Synthesis and spectral study of group (IIB) metal ion complexes with the ligand ٢-(٣-bromophenyl azo)- ٤, ٥- diphenyl imidazole

A thesis

submitted to the college of science
university of Babylon
in partial fulfillment of the requirements
for the degree of master of science in chemistry

By

Suaad Taha saad
B. Sc. Babylon University
٢٠٠١

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ قالوا سبحنك لا علم لنا إلا ما علمتنا انك أنت العليم الحكيم ﴾

صدق الله العلي العظيم

البقرة / ٣٢

شكر وتقدير

اول شكري الى الله رب العالمين وافضل الصلاة واتم السلام على نبينا محمد (ﷺ) سيد المرسلين واهل بيته الطاهرين ،وبعد

اتقدم بفائق الشكر والامتنان إلى الاستاذ المساعد **د.قاسم حسن كاظم** والأستاذ المساعد **د.عبد الله محمد علي** لاقتراحهما موضوع البحث والإشراف عليه إضافة إلى متابعتهما المتواصلة طوال مدة البحث وإكمال الرسالة .

وأتقدم بجزيل شكري وتقديري إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء .

اتقدم بالشكر الجزيل لـ (**د. علي إبراهيم**) لتقويم الرسالة لغوياً.

واخيراً اشكر المدرس المساعد **لمى مجيد** لجهودها في طباعة الرسالة .

الباحثة

٢٠٠٥

تحضير ودراسة طيفية لمعقدات عناصر المجموعة (IIB) مع العضيدة٢ -(٣- بروموفنيل أزو)-٥،٤- ثنائي فنيل اميدازول

رسالة مقدمة
إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل
و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الكيمياء

من قبل
سعاد طه سعد
بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة بابل
٢٠٠١

إقرار المشرفين

نشهد أن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء/ كلية العلوم / جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع:
الإسم: **د. قاسم حسن كاظم**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل
التاريخ: / / ٢٠٠٥

التوقيع:
الإسم: **د. عبد الله محمد علي**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية التربية للبنات - جامعة الكوفة
التاريخ: / /٢٠٠٥

توصيـة رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصية أعلاه المقدمة من قبل الأساتذة المشرفين أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الراي فيها.

التوقيع:
الإسم: **د. قاسم حسن كاظم**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل
التاريخ: / /٢٠٠٥

قرار لجنة المناقشة

نشهد باننا أعضاء لجنة التقويم و المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة و قد ناقشنا الطالبة **سعاد طه سعد عبد الرضا الخفاجي** في محتوياتها و فيما له علاقة بها و ذلك بتاريخ **١٤/ ٢/ ٢٠٠٥** ووجدنا أنها جديرة بالقبول بتقدير **(مستوفي)** لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع:
رئيس اللجنة: **د. حسين عبد محمد**
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل
التاريخ: / /٢٠٠٥

التوقيع:
عضو اللجنة: **د. حسين جاسم محمد**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية التربية للبنات- جامعة بابل
التاريخ: / /٢٠٠٥

التوقيع:
عضو اللجنة: **د. خالد جواد العادلي**
المرتبة العلمية: مدرس
العنوان:كلية التربية – جامعة القادسية
التاريخ: / /٢٠٠٥

التوقيع:
عضو اللجنة(المشرف): **د. قاسم حسن كاظم**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم /جامعة بابل
التاريخ: / /٢٠٠٥

التوقيع:
عضو اللجنة(المشرف): **د. عبد الله محمد علي**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية التربية للبنات /جامعة الكوفة
التاريخ: / /٢٠٠٥

مصـادقة عمـادة كليـة العلـوم – جامعـة بابـل
أصـادق على ما جاء في قـرار اللـجنة أعـلاه

التوقيع:
الأسم: **د. عـودة مزعل ياسر الزاملي**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان : كلية العلوم / جامعة بابل
التاريخ: / /٢٠٠٥

قائمة المختصرات

معناه	المختصر
١-(٢-prymidiyl azo)-٢-naphthol	$\alpha-(MAN)$
٥-(Para-nitrophenylazo)Salicylic acid	Alizarin Yellow
Benzeazo-B- naphthol	BAN
٤-(٢-Benzene azo) resorcinol	BAR
٢-(٢-Benzimidazollyl azo)-٤-aceto amino phenol	BIAAP
١,٣-Diamino- ٤-(٥-bromo-٢-pyridyl azo)benzene	٥-Br-PADAB
٢-(٥- Bromo- ٢- Pyridyl azo)-٥- diethyl amino phenol	٥-Br- PADMAP
١-(٢-Benzothiozolylazo)- ٤-hydroxy dibenzo furan	BTAHBF
٢-(٢-Benzo thizolyl azo)-٥- dimethyl amine benzoic acid	BTAMB
٢-(٢-hydroxy phenyl azo)٤,٥- diphenyl imidazole	HAI
١-(٤-Benzenosulphonic acid azo)-٢-naphthol	Orange II
٤-(٤- Pydidyl azo)-N,N- diethyl aniline	PAEA
٢-(٢-Pyridyl azo)-٤,٥- diphenyl immidazole	PAI
٤-(٢-Pyridyl azo)-٢-naphthol	PAN
٤-(٢-Pyridyl azo) resorcinol	PAR
١-(Para-nitrobenzeneazo)-٢-naphthol	Para Red
٤-(٢- Pydidyl azo)-N,N- dimethyl aniline	PNNDA
٢-(٨- Quinoly azo)-٥dimethyl amino phenol	QADAP
٢-(٨-Quinolyazo)-٤,٥-diphenyl imidazole	QAI
٤-(٢-Thiazolyl azo)-١,٣-diamino benzene	١,٣-TADAB
٢-(٢-Thiozolyl azo)-٤- methoxy phenol	TAMP
١-(٢-Thiazolyl azo)-٢-naphthol	TAN

Abstract

This research includes the preparation of the organic ligand ٢-(٣-Bromo phenylazo)-٤,٥-diphenyl imidazole and study its behaviour in the acidic, neutral and basic mediums then spectrophotometric study for the complexation of IIB group metal ions, also studied. The ligand and these metal complexes were identification by Uv.-Visible and infrared spectra teqniches.

The wavelength for the maximum absorption (λ_{Max}) of complexes formed between (Zn(II), Cd(II) and Hg(II)) and the ligand was found at (٤٩٧, ٤٩٦ and ٤٩٨) nm, respectively.

In addition best conditions for reaction of each ion with the ligand such as volume of ligand, effect of pH, time & temperature change for each complex were studied. Calibration curve of the complexes were constructed. Lambert-Beer′s law was obeyed in the range (٠.٣٦ x ١٠$^{-٥}$ – ٣.٦ x ١٠$^{-٥}$) mol. L$^{-١}$ of Zn(II), (٥ x ١٠$^{-٧}$ – ١.٠٩ x ١٠$^{-٤}$) mol. L$^{-١}$ of Cd(II), (٠.٢٥ x ١٠$^{-٥}$– ٥.٥x ١٠$^{-٥}$) mol. L$^{-١}$ of Hg(II),and the molar absorptivity were (٢٥٧١٤.٢), (٨٩٤٧.٣) and (٣٦٣٦.٣) respectively.

The stoichiometry of the soluble formed complexes were investigated by both of the continuos variations method and the mole ratio method for each complex at ١:٢ of each one.

The degree of dissociation (ɑ) and the stability constant (β) for each complexes were calculated and found respectively, to be (٠.٣٧٠, ٣.١١٠x ١٠^{٨} l. mol$^{-١}$)for Zn(II), (٠.٤٨٤, ١.١٣٩x ١٠^{٨}l. mol$^{-١}$) for Cd(II) and (٠.٥٤٢, ٠.٧١٤x ١٠^{٨} l. mol$^{-١}$) for Hg(II).

The physical properties of the complexes precipitates were studied such as the colour, melting point, solubility, molar conductivity and magnetic sensitivity as well as measurement of infra red spectra and atomic absorption.

finally, structural formula of the complexes were suggested.

الخلاصة

لقد تضمنت الرسالة تحضير العضيدة العضوية (٢-(٣-بروموفنيل أزو) ٤،٥-ثنائي فنيل اميدازول ومن ثم دراسة سلوكها في الأوساط الحامضية والمتعادلة والقاعدية مع استحداث دراسة طيفية لمعقدات ايونات عناصر المجموعة (IIB) وقد تم تشخيص كل من العضيدة ومعقدات الفلزات المحضرة بوساطة تقنيات الأشعة فوق البنفسجية –المرئية وأطياف الأشعة تحت الحمراء.

إذ كـان الطول الموجـي للامتصاص الاعظـم لمعقـدات الخارصين و الكادميوم والزئبق هـو (٤٩٧, ٤٩٦, ٤٩٨) نانومتر على التوالي، اضافة الى تحديد الظروف الفضلى لتفاعل هذه الايونات مع العضيدة وشملت تركيز وحجم محلول العضيدة، والدالة الحامضية للمحلول، والمدة الزمنية، ودرجة الحرارة.

كمـا تم تحديد منحني المعايرة للمعقدات المحضرة فكان بالنسبة لـمعقد الخارصين يقع ضمـن المدى(٠.٣٦×١٠^{-٥} - ٣.٦×١٠^{-٥}) مول. لتر$^{-١}$ومعامل الامتصاص المولاري Є (٢٥٧١٤.٢) لتر . مول$^{-١}$. سم$^{-١}$ و لمعقـد الكادميـــوم يقــع ضمـــن المـــدى(٥×١٠^{-٧} - ١.٠٩×١٠^{-٤}) مول. لتر$^{-١}$ومعامل الامتصاص المـولاري Є (٨٩٤٧.٣) لتر . مول$^{-١}$. سم$^{-١}$ و لمعقد الزئبق يقــع ضمن المدى(٠.٢٥×١٠^{-٥} - ٥.٥×١٠^{-٥}) مول. لتر$^{-١}$ ومعامل الامتصاص المولاري Є (٣٦٣٦.٣) مول. لتر$^{-١}$. سم$^{-١}$.

كذلك تم دراسة طبيعة المعقدات الذائبة من خلال ايجاد نسبة الايون الفلزي الى العضيدة (L:M) باستخدام طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية وكانت تساوي ٢:١ ولكل المعقدات.

تم حساب درجة التفكك α وثابت الاستقرار β للمعقدات المتكونة، وكانت تساوي بالنسبة

($\beta = ٣.١١٠ \times ١٠^{٨}\ L^{٢}.mol^{-٢}, \alpha = ٠.٣٧٠$) لمعقد الخارصين

($\beta = ١.١٣٩ \times ١٠^{٨}\ L^{٢}.mol^{-٢}, \alpha = ٠.٤٨٤$) لمعقد الكادميـوم

($\beta = ٠.٧١٤ \times ١٠^{٨}\ L^{٢}.mol^{-٢}, \alpha = ٠.٥٤٢$) لمعقد الزئبق

ومن ثم، تم دراسة رواسب المعقدات المتكونة من خلال تحديد بعض صفاتها الفيزيائية مثل اللون، درجة الانصهار، قابلية الذوبان والتوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية وتم إثبات هذه

المعقدات من خلال دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء وتحليل الامتصاص الذري مع اقتراح الصيغ التركيبية المتوقعة في الحالة الصلبة للمعقدات الثلاثة المتكونة مع العضيدة.

المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
أ	الخلاصة المختصرات	
١-٢٤	الفصل الاول	١-
١	مقدمة عامة	١-١
١	اصباغ الازو	١-٢
٤	الصنف الأول(أصباغ الأزو المتجانسة الحلقة)	١-٢-١
٥	الصنف الثاني (أصباغ الأزو غير متجانسة الحلقة)	١-٢-٢
٦	استخدامات أصباغ الأزو	١-٣
١٠	تأثير وجود المعوضات على حلقات أصباغ الأزو الأروماتية	١-٤
١٣	عضيدات الأميدازول أزو	١-٥
١٦	السلوك الكيليتي لعضيدات الأزو	١-٦
١٦	عضيدات احادية السن	١-٦-١
١٧	عضيدات ثنائية السن	١-٦-٢
١٧	عضيدات ثلاثية السن	١-٦-٣
١٩	كيمياء ومعقدات الخارصين والكادميوم والزئبق	١-٧
٢٠	كيمياء ومعقدات الخارصين	١-٧-١
٢٠	كيمياء ومعقدات الكادميوم	١-٧-٢
٢١	كيمياء ومعقدات الزئبق	١-٧-٣
٢٢	حساب ثابت استقرارية المعقدات	١-٨
٢٤	الهدف من البحث	١-٩
٢٥-٣٧	الفصل الثاني الجزء العملي	٢-
٢٥	الاجهزة المستعملة	٢-١
٢٦	المواد الكيميائية المستخدمة	٢-٢
٢٧	تحضير المواد الاولية	٢-٣
٢٧	تحضير المركب ٤،٥-ثنائي فنيل اميدازول	٢-٣-١
٢٨	تحضير العضيدة ٢-(٣-بروموفنيل ازو)٤،٥-ثنائي فنيل اميدازول	٢-٣-٢
٢٩	تحضير المحاليل القياسية	٢-٣- ٣
٣٠	تحضير محاليل الايونات الفلزية	٢-٣-٤
٣٠	تحضير المحاليل الدارئة	٢-٣-٥
٣١	دراسة طيفية للعضيدة مع ايونات الخارصين (II)، والكادميوم (II)، والزئبق (II)	٢-٤
٣١	تحديد الظروف الفضلى	٢-٥
٣١	حجم العضيدة المضاف	٢-٥-١
٣٢	تأثير الدالة الحامضية	٢-٥-٢
٣٢	استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن:	٢-٥-٣

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٣٣	تأثير درجة الحرارة	٢-٥-٤
٣٣	بناء منحنيات المعايرة	٢-٦
٣٣	منحني معايرة معقد الخارصين	٢-٦-١
٣٣	منحني معايرة معقد الكادميوم	٢-٦-٢
٤٣	منحني معايرة معقد الزئبق	٢-٦-٣
٣٤	دراسة طبيعة المعقدات الذائبة	٢-٧
٣٤	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب)	٢-٧-١
٣٤	طريقة النسب المولية	٢-٧-٢
٣٥	تجارب عملية لحساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة	٢-٨
٣٥	ترسيب المعقدات المتكونة	٢-٩
٣٥	ترسيب معقد الخارصين	٢-٩-١
٣٦	ترسيب معقد الكادميوم	٢-٩-٢
٣٦	ترسيب معقد الزئبق	٢-٩-٣
٣٦	دراسة ذوبانية الرواسب	٢-١٠
٣٧	قياس التوصيلية المولارية للمعقدات	٢-١١
٣٧	اطياف الاشعة تحت الحمراء والامتصاص الذري لرواسب المعقدات	٢-١٢
٣٨-٦٩	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	٣-
٣٨	تمـــهيد	٣-١
٣٩	طيف امتصاص العضيدة وتأثير الدالة الحامضية على محاليلها	٣-٢
٤٠	معقد الخارصين (II)	٣-٣
٤٠	طيف الامتصاص	٣-٣-١
١٤	تحديد الظروف الفضلى لمعقد الخارصين (II)	٣-٣-٢
٤٤	منحني المعايرة	٣-٣-٣
٤٤	طبيعة المعقد	٣-٣-٤
٤٥	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية	٣-٣-٥
٤٦	معقد الكادميوم (II)	٣-٤
٤٦	طيف الامتصاص	٣-٤-١
٤٧	تحديد الظروف الفضلى لمعقد الكادميوم (II)	٣-٤-٢
٤٨	منحني المعايرة	٣-٤-٣
٤٩	طبيعة المعقد	٣-٤-٤
٤٩	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية	٣-٤-٥
٠٥	معقد الزئبق (II)	٣-٥
٠٥	طيف الامتصاص	٣-٥-١
٠٥	تحديد الظروف الفضلى لمعقد الزئبق (II)	٣-٥-٢
٢٥	منحني المعايرة	٣-٥-٣
٣٥	طبيعة المعقد	٣-٥-٤
٤٥	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية	٣-٥-٥
٤٥	تفسير استقرارية المعقدات المتكونة	٣-٥

التسلسل	المـوضـوع	الصفحة
٣-٧	تحضير المعقدات الصلبة	٥٥
٣-٨	طرائق تشخيص المعقدات المحضرة	٥٥
٣-٩	تفسير ذوبانية الرواسب المتكونة	٥٦
٣-١٠	التوصيلية المولارية	٥٩
٣-١١	قياس الحساسية المغناطيسية	٦٠
٣-١٢	اطياف الاشعة تحت الحمراء للعضيدة ومعقداتها الفلزية	٦١
٣-١٣	اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة	٦٨
٣-١٤	الاستنتاجات والتوصيات	٦٩
	المصادر	٧٠-٧٩
	Abstract	A

الفصل الاول

١-١ مقدمـة عامة

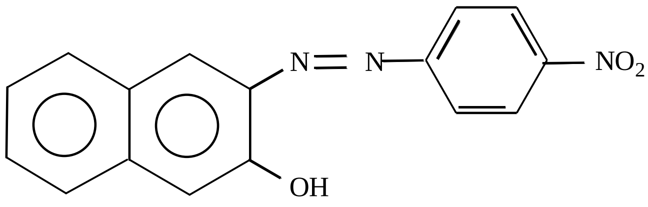
تشتمل الكيمياء التناسقية على كيمياء المعقدات التي تتكون من أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات المتعادلة والتي تسمى بالعضيدات [١] لتعطي معقدات مشحونة أو متعادلة الشحنة وقد وضعت عدّة نظريات لتفسير التآصر الحاصل بين الأيون المركزي والعضيدات ومنها نظرية الكيميائي السويسري Alfred Werner عام ١٨٩٠ [٢].
وهي المسؤولة عن النمو والتجديد في الكيمياء التناسقية، بعدها استعملت نظرية G. N. Lewis عام ١٩١٦ حول التآصر الكيميائي من قبل Sidgwickعام ١٩١٩ [٣] حيث أكدت هذه النظرية على أهمية المزدوجات الإلكترونية في حدوث الآصرة التناسقية بين الأيون الفلزي والعضيدة وحسب نظرية Sidgwick التي طورت من قبل Pauling (في نظرية آصرة التكافؤ) تتكون الآصرة التناسقية من اتحاد الأيون الفلزي (حامض لويس) [٤] مع ذرة أو جزيئة أو ايون (قاعدة لويس) حيث بامكان الأيون الفلزي اكتساب المزدوجات الألكترونية من المجموعة المانحة وهي قاعدة لويس[٥]. فاذا أحتوت العضيدة على ذرة واحدة مانحة للألكترونات سُميت بالعضيدة أحادية السن (Unidentate) واذا احتوت على عدّة ذرات مانحة سُميت بمتعدد السن (Polydentate) والتي يكون اما ثنائية أو ثلاثية أو رباعية... الخ إعتماداً على عدد الذرات المانحة ويطلق مصطلح العضيدة الكلابية [٦,٧]عند ارتباطها بالايون الفلزي باكثر من موقع تناسق[ا] والنوع الآخر من العضيدات هي العضيدات الجسرية التي لها القدرة على ربط ذرتي فلز أو أكثر وينتج عنها معقدات متعددة النوى[٨].

١-٢ أصباغ الأزو:-

تعد أصباغ الأزو من أهم أنواع الأصباغ المعروفة، فقد تم اكتشافها وتسميتها عام ١٨٦٠ من قبل Greiss[٩] حيث شَخَص وجود ذرتي نيتروجين مرتبطتين معاً بآصرة مزدوجة -) (-N=N في الجزيئة. تعمل هاتان الذرتان كمجموعة جسرية تربط على طرفيها بين مجموعتين الفاتية وتسمى حينئذ بأصباغ الأزو الأليفاتية وهي قليلة الإنتشار والاستعمال بسبب تفككها السريع إلى هيدروكاربون[١٠] ونيتروجيناً وتربط بين مجموعتين أروماتيتين وتسمى بأصباغ الأزو الأروماتية وهذا النوع هو الأكثر أهمية وإنتشاراً.

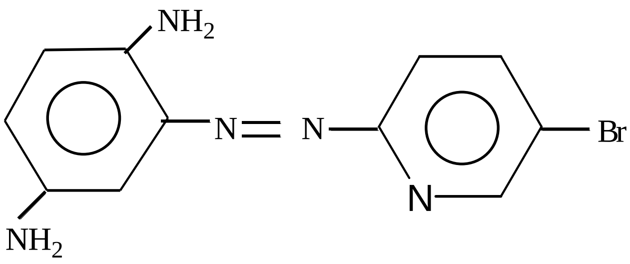
ازدادت أهمية مركبات الأزو في الآونة الاخيرة بسبب استعمالها الواسع للأغراض التحليلية [١١,١٢] وامكانها تكوين معقدات مع العديد من الأيونات الفلزية [١٣-١٥]، يمكن أن تستعمل هذه المركبات على شكل محاليل وأيضاً يمكن عزلها واستعمالها كمادة صلبة نقية [١٦]
وقد تم تشخيص ثلاثة أصناف من مركبات الأزو [١٧]:-

١- **الصنف الأول:** - يتضمن المركبات التي استعملت كـ (Ingrain dyes) أي تستعمل لصبغ الألياف مثل صبغة Para Red R.

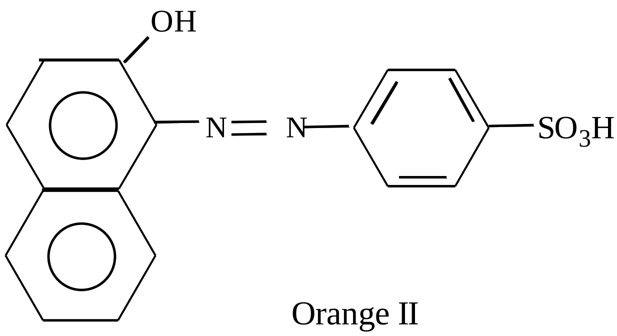


Para Red R
1-(Para- nitrobenzen azo)-2-naphthol

٢- **الصنف الثاني**:- يتضمن مركبات الأزو الحاوية على مجموعة الأمين أو حامض السلفونيك والتي تمتص من قبل الالياف في المحاليل المائية مثل صبغتي (٥- Br- PADAB) و Orange II.

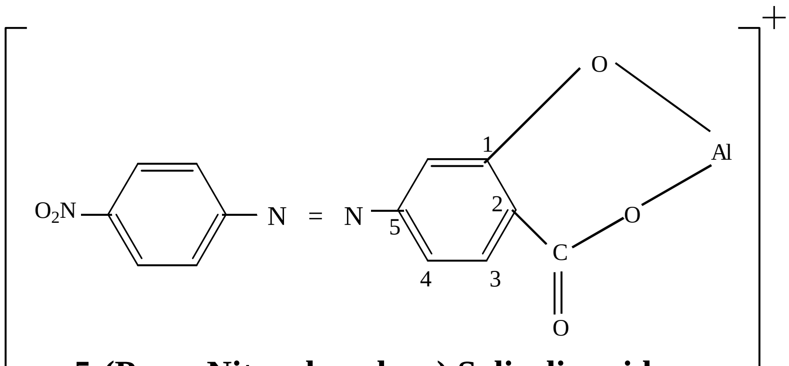


1,3-Diamino-4-(5- bromo-2-pyridyl azo) benzene
(5-Br- PADAB)



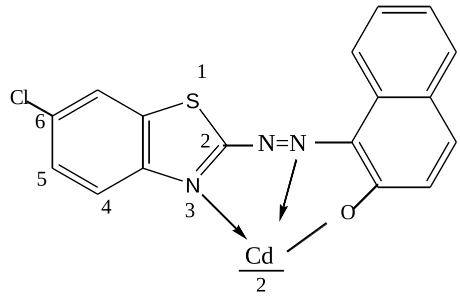
Orange II
1-(4- Benzosulphonic acid azo)-2-naphthol

٣- **الصنف الثالث**:- ... على مجاميع قادرة على تكوي... تستعمل كـ ...Mordant dyes ... ع الألمنيوم والكروم وذلك عن... ومجموعة الكاربوكسيل .



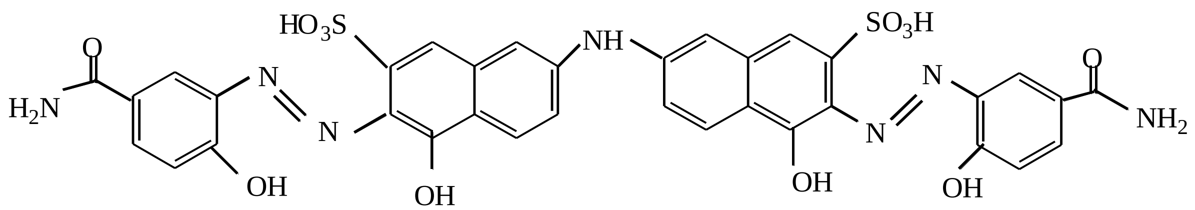
5-(Para- Nitrophenylazo) Salicylic acid

والعضيدة ١-(٦-Cl-٢-Benzothiazoylazo)-٢-naphthol التي تكّون معقد كليتي مع الكادميوم[١٩]



1-(6-Cl -2-Benzothiazoylazo)-2-naphthol

كذلك تم تحضير مركبات تحتوي على مجموعتي أزو (Diazo dyes) من تفاعل(diaminobiphenyl) مع مولين من الفينول أو الامين أو النفثول [٢٠] . وعن طريق السيطرة على الدالة الحامضية يتم تحضير العديد من هذه المركبات حيث يتم حدوث الازدواج



6,6¯-Iminobis[2-(5-Carbamoyl-2-hydroxyphenylazo)-1-naphthol-3-sulfonic acid]

عند النهاية الأمينية في pH حامضي وحدوث الإزدواج من جهة الفينول أو النفثول في pH قاعدي. من أهم هذه الأصباغ هو

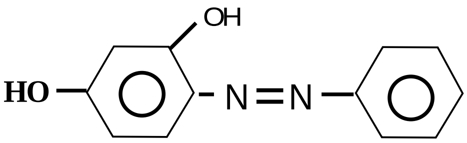
يمكن تقسيم مركبات الأزو الاروماتية الى نوعين بالاعتماد على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الازو الجسرية:-

١-٢-١ الصنف الأول (أصباغ الأزو المتجانسة الحلقة):

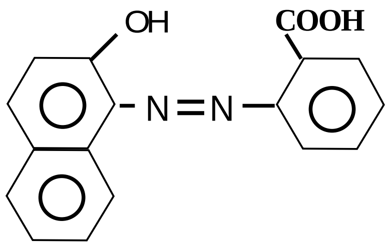
Homo cyclic azo compounds

في هذا النوع تربط مجموعة الأزو الجسرية بين حلقتين متجانستين غير حاوية على ذرات هجينة مثل (S, N, O) وأبسط مثال على هذا النوع من المركبات هو الأزو بنزين وقد تكون حلقة البنزين معوضة أو غير معوضة بينما يأتي بعض صيغ التركيبية لبعض هذه المركبات:

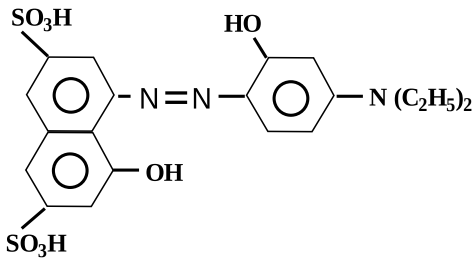
تستعمل هذه المعوضات لزيادة انتقائية الكاشف وعموماً يعد هذا المركب من المركبات الأقل انتشاراً وأهمية من أصباغ الأزو غير المتجانسة الحلقة.



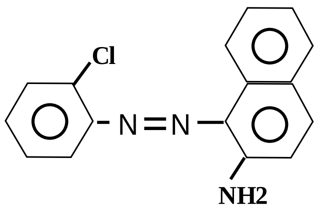
٤-(٢-Benzene azo)resorcinol
(BAR)
4-(2-Benzeneazo) resorcinol



١-(o-Carboxybenzeneazo)
β-naphthol
1-(O-Carboxybenzeneazo)B-naphthol



Diethylamino-٢-hydroxy-phenyl) azo] –٥-hydroxy-٢,٧-naphthalenedisulphonic acid
Beryllon (II)
Beryllon III



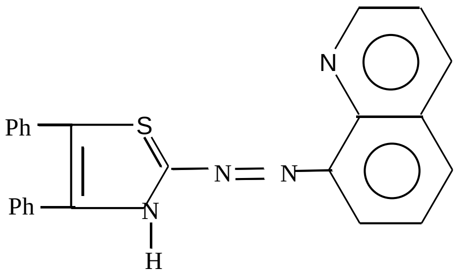
1-(2-Chlorobenzeneazo) aminonaphthyl
١-(٢-Chlorobenzeneazo)
β -aminonaphthyl

١-٢-٢ الصنف الثانـــي (أصباغ الأزو غير متجانســة الحلقة):

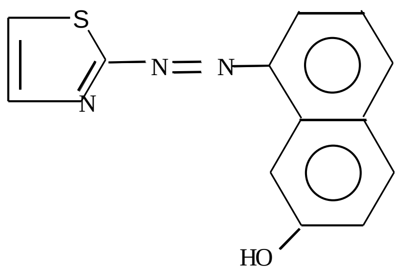
Hetero cyclic compounds

في هذا النوع من المركبات تربط مجموعة الأزو الجسرية بين حلقتين أروماتيتين أحدهما غير متجانسة (حاوية على S, O, N) مثل الأميدازول، والثايوزول، والبريميدين، والبريدين والحلقة الثانية إما أن تكون متجانسة أو غير متجانسة.

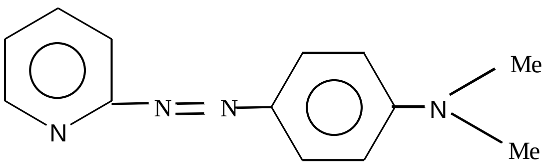
وفي أدناه بعض صيغ التركيبية لبعض مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة.



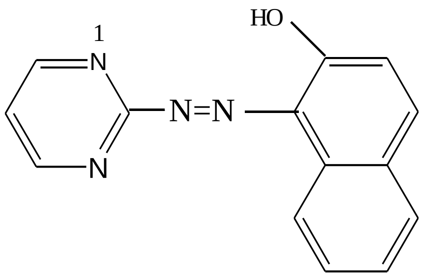
2-(8-Quinolylazo)-4,5-diphenyl imidazole
(QAI)



1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol
(TAN)



4-(2-Pyridyl azo)-N-N-dimethyl aniline



1-(2-pryimidylazo)-2-naphthol

$\alpha(MAN)$

تعد أصباغ الأزو غير متجانسة الحلقة من الكواشف العضوية التي بامكانها تكوين حلقات كيليتية مستقرة عند تفاعلها مع الأيونات الفلزية، وذلك لوجود ذرة النتروجين الهجينة في الحلقة غير المتجانسة والتي تشكل احد مواقع تناسق العضيدة مع الايون الفلزي، حيث تميل هذه الكواشف أو العضيدات لإشغال موقعي التناسق بدلاً من موقع تناسق واحد، وأكثر المعقدات استقرارية تلك المحتوية على حلقات كيليتية خماسية وسداسية [١٦,١٥]. وأبسط تفسير للإستقرارية المتزايدة من التأثير الكليتي هو أن في حالة كسر أحدى اصرتي فلز -عضيدة تبقى الآصرة الثانية (فلز- عضيدة) قريبة من الفلز الى أن يتم إصلاح الآصرة المكسورة وهذه الظاهرة غير موجودة ما بين الفلز والعضيدة غير الكيليتية [٢٣].

* يختلف الراسب أو المعقد الكيليتي عن الملح الإعتيادي بما يأتي [٢٥,٢٤]:

١- إن أغلب المعقدات الكيليتية المتكونة لا تذوب في الماء مما يسهل عملية الترسيب الكمي التي يتعذر حدوثها باستعمال المرسبات غير العضوية.
٢- غالباً، المعقدات المتكونة ذات ألوان واضحة ومميزة.
٣- تكون الرواسب المتكونة ذات صيغ وزنية مناسبة، وإن الأيونات المراد تعيينها تظهر كجزء من المعقد المتكون.
٤- ذوبان المعقدات المتكونة في المذيبات العضوية مما يسهل عملية استخلاص أي كمية من الفلز من محلوله المائي باستعمال مذيبات غير قابلة للإمتزاج بعد تحويلة الى ملح معقد.
٥- محاليل الأملاح المعقدة لها قابلية توصيل واطئة.

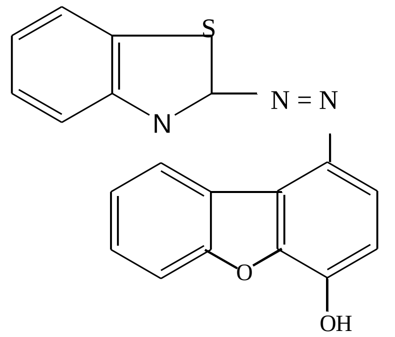
١-٣ استخدامات أصباغ الأزو:

إن قابلية هذه المركبات على تكوين معقدات مستقرة مع الأيونات الفلزية وامكانية فصلها وتحليلها طيفياً[٢٦] زادت من أهميتها واستعمالها على مدى أكثر من ربع قرن من الزمن [٢٨,٢٧].

مـــن الاستخدامات المهمة لهذه المركبات بالاضافة الى استعمالها كاصباغ [٢٩] هو استعمالهـــا فـــي التقدير الطيفـي اللوني Spectrophotometric determination للتراكيز الضئيلة جـــداً مـــن الأيونات الفلزية، فمثـــلاً استعملت الكواشف ٤-(٢-Pyridylazo) resorcinol PAR[٣٠] و PAN [٣١] ١-(٢-Pyridylazo)–٢-naphthol ومشتقاته المعوضة بمجاميع حامض السلفونيك في التقدير اللوني للعديد من الايونات الفلزية.

كمـا استعملت الكواشف الحاوية على حلقـــة الأميدازول ككواشف طيفية فـي تقديـر العديد مـــن الأيونات الفلزيـــة مثـــل كواشف QAI، وPAI، و ٢-(٢-Pyridylazo)-٤,٥ diphenyl imidazole والتي تكون معقدات مع النحاس والزئبق [٣٢]. وكذلك الكاشف ٢-(٢-benzimidazolyl azo)– ٤-acetatamido phenol (BIAAP) الذي يكون معقد مع Ni [٣٣].

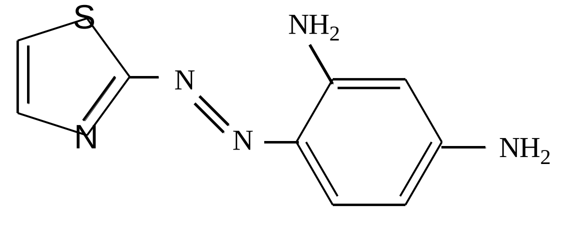
كـذلك استعملـــت الكواشـــف الحاويـــة علـــى حلقـــة الثـايزول أيضـاً فـــي مجـــال التقديـــر الطيفـي للعناصـــر فقـــد استعمل الكاشـــف BTAHBF١-(٢-Benzothiozolyl azo)-٤-hydroxy dibenzofuranl)[٣٤] في تقدير أيونات الكوبلت، والنحاس، والمنغنيز، إذ يعطي معقدات كيليتية ذات ألوان غامقة تتراوح ما بين اللون البني ، والأزرق، والأرجواني وفي ادناه الصيغة التركيبية لهذا الكاشف:-



BTAHBF

كـذلك استعمـل الكاشـف ١,٣- ٤-(٢- thiazolylazo١,٣-diamino benzene), TADAB)[٣٥] في التقدير الطيفي لايون Pd(II). وفي ادناه الصيغة التركيبية لهذا الكاشف هي:

وكـذلك استعملت الكواشف العضـوية فـي فصـل وتعيـين الأيونـات الفلزيـة بوسـاطة



1,3-TADAB

الاستخلاص بالمذيب Solvent extraction وذلك باستعمال مذيبات عضوية مختلفة [٣٧,٣٦]، إذ يـتم الاستخلاص عن طريق تحويل الأيونـات الفلزيـة الـى معقـدات كيليتيـة مـع الكواشـف

العضوية؛ إذ يعتمد الاستخلاص على قابلية ذوبان هذه المعقدات في المذيبات المختلفة مثل الكلوروفورم، ورابع كلوريد الكاربون، والبنزين .... الخ.

وتعد كواشف PAN [٣٨]، وTARكواشف مميزة في هذا المجال، حيث استعملت الكواشف o-PAN، وp-PAN[٣٩] في استخلاص النحاس (II) باستعمال الكلوروفورم.

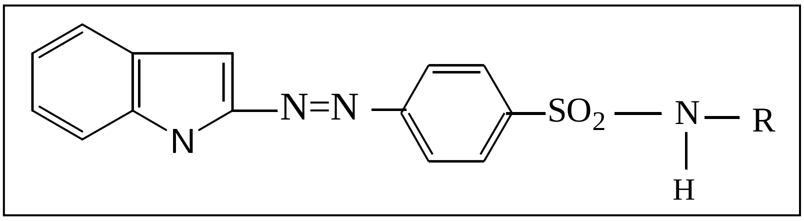
استعمل الكاشف ٢-(٢-Benzothiazolylazo)-٥-dimethyl amino benzoic acid [BTAMB] [٤٠] في استخلاص النحاس (II) والبلاديوم (II) بوساطة الكلوروفوم.

أما في مجال التحليل الحجمي فقد استعملت الكواشف العضوية كدلائل [٤١, ٤٢] في التسحيجات التعادلية Titrimetric indicators المباشرة وغير المباشرة في التقدير الكمي للأيونات الفلزية. فمثلاً في مجال التسحيجات المباشرة تم تعيين الأيونات: الزنك، والأنديوم، والنحاس باستعمال كاشف PAR [٤٣] حيث أعتمدت نقطة نهاية التسحيح على تغير لون الكاشف من الأرجواني المحمر الى الأصفر.

أما في مجال التسحيجات غير المباشرة فقد استعمل الكاشف TAR [٤٤] على سبيل المثال والكاشف ٢-(٢-thiazolylazo)-٤-methoxy phenol TAMP [٤٥] لتعيين أيونات النيكل، والكوبلت، والرصاص، والكادميوم.

كما استعمل الكاشف Ortho- PAN من قبل Cheng [٤٦] في مجال التسحيجات الإستبدالية لأيونات الأنديوم والزنك مع EDTA، كذلك استعمل الكاشف -٢)-٣ arsenophenylazo)-٤,٥-dihydroxy-٢,٧-naphthalene disulphonic acid من قبل Fritz وجماعته [٤٧] للتعرف على نقطة النهاية في التسحيجات الأستبدالية لأيونات عناصر الأتربة القلوية النادرة مع EDTA عند pH ٥.٥-٦.٥.

اما في مجال التقدير الكمي، فقد استعملت مركبات الازو في تقدير العديد من العناصر والمركبات كمياً، فمثلاً استعملت الصبغة [٤٨] والمبينة صيغتها التركيبية في ادناه:



ذات اللون الاصفر في تقدير الكميات الضئيلة من عقار السالفوناميد بمطياف الفوتومتري عن طريق تحويل أمين السالفوناميد الى ملح الدايزونيوم والذي يزدوج مع مركب الاندول في وسط قاعدي لينتج الصبغة السابقة والتي تكون ذائبة بالماء وتعطي قمة امتصاص عند الطول الموجي ٤٤٩ نانومتر.

كما استعملت كواشف الأزو في مجال الكروموتوغرافيا Chromotography، مثل كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromotography (TLC) حيث استعملت العديد من الكواشف ومنها Ortho-PAN و TAR في فصل العديد من الأيونات الفلزية مثل الكوبلت، والنيكل، والحديد على شكل معقدات كيليتية [٤٩, ٥٠].

كما استعملت في تقنية كروموتوغرافيا العالي الأداء High Performance Liquid Chromatography (HPLC) لتقدير الكميات الضئيلة لبعض الايونات،

مثـــل استعمــــال الكاشــف العضـــــوي 2-(8-Quinolyazo)-5-dimethylamino phenol (QADAP) في تقدير الكميات الضئيلة من عنصر الفناديوم في مياه الشرب[51] .

أما فــي مجــال كروموتوغرافيــا السائل ذي الطــور العكوس (RP-LC) Reversed – Phase Chromatography [52] فقد تم استعمال الكاشف 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-diethyl aminophenol (5-Br-PADMAP) فـي تقـدير اليورانيـوم، والزركونيـوم، والهـافينيوم، والفناديوم، والنيوبيوم.

واستعمـــــــــــال الكــــاشــــــــف 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-[N-Propyl-N-(3-Sulfopropyl) amino] phenol[53] فـي تقـدير التراكيـز الضـئيلة مـن ايـون Co(III) من المياه الطبيعية باستعمال تقنية RP- HPLC مرة وباستعمال تقنية الحقن الجريـاني مرة اخرى.

وتعد هذه التقنيـة (RP- HPLC) من أكثر التقنيـات فعاليـة فـي فصـل وتقدير[54, 55] التراكيـز الضـئيلة مـن الأيونـات الفلزيـة وذلـك لقابليتهـا علـى تكـوين معقـدات كيليتيـة مـع كواشـف الأزو. وبالاضــافة الــى اسـتعمالات كواشـف الأزو فـي الأغـراض التحليليـة والصـناعية فقـد تـم اسـتعمالها فـي المجـال البـايولوجي نظـراً لاحتوائهـا علـى ذرات النتـروجين ، والكبريـت، والاوكسجين مما يسهل ارتباط الايون الفلزي بها عن طريق هذه الذرات مما يؤدي الى تثبيط الفعالة البايلوجية نتيجة لتقليل آثار هذه العناصر[56-58].

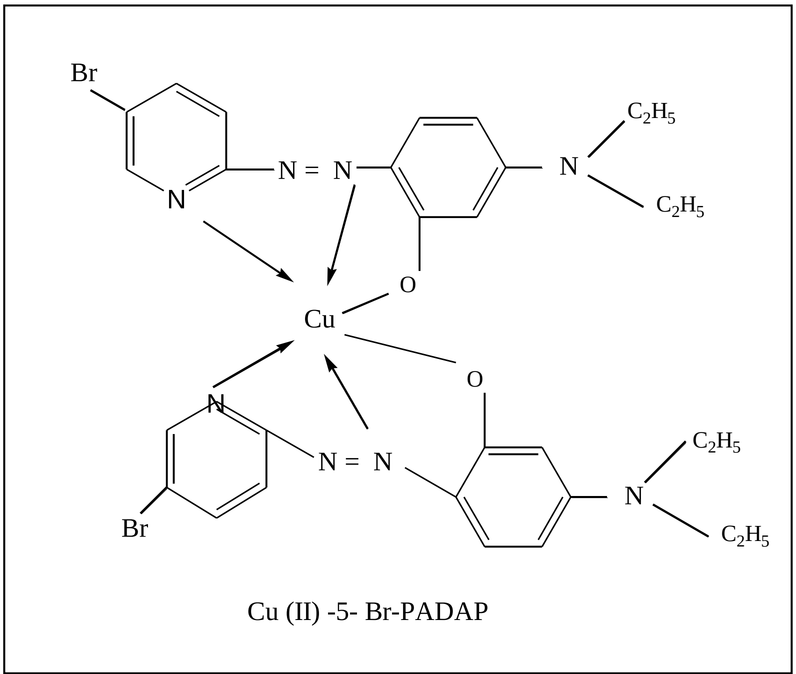
1-4 تأثير وجود المعوضات على حلقات أصباغ الأزو الأروماتية:

إن وجود بعض المجاميع المعوضة(تلك الحاوية على بروتون حامضي) على الحلقات الأروماتية يزيد من الأرتباط الكيليتي بين صبغة الأزو (العضيدة) والأيون الفلزي مما يؤدي الى زيادة استقرارية المعقد المتكون عن طريق تكوين حلقات كيليتية خماسية أو سداسية [22].

استعمل العديد من الباحثين[59] مصطلح الحلقة الكلابية أو الكيليتية التي تتكون بين العضيدة والأيون الفلزي بحيث يرتبط الأيون الفلزي والعضيدة بآصرة تناسقية أو تساهمية أو كليهما معاً لتكوين حلقة كيليتية يشكل الأيون الفلزي جزءاً منها بذرته غير المتجانسة، وهذا يوضح مدى أهمية وجود المعوضات على الحلقات الأروماتية حيث تزيد هذه المعوضات من استقرارية المعقدات المتكونة[60] .

تعدّأصباغ الأزو عضيدات ضعيفة عندما يكون التناسق عن طريق مجموعة الأزو فقط [61]، أما عندما تكون هذه المجموعة جزءاً من الحلقة الكيليتية فانها تكون بالتالي معقدات مستقرة فضلاً عن وجود بعض المجاميع المعوضة على الحلقات الأروماتية حيث تتوزع هذه المجاميع على الحلقة في مواقع مختلفة، فمن الممكن أن تحتل مثلاً مجموعة الهيدروكسيل المعوضة كما هو الحال مع الكاشف Benzeneazo-β-naphtol (BAN) في الموقع أورثو أو قد تكون هناك مجموعتين معوضتين احداهما في الموقع أورثو والأخرى في الموقع بارا كما في كاشف Ortho-PAR ومشتقاته، مضافاً الى المجموعة المشار اليها، فقد وجد بان مجاميع حامضية اخرى مثل (و SO_3H-، و CO_2H-) هي الأكثر أهمية في عملية التناسق، كونها تؤدي الى تكوين حلقات خماسية أو سداسية اكثر استقراراً عن طريق فقدان البروتون المرتبط بهذه المعوضات الموجودة في الموقع أورثو.

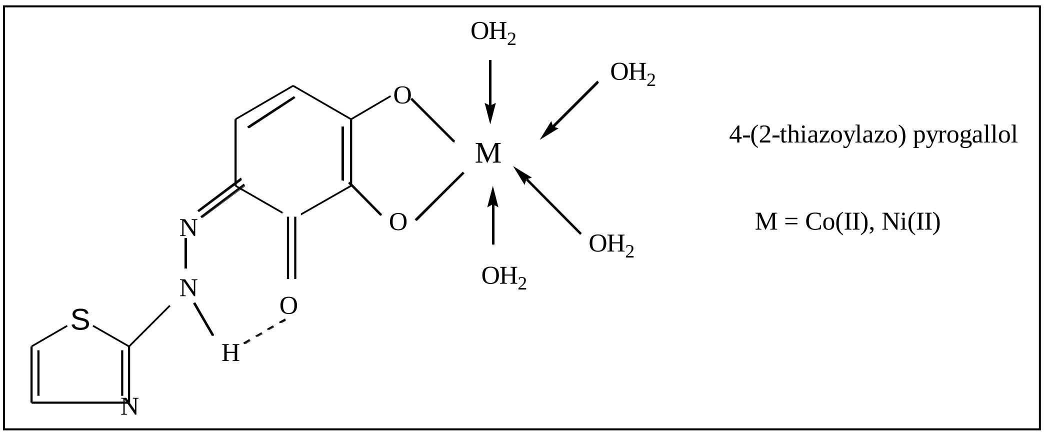
إن فقدان هذا البروتون يؤدي الى تقليل شحنــة المعقـد كما فــي معقد Cu(II) مــع العضيــدة ٢-(٥-Bromo-٢-pyridylazo)-٥-diethylaminophenol (٥-Br-PADAP) [٦٢].



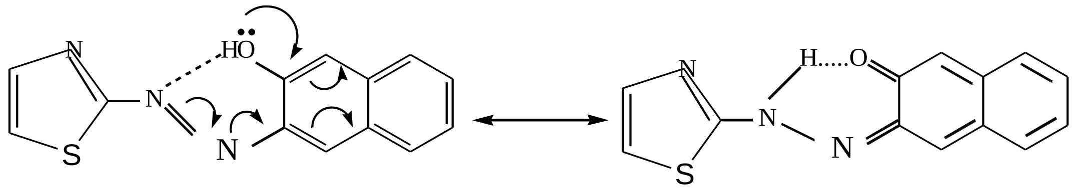
Cu (II) -5- Br-PADAP

إذ يرتبط Cu(II) تناسقياً مع نيتروجين مجموعة الأزو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة [٦٣] ويرتبط تساهمياً مع ذرة الأوكسجين في حلقة الفينول بعد فقدانها للبروتون، فيما تعد ذرة النتروجين الهجينة للبريدين مركزاً ثالثاً للتناسق مع ايون Cu(II).

وقد تسهم المعوضات في الموقع اورثو بشكل فعال في تثبيت المعقد من خلال تكوين الحلقات الكيليتية كأن تحتفظ المجموعة المعوضة ببروتونها ليقتصر دورها في تكوين أواصر هيدروجينية ضمنية بين أحدى ذرتي نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية وبروتون المجموعة المعوضة وتوضح الصيغة التركيبية في ادناه معقدات Co(II) و Ni(II) مع العضيدة ـ ٤ (٢-thiazolyazo) Pyrogallol [٦٤, ٦٥].



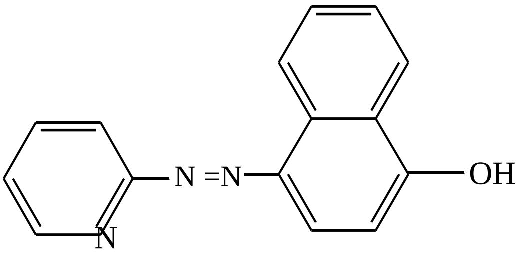
ويستدل على تكوين الأواصر الهيدروجينية الضمنية عن طريق وجود نظام رنيني يتضمن مجموعة الأزو ومجموعة الهيدروزو كما هو الحال في عضيدة (TAN)[٦٦] .



Azo Form

Hydrazone Form

أما بالنسبة لكواشف الأزو الحاوية على مجموعة هيدروكسيل في الموقع بارا وميتا، فقد أكد الباحثون [٦٧-٧٠] على عدم تأثير هذين الموقعين في استقرارية المعقد المتكون كما في كاشف ١-(٢-Pyridylazo)-٤ naphthol P-PAP اللذان يحتويان على مجموعة OH في الموقع بارا نسبة الى مجموعة الازو الجسرية..



(P- PAN)

وعموماً فان كواشف الباراهيدروكسي تعد من الكواشف الخاصة بعناصر المجموعتين (IIB) و(IIIA) من الجدول الدوري [٧١].

كذلك وجد بان المعوضات مثل(SO_3H- و OH–) تؤدي الى زيادة ذوبانية الكواشف في الماء مثل الكاشف [٧٢]

٧-(٤-Nitro phenylazo)-٨-hydroxyquinoline-٥-sulphonic acid.

كذلك وجد بإن بعض المجاميع مثل(CH_3-، وSH-، و Cl-، وBr-) وغيرها والتي تسمى بالمجاميع المطورة للألوان (الأوكسوكرومات) [٧٣,٧٤] تؤدي الى زيادة الشدة اللونية الكاشف المستعمل.

ونظراً لتعلق موضوع الدراسة بمركبات الأميدازول أزو لذلك سنتناولها بشيء من التفصيل:

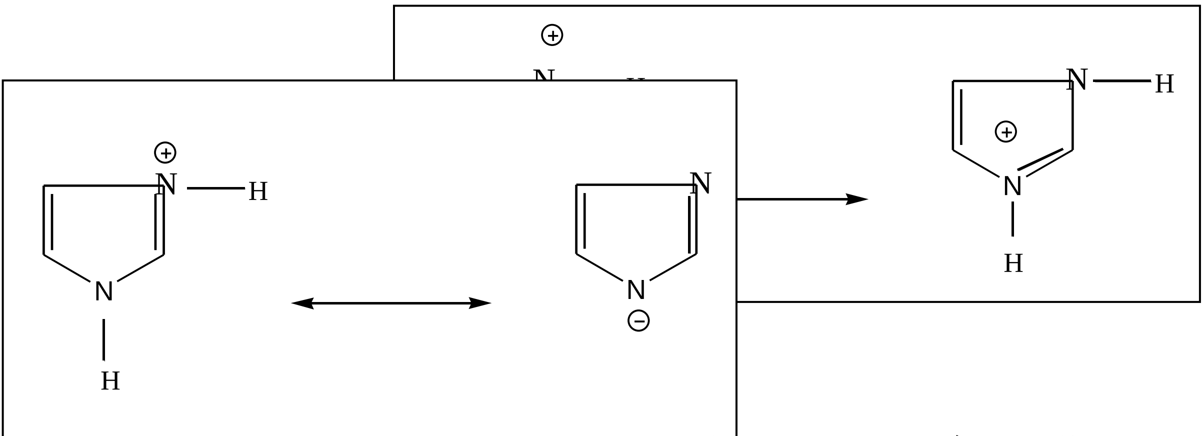
١-٥ عضيدات الأميدازول أزو:

يتميز هذا النوع من العضيدات بوجود ذرتي نيتروجين في الحلقة الخماسية، والأميدازول عبارة عن مادة صلبة متبلورة تذوب في الماء ودرجة انصهاره ٩٠°C [٧٥]. حُضِرَ

الأميدازول لأول مرّة من قبل Debus عام ١٨٥٥ [٧٦, ٧٧] من تفاعل الكلايوكسال مع الأمونيا حيث عزل بذلك مركب جديد اسماه كلايوكسالين ولا يستعمل هذا الأسم حالياً ولكن الأميدازول هو المفضل.

يعد الأميدازول من أصناف الأزولات، حيث يظهر الكثير من خصائص المركبات الأروماتية؛ إذ تمتلك ذرة نيتروجين الأزول في حلقة الأميدازول مزدوج الكتروني لا يشترك في تثبيت الحلقة ولكنه مستعد للارتباط، حيث إن وجود هذا المزدوج الألكتروني هو الذي يعطي للأميدازول صفة السلوك القاعدي فضلاً عن امتلاكه بروتون حامضي وبذلك يستطيع الأميدازول تكوين املاح مع الأيونات الفلزية [٧٨].

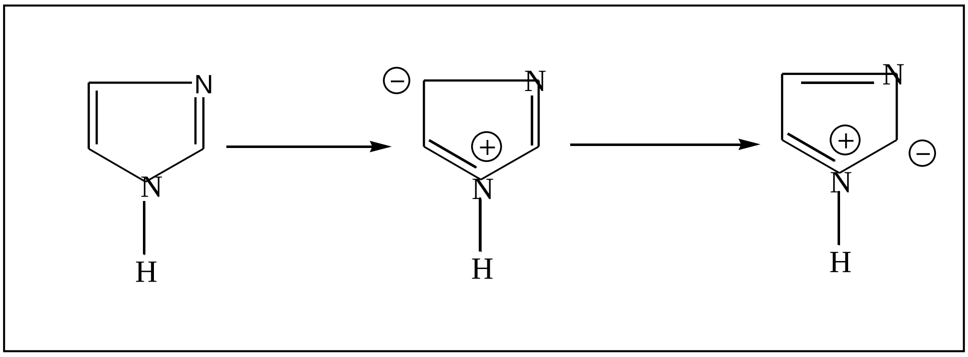
يمتلك الأميدازول مجاميع قابلة للتأين مثل >N – H ، وعلى هذا الأساس يمكن للأميدازول ان يتفاعل بشكله المتعادل أو المتأين ولهذا فأن الأميدازول في المحلول ممكن أن يتواجد على شكل حامض مقترن أو قاعدة مقترنة، وهذه الأشكال للأميدازول لها أهمية بايلوجية كبيرة من التفاعلات الأنزيمية [٧٩].



حامض مقترن قاعدة مقترنة

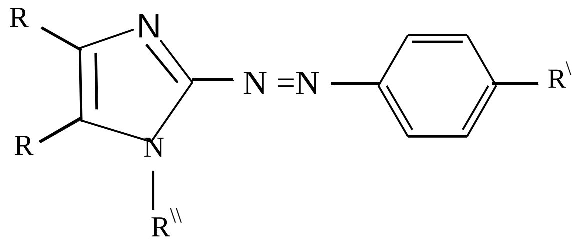
وأهم الأشكال الرنينية للأميدازول هي:

تعد المواقع (٢ و٤) هي المواقع الفعالة في حلقة الأميدازول، أي أن الهجوم الألكتروفيلي



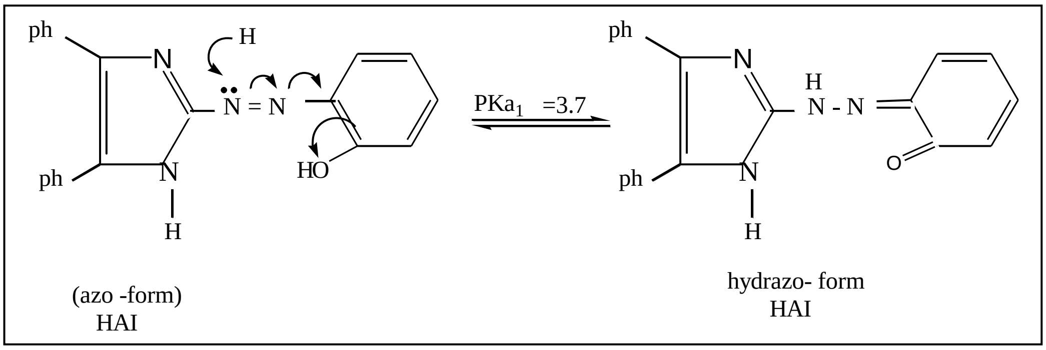
يحدث على هذين الموقعين ويتم ازدواج ملح الدايزونيوم في الموقع رقم (٢) في محلول قاعدي ضعيف ليعطي أصباغ حمراء زاهية، وقد اوضحت التجارب الحركية بان الايون السالب للاميدازول هو الجزء النشط في عملية الازدواج [٨٠].

حضرت سلسلة من عضيدات الأميدازول أزو وذلك باضافة ملح الدايزونيوم الى محلول كحولي للأميدازول في وسط قاعدي ضعيف مثل ليكاند HAI، كذلك تم تحضير العديد من ليكاندات الأميدازول المعوضة في الموقعين (٥ و ٤) [٨١, ٨٢]والصيغة العامة لهذه العضيدات هي:

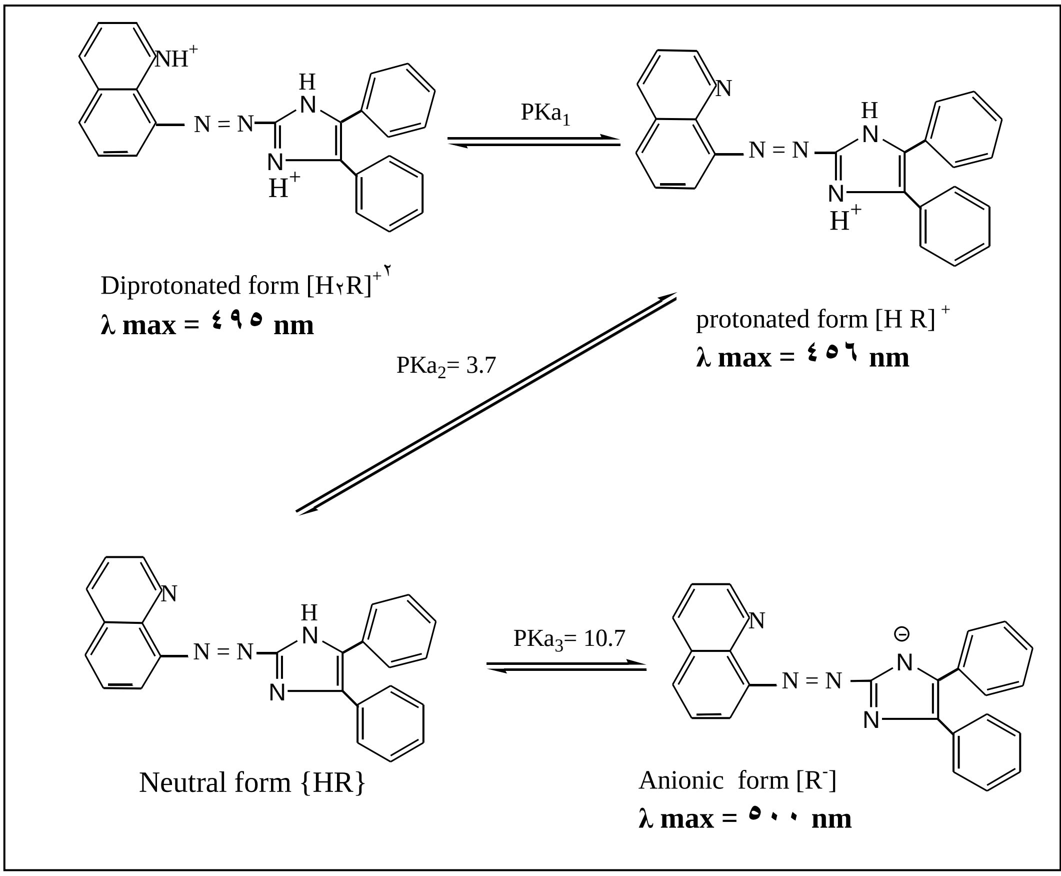


R = Ph , COOH , Et, $R^{\backslash}$ = $X^{\backslash}$, $R^{\backslash\backslash}$ = H, Me, $CH_2C_6H_5$

كذلك بينت الدراسات[٨٣, ٨٤] وجــود حالـة التـوازن التوتومريـة لمركبـات الأميدازول الحاويـة علـى مجموعـة أورثوهيدروكسيل بالنسبة لمجموعـــة الأزو الجسرية ومنهـا عضـيدة ٢-(٢-hydroxyphenylazo)-٤,٥-diphenyl imidazole (HAI):



اما بالنسبة لتاثيــر الدالـــة الحامضية على الصيـــغ التركيبية لعضيدات الاميدازول، فقـــد تبيــن تاثيــر الـ pH على استقراريـــة العضيـــدة (QAI)[٣٢].



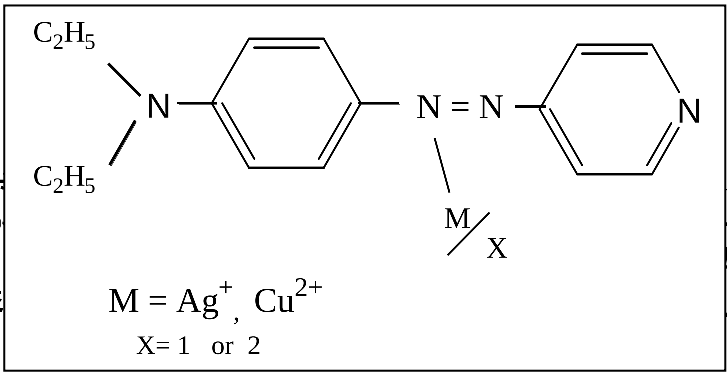
١-٦ السلوك الكيليتي لعضيدات الأزو:

من خلال الدراسات[٨٥-٨٦] التي أجريت لمعرفة التناسق الكيليتي بين الأيون الفلزي وجزيئة العضيدة تبين أن هذا التناسق يعتمد عـلى عدّة عوامل منها طبيعة الفلز وتكافؤهُ وتركيب العضيدة العضوية من حيث طبيعة الذرة المانحة للالكترونات والتي تدخل في تركيب المعقد وكذلك الطبيعة الفراغية للمعقد المتكون من حيث وجود وحجم الحلقات المتكونة وغيرها من العوامل مثل نسبة الفلز الى العضيدة والدالة الحامضية للمحلول.

لقد صنفت العضيدات العضوية من حيث ارتباطها مع الأيون الفلزي الى ثلاثة أنواع:

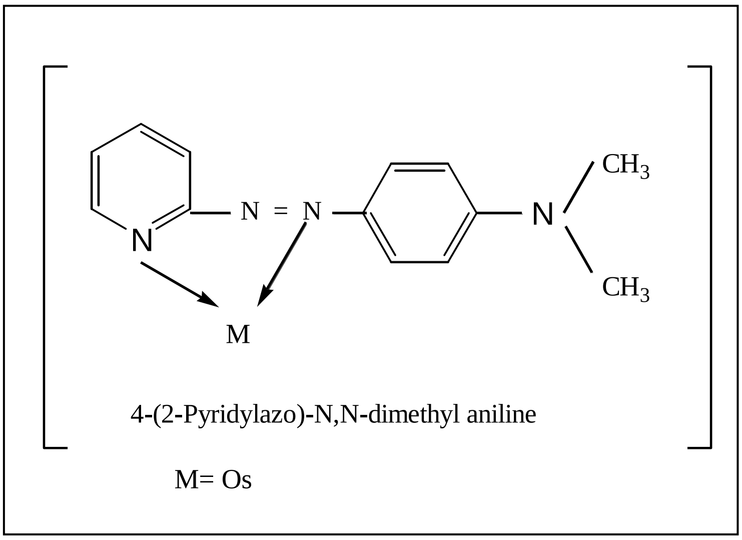
١-٦-١ عضيدات أحادية السن Monodentate Ligands

في هذا النوع من العضيدات يرتبط الأيون الفلزي بنيتروجين مجموعة الأزو فقط، إن هذا النوع من الأرتباط يكـون ضعيفاً كما هـو الحال في العضيدة(PAEA) [٨٧] -٤)-٤ Pyridyl azo) diethyl aniline وتبين الصيغة التركيبة في ادناه كيفية ارتباط العضيدة مع الايون الفلزي.



تختلف مو ... طة بمجموعة الازو الجسرية فيم ... رتي مجموعة الازو، تعد موقعاً لل ... الآخر لتناسق كما في العضيدة (... ٤ [٨٨] والمبينة صيغته في ادناه:

ولقد شملت ذرة نتروجين مجموعة الازو الجسرية والبعيدة عن الحلقة غير المتجانسة



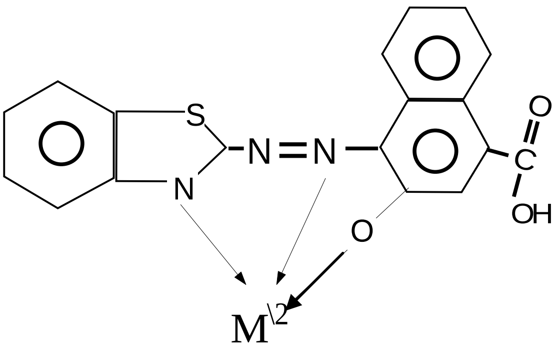
موقع التناسق ولا يحدث عن طريق الذرة القريبة الاخرى وذلك يسبب تكون حلقة رباعية غير مستقرة [٨٩].

أمـا إذا تضـمت العضـيدة حلقـة غيـر متجانسـة حاويـة علـى مجموعـة مانحـة او اكثـر للبروتون وفي الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو الجسرية فمن الممكن أن تفقد احدى هذه المجاميع بروتونها لترتبط بالايون الفلزي وبذلك تسلك كعضيدة ثنائية السن.

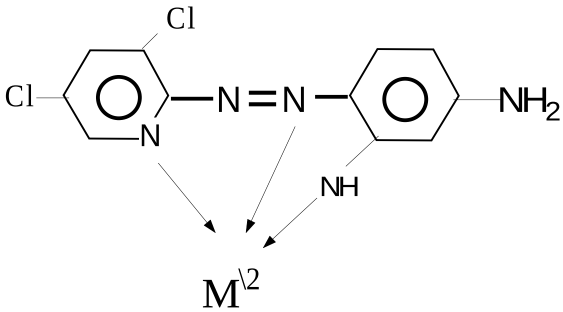
١-٦-٣ العضيدات الثلاثية السن Terdentate Ligands

في هذا النوع من العضيدات يرتبط الأيون الفلزي بنتروجين الحلقة غير المتجانسة من جهة ونيتروجين مجموعة الأزو البعيدة عن الحلقة المذكورة اعلاه من جهة اخرى فيما يمثل موقع التناسق الثالث مجموعة حامضية في الموقع أورثو على الطرف الآخر من مجموعة الازو والحاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع(SO_3H-، و $COOH$-، و-OH) أومجاميع قاعدية [٩٠] مثل مجموعة الأمينات في مركبات الأورثو أمينو، إذ يؤدي هذا الارتباط الى تكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين. كما هو الحال في العضيدة ١-(٢-Benzothiozoylazo)-٢-hydroxy-٤ -naphthoic acid ، الذي يكون معقدات كيليتية مع Mn^{2+}، وCo^{2+}، Ni^{2+}، وCu^{2+} [٩١].

وقد تسلك العضيدات الثلاثية السن كعضيدات ثنائية السن عندما تحتفظ المجموعة الحامضية



١-(٢-Benzothiozoylazo)-٢-hydroxy-٣-naphthoic acid
M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)

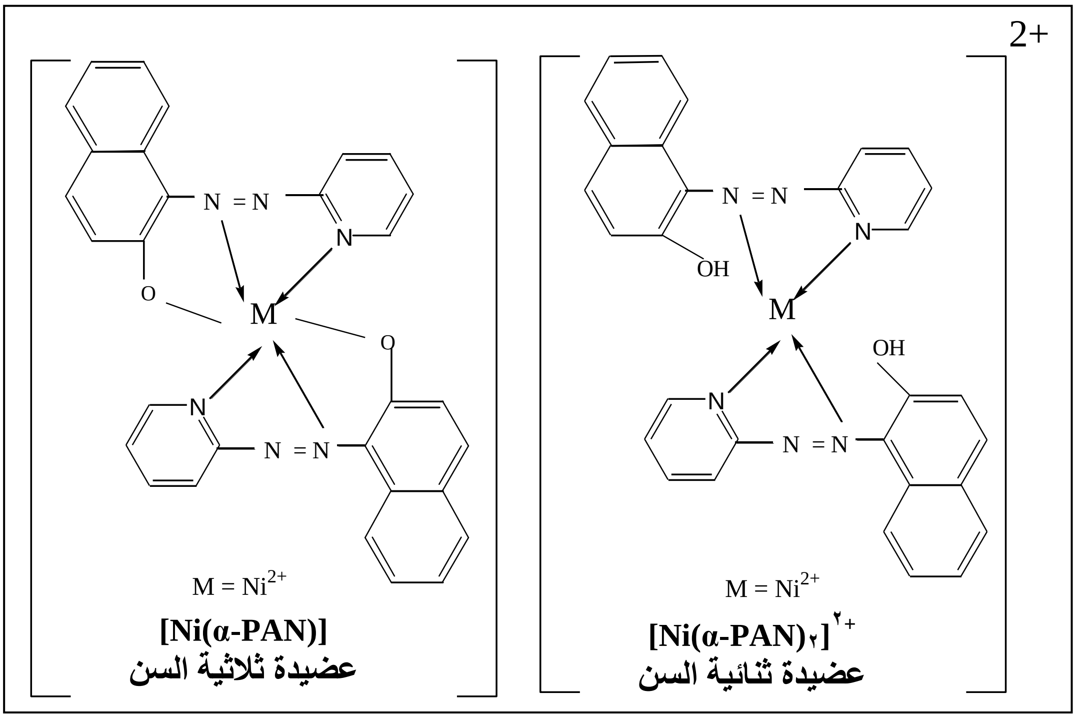


M= Cu^{II}

M$^{(II)}$ -3,5-Cl$_2$-PADAB
(٣,٥-Cl ٢ –PADAB) = ١-(٣,٥-dichloro-٢-pyridyl azo)-٢,٤-di amino benzene

الواقعة في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الأزو ببروتونها عند دالة حامضية مناسبة.

لقد بين Hubbard [٩٢] عند دراسة المعقدات المتكونة من عضيدات ثلاثية السن بان درجة التناسق بين العضيدة والأيون الفلزي تعتمد على تركيب القاعدة المستعملة، فمثلاً في المعقد $[Ni(\alpha\text{-PAN})_2]^{2+}$ تبين بان نسبة الفلز الى العضيدة هي ٢:١ في الوسط القاعدي الضعيف حيث تحتفظ العضيدة ببروتون مجموعة الهيدروكسيل وذلك عن طريق تكوين آصرة هيدروجينية ضمنية. بينما تفقد العضيدة هذا البروتون وتسلك كعضيدة ثلاثية السن في الوسط القاعدي القوي:-



١-٧ كيمياء ومعقدات الخارصين والكادميوم والزئبق [٩٣]:

تنتمي هذه العناصر الثلاثة الى نفس الزمرة وجميعها تمتلك الترتيب الألكتروني $(n-1)d^{10}\ nS^{2}$، فهي تشابه في ترتيبها الالكتروني عناصر القلويات الترابية في بنيتها الألكترونية والتي تنتهي بالغلاف nS^{2} الممتلئ. والجدول الآتي يبين بعض خواص هذه العناصر:

جدول (١-١): بعض خواص عناصر الزمرة (IIB)

Element	Valence electron	M.p ºC	B.p ºC	Density (g/cm³)	Ionization potential
Zn	٢,٨,١٨, ٤$S^{٢}$	٤١٩.٥	٩٠٦	٧.١	٩.٣٩
Cd	٢,٨,١٨,١٨, ٥$S^{٢}$	٣٢١	٧٦٧	٨.٧	٨.٩٩
Hg	٢,٨,١٨,٣٢,١٨, ٦$S^{٢}$	٣٨.٩	٣٥٧	١٣.٥٥	١٠.٤٣

١-٧-١ كيمياء ومعقدات الخارصين:

الخارصين عنصر أبيض لماع ويعتبر من العناصر المتطايرة بشكل ملحوظ [٩٤]، يوجد الخارصين بكثرة وأهم مصدر له هو خام فاليرايت Zn Fe)S) والذي يوجد بكثرة مع PbS. يمتلك الخارصين حالات الأكسدة (I,II)، حيث يتأكسد Zn(I) بسهولة الى Zn(II) والذي يعتبر أكثر أستقرار، يكون الخارصين الأيون Zn_2^{2+} وهذا الأيون غير مستقر ويتواجد في المنصهرات أو الحالة الصلبة؛ إذ تتكون الاصرة Zn-Zn إلا انها آصرة ضعيفة.

يعد أيون Zn(II) عديم اللون ودايا مغناطيسي ويتحلل في الماء ليعطي محلول حامضي وحسب المعادلة [٩٥]:

$$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons ZnOH^{+} + H_3O^{+}$$

يكوّن Zn(II) معقدات ذات استقرارية واطئة مع العضيدات الحاوية على ذرة أوكسجين كذرة واهبة مثل (السترات والترترات) بينما يكون Zn(II) معقدات مستقرة مع العضيدات المستقطبة الحاوية على ذرة نيتروجين أو كبريت كذرة واهبة، حيث تكون المعقدات المتكونة رباعية السطوح أو ثمانية السطوح. يمكن تقدير أيون Zn(II) باستعمال الكواشف العضوية وهي (TAR) [٩٦] و (PAR) [٩٧]. وكذلك الكاشف -٢-Methyl -٤)-٢ [٩٨] .Pyridyl)-٥,٦-phenylbenzimidazole

يوجد الخارصين بحوالي ٢٠ انزيم وأهمها انزيم Carbonic Anhydrase و Carboxy Peptidase[٩٩]. كذلك حضرت العديد من مركبات الخارصين ذات الفعالية البايلوجية وذلك لقابليتها العالية على مسخ بروتينات البكتريا بالاضافة الى استعماله في تحضير الفيتامينات المعدنية [١٠٠].

١-٧- ٢ كيمياء ومعقدات الكادميوم [١٠٢]:

تشابه كيمياء الكادميوم كيمياء الخارصين بينما يختلف عن الزئبق، الا أن الكادميوم أقل أنتشاراً من الخارصين ويوجد دائماً كشوائب مع الأخير وهو فلز لين ومعتدل الفعالية ويستعمل كطبقة واقية لتغطية الفلزات الأخرى ويدخل أيضاً في تصنيع بطاريات نيكل- كادميوم.

يمتلك الكادميوم حالات الأكسدة[١٠٢] (I,II) إلا أن Cd^{+} غير مستقر ويتحول بسهولة الى Cd^{2+}. لا يتأثر الكادميوم بالقواعد على عكس الخارصين لذلك يستعمل كطبقة واقية لتغطية الفلزات التي تتواجد في البيئة القاعدية. تعد مركبات الكادميوم من المركبات السامة وعند امتصاصها من قبل جسم الكائن الحي فانها تسبب ارتفاع ضغط الدم وأمراض القلب[١٠٣].

تم استخلاص التراكيز الضئيلة جداً من ايون Cd(II) بوساطة كاشف [١٠٤] الـ (TAR) كذلك تم تقديره طيفياً بمدى من التراكيز يتراوح ما بين (٠.٠٤-٠.٠٨٨) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ٥٠٣ نانومتر باستعمال الكاشف -٢)-٥ Carbomethoxyphenylazo)-٨-quinolin [١٠٥] بوجود Sodium dodecyl Sulphate .(S. D. S)

١-٧-٣ كيمياء ومعقدات الزئبق:

يوجد الزئبق على هيأة سائل لماع في درجة الحرارة الأعتيادية وله ضغط بخاري حوالي ٠.٠٠١٨ تور(٢٣×١٠^{-٦}) جو عند ٢٥ °C. يذوب الزئبق في المذيبات القطبية وغير القطبية [١٠٦، ١٠٧] وله كثافة مقدارها ١٣.٥٩٥ gm/cm^{3}، يصنف من الحوامض اللينة Soft acids وأهم خاماته السينابار HgS.

يمتلك الزئبق حالات الأكسدة (I,II) حيث يكون الزئبق بحالة الأكسدة الأحادية على شكل دايمر Hg_2^{2+} ويتكون هذا الدايمر من ارتباط ايونين من الزئبق Hg^{+1} معاً بآصرة تساهمية حيث يكون الأيون Hg^{+1} بارامغناطيسي بسبب احتوائه على الكترون منفرد في أوربيتال 6S. بينما يزدوج الكتروني الايون Hg_2^{2+} مع بعضهما بآصرة تساهمية لتكوين الدايمر ذو الصفة الدايامغناطيسية.

- وهنالك العديد من الدلائل التي تشير إلى تكوين أيون Hg_2^{2+} منها [١٠٨]:

أ- تعد مركبات Hg_2^{2+} دايا مغناطيسية عند وجودها في المحلول أو في الحالة الصلبة بينما

يحتوي Hg^{+} على الكترون منفرد.
ب- من خلال تحاليل الـ X-Ray لمعظم أملاح الزئبقوز؛ تبين وجود الأيون Hg_2^{2+} .
ج- من خلال أطياف رامان لمحلول نترات الزئبقوز تبين وجود حزمة اهتزاز مطي قوية تعود الى الآصرة Hg-Hg.

أما بالنسبة لحالة الأكسدة الثنائية فان الزئبق يمتلك الترتيب الألكتروني $6S^{0}$ $5d^{10}$ ويتواجد بشكل أيون منفرد بامكانه تكوين معقدات، مركبات صلبة غير ذائبة وأملاح ضعيفة.

ويمكن ايجاز بعض الخواص لمعقدات الزئبق [١٠١]:
١. تكون المعقدات الثمانية السطوح نادرة.
٢. يكون Hg(II) معقدات شائعة مع العضيدات الحاوية على ذرة نيتروجين كذرة واهبة. حيث يمتلك العدد التناسقي ٤ ويكون هذا النوع من المعقدات مستقر.
٣. يكون Hg(II) معقدات هالوجينية أكثر استقراراً من مثيلاتها في حالة الخارصين والكادميوم.

وأخيراً يمكن تقدير أيون الزئبق بوساطة الكواشف العضوية ومنها[١٠٩] Bis-[٢-(tetrahydro-٤H-Pyran-٢-ylthio) Phenyl] Diazine و ٤-(٢-thiazoylazo)resacetophenone oxime مع محلول مخفف من Hexacyanoferrate(II) عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ٤٢٠ نانومتر [١١١, ١١٠].

واخيراً، يستعمل الزئبق في صناعة السبائك مع العديد من الفلزات كما يستعمل في صناعة الملاغم[١١٢].

١-٨ حساب ثابت استقرارية المعقدات [١١٣]:

Estimation of Stability Constants of the Complexes

عندما تكون نسبة مكونات المعقد معروفة (نسبة M : L) عندها يتم تحضير محاليل تحتوي على تراكيز متساوية من المادتين A وB ويقاس امتصاص المعقد عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم، اذ ان المعقد المتكون تحت هذه الظروف يكون بحالة تفكك جزيئي ويعبر عن هذا الامتصاص بالقيمة (E_S)وكذلك يتم تحضير محاليل تحتوي على الكمية نفسها من A (المادة المراد تقديره) ولكن بوجود زيادة من المادة B، ويقاس امتصاص المعقد عند نفس الطول الموجي للامتصاص الاعظم المتكون الذي يكون في حالة غير متفككة ويعبر عنه بالقيمة (E_m)وباستخدام المعادلات الاتية يمكن الحصول على درجة التفكك (α)

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m} \qquad ....(١-٣)$$

ويمكن كتابة معادلة التفكك على النحو الآتي:

$$AB_n \Leftrightarrow A + nB$$

التركيز الابتدائي

$$\begin{array}{ccc} C & 0 & 0 \\ C(1-\alpha) & \alpha C & \alpha C \end{array}$$ التركيز عند التوازن

حيث تمثل C التركيز الكلي للمعقد معبراً عنه بالمول/ لتر
ويمكن كتابة ثابت عدم الاستقرارية المعقد كما ياتي:

$$K_{inst} = \frac{(\alpha C)(n\alpha C)^n}{C(1-\alpha)} \qquad ....(٣-٢)$$

حيث $K_{St.}$ تمثل ثابت الاستقرارية يعطي بالمعادلة

$$K_{St.} = \frac{1}{K_{inst}} \qquad ...(٣-٣)$$

١-٩ الهدف من البحث:

يمكن تلخيص الاهداف الاساسية لهذا البحث بما يلي:

١- نظراً لما تتمتع به اصباغ الازو ومعقداتها الفلزية من تطبيقات واسعة في المجالات التحليلية والصناعية والطبية، لذا تم توجيه الاهتمام لتحضير عضيدة عضوية جديدة وهي ٢-(٣-برومو فنيل ازو) –٤،٥- ثنائي فنيل اميدازول. ومن ثم تحضير معقدات لهذه العضيدة مع عناصر المجموعة (IIB) والاستفادة من صفة اللون السائد لهذه المعقدات في تحديد الظروف الفضلى لها من تركيز ودالة حامضية وزمن ودرجة حرارة وتحديد نسبة الفلز الى العضيدة بالاضافة الى دراسة استقرارية المعقدات المحضرة.

٢- معرفة السلوك المخلبي للعضيدة المحضرة مع عناصر المجموعة (IIB) فيما اذا كانت احادية السن او ثنائية السن .... الخ.

٣- تحضير المعقدات الصلبة، بعد تثبيت الظروف الفضلى لها ومن ثم دراستها طيفياً باستخدام تقنيات الاشعة فوق البنفسجية – المرئية، اطياف الاشعة تحت الحمراء، اطياف الامتصاص الذري اللهبي بالاضافة الى التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية.

٢-الفصل الثاني:

الجزء العملي Experimental

٢-١ الاجهزة المستعملة Apparatus

١- مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية

Uv-Visible Spectrophotometer-١٦٠, Shimadzu, Japan.

استعمل لرسم اطياف كل من محاليل العضيدة والايونات الفلزية ومعقداتها.

٢- مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية- ثنائي الشعاع

Uv-Visible Spectrophotometer, SP٨-١٠٠, Pye Unicam, England.

استعمل في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل عند الاطوال الموجية المقررة.

٣- جهاز قياس الدالة الحامضية

pH M٦٢ Standard pH meter.

٤- جهاز قياس درجة الانصهار

Electrothermal melting point, Gowllands, England.

٥- جهاز قياس التوصيلية

Digital conductivitmeter (Alpha- ٨٠٠, Courtcloud Ltd, In Dover-England).

٦- ميزان الكتروني حساس، ذو اربع مراتب عشرية

BP ٣٠١٥, Sartorius, Germany.

٧- حمام مائي

Water bath-٩٠, Hambury, England.

٨- جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء(IR)

(Philips (PU ٩٧١٤) Infrared Spectrum)

٩- جهاز قياس الامتصاص الذري اللهبي

Atomic Absorption Spectrophotometer-GBC. ٩٣٣ plus. نوع

١٠- جهاز قياس الحساسية المغناطيسية

Balance, Magnetic Susceptibility, Model MSB-MKI نوع

٢-٢ المواد الكيميائية Chemicals

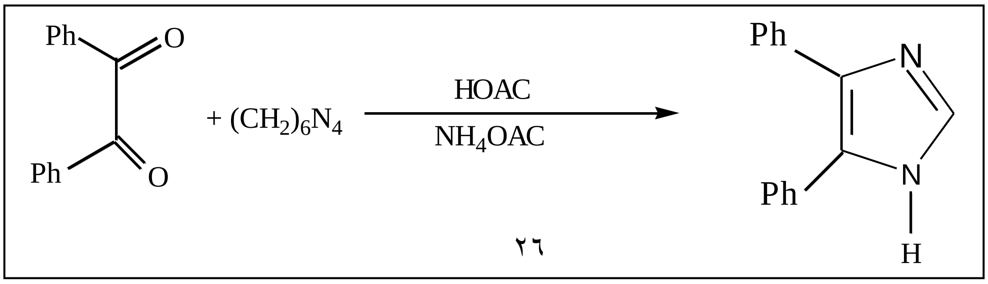
تم استخدام المواد الكيميائية الاتية والمجهزة من الشركات المبينة ازاء كل منها :

المادة	النقاوة %	الشركة المجهزة
Ammonia	% ٥	Merck
Ammonium acetate	% ٩٨	Fluka
Acetic acid	% ٩٨	BDH
Benzil	% ٩٨	Fluka
Cadimium (II) Chloride	% ٩٩	Merck
Ethanol absolute	% ٩٩.٨٠	GCC
Glagcial acetic acid	% ٩٩-١٠٠	S. a. Ucbnv. R. C. Brux
Hexamethylene tetra amine	% ٩٨	Fluka
Hydrochloric acid	% ٣٦	BDH
m-bromo aniline	% ٩٨	BDH
Mercury (II) Chloride	% ٩٩	Merck
Sodium hydroxide	% ٩٨	BDH
Sodium bicarbonate	% ٩٩	Merck
Sodium nitrate	% ٩٦	BDH
Zinc (II) Chloride	% ٩٩	Merck

٣-٢ تحضير المواد الاولية Preparation of Starting Materials

١-٣-٢ تحضيـــر المركـــب ٤،٥-ثنائـــــي فنيـــل اميـــــدازول (٤,٥-diphenyl imidazole)

لقد تم الاعتماد على طريقة تكاثف الفا-ثنائي الكاربونيل مع الامونيا والالديهايد [١١٤] لتكوين مشتق الاميدازول. المشار اليه اعلاه، حيث يتفاعل البنزل Benzil وسداسي مثيلين رباعي الامين Hexamethylenetetraamine بوجود حامض الخليك الثلجي للحصول على الناتج وكما موضح في المعادلة الاتية:



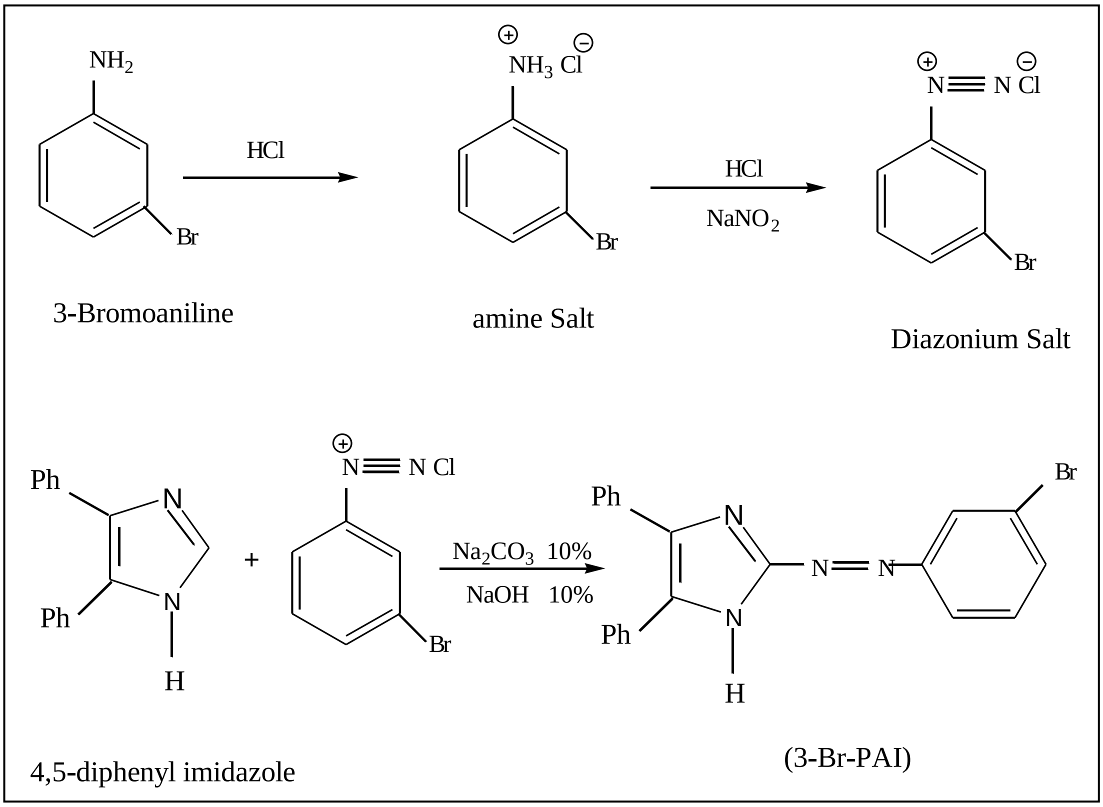
إذ اضيف (١٠٠) مل من حامض الخليك الثلجي الى مزيج من (٤.٢٠٠٠)غم من البنزل و(٠.٥٢٠٠)غم (٠.٠٠٤) مول من سداسي مثلين رباعي أمين و (١٢. ٠٠٠٠)غم (٠.١٥)مول من خلات الامونيوم في دورق زجاجي سعة ٢٥٠ مللتر، تم تصعيد المحلول لمدة ساعة واحدة باستعمال المكثف العاكس، ومن ثم نُقل المحلول الى بيكر سعة ١ لتر بعد تبريده وخفف باضافة ٤٠٠ مللتر من الماء المقطر، تم ترسيب مشتق الاميدازول باضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم ٠.٨٨ مول. لتر$^{-1}$، وبعد اتمام عملية الترسيب رشح الراسب الابيض وغسل عدة مرات بالماء المقطر. وتمت اعادة بلورته في الايثانول للحصول على راسب ابيض، ترك الراسب ليجف في الهواء. النسبة المئوية للناتج ٨٠ %ودرجة انصهاره (٢٢٩-٢٣١)°م .

٢-٣-٢ تحضيـر العضيدة ٢-(٣-بروموفنيل ازو)٥،٤-ثنائي فنيل اميدازول

٢-(٣-Bromophenylazo)-٤,٥-diphenyl imidazole

بالاعتماد على حقيقة حدوث الهجوم الالكتروفيلي على حلقة الاميدازول عند الموقعين (٢،٤) لذا فان ازدواج ملح الديازونيوم عند الموقع (٢) سوف يتم في محلول قلوي لانتاج صبغات ازو حمراء [٧٥] .

لقد اتبعت طريقة الباحث Shibata وجماعته[٣٢]وذلك بتحضير ملح الديازونيوم للمركب ٣-بروموانيلين (٣-Bromo aniline) بالطريقة التقليدية، اعقبها اضافة محلول الملح المشار اليه الى محلول قاعدي كحولي لمشتق الاميدازول للحصول على العضيدة المشار اليها آنفاً وكما موضح في المعادلة الآتية:



إذ اذيب ١.٧٢٠٣ غم من (٠.٠١) مول من ٣-برومو انيلين في مزيج مكون من ٢ مللتر من ١٢ مول. لتر $^{-1}$ حامض الهيدروكلوريك و ١٠ مللتر من الماء المقطر. برد المزيج الى درجة (-٥ْ م) واضيف اليه١٠ مللتر من محلول نتريت الصوديوم المائي ١٠ % قطرة فقطرة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق(٥-٠)ْم، ترك المحلول ليستقر لمدة ١٥ دقيقة لاتمام عملية الديدزة، اضيف محلول الدايزونيوم هذا قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى محلول ٢.٢٦٠٠ غم (٠.٠١) مول من مشتق الاميدازول المذاب في مزيج الايثانول ٢٠٠ مللتر و ٥٠ مللتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم(١٠%) و (٥٠) مللتر من بيكاربونات الصوديوم (١٠%)المبرد الى درجة (٥-٠) ْم، لوحظ تلّون المحلول باللون الاحمر الغامق ، ترك المحلول الى اليوم التالي، تكون راسب برتقالي اللون باضافة الماء المقطر، رشح وغسل الراسب عدة مرات بالماء المقطر. واعيدت بلورته باستعمال محلول الايثانول- ماء (١:١)، ترك ليجف في الهواء، النسبة المئوية (٨٥ %)، وجد أن درجة انصهاره (١٦٤-١٦٦)ْم وقد اتصف بقابلية ذوبانه الجيدة في المذيبات العضوية مثل الكحولات، و الكلوروفوم، ورابع كلوريد الكاربون وعدم ذوبانه في الماء.

٢-٣- ٣ تحضير المحاليل القياسية

Preparation of Standard Solutions

أ- محلول ايون الخارصين (II) القياسي(M $^{-٣}$ ١٠ x ٧.٣)

Standard Stock Solution of Zinc(II)

حضر باذابة (٠.٠٩٩٥)غم من كلوريد الخارصين(II) في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى ١٠٠ مل.

ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر.

ب-محلول ايون الكادميوم (II) القياسي(M $^{-٣}$ ١٠ x ٥.٤)

Standard Stock Solution of Cadimium**(II)**

حضر باذابة (٠.٠٩٨٨)غم من كلوريد الكادميوم(II) في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى ١٠٠ مل.

ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر.

جـ-محلول ايون الزئبق (II) القياسي(M $^{-٣}$ ١٠ x ٣.٦)

Standard Stock Solution of Mercury(II)

حضر باذابة (٠.٠٩٧٥)غم من كلوريد الزئبق(II) في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى ١٠٠ مل.

ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر.

د-**تحضير محاليل العضيدة ٢-(٣-بروموفنيل أزو)-٤و٥-ثنائي فنيل إميدازول.**

١- **محلول العضيدة رقم (١) بتركيز (١×١٠$^{-٣}$) مول. لتر$^{-١}$:** أذيب (٠.٠٤٠٣)غم منها في الكحول الاثيلي واكمل الحجم الى ١٠٠مل وحفظت في مكان مظلم وبارد.

٢- **محلول العضيدة رقم (٢) بتركيز (١×١٠$^{-٤}$) مول. لتر$^{-١}$:**خفف ٥ مل من محلول العضيدة رقم (١) الى ٥٠ مل من الكحول الاثيلي وحفظت في مكان مظلم وبارد.

٢-٣-٤ تحضير محاليل الايونات الفلزية:

حضرت محاليل بتركيز (٧.٣×١٠^{-٤}) و (٥.٤×١٠^{-٤}) و(٣.٦×١٠^{-٤}) مول. لتر$^{-١}$ من ايونات الخارصين والكادميوم والزئبق على التوالي. . نقل ٥ مل من كل محلول قياسي محضر بوساطة الماصة الى قنينة حجمية سعة ٥٠ مل واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة.

٢-٣-٥ تحضير المحاليل الدارئة

Preparation of Buffer Solutions

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز ٠.١ مول. لتر$^{-١}$ من اذابة (٠.٧٧٠٨)غم من خلات الامونيوم في ١٠٠مل من الماء المقطر وتم الحصول على الدالة الحامضية المطلوبة من خلال اضافة محلول الامونيا أو حامض الخليك المركز الى محلول خلات الامونيوم أعلاه قبل اكمال الحجم وقد حضرت هذه المحاليل في مدى من الـ pH ما بين(١-١٠).

٢-٤ دراسة طيفية للعضيدة مع ايونات الخارصين (II)، والكادميوم (II)، والزئبق (II)

أخذت ثلاث قناني حجمية سعة ١٠ مل، ووضع في كل منها ١مل من محلول ١٠$^{-٤}$ مول. لتر$^{-١}$ للأيونات الثلاثة، وأضيف لها ٣ مل من محلول العضيدة رقم (٢) واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة. وبعدها تم اجراء مسح طيفي لهذه المحاليل في المنطقة (٨٠٠-٢٠٠) نانومتر مقابل محلول العضيدة المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع. كذلك تم اجراء مسح طيفي ضمن المدى نفسه من الاطوال الموجية لمحاليل الايونات والعضيدة كلاً على انفراد مقابل الماء المقطر والايثانول كمحاليل مرجع لكل منها على التوالي.

٢-٥ تحديد الظروف الفضلى:

Optimum Conditions

لقد تبين من الفقرة السابقة ان قمم الامتصاص العظمى λ_{max} هي (٤٩٨, ٤٩٦, ٤٩٧) نانومتر لكل من معقد الخارصين، والكادميوم والزئبق على التوالي. وبعدها استكملت التجارب الآتية لتحديد الظروف الفضلى لكل معقد وكما يأتي:

٢-٥-١ حجم العضيدة المضاف

أ- أخذت مجموعة مـن القناني الحجمية سعة ١٠ مل واضيف الى كل منها ٢ مل من (٢.١ $\times$ ١٠$^{-٤}$) مول. لتر$^{-١}$ من محلول أيون الخارصين ثم اضيف اليها على التوالي حجوم مختلفة من محلول العضيدة رقم (٢) تراوحت من (٢-٦) مل ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ٤٩٧ نانومتر لكل محلول مقابل محلول العضيدة كمرجع ولكل المحاليل المقاسة.

ب- اعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة (أ) أعلاه وذلك لتحديد حجم العضيدة اللازم لاتمام التفاعل مع ايونات الكادميوم (II)، والزئبق (II) وعند λ_{max} لكل معقد.

٢-٥-٢ تأثير الدالة الحامضية :

أ- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد الخارصين :

أخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة ١٠ مل ووضع في كل منها ١ مل من تركيز (٢.١ $\times$ ١٠$^{-٤}$)مول. لتر$^{-١}$ من محلول ايون الخارصين (II) ثم اضيف الى كل منها الحجم الافضل من العضيدة. بعدها اضيف الى المجموعة الاولى حجوم مختلفة من محلول الامونيا بتركيز ٠.١ مول. لتر$^{-١}$، وفي المجموعة الاخرى أضيف حجوم مختلفة من محلول ٠.١ مول. لتر$^{-١}$حامض الهيدروكلوريك واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة بعدها قيست الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد مقابل محلول العضيدة المحضر بالطريقة نفسها لكل محلول في خلية المرجع.

ب- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقدات ايونات العناصر الاخرى:

أعيدت التجربة اعلاه في (أ) مع معقدات ايونات الكادميوم، والزئبق بتركيز (١.٦ $\times$ ١٠$^{-٤}$)،(١.١ $\times$ ١٠$^{-٤}$) مول. لتر$^{-١}$ على التوالي. وسجل الامتصاص عند λ_{max} لكل معقد مقابل محلول العضيدة المحضر بالطريقة نفسها كمرجع.

٢-٥-٣ استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن:

أ- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ١٠ مل ووضع في كل منها ١ مل من محلول ايون الخارصين (II) بتركيز (٧.٣ $\times$ ١٠$^{-٣}$)مول. لتر$^{-١}$ ثم اضيف لكل منها الحجم الافضل من العضيدة واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة ثم قيست الامتصاصية لهذه المحاليل عند λ_{max} للمعقد مقابل محلول العضيدة المحضر بالطريقة نفسها كمرجع وعند فترات زمنية تراوحت من ٥ دقائق الى ٢٤ ساعة.

ب- التجربة (أ) في أعلاه اعيدت مع معقدات بقية ايونات العناصر وسجلت الامتصاصية عند λ_{max} لكل معقد مقابل محلول العضيدة المحضر بالطريقة نفسها كمرجع.

٢-٥- ٤ تأثير درجة الحرارة:

أ- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ١٠ مل ووضع في كل منها ١ مل من تركيز ($٤.٥ x ١٠^{-٤}$)مول. لتر$^{-١}$ من محلول أيون الخارصين (II) ثم اضيف الى كل منها الحجم الأفضل من محلول العضيدة ومن ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة ثم وضعت هذه القناني في حمام مائي ذي مدى من درجات الحرارة (٥-٤٠)°م .

ب- التجربة (أ) في أعلاه اعيدت مع معقدات ايوني الكادميوم والزئبق وسجل الامتصاص عند λ_{max} لكل معقد مقابل محلول العضيدة المحضر بالطريقة نفسها كمرجع.

٢-٦ بناء منحنيات المعايرة Construction of Calibration Curves

٢-٦-١ منحني معايرة معقد الخارصين

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ١٠مل واضيف اليها ١ مل من تراكيز مختلفة تراوحت ما بين ($٣.٦x ١٠^{-٦}$– $٢.١ x ١٠^{-٤}$) مول. لتر$^{-١}$ من محلول ايون الخارصين (II) ثم اضيف اليها الحجم الامثل من محلول العضيدة رقم (٢) مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى المثبتة، ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقياس الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد.

٢-٦-٢ منحني معايرة معقد الكادميوم

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ١٠مل واضيف اليها ١ مل من تراكيز مختلفة تراوحت ما بين ($٥ x ١٠^{-٧}$–$١.٦ x ١٠^{-٤}$) مول. لتر$^{-١}$من محلول ايون الكادميوم (II) ثم اضيف اليها الحجم الامثل من محلول العضيدة رقم (٢) مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى المثبتة، ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقياس الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد.

٢-٦-٣ منحني معايرة معقد الزئبق

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ١٠مل واضيف اليها ١ مل من تراكيز مختلفة تراوحت ما بين ($٢.٥ x ١٠^{-٦}$– $١.١ x ١٠^{-٤}$) مول. لتر$^{-١}$ من محلول ايون الزئبق (II) ثم اضيف اليها الحجم الامثل من محلول العضيدة رقم (٢) مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى المثبتة، ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقياس الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد.

٢-٧ دراسة طبيعة المعقدات الذائبة

من خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الايون الفلزي الى العضيدة للمعقد المتكون في المحلول باستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية.

٢-٧-١ طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) [٥٧]

Continous Variations (Job's method)

أ- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ١٠مل ووضع في كل منها حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤.٥) مل من تركيز $١٠^{-٤}$ مول. لتر$^{-١}$ من محلول ايون الخارصين (II) ثم اضيف اليها حجوم تراوحت ما بين (٤.٥-٠.٥) مل من محلول العضيدة رقم (٢) بحيث

يصبح في القناني جميعها حجماً متساوياً مع الاختلاف نسب الإضافات مع اتباع الظروف الفضلى للمعقد، ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وسجل الامتصاص عند λ_{max} للمعقد مقابل محاليل العضيدة المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع.

ب- التجربة (أ) في أعلاه اعيدت مع معقدات ايونات الكادميوم، والزئبق بأحد نفس التراكيز والحجوم السابقة وسجل الامتصاص عند λ_{max} لكل معقد مقابل محاليل العضيدة رقم (٢) المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع.

٢-٧-٢ طريقة النسب المولية (١١٣)

Mole Ratio Method

أ- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ١٠ مل ووضع في كل منها (٢.٥) مل من تركيز ١x١٠$^{-٤}$ مول. لتر $^{-١}$ من محلول ايون الخارصين (II) ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من محلول العضيدة بتركيز ١x١٠$^{-٤}$ مول. لتر $^{-١}$ تراوحت ما بين(١-٦) مل. ثم اتبعت الظروف الفضلى المثبتة للمعقد واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيست الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد.

ب- التجربة في (أ) في اعلاه اعيدت مع معقدات ايونات العناصر الكادميوم والزئبق. بأخذ نفس التراكيز والحجوم السابقة وسجل الامتصاص عند λ_{max} للمعقدات مقابل محاليل العضيدة رقم (٢) المحضر بالطريقة نفسها كمحلول مرجع.

٢-٨ تجارب عملية لحساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة

أ- معقد الخارصين

أخذت قنينة حجمية سعة ١٠ مل ووضع فيها ١.٥ مل من تركيز ١٠$^{-٤}$ مول. لتر $^{-١}$ من محلول ايون الخارصين (II) واضيف اليها ١.٥ مل من محلول العضيدة رقم (٢) ثم اتبعت الظروف الفضلى الاخرى للمعقد وقيست الامتصاصية عند λ_{max} له مقابل التركيز نفسه من العضيدة المحضرة بالطريقة نفسها في خلية المرجع وعندما يتم الحصول على قيمة الامتصاص للمعقد وهو في حالة تفكك جزئي E_S.

ثم اعيدت التجربة نفسها اعلاه ولكن بتغير حجم العضيدة إذ أخذ ٣ مل منه بدلاً من ١.٥مل وقيس الامتصاص عند λ_{max} للمعقد وهو بحالة غير متفككة E_m. بعدها طبقت المعادلات (١-١)، و(١-٢)، (١-٣) المذكورة في الفصل الاول لحساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد.

ب- وقد جرى حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية لكل من معقدي الكادميوم والزئبق بنفس الاسلوب المتبع كما في الفقرة (أ).

٢-٩ ترسيب المعقدات المتكونة

٢-٩-١ ترسيب معقد الخارصين:

تم تحضير معقد الخارصين بنسبه مولية ٢:١ وذلك من اضافة (٠.٢٠١٥) غم من العضيدة المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى محلول يحتوي على (٠.٠٣٤١) غم من كلوريد الخارصين (II) المذاب في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية ٧.٢ وعند ترك

المحلول ذو اللون البرتقالي لمدة وجيزة لوحظ ظهور راسب برتقالي محمر رشح وغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم غسل بالايثانول وترك ليجف.

٢-٩-٢ ترسيب معقد الكادميوم:

تم تحضير معقد الكادميوم بنسبه مولية ٢:١ وذلك من اضافة (٠.٢٠١٥) غم من العضيدة المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى محلول يحتوي على (٠.٠٤٥٧) غم من كلوريد الكادميوم (II) المذاب في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية ٨.٠ وعند ترك المحلول ذو اللون البرتقالي لمدة وجيزة لوحظ ظهور راسب برتقالي محمر رشح وغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم غسل بالايثانول وترك ليجف.

٢-٩-٣ ترسيب معقد الزئبق:

تم تحضير معقد الزئبق بنسبه مولية ٢:١ وذلك من اضافة (٠.٢٠١٥) غم من العضيدة المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى محلول يحتوي على (٠.٠٦٨٠) غم من كلوريد الزئبق (II) المذاب في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية ٧.٥ وعند ترك المحلول ذو اللون البرتقالي لمدة وجيزة لوحظ ظهور راسب برتقالي محمر رشح وغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم غسل بالايثانول وترك ليجف.

٢-١٠ دراسة ذوبانية الرواسب:

تم اجراء دراسة لمعرفة ذوبانية هذه الرواسب المحضرة في بعض المذيبات غير القطبية و القطبية وهي الكلوروفوم، ورابع كلوريد الكاربون، و٢،١- ثنائي كلوروايثان، والايثانول، والاسيتون، والدايوكسان، والماء المقطر، وذلك باخذ ١ملغم من الراسب في بيكر سعة ٢٥ مل واضافة ١٠ مل من المذيب في كل مرة.

٢-١١ قياس التوصيلية المولارية للمعقدات[١١٥]:

تم تحضير محلول لكل معقد صلب بتركيز ١ x $^{-٣}$١٠ مول. لتر$^{-١}$ في مذيبي الايثانول والاسيتون.وذلك من اذابة (٠.٠١٤١) غم من معقد الخارصين في ١٥ مل من الايثانول وتم قياس التوصيلية المولارية للمحلول.

واعيدت طريقة العمل ذاتها لكل من معقدي الكادميوم والزئبق باذابة (٠.٠١٤٨)غم و(٠.٠١٦١)غم على التوالي. وقد تم قياس توصيلية محاليل هذه المعقدات في الاسيتون باتباع طريقة العمل نفسها عند استعمال الايثانول.

٢-١٢ اطياف الاشعة تحت الحمراء والامتصاص الذري لرواسب المعقدات :

سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة باستعمال جهاز الاشعة تحت الحمراء بوساطة قرص ملح CsI كحامل للنموذج . كما تم ايضاً اجراء تحاليل الامتصاص الذري اللهبي والحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة.

الفصل الثالث
النتائج والمناقشة

٣-١ تمهيد :

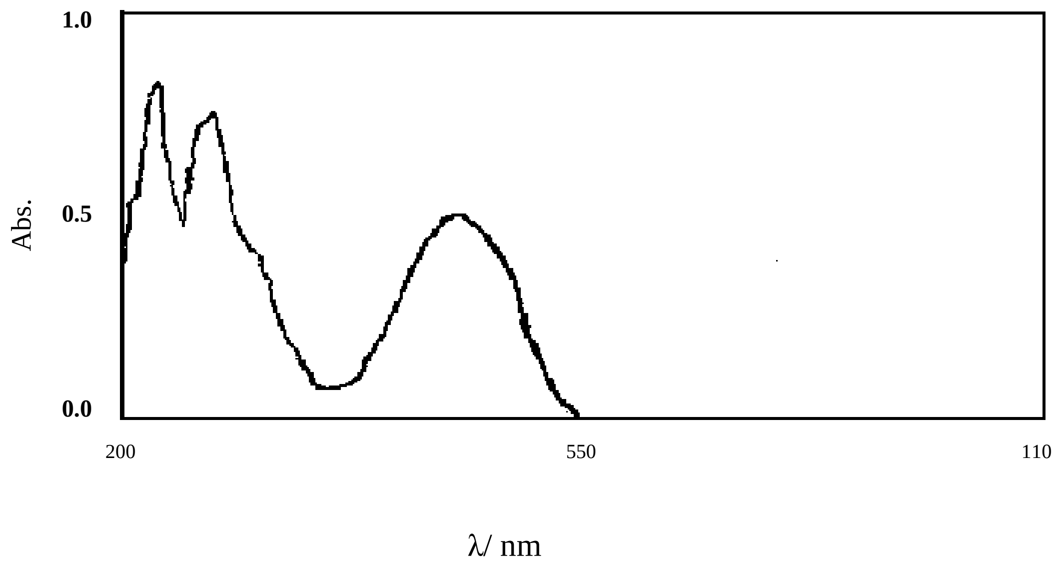
لقد اصبح معروفاً للجميع بان عضيدات الازو غير المتجانسة الحلقات والحديثة العهد نسبياً تشكل اهمية كبيرة وذلك لتطبيقاتها الواسعة الانتشار كنتيجة حتمية للاعداد الكبيرة والسريعة المتزايدة لهذا النوع من المركبات فقد استخدمت في مجالات مختلفة في الطب والعلوم والتكنلوجيا معطية نتائج لها أهمية كبيرة[١١٦, ١١٧] في الحياة. واستخدمت هذه المركبات في حقول الكيمياء المختلفة ومنها حقل الكيمياء التحليلية، حيث استغلت صفة اللون السائد لهذا النوع من المركبات في الكواشف الطيفية وبخاصة كواشف الـ PAN و PAR وذلك من خلال قابليتها على التفاعل مع عدد كبير من الايونات الفلزية [١١٩, ١١٨]. حيث تعطي محاليل ملونة تختلف ألوانها عن تلك العائدة لمحاليل الكواشف المستخدمة، ان استعمالات مركبات الازو تعتمد على التركيب الكيميائي وطريقة التطبيق، حيث تستعمل بصورة عامة في عمليات صباغة القطن والصوف والحرير الطبيعي والمطاط والبلاستك وفي الطباعة وفي العقاقير لان لها صبغات مثبطة لنمو الجراثيم [١٢٠, ١٢١]. لذا فقد اهتم باحثون كثر في تحضير هذا النوع من العضيدات ودراسة خواصها وفعاليتها [١٢٢, ١٢٣]، الامر الذي يعني وجود طرائق مختلفة لتحضير هذه المركبات التي تختلف باختلاف المواد الاولية المستعملة والمذيبا(والاوساط [١٢٤-١٢٦] والطرائق المتبعة [٤٠, ١٢٧, ١٢٨] لعمليتي تكوين ملح الديازونيوم والازدواج.

تم في هذا البحث تحضير المركب العضوي الجديد (٣-Br PAI) الذي لم يسبق وان حضر على ما نضن، وقد اختيرت هذه العضيدة لاحتوائها على مواقع تناسق متعددة. كما روعي اختيار معوضات مختلفة على حلقات العضيدة، كما تمكنا من تحضير معقدات لهذه العضيدة مع ايونات عناصر المجموعة (IIB) في الجدول الدوري.

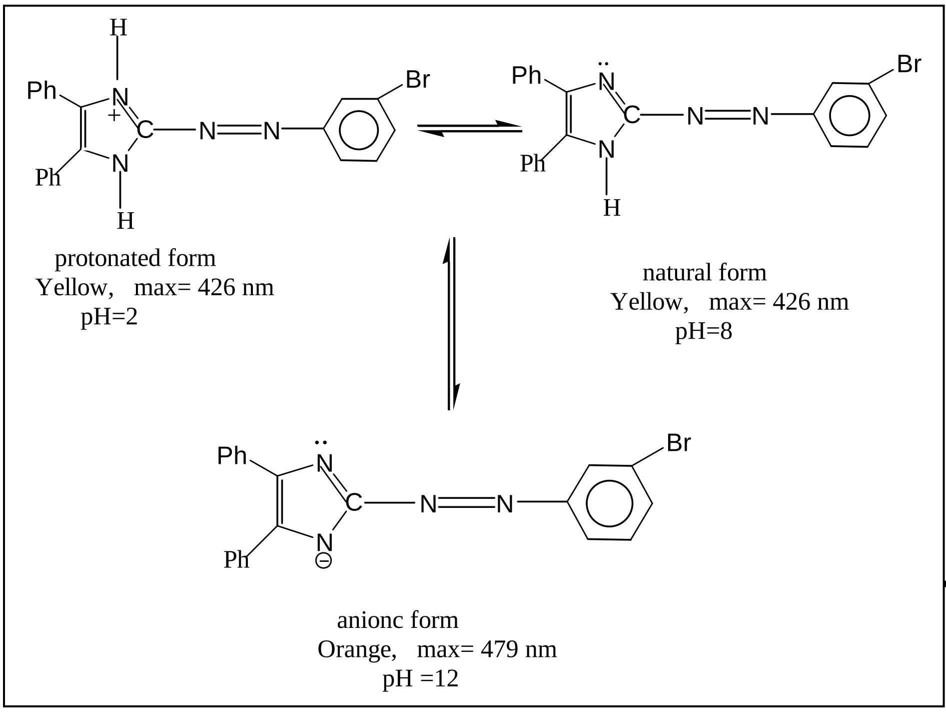
لقد تم تشخيص هذه العضيدة بوساطة اطياف الاشعة تحت الحمراء واطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية. وقد تم ادراج نتائج هذه التحاليل مع نتائج تحاليل معقداتها الفلزية لغرض المقارنة.

٣-٢ طيف امتصاص العضيدة وتأثير الدالة الحامضية على محاليلها:

يبين الشكل(٣-١) طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لمحلول العضيدة في الكحول الاثيلي، حيث تظهر ثلاث حزم رئيسية الاولى عند ٢٢٢ نانومتر، والثانية عند ٢٥٩ نانومتر إذ تمثل الاثارات الموضعية $\pi \rightarrow \pi^*$ للحلقات الاروماتية، اما الحزمة الثالثة عند ٤٢٦ نانومتر فهي تمثل الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ العائدة للحلقات المقترنة من خلال مجموعة الازو والخاصة بانتقالات الشحنة، والمعروف ان هذه الانتقالات تحدث بصورة رئيسية من حلقة البنزين الى الحلقات غير المتجانسة[١٢٩]، وقد تحدث هنا من الحلقة المتجانسة الى حلقة الاميدازول عبر مجموعة الازو الجسرية.



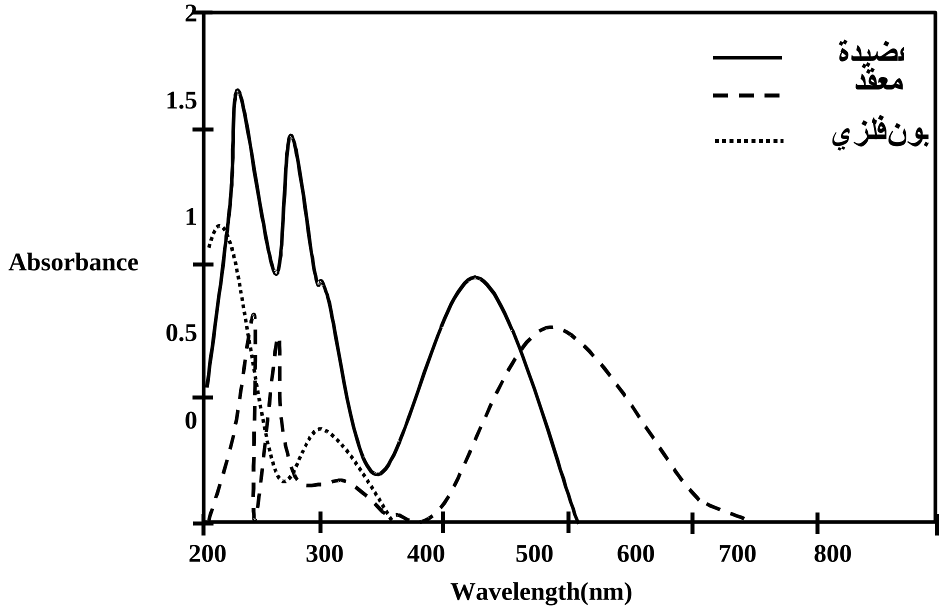
اما بالنسبة لتأثير الدالة الحامضية على محلول العضيدة فقد تبين عدم تـأثر هذه القمم عند تغير الدالة الحامضية للمحلول في مدى من الـ pH يتراوح ما بين (١-٩)، و عند زيادة قاعدية المحلول تبين ظهور ازاحة حمراء الى طول موجي أعلى، حيث يكون محلول العضيدة أصفر اللون في الاوساط الحامضية والمتعادلة والمتوسطة القاعدية ولكنه يصبح برتقالياً في الاوساط القاعدية القوية، ويمكن تفسير هذه الحالة في طور التوازن الآتي:



٣-٣ معقد

٣-٣-١ طيف الامتصاص Absorption Spectrum

يبين الشكل (٣-٢) طيف الامتصاص لمعقد الخارصين (II) مع العضيدة ٣-Br PAI، إذ أعطى الطيف قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ٤٩٧ نانومتر، وهذه القيمة مغايرة لـ λ_{max} لمحلول العضيدة في الكحول الاثيلي وكذلك مغايرة لطيف ايون الخارصين مع الماء المقطر، وظهور اللون الواضح لمحلول المزج واختلافها عن ألوان المحاليل لكل من العضيدة والايون الفلزي (II)، دلالة على تكوين المعقد.



الشكل (٣-٢) طيف الامتصاص لمعقد الخارصين (II)

٣-٣-٢ تحديد الظروف الفضلى لمعقد الخارصين (II) Optimum Conditions

أ-حجم العضيدة المضاف

يبين الجدول (٣-١) تغير قيم الامتصاصية لمحلول معقد الخارصين (II) عند اضافة حجوم مختلفة من العضيدة تراوحت ما بين (٢-٦) مليليتر وبتركيز (١× ١٠ $^{-٤}$) مولاري وعند الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد (٤٩٧) نانومتر، ويتضح بان الحجم الافضل لاكمال التفاعل هو ٥ مليلتر من محلول العضيدة مقابل (١) مليلتر من ايون الخارصين (II) ذي تركيز (٢.١ × ١٠ $^{-٤}$) مول. لتر $^{-١}$.

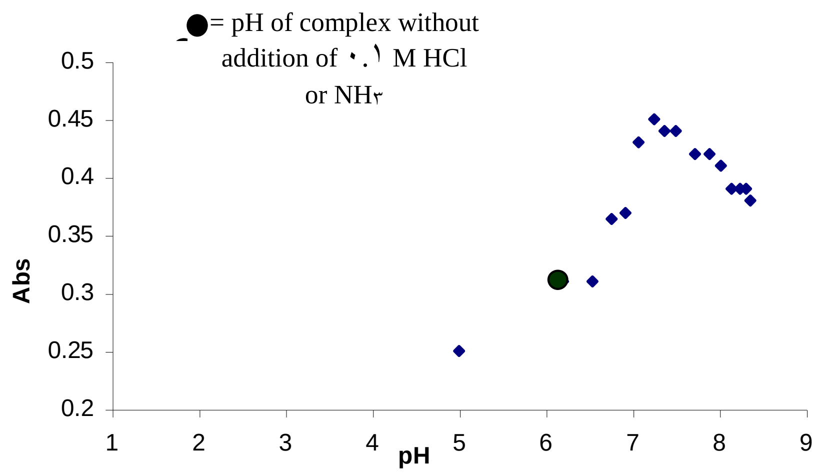
جدول (٣-١) تغير قيم الامتصاصية لمعقدات الخارصين والكادميوم والزئبق بتغير حجم العضيدة المضاف

الحجم (مللتر) لـ($١٠^{-٤}$) مول/لتر من العضيدة	قيمة الامتصاصية الى ١ مللتر من		
	$Zn^{٢+}$	$Cd^{٢+}$	$Hg^{٢+}$

٢	٠.١١	٠.٣٢	٠.٤٥
٣	٠.١٨	٠.٣٠	٠.٤٠
٤	٠.٢٥	٠.٣٢	٠.٣١
٥	٠.٣١	٠.٣٨	٠.٣١
٦	٠.٣٠	٠.٣٣	٠.٢٩

ب-تأثير الدالة الحامضية (pH)

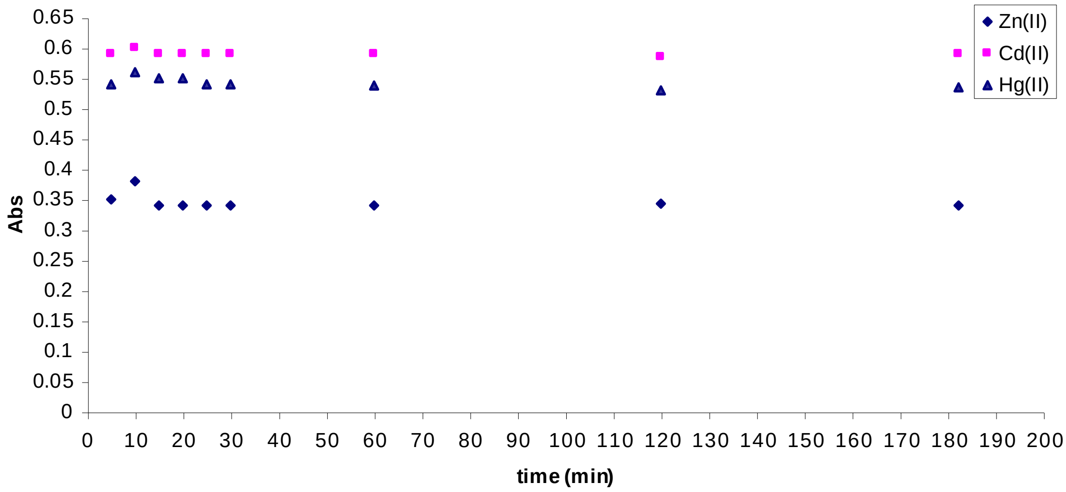
يبين الشكل (٣-٣) تغير امتصاصية محلول معقد الخارصين (II) بتغير pH المحلول وعند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٤٩٧) نانومتر، إذ لوحظ نقصان قيم الامتصاصية عندما يكون الوسط حامضي دلالة على عدم تكون المعقد نتيجة لعدم ارتباط الايون الفلزي بالعضيدة وذلك بسبب تنافس الايون الفلزي وايون الاوكزونيوم Azolium Cation[٧٨] على المزدوج الالكتروني غير المتآصر لنتروجين حلقة الاميدازول مما يعيق من ارتباط الايون الفلزي بالعضيدة.



الشكل(٣-٣) تغير امتصاصية محلول معقد Zn(II) مع العضيدة ٣-BrPAI بتغير pH المحلول.

جـ-تأثير الفترة الزمنية:

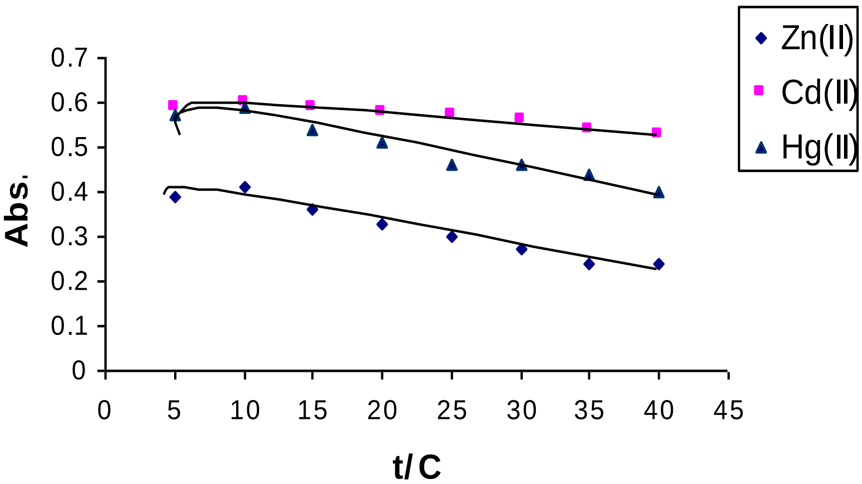
يبين الشكل (٣-٤) تاثير الفترة الزمنية على امتصاصية معقد الخارصين (II)، إذ يلاحظ من الشكل بقاء امتصاصية المحلول ثابتة تقريباً الى مدة زمنية تصل الى (٢٤) ساعة، مما يدل على ان المعقد ذو ثباتيه عالية وثبت ان فترة عشرة دقائق باعتبارها الوقت الافضل لاستكمال التفاعل بين العضيدة وايون الخارصين (II).



الشكل (٣-٤) تأثير الفترة الزمنية على امتصاصية معقد الخارصين (II) ومعقد الكادميوم (II) والزئبق (II)

د- تأثير درجة الحرارة:

من خلال الشكل (٣-٥) يتبين ان لدرجة الحرارة تاثير على ثبوتية المعقد واعتبرت درجة الحرارة (١٠)°م هي الدرجة الحرارية الفضلى والتي عندها نحصل على افضل امتصاص، بعدها تقل امتصاصية المعقد ويمكن يعزى ذلك الى تفكيك المعقد بارتفاع درجة الحرارة.

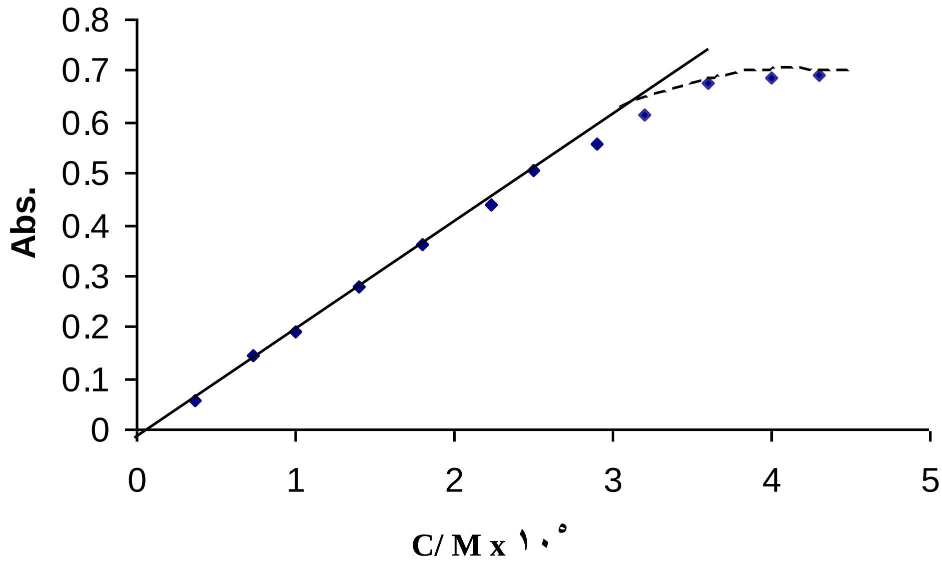


الشكل(٣-٥) يبين تاثير درجة الحرارة على ثبوتية معقد الخارصين (II) والكادميوم (II) والزئبق (II)

منحني المعايــرة:

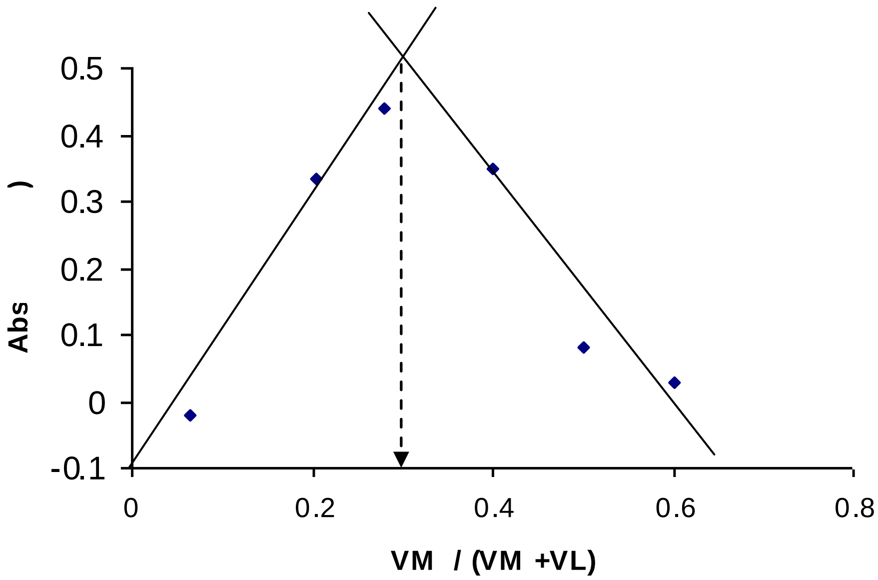
يبين الشكل (٣-٦) منحني المعايرة لمعقد الخارصين (II) ويظهر مطاوعته لقانون لامبرت –بير في مدى ($^{-5}$ ١٠ x ٠.٣٦ - $^{-5}$ ١٠ x ٣.٦) مول. لتر $^{-1}$ مـن محلول الأيون الفلزي عنـد الطول الموجي الاعظم (٤٩٧) نانومتر ودالة حامضية فضلى (٧.٢)، وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري Є تساوي (٢٥٧١٤.٢) لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$، ومن خلال النتائج تبين ان الطريقة حساسة بالاضافة الى امكانية استخدامها في تقدير التراكيز الضئيلة من ايون الخارصين الثنائي.

الشكل (٣-٦) منحني المعايرة لـZn

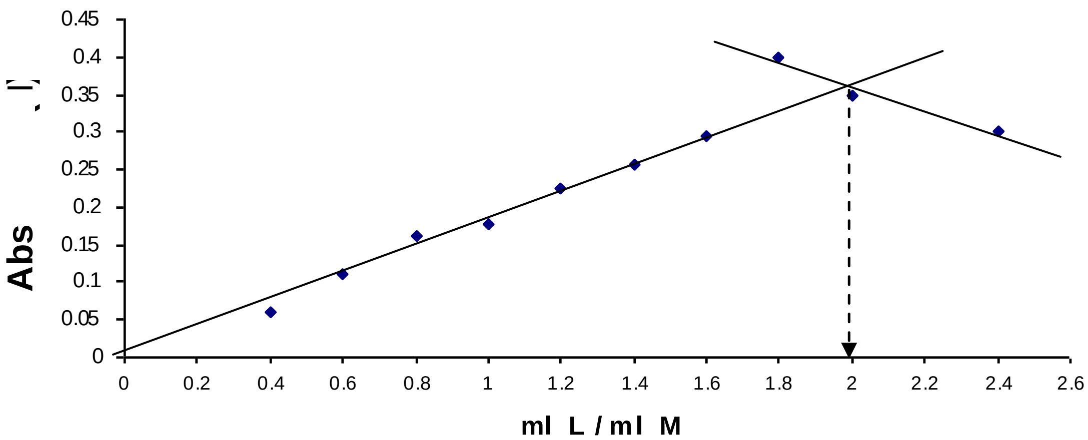


٣-٣-٤ طبيعة المعقد:

يبين الشكلان (٣-٧) و(٣-٨) دراسة تركيب معقد الخارصين (II) بطريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية لمعقد الخارصين(II) وقد اتضح من الشكلين ان نسبة الفلز الى العضيدة هي ٢:١ عند دالة حامضية =٧.٢.



الشكل(٣-٧) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد Zn(II) مع العضيدة ٣-Br PAI



الشكل(٣-٨) طريقة النسب المولية لمعقد Zn(II) مع العضيدة ٣-Br PAI

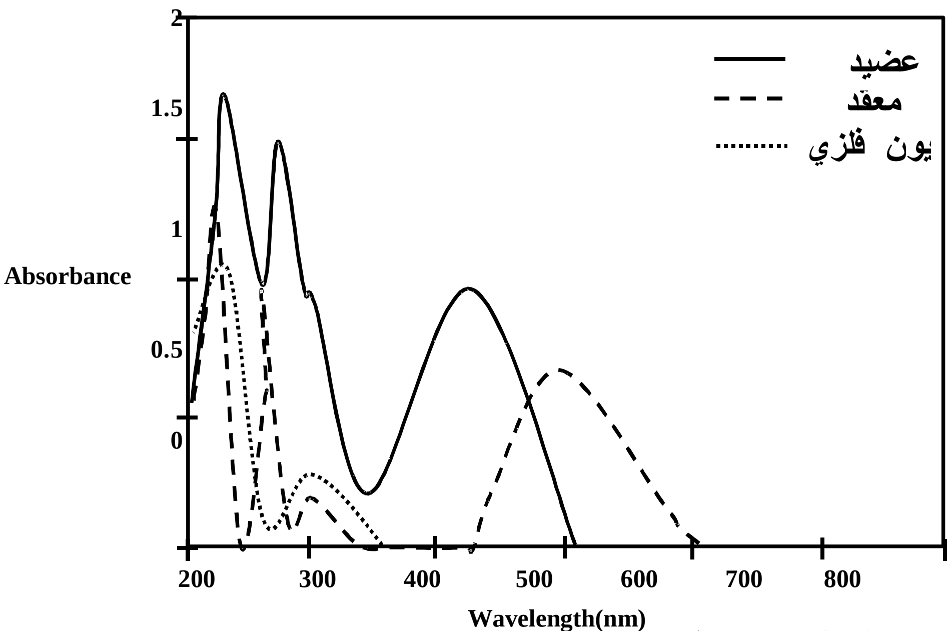
٣-٣-٥ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية:

تـم حساب درجة التفكك (α) وثابت الاستقرار (β)لمعقد الخارصين (II)، بموجب المعادلتين (١) و (٢) من الفصل الاول، إذ تبين بعد تطبيقهما ان درجة التفكك للمعقد كانت (٠.٣٧٠) وقيمة ثابت الاستقرارية (٣.١١ x ١٠^٨) مما يدل على ان المعقد ذو استقرارية عالية. ويمكن دراسته بسهولة.

٣-٤ معقد الكادميوم (II):

٣-٤-١ طيف الامتصاص **Absorption Spectrum**

يبـين الشـكل (٣-٩) طيـف الامتصـاص لمعقـد الكـادميوم (II)، فقـد اظهـر طيـف المعقـد قمـة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ٤٩٦ نـانومتر. إن الازاحـة الكبيـرة الحاصـلة فـي قيمـة الامتصـاص العظمى (λ_{max}) لمحلول المعقد مقارنة باطياف كل من العضيدة والايون الفلزي وظهور الالوان الواضحة لمحاليل المزج واختلافها عن الوان المحاليل لكل من العضيدة والايون الفلزي دلالة على تكوين المعقد.



الشكل (٣-٩) طيف الامتصاص لمعقد الكادميوم (II)

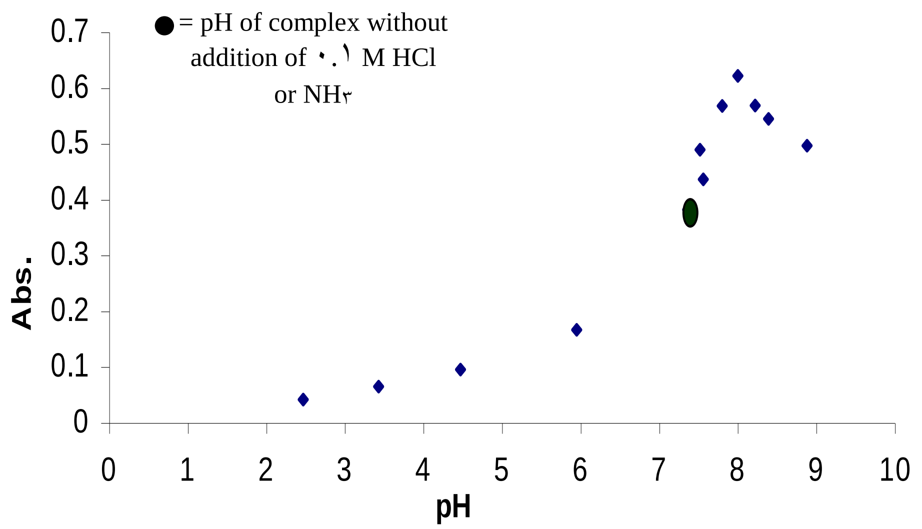
٣-٤-٢ تحديد الظروف الفضلى لمعقد الكادميوم (II) **Optimum Conditions**

أ-حجم العضيدة المضاف:

يبين الجدول (٣-١) تغير قيم الامتصاصية لمحلول معقد الكادميوم (II) ، عند اضافة حجوم مختلفة مــن العضيدة تراوحت مـا بين (٢-٦) مليلتر وبتركيز (١× ١٠$^{-٤}$) مـولاري وعنـد الطـول الموجي للامتصاص الاعظم (٤٩٦) نانومتر ويتضح بان الحجم الافضل لاكمال التفاعل هو (٥) مليلتر مــن محلــول العضيــدة المضــاف الى ١ مللتر من محلول Cd(II) بتركيز (١.٦x ١٠$^{-٤}$) مول. لتر$^{-١}$.

ب-تأثير الدالة الحامضية:

يبين الشكل (٣-١٠) تغير قيم الامتصاصية محلول معقد الكادميوم (II) بتغير pH المحلول وعند الطـول المـوجي للامتصـاص الاعظـم (٤٩٦) نـانومتر، إذ لـوحظ نقصـان قيم الامتصاصـية عندما يكـون الوسط حامضي دلالة على عدم تكون المعقد، وزيادة قيم الامتصاصية بزيادة قاعدية الوسط الى حد pH =٨.٠ ممـا يـدل علـى ارتبـاط الايـون الفلـزي بـالزوج الالكترونــي الحـر الموجـود فـي حلقـة الاميـدازول ونيتروجين مجموعة الأزو البعيدة من ثم تكوين المعقد وكما هو الحال في معقد الخارصين.



الشكل (٣- ١٠) تغير امتصاصية محلول معقد Cd(II) مع العضيدة ٣-Br PAI بتغير pH المحلول

جـ-تأثير الفترة الزمنية:

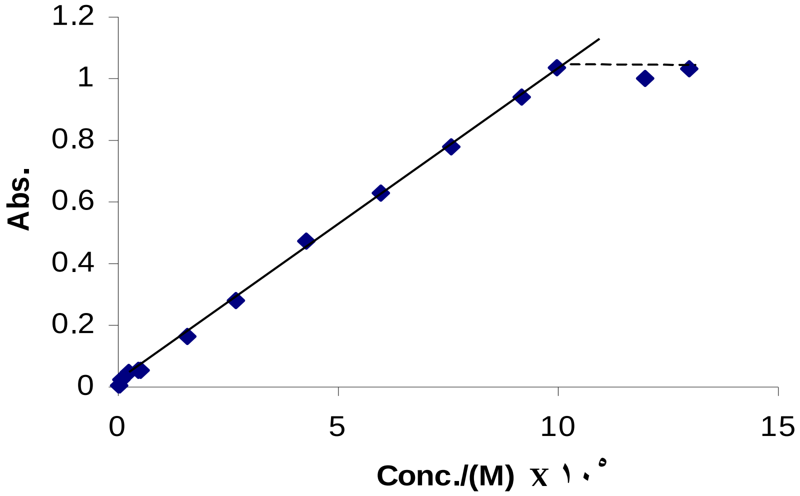
يلاحظ من خلال الشكل (٣-٤) بقاء امتصاصية المحلول ثابتة تقريباً الى مدة زمنية تصل الى (٢٤) ساعة، مما يدل على ان المعقد ذو ثبوتية عالية، وان ١٠ دقائق هي المدة اللازمة لاستكمال التفاعل.

د- تأثير درجة الحرارة:

من خلال الشكل (٣-٥) يتبين ان لدرجة الحرارة تاثير على ثبوتية المعقد واعتبرت درجة الحرارة (١٠)°م هي الدرجة الحرارية الفضلى والتي عندها نحصل على افضل امتصاص، بعدها تقل امتصاصية المعقد ويمكن يعزى ذلك الى تفكيك المعقد بارتفاع درجة الحرارة.

٣-٤-٣ منحني المعايرة:

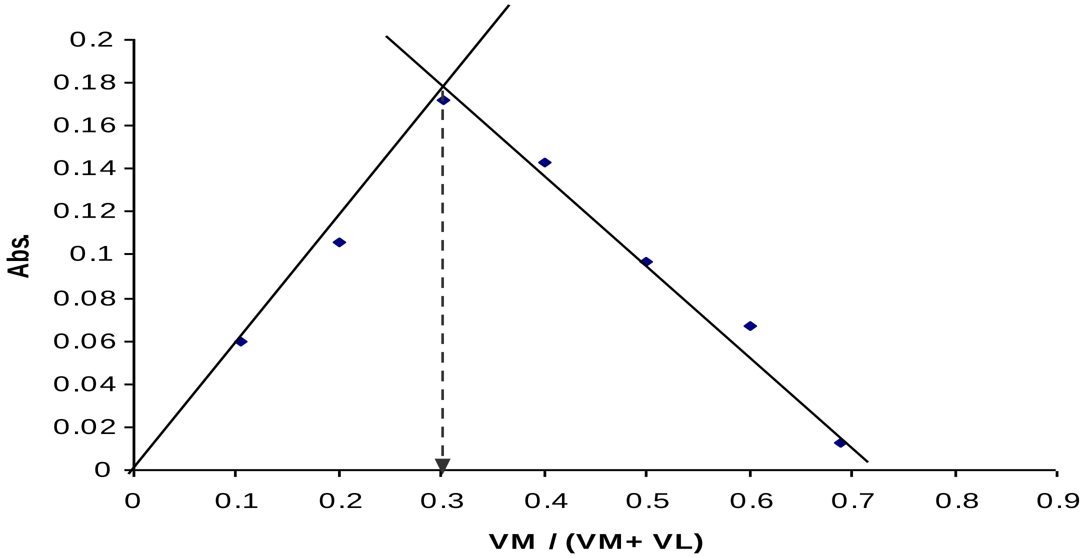
يبين الشكل (٣-١١) منحني المعايرة لمعقد الكادميوم (II) ويظهر مطاوعته لقانون لامبرت -بير في المـــدى(٥×١٠^{-٧} - ١.٠٩×١٠^{-٤}) مول. لتر$^{-١}$ من محلول الايون الفلزي عند الطول الموجي الاعظم (٤٩٦) نانومتر ودالة حامضية فضلى (٨.٠)، وكانت قيمة ومعامل الامتصاص المولاري Є (٨٩٤٧.٣) لتر . مول$^{-١}$. سم$^{-١}$، وقد بينت هذه النتائج حساسية هذه الطريقة بالاضافة الى امكانية استخدامها في تقدير التراكيز الضئيلة من الايون الفلزي المشار اليه.



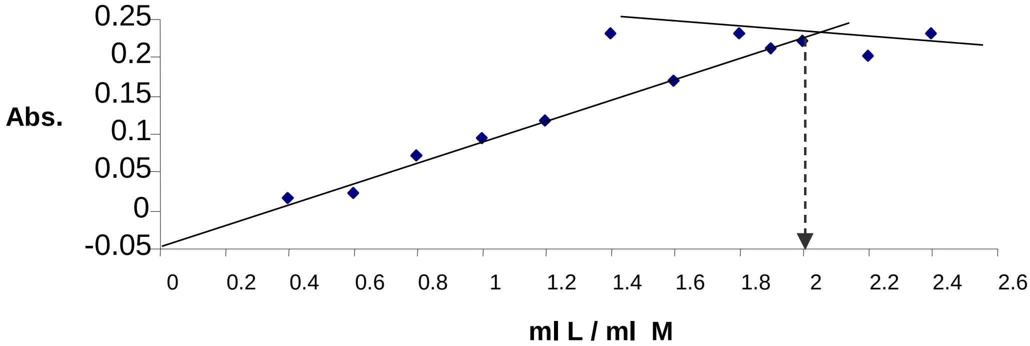
الشكل (٣-١١) منحني المعايرة لـCd

٣-٤-٤ طبيعة المعقد:

يبـــين الشـــكلان (٣-١٢) و(٣-١٣) طريقتـــي التغيـــرات المســـتمرة والنســـب الموليـــة لمعقـــد الكادميوم(II)، وقد تبين من الطريقتين ان نسبة الفلز الى العضيدة هي ١:٢ عند λ_{max} = ٤٩٦ نانومتر ودالة حامضية فضلى =٨.٠



الشكل (٣-١٢) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد Cd(II) مع العضيدة ٣-Br PAI



الشكل(٣-١٣) طريقة النسب المولية لمعقد Cd(II) مع العضيدة ٣-Br PAI

٣-٤-٥ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية:

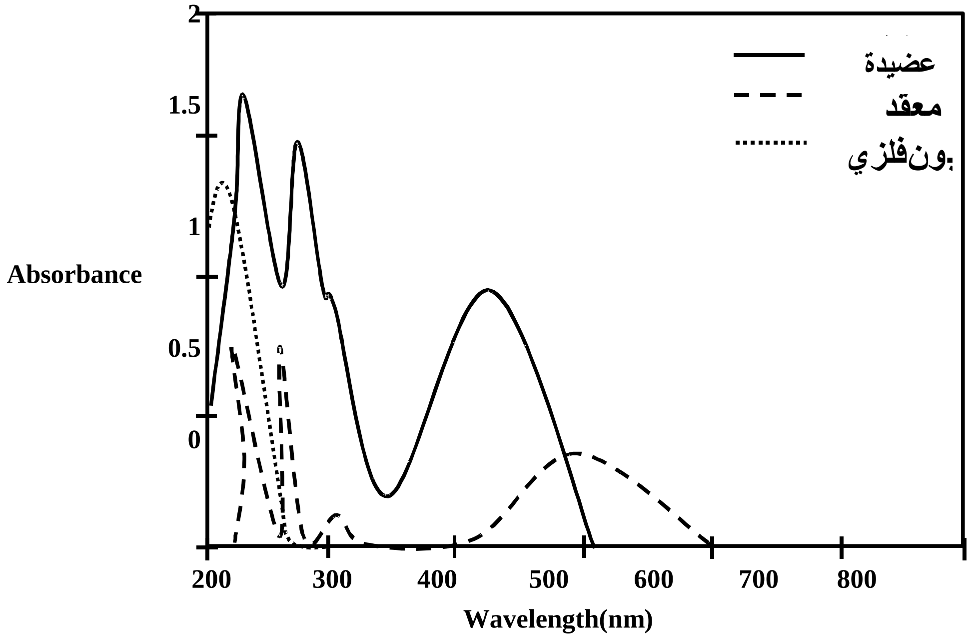
تـم حساب درجة التفكك (α) وثابت الاستقرار (β) لمعقد الكادميوم(II) ، بموجب المعادلتين (١) و (٢) من الفصل الاول، إذ تبين ان درجة التفكك كانت (٠.٤٨٤) وقيمة ثابت الاستقرارية (1.139×10^{8}) مما يدل على ان المعقد ذو استقرارية عالية ويمكن دراسته بسهوله.

٣ معقد الزئبق (II):

٣-٥-١ طيف الامتصاص Absorption Spectrum:

يبين الشكل (٣-١٤) طيف الامتصاص لمعقد الزئبق (II) مع العضيدة ٣-Br PAI، إذ أعطى طيف المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي(٤٩٨) نانومتر، إن الازاحة الكبيرة الحاصلة في قيمة الامتصاص العظمى λ_{max} لمحلول المعقد مقارنة باطياف كل من العضيدة والايون الفلزي وظهور الالوان الواضحة لمحاليل المزج واختلافها عن الوان المحاليل دلالة على تكوين المعقد.

الشكل (٣-١٤) طيف الامتصاص لمعقد الزئبق (II)



٣-٥-٢ تحديد الظروف الفضلى لمعقد الزئبق (II) Optimum Conditions

أ-حجم العضيدة المضاف:

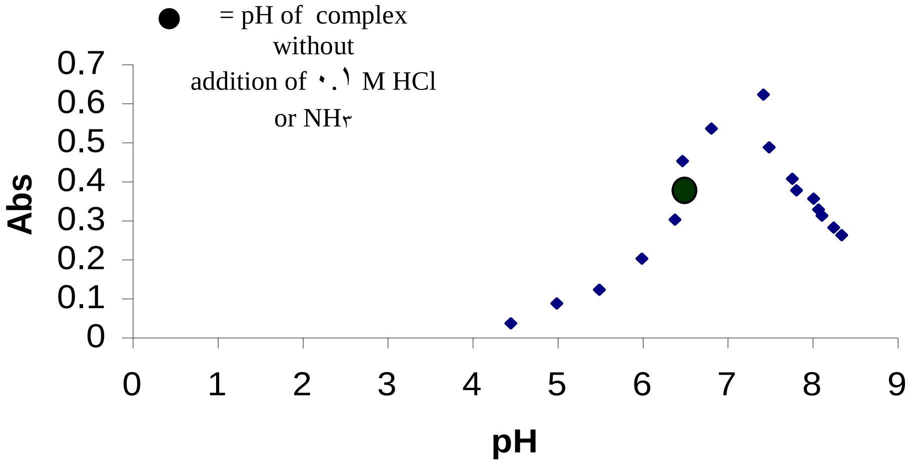
يبين الجدول (٣-١) تغير قيم الامتصاصية لمحلول معقد الزئبق(II)، عند اضافة حجوم مختلفة من العضيدة التي تراوحت ما بين (٢-٦) مليلتر وبتركيز (١× ١٠ $^{-٤}$) مولاري وعند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٤٩٨) نانومتر ويتضح بان الحجم الافضل لاكمال التفاعل هو (٢) مليلتر من محلول العضيدة مقابل ١ مللتر من محلول الايون الفلزي بتركيز (١.١ x ١٠$^{-٤}$) مول. لتر$^{-١}$.

ب-تأثير الدالة الحامضية:

يبين الشكل (٣-١٥) تغير امتصاصية محلول معقد الزئبق (II) بتغير pH المحلول وعند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٤٩٨) نانومتر، إذ يلاحظ نقصان قيم الامتصاصية عندما يكون الوسط حامضي دلالة على عدم تكون المعقد وزيادة قيم الامتصاصية بزيادة قاعدية الوسط الى حد pH = ٧.٥.

في الوسط الحامضي لوحظ نقصان قيم الامتصاصية عندما يكون الوسط حامضي دلالة على عدم تكون المعقد، وزيادة قيم الامتصاصية بزيادة قاعدية الوسط الى حد pH = ٧.٥ مما يدل على ارتباط

الايـون بالعضـيدة بـالزوج الالكترونـي الحـر الموجـود فـي حلقـة الاميـدازول ونتـروجين مجموعـة الازو البعيدة ومن ثم تكوين المعقد.



الشكل (٣-١٤) تغير امتصاصية محلول معقد Hg(II) مع العضيدة ٣-Br-PAI بتغير pH

جـ- تأثير الفترة

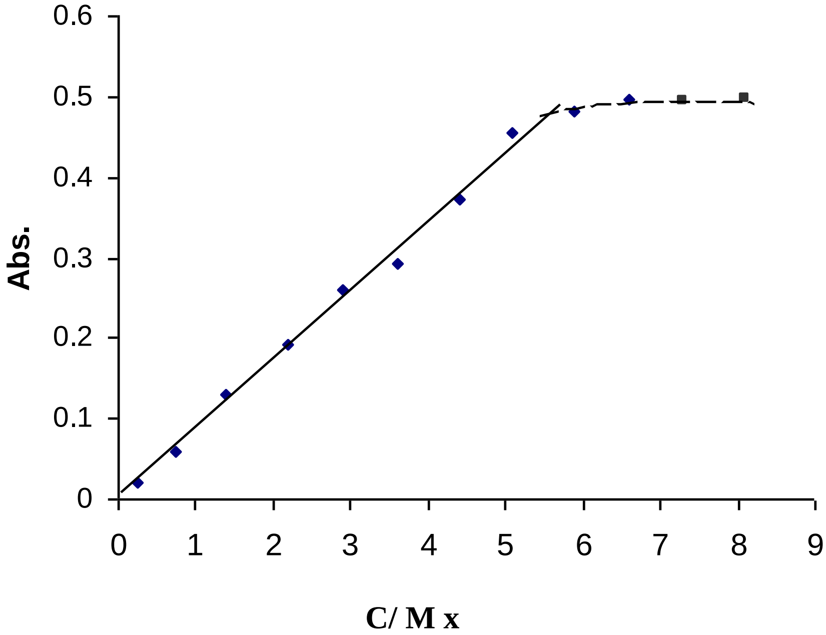
لوحظ من خلال الشكل السابق (٣-١٤) بقاء امتصاصية المحلول ثابتة تقريباً الى مدة ومنها تصل الى (٢٤) ساعة مما يدل على ان المعقد ذو ثبوتية عالية. وثبتت مدة العشر دقائق باعتبارها الوقت الافضل لاستكمال التفاعل بين العضيدة والايون الفلزي.

د- تأثير درجة الحرارة:

من خلال الشكل السابق (٣-٥) يتضح ان درجة حرارة (١٠)°م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على أفضل امتصاصية وعند تجاوزها تقل امتصاصية المعقد ويمكن ان يعزى ذلك الى تفكك المعقد.

٣-٥-٣ منحني المعايرة:

يبين الشكل (٣-١٦) منحني المعايرة للزئبق(II) ويظهر مطاوعته لقانون لامبرت –بير في مدى (٠.٢٥ x ١٠ $^{-5}$ – ٥.٥ x ١٠ $^{-5}$) مول. لتر $^{-1}$ من محلول الأيون الفلزي من محلول الأيون الفلزي عند

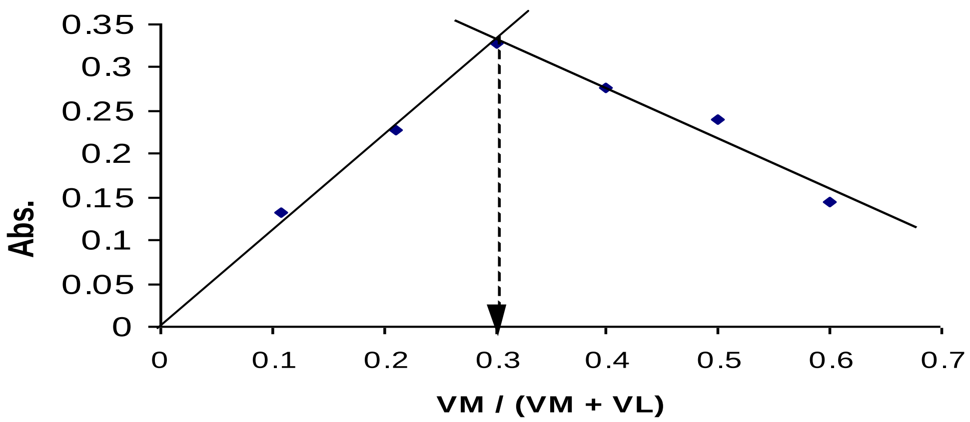


الطول الموجي الاعظم (٤٩٨) نانومتر ودالة حامضية فضلى = ٧.٥. وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري Є تساوي(٣٦٣٦.٣) لتر. مول-١. سم-١ ومن خلال النتائج ظهرت حساسية العضيدة وامكانية استخدامها في تقدير التراكيز الضئيلة من ايون الزئبق (II).

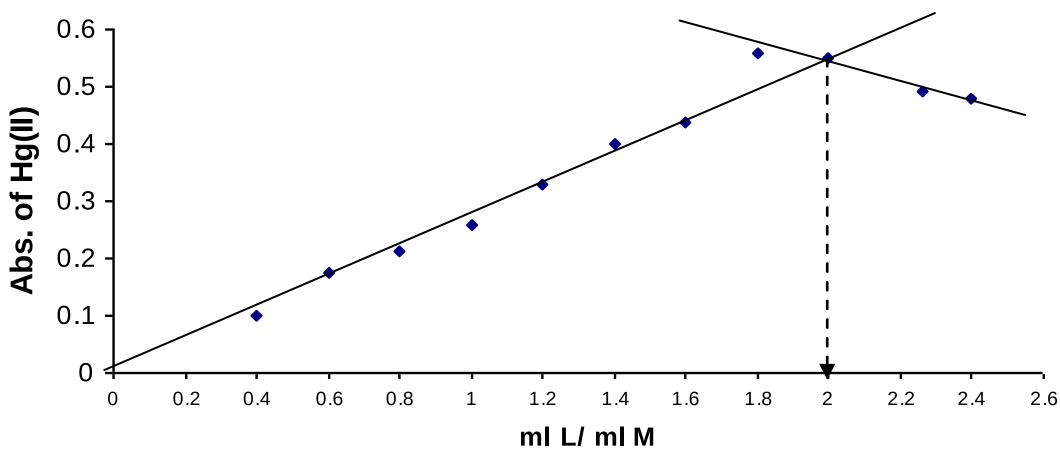
الشكل (٣-١٦) منحني المعايرة لـHg(II)

٣-٥-٤ طبيعة المعقد:

يبين الشكلان (٣-١٧) و(٣-١٨) طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية لمعقد ايون الزئبق (II) مع العضيدة ويتضح من الشكلين ان نسبة الفلز الى العضيدة هي ١:٢ وعند دالة حامضية فضلى = ٧.٥.



الشكل (٣-١٧) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد Hg(II) مع العضيدة ٣-Br PAI



الشكل(٣-١٨) طريقة النسب المولية لمعقد Hg(II) مع العضيدة ٣-Br PAI

٣-٥-٥ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية:

تـم حساب درجة التفكك(α) وثابت الاستقرار(β) لمعقد الزئبق(II) ، وقد تبين بان درجة التفكك تساوي ٠.٥٤٢ وقيمة ثابت الاستقرارية (٠.٧١٤ x ١٠^٨) مما يدل على ان المعقد مستقر ويمكن دراسته بسهوله.

والجدول (٣-٢).يوضح مقارنة بين قيم درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات الثلاثة ومنه يلاحظ ان معقد الخارصين اكثرهم استقراراً.

الجدول(٣-٢): مقارنة بين درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة

المركب	التركيز (M)	قيمة الامتصاص عند وجود حجوم متساوية E_s	قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من الكاشف E_m	درجة التفكك α	ثابت الاستقرارية (β).
معقد الخارصين(II)	١x ١٠^-٤	٠.٠٩	٠.١٤٣	٠.٣٧٠	٣.١١x ١٠^٨
معقد الكادميوم(II)	١x ١٠^-٤	٠.١١	٠.٢٢٣	٠.٤٨٤	١.١٣٩x ١٠^٨
معقد الزئبق(II)	١x ١٠^-٤	٠.٠٩٢	٠.٢٠١	٠.٥٤٢	٠.٧١٤ x ١٠^٨

٣-٦ تفسير استقرارية المعقدات المتكونة:

تبين من خلال قيم ثوابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة بان استقرارية هذه المعقدات تتبع الترتيب الاتي:

[Zn(L)٢Cl٢]> [Cd(L)٢Cl٢] > [Hg(L)٢Cl٢]

ويمكن اعطاء تفسير لهذا التسلسل في الاستقرارية بما ياتي[٢٥]:

١- إن (نسبة الشحنة الى نصف القطر الايوني) أو ما يسمى (بالجهد الايوني) تؤثر في استقرارية المعقدات المتكونة فكلما كانت شحنة الايون الفلزي واطئة ونصف قطره الايوني كبير سيكون المعقد الناتج اقل استقراراً.

وبما أن ايون Zn^{2+} يمتلك شحنة قليلة ونصف قطره الايوني صغير مقارنة مع انصاف اقطار ايوني Cd^{2+} و Hg^{2+} لذلك ستكون قيمة الجهد الايوني عالية؛أي ان معقد ايون Zn^{2+} المتكون سيكون اكثر استقراراً من معقدات ايوني Cd^{2+} و Hg^{2+} .وينطبق نفس التفسير على استقرارية معقد الـCd^{2+} .

٢- من عوامل استقرارية المعقدات هـو ان الحامض اليسر (Soft acid) يكون اواصر قوية مع القاعدة اليسرة والحامض العسر (Hard acid) يكون اواصر قوية مـع القاعدة العسرة (Hard base) [٦] ، وكما هو معروف ان Cd^{2+}, Hg^{2+} هما حامضان يسران وان Zn^{2+} هو حامض سلوكه وسط بين الحوامض اليسرة والعسرة (Border Line) ولما كانت ذرة النتروجين في العضيدة هي قاعدة سلوكها وسط (Border Line) يكون المعقد المتكون بين العضيدة (٣-Br PAI) وبدا الخارصين مستقراً ومعقد الكادميوم والزئبق اقل استقراراً.

٣-٧ تحضير المعقدات الصلبة

تم تحضير المعقدات الصلبة استناداً الى النتائج التي تم التوصل اليها في الفقرة (٣-٢) وذلك باضافة محلول كحولي للعضيدة (٣-Br PAI) الى ملح الفلز المذاب في المحلول الدارئ الامثل لكل ايون فلزي وبنسبة مولية (فلز:عضيدة) (٢:١)، وعندما رجت المحاليل البرتقالية المحمرة لمدة ١٠ دقائق لوحظ ظهور رواسب المعقدات واتصفت المعقدات الكيليتية المحضرة بالوانها الغامقة وكذلك باستقراريتها العالية تجاه الضوء والهواء والرطوبة، كما تبين ان المعقدات المحضرة شحيحة الذوبان في الماء فيما ابدت قابلية ذوبان عالية في المذيبات العضوية غير القطبية والقليلة القطبية حسب الجدول(٣-٤).

٣-٨ طرائق تشخيص المعقدات المحضرة:

تم تشخيص المعقدات المحضرة بما تيسر لدينا من تقنيات آليه منها تقنية الاشعة تحت الحمراء واطياف الامتصاص الذري اللهبي واطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية والحساسية المغناطيسية ، كذلك تم قياس التوصيلية المولارية للمعقدات .

فقد شخصت المعقدات الكيليتية المحضرة بوساطة تقنية الامتصاص الذري اللهبي، إذ عينت تراكيز الايونات المدروسة بوساطة هذه التقنية وحسب الجدول(٣-٣) الآتي:

جدول (٣-٣): تشخيص المعقدات الكيليتية المحضرة بوساطة تقنية الامتصاص الذري اللهبي والحساسية المغناطيسية

Metal Complex	Metal %		μ eff
	المحسوب نظرياً	المحسوب عملياً	
[Zn(L)٢Cl٢]	٦.٩٣ %	٦.٩٣	dimagnatic
[Cd(L)٢Cl٢]	١١.٣٢ %	١١.٢٢	dimagnatic
[Hg(L)٢Cl٢]	١٨.٥٧	١٨.٥٧	dimagnatic

٣-٩ تفسير ذوبانية الرواسب المتكونة:

يبين الجدول(٣-٤) بعض الصفات الفيزيائية لرواسب المعقدات المتكونة مثل اللون ودرجة الانصهار مع قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة.

إذ تبين من خلال الجدول بان هذه الرواسب تذوب في مذيبات رابع كلوريد الكاربون،والكلوروفوم، والدايوكسان، و ١،٢-ثنائي كلورو ايثان، والايثانول، والاسيتون، ثنائي مثل سلفوكسايد لكنها لا تذوب في الفورملديهايد والماء المقطر.

إن قابلية المذيب على الاذابة تعتمد على العديد من العوامل منها عزم ثنائي القطب للمذيب، والخواص الحامضية والقاعدية والقدرة على تكوين الاواصر الهيدروجينية. ويعد عزم ثنائي القطب هو العامل ذو الاهمية الاكبر في عملية الاذابة.

قام Dack[١٣٠] بتصنيف المذيبات بالاعتماد على قيمة العامل الكهروستاتيكي Electrostatic Factor (EF) الذي هو عبارة عن حاصل ضرب ثابت العزل ε Dielectric Constant بعزم ثنائي القطب (μ) Dipolar moment. إذ قسم Dack المذيبات الى أربعة أقسام:

		قيم EF
الصنف الاول	المذيبات الهيدروكاربونية	٠-٢
الصنف الثاني	مذيبات الوهب الالكترونية	٢-٢٠
الصنف الثالث	المذيبات الهيدروكسيلية	١٥-٥٠
الصنف الرابع	مذيبات بروتونية ثنائي القطب	≥ ٥٠

إذ ينتمي رابع كلوريد الكاربون، والكلوروفوم، و١،٢- ثنائي كلورو ايثان الى الصنف الثاني، بينما ينتمي الايثانول والماء الى الصنف III وينتمي الاسيتون وثنائي مثيل سلفوكسايد و الفورمالديهايد الى الصنف IV.

إذ لوحظ ذوبان الرواسب مثلاً في الايثانول وعدم ذوبانها في الماء على الرغم من انتمائهما الى نفس الصنف والسبب يعود الى ان هناك تأثيرات خاصة بين المذيب والمذاب تعمل على تقليل تاثير ثابت العزل الكهربائي (أي لا يصبح له دور كبير في عملية الاذابة) بوصفه احد العوامل المهمة في عملية الاذابة فمثلاً قيمة ثابت العزل الكهربائي للماء هي (٧٨.٥) وللايثانول (٢٤.٣)،و للاسيتون (٢٠.٧)، إذ تذوب الرواسب في الايثانول ولا تذوب في الماء.

٣-١٠ التوصيلية المولارية:

تستخدم التوصيلية المولارية بشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغ الايونية للمركب في المحلول وفي الحالة الصلبة [١٣١]، فكلما كان عدد الايونات التي يحررها المحلول اكثر كانت درجة موصيلية الكهربائية اكثر والمعقد الذي لا يتأين له موصلية كهربائية واطئة.

لا يحبذ استخدام الماء في تعيين التوصيلية الكهربائية بسبب قابلية تحلل المعقدات فيه أو صعوبة اذابتها لذلك تستخدم المذيبات العضوية لهذا الغرض، إذ تكون هذه المذيبات خاملة تجاه المعقدات ولها ثابت عزل كهربائي عالي ولزوجة قليلة[١١٥, ١٣٢].

جدول (٣-٥): التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات الثلاثة في مذيبي الايثانول والاسيتون

المركب	التوصيلية المولارية (سم^{٢}. اوم$^{-١}$. مول$^{-١}$) باستخدام	
	الايثانول	الاسيتون

معقد الخارصين	٢٠	٢٠
معقد الكادميوم	٣٠	٢٥
معقد الزئبق	٣٠	٣٠

لقد بين الجدول اعلاه انعدام الصفة الايونية لهذه المعقدات وقد اعطت هذه النتائج دعماً للصيغ الجزيئية المقترحة، كما ان القيم المستحصلة لمحاليل هذه المعقدات عند مقارنتها مع النتائج التي وردت في بعض الدراسات [١٣٣] ، والتي دلت على التقارب بينها وبين العديد من المعقدات غير الايونية.

٣-١١ قياس الحساسية المغناطيسية:

تعتبر طريقة قياس الحساسية المغناطيسية احد الطرق المعروفة في تشخيص المعقدات الفلزية[١٣٤, ١٣٥]، حيث تفيدنا القياسات المغناطيسية في معرفة حالة التاكسد والترتيب الالكتروني والتهجين المتوقع للذرة المركزية بالاضافة الى معرفة عدد الالكترونات المفردة للايون الفلزي وحالة البرم في المعقد.

عموماً عند احتواء الذرة المركزية على الكترون منفرد او اكثر فيكون المعقد الناتج ذو صفات بارامغناطيسية ويكون المعقد ذو صفات دايامغناطيسية، عندما تحتوي الذرة المركزية على مزدوجات الكترونية، علماً ان الصفة البارامغناطيسية في المعقدات لا تتاثر بالذرات او الجزيئات ذات الصفات الدايامغناطيسية مثل جزيئات المذيب او العضيدة، إذ تعد هذه المواد مخففة مغناطيسياً أما الدايامغناطيسية فتنتج من تاثير الحث (Inductive Effect) للمجال المغناطيسي الخارجي مع المواد البارامغناطيسية بسبب وجود الدايامغناطيسية ضمن الجزيئة[٨٧].

لقد تم اجراء قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة في درجة حرارة ٢٩٨ كلفن. وقد اظهرت المعقدات المحضرة وهي $[Zn(L)_2Cl_2]$ و $[Cd(L)_2Cl_2]$ و$[Hg(L)_2Cl_2]$ صفات دايامغناطيسية وكما يبينها الجدول (٣-٣) مما يدل على عدم تغير حالة التاكسد الثنائية للخارصين والكادميوم والزئبق في اثناء تفاعل هذه الايونات مع العضيدة فضلاً عن تاكيد صحة الصيغ المقترحة للمعقدات المذكورة.

٣-١١ اطياف الاشعة تحت الحمراء للعضيدة ومعقداتها الفلزية.

من خلال دراسة اطياف الـ(IR) للعضيدة ومعقداتها الفلزية؛ لوحظ وجود تداخلات كثيرة خاصة في المنطقة المحصورة بين (٢٠٠-١٧٠٠)سم $^{-1}$؛ إذ يحتوي هذا المدى من الطيف على الحزم الخاصة بحلقة لاميدازول ومجموعة الازو الجسرية وايضاً تتضمن ما يتعلق بالحلقة المتجانسة ومعوضاتها علـى الجانب الاخر مـن مجموعة الازو. وتوضح الاشكال(٣-١٩) الى (٣-٢٢) اطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من العضيدة ومعقداتها الفلزية ولغرض متابعة التغيرات الحاصلة في هذه الحزم فقد قسم هذا الطيف الى منطقتين هما:

١- منطقة الطيف بين (١٧٠٠-٤٠٠٠) سم $^{-1}$:

إن حزمة الامتصاص الضعيفة الشدة التي تقع ضمن المدى (٣٤٠٠- ٣٥٠٠) سم $^{-1}$ في طيف العضيدة تعود الى اهتزازات المط لآصرة ν(N-H) لحلقة الاميدازول، وقد لوحظ حدوث تغير في شدة حزمة هذه المجموعة وعدم حدوث تغير في ترددها مما يدل على بقاء مجموعة (N-H) وعدم اشتراكها في التناسق مع الايون الفلزي. وهذا يتفق مع ما ورد في الادبيات على ان حزمة امتصاص آصرة ν(N-H) تقع ضمن مدى(٣٢٠٠-٣٦٢٤) سم $^{-1}$ [١٣٦, ١٣٧]. وقد تعود الحزمة التي تقع عند التردد ٢٩١٠ سم $^{-1}$ ايضاً الى اهتزاز المط لآصرة N-H في حلقة الاميداول وهذا ما اشارت اليه بعض الادبيات[١٣٦].

كما أظهر طيف العضيدة طرف الامتصاص عند التردد (٣٠٣٥) سم $^{-1}$ والذي يعود الى التردد الامتطاطي لآصرة ν(C-H) الاروماتية، وعند مقارنتها مع اطياف المعقدات الفلزية؛ لوحظ عدم حدوث تغير في موقعها.

٢- منطقة الطيف المحصورة بين (٢٠٠-١٧٠٠) سم $^{-1}$:

تعد هذه المنطقة من الطيف مهمة وذلك بسبب احتوائها على حزم امتصاص خاصة بالعضيدة وكذلك التغيرات الحاصلة في هذه الحزم نتيجة لعملية التناسق مع الايون الفلزي، إذ لوحظ ظهور بعض الحزم الجديدة مع حدوث ازاحة بعض الحزم نحو ترددات أوطا أو أعلى نتيجة لعملية التناسق.

لقد اظهر طيف العضيدة حزمة امتصاص عند المدى (١٥٧٠-١٦٠٠) سم $^{-1}$ تعود الى التردد الامتطاطي لاصرة(C=N) لحلقة الاميدازول وعند مقارنة اطياف المعقدات مع طيف العضيدة لوحظ حصول ازاحة نحو ترددات أوطأ في حزمة الامتصاص العائدة لآصرة (C=N) في اطياف المعقدات وكان مقدار الازاحة حوالي (١٠) سم $^{-1}$ مع حصول تغير في شدتها وشكلها وهذا يدل على اشتراك ذرة النتروجين لحلقة الاميدازول في التناسق مع الايون الفلزي عن طريق وجود مزدوج الالكتروني غير متآصر مما يؤدي الى قلة الكثافة الالكترونية على هذه الذرة وهذا يؤدي بدوره الى الازاحة نحو تردد أوطأ وهذا يتفق مع بعض الدراسات التي اجريت[١٣٨, ١٣٩].

أما الحزم ضمن المدى (١٤٠٠-١٥٦٠) سم $^{-1}$ فهي تعود الى التردد الاهتزازي لآصرتي ν(C=C) و ν(N=N) وقد عانت هذه الحزم من حدوث تغير في شدتها وترددها في اطياف المعقدات مقارنة مع العضيدة مما يدل على اشتراك مجموعة الازو في عملية التناسق. ومن خلال دراسات الاشعة تحت الحمراء التي قام بها الباحثون أكدوا فيها على ان حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى (١٤٠٠-١٥١٠) سم $^{-1}$ تعود الى ν (N=N) [٦٥, ١٤٠] .

كذلك لوحظ وجود حزم ضعيفة عند المدى (١٢٠٠-١٤٠٠) سم-١ قد تعود الى التردد الامتطاطي لآصرة ν(C-N=N-C) و ν(C=N-N=C) وقد عانت هذه الحزم من تغيرات قليلة في الموقع والشدة مما يدل على حدوث التناسق بين الايون الفلزي وذرة النتروجين البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة وهذا ما دلت عليه بعض الدراسة [١٤١, ١٤٢].

اضافة الى ذلك فان الحزم الواقعة ضمن المدى (١١٠٠-١٢٠٠) سم-١ و (١٠٠٠-٨٠٠ سم-١ تعود ايضاً الى اهتزاز الاصرة (C-N=N-C) [١٤٣] و ν(C-N) وقد عانت هذه الحزم من تغيرات كثيرة في الموقع والشدة نتيجة عملية التناسق.أما الحزمة الواقعة عند المدى (٤٠٠-٨٠٠) سم-١ فهي تشير الى حدوث التناسق بين الايون الفلزي وذرة نتروجين مجموعة الازو وهذا يتفق مع بعض الدراسات التي اجريت [١٣٦]. اما الحزمة الواقعة في المدى (٧٠٠-٦٠٠ سم-١ فهي تشير الى حزمة امتصاص المجموعة (Br-C)، إذ أكدت بعض الدراسات [١٤٤] ظهور تردد حزمة المجموعة (m Br-C) في المدى (٦٩٦-٧١٠) سم-١ وعند ملاحظة طيف العضيدة والمعقدات الفلزية لوحظ عدم تأثر هذه المجموعة في عملية التناسق.

جدول (٣-٦) يبين قيم حزم الاشعة تحت الحمراء للعضيدة والمعقدات المحضرة.

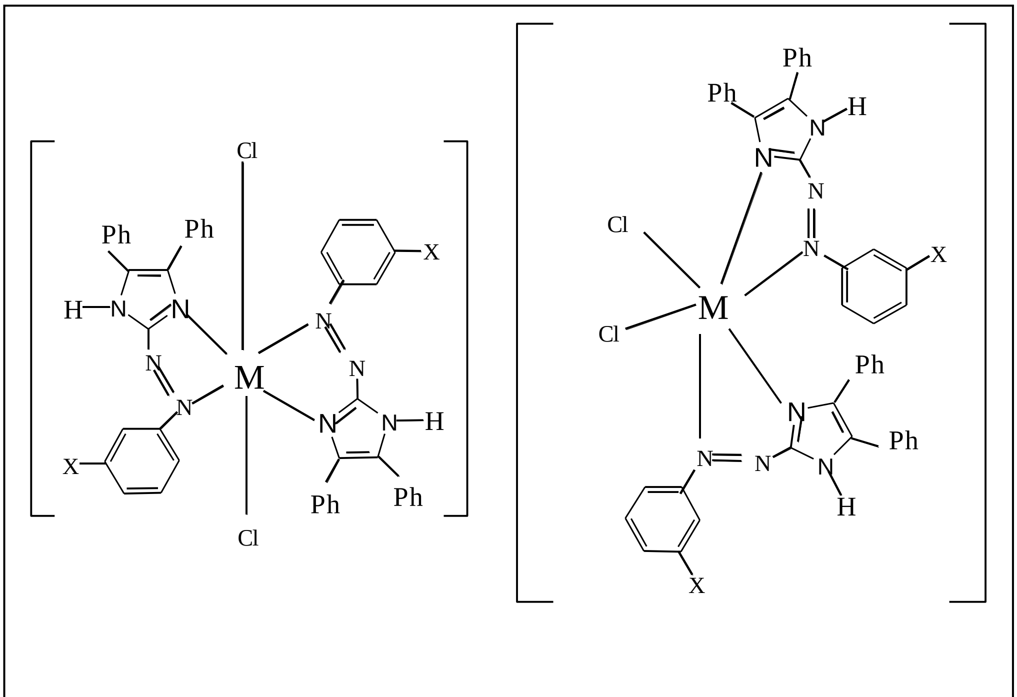
Compounds	ν (N-H)	ν (C-H) Aro.	ν (C=N)	ν (N=N) ν(C=C)	ν (C-N=N-C)	ν (C=N-N=C)	M-N	m-Br	C-N
$C_{٢١}H_{٥}N_{٤}Br$(L)	٣٤٠٠ ٢٩٠٠	٣٠٣٠	١٥٧٠	١٤٣٠ ١٥٧٠	١٣٠٥ ١١٤٠	١٢٥٠		٦٩٠	٩١٠
[Zn(L)$_{٢}$Cl$_{٢}$]	٣٤١٠ ٢٩٠٠	٣٠٣٠	١٥٦٥	١٤٣٠ ١٥٦٥	١٣١٠ ١١٢٠	١٢٨٠		٩٦٠	٩٣٠
[Cd(L)$_{٢}$Cl$_{٢}$]	٣٤٠٠ ٢٩١٠	٣٠٣٠	١٥٧٠	١٤٤٠ ١٥٧٠	١٣١٠ ١١٤٠	١٢٨٠		٦٩٠	٩٣٠
[Hg(L)$_{٢}$Cl$_{٢}$]	٢٤٠٠ ٢٩٠٠	٣٠٣٠	١٥٧٠	١٤٤٠ ١٥٧٠	١٣١٠ ١١٢٠	١٢٨٠		٦٩٠	٩٢٠

٣-١٣ اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة

من خلال النتائج التي تم التوصل اليها من طيف الامتصاص الذري اللهبي، والتوصيلية المولارية، و طيف الاشعة تحت الحمراء، ونسبة الفلز والعضيدة ، فقد وجد ان العضيدة ٣-(BrPAI) تسلك كعضيدة ثنائية السن متعادلة حيث تتناسق مع الايونات الفلزية الثلاثة من خلال ذرتين أولهما ذرة نتروجين حلقة الاميدازول الحاوية على مزدوج الكتروني حر فيما تشارك ذرة النتروجين لمجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة بالارتباط مع الايون الفلزي لتكوين حلقة خماسية مستقرة. ومن خلال النتائج تبين بان العدد التناسقي في هذه المعقدات مساوياً الى (٦) وبذلك يكون الشكل الفراغي المقترح لهذه المعقدات ثماني السطوح (Octahedral).

حيث تقع جزيئتان من العضيدة على طرفي الايون الفلزي فيما يحتل ايوني الكلوريد الطرفين الآخرين.

٣-١٣ الاستنتاجات والتوصيات:



X= Br, M= Zn(II), Cd(II), Hg(II)

خلال النتائج المستحصلة من البحث، تبين ان بالامكان استعمال العضيدة ٣-(٢-Bromo Phenylazo) –٤,٥-diphenylimidazole في التقدير الطيفي للعديد من ايونات العناصر الانتقالية إذ يكون معها معقدات ملونة لها قمم امتصاص يمكن من خلالها تقدير هذه الايونات كمياً للتراكيز التي تقع ضمن منحني المعايرة لكل ايون.

لقد تم تعيين الظروف الفضلى لكل معقد مثل (حجم محلول العضيدة، الدالة الحامضية، والزمن، ودرجة الحرارة) زيادة على تعيين نسبة الفلز الى العضيدة ومن خلال حسابات درجة التفكك وثابت الاستقرارية ومعامل الامتصاص المولاري نستنتج ان الطريقة التحليلية سهلة وسريعة.

١- نقترح استعمال هذه العضيدة في التقدير الطيفي لأيونات العناصر الاخرى من خلال تكوينها لمعقدات مع هذه الايونات.
٢- دراسة السلوك الحراري للمعقدات المحضرة.
٣- دراسة الفعالية البايلوجية للمعقدات المحضرة نظراً لكون معظم مركبات الاميدازول ذات اهمية بايلوجية.
٤- دراسة امكانية استعمال هذه المعقدات في مجال الصناعة.

References

١- D. Nicholls, **“Complexes and First-row transition elements”**, Translated by A. I. Azeez, P. ١١, (١٩٨٤).

٢- G. Demitras, CH. R. Russ and J. Salmon, “**Inorganic Chemistry”,** Prentice-Hall, INC, Englewood Cliffs, New Jers,.P. ٢٧٩, (١٩٧٢).

٣- M. Clyde Day and J. Selbin, “**Theoretical Inorganic Chemistry”**, ٢nd edition, Affiliated East- West Press Private Limited, PP: ٢٩٢-٢٩٣, (١٩٦٩).

٤- J. Lagowski, “**Inorganic chemistry”** translated by S. Al-Dilamiy and S. K. Tobia-Mosul University Press, P. ٧١١, (١٩٧٨).

٥- F. Cotton and G. Wilkinson, “**Advanced Inorganic Chemistry”,** ٢nd edition, Rein hold Publishing Corporation, New York, PP: ٢٧٥-٢٧٦, (١٩٦٦).

٦- J. Huheey, “**Inorganic Chemistry”**, ٢nd edition, Harper and Row, New York, (١٩٧٥).

٧- Z. Mahmod, **M Sc Thesis,** Baghdad University (١٩٨٢).

٨- G. Coates, M. L. H. Green, P. Powell and K. Wade, “**Principals of Organometalic Chemistry”,** translated by T. A. Al-Allaf, P. ٢٨٦, (١٩٨٦).

٩- H. Lucaus, “**Organic Chemistry”,** ٢nd edition, American Book Company, New York, PP: ٤٨٤-٤٨٨, (١٩٦٠).

١٠- S. Patel, “**The Chemistry of Hydrrazo, Azo and Azoxy group”,** John Wiley and Sons., London, New York, Part (١), (١٩٧٥).

١١- V. Ivanov and T. F. Z. h. Rudomekina, **Anal. Khi**m., ٣٣, ٢٤٢٦,(١٩٧٨).

١٢- C. Kloflofutur, S. Paljk and I. Horvat, **Mikro Chem. Acta,** ٥٥٩, (١٩٧٣).

١٣- K. Al-Adily, **Ph. D. Thesis,** Baghdad University (٢٠٠٠).

١٤- M. Kurahashi and A. Kawase, **Bull. Chem. Soc. Jpn,** ٤٧**,** ٢٠٤٥, (١٩٧٤).

١٥- R. Anderson and G. Nikless, **Analyst,** ٩٢, ٢٠٧, (١٩٦٧).

١٦- T. Geissman, "**Principles of Organic Chemistry**", ٤th edition, H. W. Freeman and Company San Fransisco, P. ٧٢٩, (١٩٧٦).

١٧- R. Norman, "**Principle of Organic Synthesis",** Nethuen and Co LTD, PP: ٤٢٨-٤٢٩, (١٩٦٨).

١٨- S. Kotry, "**Hand book of Organic Reagents in Inorganic Analysis",** John Wiley and Sons. Inc., P. ٦٠٥, (١٩٧٣).

١٩- K. Al- adeely, **Nat. J. of Chem., ٣,** ٤٢٤, (٢٠٠١).

٢٠- S. Murthy and S. S. Nathar, "**Organic Chemistry",** W. H. Allen, London, Adivition of haward and Wyndham Ltd, P.٢٢٤ ,(١٩٧٢).

٢١- J. Bailer, **Coord. Chem. Rev, ١,** ١٠٠, (١٩٩٠).

٢٢- G. Latlmer, **Talanta**, ١, ١٥, (١٩٨١).

٢٣- M. Al-Zakoom, "**The Chemistry of Transition Elements",** City of Bassra University, P. ٢٧٣, (١٩٨٦).

٢٤- Z. Hrii, **J. Pharm. Soc. Jap., ٥٥,** ٢٢, (١٩٨٦).

٢٥- M. Nagash, **M Sc. Thesis,** University of Baghdad (١٩٨٢).

٢٦- N. Lochema, Kaznesov, P. Vorth and Czechoslovakia, **Talanta, ١٦,** ٢٠١, (١٩٦٩).

٢٧- Y. Issa, N. Abdel-Gheni and M. Aboudan, **J. India Chem. Soc.,** Lx, ٢٤, (١٩٨٣).

٢٨- M. Kozlicka and Z. Wajtowicz, **Anal. Chem., ٢٥,** ١٩١, (١٩٧١).

٢٩- D. Simov and T. Deleligeorgiev, **J. Parkt. Chemie. Band ٣٢٦, Heft.** ١, ١٥١, (١٩٨٤).

٣٠- M. Chudy, W. WrÓblewski, A. Dybko and Z. BrzÓzka,http:// Csrg. Ch. Pw. Edu.Pl.

٣١- R. Anderson and D. Nickless, **Analyst, ٩٣,** ٢٠٣, (١٩٦٨).

٣٢- S. Shibata, M. Furukawa and R. Nakashima, **Analytical Chimica Acta, ٨١,** ١٣١, (١٩٧٦).

٣٣- G. Mohamed , **Inor. And nuclear chemistry in current contents (R) / physical . chemical and Earth sciences , ٢٠,** ٣٦٨٩, (٢٠٠١).

٣٤- H. Saleh, A. Al-Kadhumi and N. Fachir, **J. of the College of Education, ٢,** ٢, (١٩٩٠).

٣٥- A. Devia, G. Zamarbide desosa, M. Estrada and G. Nemzoff, **J. Molecular Structure,**١٨٨, ١٤١, (١٩٨٩).

٣٦- Y. Shigetomi, T. Kojima and H. Kamba, **Talanta, ٢٧,** ١٠٧٩, (١٩٨٠).

٣٧- D. Betteridge and D. John, **Analyst, ٩٨,** ٣٩٠, (١٩٧٢).

٣٨- S. Shibada, M. Furukawa and K. Toei., **Anal. Chem. Acta., ٦٦,** ٣٩٧, (١٩٧٣).

٣٩- D. Betteriege, P. Tolod, Q. Fernando and H. Freiser, **J. Anal. Chemistry, ٣٥,** ٧٢٩, (١٩٦٣).

٤٠- T. Katami, T. Hayakawa, M. Furusawa, S. Shibada and T. Hara, **J. Anal. Sci., ٢,** ١٦٩, (١٩٨٦).

٤١- D. Skooge and D. west, "**Fundementals of Analytical Chemistry",**٤th edition**,** John Wiley and Sonc, New York, P. ٢٠٠, (١٩٨٢).

٤٢- H. Salih and W. Farage, **Iraqi J. of Chemistry, ١٥,** ١١٧, (١٩٩٠).

٤٣- K. Chang and R. Bray, **Chem. Analyst, ٤٤,**٩٦, (١٩٥٥).

٤٤- S. Murate, C. Nakagawa and K. Kodama Bunsckikagaka, **Japan Analyst, ٢٣,** ٢٤٢, (١٩٧٤), **Cited in Chem. Abs., ٨١,** ٤٤٨٨٦V, (١٩٧٤).

٤٥- H. Yamada, I. Kojima and N. Tanaka, **Anal. Chem. Acta, ٥٢,** ٣٥, (١٩٧٠).

٤٦- B. Pease and M. Williams, **J. Anal. Chemistry, ٣١,** ٦, (١٩٥٩).

٤٧- R. Belcher and C. Vilson, "**New Methodes of Analytical Chemistry",** Chapman and Hall LTD, P. ٥٩, (١٩٦٤).

٤٨- M. Al-Abachi, A. Ahmad and K. Flyeh, **Iraqi J. Sci, ٣١,** ٢, (١٩٩٠).

٤٩- A. Galik, **Anal. Chim. Acta, ٥٧,** ٣٩٩, (١٩٧١).

٥٠- R. Frei and V. Miketukova, **Microchim. Acta,** ٢٩٠, (١٩٧١).

٥١- J. Miura, **Anal. Chem., ٦٢,** ١٤٢٤, (١٩٩٠).

٥٢- S. Oszwaldowski, K. Polec and M. Jarosz, **Talanta, ٥١,** ٨١٧, (٢٠٠٠).

٥٣- N. Uehara, K. Fukuda and Y. Shijo, **Japan Soci., ١٤,** ٣٤٣, (١٩٩٨).

٥٤- S. Oszwaldowski, **M. Jarosz Anal (Warsaw) ,٤٢**, ٧٣٩, (١٩٩٧).

٥٥- S. Oszwaldowski and T. Okada, **Microchim. J. ,** ٦٢, ١٣٨, (١٩٩٩).

٥٦- J. Mendez, B. Cordero and J. Ppavon, **Talanta, ٣٥,** ٢٩٣, (١٩٨٨).

٥٧- V. Vosburgh and G. Coopper, **J. Am. Chem. Soc., ٦٣,** ٤٣٧, (١٩٤١).

٥٨- L. Al-Dahawy, **M. Sc. Thesis,** Baghdad University (٢٠٠٢).

٥٩- A. Gafar, "**Coordination Chemistry",** Baghdad University Press, P. ٦٤, (١٩٨١).

٦٠- K. Pandeya and R. P. Singh, **J. India Chem. Soc., ١٤,** ٦٨٧, (١٩٧٦).

٦١- J. Ching-Iliu and Bailor, **Inor Chem. Acta, ١٤٥,** ١٨١, (١٩٨٨).

٦٢- J. Wiley and Sons LTD, **J. Mass Spectrometry,** ٣٦, ١٢٣٠, (٢٠٠١).

٦٣- R. Clark and C. Williams, **Inorg. Chem. , ٤,** ٣٥٠, (١٩٦٥).

٦٤- M. Masoud, G. Mahmod, Y. Abdel-Razek, A. Ali and F.. khairy, **Korean Chem. Soc., ٦٤**, ٢, (٢٠٠٢).

٦٥- A. Ghaly, **M. Sc. Thesis,** Babylon University (٢٠٠٣).

٦٦- M. Kurahashi, **Bulletin of Chemical Society of Japan, ٤٩,** ٢٩٢٧, (١٩٧٦).

٦٧- C. Callis, N. Nielson and J. Bellar, **J. Amer. Chem. Soc., ٧٩,** ٣٤٦١, (١٩٥٢).

٦٨- A. Corisini, IM. Yin, Q. Fernando and H. Freiser, **Anan. Chem., ٣٤,** ١٠٩٠, (١٩٦٢).

٦٩- R. Anderson and G. Nickless, **Anal. Chim. Acta, ٣٩,** ٤٠٩, (١٩٦٧).

٧٠- P. Batteridge, Q. Fernando and H. Freiser, **Anal. Chem., ٣٥**, ٧٢٩, (١٩٦٣).

٧١- N. Al-Jamaly, **M. Sc. Thesis,** Kufa University (٢٠٠٠).

٧٢- M. Korn, A. C. Ferrira, L. Teixeira and A. Costa, **J. Barz. Chem. Soc., ١٠**, ٤٦, (١٩٩٩).

٧٣- W.. Linstronmberg and H. Baumgartem, "**Organic chemistry",** Abrief Course, ٥th edition, D. C. Helth and Company Lexingteon, Massochusetts Toronto, P. ٢٧٣, (١٩٨٣).

٧٤- Z. Marczenko, "**Spectrophotometeric Determination of Elements",** John Wiley and Sons, New York, P. ٥, (١٩٧٦).

٧٥- R. Acheson, "**An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds",** ٢nd edition, P. ٤٥٨, (١٩٨٦).

٧٦- S. Hattaf, **M. Sc. Thesis,** Baghdad University (١٩٧٨).

٧٧- H. Debus, **Ann., ١٠٧,** ١٩٩, (١٨٥٨).

٧٨- L. Paquette, "**Principles of Moderen Heterocyclic Chemistry",** Translation by F. A. Hussain , PP: ٢١٩-٢٢١, (١٩٨٦).

٧٩- A. Katriky and A. Boulton, "**Advantage in Heterocyclic Chemistry",** University of east Anglia Norwich Englang, Academic Press, New York, P. ٢, (١٩٧٢).

٨٠- R. Brown, H. Duffin, J. Maynard and J. Ridd, **J. Chem. Soc.,** ١٢٣٨, (١٩٥٥).

٨١- E. Salwinska, **Pol. J. Chem. ٥٣(١١),** ٢٣٣٩, (١٩٧٩).**Cited in Chem. Abst. ٩٢,** ٢١٥٣٤٥b, (١٩٨١).

٨٢- E. Hofer and Wong. WtEur. J., **Inorg. Chem., ١٢ ,**٣١٦٣, (٢٠٠١).

٨٣- B. Zatiser, G. Sheban and K. Dyumaev, **Zh. Prikl. Spect., ٢٠,** ٥٤٦, (١٩٧٤).

٨٤- H. Hofer and H. Husiman: **Tetrahedron. Lett., ٣٥**, ٣٢٤١, (١٩٧١).

٨٥- R. Sanyal , P. Srivasta and B. Banerjee , **J. Inorg. Nucl. Chem.,** ٣٧, ٣٤٣,(١٩٧٥) .

٨٦- M. Geloch; **Cord. Chem. Rev., ٩٩**, ١١٧,(١٩٩٠).

٨٧- N. Al-Kheshali, **M. Sc. Thesis,** University of Baghdad (٢٠٠١).

٨٨- L.. Zy and Wong. Wt, **Eur. J. Inorg. Chem., ١٢,** ٣١٦٣, (٢٠٠١).

٨٩- J. Jarvis, **Acta Crystallogri, ١٤,** ٩٦١, (١٩٦١).

٩٠- A. Abass, **M. Sc Thesis,** Baghdad University (١٩٩٣).

٩١- H. Saleh, F. Al-Obaidy, G. Abdella and A. Al-Kadhimy, **Iraqi. J. Chem., ١٤,** ٧١, (١٩٨٩).

٩٢- C. Hubbard and D. Pacheca**, J. Inorg. Nucl. Chem., ٣٩**, ١٣٧٣, **(١٩٧٧).**

٩٣- N. Ahmed, "**General and Inorganic Chemistry",** Transilatted by E. Massoh, PP: ٧٧٦-٨٠٩, (١٩٨٦).

٩٤- M. Dawson **, "Structural and Compartive Inorganic Chemistry" ,** translated by M.N. Al- Zagoom ,Bassra University Press, P. ٤٠٠,(١٩٨٢).

٩٥- M. Sienko and R. Plane, "**Chemistry"** ,٤th edition, Dar al-Kuttb organization for printing and Publishing, Mosul University, P. ٤١٣, (١٩٨٠).

٩٦- JB. Hant, SH. Neece and A. Ginsburg, **J. Anal. Biochem., ١٤٦,** ١٥٠, (١٩٨٥).

٩٧- E. Ohyoshi , **polyhydron , ٥**, ١١٦٥,(١٩٨٦).

٩٨- A. Shilt and T.. Hillison , **Talanta** ,٢٧, ١٠٢١,(١٩٨٠) .

٩٩- F. Cotton and G. Wilknson, "**Advanced Inorganic Chemistry",٣rd** edition , John Wiley and Sons , p.٥٦ ,(١٩٨٦)

١٠٠- Maties ,R. Menez and F. Arias**, J. Anal. Lett ., ٣٠**,٣٠٥٩ ,(١٩٧٧).

١٠١- A. Holliday and C. Chambers, "**Modren Inorganic Chemistry",** transilatted by W. Aziz and E. Khatab, P. ٤٦٩, (١٩٨٨).

١٠٢- J. Lee, "**Concise Inorganic Chemstry",** ٣rd edition .van nostrand reinhold company , p ٣٨٢ (١٩٧٧**) .**

١٠٣- J. Brady and J. Holum, "**Fundamentals of Chemistry",** ٣rd edition, John Wiley and Sons., PP: ٩٣٠-٩٨١.(١٩٨٦) .

١٠٤- O. Navratil and R. Real, **Anal. Chim. Acta, ٥٢,** ٢٢١, (١٩٧٠).

١٠٥- R. Saran and N. Beishye, **Indin J. Chem. Seet. A- Inorg. Bio. Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem., ٤٠,** ٤٣٣, (٢٠٠١).

١٠٦- Mercury and Environment**, Organization for Economic CO-Operation and development (OECD),** Paris P. ١٧, (١٩٧٤).

١٠٧- **Z.** Al-Mossawy, **M. Sc. Thesis**, Babylon University (٢٠٠٢).

١٠٨- F. Cotton and G. Wilknson, "**Advanced Inorganic Chemistry",** ٤th edition, John Wiley and Sons. PP: ٥٩٠-٥٩٤, (١٩٨٠).

١٠٩- R. Koch and D. Pringle, **Talanta, ٢٧,** ١٠٠١, (١٩٨٠).

١١٠- A. Ramesh, **Analyst, ١٨٨,** ٩٤٥, (١٩٩٣).

١١١- N. Nasir , **M. Sc Thesis** , Babylon university (٢٠٠٢).

١١٢- D. Parkes and M. Phil, **"Mellor's Modern inorganic Chemistry"** , Longman, Green and Co, P. ٦٩٦-١٠١٠,(١٩٦٨).

١١٣- A. Harvey and D. Manning, **J. Am. Chem. Soci, ٧٢,** ٩٤٨٨, (١٩٥٠).

١١٤- K. Hofmann, **Imidazole and Its Derivatives,** Inter science, New York, (١٩٥٣).

١١٥- W. Geary ,**Coor. Chem. Rev**., ٧,٨١,(١٩٧١) .

١١٦- W. Stephen; **Analyst**; ١٠٢, ٧٣٩,(١٩٧٧).

١١٧- K. Yoshimura and Y. Toshimitsu, and S. Ohashi; **Talanta, ٢٧**, ٦٩٣, (١٩٨٠).

١١٨- D. Nonova and B. Evtimova, **Talanta, ٢٠**, ١٣٤٧, (١٩٧٣).

١١٩- S. Nagarkar and M. Eshwar; **Anal. Chem. Acta., ٧١**, ٤٦١, (١٩٧٤).

١٢٠- A. AL-Buity, **M. Sc Thesis**, Baghdad University (٢٠٠١).

١٢١- Y. Hamada, A. Shiotsu and Yakugak. Uzasshi, **Talanta, ٨٤**, ٣٠٨, (١٩٦٤).

١٢٢- T. Shimizo and E. Momo, **Anal. Chem., ٥٢**, ١٤٦, (١٩٧٠).

١٢٣- I. Singh and R. Saini, **Ind. J. Chem., ٣٣A**, ٤٤٠, (١٩٩٤).

١٢٤- HR. Hovind, **Analyst, ١٠٠**, ٧٦٩, (١٩٧٥).

١٢٥- R. Stanley and G. Cheney; **Talanta**, **١٣**, ١٦١٩, (١٩٦٦).

١٢٦- F. Kai, **Anal. Chem. Acta**, **٤٤**, ١٢٩, (١٩٦٩).

١٢٧- F. Kai, **Bull. Chem. Soc. Japan, ٤٣**, ٧٥٩, ١٩٧٠).

١٢٨- H. AL-Abidy , **M. Sc Thesis** , kufa university (٢٠٠٤) .

١٢٩- M. Mohamoud, A. Hasmmon and S. Ibrahim **, Z .Phys. Chem, ٢٦٥,** ٢٠٣,(١٩٦٤) .

١٣٠- M. Dack **, "Solutions and Solubility"** , Part II ,Vol .III (Techniqnes of Chemistry), Wiley inter science , New York, PP: ٩٦-١٠٠ (١٩٧٦) .

١٣١- R. Feltham and R. Hayter **, J. Chem. Soc**.,**١٣**, ٤٥٨٧, (١٩٦٤).

١٣٢- M. Taqy, **M. Sc Thesis**, Mosul University (٢٠٠٢) .

١٣٣- I. Sallomi and A. Al-Dahar , **Iraqi J. Sci., ٢٤١**, ١٣,(١٩٨٣) .

١٣٤- B. Figgs and J. Lewis ,"**The Magnetic Properties of Transition Metal Complex",** in: F. A. Cotton (Ed) , progress in inorganic chemistry , vol. ٦ inter-science , New York, (١٩٤٦) .

١٣٥- K. Buryer , "**Coordination Chemistry Expermental Methods"** , London, Bull, worths and co publishers Ltd , (١٩٧٣).

١٣٦- W. Wolodkiewicz , "**J. Coord. Chem**." ,٥٥, ٧٢٧, (٢٠٠٢) .

١٣٧- S. Tein , Bassler and Morrill , "**Spectrometric Identification of Organic Compound"** ,٤th edition translated by H. K Ewadh , F. K. Hussein and S. S.Al- Azawi , p.٦٥, (١٩٩٠) .

١٣٨- B. Dash and S. Mahapatra , **J. Iorg. Nucl . Chem**., ٣٧,٢٧١,(١٩٧٥) .

١٣٩- P. Byabartta , S. Pal ,T. K. Misra ,C. Sinha F. Liao , K. Panneer Sel van and T. Lu , "**J. Coord. Chem**." , ٥٥, ٤٧٩,(٢٠٠٢)

١٤٠- K. Ueno , **J .Am. Chem. Soc**.,٧٩, ٣٠٦٠, (١٩٥٧)

١٤١- I. Rao .D. Stayanarayana and A. Vmaesh , **Bull. Chem .Soc. Jpn**., ٥٢, ٥٨٨,(١٩٧٩) .

١٤٢١- C. Preased and S.. Benerji , **J .Inorg. Nucl. Chem**., ٣٨, ١٣٨٧, (١٩٧٦) .

١٤٣-W. Wolodkiewicz and T. Glowiak , Monatshefte für ,**Chemie**., ١٣١,٧١١,(٢٠٠٠) .

١٤٤- J. Cooper, "**Spectroscopic Techniques for Organic Chemists"** , John Wiley and Sons , p.٤٤, (١٩٨٠) .

قائمة الجداول

الجداول	عنوان الجدول	الصفحة
جدول (١-١)	بعض خواص عناصر الزمرة	١٩
جدول (٣-١)	تغير قيم الامتصاصية لمعقدات الخارصين والكادميوم والزئبق بتغير حجم العضيدة المضاف	٤١
جدول(٣-٢)	مقارنة بين درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة	٤٥
جدول (٣-٣)	تشخيص المعقدات الكيليتية المحضرة بوساطة تقنية الامتصاص الذري اللهبي	٦٥
جدول (٣-٤)	بعض الصفات الفيزيائية لرواسب المعقدات المتكونة	٨٥
جدول (٣-٥)	التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات الثلاثة في مذيبي الايثانول والاسيتون	٥٩
جدول (٣-٦)	يبين قيم حزم الاشعة تحت الحمراء للعضيدة والمعقدات المحضرة.	٦٣

جدول (٣-٤): بعض الصفات الفيزيائية لرواسب المعقدات المتكونة

المركب	اللون	درجة الانصهار	CCl_4	$CHCl_3$	*Dioxin*	C_2H_5OH	$Cl\,CH_2-CH_2Cl$	*DMSO*	*HCOH*	*Acetone*	*D.W*
معقد الخارصين	برتقالي محمر	٢١١> decom.	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	يذوب	لا يذوب
معقد الكادميوم	برتقالي محمر	١٥٨ > decom.	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	يذوب	لا يذوب
معقد الزئبق	برتقالي محمر	١٨٨ > decom.	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	يذوب	لا يذوب

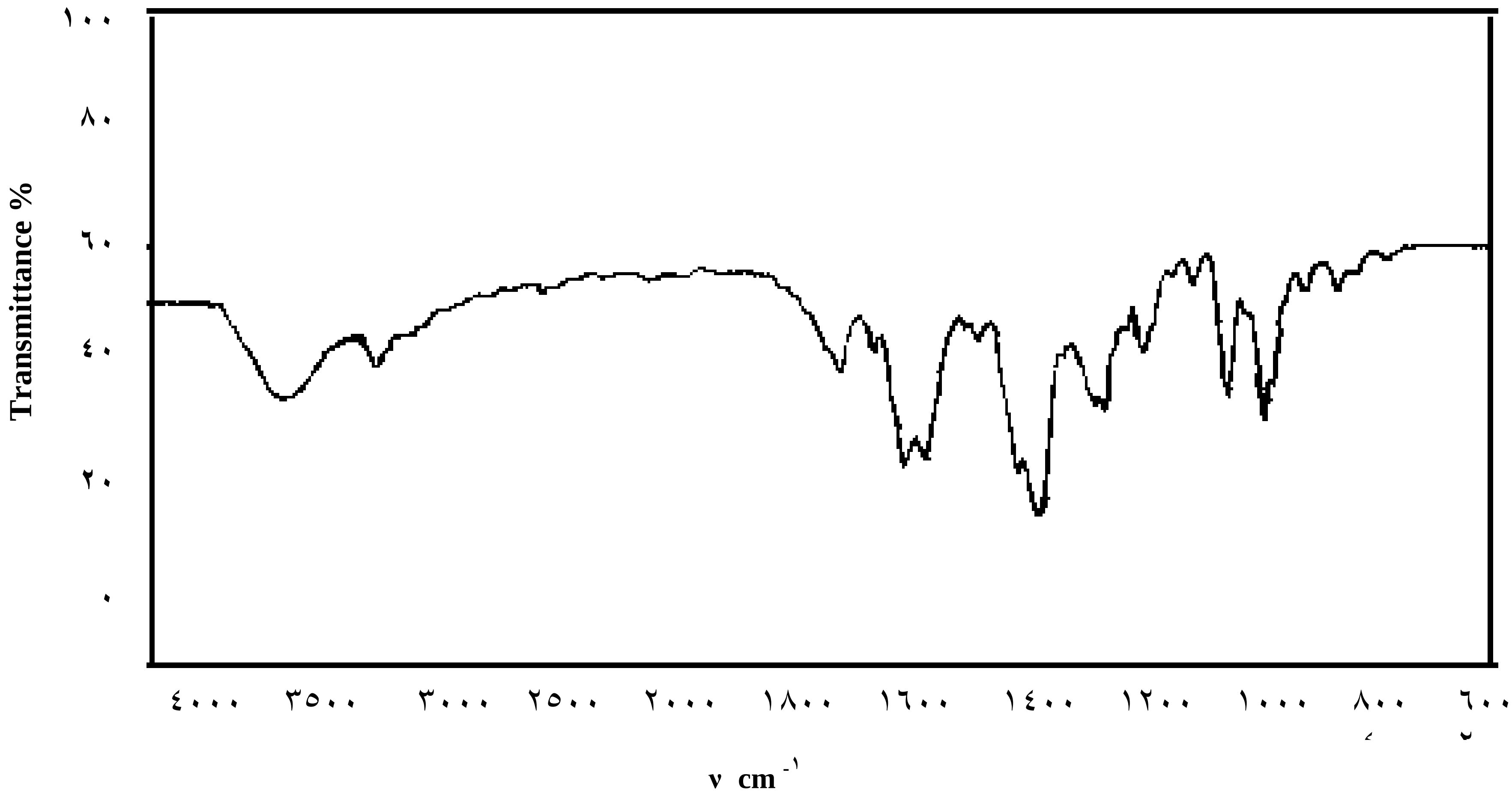
جدول (٣-٦) يبين قيم حزم الاشعة تحت الحمراء للعضيدة والمعقدات المحضرة.

Compounds	ν (N-H)	ν (C-H) Aro.	ν (C=N)	ν (N=N)	ν(C= C)	ν (C-N=N-C)	ν (C=N-N=C)	M-N	m-Br	C-N
$C_{٢١}H_{٥}N_{٤}Br$(L)	٣٤٠٠ ٢٩٠٠	٣٠٣٠	١٥٧٠	١٤٣٠	١٥٧٠	١٣٠٥ ١١٤٠	١٢٥٠		٦٩٠	٩١٠
$[Zn(L)_{٢}Cl_{٢}]$	٣٤١٠ ٢٩٠٠	٣٠٣٠	١٥٦٥	١٤٣٠	١٥٦٥	١٣١٠ ١١٢٠	١٢٨٠	٦٠٠	٩٦٠	٩٣٠
$[Cd(L)_{٢}Cl_{٢}]$	٣٤٠٠ ٢٩١٠	٣٠٣٠	١٥٧٠	١٤٤٠	١٥٧٠	١٣١٠ ١١٤٠	١٢٨٠	٦٠٠	٦٩٠	٩٣٠
$[Hg(L)_{٢}Cl_{٢}]$	٢٤٠٠ ٢٩٠٠	٣٠٣٠	١٥٧٠	١٤٤٠	١٥٧٠	١٣١٠ ١١٢٠	١٢٨٠	٦٠٠	٦٩٠	٩٢٠

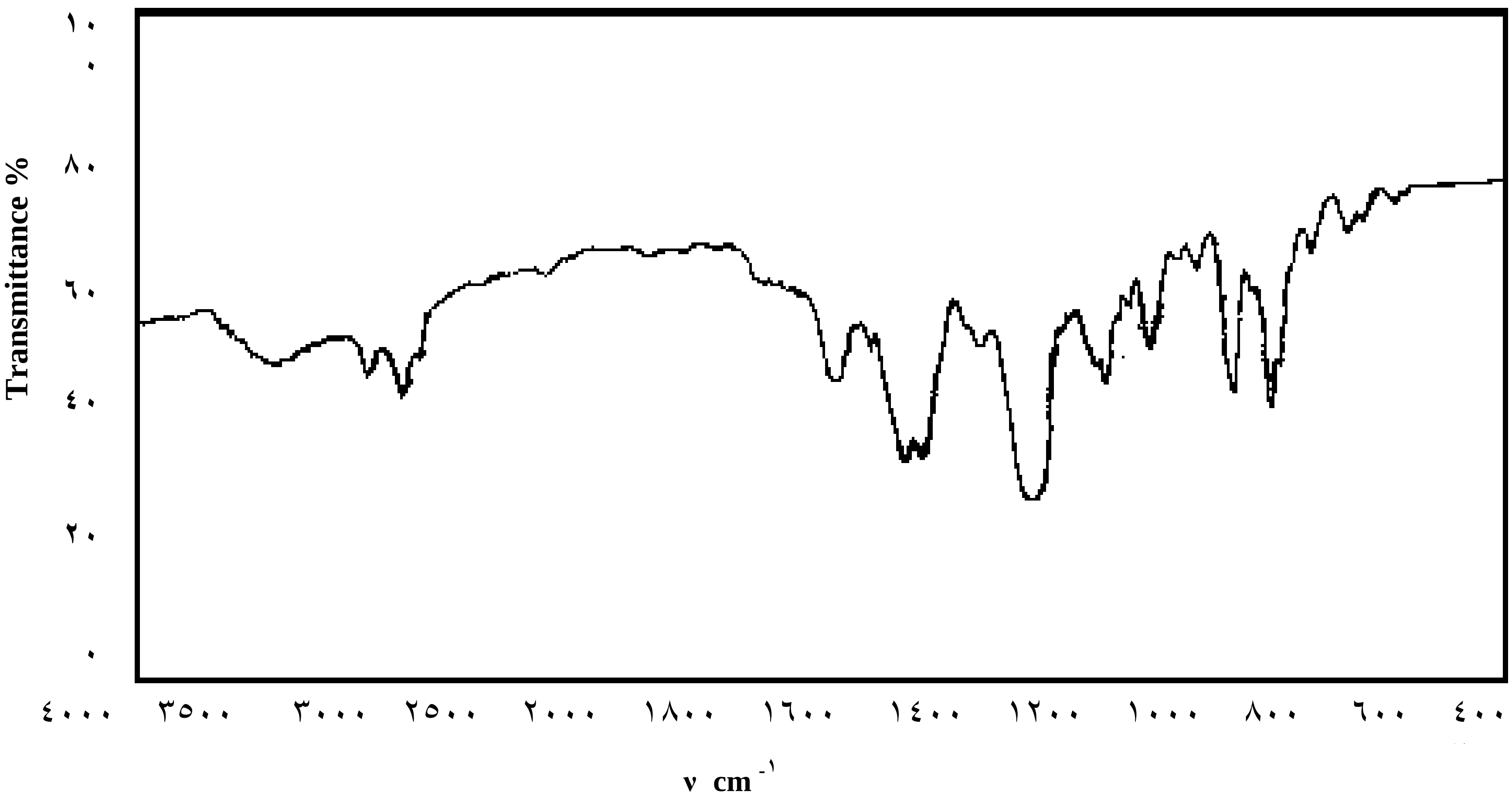
قائمة الاشكال

	الاشكال	رقم الصفحة
الشكل (٣-١)	طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية لمحلول العضيدة	٣٩
الشكل(٣-٢)	طيف الامتصاص لمعقد الخارصين (II)	٤١
الشكل (٣-٣)	تغير امتصاصية محلول معقد Zn(II) مع العضيدة Br -٣ PAI بتغير pH المحلول.	٤٢
الشكل (٣-٤)	تاثير الفترة الزمنية على امتصاصية معقد الخارصين (II) ومعقد الكادميوم (II)والزئبق (II)	٤٣
الشكل(٣-٥)	يبين تاثير درجة الحرارة على ثبوتية معقد الخارصين (II) والكادميوم (II) و الزئبق (II).	٤٣
الشكل(٣-٦)	منحني المعايرة لـ Zn(II)	٤٤
الشكل (٣-٧)	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد Zn(II) مع العضيدة Br -٣ PAI	٤٥
الشكل (٣-٨)	طريقة النسب المولية لمعقد Zn(II) مع العضيدة Br -٣ PAI	٤٥
الشكل (٣-٩)	طيف الامتصاص لمعقد الكادميوم (II)	٤٦
الشكل (٣-١٠)	تغير امتصاصية محلول معقد Cd(II) مع العضيدة Br -٣ PAI بتغير pH المحلول.	٤٧
الشكل (٣-١١)	منحني المعايرة لـCd	٤٨
الشكل(٣-١٢)	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد Cd(II) مع العضيدة Br -٣ PAI	٤٩
الشكل (٣-١٣)	طريقة النسب المولية لمعقد Cd(II) مع العضيدة Br -٣ PAI	٤٩
الشكل (٣-١٤)	طيف الامتصاص لمعقد الزئبق (II)	٥٠
الشكل (٣-١٥)	تغير امتصاصية محلول معقد Hg(II) مع العضيدة Br -٣ PAI بتغير pH المحلول.	٥١
الشكل(٣-١٦)	منحني المعايرة لـHg(II)	٥٢
الشكل(٣-١٧)	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد Hg(II) مع العضيدة Br -٣ PAI	٥٣
الشكل (٣-١٨)	طريقة النسب المولية لمعقد Hg(II) مع العضيدة Br -٣ PAI	٥٣
الشكل (٣- ١٩)	طيف الاشعة تحت الحمراء للعضيدة في صلب CsI للعضيدة ٣-Br PAI المحضرة	٦٤
الشكل (٣-٢٠)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب CsI لمعقد الخارصين - ٣-Br PAI	٦٥
الشكل (٣-٢١)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب CsI لمعقد الكادميوم- ٣-Br PAI	٦٦

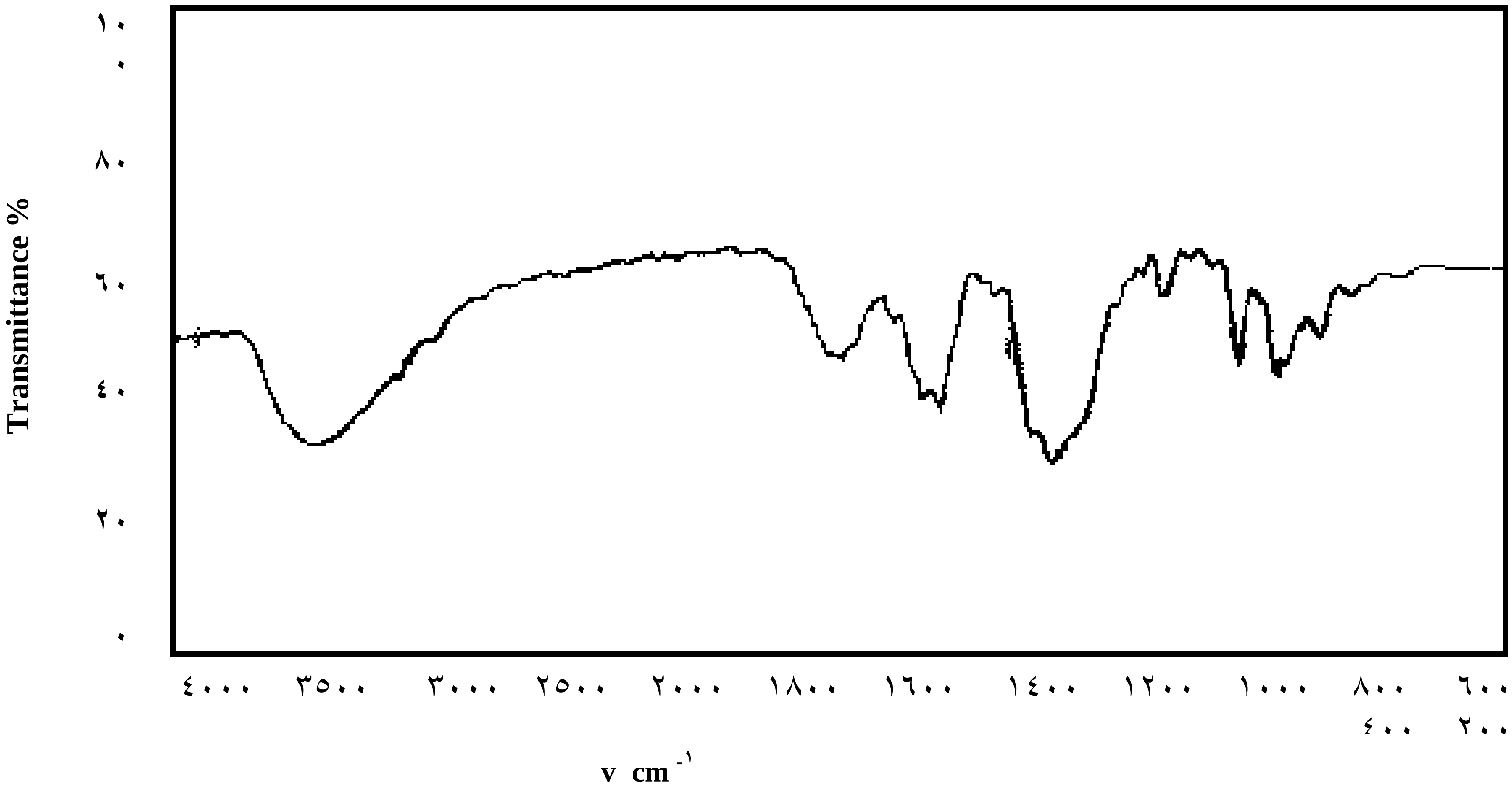
	الاشكال	رقم الصفحة
الشكل (٣-٢٢)	طيف الاشعة تحت الحمراء فـــي صلب CsI لمعقد الزئبق- -٣ Br PAI	٦٧



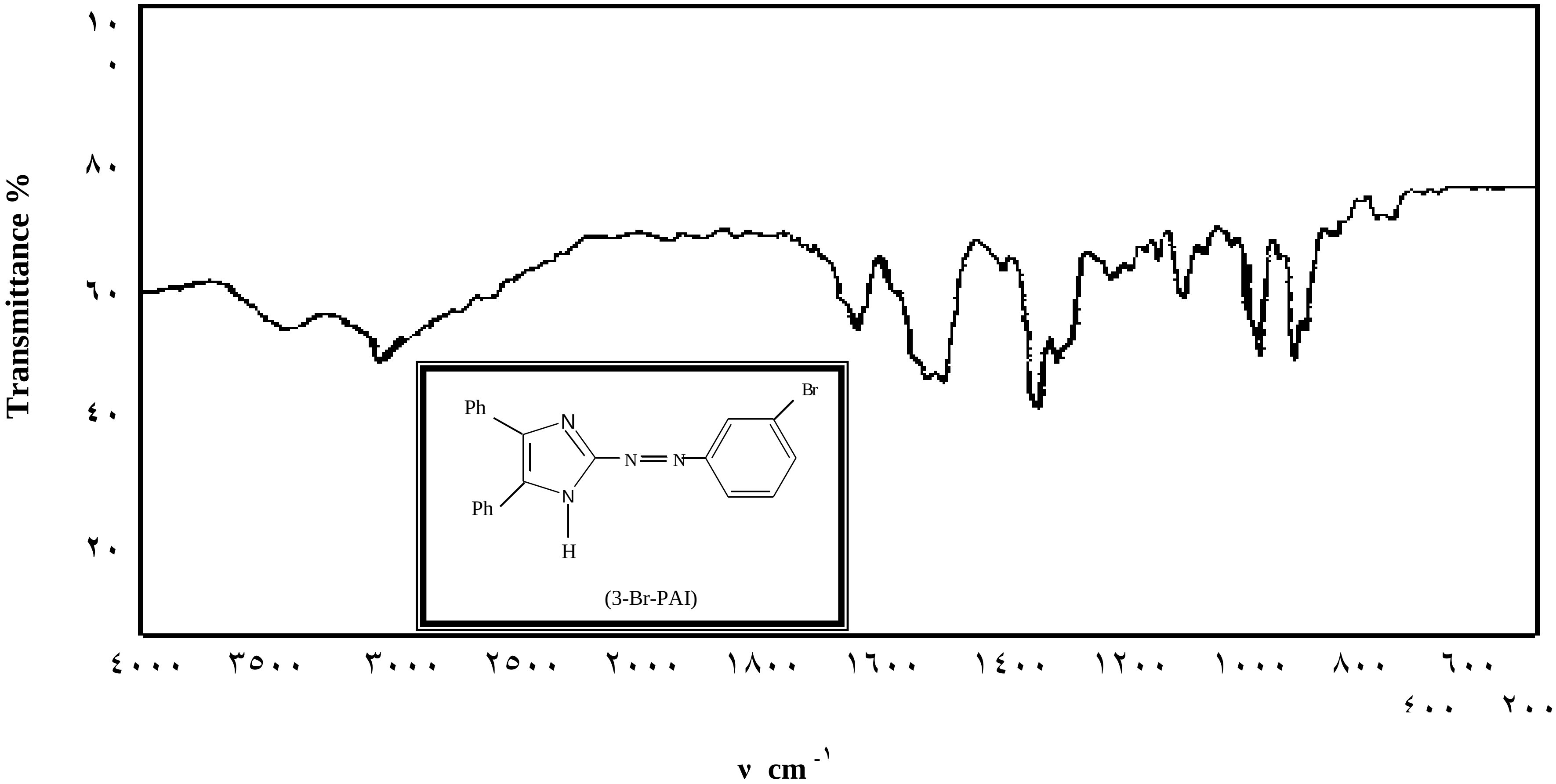
الشكل (٣- ٢٠) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب CsI لمعقد الخارصين- Br PAI -٣



الشكل (٣-٢١) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب CsI لمعقد الكادميوم- Br PAI -٣
لمعقد الكادميوم



الشكل (٣-٢٢) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب CsI لمعقد الزئبق – ٣-Br PAI



الشكل (٣-٩١) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب **CsI** للعضيدة **٣-Br PAI**