

**تحضير معقدات بعض الفلزات الانتقالية (Pt , Pd , Ni)
مع الكاشف العضوي الجديد 1- [2- (6- مثيل
بنزوئيازوليل) أزو] -2- هيدروكسي -3- حامض
النفثويك ودراسة بعض خصائصها الطيفية والفيزيائية**

رسالة مقدمة الى كلية العلوم / جامعة بابل كجزء من متطلبات
نيل درجة الماجستير / علوم في الكيمياء

من الطالب

جاسم محمد عبد الحسين الشمري

بكلوريوس علوم كيمياء 1980

بإشراف

أ.د. حسين عبد محمد أ.م.د. ثناء جعفر الحسيني

2005 م

1426 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الَّذِينَ يَسْمَعُونَ الْقَوْلَ فَيَتَّبِعُونَ أَحْسَنَهُ
أُولَئِكَ هُمُ الَّذِينَ هَدَاهُمُ اللَّهُ وَأُولَئِكَ هُمْ
أُولُو الْأَلْبَابِ

صدق الله العظيم
الزمر / 18

اقرار المشرفين على الرسالة

نقر بأن هذه الرسالة قد جرت تحت اشرافنا في كلية العلوم / جامعة بابل
كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء

التوقيع :
المشرف الثاني : د. ثناء جعفر الحسني
المرتبة العلمية : استاذ مساعد
العنوان : كلية العلوم - جامعة بغداد
التاريخ : 2005/ /

التوقيع :
المشرف الاول : د. حسين عبد محمد
المرتبة العلمية : استاذ
العنوان : كلية العلوم - جامعة بابل
التاريخ : 2005/ /

توصية رئاسة قسم الكيمياء

بناء على التوصيات المتوفرة والمقدمة من قبل الاساتذة المشرفين نرشح هذه الرسالة للمناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها
التوقيع :

الاسم : د. قاسم حسن كاظم

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم - جامعة بابل

التاريخ : 2005/ /

الإهداء

إلى الذي علمني معنى الحياة ...

والدي العزيز

إلى التي اشبعني بحنانها وعطفها وأعانني الله استحساناً

بدعائها حتى خرجت من الظلمات إلى النور ...

والدتي الحنون

إلى من ساعدتني وأغنتني بصبرها وجهدها وزرعت فيّ

الأمل الذي أثمر هذا الجهد المتواضع

زوجتي الغالية

إلى من تحملوا عبأ الصعاب وضحوا بوقتهم وحنانهم فلذات

كبدي وأزهار حياتي ... أولادي

علاء وليث وسما

إلى كل المحبين والأصدقاء ...

اهدي جهدي المتواضع هذا ...

الباحث

بسم الله الرحمن الرحيم

ومن يقف حمة نزله فيها حسناً لا اله الا الله مخفور شكور

صدق الله العظيم
الشورى / 23

شكر وتقدير

من دواعي سروري أن أتقدم بالشكر والعرفان الى استاذي الفاضلين الدكتور حسين عبد محمد والدكتورة ثناء جعفر الحسناني لما احاطاني به من رعاية علمية رصينة في توجيه هذا البحث وفق الاتجاه السليم ، كما اسجل شكري وتقديري الى الدكتور الفاضل قاسم حسن كاظم لما ابداه لي من مساعدة في اكمال متطلبات البحث ، كما أتقدم بشكري وتقديري الى الدكتور عودة مزعل عميد كلية العلوم لما ابداه من جهد كبير في تذليل الصعوبات التي واجهتنا خلال البحث ، كما اقدم شكري وتقديري الى الدكتور عباس الشريفي والدكتور صادق جعفر لما اغنياني به من معلومات في مجال اختصاصي ، واخيراً استميح اخوتي الآخرين عذراً ان لم اذكر أسماءهم بيد ان فضل الجميع يبقى في ذاكرتي لا يمحي اثره داعياً المولى القدير ان يسدد خطانا ...
ومنه التوفيق

الباحث

جاسم محمد عبد الحسين

المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع	الفقرة
الفصل الاول		
1	المقدمة	1
1	مقدمة عامة	1-1
3	مركبات الأزو متجانسة الحلقة	2-1
6	مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة	3-1
10	مركبات الثيازوليل أزو	4-1
12	استخدام مركبات الثيازوليل أزو في الكيمياء الحياتية	5-1
13	العوامل المؤثرة على مركبات الثيازوليل أزو	6-1
13	تأثير الدالة الحامضية على مركبات الثيازوليل أزو	1-6-1
15	المجاميع الموجودة في مركبات الأزو وخصائص الأيون المتفاعل	2-6-1
18	الاشكال الهندسية لمعقدات الفلزات الانتقالية	7-1
20	حالة التأكسد (II) للنكل والبلاديوم والبلاتين وحالة التأكسد (IV) للبلاتين	8-1
22	الهدف من البحث	
الفصل الثاني		
23	الجزء العملي	2
23	المواد الكيماوية المستخدمة	1-2
24	الاجهزة المستخدمة	2-2
24	تحضير المادة الاولية (2-امينو - 6 - مثيل بنزو ثيازول)	3-2
26	تحضير العضية 6-MeBTANA	4-2
28	تحضير المحاليل المنظمة	5-2
الفصل الثالث		
28	تحضير محاليل الاملاح الفلزات	6-2
28	دراسة طيفية للعضيدة في محاليل مختلفة الحامضية وتعيين نقطة الأزوسيسنك	7-2
29	تحضير محاليل محلول العضية	8-2
29	تحضير محلول العضية	9-2
29	تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم λ_{max} لمحاليل مزج العضية والأيونات الفلزية	10-2

30	تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات	11-2
30	حجم الكاشف	1-11-2
30	الدالة الحامضية	2-11-2
31	تأثير الزمن	3-11-2
31	تأثير درجة الحرارة	4-11-2
32	منحني المعايرة	12-2
32	تعين صيغة المعقد	13-2
33	ايجاد درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة	14-2
33	تحضير المعقدات الصلبة	15-2
34	تحضير معقد $Ni^{(II)}$ مع العضيدة 6-MeBTANA	1-15-2
34	تحضير معقد $Pd^{(II)}$ مع العضيدة 6-MeBTANA	2-15-2
34	تحضير معقد $Pt^{(II)}$ مع العضيدة 6-MeBTANA	3-15-2
36	تحضير معقد $Pt^{(IV)}$ مع العضيدة 6-MeBTANA	4-15-2
36	تشخيص المعقدات والقياسات الطيفية	16-2
36	قياسات التوصيلية الكهربائية	17-2
37	القياسات المغناطيسية	18-2

رقم الصفحة	الموضوع	الفقرة
الفصل الثالث		
38	النتائج والمناقشة	3
38	تشخيص الكاشف	1-3
41	تعين ثوابت التآين للعضيدة	2-3
47	دراسة طيفية للكاشف مع أيونات (Ni,Pd,Pt)	3-3
49	تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات	4-3
49	حجم الكاشف	1-4-3
51	الدالة الحامضية	2-4-3
53	تأثير الزمن	3-4-3
55	تأثير درجة الحرارة	4-4-3
57	منحني المعايرة	5-3
59	تعين صيغة المعقد	6-3
59	طريقة التغيرات المستمرة	1-6-3
64	طريقة النسبة المولية	2-6-3
69	حساب ثابت الاستقرارية للمعقدات	7-3
72	تحضير المعقدات الصلبة	8-3
72	اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv. Visb.)	9-3

73	اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR)	10-3
82	اطياف الامتصاص الذري اللهي	11-3
82	التوصيلية الكهربائية المولارية	12-3
83	القياسات المغناطيسية	13-3
96	الاشكال المقترحة للمعدات	14-3
89	الاستنتاجات والتوصيات	15-3
90	المصادر	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
23	المواد الكيماوية المستخدمة	1-2
43	قيم الدالة الحامضية بتغير حجم القاعدة المضافة	1-3
44	قيم الامتصاص بتغير الدالة الحامضية لمحلول العضيدة	2-3
45	مقارنة لقيم pK_a للعضيدة المحضر لعضيدات اخرى	3-3
50	امتصاصيات محاليل مزج الايونات الفلزية مع العضيدة بتغير حجم العضيدة	4-3
52	امتصاصيات محاليل مزج الايونات الفلزية مع العضيدة بتغير الدالة الحامضية	5-3
54	تغير الامتصاصية لمحاليل مزج الايونات مع الزمن	6-3
56	تغير الامتصاصية لمحاليل مزج الايونات مع تغير درجة الحرارة	7-3
58	امتصاصيات محاليل مزج الايونات الفلزية مع العضيدة بتغير تركيز المحلول	8-3
60	طريقة جوب لايجاد صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Ni}^{(II)}$	9-3
61	طريقة جوب لايجاد صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Pd}^{(II)}$	10-3
62	طريقة جوب لايجاد صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Pt}^{(II)}$	11-3
63	طريقة جوب لايجاد صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Pt}^{(IV)}$	12-3
64	النتائج المستحصلة بطريقة جوب	13-3
65	طريقة النسبة المولية لايجاد صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Ni}^{(II)}$	14-3

رقم الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
66	طريقة النسبة المولية لتعيين صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Pd}^{(II)}$	15-3
67	طريقة النسبة المولية لتعيين صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Pt}^{(II)}$	16-3
68	طريقة النسبة المولية لتعيين صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Pt}^{(IV)}$	17-3
69	النتائج المستحصلة بطريقة النسبة المولية	18-3
71	ثوابت الاستقرار ودرجة التفكك للمعقدات المحضرة	19-3

71	طريقة النتائج المستحصلة حول الظروف الفضلى لتحضير المعقدات	20-3
73	نتائج دراسات الاشعة فوق البنفسجية المرئية للمعقدات	21-3
76	ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء	22-3
82	النسبة المئوية للايون الفلزي في معقده باستخدام مطيافية الامتصاص الذري للهب	23-3
83	قيم التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات	24-3
85	نتائج دراسة الخواص المغناطيسية للمعقدات المحضرة	25-3

قائمة الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الاشكال	الرقم
17	الطيف الالكتروني N(1s) يبين الارتباطات في معقدات اصباغ الأزو الجسرية	1-1
40	طيف امتصاص محلول العضيدة	1-3
43	منحني تعيين ثابتي تأين العضيدة وفق الطريقة المجهادية	2-3
44	منحني تعيين ثابتي تأين العضيدة وفق الطريقة الطيفية	3-3
46	طيف امتصاص محلول الكاشف عند مدى مختلف للدالة الحامضية	4-3
48	اطياف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للعضيدة والمعقدات	5-3
50	تأثير حجم العضيدة على تكوين المعقدات	6-3
52	تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات	7-3
54	تأثير الزمن	8-3
56	تأثير درجة الحرارة	9-3
58	العلاقة الخطية بين الامتصاصية للمعقد ومدى التراكيز المختارة	10-3
60	منحني طريقة جوب لتعيين نسبة $6\text{-MeBTANA} : \text{Ni}^{(\text{II})}$	11-3
61	منحني طريقة جوب لتعيين نسبة $6\text{-MeBTANA} : \text{Pd}^{(\text{II})}$	12-3
62	منحني طريقة جوب لتعيين نسبة $6\text{-MeBTANA} : \text{Pt}^{(\text{II})}$	13-3

63	6-MeBTANA : Pt ^(IV) نسبة لتعيين	14-3
65	6-MeBTANA : نسبة المولية لتعيين Ni ^(II)	15-3
66	6-MeBTANA : نسبة المولية لتعيين Pd ^(II)	16-3

رقم الصفحة	عنوان الاشكال	الرقم
67	منحني طريقة النسبة المولية لتعيين نسبة 6-MeBTANA : Pt ^(II)	17-3
68	منحني طريقة النسبة المولية لتعيين نسبة 6-MeBTANA : Pt ^(IV)	18-3
77	طيف الاشعة تحت الحمراء للعضيدة 6-MeBTANA	19-3
78	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد Ni ^(II)	20-3
79	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد Pd ^(II)	21-3
80	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد Pt ^(II)	22-3
81	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد Pt ^(IV)	23-3
87	الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد Ni ^(II)	24-3
88	الصيغة التركيبية المقترحة لمعقدي Pd ^(II) , Pt ^(II)	25-3
88	الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد Pt ^(IV)	26-3

Abbreviations

abpy :	Azo – 2.2' - bipyridine .
Abs. :	Absorbance
Ben. Vib. :	Bending Vibration .
BM :	Bohr Magnetons .
6-BrBTAO :	4-[2- (6- Bromobenzothiazolyl) azo] orcinol .
6-BrBTAN :	1- [2- (6- Bromobenzothiazolyl) azo] – 2- naphthol .
BTANA :	1-(2-Benzothiazolyl azo) – 2 – hydroxyl – 3 – naphthoic acid
BTAN :	1-(2-Benzothiazolyl azo) – 1 – naphthol .
BTASA :	3-(2-Benzothiazolyl azo) – salicylic acid .
BIANA :	1-(2-Benzoimidazolyl azo) – 2 – hydroxyl – 3 – naphthoic acid .
6- ClBTAN :	1- [(6- Chloro -2-Benzimidazolyl) azo] -2- naphthol
DMG :	Dimethyl Glyoxime .
DTADM :	2-(5.5' - Dimethyl – 7 – oxo – 4 , 5 , 6 , 7 – tetrahydro – 2 – benzothiazolyl azo) – 4 , 5 – dimethyl phenol .
DMF :	Dimethyl Formamide .
DOHBTAC :	4-(5.5' - Dimethyl – 4 , 5 , 6 , 7 – tetrahydroxy – 2 – benzothiazolyl azo) – p – cresol .
PADMAP :	2- (2- Pyridyl azo) -5- dimethyl aminophenol .
dipy :	2.2' - dipyridyl .
EDTA :	Ethylene diamine tetraacetic acid .
en :	Ethylene diamine
HNMR :	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance .
HPAP :	2- [1- (2- Hydroxy phenyl) azo] phenol .
FAA :	Flame Atomic Absorption .
IR :	Infrared
ins.	Instability
L :	Ligand
AMT :	4- Amino – 3.5 – dimercapto – triazole .
6-MeBTANA :	1-[(6-Methyl-2-benzothiazolyl) azo] – 2 hydroxy – 3 – naphthoic acid
6-MeBTAMep :	2-(6-Methyl – 2' – benzothiazolyl azo) – 4 , 6 – dimethyl phenol .
6-MeBTAR :	4-(6-Methyl – 2' – benzothiazolyl azo) – resorcinol .

5-MeBTAMB :	2-[(5-Methyl-2-benzothiazolyl) azo] -5- dimethyl amino benzoic acid .
Min. :	Minute .
6-NO ₂ BTAR :	4-[2-(6-Nitro benzothiazolyl) azo] – resorcinol .
ppm :	part per million
PAR :	4-(2-Pyridylazo) – resorcinol .
PAN :	1-(2-Pyridylazo) – 2 – naphthol .
pot. :	potentiometric
QAMP :	2- (8- Quinolyl azo) -5- dimethyl aminophenol .
spe. :	spectrophotometric .
Str. Vib. :	Stretching Vibration .
STARK :	5-(5- Sulpho – 2 – thiazolyl azo) – 2,4 – dihydroxy benzoic acid .
sta. :	stability .
STARN :	4-(5- Sulpho – 2 – thiazolyl azo) – 2 – nitroresorcinol .
STAR :	4-(5- Sulpho – 2 – thiazolyl azo) – resorcinol .
s.s. :	stainless steel
TARN :	4-(2- Thiazolyl azo) – 2 – nitroresorcinol .
TADAB :	4- (2- Thiazolyl azo) – 1,3 – diaminobenzene .
TAC :	2- (2- Thiazolyl azo) -4- methylphenol .
TAR :	4-(2- Thiazolyl azo) – resorcinol .
TAN :	1-(2- thiazolyl azo) – 2 – naphthol .
TAM :	2-(2- Thiazolyl azo) – 5 – dimethyl aminophenol .
TARK :	5-(2- Thiazolyl azo) – 2 , 4 – dihydroxy benzoic acid .
trine :	Triethylene Tetraamine .
μ_{eff} . :	Effective Magnetic Moment .
Uv. Visb. :	Ultra violet – Visible .
$X_m^{cor.}$:	Corrected Molar Magnetic Susceptibility .
AN(α / β)AI :	1- Alkyl -2- [naphthyl – (α / β) – azo] imidazoles .

الخلاصة

تضمن البحث تحضير العضيدة الجديدة (1- [(6- مثيل - 2- بنزو ثيازوليل (أزو - [2- هيدروكسي - 3 - حامض النفثويك) وقد شخصنا صيغتها الجزيئية بواسطة الدراسات الطيفية كالأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية - المرئية ، وتم تعيين ثوابت التآين للعضيدة بالطريقتين المجهادية والطيفية وكانت $6.2 = Pka_2$ ، $9.2 = Pka_2$ ، وأجريت دراسة تأثير حاضية الوسط على الطول الموجي الأعظم لامتصاص العضيدة وتبين أن هناك نقطتي أزوسبتك للعضيدة .

أجريت دراسة طيفية لمحاليل مزج العضيدة مع الأيونات (Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4}) وتبين ان الطول الموجي للامتصاص الاعظم للعضيدة (460) نانومتر أما المعقدات المتكونة فكان (575 , 610 , 580 , 585) نانومتر لكل من (Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4}) على التوالي ، تم تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات مثل حجم الكاشف والدالة الحامضية والزمن الازم لاتمام التفاعل ودرجة الحرارة ، وتم تعيين صيغة المعقدات المتكونة بطريقتي جوب والنسبة المولية وتبين ان معقدي النيكل الثنائي والبلاتين الرباعي موجوده بنسبة فلز : عضيدة (2 : 1) في حين ان معقدي البلاديوم الثنائي والبلاتين الثنائي موجوده بنسبة فلز : عضيدة (1 : 1) .

تم حساب ثابت الاستقرارية للمعقدات فكانت قيمته ($8.1 * 10^{12}$, $8.4 * 10^7$, $5.9 * 10^7$, $6.6 * 10^{13}$) لمعقدات النيكل الثنائي والبلاديوم الثنائي والبلاتين الثنائي والبلاتين الرباعي على التوالي مما يدل على ان هذه المعقدات لها استقرارية عالية .

درست أطيف الامتصاص الذري اللهي للمعقدات المحضرة ودعمت هذه الدراسة تواجد معقدات النيكل الثنائي والبلاتين الرباعي بنسبة فلز:عضيدة (2:1) ، وتواجد معقدات البلاديوم الثنائي والبلاتين الثنائي بنسبة فلز:عضيدة (1:1) ، وقد قيست التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات المحضرة وبينت النتائج أن محلول معقد النيكل لا أيوني في حين محاليل بقية المعقدات أيونية .

درست الخواص المغناطيسية للمعقدات المحضرة وتبين منها أن العزوم المغناطيسية كانت (1.06 , 0.80 , 0.70 , 3.13) بور مغنتون لمعقدات النيكل الثنائي والبلاديوم الثنائي والبلاتين الثنائي والبلاتين الرباعي على التوالي ، يتضح أن معقد النيكل له خواص بارامغناطيسية في حين أن بقية المعقدات لها خواص دايامغناطيسية .

وأخيرا تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المحضره .

الفصل الأول

المقدمة

الفصل الاول

1- المقدمة

1-1- مقدمة عامة (22_1)

تحظى العديد من الكواشف الكيمياوية وخاصة الكواشف العضوية بأهمية كبيرة في مجالات عديدة في الكيمياء ، كالكيمياء التحليلية واللاعضوية والحيوية والطبية .

ان هذه الكواشف لها القابلية على الارتباط التناسقي بالعديد من الفلزات لاحتوائها على مجاميع حامضية او / ومجاميع قاعدية لها مزدوجات الكترونية غير أصرية مكونة ما يسمى بالمعقدات التناسقية .
لقد انتشرت تلك الكواشف بشكل واسع ولاقت تطبيقات واستخدامات عديدة وذلك للمحاسن التالية التي تمتاز بها :

1. انتقائيتها العالية : حيث يمكن اجراء عمليات الترسيب والفصل لأيون فلزي دون غيره بواسطة كاشف معين .
2. الترسيب المشترك : ان الرواسب التي تكونها هذه الكواشف مع الفلزات ذات طبيعة تساهمية غير أيونية لذلك لا تتلوث بالشوائب الأيونية أي انها خالية من الترسيب المشترك.
3. الاوزان الجزئية العالية : هذه الصفة تسمح لها بالحصول على راسب كبير نسبياً رغم الكمية الضئيلة من الأيون الفلزي ، وهذا ما يسمح لها بأن تكون كواشف مهمة في التحاليل الكمية الدقيقة (Microanalysis) .
4. الالوان المميزة لمعقداتها : وهذا ما يجعلها ملائمة في التحليل الوصفي واللوني وفي الكشوفات البقعية.
5. ذوبان معقداتها في المذيبات العضوية : لذلك تستخدم في عمليات الفصل بالاستخلاص بالمذيب .

وبالرغم من المحاسن السابقة التي تمتاز بها الكواشف العضوية فلها بعض المساوئ التالية :

1. ذات تطايرية عالية : حيث تتأثر بالحرارة لضعف الاواصر بين جزيئاتها.
 2. تعتبر مركبات لا قطبية : حيث لا تذوب في الماء مما يجعلنا ان لا نستخدم المذيبات القطبية كالماء في تحضير محاليلها.
 3. نقاوتها القليلة : لا يمكن تحضيرها بنقاوة عالية حيث تتكون لبعضها أيزومرات عند التحضير.
- ففي مجال الكيمياء التحليلية (23 ، 24) لها المقدرة على تكوين معقدات تناسقية ذات الوان مميزة ، وما يزيد في اهميتها في هذا المجال قدرتها على الانتقائية

والحساسية العاليتين ، ومثال على ذلك استخدام كاشف DMG للكشف عن وتقدير النيكل (25) ، واستخدام الاليزارين للكشف عن وتقدير الالمنيوم (22) .

وفي مجال الكيمياء الحيوية فان هناك العديد من الأيونات الفلزية لها دور مهم في ايض الكائن الحي (24) ، والقسم الاخر منها لها ارتباطات ووظائف وثيقة مع البروتينات ، حيث ترتبط هذه العناصر ارتباطاً تناسقياً مع هذه البروتينات ، كما في الهيموكلوبين حيث يرتبط فيه الحديد (26) ، والكوبالامين (فيتامين B₁₂) حيث يرتبط فيه الكوبالت (27) ، والكلوروفيل حيث يرتبط فيه المغنيسيوم (28,26)

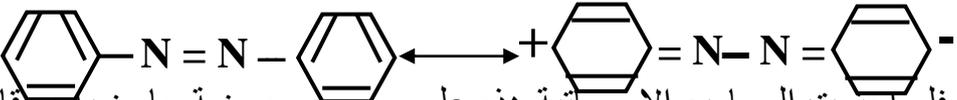
وفي مجال الكيمياء الطبية فان العديد من العوامل المخيلية تستخدم لكبح نشاط أيونات فلزية معينة او بروتينات فلزية ، كما في علاج حالات زيادة تركيز النحاس والخاصين (24) .

وتستخدم هذه الكواشف او معقداتها الفلزية كعوامل في العلاج الكيميائي حيث تستخدم لمهاجمة الاجسام الحية الغريبة في جسم الكائن الحي ، كما في استخدام عضيدة البرونتوسيل لإيقاف نشاط البكتريا العقدية في الكائن الحي (29) ، واستخدام معقدات سز - بلاتين لعلاج السرطان (30 ، 31 ، 32) ، واستخدام معقدات للفضة مثل (Silver Sulphadiazin) كمضادات للبكتريا (24) . وفي هذا المجال

ايضاً تستخدم العديد من الكواشف كعوامل تشخيصية وعلاجية مثل الكاشف PAR حيث يستخدم مع عنصر الكادميوم لتكوين معقد مخلبي يمكن بواسطته تشخيص وعلاج بعض امراض السرطان (33) .

تعد مركبات الأزو احد هذه الكواشف الواسعة الانتشار ، اذ تمتاز بسهولة تحضيرها (29) واستقراريتها وحساسيتها العاليتين (34) تجاه الأيونات الفلزية الانتقالية حيث تكون معقدات حلقيه كلابية ملونة .

ان استقرارية مركبات الأزو ناتجة عن احتوائها على مجموعة الأزو (- N = N -) ذات الأصرة المزدوجة القوية ، وتتأثر استقرارية هذا النوع من المركبات بنوع وعدد المجاميع المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو ، فعندما تكون المجاميع تحتوي على اواصر مزدوجة متعاقبة مع الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو او مجاميع اروماتية يصبح الكاشف اكثر استقراراً بسبب حدوث ظاهرة الرنين بين الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو وتلك الاواصر المزدوجة للمجاميع كما موضح في مركب الأزوبنزين (34) :



فلو احتوت المجاميع الاروماتية هذه على مجاميع معوضة حامضية او قاعدية خارج الحلقة او ضمن الحلقة وبموقع فراغي ملائم فان هذه المركبات تصبح كواشف عضوية ذات انتقائية وحساسية عاليتين لتكوين معقدات حلقيه كلابية ملونة ومستقرة مع الايونات الفلزية (35 ، 36 ، 37) .

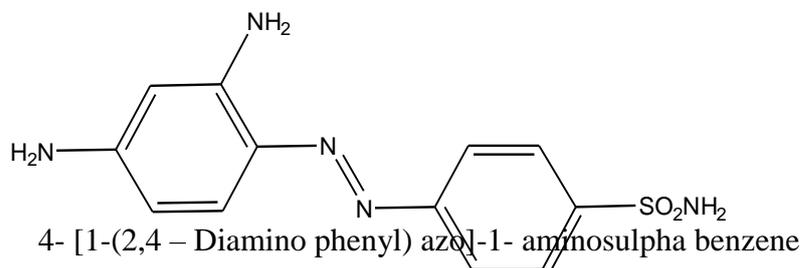
تعتبر مركبات الأزو بكافة انواعها اصباغ مهمة وفعالة للعديد من الانسجة القطنية والحريرية (38) ، ويمكن تقسيمها حسب تجانس الحلقات المرتبطة بطرفي

مجموعة الأزو الى مركبات أزو متجانسة الحلقة ومركبات أزو غير متجانسة الحلقة

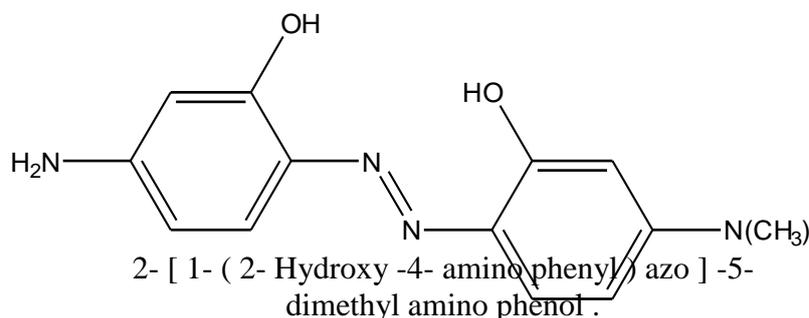
2-1 مركبات الأزو متجانسة الحلقة: (Homocyclic Azo Compounds) (39)

تتكون هذه الفئة من المركبات من حلقات اروماتية خالية من الذرات الهجينة (O , S , N) ضمن الحلقة ولكنها قد تحتوي على مجاميع فعالة خارج الحلقة مثل (-SH , -OH , -NH₂ , -COOH , -SO₃H) فراغي ملائم كموقع الاورثو نسبة الى مجموعة الاوزو فانها ستهيئ مواقع ارتباط جيدة بالفلز ويوصف المركب العضوي في هذه الحالة بانه عضيدةً مخلبية (40) ويستطيع ان يكون معقدات مع الفلزات الانتقالية ذات حلقات مخلبية خماسية او سداسية مستقرة ، وفي ادناه بعض الامثلة على تلك المركبات :

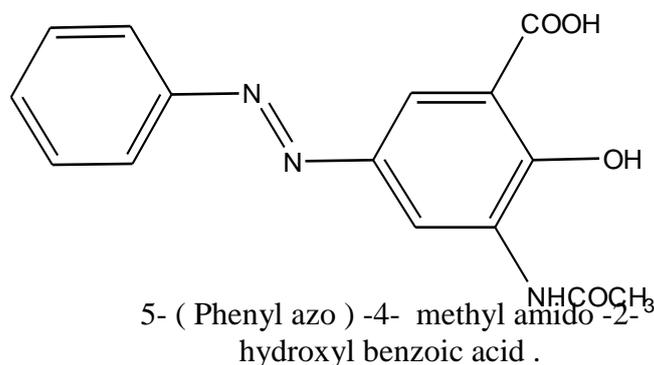
(29) *



(36) *

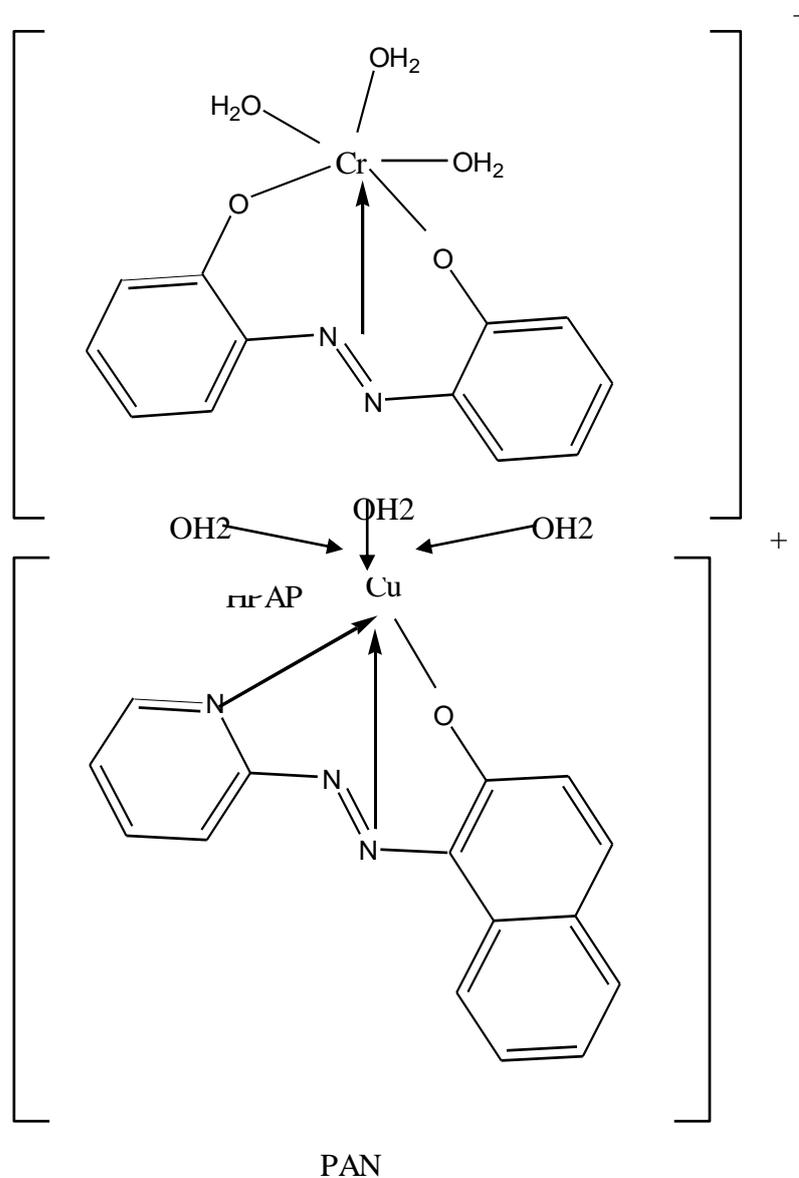


(39) *



تحتوي العضيدات اعلاه على مجاميع حامضية ، فعند التناسق مع الايونات الفلزية تفقد تلك المجاميع بروتونها مسببة اختزال الشحنة الموجبة على الايون

الفلزي وبذلك تصبح شحنة المعقد المتكون مخالفة لشحنة الايون الفلزي ، والمثالين التاليين لمعدي $Cr^{(III)}$ مع العضيدة (HPAP) (41) و $Cu^{(II)}$ مع العضيدة (PAN) (42) ، يوضحان عملية اختزال الشحنة على الايون الفلزي



3-1 مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة

: (Heterocyclic Azo Compounds)

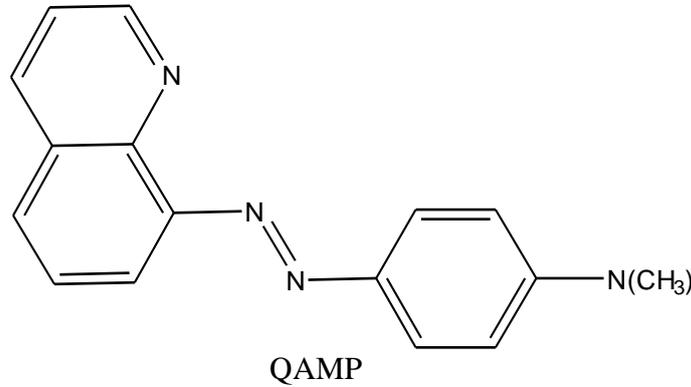
تعد هذه المركبات من الكواشف المهمة في الكيمياء التحليلية حيث يمكن استخدامها ككواشف طيفية (43) وكدلائل (44) وكواشف للاستخلاص بالمذيب (44، 45)، وذلك لتكوينها معقدات ذات ألوان مميزة غير ذائبة في المحاليل المائية وقابليتها العالية للذوبان في المذيبات العضوية ومن مميزات هذه الكواشف احتواءها على أكثر من موقع يمكنها التناسق عن طريقه مع الأيون الفلزي، حيث تحتوي الحلقات الأروماتية على جانبي مجموعة الأزو على ذرة أو أكثر من الذرات الهجينة (N, O, S)، ويمكن تقسيم هذه المركبات إلى ثلاثة مجاميع:

أ- مركبات البريديل والكوينوليل أزو:

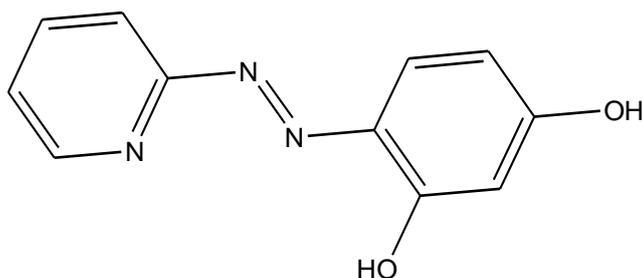
: (Pyridyl and Quinolyl Azo Compounds)

في مركبات البريديل ترتبط مجموعة الأزو بحلقة البريدين (Pyridine) (46) عند ذرة الكربون المجاورة لذرة نيتروجين الحلقة، وفي مركبات الكوينوليل (47، 48)، ترتبط مجموعة الأزو بذرة كربون الحلقة الثانية المجاورة لذرة نيتروجين الحلقة الأولى لجزيئة الكوينولين (quinoline)، والامتثلة التالية تبين بعض من هذه المركبات:

(36) *



(50) *



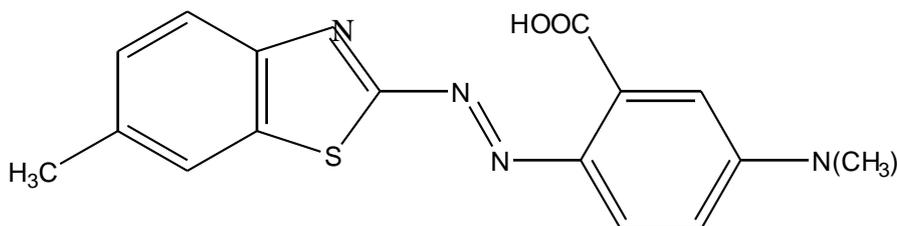
PAR

ب- مركبات الثيازوليل أزو :

(*Thiazolyl Azo Compounds*) :

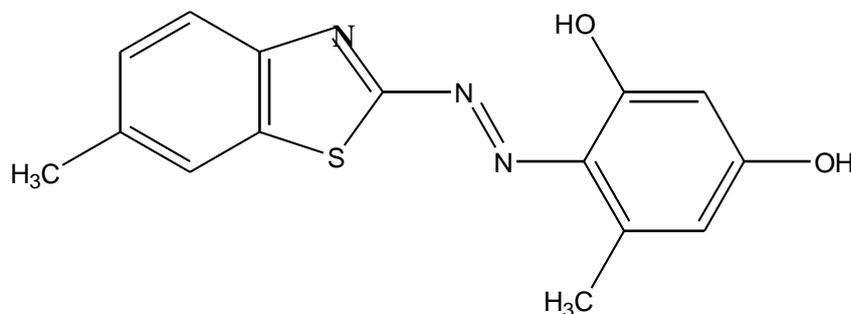
حيث ترتبط مجموعة الأزو بالحلقة الخماسية للثيازول (Thiazole) عند ذرة الكربون في الموقع 2 مما يعطي موقع فراغي ملائم جداً للتناسق مع الفلزات ، وبالرغم من كون تلك المركبات تسلك كعضيدات ثلاثية السن في أغلب معقداتها إلا أنها أقل استقرارية من قريناتها مركبات البيريديل أزو بسبب كونها أقل قاعدية ، ومع ذلك فإنها ذات انتقائية عالية حيث يستخدم (TAN) ككاشف انتقائي للبلاديوم و (6-BrTAN) ككاشف انتقائي للكاديوم⁽⁵¹⁾ ، والامتلة التالية تبين بعض مركبات هذه المجموعة :

(52) *



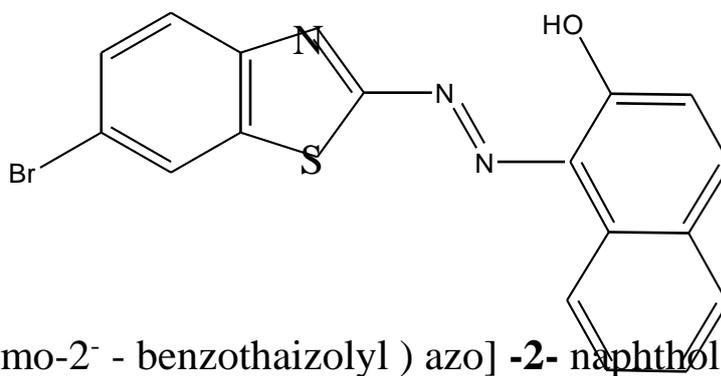
2-[(6-Methyl-2- benzothiazolyl) azo]-5-dimethyl amino benzoic acid
5 - MeBTAMB

(53) *



2-[(6-Methyl-2- benz 6-MeBTAO]o] orcinol

(51) *

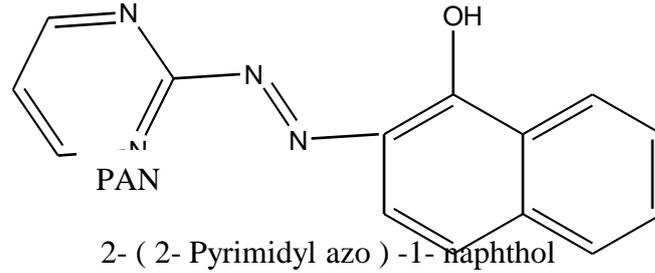


2-[(6-Bromo-2- benzothiazolyl) azo] -2- naphthol

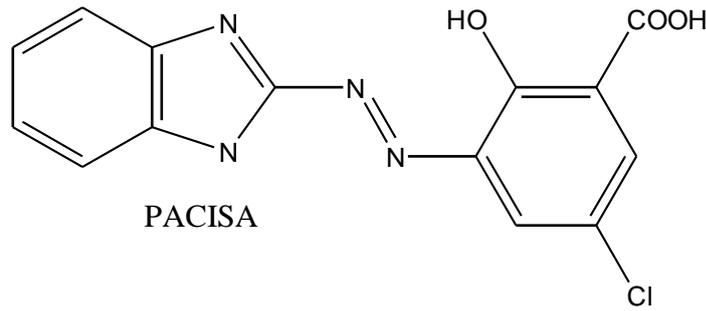
6 - BrBTAN

ج- مركبات البيريميديل أزو والاميدازوليل أزو و 1 ، 3 ، 4 - تراي أزو
 (*Pyrimidyl Azo, Imidazolyl Azo and 1, 3, 4-Triazolyl Azo Compounds*)
 حيث ترتبط مجموعة الأزو بالحلقة السداسية للبيريميدين (Pyrimidine) او
 بالحلقة الخماسية للاميدازول (Imidazol) او 1 ، 2 ، 4 - تراي أزل (1.2 , 4 -
 Triazol)⁽⁵⁴⁾ مما يعطي موقعاً فراغياً ملائماً جداً للتناسق ومعدّات ذات استقرارية
 عالية ، والامثلة التالية تبين بعض مركبات هذه المجموعة :

(51) *

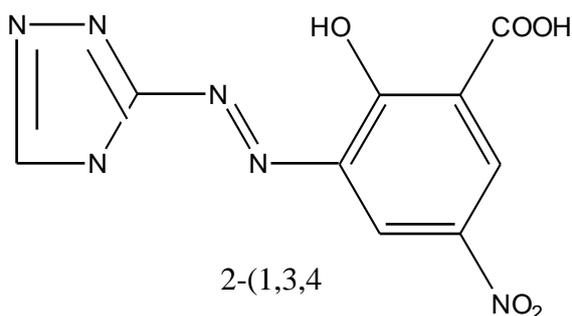


(55) *



3 - (2 - Benzoimidazolyl azo) - 5 - chlorosalicylic acid

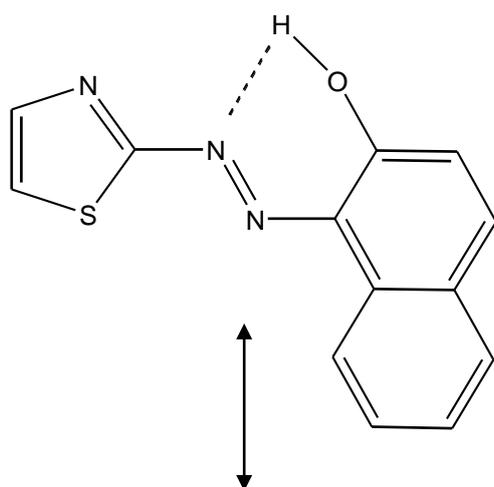
(56) *



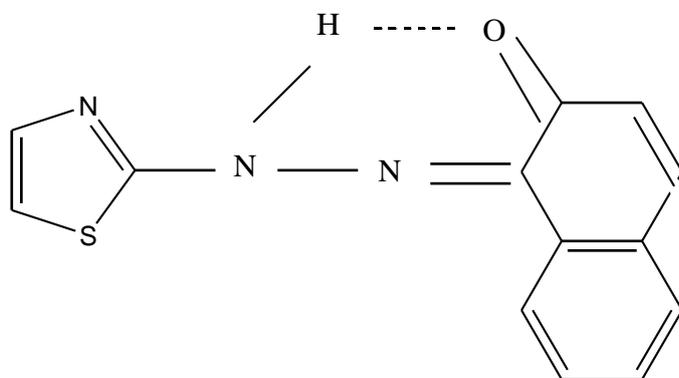
3 - [2 - (1,3,4 - Triazolyl) azo] - 5 - nitrosalicylic acid

4-1 مركبات الثيازوليل أزو (Thiazolyl Azo Compounds) :

نظراً لاختصاص بحثنا هذا بعضيدة من مجموعة الثيازوليل أزو ، لذا سوف نتناول هذه المركبات بشيء من التفصيل أخذين بنظر الاعتبار أسلوب وطريقة تناسقها مع الفلزات وعوامل الاستقرارية التي تتميز بها معقداتها . ان التركيب البلوري لهذه المركبات عرف بواسطة دراسات استخدمت معلومات الأشعة السينية (X - Ray) (57) واطياف (NMR) (58) على العضيدة (TAN) ، وقد بينت تلك الدراسات ان هناك صيغتين للجزيئات (Tautomers) احدهما صيغة الأزو والاخرى صيغة الهايدرازو ، كما مبين ادناه :

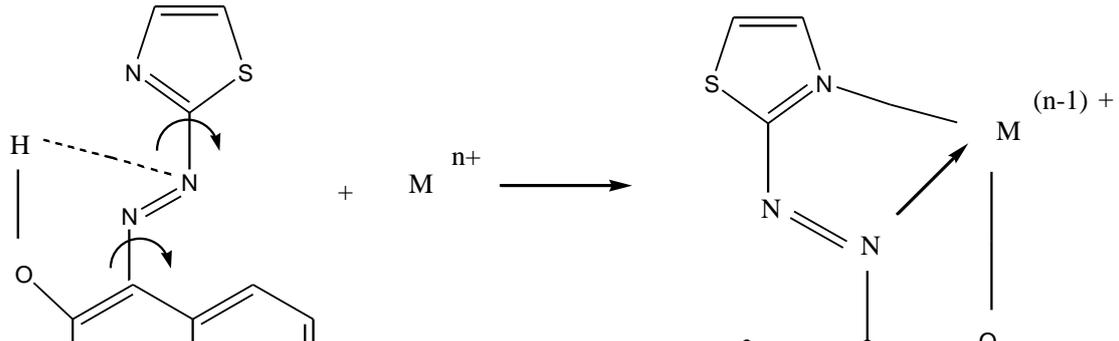


Azo Form



Hydrazo Form

ان سبب تواجد هذه المركبات بهذه الصيغ هو وجود الاواصر الهيدروجينية ضمن الجزيئة الواحدة في العضية ، وقد اثبتت دراسة لعدة عضيدات من هذا النوع استخدمت طيف (HNMR) وطيف (IR) وجود التآصر الهيدروجيني في مثل هذه المركبات (59) ، وقد بينت دراسات اخرى ان العضية (TAN) اعلاه يكون معقدات مع فلزات $\text{Cu}^{(II)}$, $\text{Ni}^{(II)}$, $\text{Co}^{(II)}$, $\text{Fe}^{(II)}$, $\text{Pd}^{(II)}$ وان ذرة الكبريت لا تشارك في عملية التناسق مع الفلز، والتناسق يحصل من خلال ذرة الاوكسجين الفينولييه وذرة نتروجين مجموعة الأزو البعيدة عن حلقة الثيازول وذرة نتروجين حلقة الثيازول حيث تتكون حلقات مخرابية خماسية (57، 60) ، وعندما يحصل التناسق مع الفلز تتغير هيئة جزيئة العضية حيث تدور مجموعة الثيازول وحلقتي النفثول 180 درجة كما موضح ادناه :



ان هذه الكواشف قليلة الذوبان في الماء لانها غير قطبية وتزداد قطبيتها عند وجود مجاميع قطبية مثل (SO₃H, OH) فتزداد قابليتها للذوبان في الماء ، وتقل ذوبانيتها في الماء عند وجود مجاميع غير قطبية مثل CH₃ او بزيادة وزنها الجزيئي (61).

ان قسم من هذه الكواشف تتحلل وتفقد خواصها عند رفع درجة الحرارة الى اكثر من 60 م⁰ متحولة الى مادة زيتية بسبب تحطم مجموعة الأزو التي تتأثر بالحرارة بدرجة كبيرة (62).

5-1 استخدامات مركبات الثيازوليل أزو في الكيمياء التحليلية :

تستخدم مركبات الثيازوليل أزو في كثير من التطبيقات في الكيمياء التحليلية فتستخدم ككواشف في القياسات الطيفية (Spectrophotometric Measurements) لتعيين العناصر نوعياً وكمياً ، حيث تكون معقدات ملونة ، ومن هذه الكواشف يعتبر (TAM , TAC , TAN , TAR) من الكواشف المهمة في تعيين عدد كبير جداً من الأيونات الفلزية فمثلا استخدام الـ TAN في التحليل النوعي لفلزات الكوبلت والنحاس والزنك (51).

واستخدم (Fan) العضيدة (5-MeBTAMB) لتعيين النيكل بحساسية عالية مقارنة بالكواشف الاخرى (52) وبين كل من (63)Buser و (35)Nicklese ان الكاشف TAR يتفاعل مع ايونات Pt , Pd , Au , Rh , Cr , Os , Ru , Ir ويسلك في تفاعلاته كعضيدة ثلاثية السن .

واستخدمت هذه الكواشف كدلائل في التسحيحات التعقيدية ، حيث استخدم (Hemmeler) و (Scattolari) عضيدة الـ (TAC) كدليل لتعيين الزركونيوم والثوريوم ، واستخدم (Jensen) عضيدات الـ (TAR) و الـ (TAM) و الـ (TAN) كدلائل في التسحيحات التعقيدية وخاصة مع فلزات Co, Cu , Ni (51).

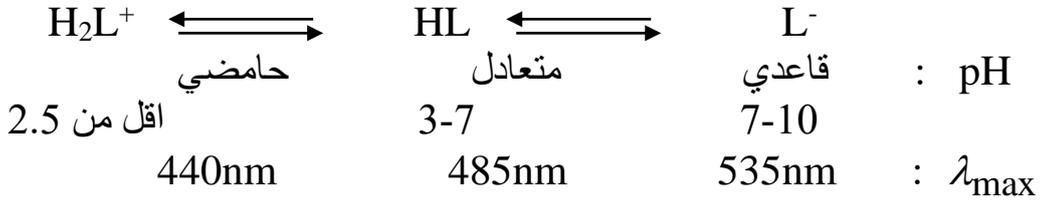
وبينت دراسات عديدة ان عضيدة الـ (TAR) اعتمد كدليل فلزي في التسحيحات مع الـ (EDTA) لتعيين الايونات الفلزية ، Co(II) , Ni(II) , Ti(III) Cu(II) (60) ، وبينت دراسات اخرى ان عضيدة الـ (TAC) اعتمد كدليل فلزي في التسحيحات لتعيين الكالسيوم والزنك والنيكل (60 ، 65).

6-1 العوامل المؤثرة على مركبات الثيازوليل أزو :

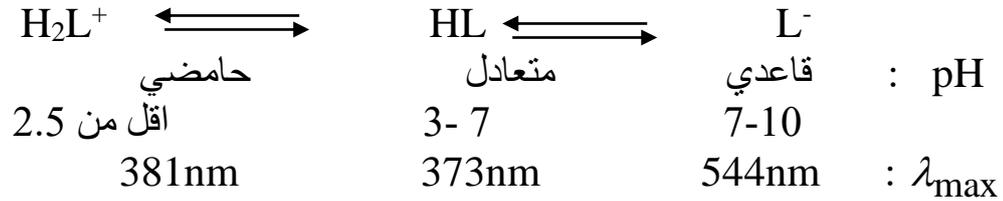
1-6-1 تأثير الدالة الحامضية على مركبات الثيازوليل آزو :

ان صيغ هذه الكواشف واطوالها الموجبة تتغير مع تغير حامضية (pH) محاليلها ، فعلى سبيل المثال تظهر محاليل الكواشف TAN, TAR, TAC التغيرات التالية عند تغير الدالة الحامضية (pH) لمحاليلها وكالاتي (60 ، 66) :

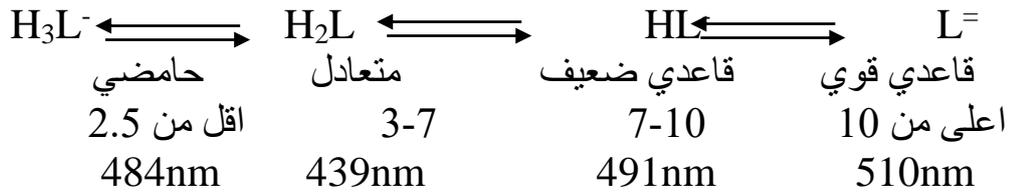
TAN :



TAC :

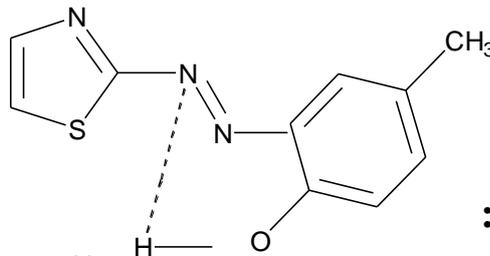


TAR :

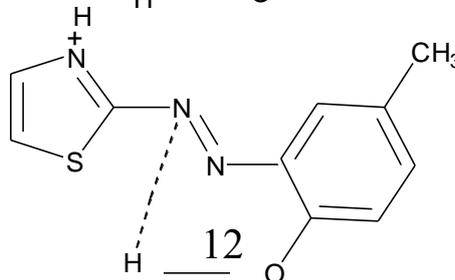


من الدراسة اعلاه نلاحظ ان بروتوناً يضاف على احد المجاميع القاعدية في الوسط الحامضي ، وتزاح بروتونات المجاميع الحامضية في الوسط القاعدي .
تمتاز هذه المركبات بتراكيب ثابتة ومستقرة في محاليلها المتعادلة والحامضية ولكنها في الاوساط القاعدية ، وعند فقدانها بروتون المجموعة الحامضية فانها تتخذ صيغ رزونانس عديدة موجودة في حالة توازن وذلك لفقدان الاواصر الهيدروجينية الضمنية المتوافرة فيها في الاوساط الحامضية والمتعادلة ويمكن توضيح تلك الصيغ في الكاشف TAC كما يلي (49 ، 67) :

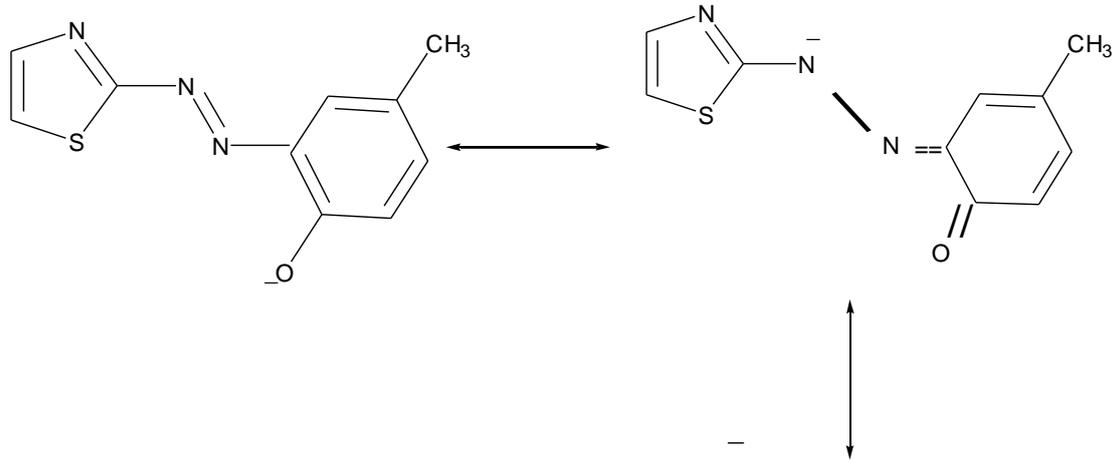
في الوسط المتعادل :



في الوسط الحامضي :



في الوسط القاعدي :



ان طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) اعطى تفسيراً لهذه التغيرات في التركيب عند تغيير حامضية الوسط ، حيث تظهر امتصاصات مجموعة (-OH) بشكل حزمة واسعة ضعيفة في المنطقة (3500) سم⁻¹ من الطيف وتحصل ازاحة حمراء لحزمة (C = O) في المنطقة 1700 سم⁻¹ وذلك في الاوساط القاعدية (68، 69، 70) .

6-1- 2- المجاميع الموجودة في مركبات الأزو وصفات تخص الأيون المتفاعل معه :

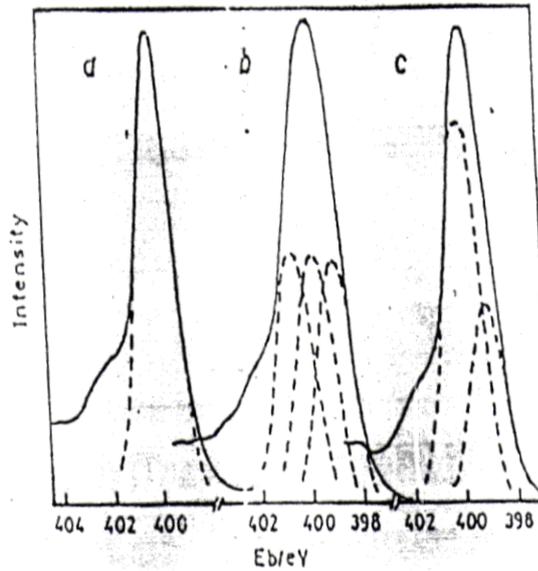
تمتاز مركبات الأزو غير المتجانسة الحلقة بصفات خاصة تجعلها تفي بشروط المخلبية وهي احتوائها على مجموعتين وظيفيتين على الاقل واحتمال هذه المجاميع مواقع في الجزيئة تؤهلها على تكوين حلقة مع ذرة الفلز (40) ، وبالتالي لها القدرة على تكوين معقدات مخلبية حيث بيّن Yoe و Sarver (71، 72) بالتفصيل طبيعة تلك المجاميع الوظيفية ومتطلبات تكوين المعقدات المخلبية ووضع Mellan (73) و Diehl (74) في دراسات عديدة لمركبات الأزو غير المتجانسة الحلقة قائمة بالمجاميع الفعالة التي تكوّن الحلقات المخلبية وقد بيّننا ان طبيعة الذرات التي تبنى منها الحلقة المخلبية وحجم الحلقة المخلبية وحجم الايون المركزي من اهم العوامل التي تؤثر في تكوين المعقد المخلبي ، وبينت دراساتها ان تلك العضيدات قد تكون ثنائية السن (Bidentate) او ثلاثية السن (Tridentate) او اكثر .

ان اغلب مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة هي ثلاثية السن (Tridentate) حيث تشترك ذرة نتروجين مجموعة الأزو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة وذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة وذرة احد المجاميع الفعالة الموضوعة في الموقع اورتو في عملية التناسق مكونة حلقة مخلبية خماسية مستقرة ، حيث ان الارتباط عن طريق ذرة نتروجين مجموعة الأزو القريبة من الحلقة غير المتجانسة يعطي حلقة مخلبية رباعية غير مستقرة (75، 76) .

ان توزيع الكثافة الالكترونية على ذرات النتروجين في هذه المركبات يحصل فيه اختلاف عند ارتباط العضيدة بالفلز عما كان عليه قبل الارتباط (العضيدة الحر)

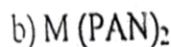
ويعتمد هذا الاختلاف على طبيعة المجموعة الاخرى المرتبطة بمجموعة الأزو وهل هي دافعة ام ساحبة للالكترونات وقد بينت العديد من الدراسات (77، 78، 79) للطيف الالكتروني لمعقدات النحاس مع ثلاث عضيدات ، تختلف في طبيعة احدي المجموعتين المرتبطتين لمجموعة الأزو وتنشابه في كون المجموعة الاخرى هي نفسها في العضيدات الثلاثة وهي (2- نفتول) ، ان توزيع الكثافة الالكترونية على ذرتي نتروجين مجموعة الأزو في حالة العضيدة المتجانس الحلقة متساوية ، حيث اظهر الطيف قمة واحدة ذات شدة عالية كما في الشكل (1-1) a,c .

اما توزيع الكثافة الالكترونية على ذرتي نيترجين مجموعة الأزو وذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة كان غير متساوي حيث اظهر الطيف ثلاث قمم تدل على ثلاثة انواع من ذرات النتروجين كما في الشكل (1-1) b ، فقد تعود القمة الواقعة في مجال الطاقة العالي الى ذرة النتروجين القريبة من حلقة (2- نفتول) التي تشارك في تكوين الحلقة المخيلية ، والقمة الواقعة بعدها تعود لذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة والتي تشارك ايضاً في تكوين الحلقة المخيلية ، بينما تعود القمة الثالثة والواقعة في موقع الطاقة الواطئ الى ذرة نتروجين مجموعة الأزو غير المشتركة في تكوين الحلقة المخيلية ، والتي من المتوقع ان تكون الكثافة الالكترونية حولها عالية بسبب تأثير العوامل الالكترونية ، حيث انها لا تمنح الكترونها الى اوربيتالات d الفارغة للفلز



شكل (1-1): الطيف الالكتروني N(1s) الذي يبين الارتباطات في معقدات أصباغ الأزو

الجسرية.



7-1 الأشكال الهندسية لمعقدات الفلزات الانتقالية :

أوضحت العديد من الدراسات التي أجريت بواسطة الأشعة السينية (X-Ray) لمعرفة الصيغ التركيبية لمعقدات فلزات انتقالية مع كواشف عضوية لا تحتوي على مجموعة الأزو (80، 81، 82)، وكواشف عضوية من نوع البريديل أزو (23، 36، 83)، وكواشف عضوية من نوع الايميدازوليل أزو (43)، وكواشف عضوية من نوع الثيازوليل أزو (1)، ان الأشكال الهندسية لتلك المعقدات تتأثر وتتغير بالعوامل الآتية :

1. الدالة الحامضية للوسط .
 2. عدد مواقع الارتباط التي يحتويها العضيدة .
 3. الموقع الفراغي للمجاميع الفعالة ، حيث تحتوي بعض العضيدات على مجاميع فعالة في موقع فراغي غير ملائم لتكوين حلقة مخرية .
- ان العوامل السابقة الذكر تؤثر تأثيراً كبيراً على عدد الاواصر التناسقية في المعقد وبذلك على نوعية التهجين والشكل الهندسي للمعقد .

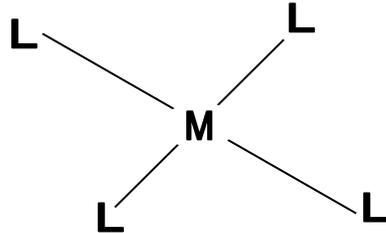
وقد بينت تلك الدراسات ان الأشكال الهندسية الشائعة لهذه المعقدات هي :

1. المربع المستوي (Square Planer) : كما في معقدات Pd^(II) مع PAR⁽²³⁾ و Ru^(II) مع α/β -NaiR⁽⁸⁴⁾ و Pd^(II) مع TADAB⁽⁸⁵⁾ و Pt^(II) مع en⁽⁸⁶⁾ .
2. ثماني السطوح (Octahedral) : كما في معقدات Cu^(II) و Ni^(II) مع abpy⁽⁸³⁾ و Cu^(II) مع العضيدات Formic و 2-Aminobenzothiazol⁽¹⁾ و Cd^(II) مع 6-CIBTAN⁽¹³⁾ و Fe^(II) و Fe^(III) مع TAN^(60، 71) و Cu^(II) مع DMPAP⁽³⁶⁾ و Cu^(II) مع BIANA⁽⁴³⁾ و K₂PtCl₆⁽²⁶⁾ .
3. هرم مربع القاعدة (Square Pyramidal) : كما في معقدات Ni^(II) مع Triarsine و Zn^(II) مع bis (Salicyl aldehyde ethylene diimine)⁽⁸⁰⁾ . وهناك معقدات ذات اعداد تناسقية عالية واشكالها متعددة وذات اهمية قليلة وغير مستقرة .

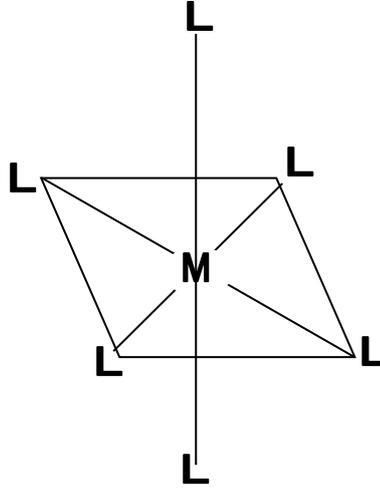
وفي ادناه نبين الرسوم التوضيحية لهذه الاشكال مع نوع التهجين :

الشكل : مربع مستوي Square Planer

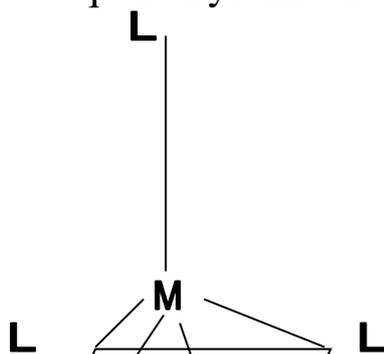
التهجين : dsp²



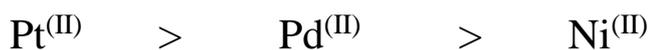
الشكل : ثماني السطوح Octahedral
التهجين : d^2sp^3 او sp^3d^2



الشكل : هرم مربع القاعدة Square Pyramidal
 التهجين : Sp^2d^2



8-1 حالة التأكسد (II) للنیکل والبلاديوم وان
 تعتبر حالة التأكسد (II) لهذه الفلزات
 حالات التأكسد استقراراً للعناصر الثلاثة
 جميع الايونات السالبة المعروفة ، تتشابه الفلزات الثلاثة في حالة تأكسدها (II) مع
 بعضها كيميائياً وتميل الى تكوين مركبات معقدة تزداد استقراريتها حسب التسلسل
 الآتي (40) :



يكون $Ni^{(II)}$ عدداً كبيراً من المعقدات تأخذ الاشكال ثمانية السطوح
 (Octahedral) والمربع المستوي (Square Planer) ورباعي السطوح
 (Tetrahedral) وان اغلبية معقدات $Pd^{(II)}$ و $Pt^{(II)}$ هي ذات شكل مربع
 مستوي (80) ، وذلك لان حجم هذين الأيونين كبير بما فيه الكفاية وقادرة على استيعاب
 اربعة عضيدات في شكل المربع المستوي والتي لا تستطيع هذه الأيونات استيعابها
 في شكل رباعي السطوح وخاصة اذا كانت العضيدات كبيرة لذلك فان المعقدات
 الرباعية السطوح لهذه الايونات قليلة جداً وخاصة ايون البلاتين (II) ، وعلى العكس
 من ذلك فان أيون النيكل الثنائي الصغير الحجم نسبة الى الأيونين الآخرين يمكن ان
 يستوعب اربعة عضيدات كبيرة في شكل رباعي السطوح وهذا ما يفسر وجود
 معقدات للنیکل بهذا الشكل .

اما حالة التأكسد (IV) للبلاتين ، فهي ايضاً حالة مستقرة واهم املاحها هو
 كلوريد البلاتين الرباعي والذي يحضر على شكل معقد مع البوتاسيوم وهو راسب ذو
 لون اصفر صيغته (K_2PtCl_6) ، ويكوّن البلاتين (IV) معقدات تناسقية مستقرة
 تأخذ الشكل الثماني السطوح (80) .

الهدف من البحث

1. تحضير عضيدة جديد من نوع الثيازوليل أزو (ثلاثية السن) ، تحتوي على مواقع تناسق عديدة ومعوصلات على كلا المجموعتين على جانبي مجموعة الأزو .
2. اجراء مسح طيفي للكاشف في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية من الطيف ومن ثم تعيين ثوابت التأين له .
3. تحضير معقدات الأيونات الفلزية (Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4}) مع هذه العضيدة المحضرة وتحديد الظروف الفضلى لها كحجم الكاشف والداله الحامضية وتأثير الزمن ودرجة الحرارة ومن ثم تحديد صيغتها الجزيئية وثوابت الاستقرارية لها .
4. اقتراح الصيغ التركيبية والاشكال الهندسية لمعقدات الأيونات المدروسة مع العضيدة المحضرة وذلك اعتمادا على النتائج المستحصلة وبالمقارنة مع الدراسات السابقة المنشورة في الادبيات .
5. ابداء التوصيات والمقترحات فيما يخص العمل المستقبلي بخصوص هذا الكاشف وعلاقته بتكوين المعقدات مع الفلزات الانتقالية .

الفصل الثاني

الجزء العملي

2- الجزء العملي

تم استخدام الماء المقطر ، (Distilled Water) ، عند اجراء التجارب وتحضير المحاليل.

1-2 المواد الكيميائية المستخدمة :

الجدول (1-2) يبين المواد الكيميائية المستخدمة في البحث والشركات المجهزة ودرجة النقاوة .

جدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة

Substances	Formula	Company	Purity
ماء البروم	Br ₂	B.D.H	98%
حامض الخليك الثلجي	CH ₃ COOH	=	99.5%
الامونيا المركزة	NH ₃	=	25%
حامض الفسفوريك	H ₃ PO ₄	=	98%
حامض الكبريتيك المركز	H ₂ SO ₄	=	98%
الكحول الأيثلي	C ₂ H ₅ OH	=	99.99%
الهيدرازين	N ₂ H ₄	Aldrich	99%
حامض الخليك المركز	CH ₃ COOH	B.D.H	99%
ثنائي مثيل فورماميد DMF	C ₃ H ₇ NO	Merck	99.5%
الكحول الميثلي	CH ₃ OH	B.D.H	99.8%
حامض التارتريك	C ₄ H ₆ O ₆	Fluka	99%
ثنائي مثيل كلايوكسيم	C ₄ H ₈ O ₂ N ₂	Merck	99.5%
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	B.D.H	98%
ثايوسيانات الامونيوم	NH ₄ SCN	BD.H	%99
نترات الصوديوم	NaNO ₂	Merck	99%
2- هيدروكسي - 3- حامض النفثويك	C ₁₁ H ₈ O ₃	Aldrich	98%
خلات الامونيوم	CH ₃ COONH ₄	Fluka	98%
باراتلودين	C ₇ H ₉ N	B.D.H.	99%
نترات النيكل	Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Fluka	99%
نترات البلاديوم	Pd(NO ₃) ₂ . 2H ₂ O	Fluka	99%
كلوريد البوتاسيوم	KCl	Merck	99%
حامض سداسي كلورو البلاتين الرباعي	H ₂ PtCl ₆	Merck	99%

2-2 الاجهزة المستخدمة :

1. قيست الدالة الحامضية للمحاليل باستخدام جهاز :
pHM 62 Standard pH Meter
2. سجلت اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية (Uv. Visb.) باستخدام جهاز:
Cintra 5 GBC – Uv. Visb. Spectrophotometer
3. سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) باستخدام جهاز :
Testscan Shimad Zu FTIE 8000 Series
4. قيست درجات الانصهار باستخدام جهاز :
Digital Electrothermal Melting Point Apparatus
5. قيست التوصيلية الكهربائية المولارية باستخدام جهاز :
(Digital Conductivity Meter (Alpha – 800 , Courtcloud Ltd , In Dover . – England)

6. عينت تراكيز الايونات الفلزية باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبى باستخدام جهاز :

(Shimadzn – AA – 160) Atomic Absorption / Flame Emission Spectrophotometer

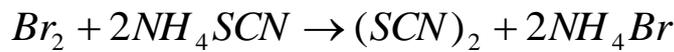
7. اجريت القياسات المغناطيسية باستخدام جهاز :

Susceptibility , Model MSB-MK1 Balance , Magnetic

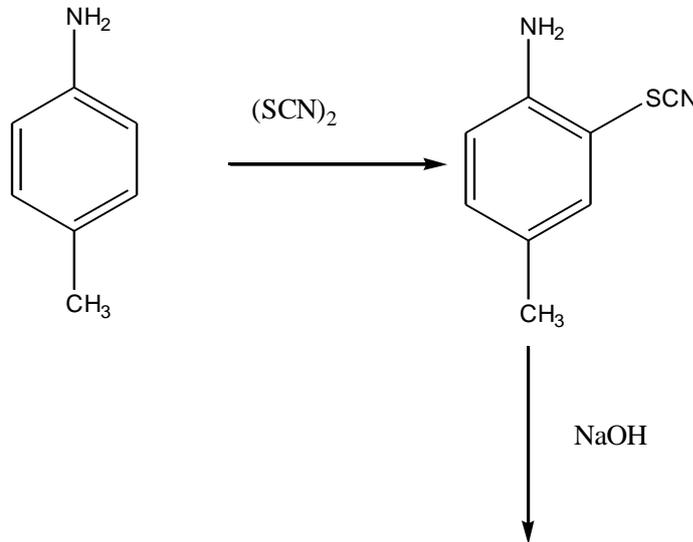
3-2 تحضير المادة الاولية (2 – امينو – 6 – ميثيل بنزو ثيازول)

: (90) (2 – Amino – 6 – methyl benzo thiazol)

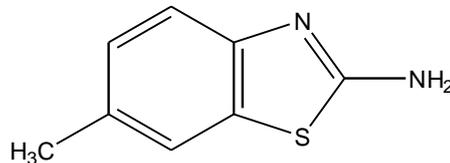
اضيف 1.1 سم³ من ماء البروم المذاب في 30 سم³ (0.5 مول) من حامض الخليك الثلجي قطرة قطرة وخلال مدة ساعة ونصف الى مزيج مكون من [2.14 غم (0.02 مول) باراتلودين و 3.65 غم (0.05 مول) ثايوسيانات الامونيوم مذابة في 70 سم³ (1.17 مول) من حامض الخليك الثلجي] مع التحريك المستمر والتبريد الى 15 م° ، وبعد انتهاء الاضافة ترك المزيج ليستقر لمدة 15 دقيقة ثم خفف بالماء المقطر (250 سم³) ، اضيف اليه هيدروكسيد الصوديوم الصلب 1 غم فترسب 2-امينو – 6- ميثيل بنزو ثيازول بشكل مادة صلبة صفراء اللون ، رشح واعيدت بلورته بالماء المقطر الساخن ، وتم الحصول على راسب ابيض – مصفر ابري ، ترك ليجف في الهواء ، نسبة المنتج 65% ، ودرجة انصهاره (135-136) م° .
والمعادلات التالية توضح خطوات هذا التفاعل :



الثياسيانوجين

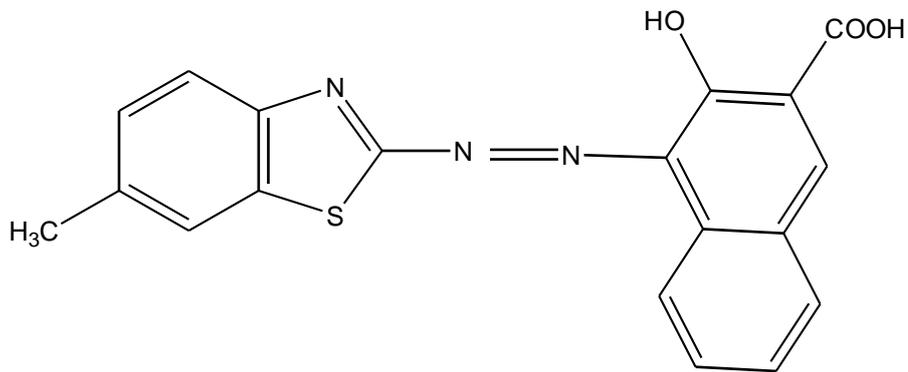
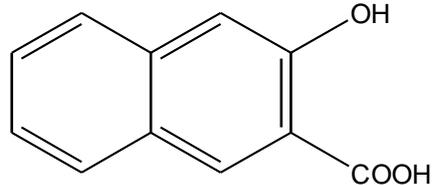
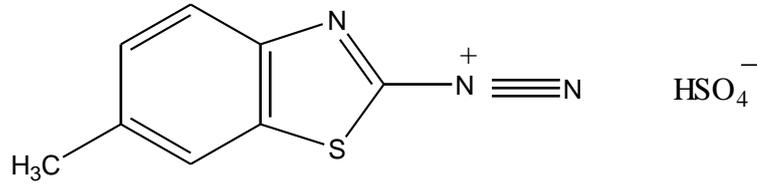
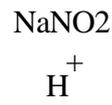
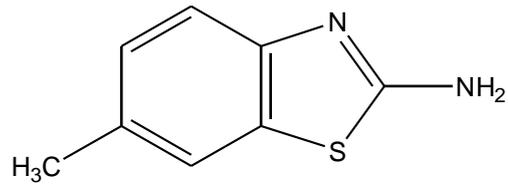


2 – Amino – 6 – methyl benzothiazol



2-4 تحضير العضية (Me BTANA - 6) :

حضر العضية (Me BTANA - 6) وفقاً للطريقة المقترحة من قبل العالم شيباتا⁽³⁶⁾ ، اذ تم اذابة 3.2 غم (0.0195 مول) من المشتق الاميني للبنزوثيرازول (2 - امينو 6 - مثيل بنزوثيرازول) المحضر في الفقرة (2-3) في 20 سم³ من مزيج حامضي 1:1 (H₃PO₄ : H₂SO₄) المركزين حيث تكوّن محلول اصفر⁽⁹¹⁾ ، اضيف اليه 35 سم³ (0.5 مول) من محلول 10% نترت الصوديوم قطرة قطرة وخلال مدة نصف ساعة وهو في حمام ثلجي درجة حرارته يجب ان لا ترتفع اكثر من 5 °م ويراعى خلال الاضافة التحريك المستمر ، ترك المحلول لمدة 15 دقيقة لاتمام عملية الديدزة (Diazotization) ، اذ تكوّن معلق أصفر هو ملح الدايزونيوم للمشتق الاميني للبنزوثيرازول⁽⁹²⁾ ، حفظ هذا الملح في حمام ثلجي وتحت 0 °م⁽²⁹⁾ . اضيف ملح الدايزونيوم الى محلول (2- هيدروكسي- 3- حامض النفثويك) (المحضر باذابة 3.7غم (0.0196 مول) منه في 30سم³ في محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم لانجاز تفاعل الازدواج (Coupling Reaction) ، فتكون حالاً لحظة الاضافة محلول أحمر غامق جداً وعند استمرار الاضافة تكوّن راسب أحمر داكن ، ترك ليستقر ، رشح وغسل بالماء المقطر الساخن للتخلص من الشوائب العضوية والاملاح العضوية، جفف الراسب في درجة حرارة المختبر ، درجة انصهاره (190-192) °م ، النسبة المئوية للمنتوج 72% ، والمعادلات التالية توضح خطوات هذا التفاعل :



1-[(6-مئيل - 2 - بنزوئيازوليل) آزو] - 2 - هيدروكسي - 3 - حامض النفثويك
6-MeBTANA

5-2 تحضير المحاليل المنظمة (Buffer Solutions) (90) :

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز 0.01 مولاري من اذابة 0.7708 غم (0.01 مول) خلات الامونيوم في (1) لتر ماء مقطر ويتم الحصول على الدالة الحامضية المطلوبة باضافة محلول الامونيا المركزة او حامض الخليك المركز الى محلول خلات الامونيوم قبل اكمال الحجم ، وقد حضرت هذه المحاليل في مدى من الدالة الحامضية pH (10-2.5) .

6-2 تعين ثوابت التآين للعضيدة (93 - 98) :

استخدمت طريقة التسحيح المجهادي لتعيين ثوابت التآين للعضيدة باعتباره حامضاً ضعيفاً حيث تم قياس pH لمحلول العضيدة عند كل اضافة من القاعدة واستخدم محلول 0.1 مولاري NaOH وسح محلول العضيدة (حامض ضعيف) مقابل محلول قاعدة NaOH ، وتم الحصول على قراءات عديدة للدالة الحامضية ومن الخط البياني المرسوم لقيم pH مقابل حجم القاعدة المضافة وتم استحصال قيمتي ثابت التآين للعضيدة Ka_1 , Ka_2 .

7-2 دراسة طيفية للعضيدة في محاليل مختلفة الحامضية وتعيين نقطة الأزوسبتك :

لمعرفة تأثير حامضية الوسط على الخواص الطيفية للعضيدة ، حضرت محاليل عديدة بحجم (5سم³) من العضيدة في قنينة حجم (15سم³) بتركيز (10⁻⁴ مولاري) وبمديات من الدالة الحامضية من (5 - 12) واجري لها مسح طيفي بالاشعة فوق البنفسجية - المرئية (Uv. Visb.) ضمن المدى (400-700) نانومتر . واستخدمت هذه الطريقة لتعيين ثوابت التآين للعضيدة وذلك لغرض مقارنة النتائج مع الطريقة المجهادية حيث رسمت قيم الدالة الحامضية (pH) للمحاليل السابقة الذكر مع امتصاصياتها واستحصلت قيمتي ثابتي التآين للعضيدة Ka_1 , Ka_2 من الخط البياني المرسوم .

8-2 تحضير محاليل املاح الفلزات :

تم تحضير المحاليل المائية القياسية لاملاح كل من ايونات $Pt^{(IV)}$, $Pt^{(II)}$, $Pd^{(II)}$, $Ni^{(II)}$ (0.826 , 0.966 , 0.532, 0.580) غم من كل منها على التوالي في 200 مل من المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة (2-5) للحصول على تركيز (0.01 مولاري) ، كما حضرت سلسلة من التراكيز المطلوبة تراوحت ما بين (10^{-2} - 10^{-5} مولاري) وذلك بتخفيف المحلول القياسي في المحاليل المنظمة .

9-2 تحضير محلول العضية :

تم تحضير محلول العضية القياسي من اذابة (0.726) غم من المادة الصلبة المحضرة في الفقرة (2-4) في 200 مل من الكحول الايثيلي المطلق للحصول على تركيز (0.01) مولاري ، كما حضرت سلسلة من التراكيز المطلوبة تراوحت ما بين (10^{-2} - 10^{-5} مولاري) وذلك بتخفيف المحلول القياسي في الكحول الايثيلي .

10-2 تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم (λ_{max}) لمحاليل مزج

العضيدة والايونات الفلزية :

تم اجراء الاختيار الاولي لتفاعل الكاشف مع الايونات الفلزية ، حيث اخذت مجموعة من انابيب الاختبار ووضع في كل منها 5 سم³ من محاليل الايونات قيد الدراسة وبتركيز (10^{-4} مولاري) ثم اضيف اليها محلول الكاشف (10^{-4} مولاري) قطرة قطرة مع الرج حيث حصلنا على تغير في لون المحلول دلالة على تكوين المعقد ، حيث اعطى النيكل الثنائي محلولاً ذا لون بنفسجي مزرق والبلاديوم الثنائي محلول ذات لون ازرق والبلاتين الثنائي محلولاً ذا لون ازرق والبلاتين الرباعي محلولاً ذا لون بنفسجي ، وحدد الطول الموجي للامتصاص الاعظم (λ_{max}) لمحلول العضية ومحاليل المعقدات باجراء المسح الطيفي لها في جهاز الاشعة فوق البنفسجية - المرئية (Uv. Visb.) وللمدى من (300-800) نانومتر وتمت مقارنتها مع قياسات محاليل العضية الحرة والايونات الحرة لنفس التراكيز ، وقد تبين من هذه الدراسة ان قمم الامتصاص العظمتظهر عند (λ_{max}) (460) نانومتر ولمعقدات الفلزات $Pt^{(IV)}$, $Pt^{(II)}$, $Pd^{(II)}$, $Ni^{(II)}$ ، كانت (585 ، 580 ، 610 ، 575) نانومتر على التوالي .

12-2 تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات :

لقد تبين في الفقرة (2-9) ان قمم الامتصاص الاعظم هي (585 ، 580 ، 610 ، 575) نانومتر الى كل من معقد $Pt^{(IV)}$, $Pt^{(II)}$, $Pd^{(II)}$, $Ni^{(II)}$ على التوالي ، وباعتماد هذه الاطوال الموجية تم تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات بالطريقة الطيفية قيد الدراسة وتشمل ماييلي :

2-11-1 حجم الكاشف :

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 سم³) ووضع في كل منها (1 سم³) من محلول أيون النيكل (5×10^{-5} مولاري) ، ثم اضيف اليها على التوالي حجوم مختلفة من محلول الكاشف (6- MeBTANA) (5×10^{-5} مولاري) تراوحت من (0.5 – 3) سم³ ثم اكمل الحجم بالماء المقطر ، الى حد العلامة وسجلت الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (λ_{max}) للمعقد مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكافة المحاليل ، اعيدت التجربة نفسها لبقية الايونات الفلزية .

2-11-2 الدالة الحامضية :

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 سم³) ووضع في كل منها (1 سم³) من محلول أيون النيكل (5×10^{-5} مولاري) و اضيف اليه الحجم الافضل من الكاشف الذي حدد في الفقرة (2 – 11 – 1) 2.5 سم³ بعدها ضبطت حامضية المحاليل باستعمال المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة (2-5) للحصول على محاليل تتراوح دوالها الحامضية ما بين (3.5 – 9.5) و اكمل الحجم بالماء المقطر ، الى حد العلامة ، وقيست الامتصاصية عند (λ_{max}) للمعقد مقابل محلول الكاشف كمرجع لكافة المحاليل ، و اعيدت التجربة نفسها لبقية الايونات الفلزية .

2-11-3 تأثير الزمن:

اخذت قنينة حجمية سعة (10 سم³) ووضع فيها (1 سم³) من محلول أيون النيكل (5×10^{-5} مولاري) ثم اضيف اليها الحجم الافضل من الكاشف بنفس التركيز و اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ، ثم قيست الامتصاصية لهذا المحلول عند الامتصاص الاعظم للمعقد وبمدد زمنية تراوحت ما بين (0 – 140 دقيقة) وثبت الزمن المفضل لاتمام التفاعل ، اعيدت التجربة نفسها لبقية الايونات الفلزية .

2-11-4 تأثير درجة الحرارة:

اخذت قنينة حجمية سعة (10 سم³) و اضيف اليها (1 سم³) من محلول أيون النيكل (5×10^{-5} مولاري) و اضيف اليها الحجم الافضل من الكاشف بنفس التركيز و اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ، ثم وضعت في حمام مائي تراوحت فيه درجات الحرارة ما بين (10 – 80 م°) وقيست الامتصاصية لهذا المحلول عند الامتصاص الاعظم (λ_{max}) للمعقد بهذا المدى من درجات الحرارة ، وثبتت درجة الحرارة الفضلى التي اعطت اعلى امتصاصية ، اعيدت التجربة نفسها لبقية الايونات الفلزية .

12-2 منحنى المعايرة :

أخذت مجموعة من قناني حجمية سعة (10 سم³) واضيفت الى كل منها (1سم³) من محلول أيون النيكل والحجم الافضل من الكاشف وتراوحت تراكيز المحاليل ما بين (3×10^{-5} - 10^{-4}) واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ، وسجلت الامتصاصية لهذه المحاليل عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (λ_{max}) للمعدن الفلزي واعيدت التجربة نفسها لبقية الايونات الفلزية قيد البحث ، وعينت التراكيز الفضلى والتي تخضع امتصاصياتها لقانون لامبرت - بير في الامتصاصية .

13-2 تعيين صيغة المعدن :

من خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الايون الفلزي الى العضيدة للمعدن المتكونة في المحلول وباستخدام طريقتي التغيرات المستمرة (طريقة جوب) والنسبة المولية:

أ. **طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) Continuous Variations Method :**

أخذت مجموعة من القناني سعة (10سم³) واضيف اليها حجوم مختلفة تراوحت ما بين (0 - 10 سم³) من تراكيز (5×10^{-5} مولاري) من محلول أيون النيكل ثم اضيف اليها حجوم تراوحت ما بين (0 - 10 سم³) من تراكيز (5×10^{-5} مولاري) من محلول الكاشف بحيث يكون الحجم في كل القناني متساوي مع الاختلاف في نسب الاضافات ، سجلت الامتصاصية عند الامتصاص الاعظم (λ_{max}) للمعدن مقابل محلول الكاشف كمحلول مرجعي ، اعيدت التجربة نفسها لبقية الايونات الفلزية .

ب. **طريقة النسبة المولية Mole Ratio Method :**

أخذت مجموعة من القناني سعة (10سم³) واضيف اليها (1سم³) من تركيز (5×10^{-5} مولاري) من محلول أيون النيكل ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من محلول الكاشف ذي التركيز (5×10^{-5} مولاري) تراوحت بين (0.25 - 2.5 سم³) واكمل الحجم بالماء المقطر ، الى حد العلامة وقيست الامتصاصية لهذه المحاليل عند الامتصاص الاعظم (λ_{max}) للمعدن مقابل محلول الكاشف المحضر كمحلول مرجعي ، اعيدت التجربة نفسها لبقية الايونات الفلزية .

14-2 ايجاد درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعدن المتكونة :

أخذت قنينة حجمية سعة (10سم³) ووضع فيها (1سم³) من تركيز (5×10^{-5} مولاري) من محلول أيون النيكل واضيفت اليها (1سم³) من محلول الكاشف (5×10^{-5} مولاري) واكمل الحجم الى حد العلامة وقيست الامتصاصية عند الامتصاص الاعظم (λ_{max}) مقابل الكاشف المحضر كمحلول مرجع وتم الحصول على قيمة الامتصاصية للمعدن وهو في حالة تفكك جزئي (A_s) ثم اعيدت التجربة نفسها ولكن بتغيير حجم الكاشف حيث اخذ حجم الكاشف الافضل والمبين في الفقرة (2 - 11 - 1) لكل أيون فلزي وقيست الامتصاصية عند (λ_{max}) للمعدن وتم

الحصول على قيمة الامتصاصية العائدة للمعقد وهو بحالة غير متفككة (A_m) اعيدت التجربة نفسها لبقية الأيونات الفلزية مع مراعاة الظروف الفضلى لتكوين معقداتها ، وتم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار من قيم الامتصاصية هذه كما مبين لاحقاً في الفصل الثالث (النتائج والمناقشة) الفقرة (7-3) .

15-2 تحضير المعقدات الصلبة :

مراعاً للظروف الفضلى التي درست في الفقرة (11-2) فقد تم تحضير المعقدات الصلبة للأيونات الفلزية الانتقالية $Ni^{(II)}$, $Pd^{(II)}$, $Pt^{(II)}$, $Pt^{(IV)}$ مع العضيدة المحضرة .

2-15-1 تحضير معقد $Ni^{(II)}$ مع العضيدة *Me BTANA* - 6 :

حضر المعقد وذلك باضافة (0.726 غم) (0.002 مول) من العضيدة (المذاب في اقل كمية من الايثانول النقي) الى (0.290 غم) (0.001 مول) من ملح نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ المذاب في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية (8.5) ، حرك المزيج لمدة ساعة وترك ليستقر حيث تكوّن راسب ذات لون بنفسجي - مزرق ، رشح وغسل بالماء المقطر ، عدة مرات ، جفف في درجة حرارة المختبر ، وكانت نسبة المنتج (77.5%) ودرجة انصهاره (210-215 م°) .

2-15-2 تحضير معقد $Pd^{(II)}$ مع العضيدة *Me BTANA* - 6 :

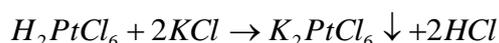
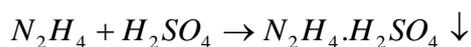
حضر المعقد وذلك باضافة (0.363 غم) (0.001 مول) من العضيدة (المذاب في اقل كمية من الايثانول النقي) الى (0.266 غم) (0.001 مول) من ملح نترات البلاتينيوم $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ المذاب في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية (8.2) ، حرك المزيج لمدة ساعة واحدة وترك ليلة كاملة ليستقر فتكون المعقد الراسب ذو اللون الازرق ، رشح وغسل بالماء المقطر ، عدة مرات ، جفف في درجة حرارة المختبر ، وكانت نسبة المنتج 70% ، يتفحم الراسب فوق 180 م° .

2-15-3 تحضير معقد $Pt^{(II)}$ مع العضيدة (*Me BTANA*) - 6 :

تضمنت هذه الفقرة تحضير ملح البلاتين (II) من حامض سداسي كلورو البلاتين (IV) ، ثم تحضير المعقد التناسقي للبلاتين (II) مع العضيدة المحضر وحسب الفقرات الآتية :

أ. تحضير ملح البلاتين الثنائي (26 , 99) :

اذيب (1غم) (0.0026 مول) من حامض سداسي كلورو البلاتين الرباعي H_2PtCl_6 في (200 سم³) من الماء المقطر ، اضيف له محلول محضر من اذابة (6.4 غم) (0.086 مول) من KCl في (60 سم³) من الماء المقطر فتكون المعقد بوتاسيوم سداسي كلورو البلاتين الرباعي ($K_2 Pt Cl_6$) الاصفر اللون ، رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر ، البارد وجفف في فرن كهربائي ذي درجة حرارة (60 م°) . اذيب (0.3 غم) من كبريتات الهيدرازين [المحضرة من اضافة قطرات من حامض الكبريتيك المركز الى (20 سم³) من سائل الهيدرازين (N_2H_4)] في (7 سم³) من الماء المقطر واضيف محلول كبريتات الهيدرازين بالتدريج وبكميات قليلة جداً (لمنع عملية اختزال البلاتين الرباعي الى فلز البلاتين عند الاضافة الشديدة) الى ملح البوتاسيوم سداسي كلورو البلاتين الرباعي ($K_2 Pt Cl_6$) [المحضر من اذابة (2غم) منه في (25 سم³) من الماء المقطر] والموضوع في حمام مائي درجة حرارته (60-70 م°) ، وروعي اثناء الاضافة التحريك المستمر للمحلول ، ترك لمدة ساعتين حيث تحول لون المحلول الى احمر قرمزي ، رشح للتخلص من فلز البلاتين المتكون ، برد المحلول وترك لمدة يوم واحد حيث ترسبت بلورات ابرية حمراء براقية ، رشحت وغسلت عدة مرات بالماء المقطر ، البارد والمعادلات الآتية تبين التفاعلات اعلاه :



ب. تحضير معقد Pt^(II) مع العضية 6-MeBTANA :

حضر المعقد وذلك باضافة (0.363 غم) (0.001 مول) من العضية (المذابة في اقل كمية من الكحول الايثيلي النقي) الى (0.415 غم) (0.001 مول) من ملح بوتاسيوم رباعي كلورو البلاتين الثنائي K₂PtCl₄ المحضر في الفقرة (أ) اعلاه والمذاب في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية (8.0) ، حرك المحلول لمدة ساعة وترك ليلة كاملة حيث تكون راسب ذو لون ازرق مخضر ، رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر ، عدة مرات ، جفف في درجة حرارة المختبر ، وكانت نسبة المنتج 75% ، يتفحم فوق 200 م° .

2-15-4 تحضير معقد Pt^(IV) مع العضية 6-Me BTANA :

حضر المعقد وذلك باضافة (0.726 غم) (0.002 مول) من العضية (المذاب في اقل كمية من الكحول الايثيلي النقي) الى (0.486 غم) (0.001 مول) من ملح بوتاسيوم سداسي كلورو البلاتين الرباعي K₂PtCl₆ والمذاب في المحلول الدائري عند الدالة الحامضية (7.5) حرك المحلول لمدة ساعة وترك ليلة كاملة حيث تكون راسب ذو لون بنفسجي رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر ، ، جفف في درجة حرارة المختبر ، وكانت نسبة المنتج (70%) درجة انصهاره (200-205 م°) .

2-16 تشخيص المعقدات والقياسات الطيفية :

سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمعقدات الصلبة والمحضرة بشكل اقراص في صلب بروميد البوتاسيوم KBr وعند المدى (400-4000 سم⁻¹ ، كما اجريت قياسات اطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية - (Uv. - Visb.) لمحاليل المعقدات المحضرة المذابة فيالكحول الايثيلي النقي وبتراكيز تراوحت بين (5 × 10⁻⁵ - 10⁻⁴ مولاري) وباستخدام خلايا ذات مسار ضوئي (ا سم) مصنوعة من الكوارتز ، كما استخدمت مطيافية الامتصاص الذري اللهبى وباستعمال وقود (الهواء / الاستلين) لغرض التحليل الكمي للمعقدات المحضرة .

2-17 قياسات التوصيلية الكهربائية :

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية (Λ_m) لمحاليل العضية والمعقدات المحضرة في درجة حرارة (25 م°) في مذيبي الكحول الايثيلي وثنائي مثيل فورمايد (DMF) وبتراكيز (10⁻³ مولاري) لكافة المحاليل .

18-2 القياسات المغناطيسية :

اجريت القياسات المغناطيسية للمعقدات الصلبة بدرجة حرارة (25 ٴم) باستخدام جهاز Model MSB – MK1 Balance , Susceptibility Magnetic المصمم من قبل ايفان والذي يعمل بتقنية كوي Gouy method حيث يمتاز بسهولة وسرعة الاستخدام ويعمل على مبدأ زيادة وزن العينة البارامغناطيسية عند وضعها في مجال مغناطيسي بسبب انجذابها نحو هذا المجال .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

الفصل الثالث

3 - النتائج والمناقشة

تمهيد :

اختص بحثنا في تحضير الكاشف العضوي الجديد :

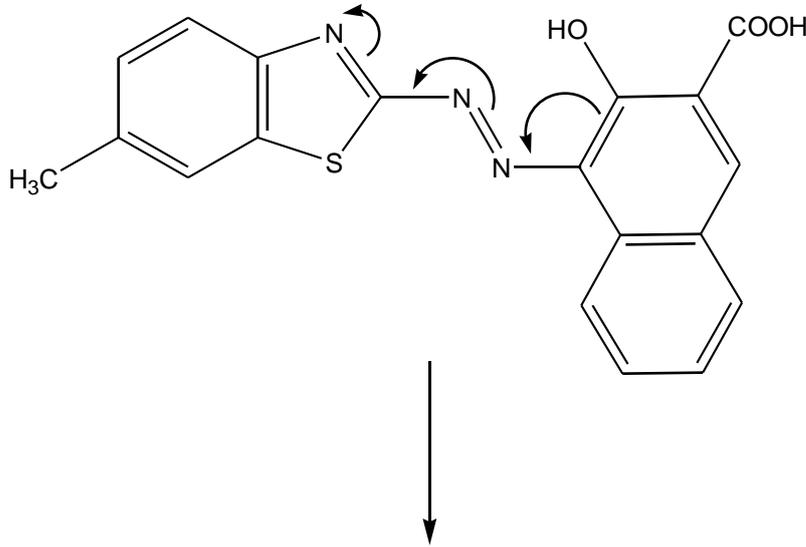
1- [(6- Methyl- 2- benzothiazolyl) azo] -2-hydroxy – 3 –
naphthoic acid (6- Me BTANA)

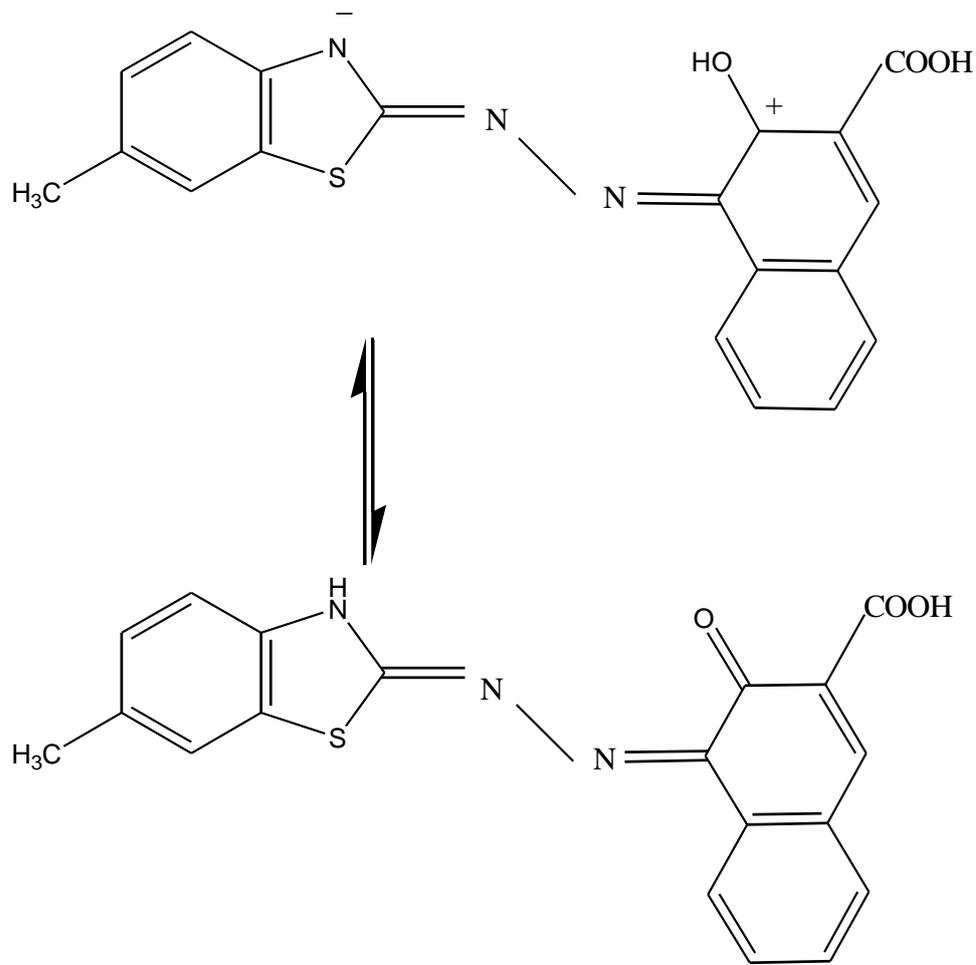
اذ يوفر هذا النوع من المعوضات على الحلقات العضوية مواقع تتاسق عديدة ومتنوعة فضلاً عن ان المعوضات المختارة هذه دافعة للالكترونات مما يزيد من

قابلية التناسق (100) ، وقد تم توضيح طريقة تحضير العضيدة في الجزء العملي الفقرة (4-2) ، وتم تحضير معقداتها مع الايونات الفلزية $Ni^{(II)}$ و $Pd^{(II)}$ و $Pt^{(II)}$ و $Pt^{(IV)}$. شخّصت العضيدة المحضرة بأطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv. Visb.) والأشعة تحت الحمراء (IR) وتمتاز هذه العضيدة كبقية عضيدات الأزو المعروفة بكونها صبغات أغلبها ذات ألوان غامقة (101 ، 104) . ومن خواص العضيدة المحضرة أيضاً عدم ذوبانها في الماء وقابليتها على الذوبان في المذيبات العضوية كالايثانول والايثر والكلوروفورم ، سندرج لاحقاً نتائج التحاليل الطيفية للعضيدة جنباً الى جنب مع نتائج التحاليل الطيفية للمعقدات الفلزية لغرض المقارنة والدراسة .

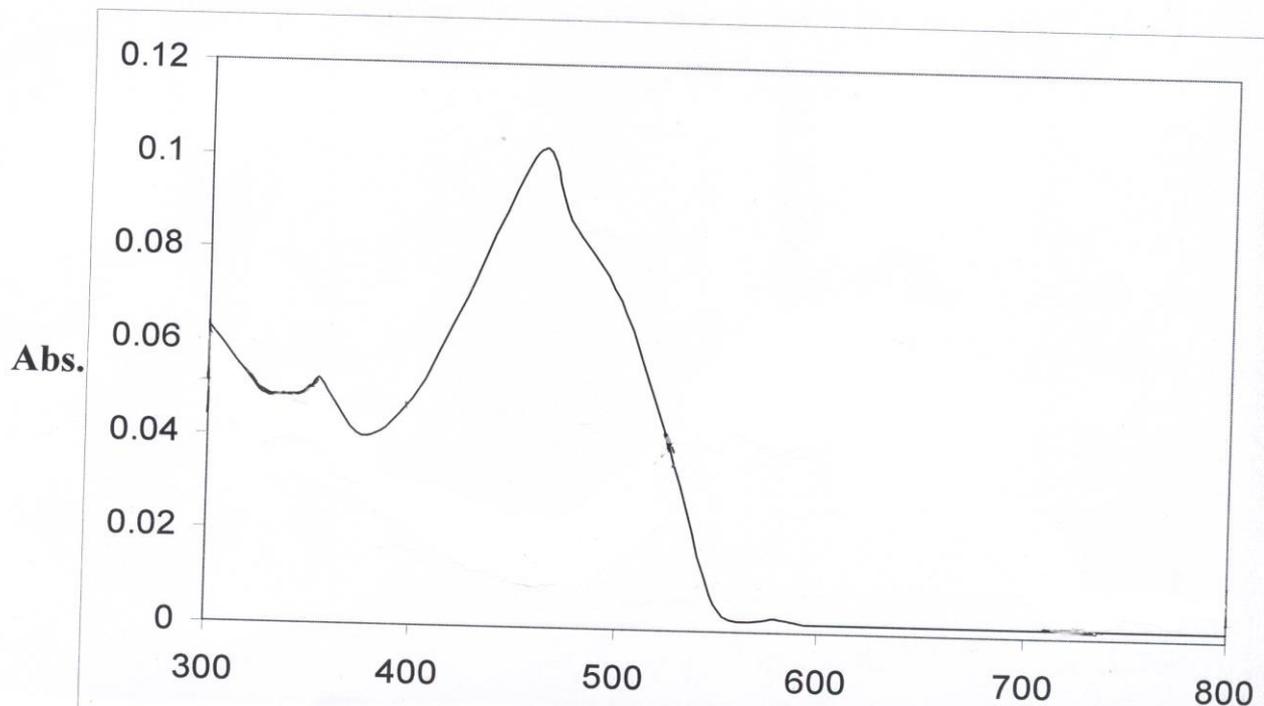
3-1 تشخيص العضيدة (6-MeBTANA) :

تم التشخيص الأولي للكاشف المحضر بإجراء مسح طيفي لمحلول الكاشف في الكحول الايثيلي في المنطقتين البنفسجية والمرئية ضمن المدى (300 – 800) نانومتر ، الشكل (3 – 1) واعطى الطيف قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (460) نانومتر ، فضلاً عن ظهور قمة ثانية في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف (355) نانومتر . تمثل القمة الأولى الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) العائدة للحلقات الاروماتية المقترنة من خلال مجموعة الأزو الجسرية -N=N- وهي امتصاص رنيني ، أي ناتج من انتقال الشحنة (Charge Transfer) حيث يحصل الانتقال من حلقة بنزين حامض النفثويك الى الحلقات غير المتجانسة عبر مجموعة الأزو كما موضح ادناه : (97)





وتمثل القمة الثانية في طيف الامتصاص الاثارات الموضعية ($\pi \rightarrow \pi^*$) للحلقات الاروماتية.

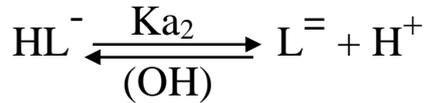
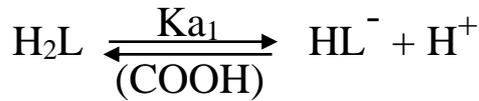


Wavelength (nm)

شكل (1-3) طيف امتصاص محلول العضية (10^{-4} مولاري)

2-3 تعيين ثوابت التآين للعضيدة :

من خلال مراجعة الادبيات وجد أن ثوابت التآين للالكتروليتات الضعيفة (حوامض أو قواعد) ، يمكن ان تعين بعدة طرق ومن اهمها الطريقة التي تعتمد على قياس التوصيلية الكهربائية وفقاً لقانون اوستوولد للتخفيف (97) ، وطريقة التسحيح المجهادي (Potentiometric Titration Method) (93 - 97) والطريقة الطيفية (Spectrophotometric Method) (13 ، 52 ، 105) . حيث تم استخدام طريقتي التسحيح المجهادي والطريقة الطيفية لتعين ثوابت التآين للعضيدة (6-Me BTANA) المحضرة في بحثنا هذا علماً ان العضيدة تحتوي على مجموعتين حامضيتين هما (-OH) ، (-COOH) واللذان تعدان من الحوامض الضعيفة ، وتتلخص الطريقة المجهادية بمعايرة الحامض الضعيف بواسطة قاعدة قوية معلومة العيارية مثل (0.1 M NaOH) اذ يتم قياس الدالة الحامضية (pH) للمحلول بعد كل اضافة معلومة في الحجم من محلول (NaOH). لقد ادرجت النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (1-3) كما تم رسم المنحني البياني بين الدالة الحامضية لمحلول العضيدة مقابل حجم القاعدة المضاف ، والشكل (2-3) يوضح هذه العلاقة . يتضح من المنحني انه يمكن الحصول على قيمتين لثابت تآين العضيدة وفقاً للمعادلات التالية (106) :



$$K_{a1} = \frac{[HL^-][H^+]}{[H_2L]}$$

$$K_{a2} = \frac{[L^-][H^+]}{[HL^-]}$$

وعند نقطتي التكافؤ فان :

$$[H_2L] = [HL^-]$$

$$[HL^-] = [L^-]$$

$$\therefore K_a = [H^+]$$

$$pK_a = pH$$

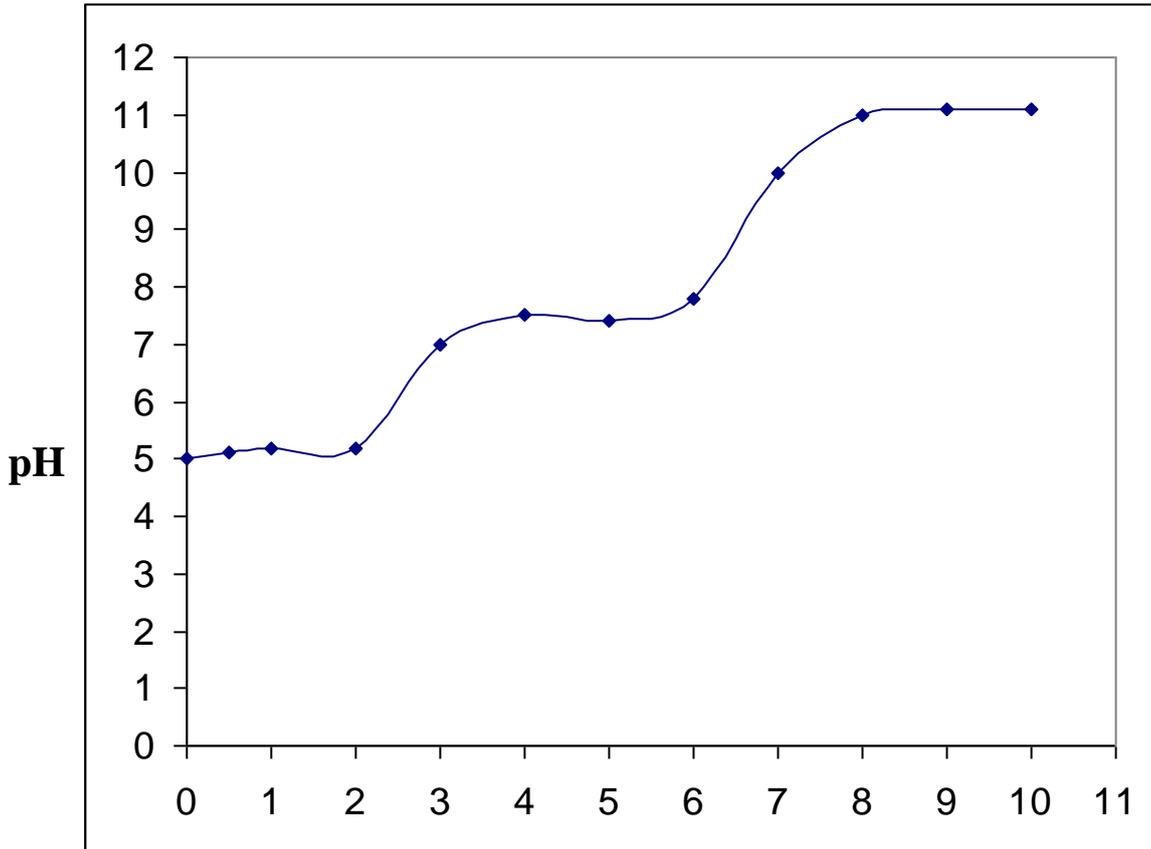
اما الطريقة الطيفية فتتضمن قياس امتصاصية محاليل العضية في اوساط مختلفة من الدالة الحامضية عند الطول الموجي (460) نانومتر وذلك باضافة الامونيا الى محلول العضية للحصول على الدالة الحامضية المعنية . لقد ادرجت النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (3-2) ، كما تم رسم المنحنى البياني بين الدالة الحامضية لمحلول العضية مقابل الامتصاصية ، والشكل (3-3) يوضح هذه العلاقة . يتضح من المنحنى ان العضية لها قيمتين لثابت التأيين .

وجدول (3-3) يبين مقارنة لقيم pK_a لعضية (6- Me BTANA) المحضر في بحثنا هذا مع قيم pK_a لبعض عضيديات الازو الاخرى .

ويتبين من الجدول اعلاه ان اضافة المجموعة (CH_3) في الموقع 6 للبنزوثيازول ادى الى زيادة قاعدية العضية كون هذه المجموعة دافعة لالكترونات فازدادت قيمة (pK_a) للعضية .

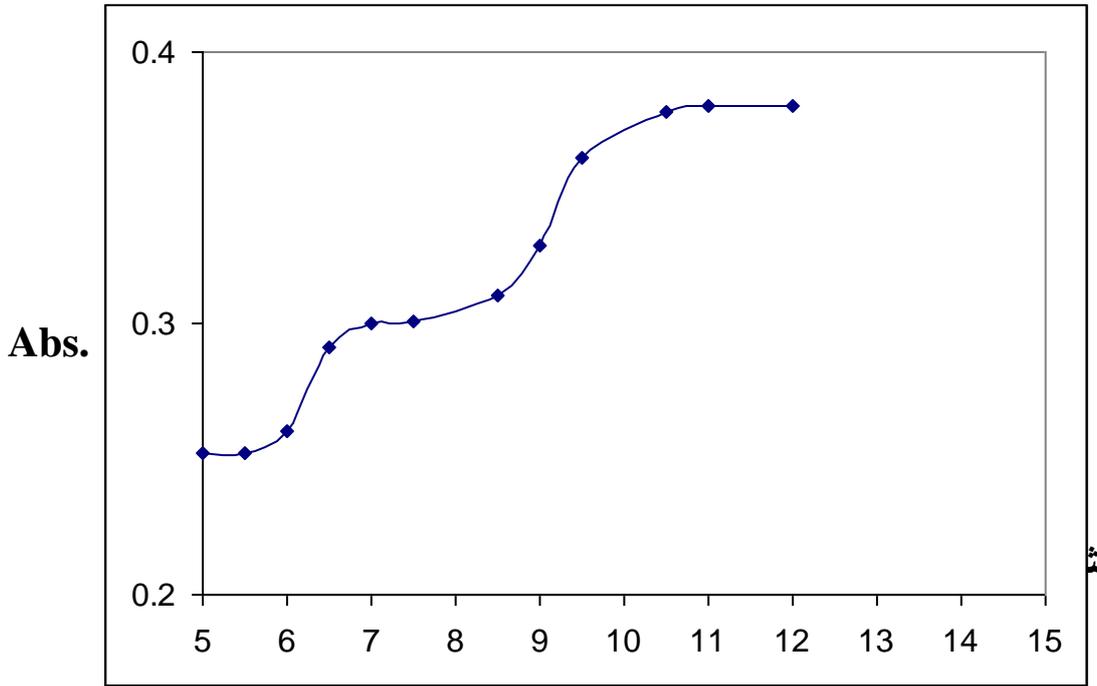
جدول (1-3) قيم الدالة الحامضية بتغيير حجم القاعدة المضافة لمحلول العسييدة

pH	Vol. of (0.1M) NaOH
5.0	0.0
5.1	0.5
5.2	1.0
5.2	2.0
7.0	3.0
7.5	4.0
7.4	5.0
7.8	6.0
10.0	7.0
11.0	8.0
11.1	9.0
11.1	10.0



5.0	0.252
5.5	0.252
6.0	0.260
6.5	0.291
7.0	0.300

7.5	0.301
8.5	0.310
9.0	0.329
9.5	0.361
10.5	0.378
11.0	0.380
12	0.380



جدول (3-3) مقارنة لقيم pK_a لعضيدة المحضرة مع عضيدات اخرى

العضيدة	$pH_{pK_{a1}}$	pK_{a2}	المصدر
6- Me BTANA	6.2 pot . 6.5 Spe .	9.2 pot . 9.5 spe .	بحثنا
B- BTANA	5.7 pot.	7.0 pot .	45
BTAN	-	7.8 pot .	45
TAN	-	8.9 pot .	45
BIANA	5.8 pot .	8.5 pot .	59

تبيين دراسة تأثير حامضية الوسط بأن (λ_{max}) تتغير بتغيير حامضية الوسط والشكل (3-4) يبين علاقة الامتصاصية في مديات مختلفة للدالة الحامضية مع الطول الموجي . يتبين من الشكل ان هناك نقطتي ازوسبتك لعضيدة وهذا ما يبرهن على ان العضيدة موجود بثلاث صيغ جزئية وكما موضح ادناه :

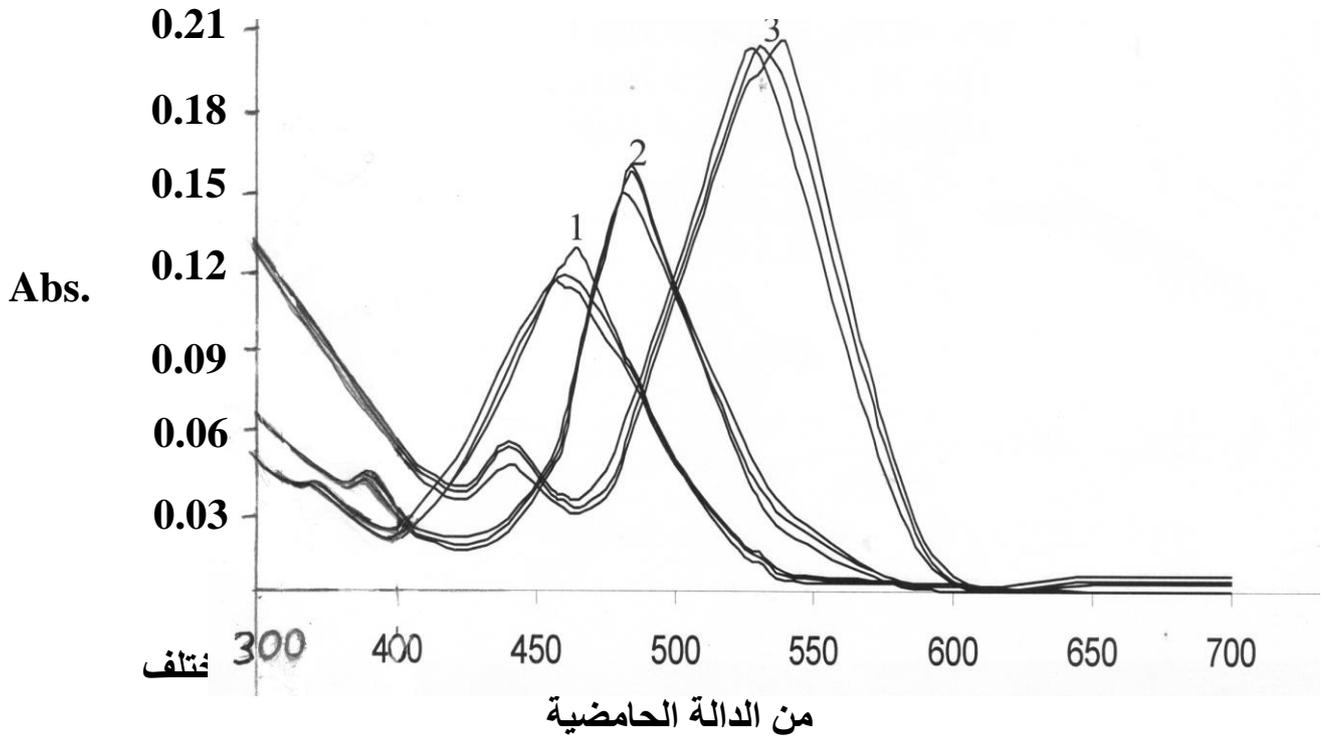


460 485 530 : (λ_{\max})

5.5 7.5 10.5 : pH

اللون : احمر ارجواني احمر برتقالي برتقالي

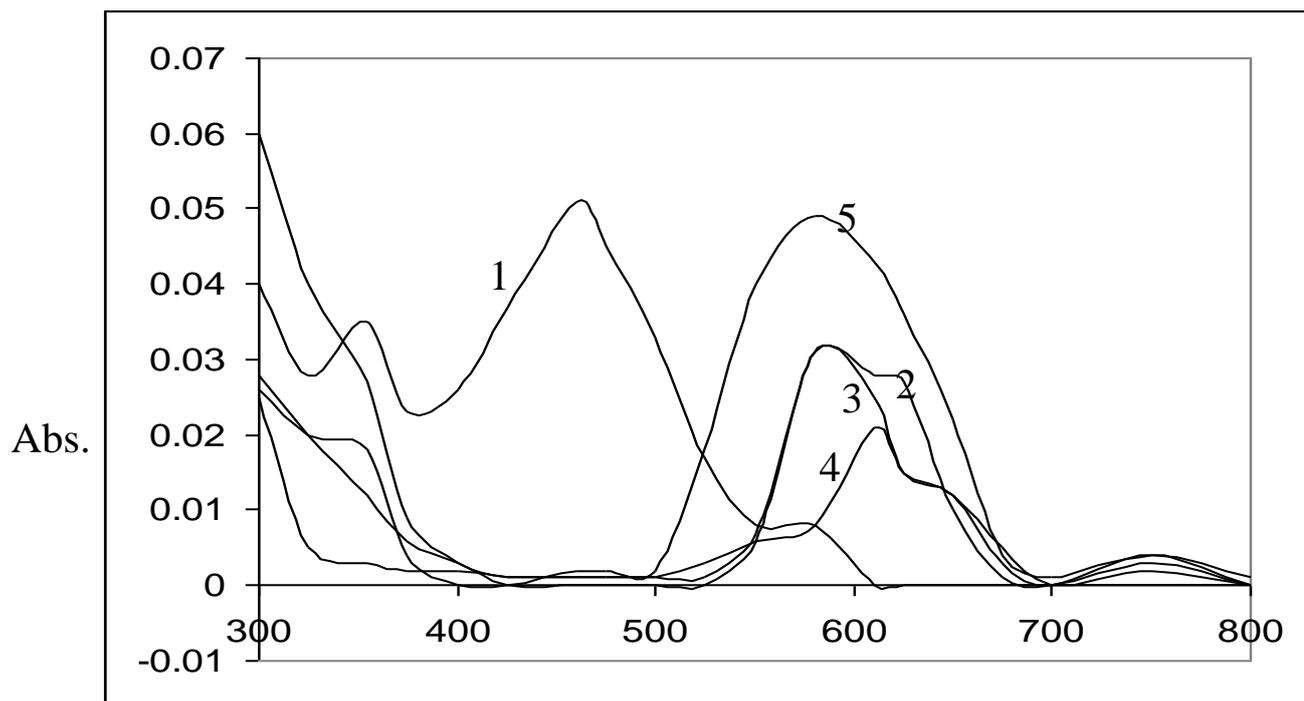
وفي دراسة قام بها Chang وجماعته (60) لبعض عضيدات الازو بينت ان (λ_{\max}) لهذه العضيدات تتغير بتغير حامضية الوسط ، فعصيدة ال-TAR في الوسط الحامضي تكون (λ_{\max}) لها (484 نانومتر) وفي الوسط المتعادل (439 نانومتر) وفي الوسط القاعدي (510 نانومتر) ، اما عصيدة ال-TAN فان (λ_{\max}) لها في الوسط الحامضي (440 نانومتر) وفي الوسط المتعادل (485 نانومتر) وفي الوسط القاعدي (535 نانومتر) .



- 1 (pH 5 , pH 5.5 , pH 6)
 2 (pH 6.5 , pH 7.5 , pH 8.5)
 3(pH 9.5 , pH 10.5 , pH 12)

3-3 دراسة طيفية للكاشف مع أيونات (Ni ,Pd , Pt):

اجري المسح الطيفي لمحاليل المعقدات المحضرة في الفقرة (2-16) بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv. Visb.) ضمن المدى (300-800 نانومتر) وقد كانت مواقع قمم الامتصاص الاعظم لهذه المعقدات (585 ، 580 ، 610 ، 575) نانومتر لمعقدات الايونات: Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4} (Ni^{+2}) على التوالي. وقد لوحظ ان قمم الامتصاص هذه قد شهدت ازاحة حمراء عن قمة امتصاص العضيدة الحر بمقادير تراوحت ما بين (115-150) نانومتر، مما يشير الى حدوث عملية التناسق بين العضيدة والايون الفلزي⁽⁵²⁾ . وتمتاز محاليل هذه المعقدات بالوانها الواضحة حتى في التراكيز الضئيلة جداً . ويبين الشكل (3-5) أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv. Visb.) لمحاليل معقدات الأيونات (Pt^{+4} , Pt^{+2} , Pd^{+2} , Ni^{+2}) ومحلول الكاشف الحر .



- 1 طيف العضية (6-MeBTANA) .
 2 طيف معقد $(6\text{-MeBTANA}) + \text{Ni}^{(\text{II})}$
 3 طيف معقد $(6\text{-MeBTANA}) + \text{Pd}^{\text{II}}$
 4 طيف معقد $(6\text{-MeBTANA}) + \text{Pt}^{\text{II}}$
 5 طيف معقد $(6\text{-MeBTANA}) + \text{Pt}^{(\text{IV})}$

3-4 تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات :

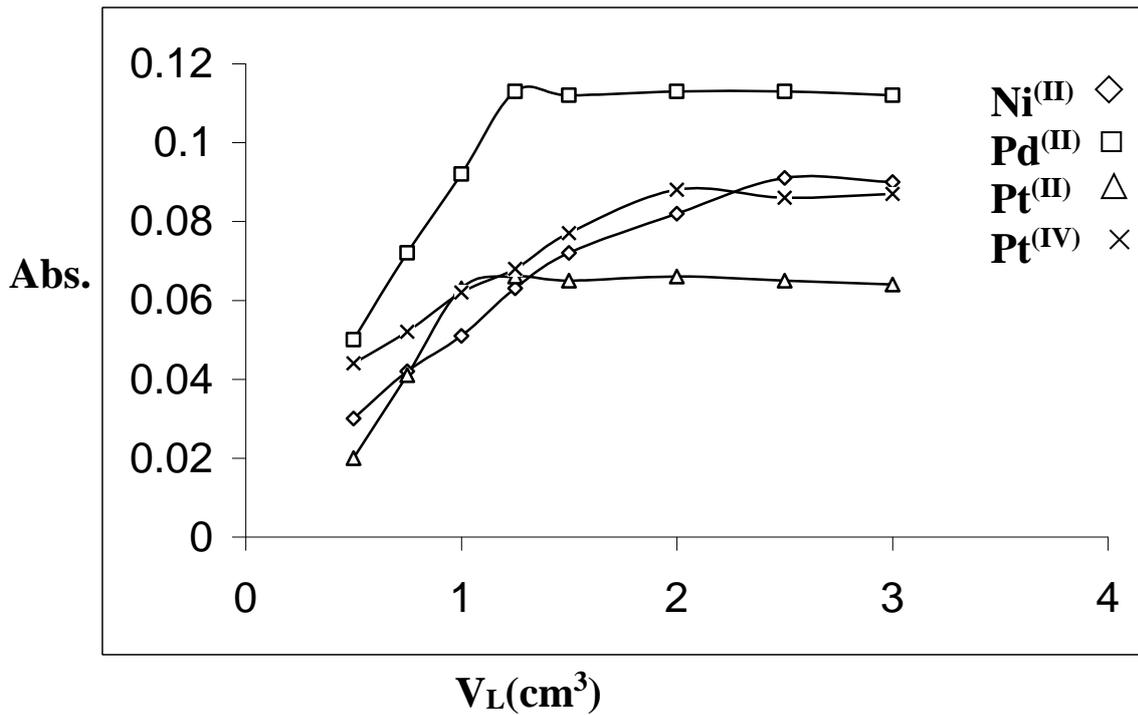
نظراً لظهور الالوان الواضحة لمحاليل خلط الايونات الفلزية قيد الدراسة والعضيدة كما تم ذكره في الفقرة (3-3) ، فقد تم الاعتماد على هذه الظاهرة لاجراء دراسة لاطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv. Visb.) للتعرف على الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الصلبة لهذه الايونات ، وفي ادناه المتغيرات التي تمت دراستها ومنها حجم الكاشف والدالة الحامضية ودرجة الحرارة والزمن اللازم لإتمام التفاعل.

3-4-1 حجم الكاشف :

يبين الجدول (3-4) تغير قيم الامتصاصية لمحاليل معقدات الأيونات ()
المضاف ، اذ يتضح من الجدول ان الحجم الافضل لمعقد $Ni^{(II)}$ هو 2.5 سم³ ولمعقد
 $Pd^{(II)}$ هو 1.25 سم³ ولمعقد $Pt^{(II)}$ ايضاً 1.25 سم³ ولمعقد $Pt^{(IV)}$ هو 2 سم³ عند
الامتصاص الاعظم (λ_{max}) للمعقد وتركيز (5×10^{-5}) مولاري لمحلول الأيون
الفلزي ومحلول الكاشف .

جدول (3-4) امتصاصيات محاليل مزج الأيونات الفلزية مع العضيدة بتغيير حجم العضيدة عند التركيز (5×10^{-5}) مولاري

$V_L(cm^3)$ Comp.	Abs.			
	Ni ^(II)	Pd ^(II)	Pt ^(II)	Pt ^(IV)
0.50	0.030	0.050	0.020	0.044
0.75	0.042	0.072	0.041	0.052
1.00	0.051	0.092	0.063	0.062
1.25	0.063	0.113	0.066	0.068
1.50	0.072	0.112	0.065	0.077
2.00	0.082	0.113	0.066	0.088
2.50	0.091	0.113	0.065	0.086
3.00	0.090	0.112	0.064	0.087



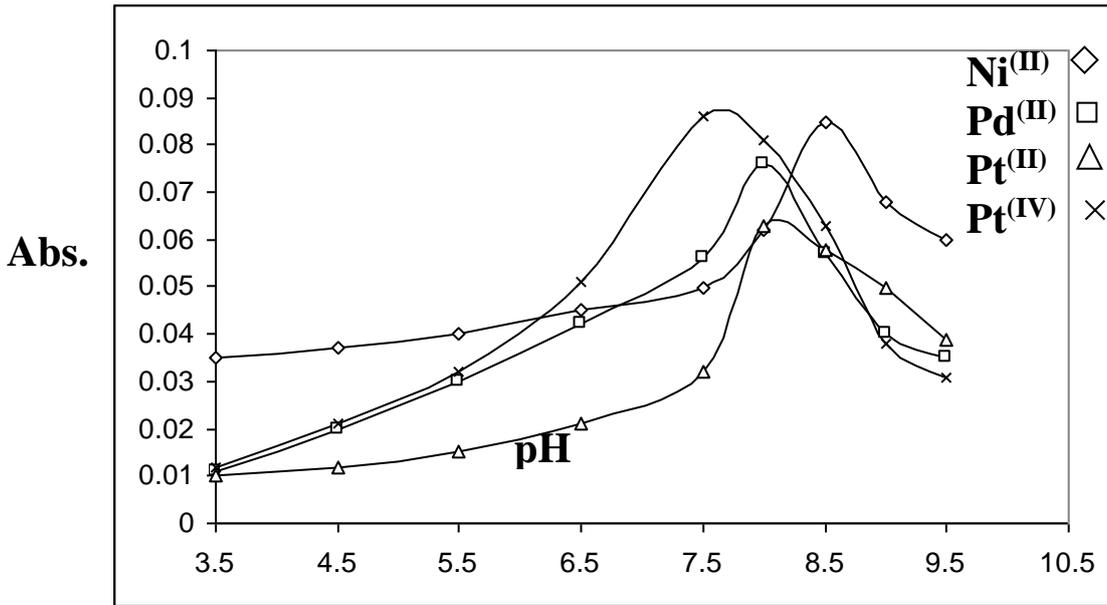
شكل (3-6) تأثير حجم الكاشف على تكوين المعقدات

3-4-2 الدالة الحامضية :

تعد حامضية محاليل مزج الايونات الفلزية والعضيدة مهمة في عملية التناسق ، وتكمن هذه الاهمية في ازاحة البروتونات في المجاميع الفعالة (في الوسط القاعدي) او تثبيت البروتونات على المجاميع الفعالة (في الوسط الحامضي) في جزيئة العضيدة ، ويفضل كل ايون فلزي عند تناسقه مع العضيدة في دالة حامضية معينة تختلف عن الدالة الحامضية لايون فلزي اخر وهذا ما يدعى بالدالة الحامضية الفضلى لتحضير معقد ذلك الايون الفلزي مع العضيدة المعني ، وقد استدل على الدوال الحامضية الفضلى لتكوين معقدات الايونات ($Pt^{(IV)}$, $Pt^{(II)}$) ($Ni^{(II)}$, $Pd^{(II)}$) وذلك بقياس الامتصاصية لعدد من محاليل مزج الايونات الفلزية والعضيدة ضمن مدى من الدوال الحامضية تراوحت ما بين (3.5-9.5) وان الدالة الحامضية الفضلى هي الدالة التي تعطي اعلى امتصاصية والجدول (3-5) يبين قيم الامتصاصية لمحاليل مزج الايونات الفلزية مع العضيدة والدالة الحامضية المقابلة لها كما ويبين الشكل (3-7) العلاقة بين الدالة الحامضية لمحاليل مزج الايونات الفلزية قيد الدراسة والامتصاصية . يتضح من الشكل ان الدوال الحامضية الفضلى لتكوين معقدات $Ni^{(II)}$, $Pd^{(II)}$, $Pt^{(II)}$, $Pt^{(IV)}$ هي 8.5 ، 8.2 ، 8.2 ، 7.5 على التوالي .

جدول (5-3) امتصاصيات محاليل مزج الايونات الفلزية مع العضيدة بتغيير الدالة الحامضية عند التركيز 5×10^{-5} مولاري

pH Comp.	Abs.			
	Ni ^(II)	Pd ^(II)	Pt ^(II)	Pt ^(IV)
3.5	0.035	0.011	0.01	0.012
4.5	0.037	0.02	0.012	0.021
5.5	0.04	0.03	0.015	0.032
6.5	0.045	0.042	0.021	0.051
7.5	0.05	0.056	0.032	0.086
8.0	0.062	0.076	0.063	0.081
8.5	0.085	0.057	0.058	0.063
9.0	0.068	0.04	0.05	0.038
9.5	0.06	0.035	0.039	0.031

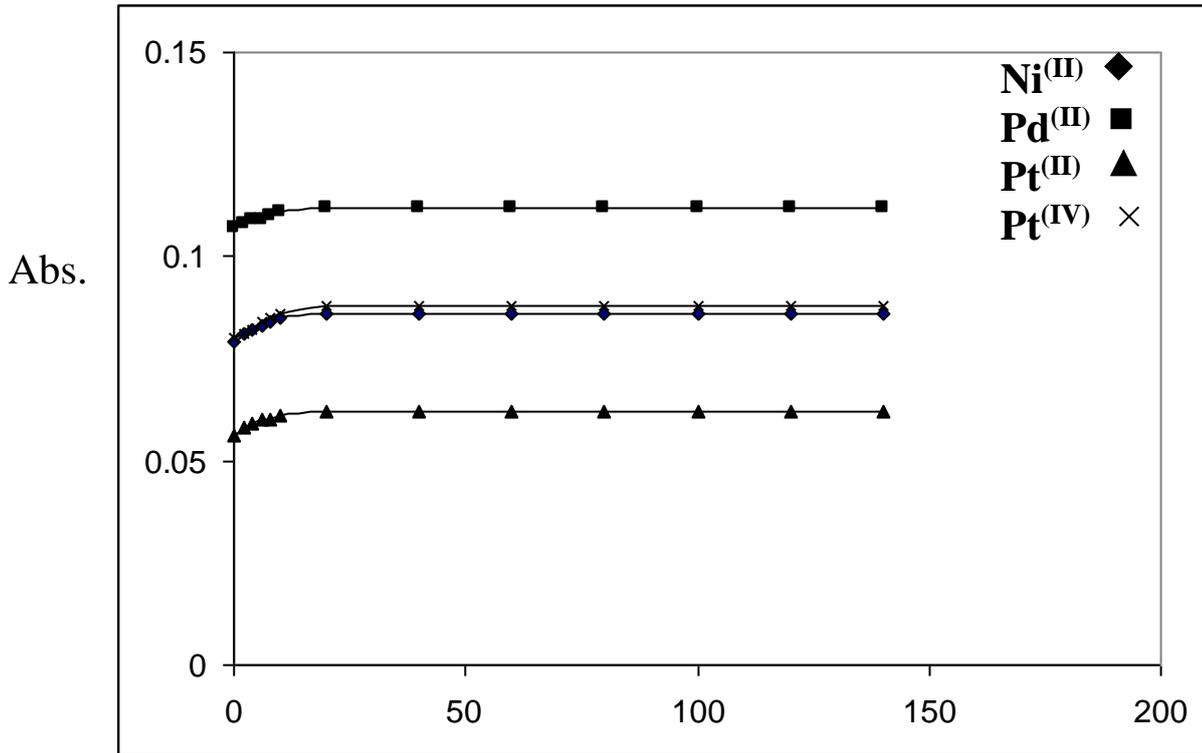


3-4-3 تأثير الزمن:

حضرت محاليل القياس الطيفي بمراعاة الظروف الفضلى التي درست مسبقاً وقيست امتصاصيتها عند الامتصاص الاعظم لكل معقد وبفترات زمنية ضمن المدى (0-140) دقيقة ، ومن خلال النتائج المستحصلة في الجدول (3-6) رسمت العلاقة بين الزمن والامتصاصية للمعقدات والشكل (3-8) يوضح تلك العلاقة ، واتضح ان (0.25) ساعة يعد زمناً مفضلاً لاكتمال التفاعل وتكوين المعقد لكل الايونات .

جدول (6-3) تغير الامتصاصية لمحاليل مزج الايونات الفلزية
 مع العضية المحضرة عند التركيز
 $5 * 10^{-5}$ مولاري بتغيير الزمن

Time (min.) Comp.	Abs.			
	Ni ^(II)	Pd ^(II)	Pt ^(II)	Pt ^(IV)
0	0.079	0.107	0.056	0.080
2	0.081	0.108	0.058	0.081
4	0.082	0.109	0.059	0.082
6	0.083	0.109	0.060	0.084
8	0.084	0.110	0.060	0.085
10	0.085	0.111	0.061	0.086
20	0.086	0.112	0.062	0.088
40	0.086	0.112	0.062	0.088
60	0.086	0.112	0.062	0.088
80	0.086	0.112	0.062	0.088
100	0.086	0.112	0.062	0.088
120	0.086	0.112	0.062	0.088
140	0.086	0.112	0.062	0.088



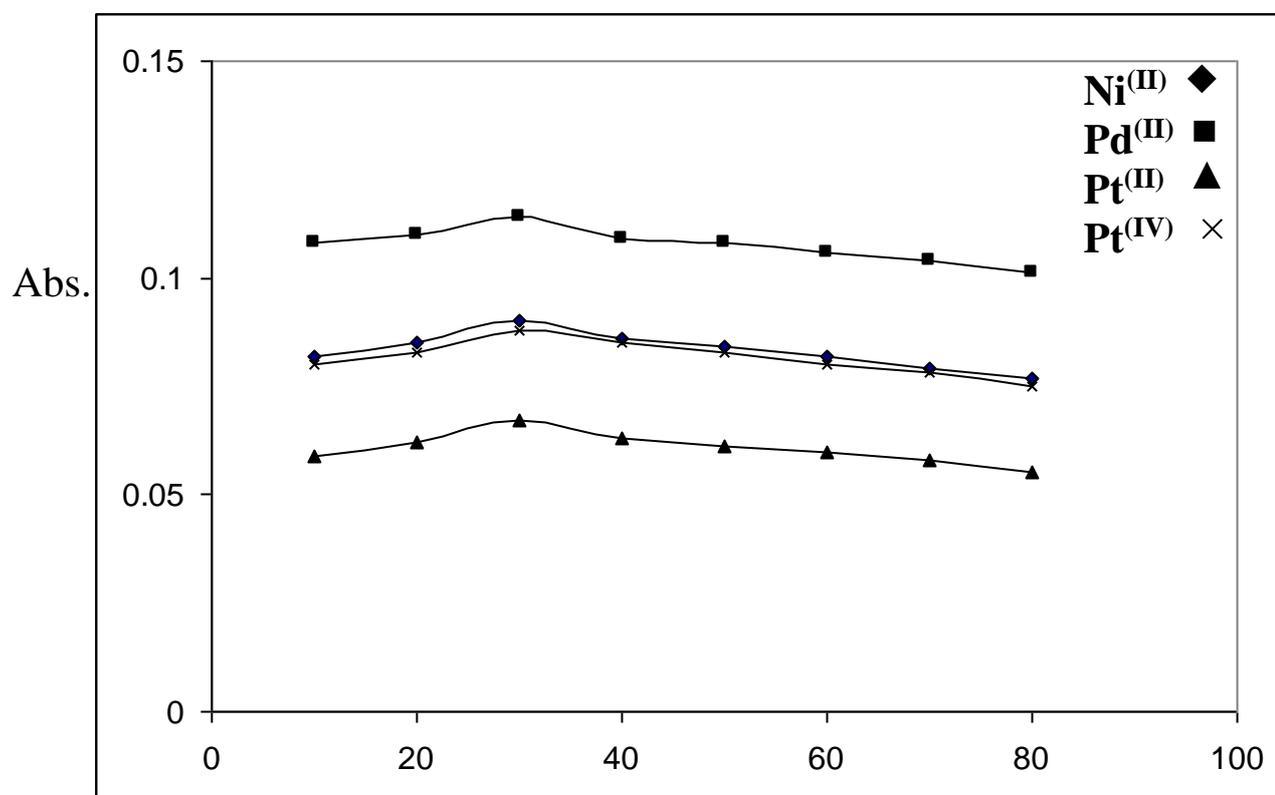
3-4-4 تأثير درجة الحرارة:

حضرت محاليل القياس الطيفي بمراعاة الظروف الفضلى التي درست مسبقاً لتكوين المعقدات وقيست امتصاصيتها عند الامتصاص الاعظم لكل معقد و بدرجات حرارية مختلفة ضمن المدى (10-80)°م، ومن خلال النتائج المستحصلة في الجدول (3-7) رسمت العلاقة بين درجة الحرارة المئوية والامتصاصية للمعقدات والشكل (3-9) يوضح تلك العلاقة ، وتبين ان درجة الحرارة الفضلى هي ضمن المدى (20-30)°م لكافة المعقدات .

جدول (3-7) تغير الامتصاصية لمحاليل مزج الايونات الفلزية ، Pt^(IV) , Pt^(II) مع العضيدة المحضر عند التركيز (5 * 10⁻⁵ مولاري) بتغير درجة الحرارة المئوية

T(°C) Comp.	Abs.			
	Ni ^(II)	Pd ^(II)	Pt ^(II)	Pt ^(IV)
10	0.082	0.108	0.059	0.080
20	0.085	0.110	0.062	0.083
30	0.087	0.111	0.064	0.084
40	0.086	0.109	0.063	0.085
50	0.084	0.108	0.061	0.083
60	0.082	0.106	0.060	0.080

70	0.079	0.104	0.058	0.078
80	0.077	0.101	0.055	0.075

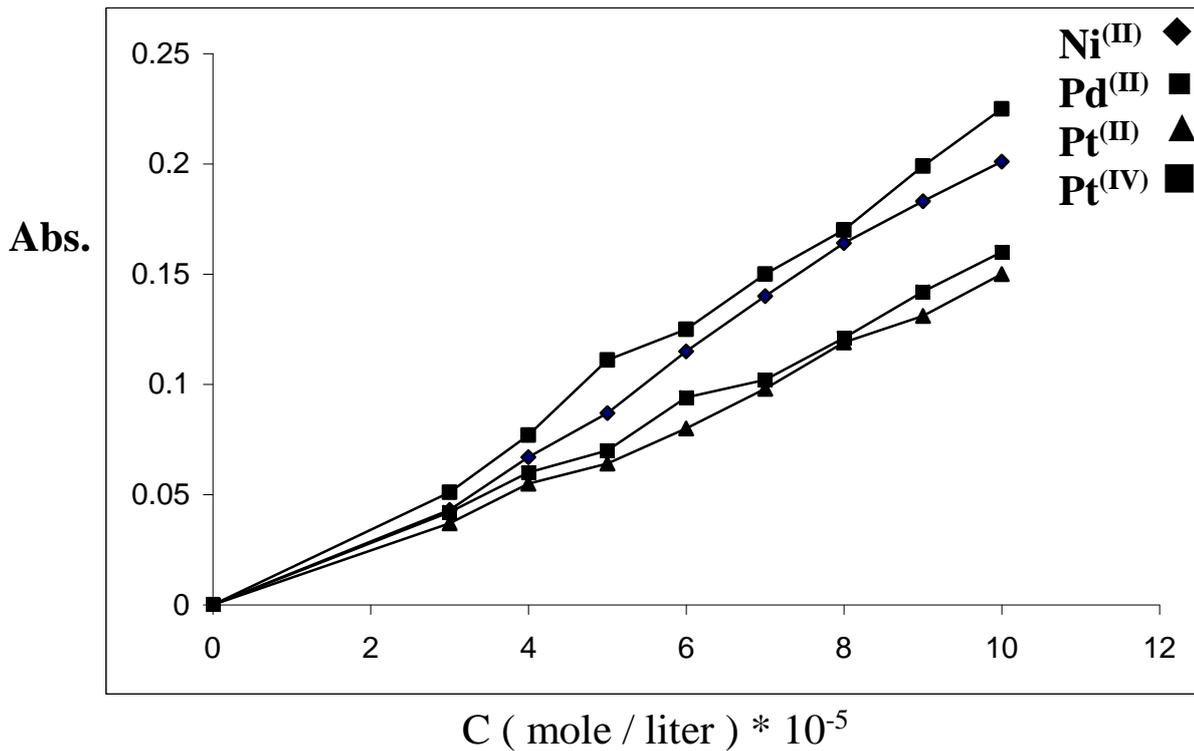


3-5 منحنى المعايرة :

درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط كل ايون فلزي من الايونات قيد الدراسة مع العضية ، وتعد التراكيز التي تمتثل للقياسات الطيفية هي تلك التراكيز الخاضعة لقانون لامبرت - بير ، وقد فضلت التراكيز التي حددت ضمن المدى (10^{-5} \times 10^{-4} - 3 مولاري) نظراً لخضوعها لقانون لامبرت - بير ، واستبعدت التراكيز الاعلى والاقبل من المدى اعلاه اما لكونها خارجة عن نطاق القياس الطيفي او قد تعطي امتصاصية العضية الحر ، والجدول (3-6) يوضح قيم الامتصاصية للمحاليل مع تراكيزها المقابلة . اما الشكل (3-7) فيوضح العلاقة بين التراكيز والامتصاصية لمحاليل مزج كل ايون فلزي مع العضية ، ولقد اظهر التركيز (10^{-5} \times 5 مولاري) لمحاليل الايونات قيد الدراسة افضل امتصاصية مع ثبوت واضح لقمة الامتصاص العظمى (λ_{max}) لذا اعتمد تركيزاً افضل لهذه الايونات .

جدول (8-3) امتصاصيات محاليل مزج الايونات الفلزية مع العضيدة بتغيير تركيز المحلول عند الدالة الحامضية الفضلى

C (mole/liter) Comp.	Abs.			
	Ni ^(II)	Pd ^(II)	Pt ^(II)	Pt ^(IV)
$3 * 10^{-5}$	0.042	0.051	0.037	0.047
$4 * 10^{-5}$	0.067	0.077	0.055	0.063
$5 * 10^{-5}$	0.087	0.111	0.064	0.075
$6 * 10^{-5}$	0.115	0.125	0.080	0.094
$7 * 10^{-5}$	0.140	0.150	0.098	0.102
$8 * 10^{-5}$	0.164	0.170	0.119	0.121
$9 * 10^{-5}$	0.183	0.199	0.131	0.142
10^{-4}	0.201	0.225	0.150	0.160



شكل (10-3) العلاقة الخطية بين الامتصاصيه عند (λ_{max}) للمعقد وبين مدى التراكيز المختاره لكل آيون فلزي عند دالته الحامضيه الفضلى

3-6 تعيين صيغة المعقد (107 ، 108) :

هناك طرق عديدة لتعيين صيغة المعقد وتحديد نسبة الايون الفلزي : العضيدة واغلب هذه الطرق تعتمد على قياس مقدار الامتصاصية للمحاليل المحضرة في المنطقة المرئية من الطيف ، وفي دراستنا هذه اعتمدنا على طريقة المتغيرات المستمرة (طريقة جوب) وطريقة النسبة المولية .

3-6-1 طريقة التغيرات المستمرة :

حضرت محاليل القياس الطيفي للمعقدات بالاعتماد على الظروف الفضلى التي توصلنا اليها في الفقرات السابقة حيث قيست امتصاصية هذه المحاليل عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) لكل معقد وقد ادرجت النتائج التي توصلنا اليها في الجداول (3-9) ولغاية (3-12) . اما العلاقة بين الكسر المولي (X_L) لعضيدة والامتصاصية لكل ايون قيد الدراسة فقد تم توضيحها في الاشكال من (3-11) ولغاية (3-14) ، ومن خلالها تم الاستدلال على نسبة الايون الفلزي : العضيدة اللازمة لتحضير هذه المعقدات وذلك بتحديد الكسر المولي الذي استخرج من تقاطع مماسي المنحني ومنه وجدت عدد جزيئات العضيدة (n) لكل جزيئة من الفلز حيث ان :

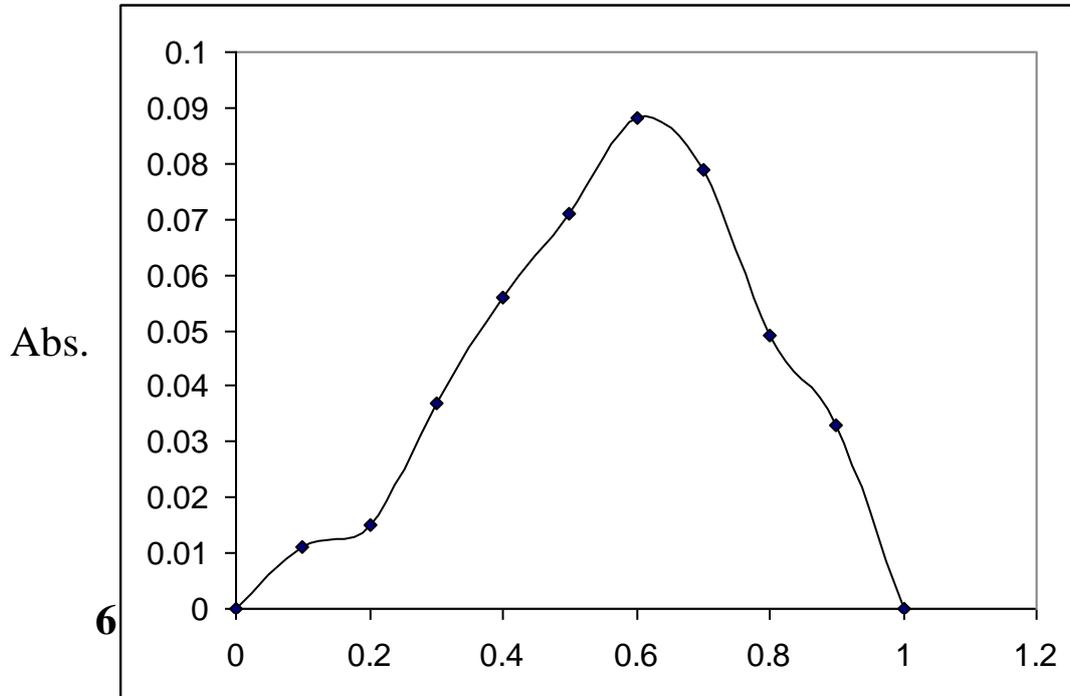
$$n = \frac{X_L}{1 - X_L}$$

والجدول (3-13) يبين النتائج المستحصلة للمعقدات بهذه الطريقة .

جدول (3-9) طريقة جوب لتعيين صيغة المعقد
6 - Me BTANA + Ni^(II) (التركيز $5 * 10^{-5}$ مولاري)

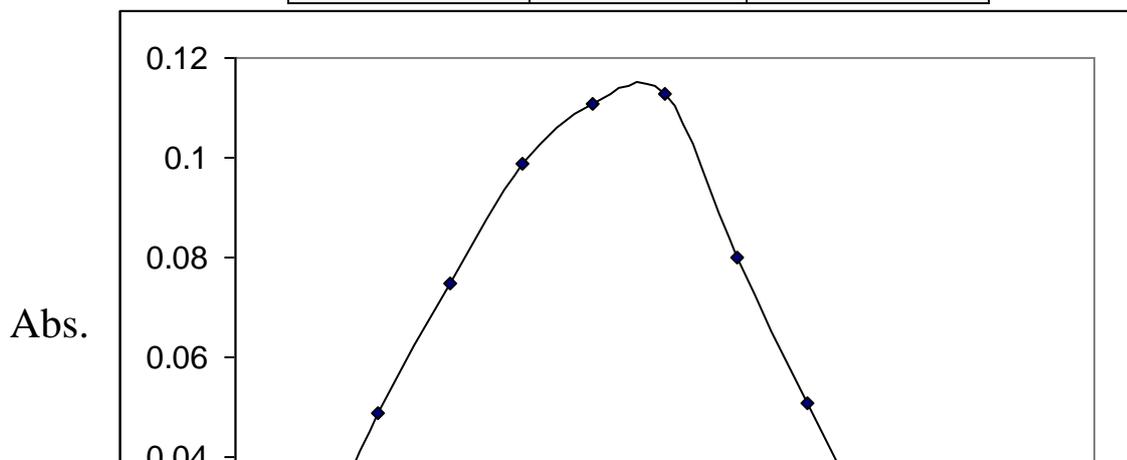
M : L	X_L	Abs.
10 : 0	0	Zero
9 : 1	0.1	0.011
8 : 2	0.2	0.015
7 : 3	0.3	0.037
6 : 4	0.4	0.056
5 : 5	0.5	0.071

4 : 6	0.6	0.088
3 : 7	0.7	0.079
2 : 8	0.8	0.049
1 : 9	0.9	0.033
0 : 10	1	0



شكل (3)
الطول الأ
جدول

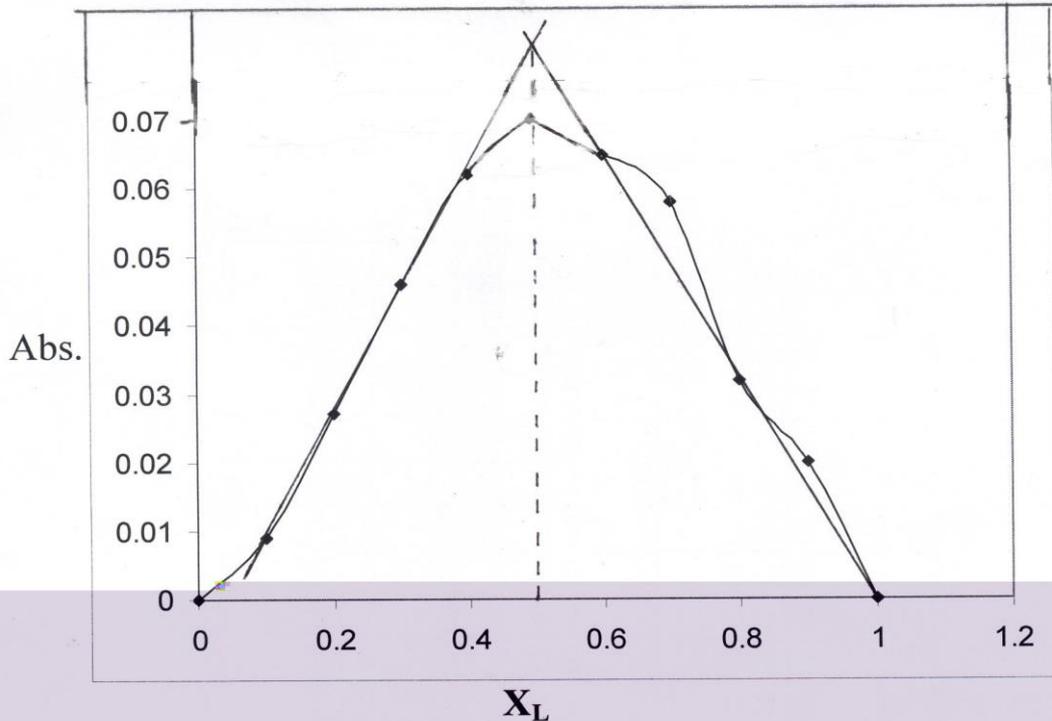
M : L	X_L	Abs.
10 : 0	0	0
8 : 2	0.2	0.049
7 : 3	0.3	0.075
6 : 4	0.4	0.099
5 : 5	0.5	0.111
4 : 6	0.6	0.113
3 : 7	0.7	0.080
2 : 8	0.8	0.051
1 : 9	0.9	0.023
0 : 10	1	0



شكل (12-3) منحنى طريقة جوب لتعيين نسبة 6-MeBTANA : Pd^(II) عند الطول الموجي (580-585) نانومتر و pH = 8.0

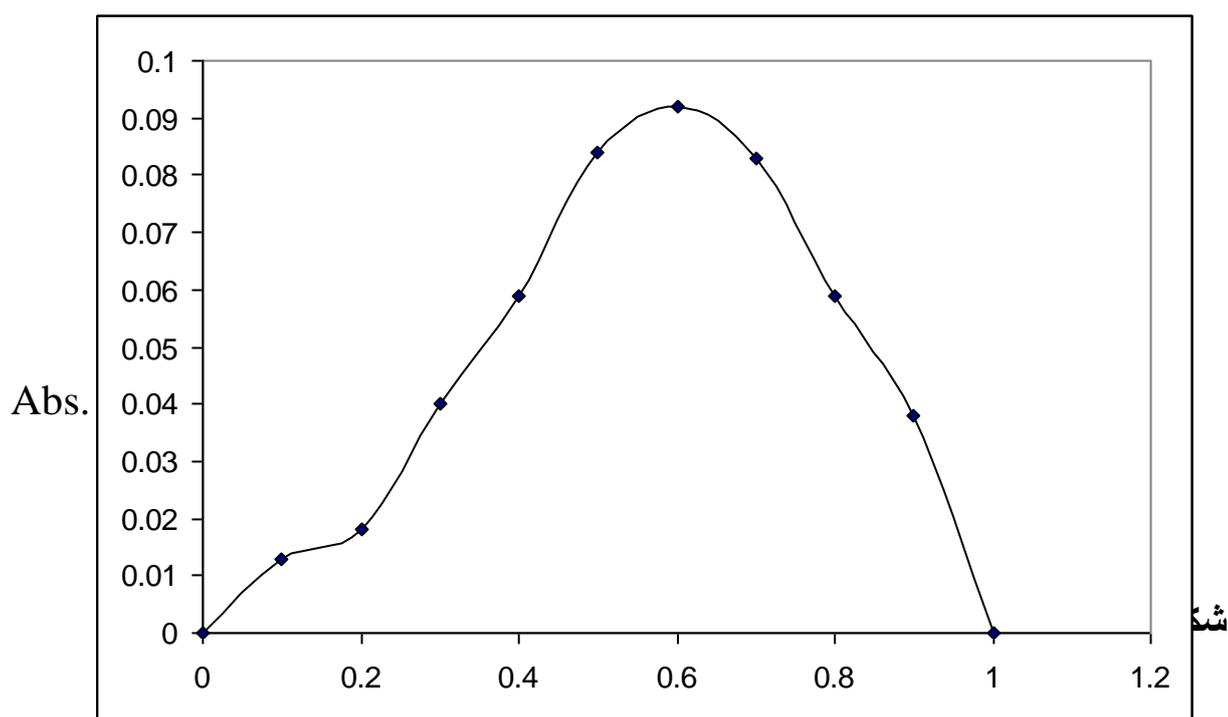
جدول (11-3) طريقة جوب لتعيين صيغة المعقد 6 - Me BTANA + Pt^(II) (التركيز 5×10^{-5} مولاري)

M : L	X _L	Abs.
10 : 0	0	0.0
9 : 1	0.1	0.009
8 : 2	0.2	0.027
7 : 3	0.3	0.046
6 : 4	0.4	0.062
5 : 5	0.5	0.070
4 : 6	0.6	0.065
3 : 7	0.7	0.058
2 : 8	0.8	0.032
1 : 9	0.9	0.020
0.10	1	0.0



جدول (12-3) طريقة جوب لتعيين صيغة المعقد $6\text{-MeBTANA} + \text{Pt}^{(\text{IV})}$
(التركيز $5 * 10^{-5}$ مولاري)

M : L	X_L	Abs.
10 : 0	0	0.0
9 : 1	0.1	0.013
8 : 2	0.2	0.018
7 : 3	0.3	0.040
6 : 4	0.4	0.059
5 : 5	0.5	0.084
4 : 6	0.6	0.092
3 : 7	0.7	0.083
2 : 8	0.8	0.059
1 : 9	0.9	0.038
0 : 10	1	0.0



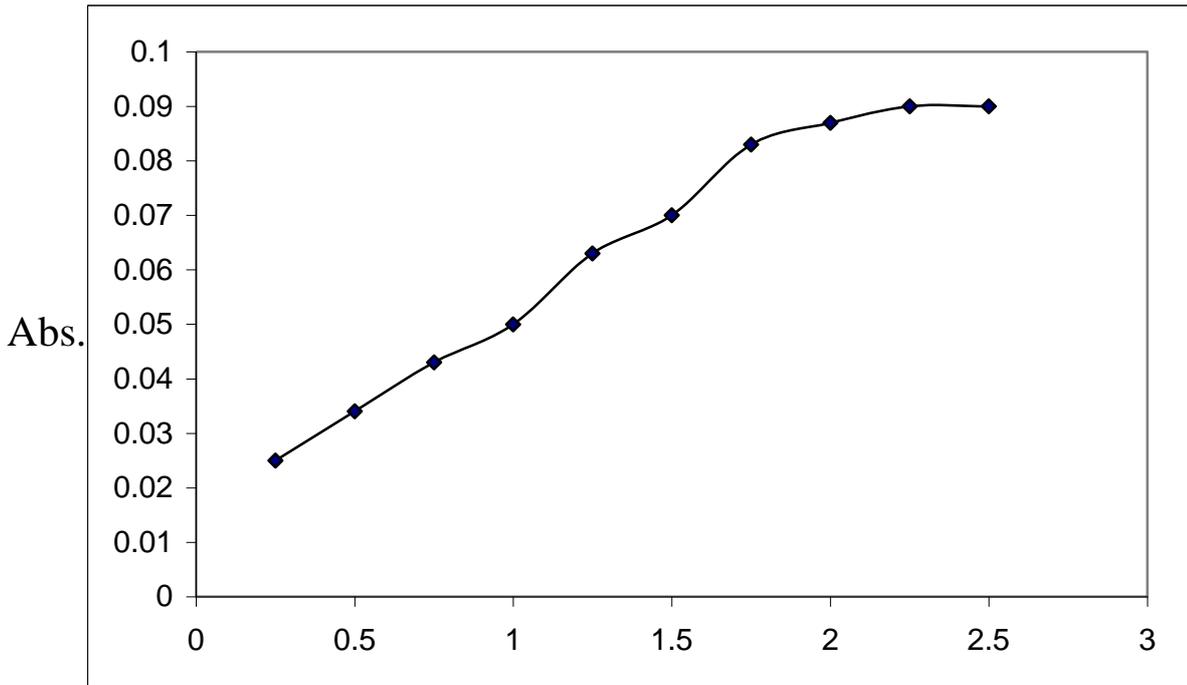
المعقد	X_L	N	M : L
6 - Me BTANA + Ni ^(II)	0.64	1.77	1 : 2
6 - Me BTANA + Pd ^(II)	0.52	1.08	1 : 1
6 - Mc BTANA + Pt ^(II)	0.51	1.04	1 : 1
6 - Me BTANA + Pt ^(IV)	0.65	1.85	1 : 2

3-6-2 طريقة النسبة المولية :

حضرت محاليل القياس الطيفي للمعقدات بمراعاة الظروف الفضلى التي درست مسبقاً ، وذلك بتثبيت كمية الفلز وتغيير كمية العضيدة كما ذكر في القسم العملي الفقرة (3-13-ب) وقيست امتصاصية هذه المحاليل عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) لكل معقد ، ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها والمدونة في الجداول (3-14) ولغاية (3-17) رسمت العلاقة بين النسبة الحجمية (L : M) والامتصاصية لكل ايون فلزي قيد الدراسة ، والاشكال من (3-15) ولغاية (3-18) توضح هذه العلاقة ، ومن خلال نقطة تقاطع المماسين تم الاستدلال على نسبة الايون الفلزي : العضيدة اللازمة لتحضير هذه المعقدات . والجدول (3-18) يبين النتائج المستحصلة للمعقدات بهذه الطريقة . ان النتائج التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة تعزز النتائج التي تم الحصول عليها من طريقة جوب .

جدول (14-3) طريقة النسبة المولية لتعيين صيغة المعقد
 6 – Me BTANA + Ni^(II) (التركيز 5×10^{-5} مولاري)

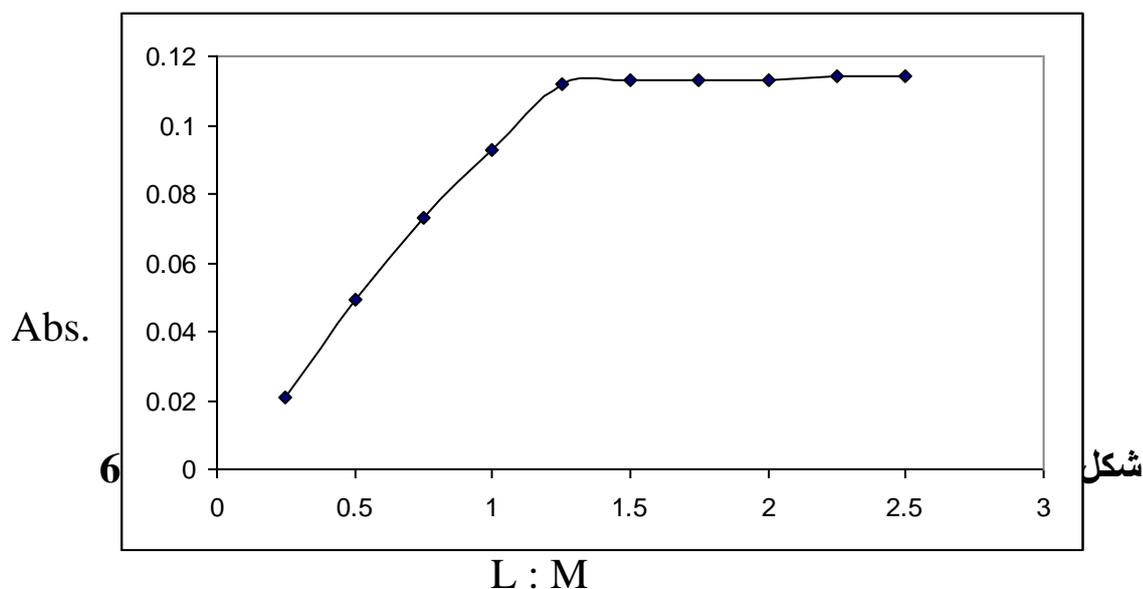
L : M	Abs.
0.25 : 1	0.025
0.50 : 1	0.034
0.75 : 1	0.043
1.00 : 1	0.050
1.25 : 1	0.063
1.50 : 1	0.070
1.75 : 1	0.083
2.00 : 1	0.087
2.25 : 1	0.090
2.50 : 1	0.090



شكل (15-3) منحنى طريقة النسبة المولية لتعيين نسبة
 6-MeBTANA : Ni^(II) عند الطول الموجي (575-580) نانومتر
 و pH = 8.5

جدول (15-3) طريقة النسبة المولية لتعيين صيغة المعقد
6 - Me BTANA + Pd^(II) (التركيز $5 * 10^{-5}$ مولاري)

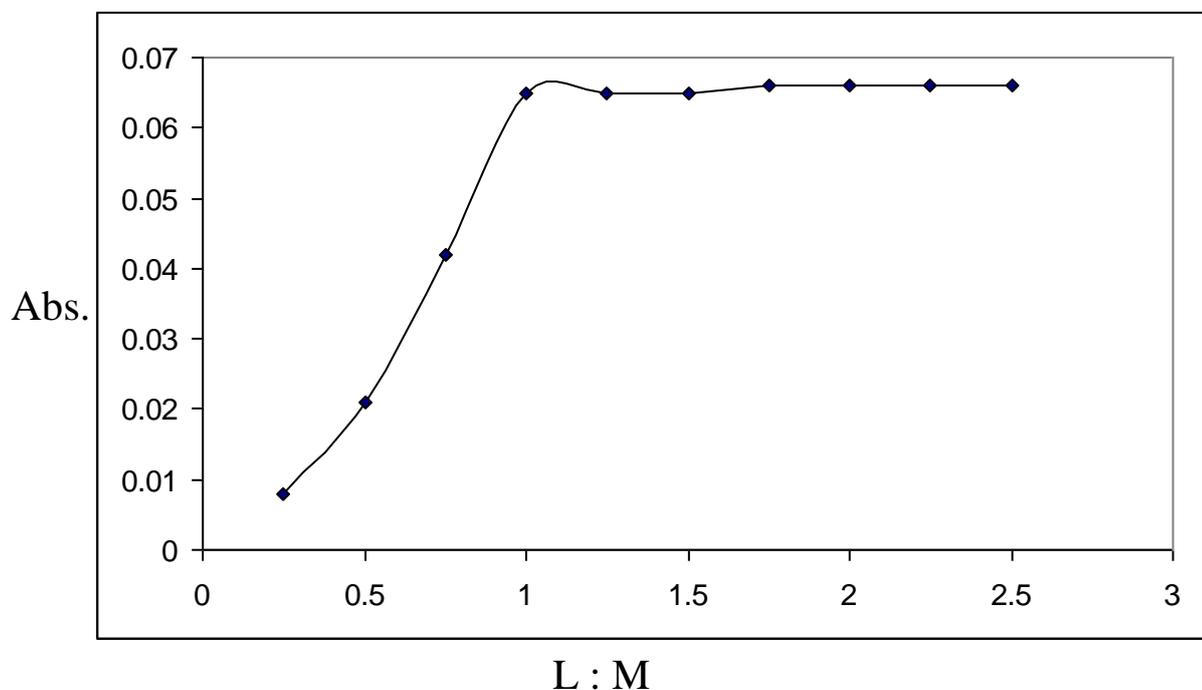
L : M	Abs.
0.25 : 1	0.021
0.50 : 1	0.049
0.75 : 1	0.073
1.00 : 1	0.093
1.25 : 1	0.112
1.50 : 1	0.113
1.75 : 1	0.113
2.00 : 1	0.113
2.25 : 1	0.114
2.50 : 1	0.114



جدول (16-3) طريقة النسبة المولية لتعيين صيغة المعقد
6 - Me BTANA + Pt^(II) (التركيز $5 * 10^{-5}$ مولاري)

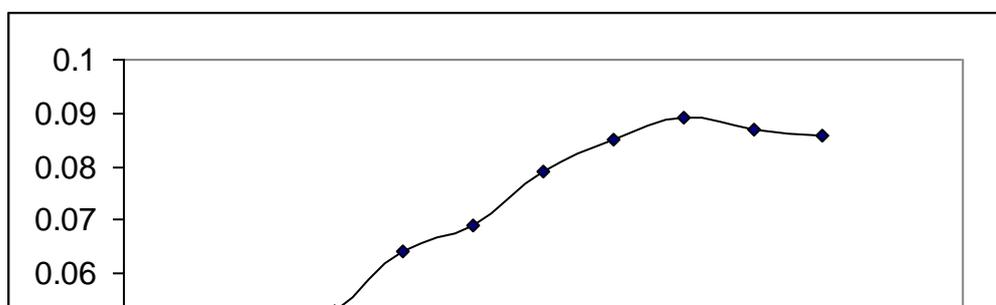
L : M	Abs.
0.25 : 1	0.008
0.50 : 1	0.021
0.75 : 1	0.042
1.00 : 1	0.065
1.25 : 1	0.065

1.50 : 1	0.065
1.75 : 1	0.066
2.00 : 1	0.066
2.25 : 1	0.066
2.50 : 1	0.066



جدول (17-3) طريقة النسبة المولية لتعيين صيغة المعقد
6-Me BTANA + pt^(IV) (التركيز $5 * 10^{-5}$ مولاري)

L : M	Abs
0.25 : 1	0.035
0.50 : 1	0.045
0.75 : 1	0.053
1.00 : 1	0.064
1.25 : 1	0.069
1.50 : 1	0.079
1.75 : 1	0.085
2.00 : 1	0.089
2.25 : 1	0.087
2.50 : 1	0.086



شكل (18-3) منحنى طريقة النسبة المولية لتعيين نسبة
 و 6-MeBTANA : Pt^(IV) عند الطول الموجي (575-570) نانومتر
 7.5 = pH

جدول (18-3) النتائج التي تم التوصل اليها بطريقة النسبة المولية

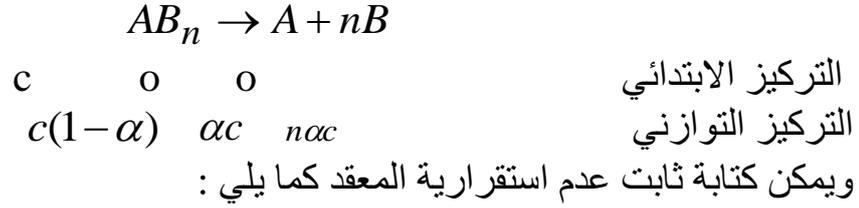
المعقد	C _m / C _L	M : L
6 – Me BTANA + Ni ^(II)	1/ 1.8	1 : 2
6 – Me BTANA + Pd ^(II)	1 / 1.1	1 : 1
6 – Me BTANA + Pt ^(II)	1 / 1.0	1 : 1
6 – Me BTANA + Pt ^(IV)	1 / 1.8	1 : 2

ولدى مقارنة النتائج التي توصلنا اليها لايجاد صيغة المعقد مع ما توصل اليه الباحثون في هذا المجال جاءت نتائجنا متوافقة مع دراسة نشرت من قبل Fan وجماعته⁽⁵⁴⁾ حول العضيدة 5 – Me BTAMB ومعقداته مع عدد من العناصر ومن ضمنها Ni^(II) , Pd^(II) تبين ان صيغة معقد النيكل الثنائي هي ضمن النسبة ايون فلزي : عضيدة (2:1) في حين فضل معقد البلاديوم الثنائي النسبة (1:1) ، كما اكد Hovind⁽²⁴⁾ في دراسة قام بها ان معقد النيكل الثنائي مع العضيدة (DTADM) يفضل النسبة ايون فلزي : عضيدة (2:1) ايضاً .

7-3 حساب ثابت الاستقرار للمعقدات (107 ، 109):

بعد ان عرفت نسبة مكونات المعقد ، تم تحضير محاليل تحتوي على كميات متساوية من المادتين A , B وقيس امتصاص المعقد المتكون عند (λ_{max}) له ، ويكون المعقد المتكون تحت هذه الظروف بحالة تفكك جزئي ويعبر عن الامتصاصية في هذه الحالة A_s . وكذلك حضرت محاليل تحتوي على الكمية نفسها من A ولكن بوجود زيادة من B وقيس امتصاص المعقد المتكون في هذه الحالة عند

(λ_{max}) له ، ويكون المعقد المتكون تحت هذه الظروف بحالة غير متفككة ويعبر عن الامتصاصية في هذه الحالة A_m ، ويمكن كتابة معادلة التفكك للمعقد على النحو التالي :



$$K_{ins.} = \frac{(\alpha c)(n\alpha c)^n}{c(1-\alpha)} \text{-----} 1$$

ومنه يمكن حساب ثابت الاستقرار كما يلي :

$$K_{sta.} = \frac{1}{K_{ins.}} \text{-----} 2$$

كما يمكن حساب درجة التفكك (α) من المعادلة التالية :

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \text{-----} 3$$

ومن المعادلات 1 و2 و3 يمكن التوصل الى المعادلتين الآتيتين :

$$K_{sta.} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 c} \text{-----} 4 \quad \text{عندما } n=1$$

$$K_{sta.} = \frac{1-\alpha}{4\alpha^3 C^2} \text{-----} 5 \quad \text{عندما } n=2$$

حيث ان :

- α : درجة التفكك
- c : تركيز المعقد (مول / لتر)
- n : عدد جزيئات العضيدة
- $K_{ins.}$: ثابت عدم الاستقرار
- $K_{sta.}$: ثابت الاستقرار
- A_m : الامتصاصية عند وجود زيادة من العضيدة
- A_s : الامتصاصية عند وجود كميات متساوية من الأيون الفلزي والعضيدة في المحلول

ان قيم كل من (α ، $K_{sta.}$ ، $\log K_{sta.}$) ضمننت في الجدول (3-19) ومنها يتضح ان معقدي النيكل الثنائي والبلاتين الرباعي لها استقرارية عالية وسبب ذلك يعود الى ان نسبة الكاشف 6-MeBTANA هي (2)مول لكل (1) مول من الأيون الفلزي ، ومن المعروف ان المعقدات المتكونة مع عضيدات الأزو تمتلك

ثابت استقرارية عالية نسبياً إذ تراوحت القيم المنشورة في الأدبيات لـ $\log K_{sta}$ ما بين (6.88 – 12.80) (50، 51، 52، 91).

جدول (3-19) ثابت الاستقرارية ودرجة التفكك للمعقدات الفلزية قيد الدراسة عند التركيز الأفضل (5×10^{-5}) مولاري ودرجة حرارة 25 °م

Metal Ion comp.	α	Ksta	$\log K_{sta}$.
Ni ^(II)	0.011	$6.6 \times 10^{13} \text{ L}^2 \cdot \text{Mol}^{-2}$	13.8
Pd ^(II)	0.018	$5.9 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{Mol}^{-1}$	7.7
Pt ^(II)	0.015	$8.4 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{Mol}^{-1}$	7.9
Pt ^(IV)	0.023	$8.1 \times 10^{12} \text{ L}^2 \cdot \text{Mol}^{-2}$	12.9

والجدول (3-20) يبين خلاصة النتائج التي توصلنا إليها في تحديد الظروف الفضلى لتحضير المعقدات

جدول (3-20) خلاصة النتائج التي تم التوصل إليها حول الظروف الفضلى لتحضير المعقدات

Comp.	$\log K_{sta}$	الزمن الأفضل (ساعة)	درجة الحرارة الفضلى (درجة مئوية)	النسبة M:L	التركيز الأفضل (مولاري)	الدالة الحامضية الفضلى	الحجم الأفضل للكاشف (سم ³)	اللون
6-MeBTANA + Ni ^(II)	13.8	0.25	20-30	1:2	5×10^{-5}	8.5	2.50	بنفسجي مزرق
6-MeBTANA + Pd ^(II)	7.7	0.25	20-30	1:1	5×10^{-5}	8.0	1.25	أزرق
6-MeBTANA + pt ^(II)	7.9	0.25	20-30	1:1	5×10^{-5}	8.0	1.25	أزرق مخضر
6-MeBTAN+pt ^(IV)	12.9	0.25	20-30	1:2	5×10^{-5}	7.5	2.00	بنفسجي

3-8 تحضير المعقدات الصلبة :

حضرت المعقدات الصلبة للأيونات الفلزية قيد الدراسة بعد مراعاة الظروف الفضلى والمتمثلة في الجدول (3-20) حيث ترسب معقد النيكل (II) بعد مرور حوالي نصف ساعة من عملية المزج في ظروف المختبر في حين ترسبت معقدات البلاديوم (II) والبلاتين (II) والبلاتين (IV) بعد مرور حوالي 24 ساعة من مزج المحاليل . وامتازت هذه الرواسب بألوانها الغامقة واستقراريتها العالية تجاه الرطوبة والضوء وقابليتها على الذوبان في المذيبات العضوية وعدم ذوبانها في الماء ، وتم تشخيص ودراسة المعقدات المحضرة بواسطة أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv.Visb.) وأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) والتوصيلية الكهربائية المولارية وأطياف الامتصاص الذري اللهبى والقياسات المغناطيسية ، وفي الفقرات الآتية مناقشة للنتائج التي تم التوصل إليها .

3-9 اطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv.Visb.) :

درست اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv.Visb.) لمحاليل المعقدات في الكحول الايثيلي وبتركيز (5×10^{-5}) مولاري والشكل (3-5) يبين اطياف هذه المعقدات ، وقد ادرجت قيم الامتصاصية المولارية (ϵ) وقيم (λ_{max}) لكل معقد في الجدول (3-21) ، وعند مقارنة قيم (λ_{max}) المستحصلة من هذه الاطياف مع (λ_{max}) لعصيدة الحر يتضح ان هناك ازاحة حمراء تقدر بحوالي (115-150) نانومتر ، ان ما تم التوصل اليه من نتائج الاطياف للمعقدات الصلبة يتفق مع النتائج المستحصلة من خلال اطياف محاليل المزج بين العصيدة والايونات الفلزية في الفقرة (3-3) . لقد اظهرت اطياف المعقدات قمة ضعيفة تقع في منطقة الطيف (700-800) نانومتر يحتمل ان تكون عائدة الى الانتقالات (d-d) للايون الفلزي في المعقد التناسقي⁽¹¹⁰⁾ . كذلك اجريت قياسات لأطياف محاليل املاح الفلزات المستخدمة ، وقد وجد انها تمتص عادة في منطقة الاشعة فوق البنفسجية من الطيف ، اذ تراوحت قيم (λ_{max}) لها ما بين (300-400) نانومتر .

جدول (3-21) يبين نتائج دراسات الاشعة فوق البنفسجية – المرئية (Uv.Visb.) للمعقدات

المحلول	λ_{max} (nm)	ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
6-MeBTANA	460	1.07×10^3
معقد Ni ^(II)	585	6.5×10^2
معقد Pd ^(II)	580	6.5×10^2
معقد Pt ^(II)	610	3.7×10^2
معقد Pt ^(IV)	575	9.2×10^2

10-3 أطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) :

ان الهدف من استخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR) في التحليل العضوي هو لتشخيص المجاميع الفعالة في المركبات العضوية واللاعضوية ومقارنة التغيرات التي تحصل في المركبات الكيمياوية عند تعرضها لظروف معينة ، وان المعطيات التي تستحصل من مطيافية (IR) لدراسة مركب ما ، هي مواقع واشكال وشدة الحزم⁽¹¹¹⁾ ، لذا فاننا سنناقش ادناه المتغيرات الحاصلة في اطياف (IR) التي تم الحصول عليها للمعقدات الفلزية ومقارنتها مع طيف العصيدة الحرة .

لقد تم تحديد مواقع الحزم اعتماداً على المعلومات المتوافرة في الأدبيات⁽⁴⁹⁾ ،^(67، 97) تمت مقارنة طيف العصيدة الحر في الشكل (3-19) بأطياف المعقدات قيد البحث في الأشكال (3-20) الى (3-23) . لقد طرأ تغير ملحوظ في اطياف المعقدات عن طيف العصيدة يتمثل في ازاحة بعض الحزم نحو ترددات أوطأ أو أعلى وكذلك ظهور اختلاف في شدة بعض الحزم ، وانفصام البعض الآخر ، وظهر حزم جديدة وان هذه الاختلافات هي احد الادلة على حدوث التآصر بين العصيدة والايون الفلزي⁽⁸²⁾ .

ان طيف العضية (6-MeBTANA) معقد بعض الشيء لوجود مجاميع متعددة ومتشابهة وفي مواقع مختلفة في جزيئة العضية ، ولكن المجاميع المهمة والتي تخص تكوين المعقدات التناسقية في دراستنا هذه هي مجاميع الأزو الجسرية والتي تتمثل بـ ν (N=N) و ν (C=N=N-C) و ν (C=N-N=C) وكذلك مجموعة OH في حلقة حامض النفثويك ومجموعة (C=N) في حلقة الثيازول .

الجدول (3-22) يوضح مواقع اهم الحزم التي ظهرت في طيف العضية واطياف المعقدات مع تشخيصها . وفيما يلي سنناقش اهم هذه الحزم :

1- الحزم العائدة لـ ν (OH) و ν (NH) : أظهر طيف العضية هذه الحزم عند المديات 3300 سم⁻¹ ، 3090 سم⁻¹ ، على التوالي وقد أظهرت هذه الحزم ازاحة نحو ترددات أوطأ بسبب وجود الأصرة الهيدروجينية التي تظهر في صيغتي الأزو والكوينو هيدرازو التي ذكرت في الفصل الأول . أظهرت اطياف معقدات Ni^(II) اختفاء بعض الحزم في المنطقة (3000-3500) سم⁻¹ من الطيف ، وبقائها في معقدات Pt^(IV) كما يتضح من الجدول (3-22) والتي قد تعود الى مجموعة هيدروكسيل مجموعة الكربوكسيل في حامض النفثويك والى الاهتزاز المطي للأصرة (C-H) - الأوروماتية . في حين أظهرت أطياف معقدات Pd^(II) و Pt^(II) حزمة واسعة جداً ضمن المدى (3000-3500) سم⁻¹ تعود الى جزيئة الماء المتناسقة مع الايون الفلزي (49 ، 67) .

2- الحزم العائدة لـ ν (C=O) و ν (C=N) و ν (C=C) : يظهر طيف العضية حزمة قوية عند الموقع (1670) سم⁻¹ مع حزمتين كتفيتين متوسطتي الشدة عند (1630) سم⁻¹ و (1520) سم⁻¹ تعود الى الاهتزازات المطية لهذه الاواصر على التوالي (112) ، عانت هذه الحزم عند التناسق تغيرات واضحة في الشكل والشدة مع احتفاظ الحزمة الاولى التي تعود الى الأصرة (C=O) والحزمة الثالثة التي تعود الى الأصرة (C=C) بمواقعها ، ان التغيير الحاصل في هذه الحزم يؤكد اشتراك نتروجين حلقة الثيازول في عملية التناسق مع الايون الفلزي .

3- الحزم الخاصة بمجموعة (N=N) الجسرية : تعتبر هذه الحزم مهمة في دراسة أطياف عضية الأزو لأنها تشكل موقع التناسق المهم في هذا النوع من العضية ، ومن خلال دراسة الاشعة تحت الحمراء لمثل هذا النوع من العضية التي قام بها العديد من الباحثين (79 ، 113)

أكدوا فيها ان حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى (1400-1500) سم⁻¹ تعود الى الاهتزاز المطي لهذه الأصرة ، حيث أظهر طيف العضية المحضر في بحثنا هذا حزمة قوية مع حزمة كتفية عند الترددات (1480) سم⁻¹ و (1442) سم⁻¹ تعودان الى الاهتزازات (-N=N-) و ν (=N-N=) على التوالي . لقد عانت هاتان الحزمتان تغيرات واضحة في الشدة عند التناسق مع الايون الفلزي . ففي معقد Ni^(II) نلاحظ اختفاء الحزمة الكتفية ونقصان في شدة الحزمة ذات التردد (1480) سم⁻¹ ، اما

في معقد Pd^(II) فلاحظ نقصان في شدة الحزمة ذات التردد (1480) سم⁻¹ مع وجود الحزمة الكتفية معها ، وفي معقد Pt^(II) نلاحظ ان الحزمتين قد ظهرتتا بشكل حزمة ضعيفة جداً ، في حين يظهر معقد Pt^(IV) نقصان في شدة الحزمة وازاحتها نحو تردد اوطأ واختفاء الحزمة الكتفية .

4- الحزمة الخاصة بمجموعة ν (C-S) و ν (C-N) : أظهر طيف اعضيدة عند التردد (1257) سم⁻¹ حزمة قوية تعود الى الاهتزاز المطي للأصرة (C-S) (7) حيث لم يحصل عليها أي تغير عند تكوين المعقدات دلالة على عدم اشتراك ذرة الكبريت في عملية التناسق ، في حين اظهر طيف العضيدة عند التردد (1350) سم⁻¹ و (950) سم⁻¹ حزمتين متوسطتي الشدة تعودان الى الاهتزاز المطي للأصرة (C-N) (114 ، 115) وهذه الحزم ازيحت نحو طاقات اعلى عند تكوين المعقدات وحسب ما مبين في الجدول (3-22)

5- الحزم العائدة لارتباط فلز – عضيدة : بينت دراسات عديدة (77 ، 78 ، 109) ان الحزم العائدة لارتباط الفلز مع المجاميع الفعالة في هذه العضيدة تقع ضمن المدى (200-600) سم⁻¹ وقد بينت اطياف المعقدات ظهور واختفاء حزم في هذه المنطقة تعود ارتباط الفلز بالمجاميع الفعالة في العضيدة ، كذرة الاوكسجين وذرة نتروجين حلقة الثيازول وذرة نتروجين مجموعة الأزو وهي غالباً ما تكون حزم ضعيفة الشدة وتظهر في منطقة التردد الواطئ بسبب الكتلة الثقيلة للفلز الانتقالي . واطهرت اطياف جميع المعقدات المحضرة حزماً جديدة متفاوتة بالشدة في المنطقة المحصورة بين (400-500) سم⁻¹ شخصت بانها حزم تعود الى ارتباط الفلز بالمجاميع الفعالة في العضيدة كذرة الاوكسجين وذرة النيتروجين . والجدول (3-22) يبين اهم الحزم قيد الدراسة .

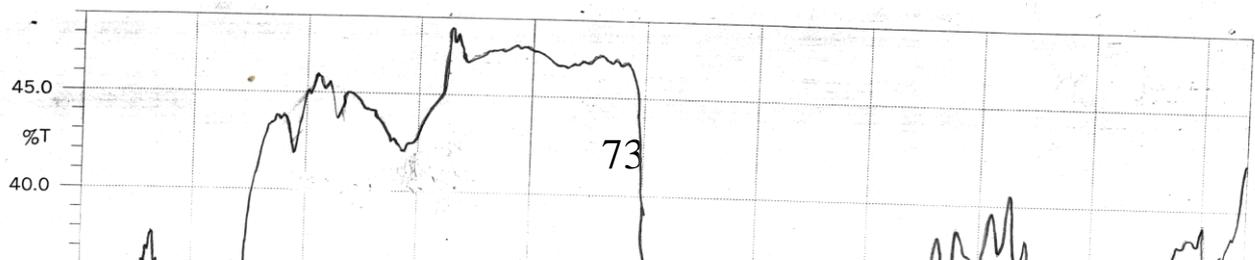
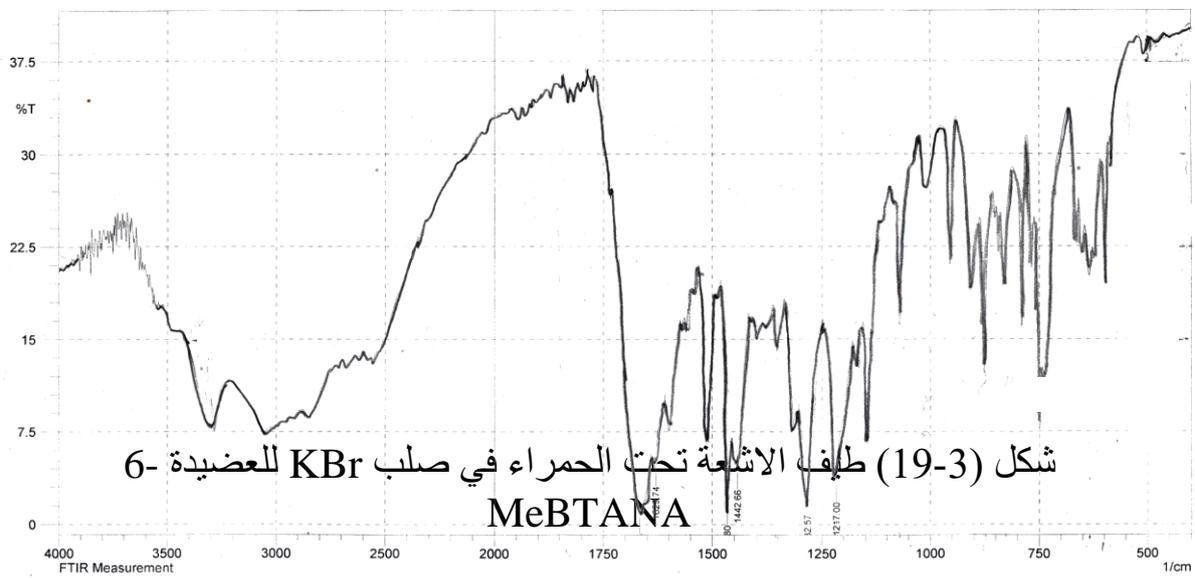
جدول (3-22) ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) سم⁻¹ للعضيدة -6 MeBTANA ومعقداته مع الفلزات قيد الدراسة

Bond	Ligand	Ni ^(II) Comp.	Pd ^(II) Comp.	Pt ^(II) Comp.	Pt ^(IV) Comp.
ν (OH)	3300 s	-	3300 br	3300 br	3300 w
ν (NH)	3090 m	3090 w	3090 br	3090 w	3090 w
ν (C=O)	1670 s	1670 s	1670 s	1670 s	1670 s
ν (C=N)	1630m.sh	1600 w	1620 s	1600 w	1630 w.sh
ν (C=C)	1520 m	1520 m	1520 m	1520 w	1520 m
ν (N=N)	1480 s	1460 s	1470 m	1470 w	1470 s
ν (=N-N=)	1442s.sh	-	1440 m	1400 w	1400 m
ν (C-S)	1257 m	1257 w	1257 w	1257 m	1257 w
ν (C-N)	1350 m 950 m	1400 w 950 w	1400 w 1050 m	1450 w 1100 m	1400 w 975 w

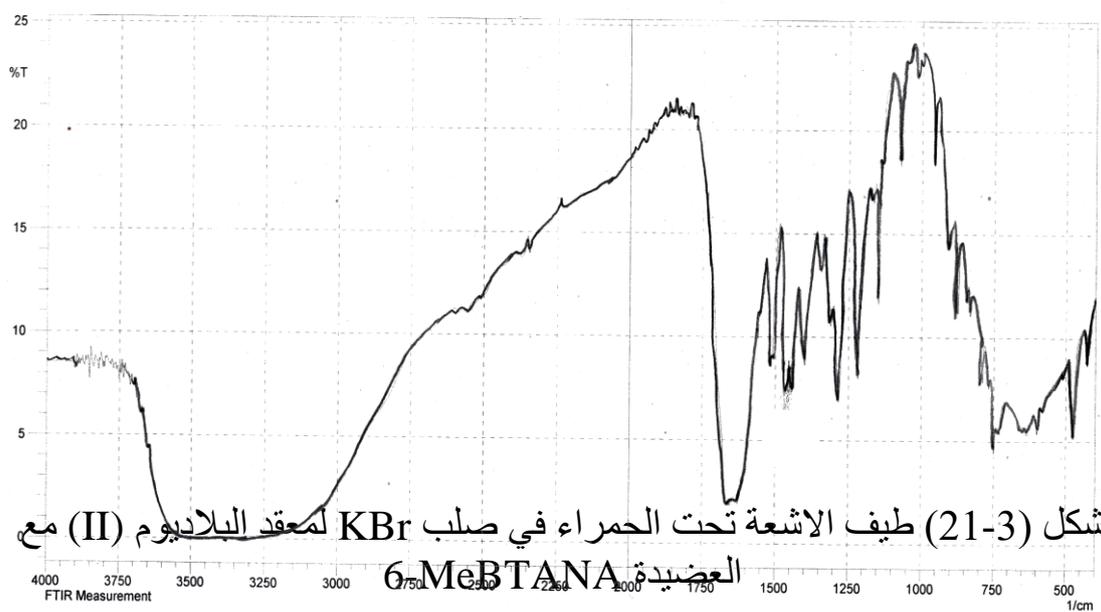
ν (M – O)	-	450 w	435 w	430 s	425 m
ν (M – N)	-	475 s	475 s	475 m	475 s

s = strong , w = weak , m = medium

v = very , sh = shoulder , br = broad

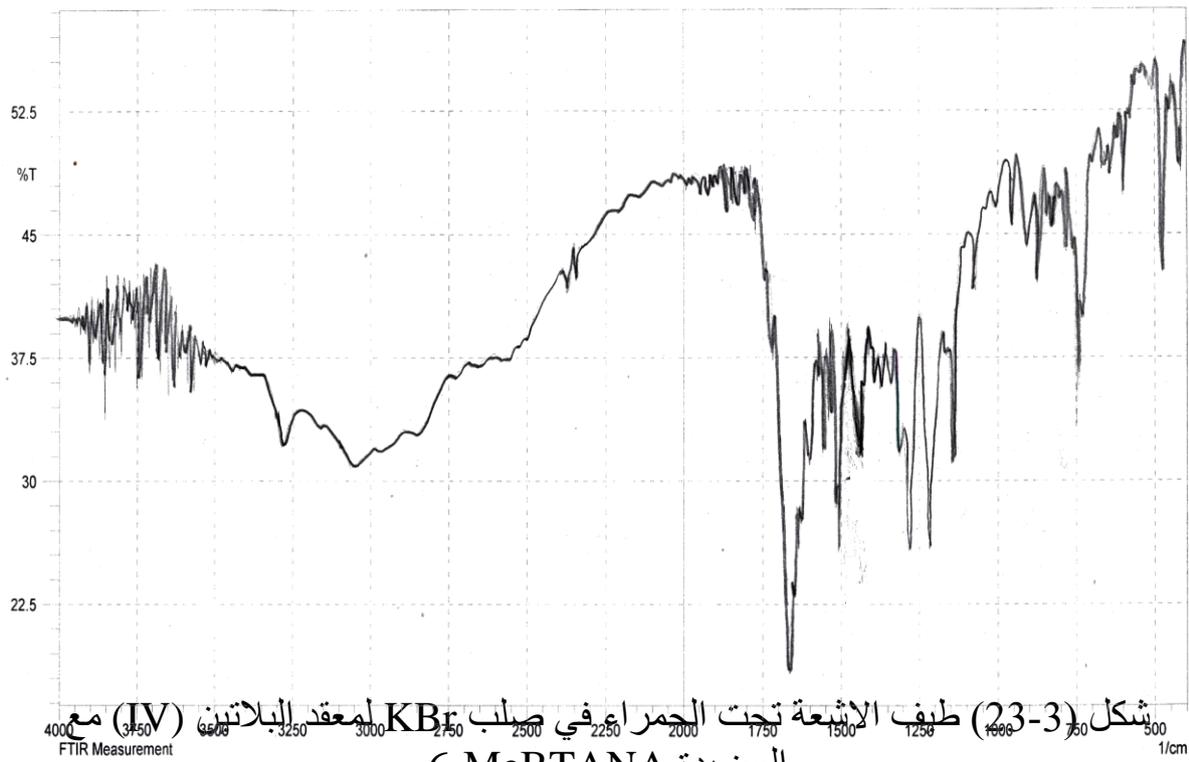


شكل (20-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل (II) مع
العضيدة 6-MeBTANA





شكل (22-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقب البلاتين (II) مع العضية 6-MeBTANA



3-11 أطيف الامتصاص الذري اللهبى (90):

تستخدم مطيافية الامتصاص الذري اللهبى لغرض التحليل النوعي والكمي للايونات الفلزية في النموذج ، لذلك استخدمت في تشخيص المعقدات الفلزية الانتقالية والجدول (3-23) يبين النسبة المئوية المستحصلة للفلز في المعقد بواسطة هذه الدراسة .

جدول (3-23) النسبة المئوية للايون الفلزى في معقده باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبى

Complex	% Metal	Conc. of metal (ppm)	Conc. of comp. (ppm)
[Ni(HL) ₂]	7.50	6.0	80
[Pd(HL) (H ₂ O)] NO ₃	19.75	15.8	80
[Pt(HL) (H ₂ O)] NO ₃	30.62	24.5	80
[Pt(HL) ₂] Cl ₂	21.12	16.9	80

وتبين هذه النتائج ان نسبة الايونات Ni^(II) , Pt^(IV) في معقداتها تدعم تواجد المعقدين نسبة فلز : عضيدة (2:1) ، في حين ان الايونين Pd^(II) , Pt^(II) في معقداتها تدعم تواجدهما نسبة فلز : عضيدة (1:1) وهذا ما يتفق مع النتائج التي تم التوصل اليها في الطرق التشخيصية الاخرى .

3-12 التوصيلية الكهربائية المولارية :

تستعمل التوصيلية الكهربائية المولارية بشكل واسع في الكيمياء التناسقية للتعرف على صيغ المعقدات ان كانت أيونية ام لا ، اذ قيست التوصيلية المولارية للمعقدات الفلزية بتركيز 10⁻³ مولاري في مذيبى الايثانول و DMF وعند درجة حرارة (25⁰م) وقد ادرجت النتائج التي توصلنا اليها في الجدول رقم (3-24) . وتشير الادبيات (116) ان قيم التوصيلية الكهربائية المولارية في مذيب الايثانول للمعقدات الالكتروليتية ذات التراكيز (10⁻³ مولاري) التي تمتلك درجة ايونية (1:1) تتراوح بين (35-45) سمنس ، مول⁻¹ ، سم² وفي مذيب DMF تتراوح بين (65-90) سمنس . مول⁻¹ . سم² ، وللمعقدات الالكتروليتية التي تمتلك درجة ايونية (1:2) فان توصيليتها الكهربائية في مذيب الايثانول تتراوح بين (70-90) سمنس . مول⁻¹ . سم² ، وفي مذيب DMF فان توصيليتها الكهربائية تتراوح بين (130-170) سمنس ، مول⁻¹ ، سم² .

جدول (3-24) قيم التوصيلية المولارية Λ_m لمحاليل المعقدات في الايثانول والـ(DMF) بتركيز 10⁻³ مولاري

Complexes	Λ_m (S.mol ⁻¹ cm ²) in Ethanol	Λ_m (S. mol ⁻¹ cm ²) in DMF
[Ni(HL) ₂]	2	5
[Pd(HL) (H ₂ O)] NO ₃	34	65
[Pt(HL) (H ₂ O)] NO ₃	33	64
[Pt(HL) ₂] Cl ₂	71	137

وعند مقارنة قيم التوصيلية المولارية هذه مع قيم التوصيلية المولارية للمعقدات الالكتروليتية ذات النوع (1:1) والنوع (1:2) وفي مذبي الايثانول وDMF يتبين ان محلول معقد النيكل (II) غير الكتروليتي بينما محلول معقد البلاديوم (II) والبلاتين (II) هي محاليل الكتروليتية ومن النوع (1:1) ، في حين ان محلول معقد البلاتين (IV) الكتروليتي ايضاً ومن النوع (1:2) .

13-3 القياسات المغناطيسية :

تزداد القياسات المغناطيسية بمعلومات مهمة تساعد على تشخيص المعقدات الفلزية منها حالة التأكسد والترتيب الالكتروني والتهجين المتوقع للذرة المركزية وكذلك عدد الالكترونات المنفردة في الايون الفلزي وحالة البرم للمعقد .

عند قياس الحساسية المغناطيسية للمواد البارامغناطيسية يجب اجراء التصحيح للدايامغناطيسية الموجودة ضمن الجزيئة باستخدام معامل تصحيح الدايامغناطيسية (D) وقد ثبتت قيم الدايامغناطيسية بقوائم الحساسية الدايامغناطيسية التي تسمى ثوابت باسكال (Pascal's Constants) ⁽¹¹⁷⁾ ، وتم حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر (μ Effective) لكل معقد وفقاً للقانون الآتي :

$$\mu_{eff.} = 2.83 \sqrt{X_M^{Corr.} \cdot T}$$

اذ تمثل (X_M^{Cor}) الحساسية المغناطيسية المولارية المصححة التي تم الحصول عليها من الحساسية المغناطيسية الغرامية (X_g) بعد تحويلها الى الحساسية المغناطيسية المولارية (X_M) وتصحيحها باستخدام معامل تصحيح الدايامغناطيسية (D) ، كما ان (T) تمثل درجة الحرارة المطلقة (K) ، والرقم 2.83 هو قيمة ثابتة . ان الحساسية الغرامية X_g تستخرج من القانون الآتي :

$$X_g = \frac{CL(R - R_o)}{10^9 m}$$

حيث ان C ثابت قيمته (1.53) ، L طول النموذج في الانبوب (1سم) ،
m كتلة النموذج (غم) ، R قراءة الميزان للنموذج في الانبوب ، R_0 قراءة الميزان
للانبوب وهو فارغ ، وقد ادرجت النتائج في الجدول (3-25) .

جدول (25-3) يبين نتائج دراسة الخواص المغناطيسية للمعقدات المحضرة في درجة حرارة 25°م

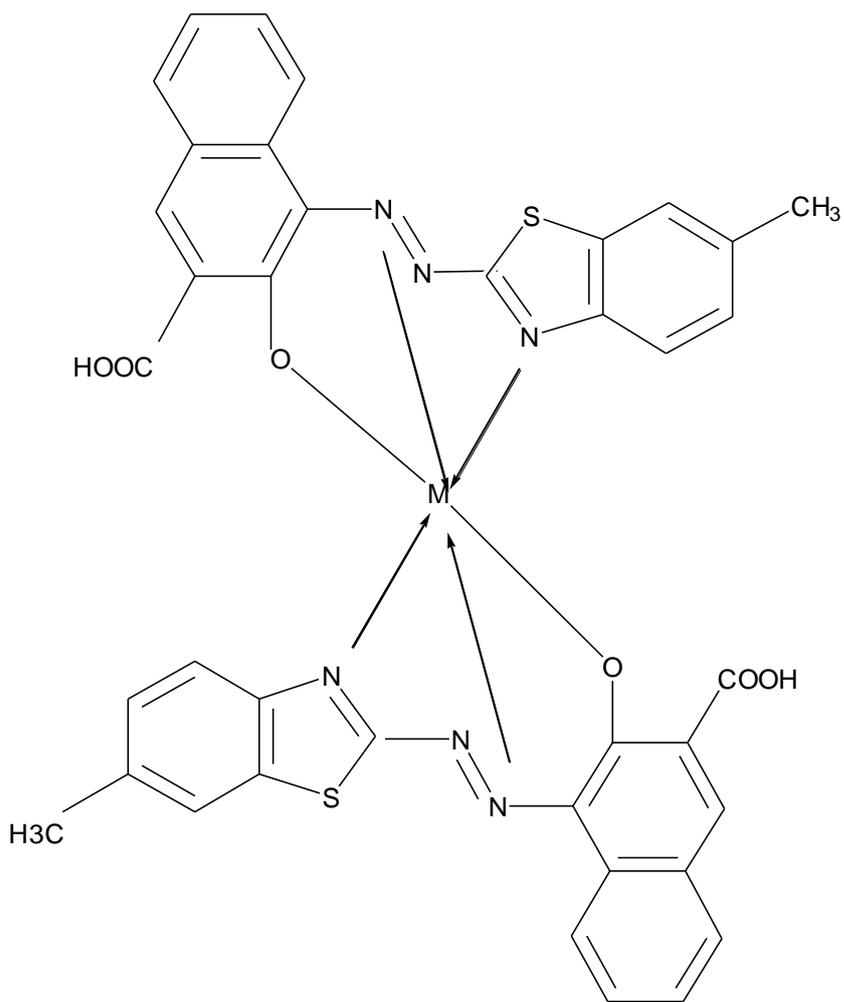
Complex	M (g)	R _o	R	X _g . 10 ⁻⁶	X _m . 10 ⁻⁶	D. 10 ⁻⁶	X _M ^{Corr} . 10 ⁻⁶	μ _{eff.} (BM)
[Ni(HL) ₂]	0.1	20	340	4.89	3823.98	301.21	4125.19	3.13
[Pd(HL) (H ₂ O)] NO ₃	0.2	10	20	0.07	43.68	165.51	209.19	0.70
[Pt(HL) (H ₂ O)] NO ₃	0.1	10	20	0.15	97.25	172.32	269.57	0.80
[Pt(HL) ₂] Cl ₂	0.1	10	20	0.15	151.96	320.60	472.56	1.06

وتشير الادبيات (80 ، 111) الى ان قيم العزم المغناطيسي لايون النيكل الثنائي هي بحدود (2.8 – 4.0) BM ، وتشير ادبيات اخرى (88) الى ان معقدات النيكل الثنائي ذات الشكل الثماني السطوح (Octahedral) لها عزم مغناطيسي يقع ضمن المدى (2.9 – 3.3) BM .

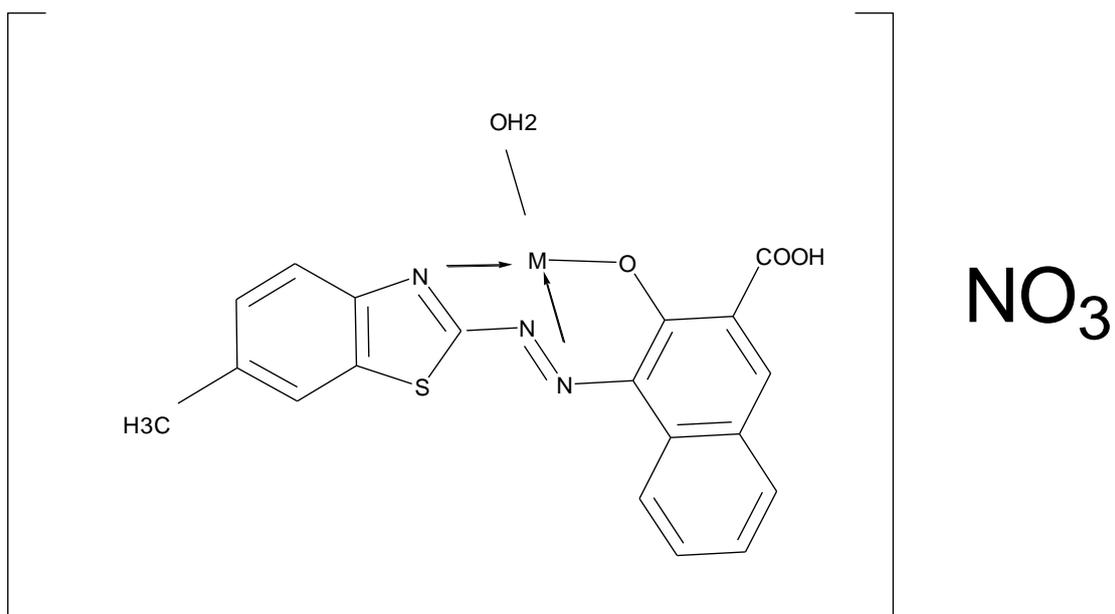
وان معقدات البلاتين في حالة الاكسدة الرباعية ذات الاشكال ثمانية السطوح لها خواص دايامغناطيسية وذات برم واطى في حين كان العزم المغناطيسي المؤثر له (1.06) BM وذلك بسبب قيم معامل تصحيح الدايامغناطيسية لذرات واواصر جزيئة المعقد ، وكذلك تكون معقدات البلاتين الثنائي والبلاديوم الثنائي ذات خواص دايامغناطيسية وانها ذات شكل مربع مستوي ولدى مقارنة النتائج التي استحصلنا عليها في الجدول (25-3) بهذه الدراسات يتبين لنا ان معقد النيكل الثنائي مع العبيدة 6- Me BTANA له خواص بارامغناطيسية ويحتوي على الكترونين منفردين في اوربيتالات d له ، في حين تصنف بقية معقدات الايونات الاخرى بانها دايامغناطيسية حيث لا تحتوي على اية الكترونات مفردة وقيم العزوم المؤثرة التي تظهر لها تعود الى قيم تصحيح الدايامغناطيسية للذرات والواصر المكونة لمعقداتها .

3-14 الأشكال المقترحة للمعقدات :

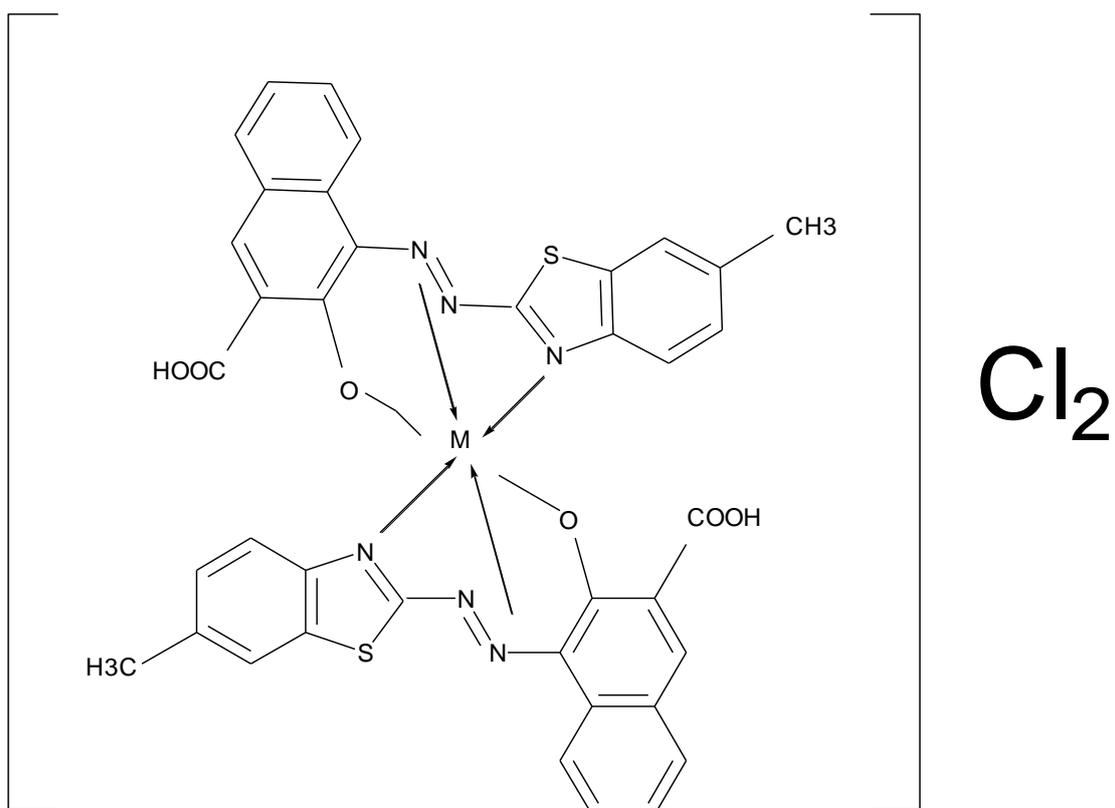
ان العضيدة المحضرة في بحثنا هذا (6-MeBTANA) ثلاثية السن حيث ان مواقع ارتباطها مع الايونات الفلزية هي نتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونتروجين حلقة الثيازول (الحلقة غير المتجانسة) واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع 2 لحمض النفثويك . ومن خلال كافة النتائج والقياسات التي تم الحصول عليها يمكننا اقتراح الاشكال الهندسية للمعقدات المحضرة وكالاتي : يكون معقد النيكل (II) والتي فيه نسبة الفلز : لعضيدة (2:1) متعادل الشحنة وعدد التناسق له 6 ، وشكله المقترح ثماني السطوح ، اما معقد البلاتين (IV) والتي فيه نسبة الفلز : لعضيدة (2:1) ايضاً فانه يحمل شحنتين موجبتين وعدد التناسق له 6 وشكله المقترح ثماني السطوح ايضاً . وتكون معقدات البلاتين (II) والبلاديوم (II) والتي فيها نسبة الفلز : لعضيدة (1:1) ذات شحنة موجبة واحدة واعداد تناسقها 4 واشكالها المقترحة مربع مستوي ، وهذه الاستنتاجات للاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات تتفق مع الادبيات (83، 85، 118) وكذلك مع نتائج القياسات السالفة الذكر ، والاشكال (3-24) الى (3-26) تبين الاشكال الهندسية المقترحة لهذه المعقدات .



شكل (24-3) الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد $[Ni(HL)_2]$



شكل (25-3) الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد $[M(HL)(H_2O)]NO_3$
 $M : Pd^{(II)} \text{ or } Pt^{(II)}$



شكل (26-3) الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد $[Pt(HL)_2]Cl_2$

15-3 الاستنتاجات والتوصيات :

لقد تبين من نتائج بحثنا هذا مما يلي :

1. ان الكاشف المحضر (6-MeBTANA) ذو انتقائية عالية للايونات الفلزية حيث يكون معقدات تناسقية واضحة (محاليل ملونة او رواسب ملونة) وبالامكان تقدير هذه الفلزات من خلال الطرق الطيفية او الطرق التحليلية التقليدية نوعياً وكمياً .
2. ان المعقدات المتكونة للفلزات المختارة لها استقرارية جيدة وبالامكان دراسة معقدات هذه الفلزات تحت ظروف المختبر ولا يتطلب تحضير مثل هذه المعقدات أي مصاعب او تعقيدات .
3. ان الوانها الواضحة ساعدت على دراستها في طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لذلك نوصي ان تكون الدراسة المستقبلية لهذه العضيدات والمعقدات بخصوص فعاليتها البيولوجية وهل بالامكان استخدامها في المجالات الصيدلانية والطبية والاستمرار في دراسة الكاشف المحضر 6-MeBTANA مع بقية الايونات الفلزية للعناصر الانتقالية .

**Ministry of Higher Education and Scientific
Research , University of Babylon**

***SYNTHESIS SPECTRAL AND PHYSICAL
STUDIES OF SOME TRANSITION METAL
COMPLEXES OF (Ni , Pd , Pt) WITH NEW
ORGANIC REAGENT 1-[2-(6-METHYLBENZO
THIAZOLYL) AZO] -2 HYDROXY -3-
NAPHTHOIC ACID***

A Thesis

**Submitted to the College of Science University of
Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements of
the Degree of Master of Science in Chemistry**

By

*Jassim Muhammad Abed AL-Hussein AL-
Shameery , B.Sc. in Chem. University of Baghdad
(1980)*

July

2005

ABSTRACT

The investigation included the preparation a new ligand (1 – [(6 – Methyl – 2 – benzothiazolyl) azo] – 2 – hydroxyl – 3 – naphioic acid . Spectrophotometric studies such as IR and Uv. Visb. are used to determine the moleculr formula for the ligand . The ionization constants of the ligand was detemined by both of the potentiometric and spectrophotometric methods , ($pK_{a1} = 6.2$, $pK_a = 9.2$) .

Study for medium acidity effect on ligand 's wavelength was done , the result is two isosbestic points for ligand .

Spectrophotometric study was done for the mixing solutions of ligand and (Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4}) ions , this study shows that the wavelength for the maximum absorption are (460 , 585 , 580 , 610 , 575) nanometer for the ligand ,and Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4} complexes respectively .

Best conditions , for each complex , such as volume of reagent , effect of pH , time , and temperature were employed .

The stoichiometry of the soluble complexes were investigated by both of the continous variations and the mole ratio methods , a ratios of Ni^{+2} to ligand and Pt^{+4} to ligand were found to be 1: 2, while they were found to be 1: 1 for Pd^{+2} to ligand and Pt^{+2} to ligand .

The stability constats of the complexes were calculated , they are ($6.6 * 10^{13}$, $5.9 * 10^7$, $8.4 * 0^7$, $8.1 * 10^{12}$) for(Ni^{+2} Pd^{+2} Pt^{+2}

Pt⁺⁴) complexes , respectively , these results show that the complexes have high stability .

Flame atomic absorption spectra were studied for the complexes and show that Ni⁺² and Pt⁺² complexes were (2: 1) complexes , while Pd⁺² and Pt⁺⁴ complexes were (1: 1) complexes .

The molar conductivities were measured for the solutions of the complexes , indicat that the Ni⁺² complex is nonionic , while the other complexes are ionic .

The magnetic properties were studied for the prepared complexes ,show that the magnetic moments were (3.13 , 0.70 , 0.80 , 1.06) BM for the(Ni⁺²,Pd⁺²,Pt⁺²,Pt⁺⁴) complexes , respectively , which show that the Ni⁺² complex has paramagnetic properties , while the other complexes have diamagnetic properties .

Finally , structural formula of the four complexes were suggested .

References

- 1- L. Sieron and M. B. Strzyewska , *Acta Cryst.* , **55** , 169 (1999).
- 2- B. M. Alsaadi , *Acta Chem. Scand.* , **36** , 137 (1982) .
- 3- T. Po and G. H. Nancollas , *Inorg. Chem.* , **11** , 2414(1972) .
- 4- A. Bigotto and I. Pellegrini , *Spectrochimica Acta* , **40** , 979 (1984) .
- 5- J. K. Beattie and K. J. McMahon , *Aust. J. Chem.* , **41** , 1315 (1988) .
- 6- T. Ishizuki , H. Wada and G. Nakagawa , *Anal . Chimica Acta* , **212** , 253 (1988) .
- 7- C. Preti and G. Tosi , *J. Inorg . Nucl . Chem .* , **38** , 1125 (1976) .
- 8- Y. Yousif , E. A. Lipinski and D. F. Sannders , *Natio. J. of Chem.*, **1** , 119 (2001) .
- 9- H. A.M. Salih and G.H. Sherif , *Iraqi J. of Chem .* , **15** , 68 (1990) .
- 10- M. Casolaro , S. Vitaliti and P. Ferruti , *Macromole. Chem. And Phys .* , **201** , 1793 (2000) .
- 11- R. Dilashed , K. M. Hanif , M. B. Hursthous , S. E. Kair , K. M.Abdul Malik and E. Rosenberg , *J. of Organomet. Chem.* , **585** , 100 (1999) .
- 12- R. Sharma , H. B. Sigh and M. Satake , *Anal .* , **111** , 551(1986) .
- 13- K. G. AL- Adely and F. H. Hussein , *Natio. J. of Chem.* , **1** , 87 (2001).
- 14- T. AL-Allaf and N. Buttrus , *Abhath AL- Yarmouk* , **3** , 101 (1994) .
- 15- N. Uehara , K. Fukuda and Y. Shijo , *Anal . Scie.* , **14** , 343 .(1998) .
- 16- H . A. M. Salih , *J. of the College of Education Salahddin University* , **1** , 31 (1989).
- 17- A. H. Ibraheim , M. A. Abdulla and F. N. AL-Obaidi , *J. Iraqi Chem. Soc.* , **13** , 1 (1988) .

- 18- F. N. ALObaidi and H. A. M. Salih , *J. Iraqi Chem. Soc.* , **13** , 23 (1988) .
- 19- K. Das and J. L. Bear , *Inorg. Chem.* , **15** , 2093 (1976) .
- 20- C. Preti and G. Tosi , *Aust. J. Chem.* , **29** , 543 (1976) .
- 21- F. Basolo , R. C. Johnson , *Coord .Chem.* , W.A. Benjamin , Inc. , p:81 , (1964).
- 22- J. F. Flagg , *Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis* , New York , Interscience Publishers , Inc. , p:84 (1948).
- 23- T. Yotsuyanagi , H. Hoshino and K. Aomura , *Anal . Chem.* , **Acta** , **71** , 349 (1974) .
- 24- N. S. A. AL- Nuaimy , *Natio. J. of Chem.* , **5** , 1 (2002) .
- 25- H. F. Walton , *Principles and Methods of Chemical Analysis 2nd Ed .* , Prentice – Hall , Inc. , p: 89 , 92 , (1964) .
- 26- F. A. Cotton and G. Wilkinson , *Basic Inorganic Chemistry* , John Wiley & Sons , Inc. , p: 552 , (1976) .
- 27- R. K. murray , D. K. Granner, P. A. Mayes and V. W. Rodwell , *Harper's Biochemistry* , Appleton and Lange , p: 49 , 581 , (1993) .
- 28- P. M. Dey and J. B. Harborne , *Plant Biochemistry* , Academic Press , p: 50 , (1997) .
- 29- T. W. Graham and Solomons , *Org. Chem.* , Translated by A. A. Jarar, Jordan Books Cen. , p: 82 , 827 , (1990) .
- 30- R. F. Khuzaie , L. J. Rashan and T. A. K. AL-Allaf , *Asain J. of Chem.* , **1** , 1035 (2001) .
- 31- L. J. Rasham , T. A. K. AL-Allaf , W. F. Halaseh and R. F. Khuzaie , *Biologia Bratislava* , **35** , 349 (1998) .
- 32- C. Monti-Bragadin , L. Ramani , L. Samer , G. Mestroni and G. Zassinovich , *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* , **7** , 825 (1975) .

- 33- Sadik , A. Omowunmi and Hongwa ,
U. S. Patent : 6 , 602 ,989 , Appl. no. : 573993 ,
(2003) .
- 34- J. P. Frememan , *Org. Chem.* , 28 , 2508 (1963) .
- 35- G. Nickless , F. H. Pollard and T. G. Samuelson ,
Anal. Chem. Acta. , 39 , 37 (1967) .
- 36- S. Shibata , M. Furukawa and K. Toei , *Anal. Chem. Acta.* , 66 , 397(1973) .
- 37- N . A . Ellis , C . D . Hubbard , S . M . Shirodkar , P . Guardado , M . L . Moya , F . Sanchez – Burgos and J . Burgess , *Transit. Met Chem .* , 14 , 466 (1989) .
- 38- E. Barni, P. Savarino , R. Carpignano , R. Larovere and G. Giroudo , *Dyes and Pigments* , 6 , 83 (1985) .
- 39- E. Barni , P. Savarino , G. Dimodica , R. Carpignano , S. S. Papa and G. Girauda , *Dyes And Pigments* , 5 , 15 (1984).
- 40- M. N. AL-Sagoum , *Transition Metlas Chemistry* , Basrah University , p :54 , 280 , 428 , (1986) .
- 41- G. W. Latlmer and J. R. *Talanta* , 15 , 1 (1968) .
- 42- B. F. Pease and M. B. Willams , *Anal. Chem.* , 31 , 1044 (1959) .
- 43- N . A . Fakhri , S . B . Dekran , H . A . Salih and A . H . Al- Kdhumi , *J . of The College of Education , Salahddin University* , 1 , 19 (1987)
- 44- H. Wada , O. Nakazwa and G. Nakagawa , *Talanta* , 21 , 97 (1974) .
- 45- E. Ohyoshi , *Polyhedron* , 5 , 2101 (1986) .
- 46- R. S. Cahn , *Introduction to Chemical Nomenclature* , Butterworth and Co (Publisher) Ltd , p : 24, 65 , 82 , (1974) .
- 47- H. Suschitzky and E. F. V. Scriven , *Progress in Heterocyclic Chem. Vol. 1* , Pergamon Press Plc. , p : 214 , 237 , 248 , (1984) .
- 48- H. Suschitzky and O. Meth-Cohn , *Hetarocyclic Chem. Vol. 2* , The Royal Soc. of Chem. Burlington House, London , p : 196 , 245 , (1981).

- 49- J. Mc. Murry , *Fundamental of Organic Chemistry* , Books / Cole Publishing Company , p : 406 , (1998) .
- 50- E. Ohyoshi , *Polyhedron* , **5** , 1165 (1986) .
- 51- R.G.Anderson and G. Nickless , *Analyst*, **92**, 207 (1967) .
- 52- X. Fan ,G. Zhang and C. Zhu , *Anal.* , **123** , 109 (1998) .
- 53- S . Sagden , *J. Chem . Soc.* , 246 (1932) .
- 54- P. Byabartta , S. Pal , T.K.Misra , C.Sinha , F. Liao, K. Panneerselvam and T. H. Lu , *J. Coord. Chem.* , **55** , 479 (2002) .
- 55- W. Farag , *Iraqi J. of Chem.* , **15** , 117 (1990) .
- 56- H. A. Salih , *Iraqi J. of Chem.* , **24** , 96 (1998) .
- 57- M. Kurahashi , *Bulletin of The Chem. Soc. of Japan* , **49**, 2927 (1976) .
- 58- V. I. Vernadski , *Izvestiya Akademii Nauk , USSR* , **4** , 927 (1983) .
- 59- O. M. Y. AL-Zamily and A. F. Farag , *AL-Qadisiya J.* , **1** , 57 (1998) .
- 60- K. L. Cheng , K , Ueno and T. Imamura , *CRC Handbook of Organic Analytical Reagents* , CRC Press , Inc. , p: 203 , (1982) .
- 61- E. B. Sandell , *Photometric Determination of Traces of Metals Vol. 3 part 1 4th Ed .* , Hiroshi , Onishi Univer . Of Tskuba , p : 256 , (1978) .
- 62- T. F. Rudometkina and V. M. Ivanov , *J. Anal. Chem. USSR* , **37** , 1080 (1982) .
- 63- A. I. Busev , V. M. Ivanov and V. G. Gresl , *Anal. Lett.* , **1** , 577 (1968) .
- 64- H. Wada and G. Nakagawa , *Kagaku* , **14** , 28 (1965) .
- 65- W. R. Douglas , *Anal. Chemi. Acta* , **33** , 567 (1965) .
- 66- A. Corsini , I. M. Yih , Q. Fernando and H. Friser , *Anal. Chem* , **34** , 1090 (1962) .

- 67- P. Crews , J. Rodriguez and M. Jaspars , *Organic Structure Analysis* , Oxford University Press Inc. , p : 317 , (1998) .
- 68- A. G. Gatchpole , W. B. Foster and R. S. Holdn , *Spectro. Chim. Acta* , **18** , 1353 (1962) .
- 69- F. A. Savely and C. H. Yoderr , *J. Org. Chem.* , **33** , 513 (1963) .
- 70- D. M. Adams, *Metal Ligand and Related Vibrations* , Edward Arnold Ltd. , London , p : 342 , (1967) .
- 71- J. H. Yoe and L. A. Sarver , *Org. Anal. Reag.* Wiley , Newyork (1941) .
- 72- S . Shibata , *Anal . Chem. Acta* , **23** , 362 , (1960) .
- 73- I. Mellan , *Org. Reag. in Inorg. Anal.* , Blakiston , Philadelphia , (1940) .
- 74- H. Diehl , *Chem. Revs.* , **21** , 39 (1937) .
- 75- C. F. Callis , N. C. Nielson and J. C. Bellar , *J. Ame. Chem. Soc.* , **74** , 3461 (1952) .
- 76- J. A. Jarvis , *Acta Cryst.* , **14** , 961 (1961) .
- 77- T. Yoshida , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , **54** , 709 (1981) .
- 78- A. M. A. Habiban , *Ph. D. Sc. Thesis* , Unive. of Baghdad , (1999) .
- 79- L.S. J. AL-Dahawy , *M. Sc. Thesis* , University of Baghdad,(2002) .
- 80- F. A. Cotton and G. Wilkinson , *Advan. Inorg. Chem.* , Jhon Wiley and Sons U.S.A. , p : 878 , 1023 , (1966) .
- 81- N. H. Buttrus , F.H Awad and F. H. Jabrail , *Natio. J. of Chem.* , **3** , 463 (2001) .
- 82- B. K. Sinah , R. Singh and J .P. Srivastava , *J. Inorg. Nucl. Chem.* , **39** , 1797(1977).
- 83- C. S. Campos–Fernandez , J. R. Galan-Mascaros , B. W. Smucker and K. R. Dunbar , *Eur. J. Inorg. Chem.* , **69451** , 988 (2003) .

- 84- Byabartta , Prithwiraj , Santra , K. Prasanta , Misra , K. Tarun , Sinha , Chittaranjan , Kennard and H.L . Colin , *Polyhedron* , **20** , 905(2001).
- 85- A. Devia , G. Z. Sosa , M. Estrad and G. Nemoff , *J. of Molec. struc . (Theochem)* , **188** , 141 (1989) .
- 86- J. P. Candlin , K. A. Taylor and D.T. Thompson , *Reactions of Transition Metal Complexes* , Elsevier Publishing Company , Amsterdam , p : 34 , (1968) .
- 87- A. A. Earnshaw and T. J. Harrington , *The Chemistry of Transition Elements* , Translated by M. N . AL-Sagoum , Basrah , p : 124 , (1981) .
- 88- N. N. Greenwood and A. Earushaw , *Chemistry of the Elements* , Pergaman Press , p : 1328 , (1984) .
- 89- Murray and Dawson , *Structural and Comparative Inorg. Chem.* , Heinemonn , London , p : 395 , (1980) .
- 90- R. Q. Brewster and F. B. Dains , *J. Amer. Chem. Soc.* , **58** , 1364 (1936) .
- 91- J. M. Abdula, H.A. Saleh , F.N. AL-Obaidi and A.H. AL-Kadhumi , *Iraq J. of Chem.* , **14** , 72(1989) .
- 92- M. H. Elnagdi , E. M. Zayed and S. Abdou , *Heterocycles* , **1** , 559 (1982) .
- 93- D. A. Skoog , D. M. West , *Fundamentals of Analytical Chemistry* , CBS College Publishing , p : 208 , 396 , 492 , (1982) .
- 94- A. Albert and E. P. Serjeant , *The Determination of Ionization Constant* , Chapman and Hall Ltd , London , p : 15 , (1984) .
- 95- D. J. Pietrzyk , C. W. Frank , *Analytical Chemistry 2nd Ed.* , Academic Press.Inc. , p : 652 , (1979) .
- 96- N, K. Agarwal , K. P. Srivastava and A. D. Taneja , *J. Inorg. Nucl. chem.* , **37** , 265 (1975) .
- 97- R. Chang , *Physical Chemistry* , University Science Books , p : 255 , 434 , 645 , (2000) .
- 98- F. Daniels and R. A. Alberty , *Physical Chemistry 4th Ed.* , John wiley and Sons , Inc. , p : 225 (1975) .
- 99- Jchatt and M. L. Seale , *Inorg. Syn.* , **5** , (1957) .

- 100- H. A. M. Salih , *Ph. D. , Thesis* , University of Babylon , (2003) .
- 101- S. Taguch , I. Kasahara , Y. Fukushima and K. Goto , *Talanta* , **28** , 616 (1981) .
- 102- J. E. Dinunzo , R. W. Yost and E. K. Hutchison , *Talanta* , **32** , 803 (1985) .
- 103- M. Gerloch , *Coord. Chem .Rev.* , **99** , 117 , (1990) .
- 104- M. Siroki and M. Koren-Markovic , *Solvent Extraction and Ion Exchange* , **6** , 771 (1988) .
- 105- S. Shibata M. Furukawa and R. Nakashima , *Anal. Chem. Acta.* , **81** , 131 (1976) .
- 106- K. E. Jabalpurwala , K. A. Venkatachalam and M. B. Kabadi , *J. Inorg . Nucl. Chem.* , **26** , 1011 (1964) .
- 107- J. M. B. Sendra , E. A. Lopez , A. M. G. Campana and L. C. Rodriguez , *Analytical Science* , **19** , 1431 , (2003) .
- 108- A. E. Harvey , J. R. And D.L. Manning, *J. of Am. Chem. Soc.* , **74** , 4744 (1952) .
- 109- R. AL-Hasani , *Ph. D. Thesis* , AL-Nahraain University (2004) .
- 110- C. F. Bell , Metals Chelating , Principles and Applications , Translated by F. N. Al – Obaidi , H. A. Salih , and M. S. Mustaffa , Al – Hikma House , p : 137 , (1990) .
- 111- M. C. Day , J. R. and J. Selbin , *Theoretical Inorganic Chemistry* , Van Nostrand-Reihold , New York , p : 566 , (1969) .
- 112- Dash and S. K. Mahapatra , *J. Inorg. Nucl. Chem.* , **37** , 271 (1975) .
- 113- A. A. Ghali , *M. Sc. Thesis* , University of Babylon , (2003) .
- 114- W. Wolodkiewicz , *J. Coord. Chem.* , **77** , 727 (2002) .
- 115- W. Wolodkiewicz and T. Glowiak , *Monatshefte fur Chemie* , **131** , 711 (2000) .
- 116- W. J. Geary , *Coord. Chem. Revs.* , **7** , 81 (1971) .

- 117- K. Burger , *Coordination Chemistry Experimental Methods* , London , Ball/Worth's and Copublishers Ltd. , p : 220 , (1973) .
- 118- F. N. AL-Obaidi , H. A. M. Salih , A.AL-Kadhumi and J.Abdulla , *Zanco* , **2** , 53 (1989) .