإنحناء تردد مجموعة (P-C) وهذا يُعزز تكوين المعقد ودخول الفوسفين كليكاند مشارك، كما بيّن الطيف حزم شدتها قوية عند المدى ($1647-1600$) cm^{-1} أُعزيت إلى تردد مط [19] ν (C=N)، ووجود حزم متوسطة ومميزة عند المدى ($1496-1475$) cm^{-1} أُعزيت إلى تردد مط مجموعة ν (C=C) للحلقات الأروماتية لليكاند [20]، وظهرت حزم قوية ومميزة عند المدى cm^{-1} ($1384-1353$) والتي أُعزيت إلى تردد مجموعة

$\nu(\text{N-N})$, 742m $\nu(\text{C-S})$, 1093s $\nu(\text{P-C})$. ^1H NMR (DMSO-d₆) $\delta(\text{ppm})$: 7.42 (d, 3JH-H = 8.08 Hz, 4H, Ha), 7.30 (b, 12H, HPh), 7.28 (t, 4JH-H= 7.42 Hz, 3JH-H= 1.16Hz, 4H, Hb), 7.20 (t, 4JH-H= 7.48, 3JH-H= 1.18Hz, 2H, Hc), 7.15 (m, 8H, HPh), 3.99 (s, 4H, CH₂L), 3.04 (t, 4H, CH₂dppb), 2.82 (t, 4H, CH₂dppb). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δP = 33.72 ppm (s).

[PtL₂(dppf)]: Pale orange powder, (0.207g), yields 76%, m.p : 289-292°C, FTIR(KBr): 3051m $\nu(\text{C-H})\text{Ar.}$, 2929m $\nu(\text{C-H})\text{aliph.}$, 1647s $\nu(\text{C=N})$, 1475s $\nu(\text{C=C})$, 1431s $\nu(\text{P-Ph})$, 1268s $\nu(\text{N-N})$, 744m $\nu(\text{C-S})$, 1093s $\nu(\text{P-C})$. ^1H NMR (DMSO-d₆) $\delta(\text{ppm})$: 7.37 (d, 3JH-H = 7.98 Hz, 4H, Ha), 7.22 (m, 12H, HPh), 7.20 (t, 4JH-H= 7.40 Hz, 3JH-H= 1.16 Hz, 4H, Hb), 7.10 (t, 4JH-H= 7.48 Hz, 3JH-H= 1.20Hz, 2H, Hc), 7.08 (m, 8H, HPh), 4.02 (s, 4H, CH₂L), 3.81(m, 4H, CHcp), 3.69 (m, 4H, CHcp). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δP = 27.83 ppm (s).

نتائج تقنية SEM و EDX

أظهرت الدراسات الحديثة حول الشكل الهندسي للمركبات التناسقية أن معظمها يمكن أن يُنتج بشكل منتظم على هيئة تراكيب نانوية هندسية [22]. في هذا البحث، تم دراسة المظهر المورفولوجي للبنية المجهرية لبعض المعقدات المحضرة باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

أظهر تحليل SEM للمعقد [PtL₂(dppe)] وجود أشكال هندسية بشكل تجمعات غير منتظمة حيث

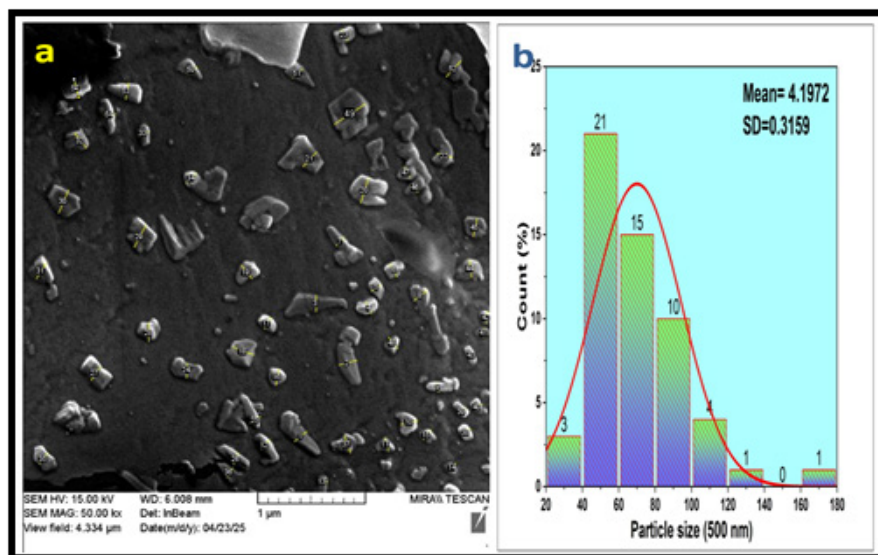
7.55 Hz, 3JH-H= 1.25 Hz, 2H, Hc), 7.02 (b, 8H, HPh), 4.01 (s, 4H, CH₂L), 3.02 (4JP-H= 1.76 Hz, t, 2H, CH₂dppm). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δPA = -63.28 ppm .

[PtL₂(dppe)]: Yellow powder, (0.2231g), yields 67%, m.p : 249-251°C, FTIR(KBr): 3053m $\nu(\text{C-H})\text{Ar.}$, 2910m $\nu(\text{C-H})\text{aliph.}$, 1622s $\nu(\text{C=N})$, 1485s $\nu(\text{C=C})$, 1433s $\nu(\text{P-Ph})$, 1240s $\nu(\text{N-N})$, 748m $\nu(\text{C-S})$, 1103s $\nu(\text{P-C})$. ^1H NMR (DMSO-d₆) $\delta(\text{ppm})$: 7.37 (d, 3JH-H = 8.12 Hz, 4H, Ha), 7.31 (m, 12H, HPh), 7.28 (t, 4JH-H= 7.47 Hz, 3JH-H= 1.21 Hz, 4H, Hb), 7.12 (t, 2H, Hc), 7.08 (b, 8H, HPh), 3.96 (s, 4H, CH₂), 3.09 (t, 4H, CH₂dpe). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δP = 48.19 ppm (s)

[PtL₂(dppp)]: Pale orange powder, (0.158g), yields 74%, m.p : 267-269°C, FTIR(KBr): 3056m $\nu(\text{C-H})\text{Ar.}$, 2912m $\nu(\text{C-H})\text{aliph.}$, 1600s $\nu(\text{C=N})$, 1487s $\nu(\text{C=C})$, 1433s $\nu(\text{P-Ph})$, 1238s $\nu(\text{N-N})$, 750m $\nu(\text{C-S})$, 1103s $\nu(\text{P-C})$. ^1H NMR (DMSO-d₆) $\delta(\text{ppm})$: 7.37 (d, 3JH-H = 7.81Hz, 4H, Ha), 7.30 (t, 4JH-H= 7.28 Hz, 3JH-H= 1.28 Hz, 4H, Hb), 7.14 (t, 4JH-H= 7.51, 3JH-H= 1.22 Hz, 2H, Hc), 7.12 (b, 20H, HPh), 4.00 (s, 4H, CH₂), 3.01 (t, 2H, CH₂dppp), 2.83 (t, 4H, CH₂dppp). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δP = 30.01 ppm(s).

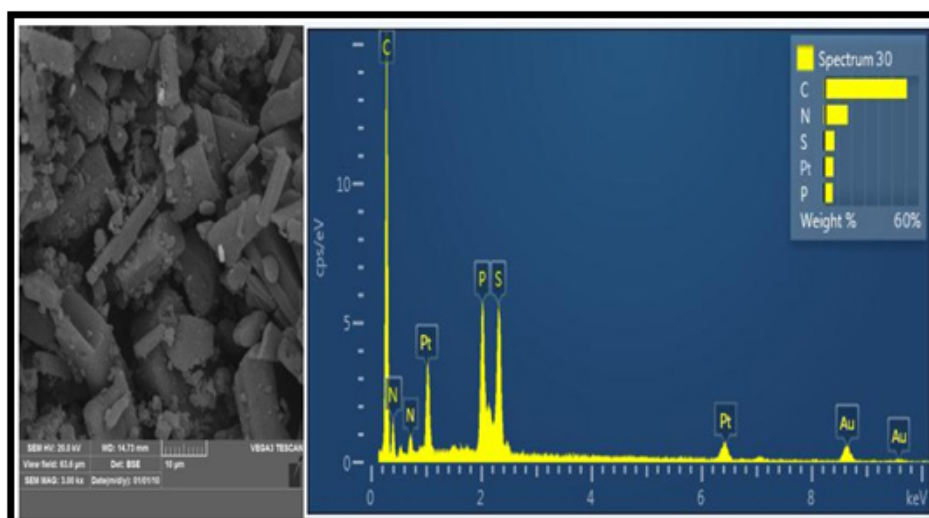
[PtL₂(dppb)]: pale orange powder, (0.188g), yields 78%, m.p : 271-273°C, FTIR(KBr): 3059m $\nu(\text{C-H})\text{Ar.}$, 2929m $\nu(\text{C-H})\text{aliph.}$, 1623s $\nu(\text{C=N})$, 1477s $\nu(\text{C=C})$, 1427s $\nu(\text{P-Ph})$, 1269s

أستخدم (1 μm) لمساحة المقطع العرضي وقوة تكبير مقدارها (MAG: 69.9 Kx) وباستخدام منحني جاوسين (Gaussian Fit) حيث أظهر الذروة لأحجام الأقطار جسيمات المعقد (66.47 nm) وهي من ضمن التجمعات النانوية وإنحراف معياري بقيمة (1.37 nm) .



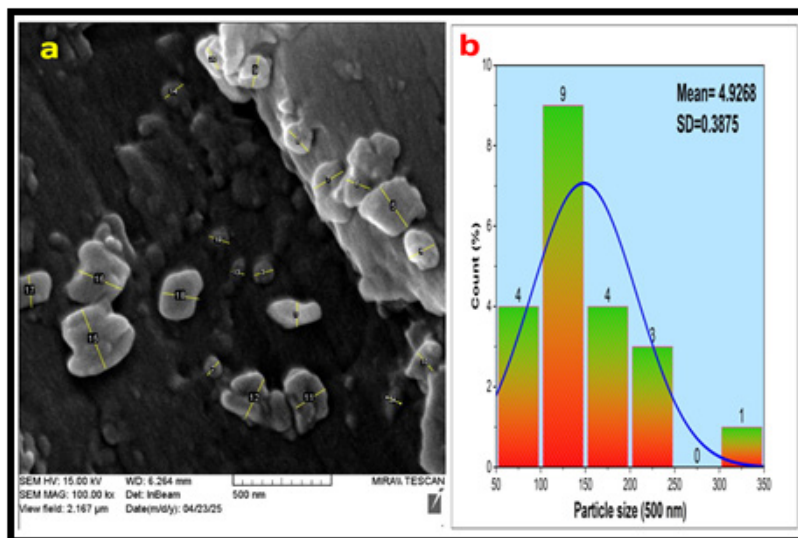
الشكل (2) (a) صورة SEM للمعقد $[\text{PtL}_2(\text{dppe})]$ عند $1\mu\text{m}$ الرسم البياني (b) لحجوم الجسيمات ومنحي جاوسين للمعقد $[\text{PtL}_2(\text{dppe})]$ عند 500nm

في حين أظهر طيف التشتت للمعقد $[\text{PtL}_2(\text{dppe})]$ لصورة SEM بحجم (10 μm) وبقوة تكبير (MAG:3.00Kx) إذ أظهر وجود قمم تدل على وجود الذرات C, Pt, N, P, S ، ومن خلال طيف التحلل يُظهر إنه لا يوجد أي موجة لعنصر الهيدروجين لعدم وجود أي إنتقالات فيه .



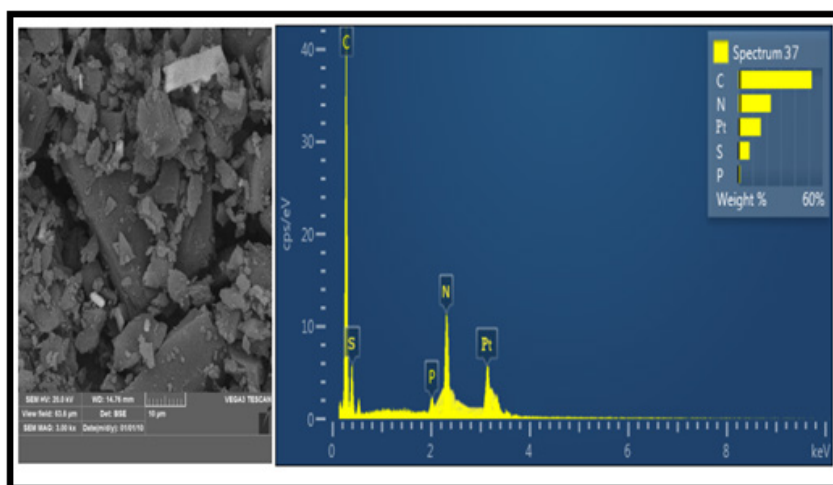
الشكل (3) تحليل مطيافية التشتت EDX للمعقد $[\text{PtL}_2(\text{dppe})]$

بيّن تحليل المجهر SEM للمعقد $[(dppb) PtL_2]$ وجود اشكال هندسية غير منتظمة حيث استخدم مساحة المقطع العرضي (500 nm) وقوة تكبير (MAG: 70.0Kx) وباستخدام منحني جاوسين حيث اظهر الذروة لأحجام الأقطار لجسيمات المعقد بقيمة (137.86 nm) حيث انها تظهر ضمن نطاق المواد النانوية وانحناء معياري بقيمة (1.47 nm).



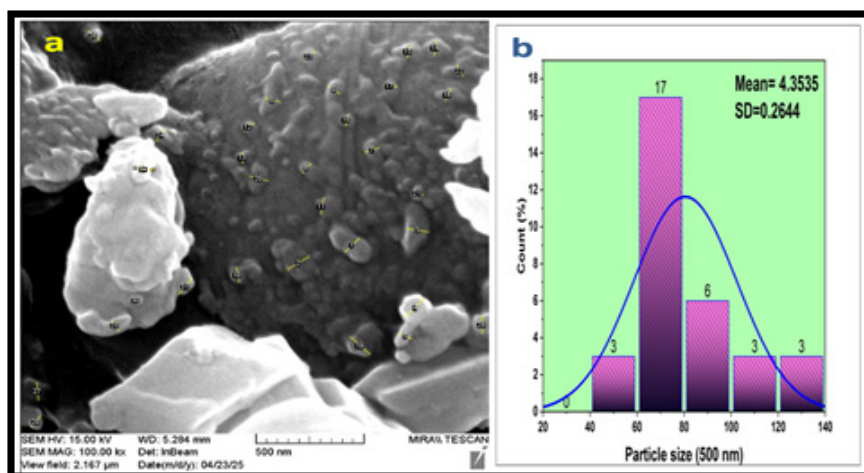
الشكل (4) (a) صورة SEM للمعقد $[(dppb) PtL_2]$ عند 500 nm
الرسم البياني (4) (b) لحجوم الجسيمات ومنحني جاوسين للمعقد $[(dppb) PtL_2]$ عند 500 nm

كما واطهر طيف التشتت للمعقد $[(dppb) PtL_2]$ وجود العناصر S, N, P, C, Pt, ، والتي موجودة في المعقد المحضر. [L2Pt(dppb)] صورة SEM بحجم (10µm) بقوة تكبير (MAG:3.00Kx) الذي بيّن القمم التي تدل على



الشكل (5) تحليل مطيافية التشتت EDX للمعقد $[(dppb) PtL_2]$

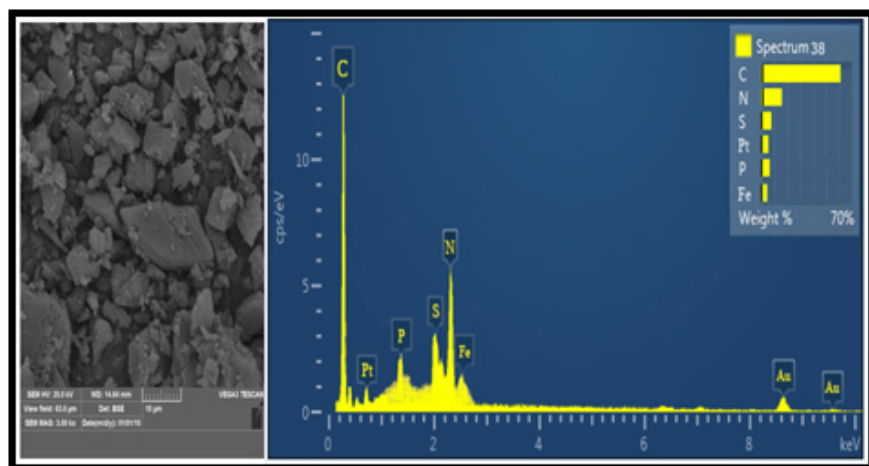
أظهر تحليل SEM للمعقد $[(dppf) PtL_2]$ وجود تجمعات نانوية غير منتظمة حيث استخدم (500 nm) لمساحة المقطع العرضي وقوة تكبير (MAG: 5.0 Kx) وباستخدام منحني جاوسين (Gaussian Fit) حيث أظهر الذروة لأحجام الأقطار لجسيمات المعقد بقيمة (77.71 nm) حيث إنها تظهر ضمن نطاق المواد النانوية وإنحراف معياري بقيمة (1.30 nm).



الشكل (6) (a) صورة SEM للمعقد $[(dppf) PtL_2]$ عند 500 nm

الرسم البياني (6) (b) لحجوم الجسيمات ومنحني جاوسين للمعقد $[(dppf) PtL_2]$ عند 500 nm

كذلك بين تحليل مطيافية التشتت EDX للمعقد $[(dppf) PtL_2]$ لصورة SEM بحجم (10 μm) بقوة تكبير (MAG: 3.00 Kx) الذي بين ان وجود قمم تدل على وجود الذرات C, Pt, Fe, P, N, S.



الشكل (7) تحليل مطيافية التشتت EDX للمعقد $[(dppf) PtL_2]$

تعد هذه النتائج نتائج جيدة في مجال كيمياء التناسق، إذ تفتح آفاقاً واسعة لإمكانية استخدام المعقدات في مجموعة متنوعة من التطبيقات. وبالنظر إلى النتائج التي تم الحصول عليها، فقد أثبتت

للمعقدات المحضرة على أربع أنواع من البكتريا إثنان موجبة لصبغة كرام واثنان سالبة لصبغة كرام وذلك بإستعمال طريقة الإنتشار ، حيث تم تشخيص العزلات البكتيرية المستعملة وهي :

1. *Acinetobacter baumannii* (Gram Negative bacteria).
2. *Escherichia coli* (Gram Negative bacteria).
3. *Staphylococcus aureus* (Gram positive bacteria).
4. *Streptococcus faecali* (Gram Positive bacteria).

وقد أظهرت النتائج أن معقدات البلاديوم أظهرت معدل تثبيط متوسط ومتنوع حسب التراكيز المستخدمة.

القياسات وجود تراكيب نانوية منتظمة ذات مسامية عالية، مما يشير إلى إمكانية استخدام هذه المركبات في تطبيقات تتطلب مساحة سطحية عالية المسامية، مثل التطبيقات المتعلقة بخزن الهيدروجين [23].

على الرغم من أن الدراسات التي تناولت تركيب المعقدات النانوية كانت محدودة، فإن نتائج الـ SEM في هذه الدراسة جاءت متوافقة مع نتائج سابقة منشورة، مما يدل على إمكانية تحضير معقدات تحتوي على تراكيب نانوية. كما تبين أن أحجام الجسيمات في هذه الدراسة كانت أكبر إلى حد ما من تلك التي تم الإبلاغ عنها سابقاً.

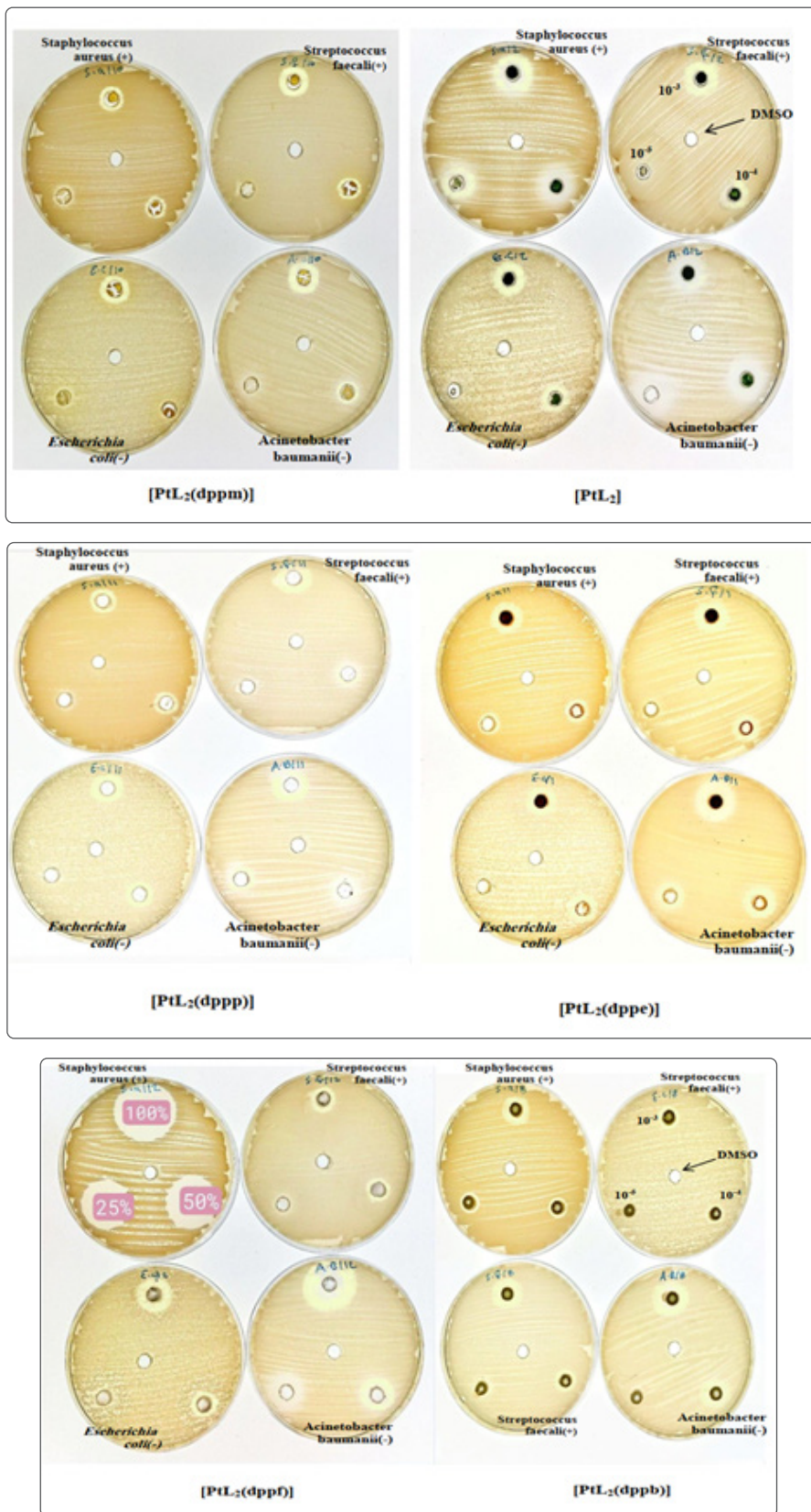
تقييم الفعالية البيولوجية

تم تقييم الفعالية البكتيرية (البيولوجية)

جدول رقم (2) الفعالية الشيطبية لبعض المركبات المحضرة على أربع أنواع من البكتريا الموجبة والسالبة (Inhibition zone (mm))

N	Complexes	Cone	Staphylococcus aureus (+)	Streptococcus faecali(+)	<i>Escherichia coli</i> (-)	<i>Acinetobacter baumannii</i> (-)
1	[PtL ₂]	10 ⁻³	16	14	12	12
		10 ⁻⁴	16	8	7	5
		10 ⁻⁵	10	NIZ	NIZ	11
2	[PtL ₂ (dppm)]	10 ⁻³	5	9	9	11
		10 ⁻⁴	4	4	NIZ	3
		10 ⁻⁵	2	NIZ	NIZ	NIZ
3	[PtL ₂ (dppe)]	10 ⁻³	10	12	8	14
		10 ⁻⁴	5	9	7	10
		10 ⁻⁵	3	NIZ	NIZ	4
4	[PtL ₂ (dppp)]	10 ⁻³	7	11	9	12
		10 ⁻⁴	5	4	4	5
		10 ⁻⁵	NIZ	NIZ	NIZ	4
5	[PtL ₂ (dppb)]	10 ⁻³	9	6	9	13
		10 ⁻⁴	4	2	4	8
		10 ⁻⁵	4	NIZ	NIZ	NIZ
6	[PtL ₂ (dppf)]	10 ⁻³	22	6	11	20
		10 ⁻⁴	17	5	4	9
		10 ⁻⁵	13	NIZ	NIZ	10

* NIZ (Non Inhibition Zone)



الشكل (8) الفعالية التثبيطة للبكتيريا للمعدات المحضرة

try Reviews, 213(1), 181-210.

9. Frija, L. M., Pombeiro, A. J., & Kopylovich, M. N. (2016). Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles. *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 32-55.

10. Lobana, T. S. (2021). Heterocyclic-2-thione derivatives of group 10–12 metals: Coordination versatility, activation of CS (thione) bonds and biochemical potential. *Coordination Chemistry Reviews*, 441, 213884.

11. Shaker, R. M. (2006). The chemistry of mercapto-and thione-substituted 1, 2, 4-triazoles and their utility in heterocyclic synthesis. *Arkivoc*, 9, 59-112.

12. Al-Janabi, A. S., Alheety, M. A., Osama'a, A. Y., Shaaban, S., Kibar, B., & Cacan, E. (2020). Anti-cancer and anti-fungal evaluation of novel palladium (II) 1-phenyl-1H-tetrazol-5-thiol complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, 121, 108193.

13. Al-Janabi, A. S., Al-Samrai, O. A. A., & Yousef, T. A. (2020). New palladium (II) complexes with 1-phenyl-1H-tetrazole-5-thiol and diphosphine Synthesis, characterization, biological, theoretical calculations and molecular docking studies. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(12), e5967.

14. Alsaiani, R. A., Kamel, M. M., & Mohamed, M. M. (2024). Corrosion inhibition of expired cefazolin drug on copper metal in dilute hydrochloric acid solution: practical and theoretical approaches. *Molecules*, 29(5), 1157.

References

1. Popova, E. A., Trifonov, R. E., & Ostrovskii, V. A. (2012). Advances in the synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*.

2. Alshargabi, A. (2024). Diclofenac derivatives as promising anticancer and anti-inflammatory drug: synthesis, formulations, and pharmacokinetics. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 95, 105544.

3. Katritzky, A. R., Ramsden, C. A., Joule, J. A., & Zhdankin, V. V. (2010). *Handbook of heterocyclic chemistry*. Elsevier.

4. Raper, E. S. (1985). Complexes of heterocyclic thione donors. *Coordination chemistry reviews*, 61, 115-184.

5. Raper, E. S. (1994). Copper complexes of heterocyclic thioamides and related ligands. *Coordination chemistry reviews*, 129(1-2), 91-156.

6. Raper, E. S. (1996). Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 153, 199-255.

7. Raper, E. S. (1997). Complexes of heterocyclic thionates Part 2: complexes of bridging ligands. *Coordination chemistry reviews*, 165, 475-567.

8. Akrivos, P. D. (2001). Recent studies in the coordination chemistry of heterocyclic thiones and thionates. *Coordination Chemis-*

21. Irzoqi, A. A., Salih, M. M., Jirjes, H. M., & Mensoor, M. K. (2020). Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Complexes of Hg (II) with Mixtures of 3-Hydrazonoindolin-2-one and Diphosphine, or Diimine Ligands. *Russian Journal of General Chemistry*, 90(6), 1069-1073.
22. Salman, M. M., Al-Dulaimi, A. A., Al-Janabi, A. S., & Alheety, M. A. (2021). Novel dithiocarbamate nano Zn (II), Cd (II) and Hg (II) complexes with pyrrolidinedithiocarbamate and N, N-diethyldithiocarbamate. *Materials Today: Proceedings*, 43, 863-868.
23. Ismail, A. H., & Al-Bairmani, H. K. (2020). Nano-synthesis, spectroscopic characterisation and antibacterial activity of some metal complexes derived from Theophylline. *Egyptian journal of chemistry*, 63(12), 4951-4962.
15. Kabi, A. K., Sravani, S., Gujjarappa, R., Garg, A., Vodnala, N., Tyagi, U., ... & Malakar, C. C. (2022). An introduction on evolution of azole derivatives in medicinal chemistry. In *Nanostructured Biomaterials: Basic Structures and Applications* (pp. 99-119). Singapore: Springer Singapore.
16. Hani, A., Moaid, E., Abdul-Alsalam, A., Hazim, A., & Muslim, A. P. D. R. F. Uses of New ecofriendly to synthesis pharmaceutical organic compounds and Evaluated their pathogenic fungi.
17. Yella, R., Khatun, N., Rout, S. K., & Patel, B. K. (2011). Tandem regioselective synthesis of tetrazoles and related heterocycles using iodine. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 9(9), 3235-3245.
18. Geary, W. J. (1971). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 7(1), 81-122.
19. Alheety, M., Mohammed, M., & Jebour, I. (2016). Synthesis and characterization of novel nano dithiocarbamate complexes derived from GO-benzimidazole. *Dialay Journal for Pure Science*, 16, 108-121.
20. Al-Janabi, A. S., Osama'a, A. Y., & Alheety, M. A. (2020). Novel Mercury (II) 1-Phenyl-1H-tetrazol-5-thiol and carbon nanotube complexes: synthesis, characterization and H₂ storage capacities. *Chemical Data Collections*, 28, 100399.