



Preparation, Spectral and Thermodynamic Study of Two New Azo Dyes and Their Complexes With Some Ions of Transition Metals

A thesis

Submitted to the Council of College Science

University of Babylon

**In Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science in Chemistry /
Inorganic Chemistry**

BY

Husham Mohammed Hussan Mubarak

Supervisor

Prof.Dr.Hussain Abd Mohammed Salih

December- ٢٠٠٦

Shwaal – ١٤٢٧



**تحضير ودراسة طيفية وثرموديناميكية لصبغتي
أزوجديتين ومعقداتهما مع بعض أيونات العناصر
الانتقالية**

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في علوم

الكيمياء - الكيمياء اللاعضوية

من قبل

هشام محمد حسن مبارك

المشرف

الاستاذ الدكتور حسين عبد محمد صالح

كانون الاول ٢٠٠٦ م

شوال ١٤٢٧ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

يُؤْتِي الْحِكْمَةَ مَنْ يَشَاءُ وَمَنْ يُؤْتَ الْحِكْمَةَ

فَقَدْ أُوتِيَ خَيْرًا كَثِيرًا وَمَا يَذَّكَّرُ إِلَّا أُولُو

الْأَلْبَابِ

صدق الله العلي العظيم

الأهداء

إلى الجدير بإهدائي الأول في يومي المبتهج الذي أردت أن تكون ثمرتي اليانعة
في يده قبل غيره

المرحوم والدي

إلى التي أعانت وما توانت وانتظرت وانصهرت من أجلنا كثيراً ينبوع تشجيعي
وحقني لها إهدائي الثاني

أمي الغالية

إلى حقول سلوى نفسي وعذوبة العطاء عندي

أخوتي

إلى طوق العسجد الذي يزين حياتي , إلى تاج اللُّجين الذي يشرف ذاتي , إلى
البرد في سماء أهلي

زوجتي الغالية

هنام

شكر وتقدير

الحمد لله ابدأ سرمداً الى يوم القيامة، حمداً لا ينتهي لحدّه، ولا حساب لعدده، ولا مبلغ لغايته، ولا انقطاع لامده، والصلاة والسلام على اشرف المرسلين، وخاتم النبيين، وفضل الخلق اجمعين، سيدنا محمد وعلى آل بيته الطاهرين، وعلى صحبه ومن اتبع هديه الى يوم الدين .

لا يسعني وانا اضع اللمسات الاخيرة لرسالتني هذه الا ان اتقدم ببالغ الشكر والتقدير للاستاذ الفاضل د.حسين عبد محمد صالح لاقتراحه موضوع البحث ولما احاطني به من دعم ورعاية ولسعة صدره وصبره طوال فترة انجاز البحث سائلاً المولى القدير ان يمد في عمره ويجزيه عني خير الجزاء.

واتوجه بشكري وتقديري الى عمادة كلية العلوم جامعة بابل ممثلة بعميدها د. عودة مزعل والى رئاسة قسم الكيمياء واساتذته واخص منهم د. داخل ناصر ود. قاسم كاظم ود. صادق جعفر ود. عباس الشريفي ود. ثامر العلواني لما ابدوه من دعم وما قدموه من مساعدة علمية اسهمت باخراج البحث بشكله الحالي.

واجد من واجبي ان اقف وقفة عرفان بالجميل لاسجل خالص امتناني الى عمادة كلية العلوم جامعة الكوفة ورئاسة قسم الكيمياء لا سيما الدكتور سامي وحيد راضي ود. مثنى صالح مشكور لما قدما لي من مساعدة في انجاز البحث , أسأل الله العلي القدير ان يوفقهما في حياتهما العلمية والعملية.

ولا يفوتني هنا ان اسجل شكري وامتناني الى د. عبد الله محمد علي كلية التربية جامعة الكوفة صاحب الرقعات الطبية المعروفة مع طلبة الدراسات العليا لما قدمه من توجيهات واسداه من نصائح كان لها الاثر الاكبر في اخراج البحث بشكله الحالي.

واسجل شكري وتقديري الى الاساتذة ايمن عبد الرسول قسام ومحمد خيون كحلول وعامر موسى جودة لما قدماه من دعم ومساعدة طوال فترة البحث.

كذلك اسجل شكري والخالص وامتناني الوافر لصديق العمر الذي ما كانت هذه الرسالة لتري النور لولاه الاستاذ كريم جابر صباح جزاه الله عني خير الجزاء .

و اشكر جميع منتسبي قسم الكيمياء في كلية العلوم جامعة بابل ومنتسبي قسم الكيمياء في كلية العلوم جامعة الكوفة لما قدموه من مساعدة .

واخيرا لا يسعني هنا الا ان اسجل شكري لعائلتي وزوجتي لسعة صدورهم ودعمهم ومساندتهم لي طوال فترة البحث.

الباحث

الخلاصة

تضمن البحث تحضير ليكاندين جديدين هما ٢-hydroxy-٥-[(٦-methyl-٢-benzothiazolyl)azo]-٣-bromo benzoic acid و ٢-hydroxy-٥-[(٦-methyl-٢-benzothiazolyl)azo]-٣-bromo benzoic acid [MBAB, MBAS] وذلك من خلال ازدواج ملح الدايازونيوم للمركب ٢-amino-٦-methylbenzothiazole مع المركبين ٢-hydroxy-٥-bromobenzoic acid و ٢-hydroxy-٥-sulphobenzoic acid في المحيط القاعدي .

وتم تعيين ثوابت تأين الليكاندين بالطريقة المجهادية وكانت لليكاند MBAB هي $pK_{a1}=٥.٦٥$, $pK_{a2}=٩.٥٢$ في حين كانت لليكاند MBAS هي $pK_{a1}=٩.١٧$, $pK_{a2}=٤.٩١$ كما حضرت ثمانية معقدات كلينية جديدة لليكاندين مع الايونات الفلزية (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) وتم تعيين صيغ المعقدات المتكونة باستخدام طريقة النسبة المولية. وتم استخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لحساب ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات عند درجات حرارية مختلفة وبالتالي حساب الدوال الترموديناميكية لتلك المعقدات.

تم تشخيص ودراسة المعقدات الصلبة بعد عزلها طيفياً بواسطة الوسائط الطيفية المتاحة كاطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) و الأشعة تحت الحمراء (FTIR). إذ أظهرت محاليلها في الايثانول ازاحة حمراء مقارنة بمحلول الليكاند. وعند مقارنة طيف FTIR لهذه المعقدات مع طيف الليكاند الحر فقد ظهر حصول تغيرات عديدة إذ ظهرت حزم جديدة لم تكن موجودة اصلاً في طيف الليكاند بينما عانت حزم أخرى من تغيرات واضحة في الشكل والشدة والموقع , وقد عزي السبب في ذلك الى حصول عملية التناسق بين الايونات الفلزية والليكاند. وقد استعمل مطياف الامتصاص الذري للهيبي لتعيين النسب المئوية للايونات الفلزية في معقداتها المحضرة وقد بينت النتائج توافقاً كبيراً بين النسب المحسوبة نظرياً والمستحصلة عملياً مما اعطى دعماً للصيغ الجزيئية المقترحة.

وبينت دراسة التوصيلية الكهربائية المولارية انعدام الصفة الايونية لمحاليل المعقدات المحضرة للحديد الثلاثي , اما باقي المعقدات المحضرة فقد اعطت قيمة للتوصيلية المولارية تؤهلها لاملاك درجة ايونية (١:١) , ولاقتراح الاشكال الفراغية فقد قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات والتي بينت ان جميع المعقدات هي معقدات بارا مغناطيسية.

ومن النتائج التي تم التوصل اليها فيما تقدم فقد تم اقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات والتي بينت بجلاء ان الليكاندين [MBAB] و [MBAS] قد سلكا كسلوك ليكاند ثلاثي السن بعد فقدانه لبروتون مجموعة الهيدروكسيل على الحلقة المتجانسة وقد تم التناسق بواسطة اوكسجين المجموعة المذكورة أنفاً وذرتي نايتروجين كل من حلقة الثيازول ومجموعة الازو القريبة من الحلقة المتجانسة مما ادى الى تكوين معقدات ثمانية الوجوه.

الهدف من البحث

- ١- تحضير مجموعة جديدة من ليكاندات الازو عن طريق تحضير المشتق ٦-Methyl-٢-aminobenzothiazole واجراء عملية الازوتة و الازواج له مع مشتقات حامض البنزويك.
- ٢- اجراء دراسة طيفية لليكاندات المحضرة تتضمن دراسة اطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية لها.
- ٣- دراسة معقدات هذه الليكاندات مع مجموعة من ايونات الفلزات الانتقالية وتشخيصها بالطرق الطيفية المتوفرة.
- ٤- تحديد ودراسة الخواص الفيزيائية لهذه الليكاندات ومعقداتها مثل درجة الانصهار , اللون , الذوبانية , ثوابت التفكك لليكاندات و ثوابت الاستقرار لمعقداتها.
- ٥- اجراء دراسة لتحديد الدوال الترموديناميكية للمعقدات ΔH , ΔS , ΔG في عدة درجات حرارية.

Abstract:

This thesis included the preparation of the two new ligands γ -[(δ -methyl- γ -benzothiazolyl)azo]- γ -hydroxy- ρ -bromo benzoic acid γ -[(δ -methyl- γ -benzothiazolyl)azo]- γ -hydroxy- ρ -sulpho [MBAB] and benzoic acid [MBAS] by the Diazotisation of γ -amino- δ -methyl benzothiazole with two derivatives of γ -hydroxybenzoic acid in alkaline ethanol. The ionization constants of these two ligands were determined using potentiometric method, the Pk_{a1} and Pk_{a2} for [MBAB] was 5.60, 9.02 while those for [MBAS] was 4.91, 9.17 respectively.

Eight chelating complexes of the above ligands were synthesized with metal ions [Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cu^{3+}]. The ratio of M:L in these complexes were determined using the mole ratio method.

The stability constants of the prepared complexes were calculated using UV-Vis. technique of mixed solutions of above ions with the two ligands in five different temperatures, so the thermodynamic functions ΔH , ΔS , ΔG were calculated for the prepared complexes.

UV-Vis. absorption spectra of these complexes in ethanolic solution showed bathochromic shift compared with those of free ligands. The IR spectra (using KBr discs) of these complexes are quite different from those of free ligands, new bands were observed which may indicate that, coordination between the metal ions and the ligands takes place while many changes in the shape and intensities of other bands take place.

The percentage of metal ions were determined using flame atomic absorption spectroscopy. Good agreement was obtained between the found and calculated values.

Conductivity measurements for methanolic and DMF have shown ionic characters to all complexes except those of (Fe^{3+}) which shows nonionic character.

Magnetic susceptibility measurements of complexes show that they are all para magnetic and high spin complexes.

Finally, from the above observation the proposed geometrical structure of these complexes which show that, the two ligands [MBAB,MBAS] act as tridentate ligands after losing the hydroxyl group proton, binding from oxygen of -OH group and the both nitrogen of thiazole ring and Azo group nearest the homocyclic ring and the result complexes was all octahedral.

الفهرس

الصفحة	الموضوع
الفصل الاول الجزء النظري	
١	١-١) مقدمة عامة
٢	(٢-١) أصباغ الآزو:
٥	١-٢-١ - مركبات الآزو متجانسة الحلقة
٥	٢-٢-١ - مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة
٩	٣-١ كواشف الثيازوليل آزو
١٢	٤-١ أهم استخدامات مركبات الآزو
١٤	٥-١ معقدات الفلزات مع كواشف الآزو
١٨	٦-١ محاليل الايونات الفلزية
١٩	٧-١ تكوين معقدات الايونات الفلزية في المحلول
٢٢	٨-١ كيمياء العناصر
الفصل الثاني الجزء العملي	
٢٧	١-٢ المواد المستخدمة :
٢٨	٢-٢ الاجهزة المستخدمة :
٢٩	٣-٢ تحضير المادة الاولية (٢-امينو-٦-مثيل بنزو ثيازول)
٢٩	(٤-٢) تحضير الليكاندات
٢٩	(١-٤-٢) تحضير الليكاند MBAB
٣٠	(٢-٤-٢) تحضير الليكاند MBAS
٣١	٥-٢ تحضير محلول القوة الايونية القياسي :
٣١	٦-٢ تحضير املاح الفلزات :-
٣١	٧-٢ - تحضير محاليل الليكاندات :
٣٢	٨-٢ - تعيين ثوابت التآين لليكاندات
٣٢	٩-٢ (λ_{max}) - تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم لمحاليل مزج الليكاندات مع الايونات الفلزية
٣٣	١٠-٢ - منحنيات المعايرة لليكاندين ومعقداتهما
٣٣	١١-٢ - تعيين صيغ المعقدات

٣٤	١٢-٢- إيجاد درجة تفكك ثوابت استقرارية المعقدات المتكونة
٣٤	١٣-٢- تعيين الدوال الترموديناميكية $[\Delta G, \Delta H, \Delta S]$ للمعقدات :
٣٥	١٤-٢- تحضير المعقدات الصلبة لليكاندين MBAB, MBAS:
٣٧	١٥-٢- القياسات الطيفية للمعقدات :
٣٧	١٦-٢- قياسات التوصيلية الكهربائية :
٣٧	١٧-٢- القياسات المغناطيسية :
الفصل الثالث النتائج والمناقشة	
٣٩	(١-٣) تحضير الليكاندين $[MBAS], [MBAB]$
٣٩	(١-١-٣) تحضير المركب الاولي <i>٦-methyl- ٢-aminobenzothiazole</i>
٤١	(٢-٣) تشخيص الليكاندات المحضرة
٤٢	(٣-٣) تعيين ثوابت التآين لليكاندات
٤٤	(٤-٣) دراسة طيفية لليكاندين مع ايونات $Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$,
٤٧	(٥-٣) منحنيات المعايرة
٤٩	(٦-٣) تعيين صيغة المعقدات
٥٣	(٧-٣) حساب ثابت الاستقرار للمعقدات
٥٥	(٨-٣) تعيين الدوال الترموديناميكية $[\Delta G, \Delta H, \Delta S]$ لتكوين المعقدات
٦٠	(٩-٣) اطياف الاشعة تحت الحمراء
٧١	(١٠-٣) اطياف الامتصاص الذري اللهبى :
٧١	(١١-٣) التوصيلية الكهربائية :
٧٢	(١٢-٣) قياسات الحساسية المغناطيسية
٧٣	(١٣-٣) الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات:
٧٤	(١٤-٣) الاشكال المقترحة للمعقدات
٧٨	(١٥-٣) التوصيات
٧٩	المصادر

قائمة المختصرات

المختصر	الاسم الكامل
٦-BrTAN	٦-Bromo thiazolyl azo naphthol
٦-MBTABP	٢-[(٦-Methoxy-٢'-benzothiazolyl)azo]-٤-benzyl phenol
٦-MBTAMP	٢-[(٦-Methoxy-٢'-benzothiazolyl)azo]-٤-methoxy phenol
٦-MeBTAMB	٢-[(٦-Methyl-٢'-benzothiazolyl)azo]-٥-

	dimethylamino benzoic acid
γ-MeBTAO	γ-[(γ-Methyl-γ'-benzothiazolyl)azo]orcinol
γ-NO ₂ BTAR	γ-[(γ-Nitro-γ'-benzothiazolyl)azo]resorcinol
CFSE	Crystal field stabilization energy
DMF	Dimethyl formamide
DMG	Dimethyl glyoxime
DNPAI	γ-(γ,ξ-Dinitrophenyl azo)-ξ,ο-diphenyl imidazole
EDTA	Ethylene diamine tetra acetic acid.
En	Ethylene diamine
HAI	γ-(γ-Hydroxy phenyl azo)-ξ,ο-diphenyl imidazole
HPAP	Hydroxy phenyl azo phenyl
MBAB	γ-[(γ-Methyl-γ-benzothiazolyl)azo]-γ-hydroxy-ο-bromo benzoic acid
MBAS	γ-[(γ-Methyl-γ-benzothiazolyl)azo]-γ-hydroxy-ο-sulpho benzoic acid
Me-BTABr	γ-[(γ-methyl-γ'-benzothiazolyl)azo]-ξ-bromophenol
NAR	p-nitrophenyl azo resorcinol
NAS	p-nitrophenyl azo salicylic acid
PAN	Pyridyl azo naphthol
PAR	Pyridyl azo resocinol
p-NIAZOXS	γ-(ξ-Nitrophenyl azo)-λ-hydroxy quinolin-ο-sulphonic acid.
QADEAA	γ-(γ-Quinolyl azo)-ο-diethylamino aniline
QAMP	Quniolyl azo methyl phenol.
TAC	Thiazolyl azo cresol
TAN	Thiazolyl azo naphthol
TAR	Thiazolyl azo resorcinol

(1-1) مقدمة عامة :

الكواشف العضوية مركبات ذات اوزان جزيئية عالية قليلة الذوبان في الماء نظراً لطبيعتها او اصرها التساهمية, ولها مزايا متعددة جعلت استخدامها ينتشر بشكل واسع ولاقت تطبيقات واستخدامات متنوعة في شتى المجالات كالتطب والتكنولوجيا والعلوم واعطت نتائج ذات اهمية كبيرة^(1,2) وفي حقل الكيمياء استخدمت هذه الكواشف في مجالات الكيمياء المختلفة وخاصة الكيمياء التحليلية في مجال التقدير الكمي والنوعي للتركيز الضئيلة لكثير من الايونات الفلزية وفي نماذج مختلفة وباستخدام تقنيات متنوعة⁽³⁾.

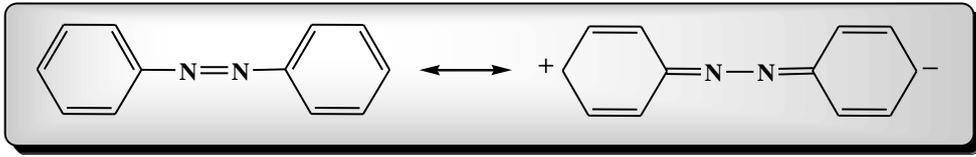
ان اهم مزايا هذه الكواشف هي حساسيتها العالية والالوان المميزة لمعقداتها وقابلية ذوبان هذه المعقدات في المذيبات العضوية مما يجعلها قابلة للاستخلاص بتلك المذيبات ويقلل من امكانية تلوثها بالترسيب المشترك^(4,5) وتأتي الكواشف الحاوية على مجاميع مكونة للاملاح [formatting salts] في المراكز الأول وذلك لقدرتها على تكوين معقدات مستقرة ذات الوان واضحة كمجاميع الهيدروكسيل -OH- والكاربوكسيل -COOH- والسلفونيل -SO₂H- ومجاميع المركبتو -SH- والإمين >C=NH حيث تسمح هذه المجاميع بتكوين اصرة تساهمية مع الايون الفلزي لتعطي في النهاية معقداً ذا تركيب حلقي.

إن المجاميع التي تسمح بتكوين الاصرة التناسقية مع الايونات الفلزية هي تلك المجاميع الحاوية على ذرات ذات مزدوجات الكترونية غير تأصلية [اي ذرات واهبة للالكترونات] مثل مجاميع الكربونيل C=O والثايوكاربونيل C=S والامينات الاولية والثانوية والثالثية [NH₂, NHR, NR₂] والنيترو NO₂ والنيتروزو NO ومجموعة الأزو -N=N- مع الاخذ بالحسبان العوامل الفراغية بحيث يسمح موقع الجذر الحامضي في جزيئة الكاشف وموقع المجموعة المكونة للاصرة التناسقية بتكوين حلقة كلايية Chelating ring ذات شكل هندسي رباعية او خماسية او سداسية الاضلع. وقد تحتوي هذه الكواشف على مجاميع مطورة للون Chromophor مثل -OH, -NH₂, -Cl, -Br, -SH- ان وجود هذه المعوضات له مدى واسع من التأثيرات الالكترونية الفراغية. وان ثابت تكوين المعقد الفلزي وثابت تأين الليكاند والوانها وقابلية ذوبان المعقدات المتكونة تتأثر جميعاً بالمعوضات الواهبة للالكترونات.⁽⁶⁻⁸⁾

(2-1) أصباغ الأزو:

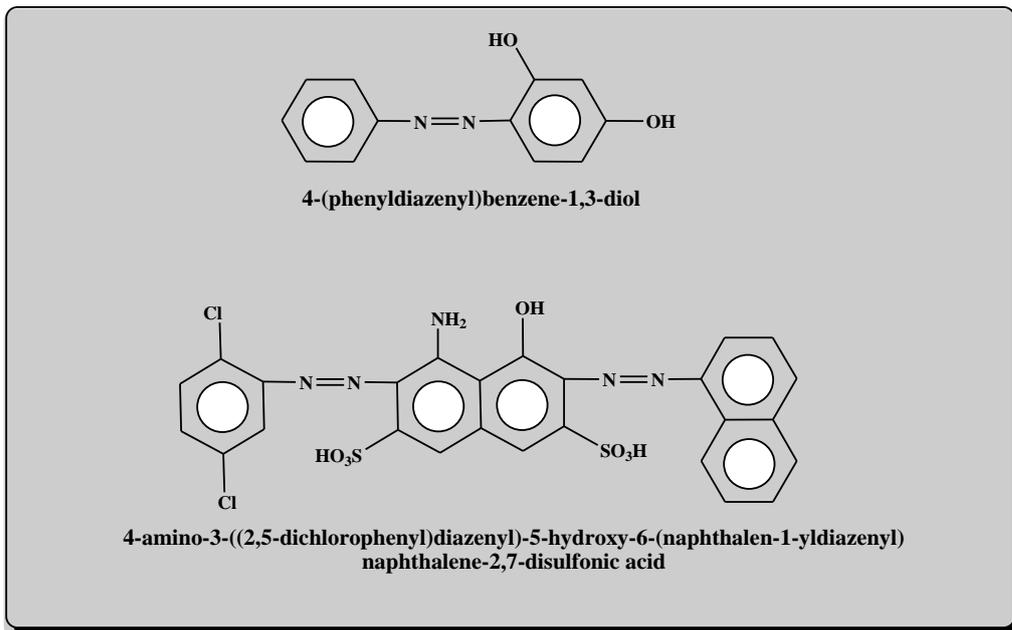
تعد الاصبغ من اهم الانواع المستخدمة كواشفاً عضوية في التقدير الطيفي وخاصة تلك المحتوية على مجموعة الأزو -N=N- حيث تمتاز بسهولة تحضيرها واستقراريتها وحساسيتها العاليتين تجاه ايونات الفلزات الانتقالية. (٩-١١)

يحتوي هذا النوع من الكواشف على مجموعة الأزو الجسرية -N=N- , ان وجود هذه الاصرة المزدوجة القوية يفسر الاستقرار العالية لهذه المركبات وتتأثر استقرارية هذه الاصرة بطبيعة المجاميع المرتبطة بها اذ تزيد المجاميع المحتوية على اواصر مزدوجة او مجاميع اروماتية من استقرارية هذه الكواشف بسبب ظاهرة الرنين كما مبين في الأزو بنزين (١٢,١٣):

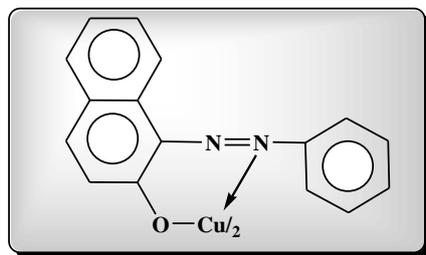


إن احتواء المجاميع الاروماتية على مجاميع معوضة حامضية او قاعدية [Oxochrome] خارج الحلقة او ضمنها وبموقع فراغي ملائم يمكنها من تكوين معقدات حلقيه كلابية ملونة ومستقرة مع الايونات الفلزية (١٤,١٥)

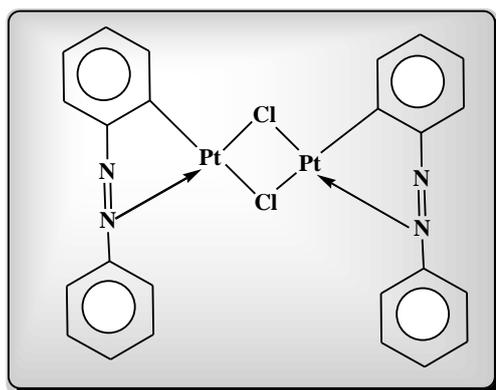
تصنف هذه الاصبغ نسبة الى طبيعة الحلقات الاروماتية المتصلة بها الى مركبات أزو متجانسة وغير متجانسة الحلقة. وتقسم اعتماداً على عدد مجاميع الأزو الى احادية الأزو [Mono azo], ثنائية الأزو [Diazo], متعددة الأزو [Polyazo] وفيما يلي أمثلة على النوعين الاولين لهذه الاصبغ. (١٦,١٧)



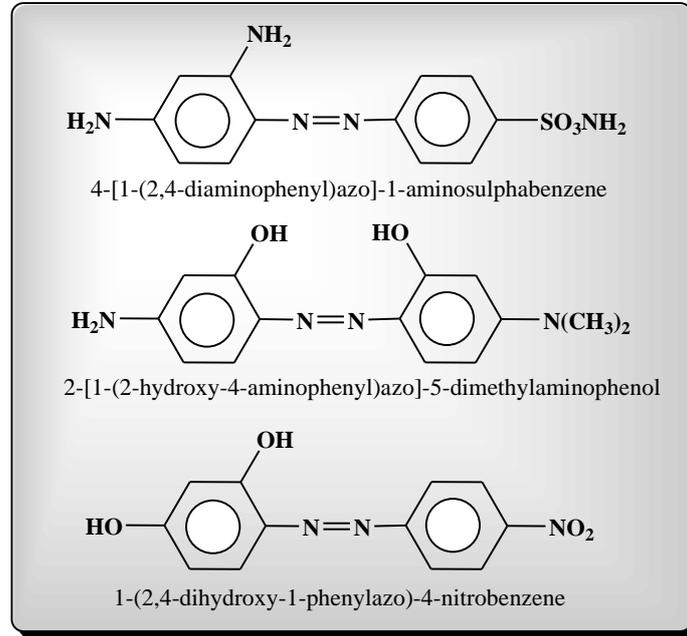
ان مركبات الأزو تمتلك الكترونات σ و π ويستعمل المزدوج الالكتروني غير التآصري عادة للتناسق مع الفلزات كما في المثال^(١٨)



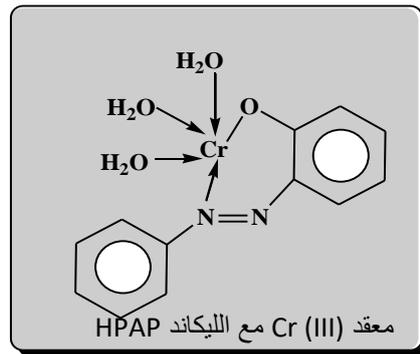
وهنا تلعب مجموعة الأزو دوراً اساساً في عملية التناسق عند تكوين المعقدات الفلزية وكذلك عند تكوين اواصر فلز كاربون مع مجاميع الفنيل كما مبين في الصيغة ادناه لمعقد البلاتين مع [1,2-diphenyldiazene]^(١٨).



وقد بين Callis وجماعته^(١٩) اهمية المجاميع الواهبة للالكترونات في الموقع اورثو في استقرارية المعقدات المتكونة وثباتها تجاه الضوء عند ارتباطها مع الايونات الفلزية مثل $Cr(II)$, $Fe(III)$, $Mn(II)$, $Ca(II)$, $Zn(II)$, $Al(III)$, $Mg(II)$, و بينت بحوث اخرى ان المجاميع الحامضية المعوضة في الموقع اورثو لها التأثير نفسه من خلال مشاركتها في تكوين معقدات كلابية خماسية او سداسية الحلقة^(٢٠) , اما التعويضات في الموقعين ميتا وبارا فليس لها تأثير مباشر على عملية التناسق^(٢١) وفي أدناه بعض الامثلة على تلك المركبات:



تحتوي الليكاندات اعلاه على مجاميع حامضية وعند التناسق مع الايونات الفلزية تفقد تلك المجاميع بروتونها مسببة اختزال الشحنة الموجبة على الايون الفلزي (٢٢).



تصنف مركبات الآزو حسب نوع الحلقات المرتبطة على جانبي مجموعة الآزو كالاتي:

١-٢-١ - مركبات الآزو متجانسة الحلقة *Homocyclic azo compounds*

يتكون هذا الصنف من المركبات من حلقات اروماتية خالية من الذرات الهجينة (O, S, N) ضمن الحلقة ولكنها قد تحتوي على مجاميع فعالة مختلفة خارج الحلقة مثل - [-COOH, -SH, -OH, -NH₂] وقد مرت العديد من الامثلة السابقة على هذا النوع مثل HPAP.

١-٢-٢ - مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة

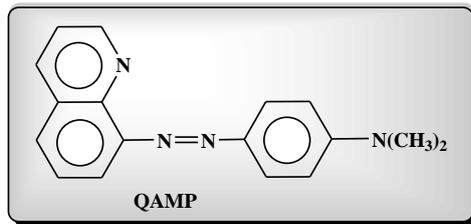
Heterocyclic azo compounds

تعد هذه المركبات من الكواشف المهمة, إذ يمكن استخدامها ككواشف طيفية ودلائل وكواشف للاستخلاص^(٢٥-٢٣) وذلك لتكوينها معقدات ذات ألوان مميزة غير ذائبة في المحاليل المائية وقابليتها العالية للذوبان في المذيبات العضوية كما ان احتوائها على اكثر من موقع تناسق جعل معقداتها ذات استقرارية عالية . عرفت انواع مختلفة من هذه الكواشف تختلف باختلاف الحلقة المرتبطة بمجموعة الأزو ونوع الذرات المشاركة في تكوينها إلا انها تشترك جميعاً بوجود ذرة هجينة في الموقع اورثو بالنسبة الى مجموعة الأزو مما يتيح لها التناسق مع الايون الفلزي من خلال المزدوج الالكتروني المنفرد للذرة الهجينة مكونة معقدات كلايية خماسية مستقرة^(٢٦,٢٧).

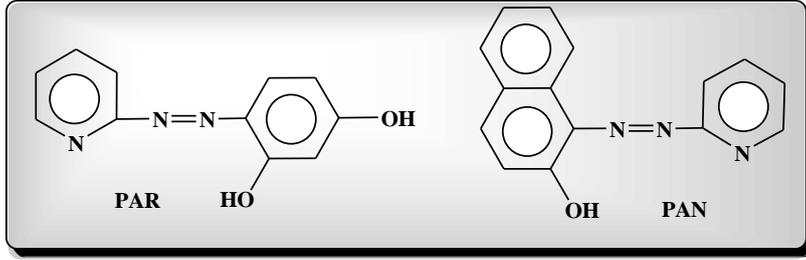
ان السلوك الكيميائي والفيزيائي لهذه المركبات يختلف باختلاف الحلقة غير المتجانسة مثل الاختلاف في الصفات القاعدية وقابلية الذوبان في الماء والوان معقداتها مع الايونات الفلزية المختلفة^(٢٨) ويمكن تقسيم هذه المركبات على عدة انواع:

أ- مركبات البيريدين والكوينولين أزو :

في مركبات البيريدين ترتبط مجموعة الأزو بحلقة البيريدين Pyridine عند ذرة الكربون المجاورة لذرة نايتروجين الحلقة^(٢٩) وفي مركبات الكوينولين ترتبط مجموعة الأزو بذرة كربون الحلقة الثانية المجاورة لذرة نايتروجين الحلقة الأولى لجزيئة الكوينولين Quinoline^(٢٩-٣١).



ولعل من اشهر كواشف هذا النوع هما الكاشفان PAN , PAR^(٢٩-٣١)



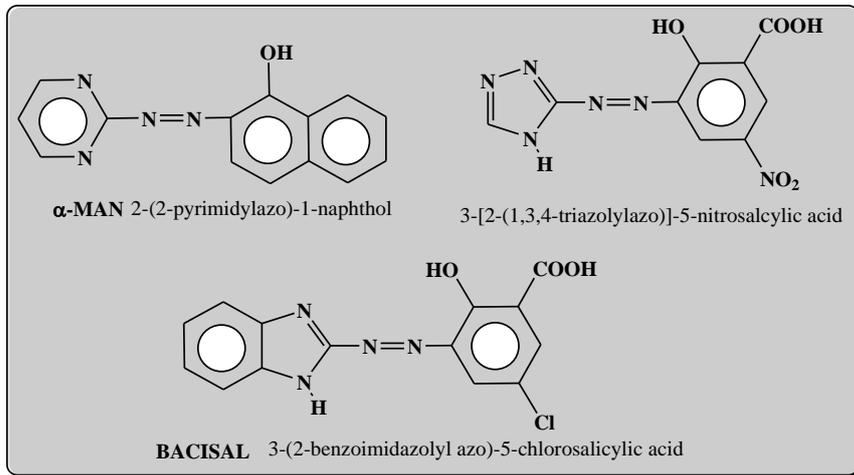
ويعد هذا النوع من الاصباغ الحامضية لاحتوائها على مجاميع الهيدروكسيل وتتصف بقابليتها القليلة على الذوبان في الماء او الحوامض او القواعد المخففة ولكنها تذوب في محاليل الحوامض والقواعد المركزة بينما تمتاز بقابليتها العالية على الذوبان في المذيبات العضوية (الايثانول والميثانول والكلوروفورم والبنزين).

ولقد بينت دراسات الاشعة تحت الحمراء غياب الامتصاصات العائدة لمجموعة الهيدروكسيل في المنطقة 3500 cm^{-1} من الطيف مع ظهور ازاحة حمراء لمجموعة الكربونيل في المنطقة 1700 cm^{-1} . و حصلت ازاحة حمراء للحزمة العائدة للتردد الاهتزازي لمجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) عند التردد 1400 cm^{-1} (32).

ب- مركبات البيريميديل أزو والاميدازول أزو والترايزوليل أزو

Pyrimidyl azo , Imidazolyl azo, and 1,3,4- Triazolyl azo

في هذا النوع من الكواشف توجد ذرتي نايتروجين في حلقة البيريميدين السداسية وحلقة الاميدازول الخماسية وثلاث ذرات نايتروجين في حلقة الترايزول الخماسية . وتعد كواشف البيريميديل أزو قليلة الانتشار مقارنة بكواشف الاميدازوليل او الثايزوليل لكونها تحتاج الى ظروف خاصة عند التحضير (33,34) والامثلة الآتية في ادناه تبين بعض مركبات هذه المجموعة.



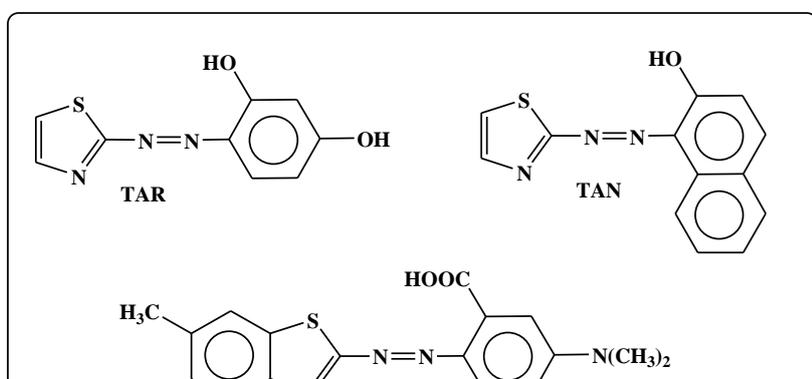
إن دراسة الخواص الكيميائية للاميدازول تظهر انها خليط من خواص البيريدين والبايرونل , فاملاحها الكثيرة متبلورة وهي ذات صفات قاعدية اقوى من البيريدين (٣٥,٣٦) .

واظهرت دراسة اخرى (٣٧) حصول الهجوم الالكتروفيلي عند الموقعين (٢ و ٤) وغالباً ما يتم تفاعل الازدواج للاميدازول مع ملح الدايازونيوم عند الموقع (٢) ليعطي المركب ٢-(phenyl azo imidazole) (٣٨) وقد اوحى نتائج التجارب الحركية (٣٩) ان الايون السالب للاميدازول هو الجزء النشط في عملية الازدواج .

ج - مركبات الثيازوليل آزو Thiazolyl azo compounds

الثيازول عبارة عن حلقة خماسية تحتوي على ذرة كبريت وذرة نايتروجين ذو الصيغة الكيميائية (C₃H₃NS). ان اول من حضر مركبات الثيازوليل الكيميائي الالمانى (A. Hantzah) (٤٠) في عام ١٨٨٨, و في عام ١٩٢٦ تم اكتشاف فيتامين B١ والذي اثبت Williams عام ١٩٣٦ وجود حلقة الثيازول في تركيبه والذي يعد مادة طبيعية تحتوي حلقة الثيازول . ان لمشتقات الثيازول اهمية بايولوجية (٤١) حيث اثبتت البحوث وجود حلقة الثيازوليدين Thiazolidine في تركيب البنسلين (٤٢) .

ترتبط مجموعة الأزو بالحلقة الخماسية للثيازول عند ذرة الكربون في الموقع (٢) مما يعطي موقعاً فراغياً ملائماً للتناسق مع الفلزات , وعلى الرغم من كون تلك المركبات تسلك كسلوك ليكاندات ثلاثية السن في اغلب معقداتها إلا انها اقل استقرارية من مثيلاتها مركبات البيريديل آزو بسبب كونها اقل قاعدية ومع ذلك فانها ذات انتقائية عالية حيث يستخدم TAN كاشفاً انتقائياً للبلاديوم و ٦-BrTAN كاشفاً انتقائياً للكاديوم (٤٣) ولعل اشهر كواشف هذه المجموعة هما TAR, TAN وفي الشكل ادناه مجموعة من الامثلة :

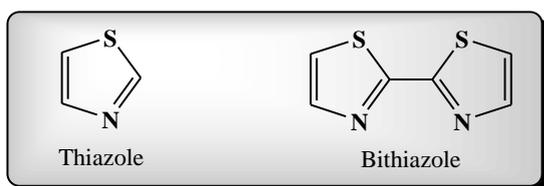


٣-١ مركبات الثيازوليل آزو *Thiazoly azo Compounds*

استخدمت هذه الكواشف بشكل واسع مؤخراً في كثير من مجالات الكيمياء (٤٤-٤٧) لا سيما في الطرق الطيفية (٤٨-٥٠) وكذلك لها تطبيقات في المجالات الطبية (٥١,٥٢) ويمكن ان تقسم على صنفين رئيسيين :

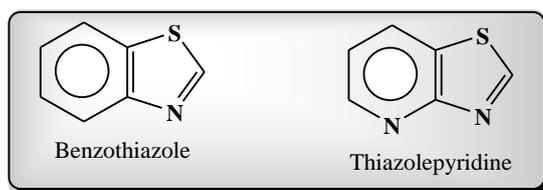
أ- مركبات الثيازول البسيطة : *Simple thiazoles*

وهي عبارة عن مركبات تحتوي على حلقة ثيازول منفردة او حلقتين مرتبطتين بأصرة Bithiazole (٥٣) كما في الصيغ الآتية :

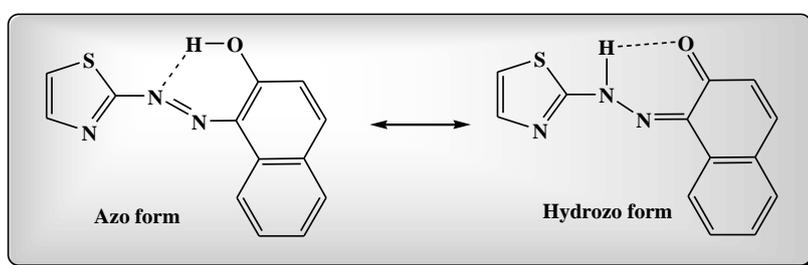


ب- مركبات الثيازول الملتحمة: *Fussion thiazoles*

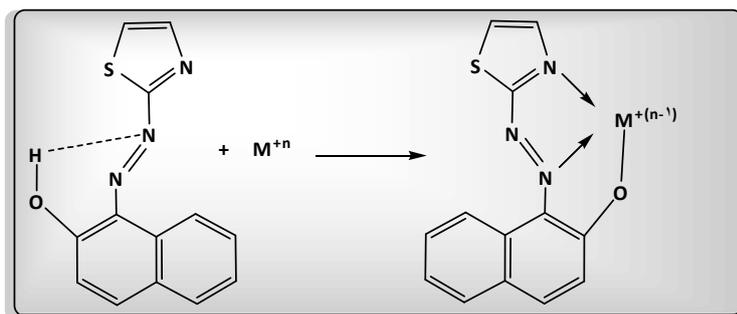
عبارة عن مركبات تحتوي على حلقة ثيازول ملتحمة مع حلقة متجانسة كما في Benzothiazole او مع حلقة غير متجانسة مثل البيريدين كما هو الحال في Thiazole pyridine :



ان التركيب البلوري لهذه المركبات عرف بواسطة دراسات استخدمت فيها الاشعة السينية (x-ray) (٥٤) واطياف $^1\text{H-NMR}$ (٥٥) على الليكاند TAN وقد بينت الدراسات ان هناك صيغتين توتومريتين Tautomers للجزيئات احدهما صيغة الازو والاخرى صيغة الهيدرازو كما مبين ادناه :



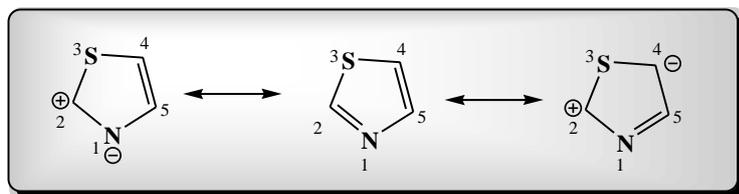
ان سبب تواجد هذه المركبات بهذه الصيغ هو وجود الاصرة الهيدروجينية ضمن الجزيئة الواحدة وقد اثبتت دراسة لعدة مركبات من هذا النوع استخدمت طيف HNMR و IR وجود التآصر الهيدروجيني في مثل هذه المركبات^(٥٦), يتفاعل TAR مع عدد كبير من الايونات الفلزية وتكون مواقع الارتباط هي ذاتها مواقع ارتباط PAR اذ أن ليكاند ثلاثي السن يتناسق عن طريق ذرة نايتروجين حلقة الثيازول ونايتروجين مجموعة الأزو البعيدة عن الحلقة المشار اليها واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو بالنسبة لمجموعة الأزو ولقد بينت الدراسات^(٥٤,٥٧,٥٨) ان هذا النوع من الكواشف لا يمكنه التناسق عن طريق ذرة الكبريت الموجودة في الحلقة غير المتجانسة اذ لا تستطيع هذه الذرة الدخول في حلقة التناسق الكلايية ويعود السبب الى الشحنة الموجبة الجزيئة على ذرة الكبريت في حلقة الثيازول والتي تنتج من مشاركة الزوج الالكتروني غير المشترك لذرة الكبريت لمعادلة المطلب الالكتروني الجزئي لذرة الكربون (في الموقع ٢) لحلقة الثيازول والتي تقع تحت التأثير القوي لذرة نيتروجين الحلقة المذكورة. وقد بينت حسابات الاوربيتالات الجزيئية^(٥٨,٥٩) Molecular Orbital Calculations بأن ذرة الكبريت تحمل شحنة موجبة وافرة وبينت عدم تفضيل الايون الفلزي للارتباط مع ذرة الكبريت وذلك لحدوث التشوه الفراغي للحلقة الكلايية المتكونة. ويعزى سبب ازدياد الحامضية في الانظمة المتبادلة عند تكوين المعقدات الكلايية لهذه الكواشف لذرة الكبريت في حلقة الثيازول وذلك لان ذرة النايتروجين اقل قاعدية لهذه الحلقة مما هي عليه في حلقة البيريدين مما ادى الى جعل TAR أكثر حامضية من جزيئة PAR. واثبت الباحثون^(٦٠,٦١) في دراساتهم لايجاد ثوابت تفكك (حامض-قاعدة) ان الصفات الحامضية لهذه الكواشف تزداد حين تعوض مجاميع ساحبة للالكترونات على حلقة الفينول فعلى سبيل المثال pK_a لكاشف TAR هي ٧.٩٣ في حين pK_a لكاشف ٢-(2-Thiazolyl azo)-٢-nitroresorcinol هي ٦.٧. وحين يحصل التناسق مع الفلز تتغير هيئة الجزيئة حيث تدور مجموعة الثيازول وحلقة الفينول 180° درجة كما موضح ادناه بالنسبة للكاشف TAN^(٥٤,٥٧).



ان هذه الكواشف قليلة الذوبان في الماء لانها غير قطبية ويزداد ذوبانها عند وجود مجاميع قطبية مثل (-OH , -SO₃H) , ويقل ذوبانها بوجود مجاميع غير قطبية مثل (-CH₃) , او بزيادة وزنها الجزيئي^(١٧) ان قسماً من هذه الكواشف تتحلل وتفقد خواصها عند رفع درجة الحرارة الى اكثر من ٦٠°C متحولة الى مادة زيتية بسبب تحطم مجموعة الازو^(٦٢).

تمتاز حلقة الثيازول وكثير من مشتقاتها بالخاصية الاروماتية حيث تخضع لقاعدة هيوكل (٤n+٢) , وعند مقارنة مركبات الثيازول مع نظيراتها من مركبات البيريدين نجد تشابهاً كبيراً بين الخواص الكيميائية والفيزيائية والفعالية البيولوجية لهذه المركبات. ان تركيب الثيازول يظهر فروقا كبيرة في الموقعين (٢ , ٤) في الحلقة على عكس الموقعين (٢ , ٦) المجاورين لذرة النايتروجين في حلقة البيريدين والمتكافئين من ناحية الفعالية حيث تتفاعل مجموعة المثل في الموقع (٢) في حلقة الثيازول مع الكثير من مركبات الكربونيل مثل البنزالديهايد بينما تكون مجموعة المثل خاملة في الموقع (٤) ^(٦٥-٦٣).

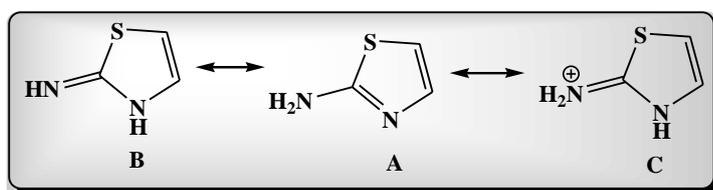
اضف الى ذلك ان تحويل نايتروجين الحلقة في الثيازول الى املاح الثيازوليوم الرباعية يزيد من فعالية مجموعة المثل في الموقع (٢) وهذه الحالة مشابهة لزيادة فعالية املاح المثل حين تحتل احد الموقعين ٢ او ٦ في حلقة البيريدين ولكنه يفشل في زيادة فعالية مجموعة المثل في الموقع ٤ . ان الفروق البارزة في خواص المجاميع الاخرى مثل مجاميع الامينو والهيدروكسي والكربوكسيل في الموقعين (٢ , ٤) من حلقة الثيازول تؤكد الصيغة غير المتناظرة لتركيب C-N-C في نواة الثيازول ويمكن تفسير سلوك الثيازول تجاه الكواشف الالكتروفيلية والنيوكليوفيلية على اساس الاشكال الرنينية البسيطة التالية التي توضح عدم اشتراك ذرة الكبريت في هذا الرنين كما في الشكل^(٦٣).



اما مشتقات ٢-امينو و ٥-امينوثيازول فتظهر كثيرا من تفاعلات الامينات الاروماتية مما يدعم الصفة الاروماتية لها.

ويمتاز ٢-امينوثيازول ببعض الخواص الاخرى التي تفرض وجوده بشكل توتومرين ٢-امينو ثيازول (A) يمكن عده كإيمينوثيازولين (B) Iminothiazoline وبالرغم من ان مشتقات هذا الشكل معروفة الا انه لا يمكن عزل التوتومرين الاخرين^(٦٣)

ويستدل من الخواص الكيميائية والفيزيائية لمركبات هذه التوتومات ان ٢-امينوثيازول يوجد بصورة سائدة على شكل الامينو(A):



١-٤ أهم استخدامات مركبات الازو

The Most Use of Azo Compounds

استخدم هذا النوع من الكواشف في حقول الحياة المختلفة كالتطب والعلوم والتكنولوجيا وقد اعطت نتائج ذات اهمية كبيرة (٦٦,٦٧), ففي مجال الكيمياء استخدمت هذه المركبات في حقول مختلفة حيث استغلت صفة اللون السائدة لهذا النوع من الكواشف ومعقداتها المتكونة مع الايونات الفلزية في محاليلها المائية او العضوية في التحاليل الطيفية و تدعى مثل هذه الكواشف بالكواشف الطيفية Spectrophotometric Reagents (٦٨) وقد اثبتت تلك الكواشف جدارتها في حقل الكروموتوغرافيا, حيث استخدمت في مجال كروموتوغرافيا الورق Paper Chromotography.

وقد استخدم الـ (PAR) ككاشف عضوي مناسب للتقدير اللوني (٦٩) للعديد من العناصر الفلزية منها الكوبلت والرصاص واليورانيوم. وتم استخدام هذه الكواشف في كل من تقنيتي كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة و كروموتوغرافيا السائل العالي الاداء (٧٠,٧١). ومن الاستخدامات المهمة الاخرى لهذه الكواشف العضوية استخدامها في تقنية الحقن الجرياني Flow Injection Analysis فقد استخدم الكاشف العضوي PAR في تقدير الرصاص (٧٢) وتعيين كمية العناصر الترايبية النادرة (٧٣). وقد استخدمت الكواشف العضوية بشكل واسع في تقنية المبادل الايوني Ion Exchange (٧٤). كما تم استخدام الليكاند [p-NIZOXS] في تقدير الزنك (٧٥) وتم استخدام الليكاند TAC في تقدير اليورانيوم بوجود سطح ماز (٧٦) واستخدم الليكاند TAN لتقدير المنغنيز على شكل معقد مع [ethylenebisdithiocarbamate] بوجود سطوح مازة (٧٧), وتمت دراسة الكوبلت II مع الليكاند QADEAA (٧٨), وتناولت دراسة اخرى استخلاص النحاس باستخدام الليكاند Me-BTABr (٧٩), واجريت دراسة اخرى لتقدير النحاس والكوبلت باستخدام الليكاند PAN وذلك بدراسة المشتقة الاولى والثانية طيفياً (٨٠). وتناولت دراسة اخرى معقدات مجموعة من العناصر الانتقالية مع الليكاندين NAS و NAR (٨١), وجرت دراسة لتقدير عناصر

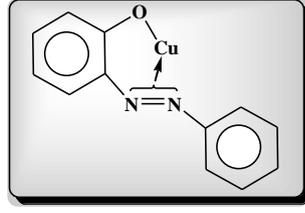
المجموعة IIB مع الليكاند ٦-NO₂BTAR^(٨٢) , وتناولت دراسات حديثة اخرى تقدير عناصر نفس المجموعة مع الليكاندات ٦-MBTAMP , ٦-MBTABP , DNPAl^(٨٣-٨٥) , في حين تناولت دراسات اخرى تحضير معقدات الحديد^(٨٦) والنيكل والنحاس^(٨٧) والنيكل والبلاديوم والبلاتين^(٨٨) مع ليكاندات مشابهة.

١-٥ معقدات الفلزات مع كواشف الازو :

تعد اصباغ الازو ليكاندات ضعيفة عندما تكون مجموعة الازو هي المركز الوحيد للتناسق وعندما تكون هذه المجموعة جزءا من حلقة كلابية فانها تكون معقدات مستقرة بحيث تشغل مجموعة الازو احد مراكز التناسق لتكوين تلك الحلقة . اما اجزاء التناسق الاخرى في الحلقة او الحلقات الكلابية فهي اما مجاميع متعادلة مثل -NH₂ , -OCH₃ او غيرها او مجاميع لها القابلية على فقدان البروتون مثل -COOH , -SH , -OH , وغيرها وتختلف الاشكال الحلقية المتكونة باختلاف طبيعة الفلز والمجاميع الفعالة للصبغة ذاتها . ولغرض الحصول على استقرارية عالية للمعقدات المتكونة مع هذه الصبغات يجب احتواء الصبغة على مجموعة فعالة واحدة على الاقل يمكنها الدخول في التناسق في الموقع اورثو للحلقة الاروماتية المرتبطة بمجموعة الازو الجسرية. واذا فقدت هذه المجموعة بروتونها اثناء التناسق فانها تعمل على اختزال الشحنة على المعقد المتكون^(٨٩,٩٠) ويصنف الكاشف حينئذ ليكانداً ثنائي السن (Bidentate ligand) ويشارك بشحنة مقدارها (-١) اما اذا احتوى الكاشف على مجموعتين حامضيتين يمكنهما فقدان بروتونيهما والمشاركة في عملية التناسق مع الايون الفلزي لتكوين حلقات كلابية عندئذ يصنف الكاشف ضمن الليكاندات ثلاثية السن (Tridentate ligand) ويشارك بشحنة مقدارها (-٢).

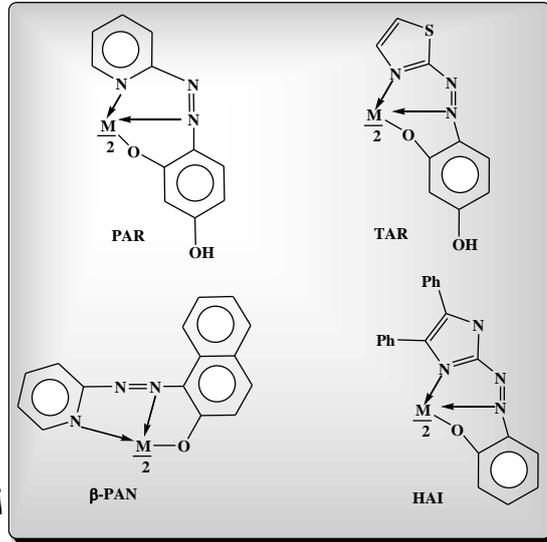
ان وجود هذا النوع من المعوضات على حلقات اصباغ الازو ثنائية التعويض تجعلها تشارك في تكوين نوعين من الحلقات الكلابية الخماسية والسداسية المستقرة عند ارتباطها مع العديد من الايونات الفلزية مثل Fe^{+٣} , Al^{+٣} , Ca^{+٢} , Zn^{+٢} , Mg^{+٢} وقد اثبتت الدراسات ان استقرارية المعقدات الكلابية الحاوية على حلقتين, احدهما خماسية والاخرى سداسية تكون اعلى من استقرارية المعقدات الكلابية الحاوية على حلقتين خماسيتين او حلقات سباعية^(٩١-٩٥).

لقد توقع الباحثون قديماً^(٩٦) ان عملية التناسق مع كواشف الازو الاحادية او ثنائية التعويض لتكوين المعقدات الكلابية يكون مع كلتا ذرتي النايتروجين لمجموعة الازو اي عن طريق الاصرة (π) كما في معقد النحاس II مع الازو بنزين



وفي دراسة لاحقة^(٩٦) ان الارتباط يتم عن طريق احدى ذرتي النايروجين لمجموعة الازو الجسرية.

ان سبب الانتشار الواسع لكواشف الازو غير متجانسة الحلقة يعود الى الارتباط الكلاسيكي الشديد للايونات الفلزية مع هذه الكواشف نظراً لاحتوائها على النايروجين بوصفها ذرة مغايرة في الحلقة غير المتجانسة والتي تكون في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو كما انها تحتوي على مجموعة فعالة غالباً ما تكون الهيدروكسيل في الموقع اورثو للحلقة المتجانسة كما في PAR, PAN, TAR, TAN وغيرها من الكواشف حيث يتم التناسق في مثل هذه الجزيئات عن طريق ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل ونايروجين الحلقة غير المتجانسة وذرة النايروجين لمجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة^(١٠٢). وفي الشكل الآتي بعض التراكيب التي توضح طريقة ارتباط هذا النوع من الليكاندات بالايونات الفلزية



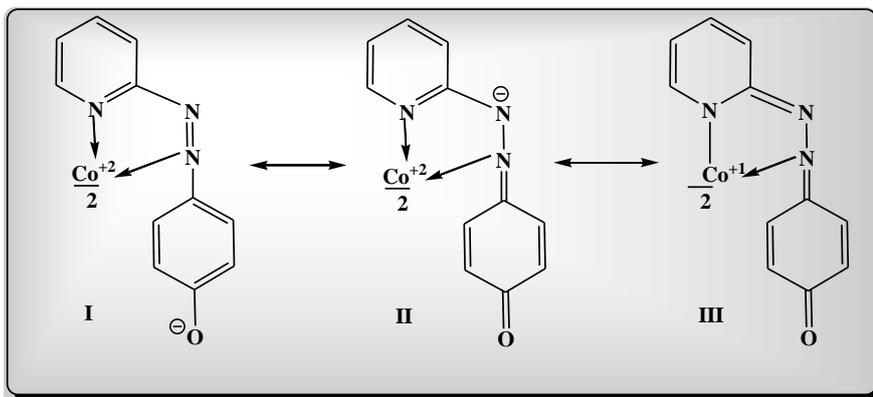
وعند ملاحظة هذه ال
عن طريق ذرة النايروجين القريبة من الحلقة المتجانسة وليس عن طريق الاصرة (II) على الرغم ان مجموعة (-N=N-) الجسرية متماثلة الكترونياً مع المجموعة (-C=C-) والتي تفضل التناسق عن طريق الاصرة المزدوجة حيث يعطي هذا النوع من الارتباط حلقتين كلابيتين خماسيتين مستقرتين على عكس الارتباط بذرة النايروجين البعيدة عن الحلقة المتجانسة حيث يولد حلقة رباعية غير مستقرة.

وقد اثبتت دراسة طيف الرنين (HNMR) ^(١٠٣) لمعقدات النحاس مع صبغات الاورثو هيدروكسي آزو ان هناك اختلافا في توزيع الكثافة الالكترونية على ذرتي نايتروجين مجموعة الازو اعتمادا على طبيعة المجموعة الاخرى المرتبطة بمجموعة الازو وكونها دافعة ام ساحبة للالكترونات حيث بين الطيف ان توزيع الكثافة الالكترونية على ذرتي نايتروجين مجموعة الازو يكون متساويا في حالة كون المجموعة الاخرى حلقة متجانسة وتظهر قمة واحدة ذات شدة عالية . اما اصباغ الازو غير متجانسة الحلقة مثل PAN فان الطيف قد اظهر ثلاث قمم تدل على وجود ثلاثة انواع من ذرات النايتروجين مما يشير الى التوزيع غير المتساوي للكثافة الالكترونية على مجموعة الازو فقد تعود القمة الاولى في موقع الطاقة العالي الى ذرة النايتروجين القريبة من حلقة النفثول التي تدخل ضمن الحلقة التناسقية للمعقد فيما تعود القمة الثانية الى ذرة النايتروجين في الحلقة غير المتجانسة (البيريدين) فيما تعود القمة الثالثة في موقع الطاقة الواسع الى ذرة النايتروجين لمجموعة الازو البعيدة عن حلقة النفثول والتي لا تدخل ضمن التناسق للمعقد رغم احتوائها على كثافة الكترونية عالية وذلك بسبب تاثير العوامل الالكترونية .

اما عن كيفية ارتباط هذا النوع من الليكاندات مع الايونات الفلزية فيمكن تقسيمها على نوعين هما :

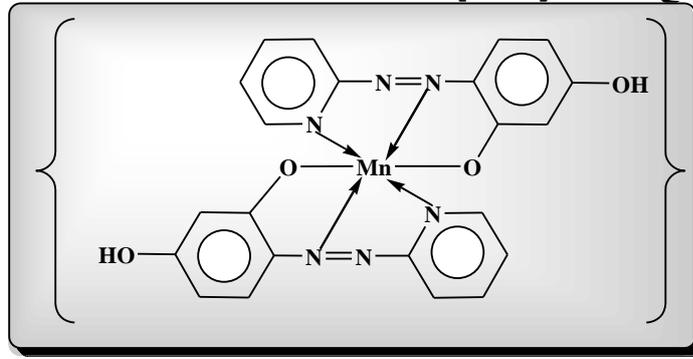
١- ليكاندات ثنائية السن *N,N*-bidentate ligands

حيث يرتبط الكاشف العضوي مع الايونات الفلزية عن طريق ذرة النايتروجين للحلقة غير المتجانسة من جهة وذرة نايتروجين مجموعة الازو البعيدة من الحلقة المذكورة لتكوين معقدات كلابية مع احتفاظ الليكاند بروتون مجموعة الهيدروكسيل^(١٠٤) . وتصنف اصباغ الازو غير المتجانسة الحلقة والحاوية على مجاميع هيدروكسيل في الموقع بارا على الحلقة المتجانسة ليكاندات ثنائية السن تمتلك صيغا رنينية متعددة مثالها الكاشف $[p\text{-PAN}]$ والكاشف $4\text{-(2-pyridyl azo)phenol PAP}$ و $1\text{-(2-pyridyl azo)-4-naphthol}$ وتكون هذه الكواشف معقدات فلزية مع عدد قليل من الايونات^(١٠٤) وفي ادناه الصيغ التوتومية لمعقد الكوبلت II مع الكاشف $[p\text{-PAN}]$



٢- ليكاندات ثلاثية السن *O,N,N- tridentate ligands*

يرتبط الفلز مع اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو بعد ازاحة بروتونها كما يتاصر الفلز مع ذرة النايروجين في الحلقة غير المتجانسة اما مركز التناسق الثالث فهو ذرة نايروجين مجموعة الازو القريبة من الحلقة المتجانسة حيث تتكون حلقتان كلابيتان خماسيتان مستقرتان. ان فقدان بروتون مجموعة الهيدروكسيل اورثو لهذه الليكاندات اثناء التناسق سوف تحدث نقصا في شحنة المعقد الايوني^(٩٠,١٠٥,١٠٦) مما يؤدي الى تكوين معقدات اكثر استقرارا مقارنة بتلك المعقدات الناتجة من تفاعل الليكاندات ثنائية السن غير المشحونة ونوضح في ادناه صيغة المعقد الناتج من تفاعل Mn II مع كاشف [PAR] ذو الشحنة الاحادية السالبة .



عموما فان المركبات غير المتجانسة الحلقة ومهما اختلفت في درجة تناسقها مع الايون الفلزي فانها تكون معقدا ملونا له حزمة امتصاص حادة ومميزة تختلف عن حزم امتصاص الكاشف العضوي والايون الفلزي. ويمكن تشخيص مواقع ارتباط الليكاند بالايون الفلزي ومن ثم معرفة درجة التناسق من خلال دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة الناتجة من تفاعل الكاشف مع الايون الفلزي ومقارنتها مع طيف الليكاند الحر^(٩٠,١٠٥) .

فقد اقترحت دراسة لاطياف اصباغ الازو^(١٠٧) ان تكون حزمة الامتصاص الواقعة عند التردد 1400 cm^{-1} عائدة الى مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) و عند مقارنتها مع اطياف المعقدات المحضرة لعدد من الايونات الفلزية مع الكاشف [PAN] لوحظ اضمحلال هذه الحزمة لتظهر بشكل حزمة جديدة ذات شدة عالية جدا ضمن الترددات $1375 \text{ cm}^{-1} - 1345 \text{ cm}^{-1}$.

٦-١ محاليل الايونات الفلزية *Metal Ion Solutions*

تمتلك الايونات الفلزية طاقة شبكية بلورية عالية لذلك تحتاج الى مقدار كبير من الطاقة لفصل الايونات المكونة لها عند ذوبانها وتكوينها محاليل تحتوي على العديد من الايونات السالبة والموجبة المنتشرة خلال المذيب (تمذوب الايونات في المذيبات القطبية) حيث يحصل هذا التمذوب نتيجة للعديد من القوى الجزيئية البينية مثل تأثيرات ثنائي القطب والتأصر الهيدروجيني^(١٠٨).

ان الايونات الموجبة الثنائية والثلاثية الشحنة المتميئة تميل للظهور كاصناف حامضية في المحلول :



وهذا يحدث ايضا في المذيبات اللامائية والمذيبات الممتزجة ومثل هذه الظاهرة يمكن ملاحظتها ايضا في الليكاندات الحاوية على بروتونات قابلة للتاين .

ولكي يتم حساب ثوابت الاستقرارية عمليا لمعقدات فلز-ليكاند فان ثابت التحلل المائي للايون الفلزي الموجب pK_{OH} يجب ان يكون معروفاً لتجنب حدوث عمليات التحلل المائي والبلمرة خلال عملية تكوين المعقد^(١٠٩).

٧-١ تكوين معقدات الايونات الفلزية في المحلول

عندما يرتبط الايون الفلزي مع ليكاند يحتوي مجموعة واهبة للالكترونات فان المادة الناتجة هي ما يسمى بالمعقد او المركب التناسقي. وعندما يحتوي الليكاند على ذرتين مانحتين او اكثر لهما القدرة على الارتباط مع الايون الفلزي لتكوين حلقة غير متجانسة فان التركيب الناتج يسمى (المركب الكليتي او الكلابي) اما اذا ارتبط ايونان فلزيان او اكثر معاً الى نفس الليكاند فان المركب الناتج يسمى (المعقد الجسري) .

لقد افترض Bjerrun^(١١٠) ان تكوين المعقد في المحلول يحدث على شكل مراحل متعددة وتوصف كل مرحلة بواسطة ثابت تكوين خاص بتلك المرحلة فعندما يتفاعل ايون فلزي (M) مع ليكاند في محلول مائي فإن التفاعل سوف يتضمن ازاحة جزيئات الماء من الكرة التناسقية حول الايون الفلزي بواسطة جزيئات الليكاند والذي يمكن تمثيله بالمعادلة :



حيث تكتب معادلة التوازن بين الفلز والليكاند بالشكل الآتي :



$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \dots\dots\dots (1-1)$$

وبالنسبة لمراحل الازاحة المتعددة فان ثابت التوازن المرحلي لاي ازاحة يمكن كتابته بالشكل :

$$K_{MLn} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \dots\dots\dots (1-2)$$

حيث $K_{ML1}, K_{ML2}, K_{ML3}, \dots, K_{MLn}$ ثوابت التكوين المرحلية .
اما ثابت التكوين الكلي للمعقد $[ML_n]$ يمكن كتابته بالشكل الآتي :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \dots\dots\dots (1-3)$$

يعتبر تعيين ثابت الاستقرار او ثابت تكوين المعقد من الامور ذات الاهمية الاساسية في دراسة المركبات المعقدة باعتباره من اهم الطرق في التعامل مع البيانات بالشكل الذي يؤدي الى فهم العلاقة التي تربط بين تكوين المعقد وتركيبه⁽¹¹⁾, ويمكن عده من اهم الادلة على وجود المعقدات في المحلول .

وهناك عدة عوامل تؤثر على قيمة ثابت الاستقرار يمكن تلخيصها بما يأتي :

١- التأثير الكليتي:

تكون الليكاندات متعددة السن او المخلب [الليكاندات المخلبية] معقدات اكثر استقراراً من الليكاندات احادية السن والذي من الممكن ان يعود الى تأثير الانتروبي^(١١٢).

ويمكن ان يعبر عن التأثير الكليتي (γ) بالمعادلة التالية

$$\gamma = \log K_{ML} - \log K_{MA} \dots\dots\dots(1-4)$$

حيث K_{ML} ثابت الاستقرار للمعقد المخلبي , K_{MA} ثابت الاستقرار للمعقد غير المخلبي لليكاند المناظر. ولتكوين المعقد الكليتي او المخلبي يجب ان يحتوي الليكاند على مجموعتين واهبتين في موقعين مناسبين على الاقل بحيث تكونا قادرتين على الارتباط بنفس الايون الفلزي بدون وجود عاقبة فراغية. ان استقرارية المعقد المخلبي عادة تكون عالية^(١١١).

٢- طبيعة الايون الفلزي:

تعد الايونات الفلزية حوامض لويس والليكاندات قواعد لويس ويمكن تصنيف الايونات الفلزية الى عسرة ويسرة , فالحوامض العسرة هي ايونات صغيرة الحجم قليلة الاستقطاب ذات شحنة عالية ومرتبطة بالكتروونات التكافؤ الخارجية بقوة (نسبة z/r كبيرة), اما الحوامض اليسرة فهي ايونات فلزية كبيرة الحجم نسبياً ذات استقطابية عالية وضعيفة الارتباط بالكتروونات التكافؤ^(١١٣).

ان نسبة [الشحنة/ نصف القطر] للايون الفلزي تؤثر على استقرارية المعقد وشكله الهندسي^(١١٤). ان سلسلة الاستقرار التي وضعها كل من Irving and Williams تكاد تكون مقبولة لغالبية الليكاندات ذات الذرات المانحة من نوع [N, O] ولايونات ذات عدد تناسقي (٤) بدون الاخذ بالحسبان طبيعة الليكاند . لقد اقترحت سلسلة الاستقرار التالية من قبل الباحثين المذكورين اعلاه وذلك من خلال مقارنة القطر الايوني وطاقة التأين الثانية للايونات الفلزية الثنائية الشحنة الآتية^(١١٥):-



٣- طبيعة الليكاند:

ان نسبة نصف القطر الى شحنة الذرة المستقبلية وطبيعة الذرة المانحة هي عوامل مهمة تؤثر في التداخل الالكتروستاتيكي بين الفلز والليكاند , و ان التآصر الرجوعي back bond or π bonding من خلال منح الكترونات اوربيتالات d الممتلئة جزئياً في الفلز

الى الاوربيتالات الجزيئية الاقل طاقة والفارغة من الالكترونات في الليكاند يجعل الاصرة الناتجة ذات صفة مزدوجة تزداد قوة وبالتالي تزيد من استقرارية المعقد^(١١٦).

٤- قاعدية الليكاند :

في غالبية الحالات فان تكوين المعقد يعني التنافس بين الايونات الفلزية والبروتونات وبذلك فانه من الممكن توقع وجود علاقة ما بين $\log K_{ML}$ و pK_a . لقد بين العديد من الباحثين^(١١٧-١١٩) . ان زيادة قاعدية الليكاند يؤدي الى زيادة قوة الترابط مع الايون الفلزي , في حين يؤدي وجود التعاقب او التآصر الرجوعي π bonding الى التقليل من تأثير هذا العامل. وهناك عوامل اخرى تؤثر على ثوابت الاستقرارية مثل العوامل الفراغية^(١٢٠).

(١-٨) كيمياء العناصر^(١٣٠-١٢١)

١- الحديد $s^2 4d^6 3d^8 [Ar]$:

الحديد رابع عنصر من حيث وفرته في القشرة الارضية , يندر وجوده بحاله عنصر لكنه يوجد بشكل مألوف وشائع بصورة متحدة , وهو اول عنصر من الزمرة الثلاثية VIII ويقع فوق الروثينيوم والاوزميوم. يحضر الحديد من التفكك الحراري لخماسي كاربونيل الحديد ومن الاختزال الهيدروجيني لأكاسيده النقية ومن التحلل الكهربائي لاملاحه النقية. ومن البنية يوجد نوعان من الحديد في الحالة الصلبة α -Fe مستقر في درجة الحرارة الاعتيادية وصولاً الى $910^\circ C$ ويمتلك شبكية بلورية من نوع مركزي الوجه المكعبي ويتحول هذا الشكل الى γ -Fe بعد $910^\circ C$ ذات الرص المكعبي .

يظهر الحديد العديد من حالات الاكسدة الا ان حالتي التاكسد الثنائية والثلاثية هي الاكثر انتشارا في كل من مركباته ومعقداته . وفي حالة التاكسد $+3$ يكون الحديد معقدات ثمانية السطوح بشكل رئيسي ويشبه المنغنيز (II) Mn بتركيبه الالكتروني d^5 وبتكوينه معقدات ذات برم عالي لها عزوم مغناطيسية قريبة جدا من قيمة البرم فقط وهي ٥.٩ .B.M

ان الحديد الثلاثي يميل الى الاستقرار بواسطة ليكاندات ايونية سالبة لها الفة اكبر ما يمكن في ذرات الاوكسجين الواهبة مثل الفوسفات والترترات والسترات والاوكزالات و EDTA , اما المعقدات الايونية الموجبة مع ليكاندات ذات ذرات نتروجين واهبة احادية السن مثل الامونيا فهي غير مستقرة في المحلول المائي . تكون الليكاندات الكليتيية ذات

المجال القوي معقدات ذات برم واطى وخاملة تماماً نحو تفاعلات استبدال الليكاند. ولها قيمة عزم مغناطيسي بحدود 1.73 BM وهي مقاربة لقيمة البرم فقط.

٢- الكوبلت $4s^2 3d^7 [Ar]^{18}$:

يرجع استخدام مركبات الكوبلت في الزجاج الملون الى ٤٠٠٠ سنة قبل الميلاد لكن انتاج فلزه من الناحية الصناعية بدأ خلال القرن الماضي فقط وهو عنصر غير مألوف في القشرة الارضية ومن الناحية البايولوجية فانه يوجد في فيتامين B_{12} الذي يحتوي على Co^{+3} المتأصر بشكل ثماني السطوح مع خمس ذرات نايتروجين [اربع منها حلقات البايروولين وواحدة من حلقة البنزيميدازول] وذرة كربون واحدة من مجموعة CN^- .

ان موقع الكوبلت ($4s^2 3d^7$) هو بين الحديد والنيكل وفوق الروديوم والاريديوم وهو يظهر حالات تأكسد عالية ولكن بشكل اقل من الحديد وحالتي التاكسد $+2$ و $+3$ هي الاكثر شيوعاً . يشبه الكوبلت من حيث شكله كل من الحديد والنيكل ويتأكسد فوق $300^\circ C$ في الهواء الى اكاسيد.

الكوبلت الثنائي يعطي الايون المائي $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ الوردى اللون يوجد في محاليل خالية من الايونات المعقدة السالبة وكذلك في املاح صلبة متعددة مثل النترات والكبريتات والبيركلورات.

تعد معقدات الكوبلت الثنائي كثيرة جدا وتصنف بصورة عامة الى مجموعتين معقدات وردية او حمراء ثمانية السطوح ومعقدات زرقاء نماقة رباعية السطوح . يكون الكوبلت الثنائي معقدات رباعية السطوح اكثر مما يكونه اي ايون ثنائي اخر من الفلزات الانتقالية.

ان معقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح اما ان تكون عالية البرم $eg^2 t_2g^0$ أو واطئة البرم $eg^1 t_2g^1$ ويتطلب هذا قيمة عالية لـ Dq لكي يزدوج البرم لهذا يلاحظ عدد قليل من المعقدات واطئة البرم ثمانية السطوح مع الليكاندات ذات المجال القوي فقط اما المعقدات رباعية السطوح فلها ترتيب الكتروني $t_2g^3 eg^0$ هي عالية البرم.

٣- النيكل $4s^2 3d^8 [Ar]^{18}$:

النيكل هو العنصر السابع من حيث الوفرة بين العناصر الانتقالية والثاني والعشرين من حيث الوفرة في القشرة الارضية. يظهر النيكل نقصاناً بالاستقرارية بالنسبة لحالات التأكسد الواطنة وخلافاً للحديد والكوبلت تعد حالة التاكسد الثلاثية غير مهمة بالنسبة للنيكل ولكن النيكل (II) هي الحالة التاكسدية المهمة في المحلول. الفلز مادة لينة تقاوم التآكل

ويستخدم في حفظ الاغذية وفي ادوات حفظ المواد الصيدلانية وفي جميع الاغراض التي تتطلب استخدام مواد غير سامة تقاوم التآكل . و يستعمل في المحفزات التي تدخل في العمليات الصناعية. الايون المائي للنيكل الثنائي اخضر اللون وتتبلور العديد من الاملاح المائية ذات اللون نفسه مثل النترات والكبريتات والكربونات. وبسبب الاستقرار العالية لهذا الايون فان تفاعلات اكسدة اختزال غير مألوفة في محاليل النيكل (II) المائية . يكون النيكل معقدات عديدة كثيرة جدا يكون فيها سداسية التناسق ثمانية السطوح ويكون ايضا معقدات خماسية التناسق رباعية التناسق مربعة ورباعية السطوح . ومعقدات النيكل (III) الرباعية السطوح هي اقل شيوعا من معقدات الكوبلت (II) المماثلة ويتوقع هذا من تفسير .CFSE

ان عملية استبدال جزيئات ماء تناسق ايون النيكل الثنائي بليكاندات تحتوي على ذرات نايتروجين او فسفور واهبة تؤدي عادة الى تغير اللون من الاخضر الى البنفسجي حيث تكون معقدات النيتروجين ثمانية السطوح غالباً في حين تكون المعقدات التي تكون فيها الذرة المانحة هي الفسفور بشكل مربع مستوي او رباعي السطوح وفضل انواع الليكاندات المعروفة هي DMG التي تكون معقد احمر اللون مع النيكل ويكون النيكل الثنائي فيه بترتيب المربع المستوي.

٤- النحاس $s^1 d^9 [Ar]^{18}$:

للنحاس تاريخ قديم فقد استخدم بكثرة ابان العصر البرونزي ومركباته منتشرة انتشاراً واسعاً في القشرة الارضية . والنحاس فلز طري محمر ذو توصيل عالي للحرارة والكهربائية وله استخدامات كثيرة في حالته النقية , مثال ذلك في الاجهزة الكهربائية وفي السبائك ويتأكسد في الهواء عند درجة الاحمرار الى CuO وعند زيادة التسخين يكون Cu_2O وفي ظروف جافة ودرجة حرارة اعتيادية يعاني تآكلاً قليل . و بوجود الرطوبة تغلفه طبقة رقيقة خضراء من كربونات قاعدية , وله حالتا تأكسد شائعتان هما $+1$ و $+2$, حيث يكون النحاس الثنائي اكثر الحالات استقراراً في المحلول ويعطي تشوه جان تيلر في مركباته البسيطة وفي معقداته .

وللنحاس مدى واسع من الكيمياء الفراغية وهي الرباعي والخماسي والسداسي التناسق وللمركبات ثمانية السطوح المشوهة عزوم مغناطيسية مع وفرة عزم البرم فقط بحدود $1.92BM$. يتكون الايون الازرق $[Cu(H_2O)_6]^{+2}$, باذابة املاح النحاس في وفر من الماء. ويمكن حدوث عملية استبدال للايون المعقد اعلاه بليكاندات مضافة مما يعطي عددا كبيرا من المركبات التناسقية مع الامونيا تستمر عملية الاستبدال الى حد تكوين المعقد $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{+2}$ وبالطريقة نفسها تكون ليكاندات ثنائية السن مثل (en) معقدات

زرقاء اللون غامقة من النوع $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{+2}$ ولا يتم الاستبدال الكامل الا في مذيبات غير مائية . وهذه المعقدات ثمانية السطوح.

اما مع ايونات الكلوريد والبروميد فيتحول لون المحلول الى اصفر وبني على التوالي ويتكون الايون $[CuX_4]^{-2}$ حيث $X = Cl, Br$ وهذا المعقد يمكن ترسيبه مع ايون الامونيوم على شكل معقد مربع مستوي في حين يتحول مع ايونات موجبة اكبر حجماً مثل Cs الى معقد رباعي السطوح .

الفصل الاول

الجزء النظري

الفصل الاول

الجزء النظري

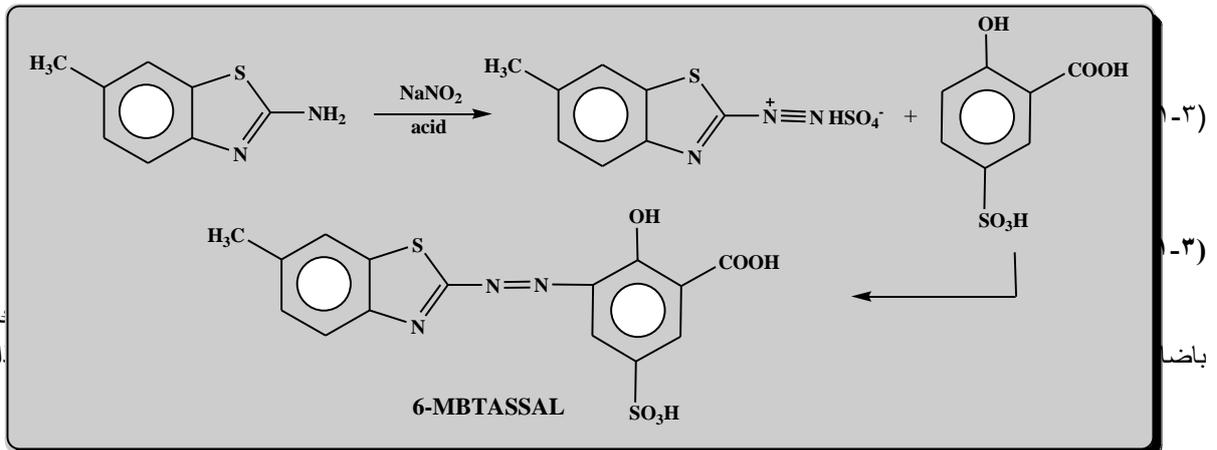
تمهيد

إختص بحثنا في تحضير الليكاندين العضويين الجديدين -[2-hydroxy-3-[(6-methyl-2-benzothiazol)azo]-5-bromobenzoic acid, و 5-sulfobenzoic acid, (MBAB, 2-hydroxy-3-[(6-methyl-2-benzothiazolyl)azo]-5-bromobenzoic acid) إذ يوفر هذا النوع من المعوضات على الحلقات العضوية مواقع تناسق عديدة ومتنوعة , وتمتاز هذه الليكاندات كما في ليكاندات الأزو بكونها صبغات اغلبها ذات ألوان غامقة^(١٣٦-١٣٨), ومن خواص هذه الليكاندات عدم ذوبانها في الماء وقابليتها للذوبان في المذيبات العضوية كالأيثانول و الكلوروفورم , وقد شخّصت الليكاندات باطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية واطياف الأشعة تحت الحمراء. وشخّصت باستخدام التقنيات المتوفرة أيضاً .

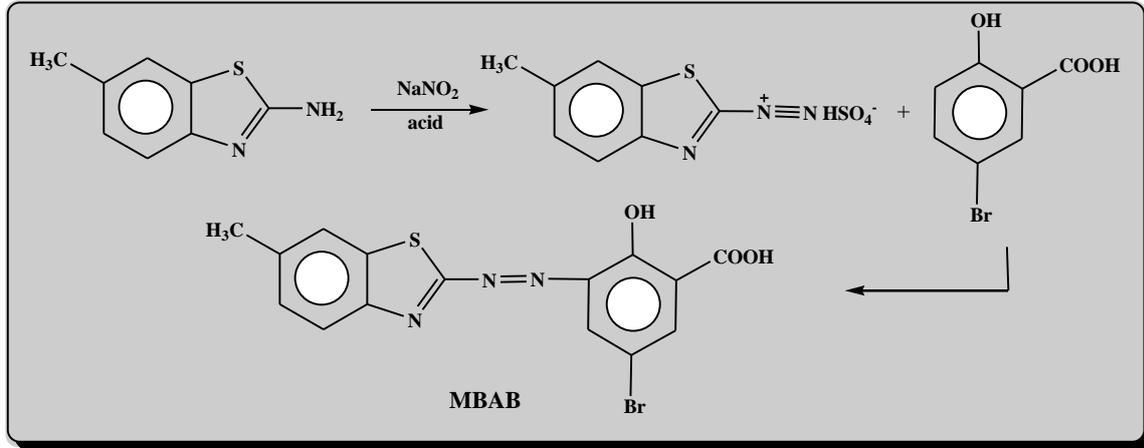
(١-٣) تحضير الليكاندين [MBAB], [MBAS]

(١-١-٣) ميكانيكية الغلق الحلقي :

تتضمن الخطوة الأولى من التحضير ادخال مجموعة (-SCN) بطريقة الثايبوسيانوجين^(١٤٠) في الموقع أورثو على الأمين الأروماتي المعوض بمجموعة مثيل في الموقع بارا في وسط حامضي وذلك باستخدام سائل البروم المذاب في حامض الخليك الثلجي ثم تتبع بالخطوة الثانية التي تتضمن تفاعل ثانوي بين مجموعة الأمين ومجموعة الثايبوسيانات إذ يتم الغلق الحلقي في وسط حامضي مبرد لتكوين مشتق الثيازول ثم يتم الترسيب في محيط قاعدي ويتم التفاعل حسب المعادلة الآتية :

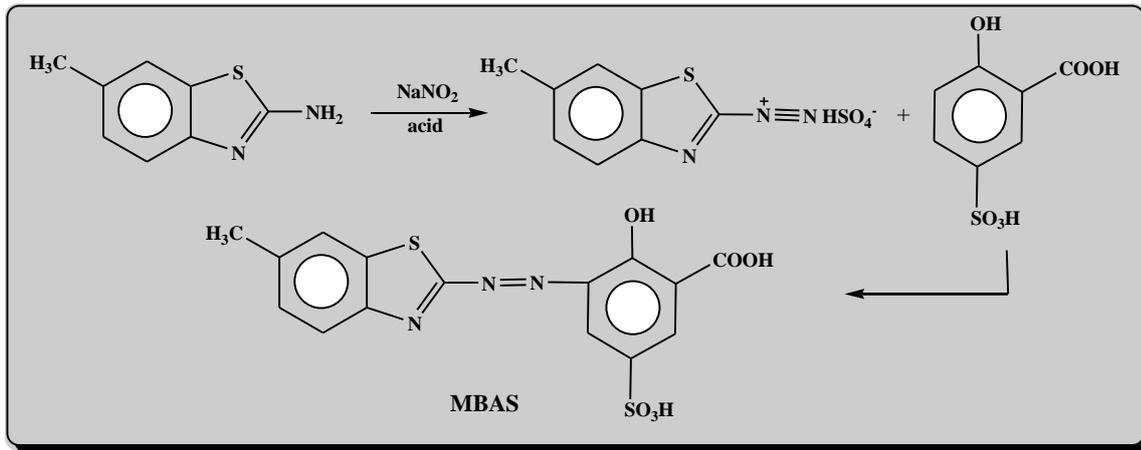


المحلول الى محلول ٥-bromo-٢-hydroxybenzoic acid الكحولي ومراعاة التبريد الى ما دون ٥°C لانجاح عملية الازدواج
واخيراً معادلة المحلول للحصول على الناتج , وتوضح المعادلة الآتية خطوات التفاعل:



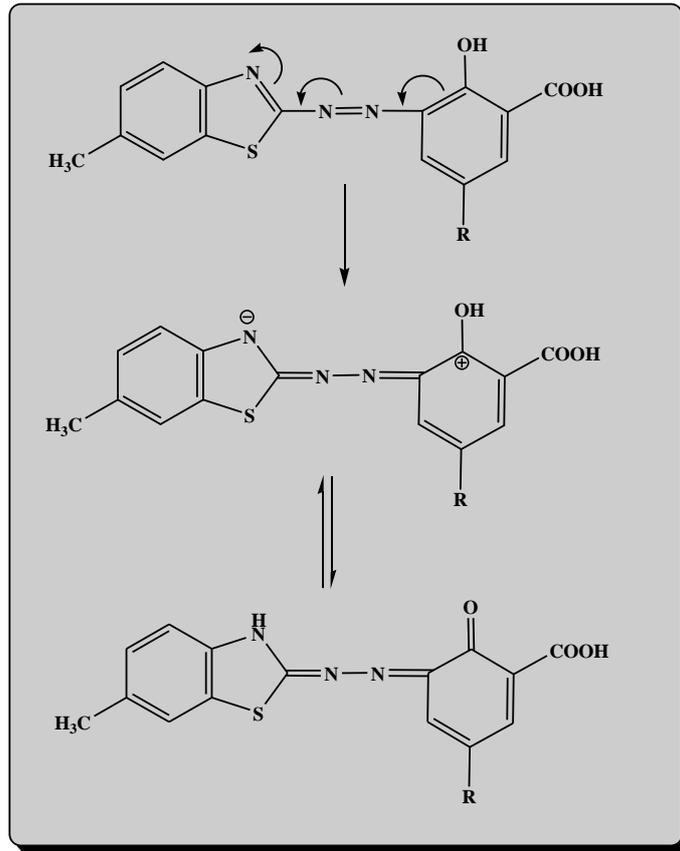
(٣-١-٣) تحضير الليكاند [MBAS]

تم تحضير الليكاند بنفس الطريقة المعتمدة في الفقرة السابقة وحسب المعادلة الآتية :

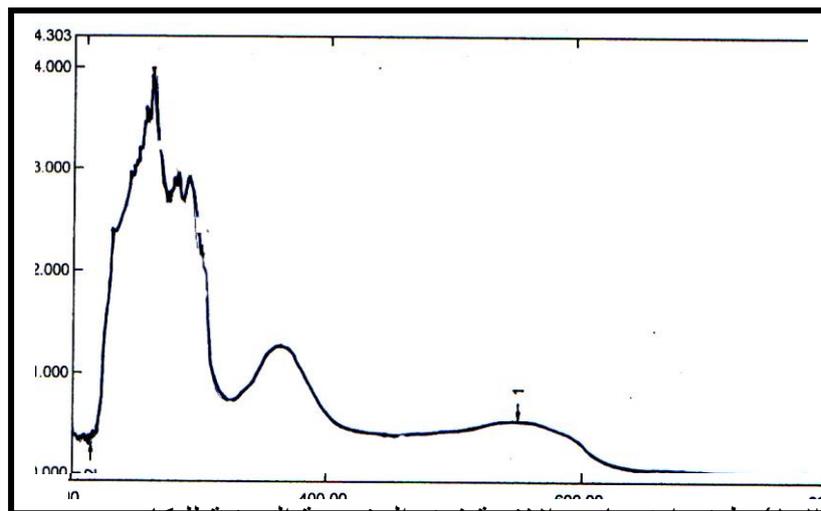


(٣-٢) تشخيص الليكاندات المحضرة

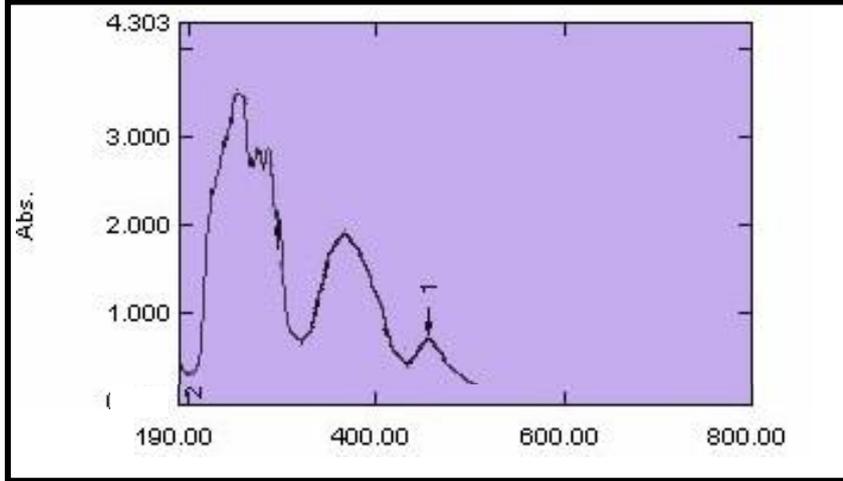
تم التشخيص الاولي لليكاندات المحضرة باجراء مسح طيفي لمحاليلها في الكحول الايثيلي المطلق في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية ضمن المدى (٨٠٠-٢٠٠ nm) الاشكال (١-٣) و (٢-٣) , حيث اعطى الليكاند MBAB قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٥٥٤ nm) , في حين اعطى الليكاند MBAS قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٤٤١ nm) بالاضافة الى ظهور قمة ثانية عند الطول الموجي (٣٦٠ nm) لليكاند الاول , و (٣٣٧ nm) لليكاند الثاني . تمثل القمة الاولى الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) العائدة للحلقات الاروماتية المقترنة عبر مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) والخاصة بانتقال الشحنة Charge Transfer والمعروف عن هذه الانتقالات انها تحدث في حلقة البنزين الى الحلقات غير المتجانسة^(٤١) وقد تحدث من خلال حلقة البنزين في حلقة البنزويك باتجاه حلقة الثيازول عبر مجموعة الازو وكما موضح ادناه :



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



شكل (1-1) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند MIBAB



شكل (٢-٣) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند MBAS

(٣-٣) تعيين ثوابت التأيّن لليكاندات :-

يمكن تعيين ثوابت التأيّن للالكتروليتات الضعيفة (حوامض أو قواعد) بعدة طرق منها الطريقة التي تعتمد على قياس التوصيلية الكهربائية^(١٤٢) وطريقة التسحيح الجهادي والطريقة الطيفية^(١٣٤,١٣٥,١٤٣), حيث تم استخدام طريقة التسحيح الجهادي لتعيين ثوابت تأيّن الليكاندين المحضرين في بحثنا هذا علماً ان كل من الليكاندين يحتوي على مجموعتين حامضيتين هما (-OH, -) و COOH) واللذان تعدان من الحوامض الضعيفة , وتتخلص الطريقة الجهادية بمعايرة الحامض الضعيف بواسطة قاعدة قوية معلومة العيارية مثل (0.1 M NaOH) ويتم قياس الدالة الحامضية pH للمحلول بعد كل اضافة معلومة في الحجم من محلول (NaOH) ودرجت النتائج التي تم الحصول عليها في الجدولين (١-٣) و (٢-٣) , كما تم رسم المنحني البياني بين الدالة الحامضية لمحاليل الليكاندات مقابل حجم القاعدة المضاف والشكل (٥-٣) , (٦-٣) يوضح هذه العلاقة ويتضح من الشكلين انه يمكن الحصول على قيمتين لثابت التأيّن لكل ليكاند وفقاً للمعادلات الآتية :



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

$$K_{a2} = \frac{[L]^{-2}[H]^+}{[HL]^-}$$

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

$$[HL]^- = [L]^{-2}$$

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

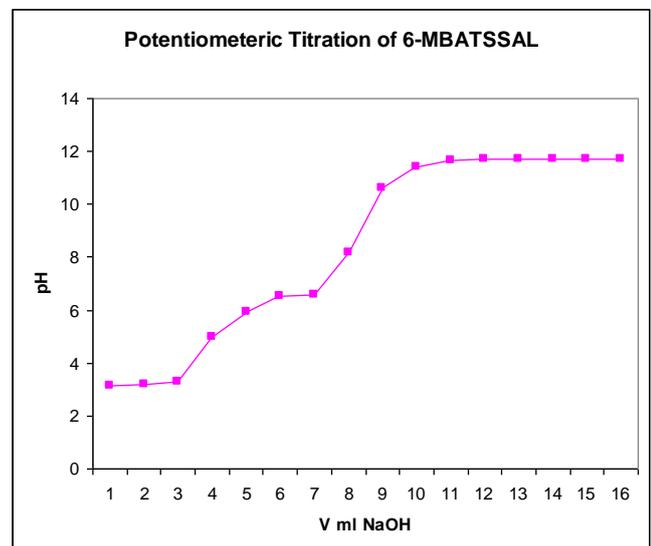
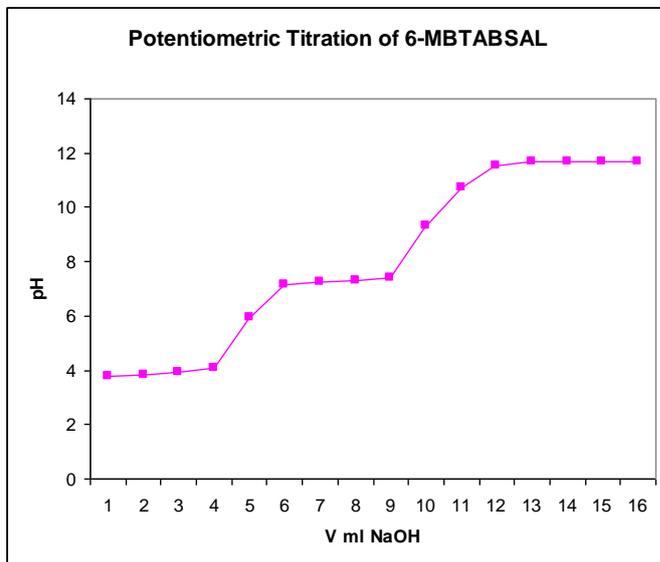
$pK_a = pH$ وعند نقطتي التكافؤ فأن:

جدول (١-٣) التسحيح المجهادي لليكاند MBAB

تعيين ثابت تأين الليكاند MBAB	
pH	V ml (NaOH)
٣.٨٠	٠.٠
٣.٨٥	١
٣.٩١	٢
٤.١	٣
٥.٩٣	٤
٧.١٥	٥
٧.٢٣	٦
٧.٣٠	٧
٧.٤١	٨
٩.٣٢	٩
١٠.٧٢	١٠
١١.٥٤	١١
١١.٦٦	١٢
١١.٧	١٣
١١.٧	١٤
١١.٧	١٥

جدول (٢-٣) التسحيح المجهادي لليكاند MBAS

pH	V ml (NaOH)
٣.١٢	٠.٠
٣.٢	١
٣.٣	٢
٤.٩٨	٣
٥.٩٥	٤
٦.٥٢	٥
٦.٥٩	٦
٨.١٦	٧
١٠.٦	٨
١١.٤٢	٩
١١.٦٧	١٠
١١.٧	١١
١١.٧	١٢
١١.٧	١٣
١١.٧	١٤
١١.٧	١٥

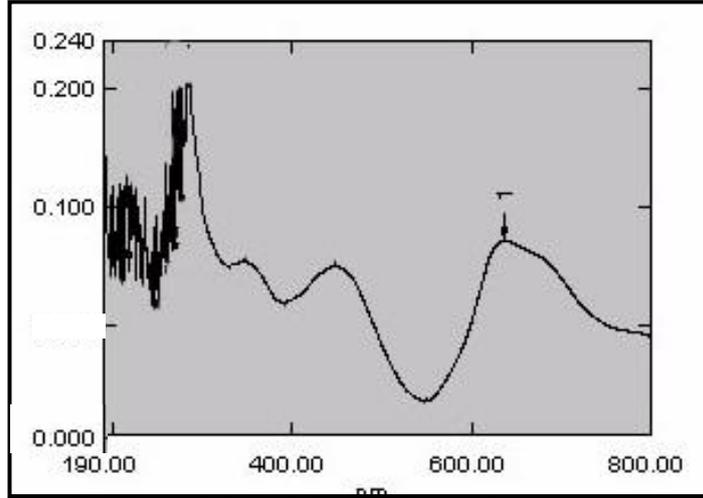


شكل (٣-٤) التسحيح الجهادي لليكاند MBAS
شكل (٣-٣) التسحيح الجهادي لليكاند MBAB
دراسة طيفية لمعدنات ايونات Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

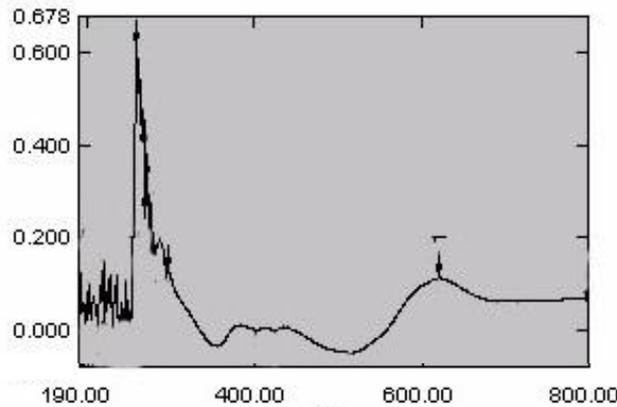
اجري المسح الطيفي لمحاليل المعقدات المحضرة بمطيافية الاشعة فوق البنفسجية-المرئية ضمن المدى (٨٠٠-٢٠٠ nm) وقد كانت مواقع قمم الامتصاص الاعظم لهذه المعقدات (٦٢٠ nm, ٦٣٠, ٦٣٧, ٦٤١) لمعدنات ايونات Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} مع الليكاند MBAB على التوالي, وقد لوحظ ان قمم الامتصاص هذه قد شهدت ازاحة حمراء عن قمة امتصاص الليكاند الحر بمقادير تراوحت بين (٦٤-٨٧) nm مما يشير الى حدوث عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية^(٤٤) وتمتاز محاليل هذه

المعقدات بالوانها الواضحة حتى في التراكيز الضئيلة , وتبين الاشكال (٧-٣) , (٨-٣) , (٩-٣) , (١٠-٣) اطيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند.

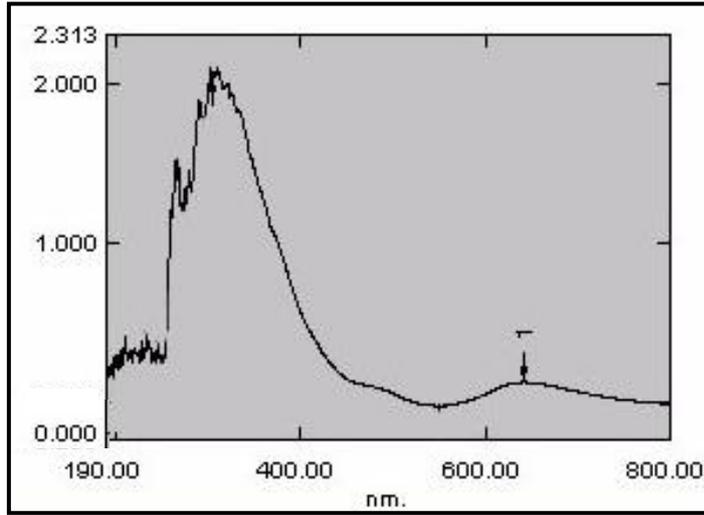
في حين اظهر المسح الطيفي لمحاليل معقدات ايونات Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} مع الليكاند MBAS مواقع قمم الامتصاص الاعظم عند الاطوال الموجية (٤٩٧ , ٤٧٣ , ٤٦٦ , ٤٦٠ nm) وتراوحت الازاحة الحمراء عن قمة امتصاص الليكاند الحر بين (١٩-٥٦) nm^(١٤٤) وهذا ما يشير الى حدوث عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية , وتمتاز محاليل هذه الايونات بالوانها الواضحة ايضاً حتى ضمن التراكيز الضئيلة , وتبين الاشكال (١١-٣) , (١٢-٣) , (١٣-٣) , (١٤-٣) اطيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند.



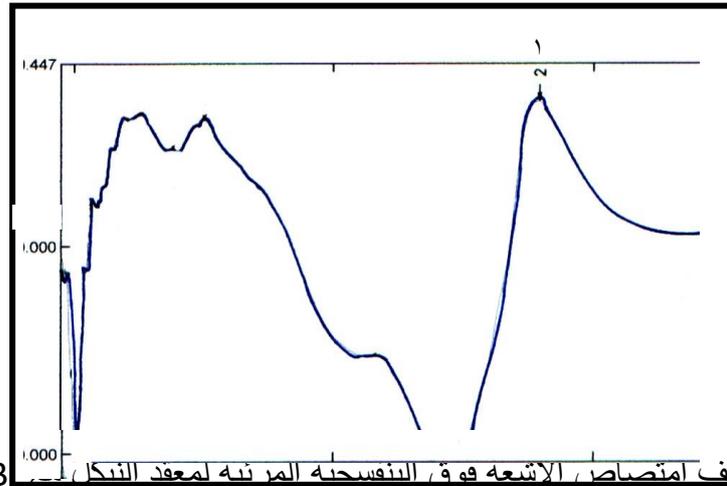
شكل (٦-٣) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لمعقد الكوبلت مع MBAB



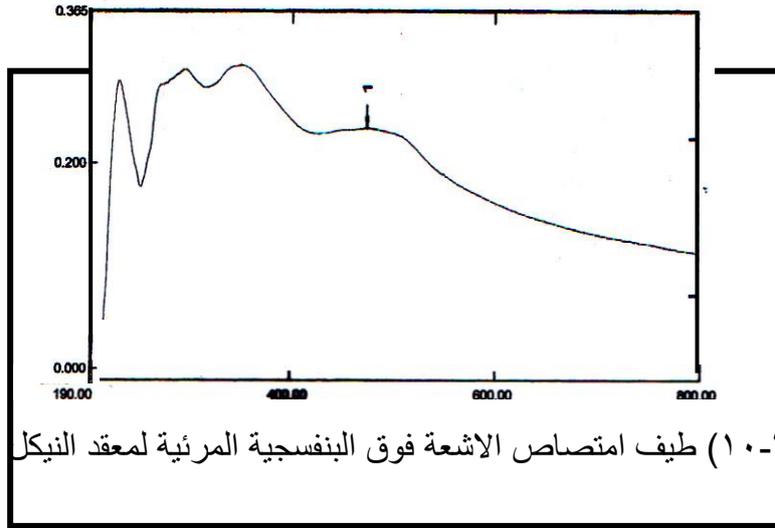
شكل (٥-٣) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لمعقد النحاس مع MBAB



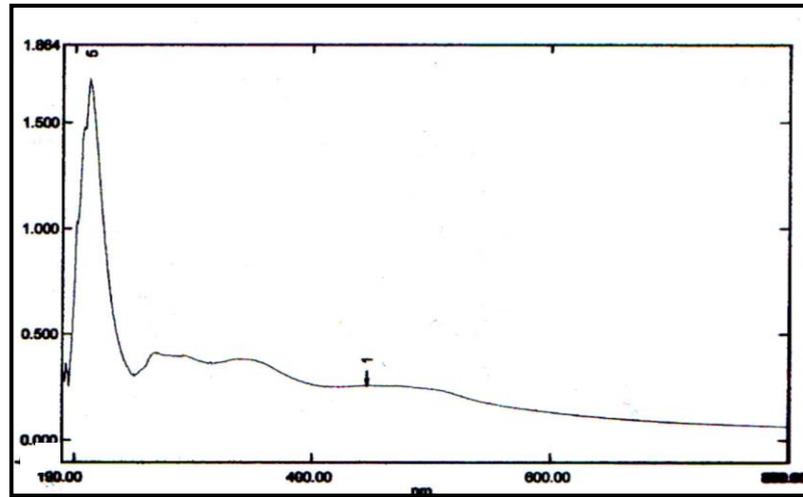
شكل (٧-٣) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمعقد الحديد مع MBAB



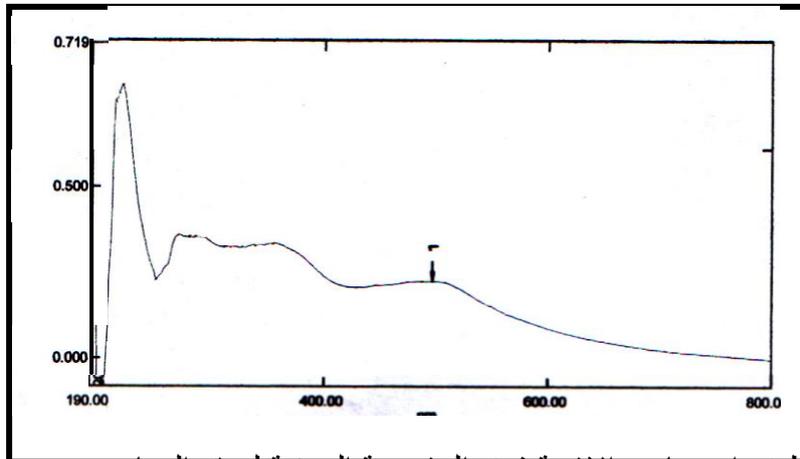
شكل (٨-٣) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمعقد النيكل مع MBAB



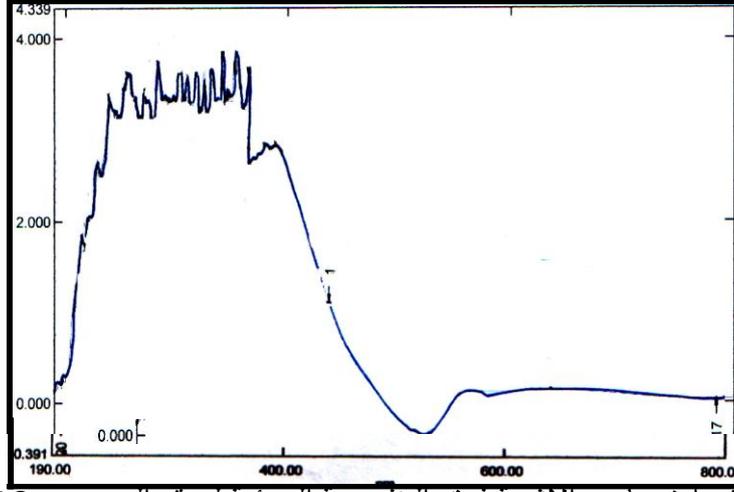
شكل (١٠-٣) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمعد النيكل مع MBAS



شكل (٩-٣) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمعد الكوبلت مع MBAS



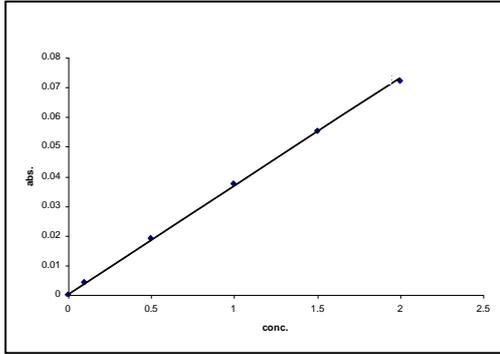
شكل (١١-٣) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمعد النحاس مع MBAS



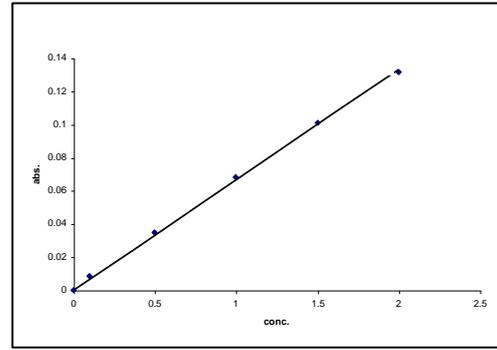
(٥-٣) منحنيات المعايرة
شكل (١٢-٣) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمعدن الحديد مع MBAS

(١-٥-٣) منحنيات معايرة معدنات الليكاند [MBAB]

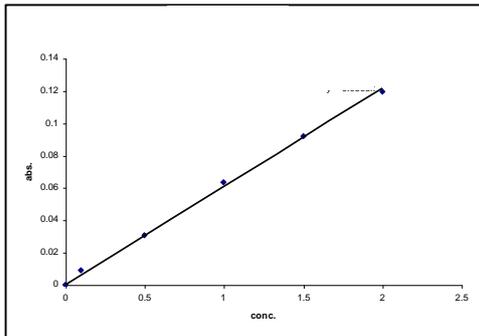
درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط كل ايون فلزي من الايونات قيد الدراسة مع الليكاند لمعرفة التراكيز التي تمتثل للقياسات الطيفية اي تلك التي تخضع لقانون لامبيرت -بير , وقد تبين ان التراكيز من $2 \times 10^{-4} M$ فما دون هي التراكيز المناسبة للدراسة الطيفية اما التراكيز الاعلى فقد استبعدت لعدم خضوعها لهذا القانون. والاشكال (١٣-٣)-(١٦-٣) تبين العلاقة بين التراكيز والامتصاصيات المقابلة لمحاليل مزج كل ايون فلزي مع الليكاند.



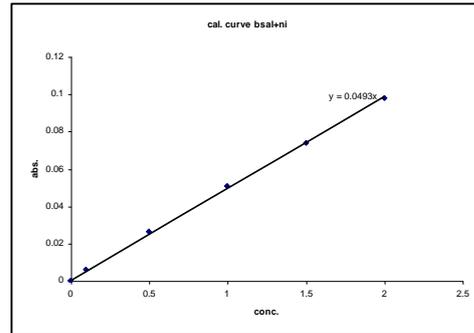
MBAB شكل (١٤-٣) منحنى معايرة معدن الكوبلت مع



MBAB شكل (١٣-٣) منحنى معايرة معدن الحديد مع



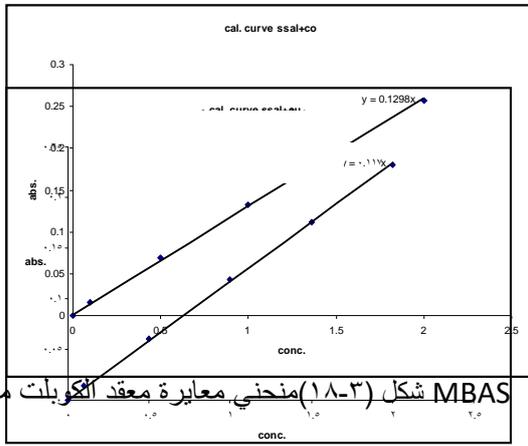
MBAB شكل (١٦-٣) منحنى معايرة معدن النحاس مع



MBAB شكل (١٥-٣) منحنى معايرة معدن النيكل مع

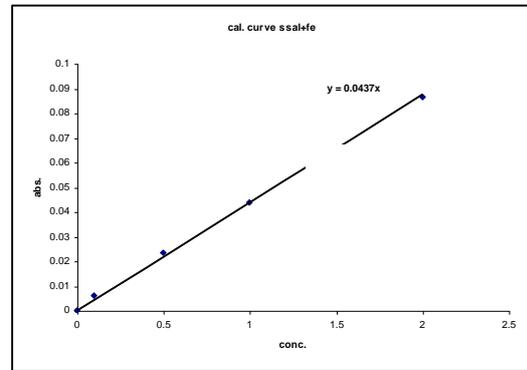
(٢-٥-٣) منحنيات معايرة معقدات الليكاند [MBAS]

درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط كل ايون فلزي من الايونات قيد الدراسة مع الليكاند لمعرفة التراكيز التي تمثل للقياسات الطيفية, اي تلك التي تخضع لقانون لامبرت-بير, وقد تبين ان التراكيز من $10^{-4} M$ فما دون هي التراكيز المناسبة للدراسة الطيفية اما التراكيز الاعلى فقد استبعدت لعدم خضوعها لهذا القانون. والاشكال (١٧-٣)-(٢٠-٣) يبين العلاقة بين التراكيز والامتصاصيات المقابلة لمحاليل مزج كل ايون فلزي مع الليكاند.

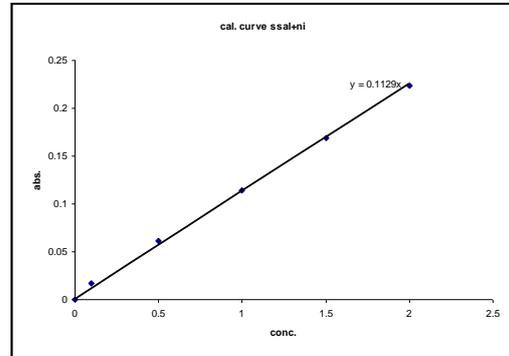


MBAS شكل (١٨-٣) منحنى معايرة معقد الكوبالت مع

MBAS شكل (٢٠-٣) منحنى معايرة معقد النحاس مع



MBAS شكل (١٧-٣) منحنى معايرة معقد الحديد مع



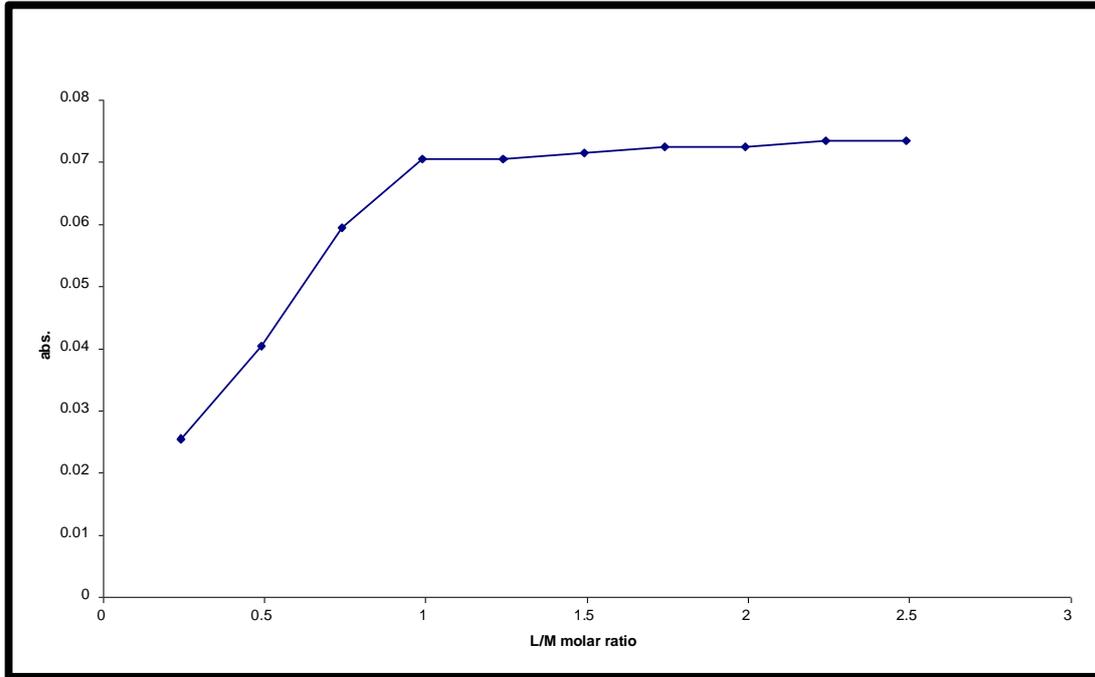
MBAS شكل (١٩-٣) منحنى معايرة معقد النيكل مع

(٦-٣) تعيين صيغة المعقدات

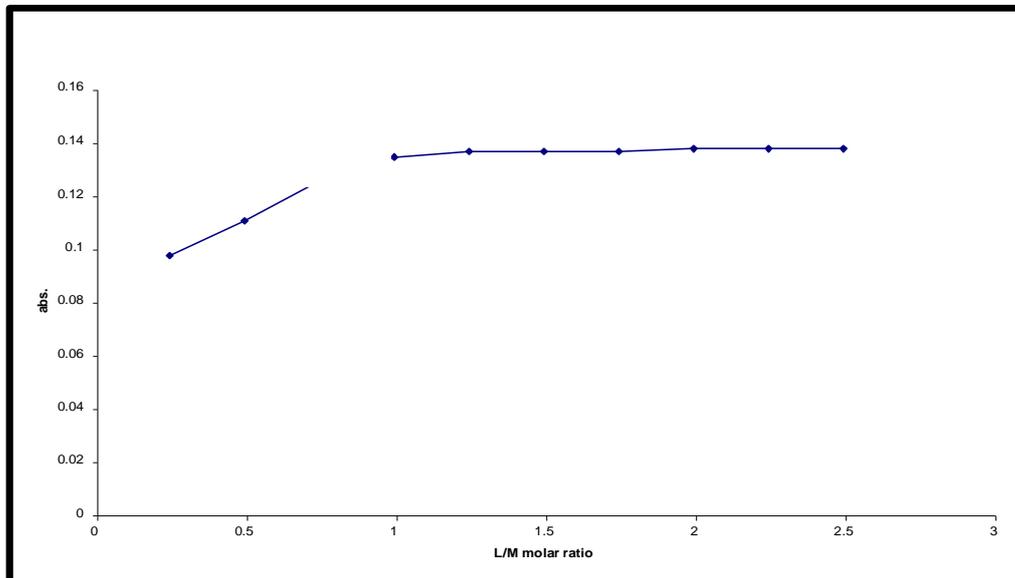
تظهر المعقدات الكلابية بصورة عامة قمم امتصاص في أطيايف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لذا استغلنا هذه الخاصية وعلى مدى واسع التعرف على تراكيب المعقدات المتكونة في المحلول دون فصلها, وقد عرفت طرائق عديدة يمكن من خلالها الوصول الى هذا الهدف منها طريقة التغيرات المستمرة^(١٤٥) وطريقة النسبة المولية^(١٤٦).

وتعد طريقة النسبة المولية هي الافضل والاكثر استخداماً في تحديد صيغة المعقدات الذائبة^(١٤٧) اذ يتم قياس امتصاصية سلسلة من المحاليل الحاوية على كميات متغيرة من احد المكونات بثبوت المكونة الاخرى عند λ_{max} للمعدد وترسم العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولية فلز : ليكاند.

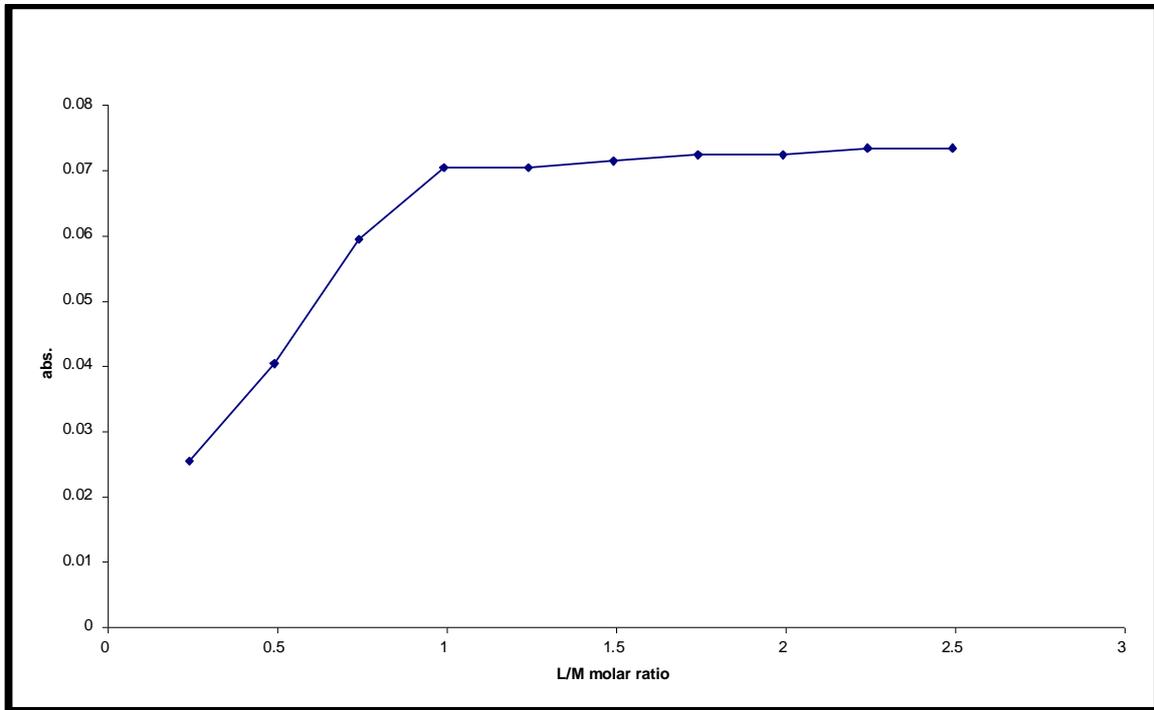
وتبين الاشكال (٢١-٣), (٢٨-٣) منحنيات النسبة المولية لهذه المعقدات والتي تشير جميعها الى ان النسبة المولية للمعقدات المتكونة هي (١:١).



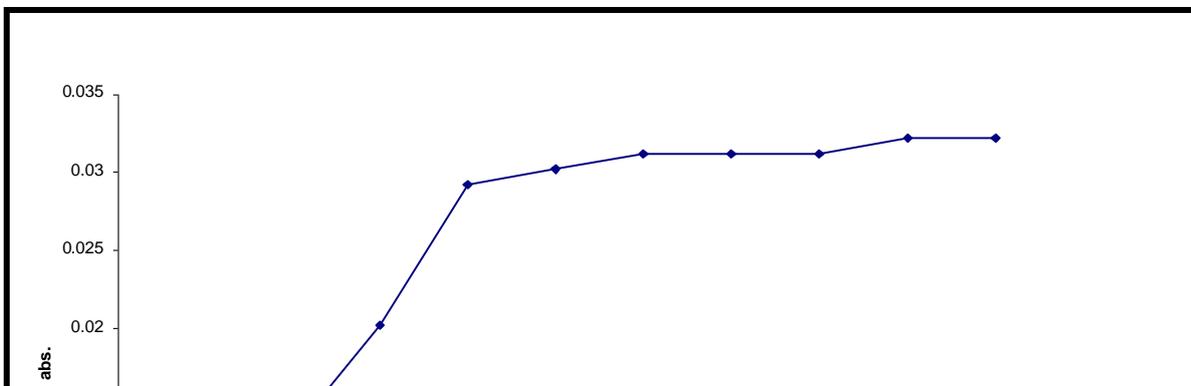
شكل (٢١-٣) منحنى النسبة المولية لمعدد Ni-MBAB



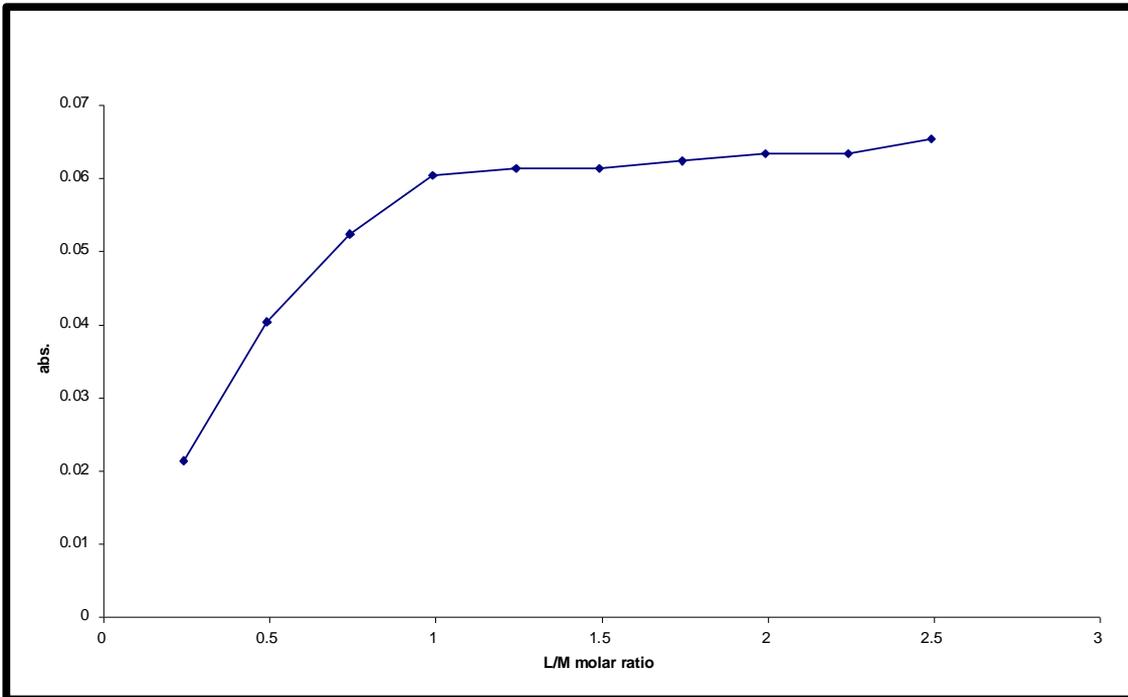
Fe-MBAB شكل (٢٢-٣) منحنى النسبة المولية لمعقد



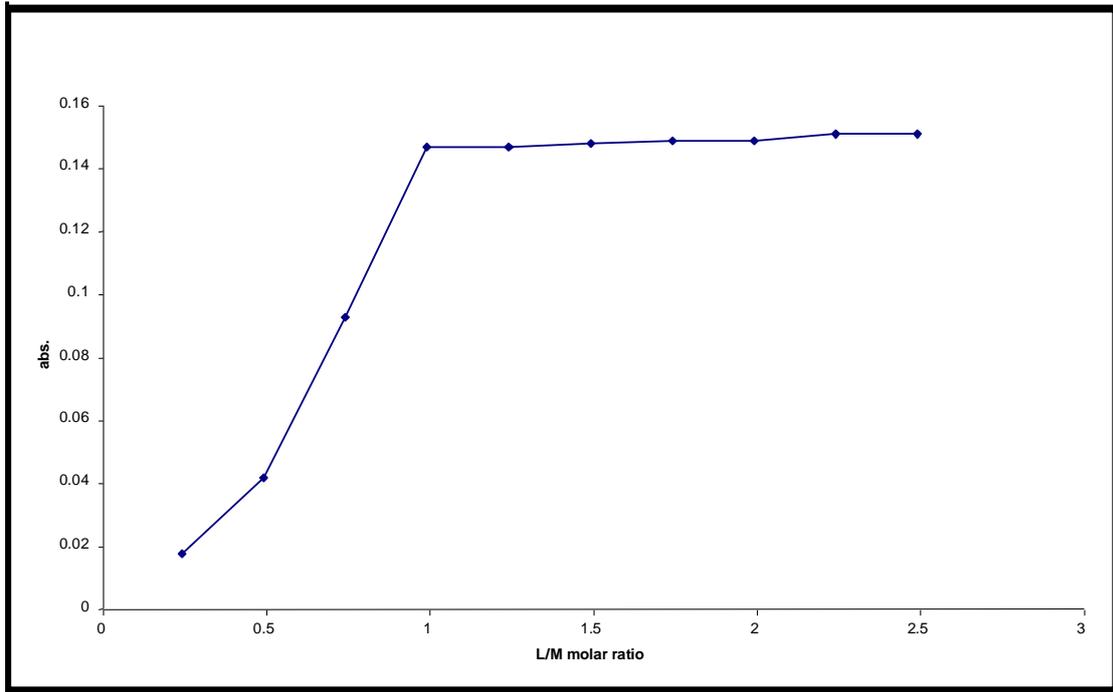
Cu-MBAB شكل (٢٣-٣) منحنى النسبة المولية لمعقد



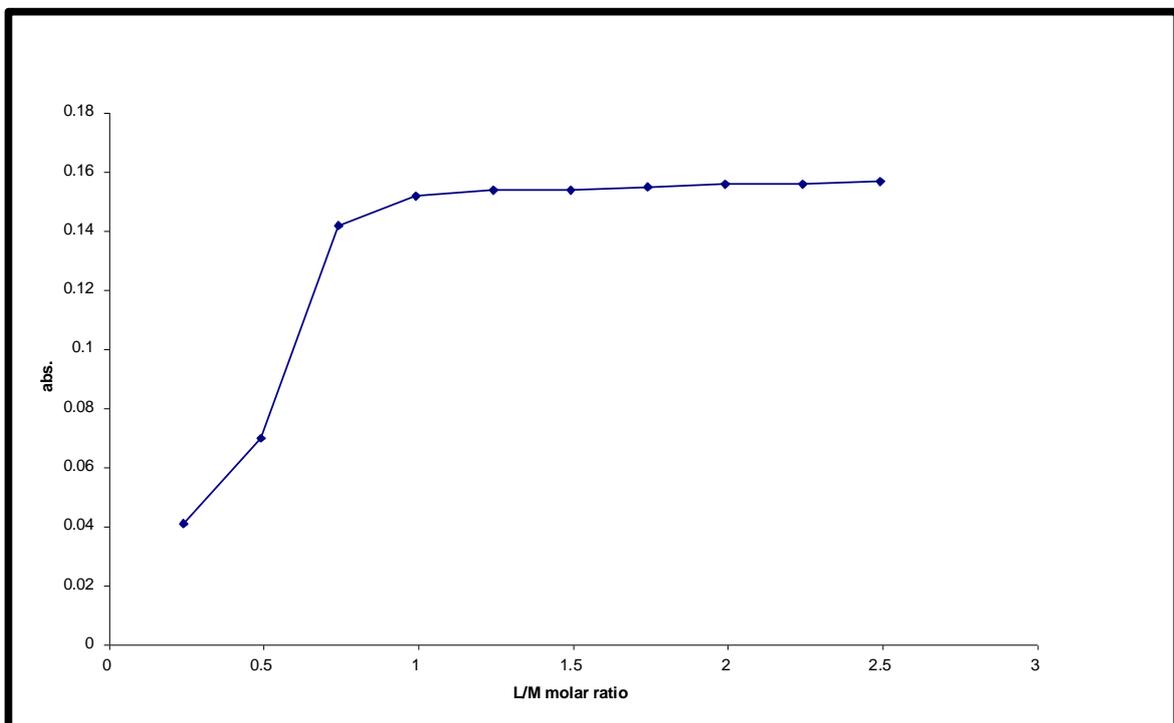
Co-MBAB شكل (٣-٤) منحنى النسبة المولية لمعقد



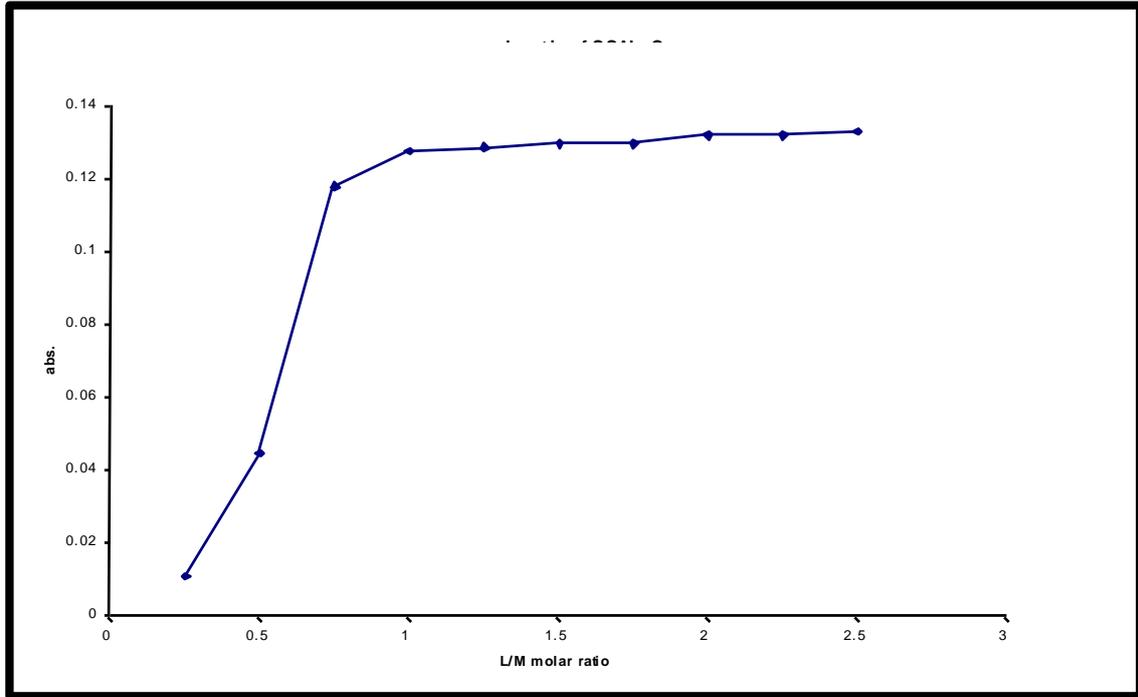
شكل (٢٥-٣) منحنى النسبة المولية لمعقد Fe-MBAS



شكل (٢٦-٣) منحنى النسبة المولية لمعقد Co-MBAS



شكل (٢٧-٣) منحنى النسبة المولية لمعقد Ni-MBAS

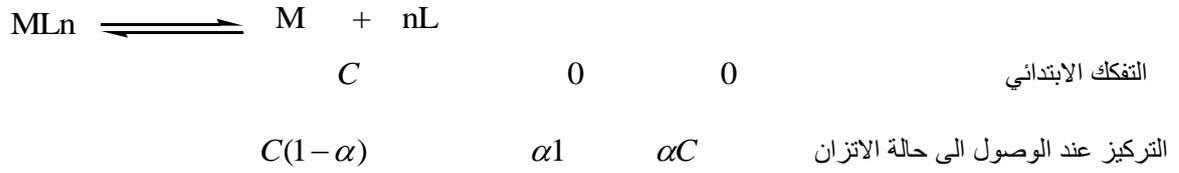


شكل (٢٨-٣) منحنى النسبة المولية لمعقد Cu-MBAS

(٧-٣) حساب ثابت الاستقرار للمعقدات (١٤٨-١٥٠)

بعد معرفة نسبة مكونات المعقدات تم تحضير محاليل تحتوي على نسب متساوية من كل من الفلز والليكاند وقيس امتصاص المعقد المتكون عند λ_{max} له ويكون المعقد المتكون في هذه الظروف بحالة تفكك جزئي وبعد الامتصاص بهذه الحالة بـ As . وكذلك حضرت محاليل تحتوي على الكمية نفسها من الفلز . ولكن بوجود زيادة من الليكاند وقيست امتصاصية للمعقد المتكون

عند λ_{max} له ويكون المعقد المتكون في هذه الظروف بحالة غير متفككة ويعبر عن الامتصاصية في هذه الحالة Am ويمكن كتابة معادلة التفكك للمعقد كما يأتي :



ويمكن كتابة ثابت عدم استقرارية المعقد كما يأتي:

$$K_{ins} = \frac{(\alpha C)(\alpha C)^n}{C(1-\alpha)} \quad (1)$$

ومنه يمكن حساب ثابت الاستقرارية كما يأتي :

$$K_{sta.} = \frac{1}{K_{ins}} \quad (2)$$

و يمكن حساب درجة التفكك (α) من المعادلة الآتية :

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad (3)$$

ومن المعادلات ١ و ٢ و ٣ يمكن التوصل الى المعادلة :

$$n = \frac{1}{K_{st.}} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C} \quad (4)$$

حيث ان

α : درجة التفكك :

C : تركيز المعقد (مول المتر) :

n : عدد جزيئات الليكاند :

$K_{ins.}$: ثابت عدم الاستقرارية :

$K_{st.}$: ثابت الاستقرارية :

A_m : الامتصاصية عند وجود زيادة من الليكاند :

الامتصاصية عند وجود كميات متساوية من الايون الفلزي والليكاند في المحلول: A_s

ان قيم كل من ($\ln K_{st.}$, $K_{st.}$) موضحة في الجدول (٣-٣) , (٣-٤) ومنها يتبين الاستقرارية العالية نسبياً لهذه المعقدات , وهذا يتوافق مع ما هو منشور في الادبيات^(١٥١,١٥٢).

و نلاحظ ان ثوابت استقرارية معقدات الليكاندات تتفق مع سلسلة ايرفك-ويليامس التي تشير الى زيادة استقرارية معقدات ايونات عناصر الدورة الانتقالية الاولى ثنائية الشحنة بسبب زيادة الجهد الايوني [نسبة الشحنة \ نصف القطر] حسب السلسلة^(١٥٣,١٥٤). $Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$

(٨-٣) تعيين الدوال الترموديناميكية [ΔG° , ΔH° , ΔS°] لتكوين المعقدات:

تبين الجداول (٣-٣) - (١٠-٣) قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاندين مع الايونات الفلزية قيد البحث , كما تبين الاشكال (٢٩-٣)-(٣٠-٣) ايزوثيرمات فانث هوف عند خمس درجات حرارية مختلفة وتم الاعتماد على ثابت الاستقرار المحسوب في كل درجة حرارية لحساب ΔG من العلاقة :

$$\Delta G = -RT \ln K$$

اما ΔH° فقد تم حسابها باستخدام ايزوثيرمات فانث هوف كما اشير سابقاً في الفقرة (٢-١٣-٢) ومن العلاقة :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

تم حساب ΔS كما مثبت في الجدولين المشار اليهما اعلاه .

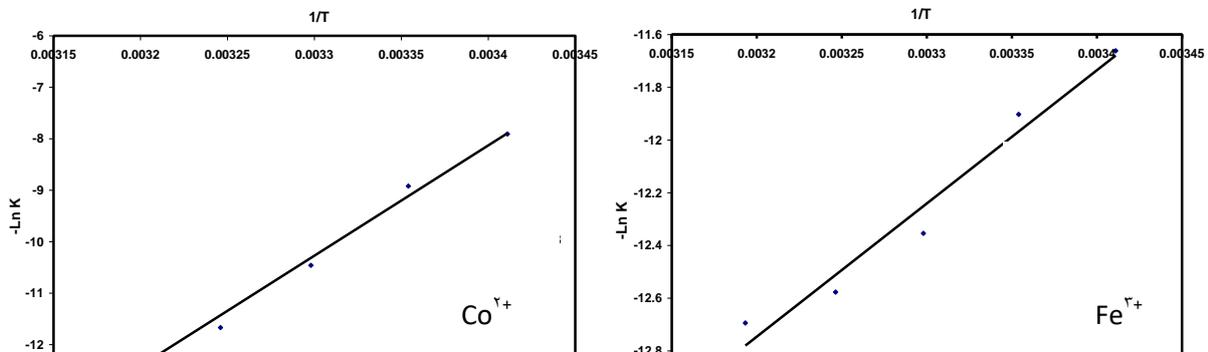
تشير المصادر إلى ان الطاقة الحرة لعملية التناسق يمكن تجزئتها إلى جزأين هما انتالبي التناسق و انتروبي التناسق^(١٥٩) ومن خلال القيم التي تم الحصول عليها يتبين ان تفاعلات تكوين معقدات الحديد الثلاثي والكوبلت الثنائي والنيكل الثنائي مع الليكاندين MBAB,MBAS هي جميعها تفاعلات ماصة للحرارة ($\Delta H +$) اما معقد النحاس فهما باعثن للحرارة ($\Delta H -$) , اي ان زيادة درجة الحرارة تسبب زيادة ثوابت استقرارية معقدات كل من الحديد والكوبلت والنيكل في حين تسبب زيادة درجة الحرارة نقصان ثابتي استقرار معقدي النحاس . اما ΔS فكانت ذات قيمة موجبة كبيرة في تفاعلات تكوين معقدات الحديد والكوبلت والنيكل في حين كانت قيمتها اصغر في معقدات النحاس وربما يرجع السبب في ذلك الى زيادة الجهد الايوني للنحاس وبالتالي زيادة قوة ارتباط جزيئات الماء في كرة التناسق للايون المائي , و يظهر ان عملية التناسق هنا تلقائية وذلك من خلال القيم السالبة الكبيرة للطاقة الحرة^(١٦٠-١٦٣) . ان تاثير المعوضات على حلقة ٢-هيدروكسي حامض البنزويك يبدو جليا من خلال التأثيرات الالكترونية لهذه المجموع , فكون مجموعة السلفونيل مجموعة ساحبة اقوى من مجموعة البروم يؤدي الى سحب الكثافة الالكترونية للحلقة الاروماتية ومجموعة الهيدروكسيل المرتبطة به وبذلك يزيد من حامضية بروتون مجموعة الهيدروكسيل ويزيد من امكانية ارتباط اوكسجين هذه المجموعة مع الايونات الفلزية , وهذا ما تمت ملاحظته من خلال مقارنة قيم pK_a لكلا الليكاندين .

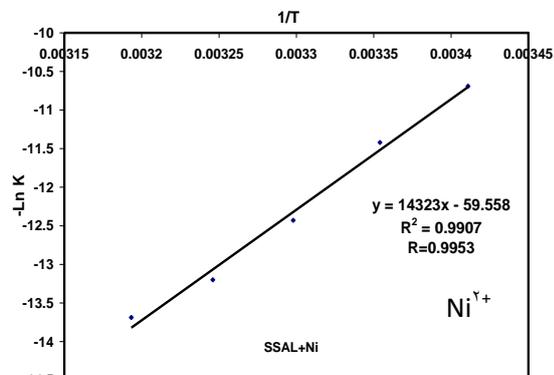
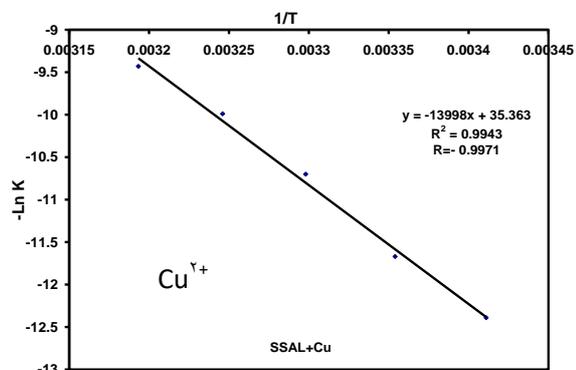
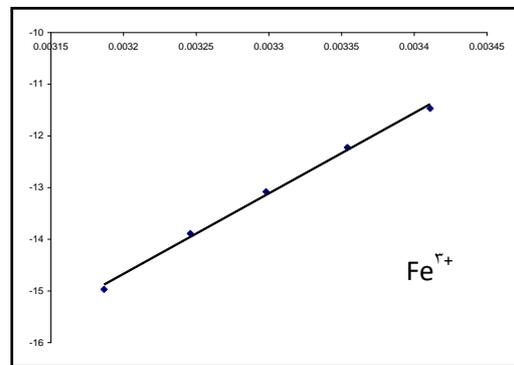
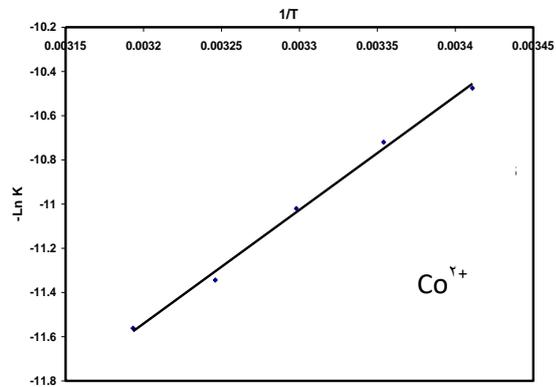
ان زيادة حامضية هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل يؤدي الى زيادة استقرارية المعقدات المتكونة وهذا يتفق مع النتائج المستحصلة حيث كانت اغلب قيم ثوابت استقرار معقدات الليكاند MBAS ضمن المدى $20-30^\circ C$ اكبر من ثوابت استقرار معقدات الليكاند MBAB ضمن نفس المدى من درجات الحرارة .

وبالرغم من ان انتالبي التناسق مفضل لبعض المعقدات (باعث للحرارة) وغير مفضل للبعض الاخر (ماص للحرارة)^(١٦٤) الا ان القيم العالية لـ ΔS تؤدي الى دفع التفاعل باتجاه اليمين (اي باتجاه النواتج وتكوين المعقد) , وان هذه القيم العالية تبين ان نقصان الانتروبي نتيجة تكوين اواصر ليكاند-فلز وتغير انتروبي التحول من صيغة الازو الى صيغة الهيدرازو يعوض تماماً نتيجة تغير الانتروبي الحاصل من تحرر جزيئات المذيب المتناسقة مع الايونات الفلزية^(١٦٥) وهذا امر ملاحظ في اغلب تفاعلات التعقيد التي تحصل في اوساط مائية اما تفاعلات التعقيد التي تحصل في اوساط ومذيبات غير مائية فتكون فيها عادة تغيرات الانتروبي سالبة^(١٦٦) . ان استقرارية المعقدات الناتجة وكذلك ΔG لتفاعل تكوين المعقدات يتبع الترتيب التالي بالنسبة للايونات الثنائية $Cu^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+}$ وهذا يتوافق مع سلسلة ايرفك وبليامس , و ان هذه الايونات الفلزية تقع ضمن الايونات ذات الصفات المتوسطة بين الحوامض العسرة واليسرة لذلك فهي تفضل الارتباط بالقواعد ذات الصفات المتوسطة ايضا وهذه تشمل مجاميع الازو , الامينات الاروماتية , الحلقات الاروماتية الحاوية على النايتروجين^(١٦٧) .

ومما يظهر في قيم ΔH , ΔS فان مشاركة ΔH في قيم ΔG لكل المعقدات هي مقاربة لمشاركة ΔS [قيمة الحد $T\Delta S$]^(١٦٩)

(١٦٦)





جدول (٣-٣) يبين ثوابت الأستقرار والقيم الترموديناميكية لمعدن FeMBAB، MBAS، وSSAL في محاليل مختلفة من الماء المالح

Temp.	K	Ln K	$-\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$	$+\Delta H \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}$	$+\Delta S \text{ KJmol}^{-1}$
٢٩٣.١٥	1.15×10^0	١١.٦٦	٢٨.٤٠٧	١٧.٠٧٧	١٥٥.١٥
٢٩٨.١٥	1.٣٨×10^0	١١.٨٤	٢٩.٣٣٧		١٥٥.٦٧
٣٠٣.١٥	٢.٣×10^0	١٢.٣٥	٣١.١٢١		١٥٨.٩٩
٣٠٨.١٥	٣.٠٢×10^0	١٢.٦٢	٣٢.٣١٦		١٦٠.٢٨
٣١٣.١٥	٣.٢٤×10^0	١٢.٦٩	٣٣.٠٣٣		١٦٠.٠١

جدول (٤-٣) يبين ثوابت الاستقرار والقيم الترموديناميكية للمعقد CoMBAB					
Temp.	K	Ln K	$-\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$	$+\Delta H \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}$	$+\Delta S \text{ KJmol}^{-1}$
٢٩٣.١٥	${}^3 \times 10^{2.69}$	٧.٩٠٨	١٩.٢٦٤	١٧.٨٠٥	١٢٦.٤٥
٢٩٨.١٥	${}^3 \times 10^{5.88}$	٨.٦٨	٢١.٥٠٥		١٣١.٨٤
٣٠٣.١٥	$\times 10^{6.48}$	١١.٠٨	٢٧.٩٢٠		١٥٠.٨٣
٣٠٨.١٥	$1.26 \times 10^{\circ}$	١١.٧٥	٣٠.٠٨٨		١٥٥.٤٢
٣١٣.١٥	$1.90 \times 10^{\circ}$	١٢.١٦	٣١.٦٥١		١٥٧.٩٣

جدول (٥-٣) يبين ثوابت الاستقرار والقيم الترموديناميكية للمعقد NiMBAB					
Temp.	K	Ln K	$-\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$	$+\Delta H \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}$	$+\Delta S \text{ KJmol}^{-1}$
٢٩٣.١٥	$4.28 \times 10^{\circ}$	١٠.٦٦	٢٦.٨٠١	١٣.٤٦٧	١٣٧.٣٦
٢٩٨.١٥	$4.67 \times 10^{\circ}$	١٠.٧٥٣	٢٧.٠٨٠		١٣٥.٩٩
٣٠٣.١٥	$5.17 \times 10^{\circ}$	١٠.٨٥٥	٢٧.١٥٩		١٣٤.٦٠
٣٠٨.١٥	$5.58 \times 10^{\circ}$	١٠.٩٣	٢٧.٣٩٩		١٣٣.٠٦
٣١٣.١٥	$6.02 \times 10^{\circ}$	١٠.٠٠٦	٢٧.٧٥٥		١٣١.٦٣

جدول (٦-٣) يبين ثوابت الاستقرار والقيم الترموديناميكية للمعقد CuMBAB					
Temp.	K	Ln K	$-\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$	$-\Delta H \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}$	$+\Delta S \text{ KJmol}^{-1}$
٢٩٣.١٥	$1.38 \times 10^{\circ}$	١١.٨٣٨	٢٨.٨٣٩	١٨.٦٧٥	٣٤.٦٧١
٢٩٨.١٥	$1.18 \times 10^{\circ}$	١١.٦٨٥	٢٨.٩٥١		٣٤.٤٦٣
٣٠٣.١٥	$1.10 \times 10^{\circ}$	١١.٦١٢	٢٩.٢٥٣		٣٤.٨٩٢
٣٠٨.١٥	$٧.٧٢ \times 10^{\circ}$	١١.٢٥٥	٢٨.٨٢٠		٣٢.٩٢٢
٢٩٣.١٥	$٦.٩٨ \times 10^{\circ}$	١١.٨٣٨	٢٨.٨٣٩		٣٣.٠٤٨

جدول (٧-٣) يبين ثوابت الاستقرار والقيم الترموديناميكية للمعقد FeMBAS					
Temp.	K	Ln K	$-\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$	$+\Delta H \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}$	$+\Delta S \text{ KJmol}^{-1}$
٢٩٣.١٥	$9.57 \times 10^{\circ}$	١١.٤٧	٢٧.٩٤١	١٢.٩٣٧	١٣٩.٤٤
٢٩٨.١٥	$2.028 \times 10^{\circ}$	١٢.٢٢٣	٣١.٣٠١		١٤٨.٣٧
٣٠٣.١٥	$4.79 \times 10^{\circ}$	١٣.٠٨	٣٢.٩٥٠		١٥١.٣٧

٣٠٨.١٥	1.07×10^6	١٣.٨٩	٣٥.٥٦٨		١٥٧.٤١
٣١٣.١٥	3.17×10^6	١٤.٩٧	٣٨.٩٥٦		١٦٥.٧١

جدول (٨-٣) يبين ثوابت الاستقرار والقيم الترموديناميكية للمعدن CoMBAS					
Temp.	K	Ln K	$-\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$	$+\Delta H \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}$	$+\Delta S \text{ KJmol}^{-1}$
٢٩٨.١٥	3.52×10^4	١٠.٤٧	٢٥.٥١٧	١٩.٥٦١	١٥٣.٧٧
٣٠٣.١٥	4.09×10^4	١٠.٦٢	٢٦.٣١٢		١٥٣.٨٦
٣٠٨.١٥	6.10×10^4	١١.٠٢	٢٧.٧٦١		١٥٦.١٠
٣١٣.١٥	9.02×10^4	١١.٤١	٢٩.٢٧٤		١٥٨.٤٨
٢٩٣.١٥	1.048×10^5	١١.٥٦	٣٠.٠٨٤		١٥٨.٥٣

جدول (٩-٣) يبين ثوابت الاستقرار والقيم الترموديناميكية للمعدن NiMBAS					
Temp.	K	Ln K	$-\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$	$+\Delta H \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}$	$+\Delta S \text{ KJmol}^{-1}$
٢٩٣.١٥	4.39×10^4	١٠.٦٩	٢٦.٠٤٤	١١.٩٠٢	١٢٩.٤٤
٢٩٨.١٥	7.38×10^4	١١.٢١	٢٧.٧٧٩		١٣٣.٠٩
٣٠٣.١٥	6.10×10^5	١٣.٣٣	٣٣.٥٩٥		١٥٠.٠٨
٣٠٨.١٥	6.53×10^5	١١.٣٩	٣٤.٣٠٨		١٤٩.٩٦
٣١٣.١٥	8.73×10^5	١٣.٦٨	٣٥.٦١٩		١٥١.٧٥

جدول (١٠-٣) يبين ثوابت الاستقرار والقيم الترموديناميكية للمعدن CuMBAS					
Temp.	K	Ln K	$-\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$	$-\Delta H \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}$	$+\Delta S \text{ KJmol}^{-1}$
٢٩٣.١٥	2.40×10^5	١٢.٣٩	٣٠.١٨٢	١١.٦٣٢	٦٣.٢٨
٢٩٨.١٥	1.30×10^5	١١.٧٨	٢٩.١٨٦		٥٨.٨٧
٣٠٣.١٥	3.25×10^4	١٠.٣٩	٢٦.١٩٤		٤٨.٠٣
٣٠٨.١٥	1.75×10^4	٩.٧٧	٢٥.٠١٨		٤٣.٤٣
٢٩٣.١٥	1.32×10^4	٩.٤٩	٢٤.٧١٣		٤١.٧٧

(٩-٣) اطياف الاشعة تحت الحمراء.

ان الهدف من استخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء في التحليل العضوي هو التشخيص للمجاميع الفعالة في المركبات العضوية واللاعضوية ومقارنة التغيرات التي تحصل في المركبات الكيماوية عند تعرضها لظروف معينة وان المعطيات التي

تستحصل من مطيافية الأشعة تحت الحمراء لدراسة مركب ما هي مواقع وأشكال وحدة الحزم (^{١٧٠}). وكثرة التداخلات الحاصلة بين الحزم العائدة للحلقات المتجانسة والحلقات غير المتجانسة وارتباطها بمجموعة الأزو الجسرية فقد تم تحديد وتفسير الحزم في أطيف الليكاندات الحرة اعتماداً على المعلومات المتوفرة في الأدبيات (^{١٧٣-١٧١}) وتمت مقارنة طيف الليكاند الحر بأطيف معقداته وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشدة والشكل والموقع وان هذه الاختلافات الحاصلة هي من بين الأدلة على حدوث التأصر بين الليكاند والايون الفلزي (^{١٧٤}).

٣-٩-١) أطيف الليكاند MBAB ومعقداته.

ان طيف الليكاند MBAB معقد بعض الشيء لوجود مجاميع متعددة ومتشابهة في مواقع مختلفة من الليكاند ولكن المجاميع المهمة التي تخص تكوين المعقدات التناسقية في دراستنا هذه هي مجاميع الأزو الجسرية $\nu(C=N)$, $\nu(C-N=N-C)$, $\nu(-N=N-)$ و كذلك مجموعة $(-OH)$ في حلقة حامض السالسايليك و $(-COOH)$ ومجموعة $(C=N)$ في حلقة الثيازول.

الجدول (٣-٥) يوضح مواقع اهم الحزم التي ظهرت في طيف الليكاند واطيف المعقدات مع تشخيصها , وفيما يأتي سنناقش اهم هذه الحزم :

١- منطقة الطيف المحصورة بين ($1700-4000 \text{ cm}^{-1}$)

اظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص شديدة وواسعة ضمن المدى ($2700-3700 \text{ cm}^{-1}$) التي تعود الى الاهتزاز المطي لاصرة $\nu(OH)$ الكاربوكسيلية (^{١٧٣,١٧٥,١٧٦}) , اما مجموعة (OH) في الموقع اورثو بالنسبة لمجموعة الأزو فانها ترتبط باصرة هيدروجينية مع مجموعة (NH) [صيغتي الأزو والهيدرازو] التي ذكرت في الفصل الاول والتي قد تحجبها من اظهار الترددات الخاصة بالمجموعتين الحرتين.

ان الحزمة الخاصة بالاصرة الهيدروجينية تظهر ضمن المدى ($3200-3500 \text{ cm}^{-1}$) مما يزيد من شدة اتساع هذه الحزمة في طيف الليكاند.

ان اتساع شدة هذه الحزمة يحجب ظهور ترددات الاصرة $\nu(C-H)$ الاليفاتية ($2800-2950 \text{ cm}^{-1}$) والاروماتية ($3000-3100 \text{ cm}^{-1}$) , ان بقاء الحزمة ($2700-3500 \text{ cm}^{-1}$) في اطيف المعقدات وزيادة شدتها يعود الى احتمالين اولهما بقاء بروتون مجموعة الكاربوكسيل في حامض البنزويك وثانيهما وجود جزيئات من الماء المتناسقة مع الايونات الفلزية (^{١٧٧}) (^{١٧١,١٧٢}) (^{١٧٩}).

٢- - منطقة الطيف المحصورة بين ($1700-400 \text{ cm}^{-1}$)

تاتي اهمية هذه المنطقة من كونها تضم معظم قمم الامتصاص الخاصة بالمجاميع الفعالة بالليكاند كالمجاميع $(C=N)$, $(-N=N)$ و $(C=O)$ ولدى متابعة التغيرات الحاصلة على هذه الاطيف لوحظ مايلي:

أ- الحزم العائدة للـ $(C=N)$, $(-C=C-)$, $(-C=O)$

يظهر طيف الليكاند حزمة قوية عند الموقع (1665 cm^{-1}) مع حزمتين كثيفتين عند (1595 cm^{-1}) و (1565 cm^{-1}) متوسطتي الشدة تعود الى الاهتزازات المطية لهذه الاواصر على التوالي (^{١٨٠,١٨١}) , حيث تعود الحزمة الثانية الى اهتزازات مط الاصرة $\nu(C=N)$ لحلقة الثيازول المقترنة . ان بقاء الحزمتين الاولى والثالثة في اطيف المعقدات دليل على عدم اشتراك مجموعة الكاربونيل في عملية التناسق اما الحزمة الثانية فقد لوحظ ازدياد في شدتها او انقصامها هو ترددات اوطأ . ان التغير الحاصل في شكل وشدة هذه الحزمة يؤكد اشتراك ذرة نايتروجين حلقة الثيازول في عملية التناسق مع الايون الفلزي.

ب- الحزم الخاصة بمجموعة $\nu(-N=N)$ الأزو جسرية:

تعتبر هذه الحزم مهمة في دراسة اطياف ليكاندات الازو لانها تشكل موقع تناسق مهم في هذه الليكاندات , ومن خلال دراسات العديد من الباحثين لاطياف الاشعة تحت الحمراء لمثل هذا النوع من الليكاندات التي تم التاكيد فيها على أن حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى ($1500-1400 \text{ cm}^{-1}$)^(١٨٦,١٨٧) تعود الى الاهتزاز المطي لهذه الاصرة , فقد اظهر طيف الليكاند المحضر في هذا البحث حزمة قوية عند (1435 cm^{-1}) مع حزمة كثيفة قوية عند (1470 cm^{-1}) تعود الى الاهتزاز $\nu(=N-N=)$ على التوالي .

لقد عانت هاتان الحزمتان تغيرات واضحة في الشدة والشكل وحصول ازاحة نحو ترددات اوطأ نتيجة للتناسق مع الايونات الفلزية من خلال المزيج الالكتروني الحر لاحدى ذرتي هذه المجموعة . وقد اكدت دراسات الاشعة السينية ان الذرة التي تشترك في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة^(١٨٣).

ج- الحزم الخاصة بمجموعة $\nu(-C-N)$, $\nu(-C-S)$:

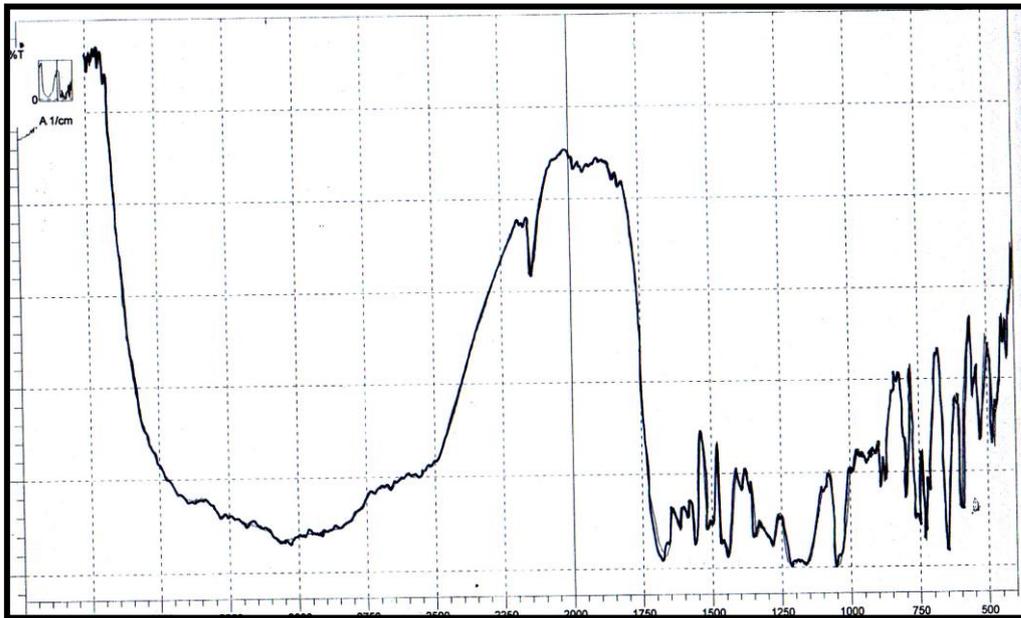
اظهر طيف الليكاند حزمة متوسطة الشدة عند التردد (1225 cm^{-1}) تعود الى الاهتزاز المطي (C-S) حيث لم يحصل عليها اي تغيير واضح عند تكوين المعقدات دلالة على عدم اشتراك ذرة الكبريت في عملية التناسق, في حين اظهر طيف الليكاند حزمتين متوسطتي الشدة عند (1345 cm^{-1}) , (1045 cm^{-1}) تعودان الى الاهتزاز المطي للاصرة $\nu(C-N)$ وهذه الحزم ازيحت نحوطاقات اوطى مع ازدياد في شدتها في اطياف المعقدات^(١٨٦,١٨٧).

د- الحزم العائدة لارتباط فلز-ليكاند.

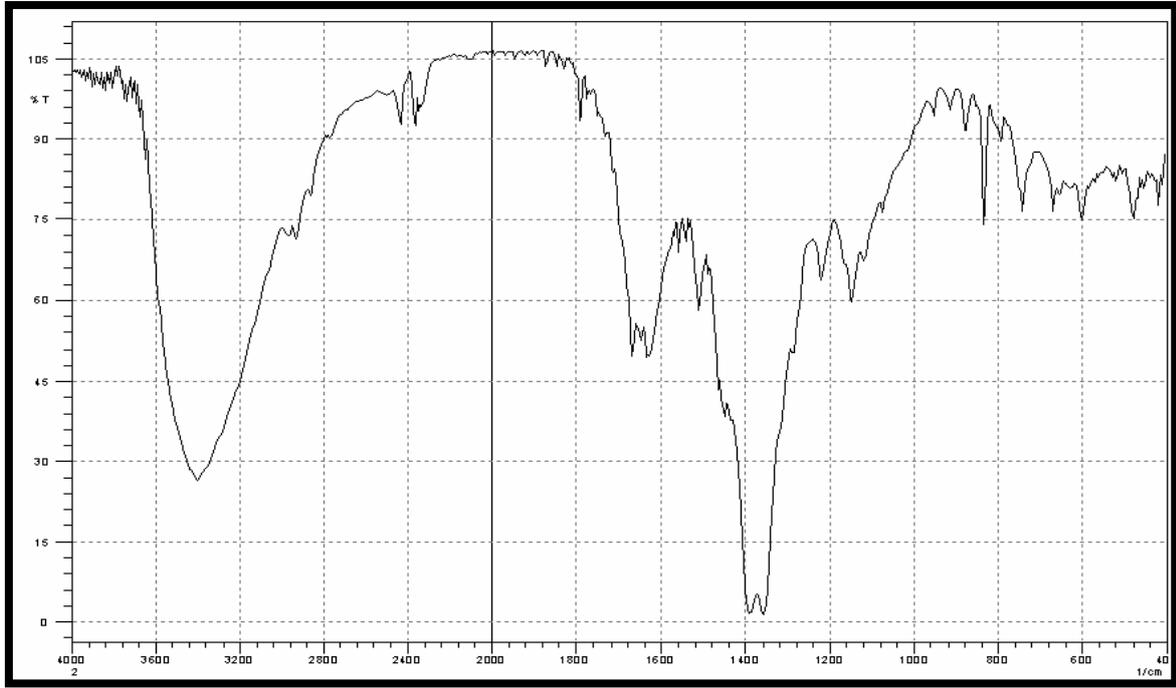
ان الحزم العائدة لارتباط الفلز مع المجاميع الفعالة في هذا الليكاند تقع ضمن المدى ($700-200 \text{ cm}^{-1}$) وان دراسة هذه الحزم له اهمية كبيرة , ونظراً لاستخدام KBr وعدم توفر عمل اقراص FTIR لهذه المعقدات فقد اقتصر مدى المسح الطيفي للمعقدات الى (400 cm^{-1}) . ان سبب ظهور حزم امتصاص هذا النوع من الاواصر في منطقة التردد الواطى يعود الى الكتلة الثقيلة للايون الفلزي.

لقد اشارت الدراسات^(١٨٤,١٨٥) ان حزم امتطاط الاصرة (M-O) تقع في المنطقة المحصورة بين ($500-400 \text{ cm}^{-1}$) وهذا يتفق مع ما بينه Nakamoto في حين بين Betteridge^(١٨٦) ان حزم الاواصر (M-O) تظهر في المنطقة ($400-100 \text{ cm}^{-1}$) وان الحزم عند الترددات ($500-400 \text{ cm}^{-1}$) تكون ضعيفة .

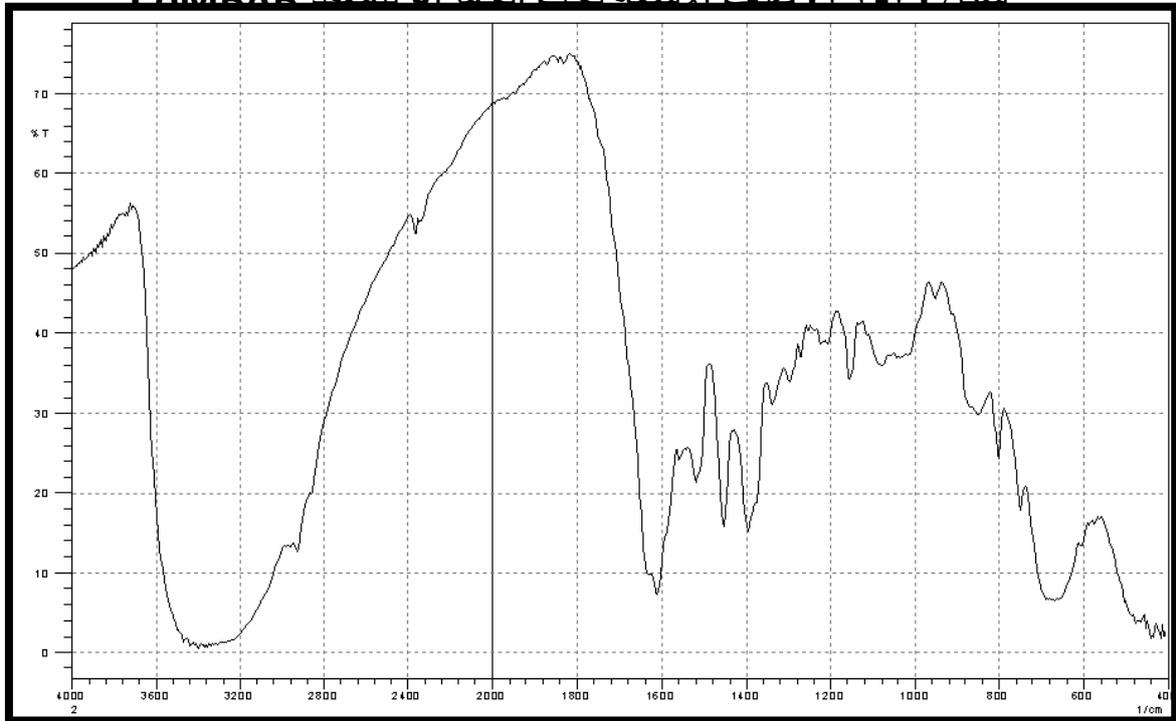
لقد اظهرت اطياف جميع المعقدات المحضرة حزما جديدة متفاوتة الشدة في المنطقة ($500-400 \text{ cm}^{-1}$) فقد اختلف بعض الحزم ضمن المنطقة نفسها وقد شخصت الحزم الجديدة على انها ارتباطات (M-O) للمجموعة الفينولية لحمض البنزويك او لجزيئات الماء المتناسقة.



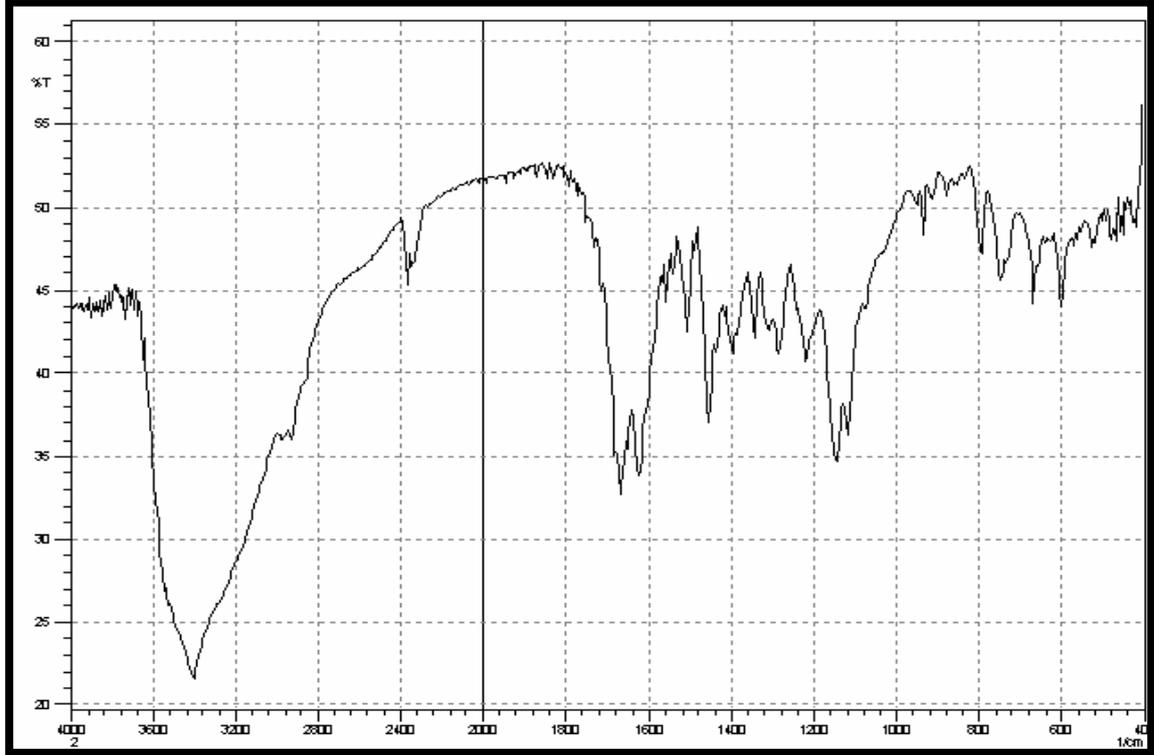
شكل (٣-٣) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند MBAB



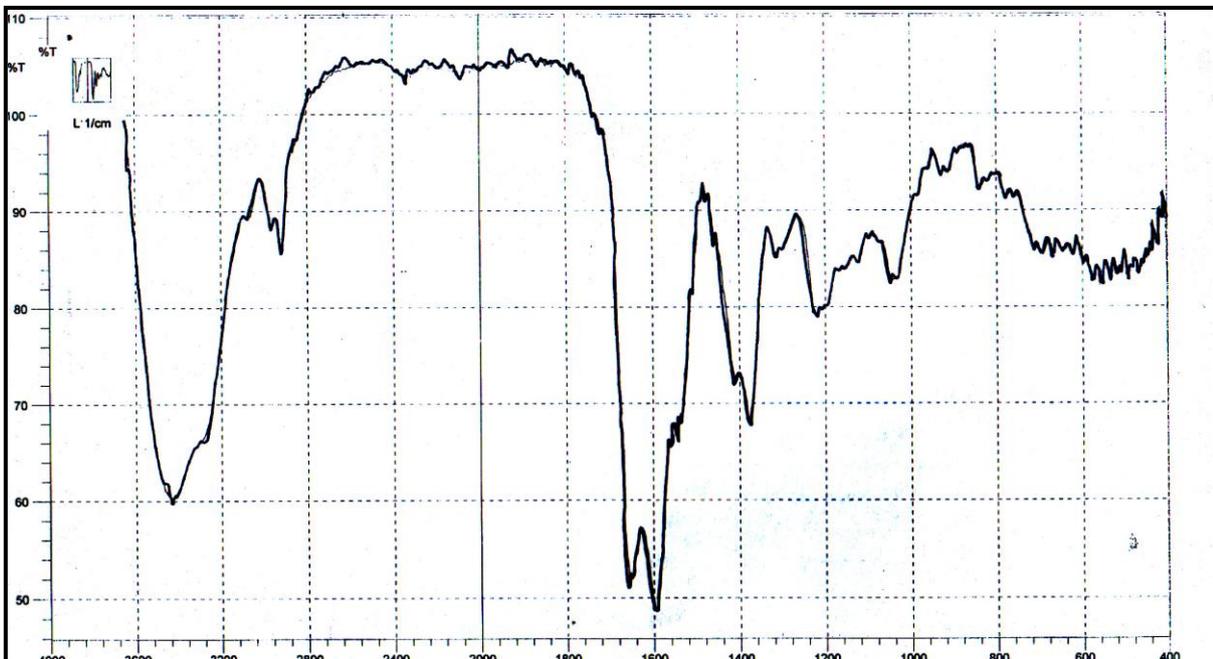
شكل (٣٢-٣) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد CoMBAB



شكل (٣٣-٣) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد FeMBAB

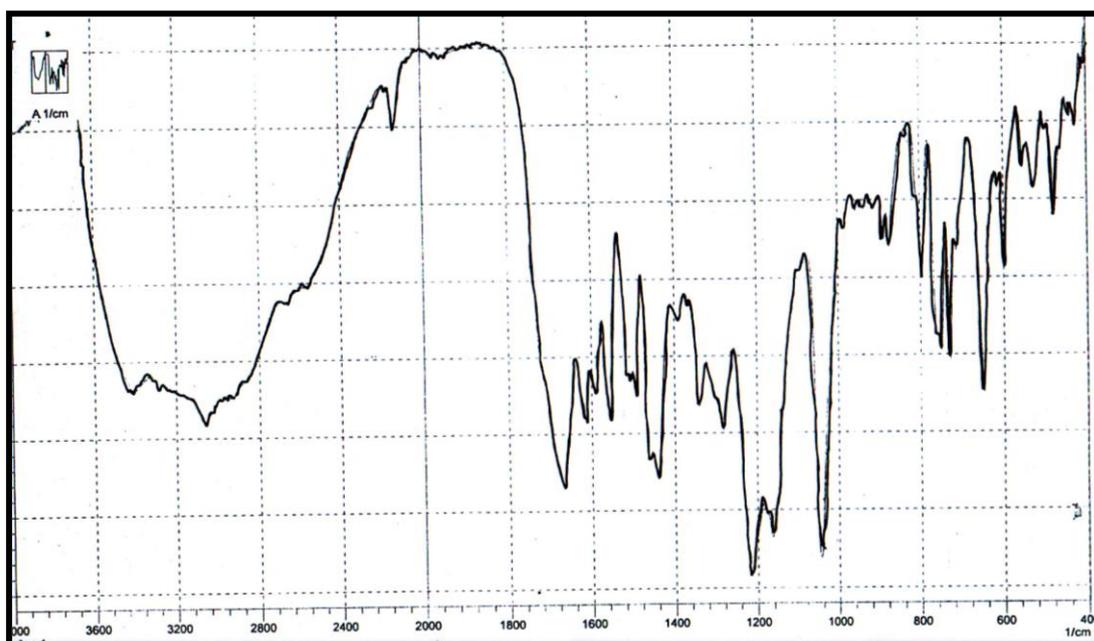


شكل (٣-٤) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد CuMBAB

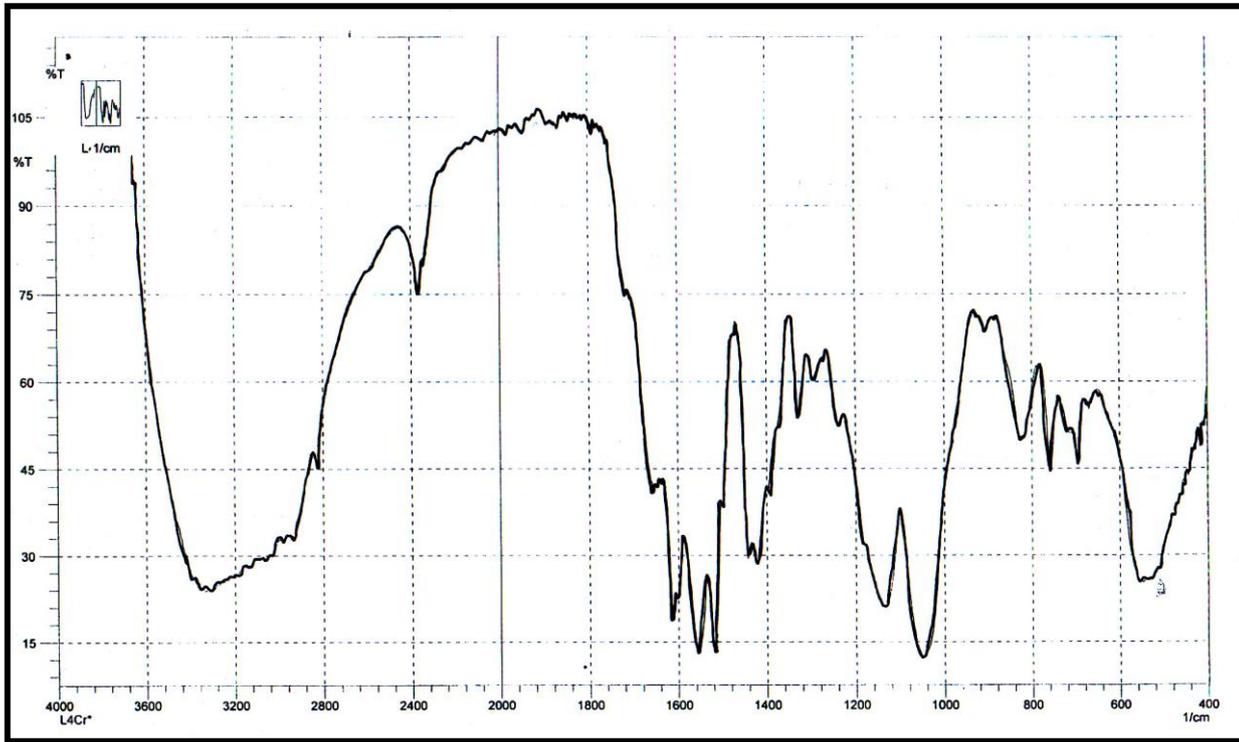


(٣-١١-٢) أطياف الليكاند MBAS ومعقداته.

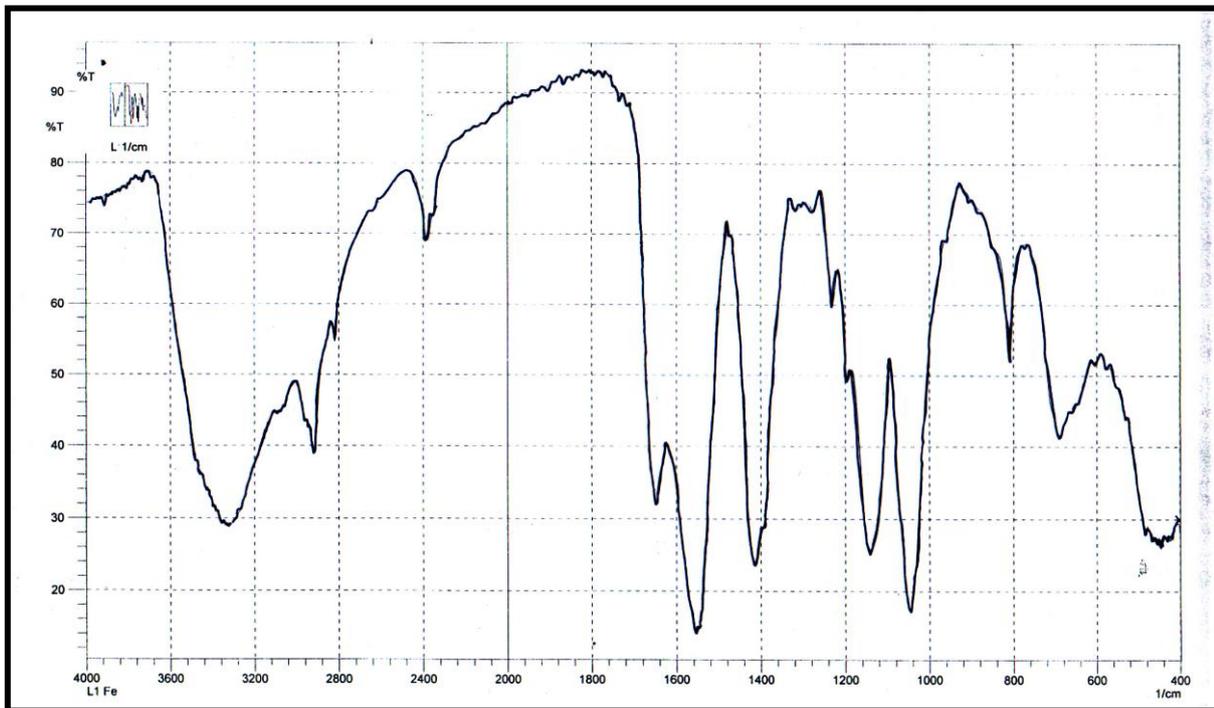
ان طيف الليكاند MBAS واطياف معقداته مشابهة من حيث اشكالها وتفسيراتها لاطياف الليكاند MBAS مع اختلافات طفيفة في مواقع الحزم , فالحزمة العريضة ضمن المدى ($3500 - 2700 \text{ cm}^{-1}$) والعائدة الى $\nu(\text{O-H})$ ظهرت ايضاً في اطياف المعقدات وحزمة $\nu(\text{C=O})$ تظهر عند 1770 cm^{-1} في طيف الليكاند ومعقداته وهي دلالة واضحة على عدم اشتراكها في عملية التناسق , اما الحزمة التي تظهر في طيف الليكاند عند (1515 cm^{-1}) والعائدة الى $\nu(\text{C=N})$ ضمن حلقة الثيازول فقد ازبحت الى ترددات اوطأ مع زيادة شدتها في اطياف المعقدات , اما الحزمة $\nu(\text{N=N})$ الواقعة عند (1450 cm^{-1}) مع حزمة كثيفة قوية في طيف الليكاند فقد عانت ازاحة واضحة نحو ترددات اوطأ مع تغير واضح في شكل الحزمة وشدتها, وهذا دليل على اشتراكها ضمن عملية التناسق , اما الحزمة الخاصة بـ $\nu(\text{C-S})$ الواقعة عند (1225 cm^{-1}) في طيف الليكاند فانها وعلى الرغم من الاختزال الحاصل في شدتها الا انها بقيت في الموقع نفسه تقريباً في اطياف المعقدات وهذا دليل واضح على عدم اشتراكها في عملية التناسق , اما المنطقة المحصورة ($500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) فقد ظهرت تغيرات واضحة إذ اختفت بعض الحزم وظهرت حزم جديدة . وكما مبين في الفقرة السابقة فان هذه المنطقة تختص بتأصرات (M-O) والتغيرات الحاصلة هي دلالة على حصول ارتباطات جديدة بضمنها تكوين اواصر (M-O) لجزيئات الماء المتناسقة .



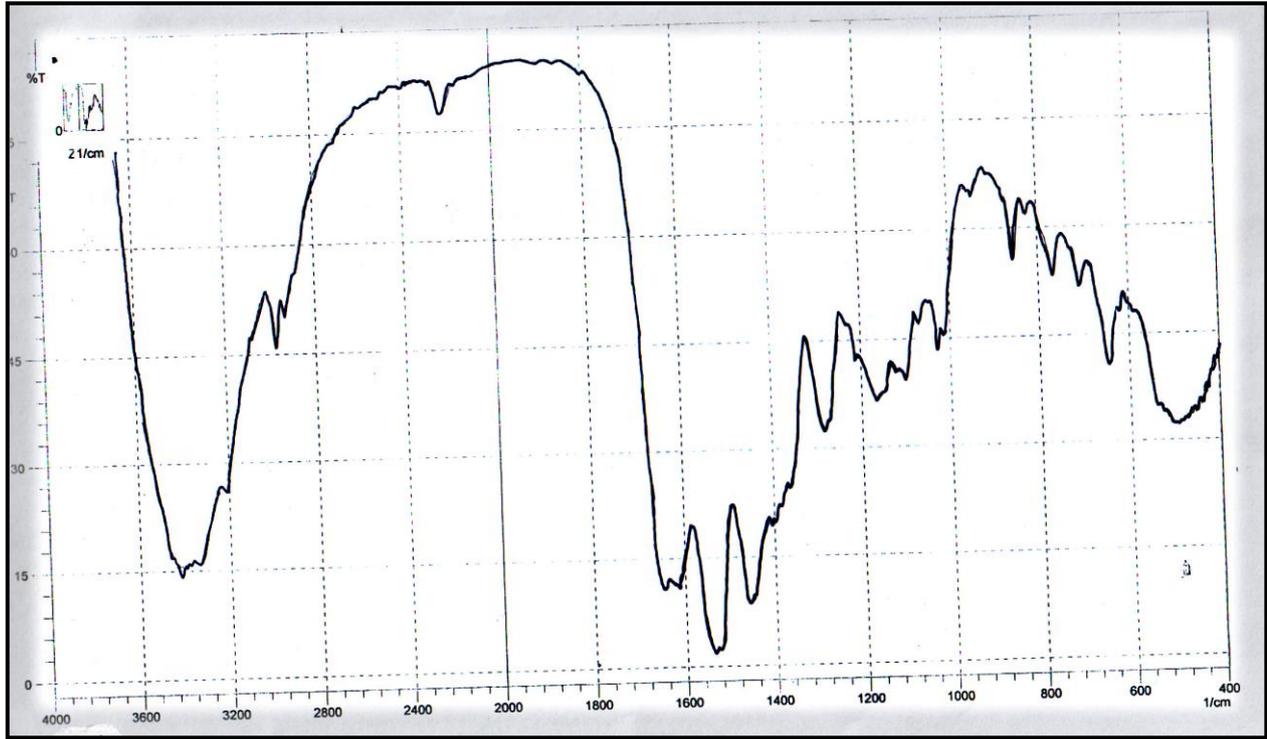
شكل (٣-٣٦) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند MBAS



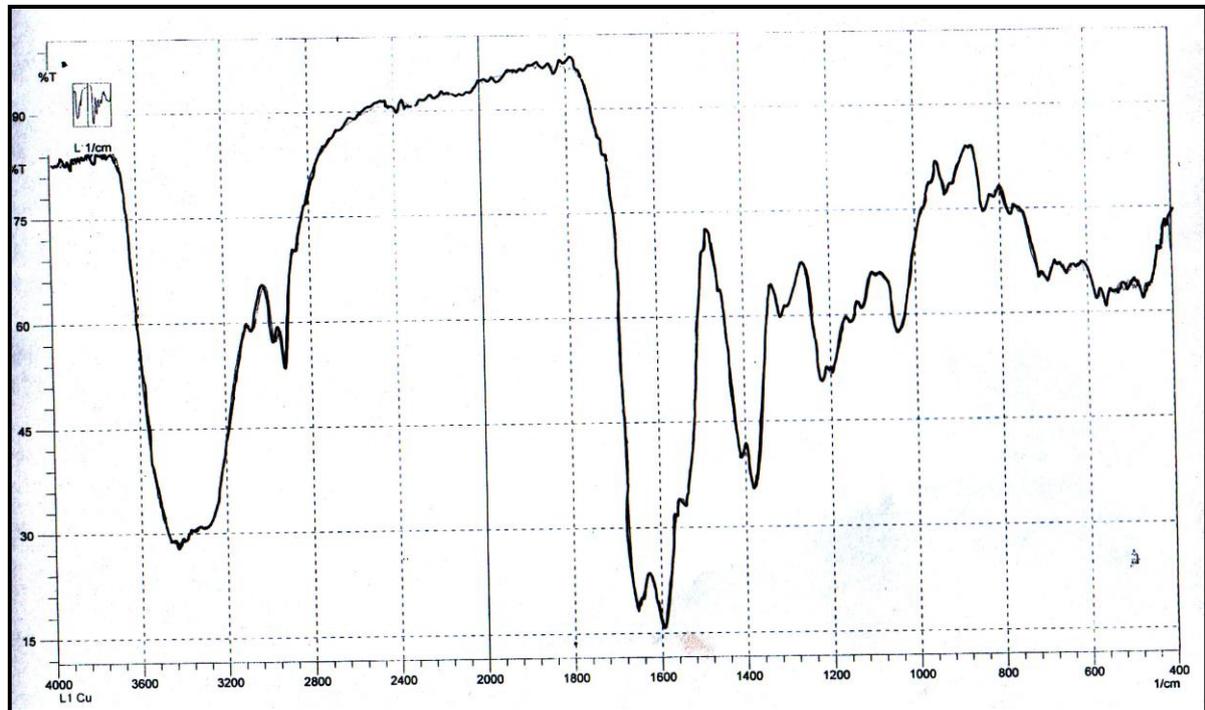
شكل (٣-٣٧) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد NimBAS



شكل (٣-٣٨) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد FeMBAS



شكل (٣-٣٩) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد CO MBAS



شكل (٣-٤٠) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد CuMBAS

جدول (١١-٣) ترددات اطياف FTIR للبيكاند MBAB ومعقداته

Bond	Ligand	Fe(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
$\nu(\text{O-H})$	٣٠٠٠-٣٥٠٠ br.				
$\nu(\text{C=O})$	s ١٦١٦				
$\nu(\text{C=N})$	١٥١٥	١٥١٥	١٥١٥	١٥١٥	١٥١٥
$\nu(\text{N=N})$	١٤٧٠	١٤٧٠	١٤٧٠	١٤٧٠	١٤٧٠
$\nu(\text{C-S})$	١٢٢٥	١٢٢٥	١٢٢٥	١٢٢٥	١٢٢٥
$\nu(\text{C-N})$	٤٥١٣	٤٥١٣	٤٥١٣	٤٥١٣	٤٥١٣
$\nu(\text{C-N})$	١٠٤٥	١٠٤٥	١٠٤٥	١٠٤٥	١٠٤٥
$\nu(\text{M-O})$	-	٤٦٠	٤٣٥	٤٥٠	٤٥٠
$\nu(\text{M-N})$	-	٤٨٥	٤٨٠	٤٧٥	٤٨٠

جدول (١٢-٣) ترددات اطياف FTIR للبيكاند MBAS ومعقداته

Bond	Ligand	Fe(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
$\nu(\text{O-H})$	٣٠٠٠-٣٥٠٠ br.				
$\nu(\text{C=O})$	s ١٦١٦				
$\nu(\text{C=N})$	١٥١٥	١٥١٥	١٥١٥	١٥١٥	١٥١٥
$\nu(\text{N=N})$	١٤٥٠	١٤٥٠	١٤٥٠	١٤٥٠	١٤٥٠
$\nu(\text{C-S})$	٥١٢٢	٥١٢٢	٥١٢٢	٥١٢٢	٥١٢٢
$\nu(\text{C-N})$	٠١١٣	٢٩٠١	٢٩٠١	٣٠٠١	٠٠١٣
$\nu(\text{C-N})$	١٠٥٥	١٠٤٠	٠٣١٠	٤٥١٠	٤٠١٠
$\nu(\text{M-O})$	-	٤٥٠	٤٤٠	٤٤٥	٤٤٠
$\nu(\text{M-N})$	-	٤٨٠	٤٧٥	٤٨٥	٤٩٠

(١٠-٣) اطياف الامتصاص الذري للهبتي :

تستخدم مطيافية الامتصاص الذري للهبتي لغرض التحليل الكمي للايونات الفلزية لذلك استخدمت في تقدير النسبة المئوية للايونات الفلزية^(١٢,١٨٧) في المعقدات وكما مبين في الجدول (١٣-٣) .

جدول (١٣-٣) نتائج الامتصاص الذري للهبتي للمعقدات

الليكاند	المعقد	المحسوب نظريا %	المحسوب عملياً %
MBAB	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$	١٠.٤٥%	١٠.٤٠%
	$[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	١٠.٩٣%	١٠.٩٠%
	$[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	١٠.٨٨%	١٠.٨٠%
	$[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	١١.٦٧%	١١.٦٠%
MBAS	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$	١٠.٤١%	١٠.٤٠%
	$[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	١٠.٩٠%	١٠.٨٠%
	$[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	١٠.٨٦%	١٠.٩٠%
	$[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	١١.٦٥%	١١.٦٠%

وتبين هذه النتائج ان نسبة الايونات في معقداتها هي ١:١ وهذا يتفق مع النتائج التي تم التوصل اليها بالطرق الاخرى.

(١١-٣) التوصيلية الكهربائية :

تستعمل التوصيلية الكهربائية المولارية بشكل واسع في الكيمياء التناسقية للتعرف على صيغ المعقدات فيما اذا كانت ايونية ام لا , اذ قيست التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية بتركيز $10^{-3}M$ في مذيبي الميثانول والداي مثيل فورماميد وعند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وقد ادرجت النتائج في الجدول (٨-٣) , حيث تشير الاديبيات^(١٨٤,١٨٨) الى ان قيم التوصيلية الكهربائية المولارية في مذيب الميثانول للمعقدات الالكتروليتيبة ذات التراكيز $10^{-3}M$ والتي تمتلك درجة ايونية (١:١) تتراوح بين (١٠-١١٥ $ohm^{-1}.cm^1.mol^{-1}$) , وفي مذيب الداي مثيل فورماميد ($75-90 ohm^{-1}.cm^1.mol^{-1}$).

ان القيم الواضئة للتوصيلية التي اظهرتها معقدات الحديد الثلاثي تبين ان محاليل هذه المعقدات غير الكتروليتية في حين كانت معقدات الكوبلت و النيكل والنحاس ذات محاليل الكتروليتية من النوع (١:١) وهذا يتفق مع دراسات سابقة لمعقدات الحديد الثلاثي مع اصباغ الازرو^(٨٦).

جدول (١٤-٣) نتائج التوصيلية الكهربائية لمعقدات الليكاندين MBAB, MBAS			
الليكاند	المعقد	MeOH	DMF
MBAB	[Fe(L)(H ₂ O)Cl] ₇	٢١	١٠
	[Co(L)(H ₂ O) ₇]Cl	٩٥	٨٠
	[Ni(L)(H ₂ O) ₇]Cl	١٠٤	٨٧
	[Cu(L)(H ₂ O) ₇]Cl	١١٦	٩٥
MBAS	[Fe(L)(H ₂ O)Cl] ₇	١٨	١٢
	[Co(L)(H ₂ O) ₇]Cl	١١٠	٧٧
	[Ni(L)(H ₂ O) ₇]Cl	١١٢	٨٤
	[Cu(L)(H ₂ O) ₇]Cl	١٢١	٩٣

(١٢-٣) قياسات الحساسية المغناطيسية :

تعطي القياسات المغناطيسية معلومات مهمة تساعد في تشخيص المعقدات الفلزية منها حالة التاكسد والترتيب الالكتروني والتهجين المتوقع للذرة المركزية وكذلك عدد الالكترونات المنفردة في الايون الفلزي وحالة البرم للمعقد^(١٨٩,١٩٠) . ان ظهور صفة البارامغناطيسية للمعقد يمكن ان يعزى الى وجود الكترونات منفردة في الذرة المركزية لذلك المعقد مثلما تعزى صفة الدايمغناطيسية الى امتلاك الذرة المركزية لالكترونات مزدوجة فقط.

ولعل من المناسب التنويه على ان صفة البارامغناطيسية في المعقد لا تتأثر بالذرات او الجزيئات ذات الصفات المغناطيسية كجزيئات المذيب او الليكاندات المحيطة بالذرة المركزية خاصة اذا كانت هذه الليكاندات كبيرة الحجم حيث تعد مواد مخففة مغناطيسيا^(١٩١-١٩٤) . وقد يمتلك الايون الفلزي عزمًا مغناطيسيا يقترب الى حد كبير من قيمة البرم كما في ايونات السلسلة الانتقالية الاولى في حين تكون قيمة العزم المغناطيسي لايونات السلسلتين الثانية والثالثة اقل من المحسوب لصيغة البرم بسبب كبر حجم اوربيتالات المستوى الثانوي ($d, \epsilon d$) مقارنة باوربيتال المستوى $3d$ وبالتالي بسبب نقصان التنافر بين الالكترونات في هاتين السلسلتين^(١٩٥).

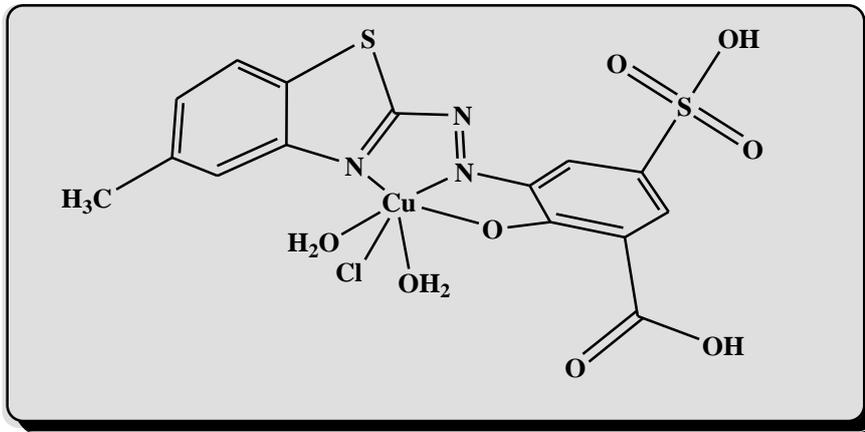
يوضح الجدول (٩-٣) قيم μ_{eff} لمعقدات الليكاندين مع الايونات الفلزية قيد الدرس ومنها يتبين ان جميع هذه المعقدات عالية البرم وذات اشكال ثمانية السطوح^(١٩٦-٢٠٤).

جدول (١٥-٣) نتائج الحساسية المغناطيسية لمعقدات الليكاندين MBAB, MBAS		
الليكاند	المعقد	μ_{eff}
MBAB	[Fe(HL)(H ₂ O)Cl] ₇	٥.٨٠ MB
	[Co(HL)(H ₂ O) ₇]Cl	٤.٨٥ MB
	[Ni(HL)(H ₂ O) ₇]Cl	٢.٩٥ MB
	[Cu(HL)(H ₂ O) ₇]Cl	١.٨٥ MB

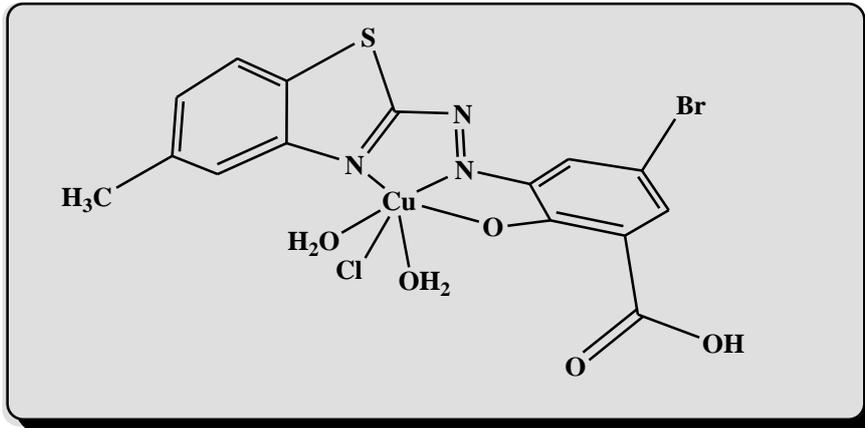
MBAS	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	٥.٩٢ MB
	$[\text{Co}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	٤.٩٥ MB
	$[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	٣.١٠ MB
	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	١.٩٥ MB

(٣-١٣) الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات :

بناء على ما تقدم من نتائج فقد تم اقتراح الصيغ التركيبية التالية للمعقدات:



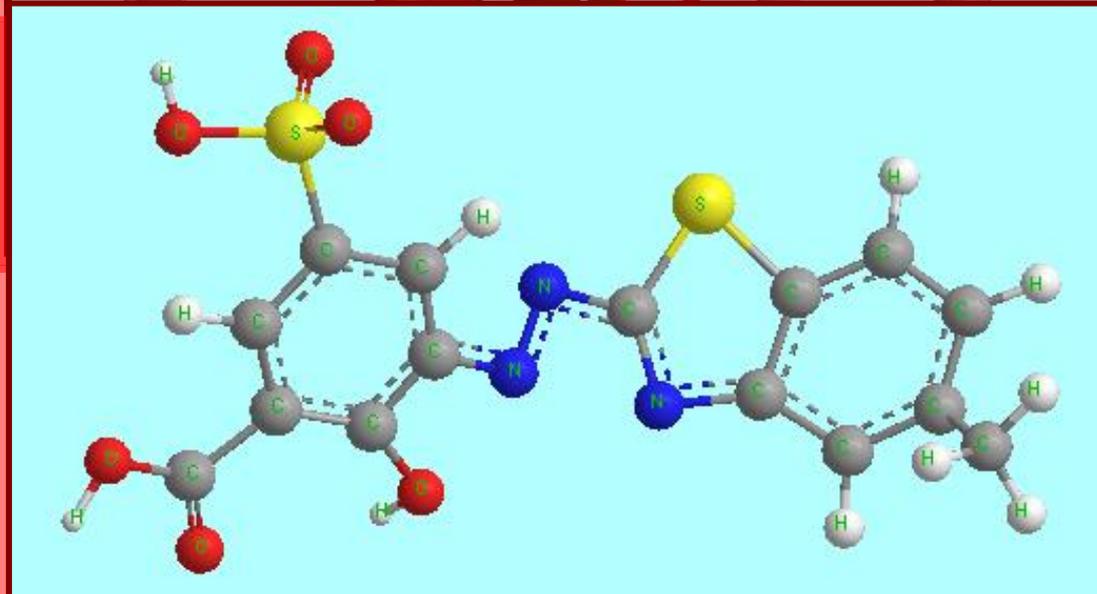
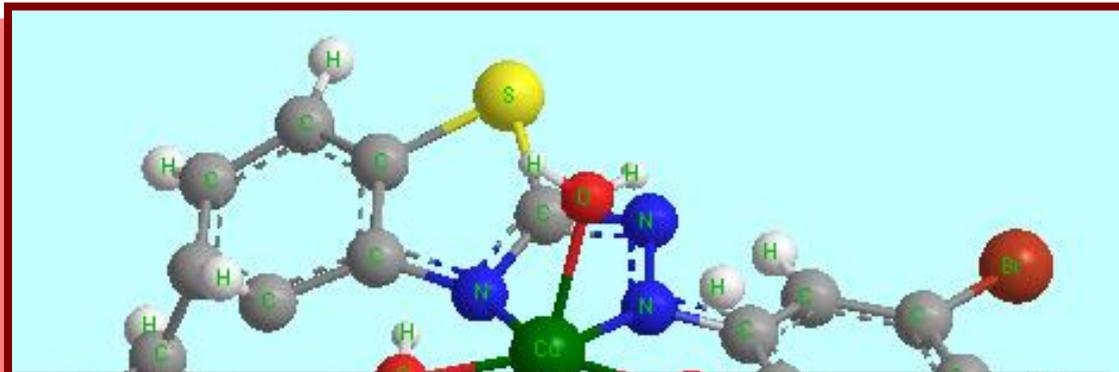
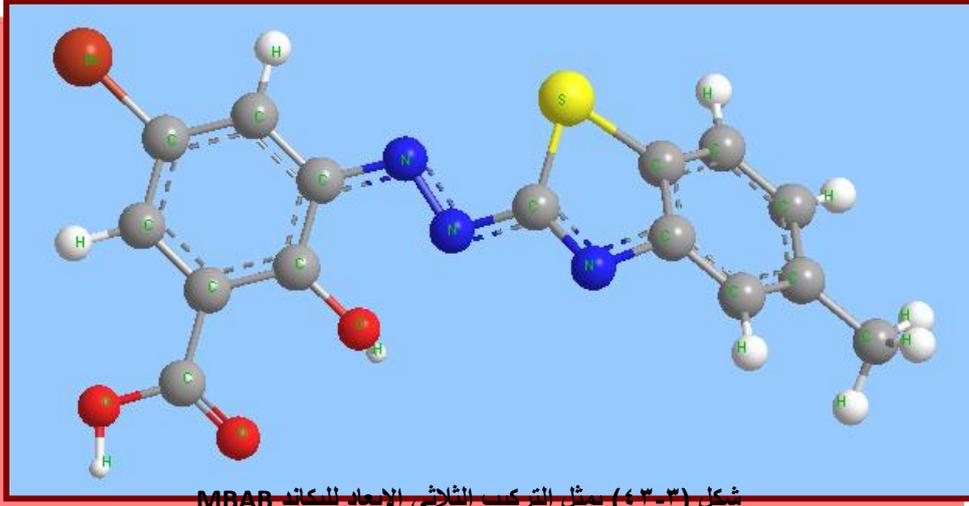
شكل رقم (٤١-٣) معقد النحاس مع الليكاند MBAS



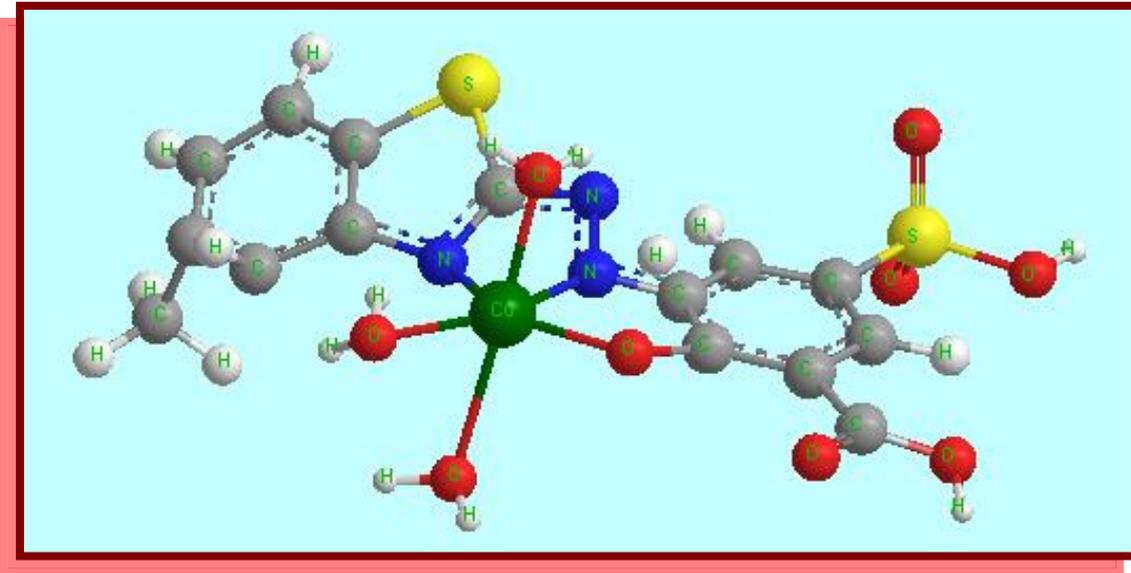
شكل رقم (٤٢-٣) معقد النحاس مع الليكاند MBAB

(٣-١٤) الأشكال المقترحة للمعقدات :

ان الليكاندات المحضرة في هذه الدراسة هي ليكاندات ثلاثية السن ومن خلال النتائج والقياسات التي تم الحصول عليها لمعقدات هذه الليكاندات يمكن اقتراح الأشكال الهندسية التالية للمعقدات المحضرة حيث كانت جميعها معقدات ثمانية السطوح ذات عدد تناسق (٦) , وجميع هذه المعقدات كانت عالية البرم وهذا يتفق مع ما جاء في دراسات سابقة^(١٨٣) .



شكل (٤٥-٣) يمثل التركيب الثلاثي الابعاد لليكاند MBAS



شكل (٤٦-٣) يمثل التركيب الثلاثي الابعاد لمعقد النحاس مع الليكاند MBAS

(١٧-٣) التوصيات

- ١- نظراً للفعالية البيولوجية المعروفة لحمض السالسليك نقترح ان يصار مستقبلا لدراسة الفعالية البيولوجية لليكاندات المحضرة ومعقداتها وكذلك في صناعة الادوية وفي مجالات الصناعة كاصباغ.
- ٢- استخدام هذه الليكاندات في الكيمياء التحليلية للتقدير الطيفي او الاستخلاص لايونات العناصر قيد الدرس او لغيرها من الايونات الفلزية ما دامت لها القدرة على تكوين معقدات ملونة مع الليكاندين المذكورين.

- ٣- دراسة السلوك الحراري للمعقدات المحضرة .
 ٤- دراسة امكانية استخدام هذه الليكاندات ومعقداتها بوصفها عوامل مخمدة في دراسات الفلورة والفسفرة.
 ٥- دراسة التحلل الضوئي لهذه الاصباغ.

Reference:

- ١- Z. Holzecher, L. Divis, M. Karl, L. Sucha and F. Vlacil translated by S. Kotrly, ***Handbook of Organic Reagent in Inorganic Analysis***, 1st Edition, Ellis Horwood Limited, England, p. ٢٤-٢٥ (١٩٧٦).
- ٢- J. L. P. Pavon, B. M. Cardero, J. H. Mendez and J. C. Mirallis; ***Analyst***, ١١٤, ٨٤٩, (١٩٨٩).
- ٣- Z. Marczenko; ***Spectrophotometric Determination of Elements***; John Wiley and Sons; Newyork; ١٩٧٦.
- ٤- H. F. Walton; ***Principles And Methods Of Chemical Analysis***; ٢nd Edition, Ince, Englewood diffs, N. J., p. ١٩, (١٩٦٤).
- ٥- L. Sieron and M. B. Strzyewska, ***Acta Cryst.***, ٥٥, ١٦٩ (١٩٩٩).
- ٦- Kurahashi; ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, ٤٩, ٢٩٢٧, (١٩٧٦).
- ٧- O. M. Ramathan, And K. A. AL-Ghannam, ***The Industrial Chemistry and Industrial Pollution***, Mousul University , p. ١٥١, (١٩٩١).
- ٨- S. P. Lin, and Q. Lin, ***Anal. Sc.***, ١٧, ٢٣٩, (٢٠٠١).
- ٩- S. Ikeda, Y. Murakami, and K. Akatsuka; ***Chem. Lett.***, ٣٦٣, (١٩٨١).
- ١٠- G. W. Hotimer, ***Talanta***, ١٥, ٢, (١٩٦٨).
- ١١- T. W. Graham and Solomons, ***Org. Chem.***; Translated by A. A. Jarar, Jordan Books Cen., p. ١٢, ٢٨٧, (١٩٩٠).
- ١٢- **أسس التحليل الالى** , عبد المحسن الحيدري, كلية التربية ابن الهيثم/جامعة بغداد , ص. ١٢٢
- ١٣- J. P. Freeman; ***Org. Chem.***, ٢٨, ٢٥٠٨, (١٩٦٣).
- ١٤- J. J. Kim and K. Funabiki, First Published as an Advanced Article on the Web, (٢٠٠١).
- ١٥- G. Nickless, F. H. Pollared and T. G. Samuelson; ***Anal. Chem. Acta***. ٩٣, ٣٧ (١٩٦٧).
- ١٦- J. Al-Khafaji, S. Al-Qasim, M. Mohammed, A. Al-Djaili and M. Al-Mahawi; ***Industrial Chemistry***; ٢nd Edition, University of Baghdad, (١٩٩٩).
- ١٧- E. B. Sandell, Heroshi Ohoshi; ***Photometric Determination of Traces of Metals***; ٤th Edition (١٩٧٨).
- ١٨- **مدخل الى الكيمياء اللاعضوية** , ترجمة د. نعمان النعيمي, د. عبد الرزاق القرغولي (١٩٧٦).

- ١٩- C. F. Callis, N. C. Nielson and J. C. Bellar, JR; ***J. Amer. Chem. Soc.***, ٧٤, ٣٤٦١, (١٩٥٢).
- ٢٠- K. Kamaada, T. Sakaguchi and K. Ohta; ***Soc. Appl. Sepec. J.***, Vol. ١٢, ١٥٣٦, (١٩٩٨).
- ٢١- A. Corsini, I. M. Yih, Q. Fernando and H. Frieser; ***Anal. Chem.***, ٣٤, ١٠٩٠, (١٩٦٢).
- ٢٢- G. W. Latimer and J. R. ***Talanta***, ١٥, ١, (١٩٦٨).
- ٢٣- N. A. Fakhri, S. B. Dekran, H. A. Salih and A. H. Al-Kadhnmi; ***J. of The College of Education***, Salahddin University, ١, ١٩ (١٩٨٧).
- ٢٤- H. Wada, O. Nakazwa and G. Nakgawa; ***Talanta***, ٢١, ٩٧, (١٩٧٤).
- ٢٥- E. Ohyoshi; ***Polyhedron***, ٥, ٢١٠١ (١٩٨٦).
- ٢٦- M. Furahashi and A. Kawase; ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, ٤٩, ١٢٧, (١٩٧٦).
- ٢٧- P. M. Drozdowski; ***Spectro Chimica Acta.***, ٤٤A, ١٢٩٧, (١٩٨٨).
- ٢٨- F. H. Pollard, G. Nickless and R. G. Anderson; ***Talanta***, ١٣, ٧٢٥, (١٩٦٦).
- ٢٩- H. Suschitzky and E. F. V. Sciren; ***Progress In Heterocyclic Chem.*** Vol. ١, Pergamon Press Plc., p: ٢١٤, (١٩٨٤).
- ٣٠- H. Suschitzky and O. Meth-Cohn, ***Heterocyclic Chem.*** Vol. ٢, The Royal Soc. of Chem., Burlington House, London, p: ١٩٦, (١٩٨١).
- ٣١- J. Mc. Murry, ***Fundamental of Organic Chemistry***; Books\ Cole Publishing Company, p. ٤٠٥, (١٩٩٨).
- ٣٢- F. A. Snavely and C. H. Yoder; ***J. Org. Chem.***, ٣٣, ٥١٣, (١٩٦٨).
- ٣٣- P. Byabartta, S. Pal., T. K. Misra, C. Sinha, F. Liao, K. Panneerselvam and T. H. Lu; ***J. Coord. Chem.***, ٥٥, ٤٧٩, (٢٠٠٢).
- ٣٤- A. Catch, A. Harmult-Hoene and D. meller; ***The Chelate Ion of Heavy Metals***, Pergamon Press, Oxford, New York, (١٩٧٩).
- ٣٥- A. Albert and E. P. Serjeant; ***Ionization Constants of Acids and Basis***, John Wiley and Sons, New York (١٩٦٢).
- ٣٦- A. F. Bedford, P. B. Edmondson and C. T. Mortimer; ***J. Chem. Soc.***, ٢٩٢٧, (١٩٦٢).
- ٣٧- H. P. and J. M. Jedder; ***J. Chem. Soc.***, ٤٥٨٩, (١٩٦٣).
- ٣٨- T. K. Misra, D. Das and C. Siha; ***Polyhedron***, Vol. ١٦, ٤١٦٣, (١٩٩٧).
- ٣٩- J. D. Vaughan, D. G. Lambert and V. L. Vaghan; ***J. Amer. Chem. Soc.***; Vol. ٨٦, ٢٨٥٧, (١٩٦٤).
- ٤٠- Hantzch et al., ***Ann***, ٢٤٩, ٣١, (١٨٨٨).
- ٤١- A. Geronikaki and G. Soloupis; ***Molecules***, ١, ٤٧٢, (٢٠٠٣).

- ٤٢- Clarke et al., ***The Chemistry of Pincillin***; Princeton University (١٩٤٩).
- ٤٣- R. G. Anderson and G. Nickless; ***Analyst.***, ٩٢, ٢٠٧, (١٩٦٧).
- ٤٤- L. Hejzi, et al., ***Talanta***, ٦٢, ١٨٥, (٢٠٠٤).
- ٤٥- A. M. Taner and M. Shams, ***Anal. Sci.***, ١٩, (٢٠٠٣).
- ٤٦- T. Ponnuswamy and O. Chyna; ***Anal. Sci.***, ١٨, (٢٠٠٢).
- ٤٧- N. Uenara, K. Fukuda and Y. Shigo; ***Anal. Sci.***, ١٤, (١٩٩٨).
- ٤٨- N. Kuramoto, ***Dyes and Pigments***, ٢١, ١٥٩, (١٩٩٣).
- ٤٩- S. L. C. Fewiera and C. F. Debrito, ***Anal. Sci.***, ١٥, (١٩٩٩).
- ٥٠- A. Bhalotra and B. K. Puri, ***Micro Chim. Acta***, ١٣٤, (٢٠٠٠).
- ٥١- T. Ishizaki, H. Wada and G. Nakagawa, ***Anal. Chim. Acta***, ٢٢, ٢٥٣, (١٩٨٨).
- ٥٢- L. Mangsup and N. Cha: Chit; ***Anal. Sci.***, ١٩, (٢٠٠٣).
- ٥٣- L. S. G. Teixeira, A. S. Queiroz and R. L. C. Ferreira, ***Micro Chim. Acta***, ١٢٩, ١٠٣, (١٩٩٨).
- ٥٤- M. Kurahashi, ***Bull. of The Chem., Soc. of Jpn.***, ٤٩, ٢٩٢٧, (١٩٧٦).
- ٥٥- V. I. Vermadaski, ***Izvestiya Akademii Nauk***, SSSR, ٤, ٩٢٧, (١٩٨٣).
- ٥٦- O. M. Y. Al-Zamily and A. F. Farag, ***Al-Qadisiya J.***, ١, ٥٧, (١٩٩٨).
- ٥٧- K. L. Cheng, K. Ueno and T. Imamura, ***CRC Handbook of Organic Analytical Reagents***, CRC Press, Inc., p. ٢٠٣ (١٩٨٢).
- ٥٨- Yu. S. Nikitin, N. B. Morozova, S. N. Lanin, T. A. Boloshova, V. M. Zvanov and E. M. Basova, ***Talanta***, ٣٤, ٢٢٣, (١٩٨٧).
- ٥٩- P. Haake and W. B. Miller; ***J. Amer. Chem. Soc.***, ٨٥, ٤٠٤٤, (١٩٦٣).
- ٦٠- A. I. Busev, V. M. Icanov and V. G. Gresl, ***Analyt. Lett.***, ١, ٥, ٧٧, (١٩٦٨).
- ٦١- I. Kojima, ***Anal. Chem. Acta.***, ٥٧, ٤٦٠, (١٩٧١).
- ٦٢- T. F. Rudometkina and V. M. Ivanov, ***J. Anal. Chem.***, SSSR, ٣٧, ١٠٨٠, (١٩٨٢).
- ٦٣- ***تحضير ودراسة اطياف مركبات الثايازول والبايثازول***, رسالة ماجستير, كلية العلوم, ٦٤, جامعة بغداد ص ١٢ (١٩٧٨).
- ٦٤- ***مقدمة في كيمياء المركبات الحلقية غير المتجانسة***, ترجمة الدكتور حكمت حسين النعمة, الدكتور رسمي توفيق عبدالملك, الدكتور احمدي عبد العزيز ياسين, مطبعة جامعة الموصل ص ٦٥ (١٩٨٣).
- ٦٥- ***مبادئ كيمياء الحلقات غير المتجانسة الحديثة***, ترجمة الدكتور فهد علي حسين, الدكتور هادي كاظم عوض, الدكتور صبحي صالح الزراوي, مطابع وزارة التعليم العالي ص ٢١٩, (١٩٨٩).
- ٦٦- M. Dannta; ***Diss. Pharm., Pharmacol.***, ٢١ (١٩٦٩) ٤٦١; Cited in Chem. Abstr., ٧٠, ١٦٨٥٤n, (١٩٦٩).

- ٦٧- M. R. P. Reddy, P. V. S. Kumar, J. P. Shyamasunder and Y. Anjancyulu, *Ind. Soc.*, ٦٦, ٨٣٧ (١٩٨٩),
Cited in Chem. Abstr., ١١٢, ٢١٠٧٤s, (١٩٩٠).
- ٦٨- N. C. Lochema, Kaznesov, P. North and Czechoslovakia, *Talanta*, ١٦, ٢٠١, (١٩٦٩).
- ٦٩- F. H. Pollard, P. Hanson and W. G. Geory; *Anal. Chem. Acta.*, ٢٠, ٢٦, (١٩٥٩).
- ٧٠- A. Galik and A. Vincourova, *Anal. Chem. Acta.*, ٤٠, ١١٣, (١٩٦٩).
- ٧١- Juvichro Miura, *Anal. Chem.*, ٦٢, ١٤٢٤, (١٩٩٠).
- ٧٢- K. Vlastimil and B. Radim, *Coll. Czeeh. Chem. Commun.*, ٥٤(١٩٨٩)٢٦٧٤; Cited in Chem. Abstr.,
١١٢, ١٣١٤٨٤q, (١٩٩٠).
- ٧٣- D. B. Gladilovich, V. Kuban and L. Sommer; *Talanta*, ٣٥, ٢٥٩ (١٩٨٨).
- ٧٤- T. Yotsuganagi, R. Yamashita and Aomura; *Anal. Chem.*, ٤٤, ١٠٩, (١٩٧٢).
- ٧٥- Andrade Korn et al., *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. ١٠, No. ١, ٤٦, (١٩٩٩).
- ٧٦- Leonardo Sena Gomes Teixeira et al., *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. ١٠, No. ٦, ٥١٩, (١٩٩٩).
- ٧٧- Sanjiv Kumar Mehta et al., *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, ٣, ٦, ٧٨٤, (٢٠٠٤).
- ٧٨- Qiufen HU, Guangyu, Xuechang Dong and Jiayuan Yin, *Turk. J. Chem.*, ٢٨, ٦١١, (٢٠٠٤).
- ٧٩- Valfredo A. Lemos et al., *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. ١٧, No. ١, ٣٠, (٢٠٠٦).
- ٨٠- Habibollah Eskandari et al., *Turk. J. Chem.*, ٣٠, ٤٩, (٢٠٠٦).
- ٨١- A. S. Mahdi; *M.sc. Thesis*, University of Baghdad, (١٩٩٩).
- ٨٢- M. K. Kahlool, *M.sc. Thesis*, University of Babylon, (٢٠٠٥).
- ٨٣- A. N. K. Witwit, *M.sc. Thesis*, University of Kufa, (٢٠٠٤).
- ٨٤- Z. M. B. Al-Hamdany, *M.sc. Thesis*, University of Kufa, (٢٠٠٥).
- ٨٥- L. A. M. Salih, *M.sc. Thesis*, University of Kufa, (٢٠٠٥).
- ٨٦- L. S. J. Al-Dahwy, *M.sc. Thesis*, University of Baghdad, (٢٠٠٢).
- ٨٧- A. A. A. J. Kassam, *M.sc. Thesis*, University of Babylon, (٢٠٠٥).
- ٨٨- J. M. A. A. Al-Shameery, *M.sc. Thesis*, University of Babylon, (٢٠٠٥).
- ٨٩- V. I. Mur, *J. Gan. Chem. U. S. S. R.*, ٢٥, ٣٥٥, (١٩٥٥), Cited in Chem. Abstr., ٥٠٢٤٦c, (١٩٥٦).
- ٩٠- D. Harvey, F. Lindstrom, *Anal. Chem.*, ٣١, ٤١٤, (١٩٥٩).
- ٩١- R. G. Anderson and G. Nickless, *Analyt.*, ١٤, ١٢٢١, (١٩٦٧).
- ٩٢- J. C. Bailar, JR., *Coord. Chem. Rev.*, ١٠٠, ١, (١٩٩٠).

- ٩٣- A. M. Jafer, ***Coordination Chemistry***, Baghdad University, ١٩٧, (١٩٨٥).
- ٩٤- W. Shang, S. N. Kui and Y. Fang, ***Talanta***, ٢٨, ١٨٩, (١٩٨١).
- ٩٥- M. Furnkawa and S. Shibata, ***Anal. Chim. Acta.***, ١٤٠, ٣٠١, (١٩٨٢).
- ٩٦- R. G. Anderson and G. Nickless, ***Analyst.***, ٩٣, ١٣٣, (١٩٦٨).
- ٩٧- S. G. Nagarkar and M. C. Eshwar, ***Chem. Era.***, ١١, ١, (١٩٧٥) Cited in Chem. Abstr., ٨٤, ١١٥٤١Z, (١٩٧٦).
- ٩٨- K. B. Pandeya and R. P. Singh; ***J. Indian Chem. Soc.***, ١٤A, ٦٨٧, (١٩٧٦).
- ٩٩- R. G. Anderson and G. Nickless, ***August.***, ٩٢, ٢٠٧, (١٩٦٧).
- ١٠٠- A. K. Abbas, ***M.sc. Thesis***, University of Babylon, (١٩٩٣).
- ١٠١- C. F. Callis, N. C. Nielson and J. C. Bellar, ***J. Amer. Chem. Soc.***, ٧٤, ٣٤٦١, (١٩٥٢).
- ١٠٢- J. A. Jarris, ***Acta Cryst.***, ١٤, ٩٦١, (١٩٦١).
- ١٠٣- T. Yoshida, ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, ٥٤, ٧٠٩, (١٩٨١).
- ١٠٤- R. G. Anderson and Nickless, ***And. Chem. Acta.***, ٣٩, ٤٦٩, (١٩٦٧).
- ١٠٥- A. I. Bussev and V. M. Ivanov, ***J. Anal. Chem.***, U.S.S.R., ١٩, ١١٥٠, (١٩٦٤).
- ١٠٦- D. Nonova and Evtimova, ***Chem. Acta.***, ٦٢, ٤٥٦, (١٩٧٢).
- ١٠٧- P. Bassignana and C. Cogrossi, ***Tetrahedron***, ٢٠, ٢٣٦, (١٩٦٤).
- ١٠٨- L. Sillen and B. Warnaqu, ***Chim. Acta.***, Scand., ٢٢, ٣٠٣٢, (١٩٦٨).
- ١٠٩- N. Faisal and H. Salih, ***Commun. Fac. Ank.***, ٣٣, ٤٨, (١٩٨٧).
- ١١٠- J. Bjerrum, ***"Metal Amine Formation in Aqueous Solution"***, John Wiley Inc., (١٩٥٢).
- ١١١- J. Morris, ***A Biologist's Physical Chemistry***, ٣rd Edition, Edward Publisher Limited, (١٩٧٤).
- ١١٢- M. Moustafa and S. Shama, ***Anal. Lett.***, ٨, ١٦٤٤, (٢٠٠٠).
- ١١٣- J. Christensin, R. Izatt and L. Hansen, ***J. Amer. Chem. Soc.***, ٩١, ١٢١٢, (١٩٦٩).
- ١١٤- G. Pearson, ***J. Chem. Educt.***, ٤٥, ٥٨١, (١٩٦٨).
- ١١٥- H. Irving and R. Williams, ***Nature***, ١٦٢, ٧٤٦, (١٩٤٨).
- ١١٦- J. Bailer, ***Chem. Rev.***, ٢٣, ٦٥, (١٩٣٨).
- ١١٧- R. Sonntay, C. Brognakke and G. Wylen, ***Thermodynamics***, John Wiley and Sons. Inc., New York, (١٩٩٨).
- ١١٨- Y. Yousif, ***Ph.D. Thesis***, London, U.K., (١٩٧٣).

- ١١٩- Z. Ernst and J. Menashi, ***J. Chem. Soc. Faraday. Trans.***, ٥٩, ٢٨٣٨, (١٩٦٣).
- ١٢٠- F. R. Hatley, C. Burgess and R. M. Alcock, ***Solution Equilibria***, John Wiley and Sons. Inc., p. ٢٥٢, (١٩٨٠).
- ١٢١- N. Akhmatove, ***General and Inorganic Chemistry***, Mir Publishers, (١٩٨٣).
- ١٢٢- F. Albert Cotton and G. Wilkinson, ***Advanced Inorganic Chemistry***, Comprehensive Text; ٤th Edition, John Wiley and Sons., (١٩٧٦).
- ١٢٣- J. Emsley, ***Elements***, ٣rd Edition, Oxford University Press, New York, (١٩٩٨).
- ١٢٤- N. S. Al-Naimy, N. A. Melad, M. Y. Al-Janabi, K.A. O'baid, S. Abed-Al-Noor, A. Tawfiq and K. Al-O'baidi, ***Inorganic Chemistry***, ١nd Edition, University of Baghdad, College of Science Press, (١٩٨٦).
- ١٢٥- C. F. Bell and K. A. Lott, ***Modern Approach of Inorganic Chemistry***, ٣rd Edition, London Betterwork, London, (١٩٧٢).
- ١٢٦- J. C. Balir, H. J. Emeleus, R. Ronald and J. A. F. Dickenson, ***Comprehensive Inorganic Chemistry***, Pergmon Press, (١٩٧٥).
- ١٢٧- R. Robert and G. Anderson, ***Inorganic and Physical Chemistry***, ٣rd Edition, John Wiley and Sons., New York, (١٩٨٠).
- ١٢٨- J. A. Duffy, ***General and Inorganic Chemistry***, ٣rd Edition, Longman Group Limited, London, (١٩٧٤).
- ١٢٩- M. N. Al-Zaqom, ***Chemistry of Transition Elements***, University of Basrah Press, (١٩٨٦).
- ١٣٠- D. Nicholls, ***Complexes and First Row Transition Elements***, Translated by W. I. Azeez, Mousel University Press, (١٩٨٤).
- ١٣١- R. Q. Berwster and F. B. Dains, *J. Amer. Chem. Soc.*, ٥٨, ١٣٦٤, (١٩٣٦).
- ١٣٢- S. Shibata, M. Furukawa and K. Toei, ***Anal. Chem. Acta.***, Vol. ٦٦, ٣٩٧, (١٩٧٣).
- ١٣٣- L. Sillen and G. Bieder, ***Ark. Kemi.***, ٥, ٤٢٥, (١٩٥٢).
- ١٣٤- A. Albert and E. Serjeant, ***The Determination of Ionization Constant***, Chapman and Kall LTD., ٣rd Edition, (١٩٧١).
- ١٣٥- D. A. Skooge, D. M. West, ***Fundamentals of Analytical Chemistry***, CBS College Publishing, (١٩٨٢).
- ١٣٦- F. Danials and R. A. Alberty, ***Physical Chemistry***, John Wiley and Sons. Inc., (١٩٧٥).
- ١٣٧- P. W. Atkins, ***Physical Chemistry***, ٦th Edition, Oxford University Press, (٢٠٠١).
- ١٣٨- S. Taguch, I. Kasahara, Y. Fukushima and K. Goto, ***Talanta***, ٢٨, ٦١٦, (١٩٨١).
- ١٣٩- M. Siroki and M. Koren-Makovic, ***Solvent Extraction and Ion Exchange***, ٦, ٧٧١, (١٩٨٨).

- ١٤٠- J. L. Wood, **Org. React.**, ٣, ٢٤٠, (١٩٥٧).
- ١٤١- M. R. Mahmoud, A. M. Hamman and S.A. Ibrahim, **Phys. Chem.**, ٢٥٦, ٢٠٣, (١٩٨٤).
- ١٤٢- R. Chang, **Physical Chemistry**, University Science Books, (٢٠٠٠).
- ١٤٣- D. J. Pietrzyk, C. W. Frank, **Analytical Chemistry**, ٢nd Edition, Academic Press Inc., (١٩٧٩).
- ١٤٤- X. Fan , G. Zhang and C. Zhu, **Analyst.**, ١٢٣, ١٠٩, (١٩٩٨).
- ١٤٥- V. G. Vosburgh and G. R. Copper, **J. Amer. Chem. Soc.**, ٦٣, ٤٣٧, (١٩٤١).
- ١٤٦- J. H. Yoe and A. L. Jones, **Ind. Eng. Chem. Soc., Anal. Ed.**, ١٦, ١١, (١٩٤٤).
- ١٤٧- J. W. Ewing, **Instrumental Methods of Chemical Analysis**, ٥th Edition, McGraw-Hill, (١٩٨٥).
- ١٤٨- A. Harvey and D. Manning, **J. Amer. Chem. Soc.**, ٧٢, ٩٤٨٨, (١٩٥٢).
- ١٤٩- T. S. Al-Chapsha and M. Q. Al-Abaichi, **Fundamental of Analytical Chemistry**, University of Mousel Press, (١٩٨٦).
- ١٥٠- R. Al-Hasani, **Ph.D. Thesis**, Al-Nahraain University, (٢٠٠٤).
- ١٥١- J. M. Abdula, H. A. Saleh, F. N. Al-Obaidi and A. H. Alkadhmi, **Iraq J. of Chem.**, ١٤, ٧٢, (١٩٨٩).
- ١٥٢- S. T. Saad, **M.sc. Thesis**, Babylon University, (٢٠٠٥).
- ١٥٣- J. E. Huheey, **Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity**, Harper International Edition, (١٩٧٢).
- ١٥٤- D. F. Shriver, P. W. Atkins, Cooper H. Langford, **Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, (١٩٩٠).
- ١٥٥- J. Burgess, **Metal Ions in Solution**, Ellis Horwood, (١٩٧٨).
- ١٥٦- **الكيمياء التحليلية الفيزيائية**, تأليف الدكتور ثابت سعيد الغبشة, الدكتور عادل سعيد عزوزو السيد خالد احمد عبد الله الغنام, مطبعة جامعة الموصل, (١٩٨٨).
- ١٥٧- **الكيمياء التناسقية**, تأليف الدكتور عصام جرجيس سلومي, مطبعة جامعة الموصل, (١٩٨٠).
- ١٥٨- **مخبرية الفلز مبادئ وتطبيقات**, ترجمة د. فيصل ناجي العبيدي, حسين عبد محمد صالح, محمد سلو مصطفى, مطبعة دار الحكمة, (١٩٩٠).
- ١٥٩- H. A. M. Salih, **Ph.D. Thesis**, University of Babylon, (٢٠٠٣).
- ١٦٠- T. Atalay and E. Güler Akgemci, **Tr. J. of Chem.**, ٢٢, ١٢٣, (١٩٩٨).
- ١٦١- H. A. M. Salih and G. H. Sherif, **Iraq. J. of Chem.**, Vol. ١٥, No. ١, Jun., (١٩٩٠).
- ١٦٢- M. G. Abd Al-Wahed, **J. Serb. Chem. Soc.**, ٦٨, (٦), ٤٦٣-٤٧٠, (٢٠٠٣).
- ١٦٣- H. A. M. Salih and W. Farage, **Iraqi. J. of Chem.** Vol. ١٥, No. ٣, (١٩٩٠).

- ١٦٤- E. Güler Akgemci and T. Atalay, *Turk. J. Chem.*, ٢٤, ١٩, (٢٠٠٠).
- ١٦٥- M. Mashaly, H. A. Bayoumi and A. Taha, *Chem. Papers*, ٥٣, ٥, ٢٩٩, (١٩٩٩).
- ١٦٦- M. R. Ganjali, M. Karger-Razi, Z. Pourghobadi, A. Moghimi, H. Aghabozorg, and A. Mohajeri, *Iranian Int. J. Sci.*, ٢, ٢, ١٠٥, (٢٠٠١).
- ١٦٧- M. R. Ganjali, A. Rougollahi, A. R. Mardan and M. Sharmipur, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, ٩٤, ١٤, ١٩٥٩, (١٩٩٨).
- ١٦٨- L. R. Morss, K. L. Nash and D. D. Ensor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, ٢٨٥, (٢٠٠٠).
- ١٦٩- H. M. A. Salih, A. Al-Kadhumi and N. A. Faghri, *J. College of Edu.* Salahaddin University, ٢, ٢, (١٩٩٠).
- ١٧٠- *اطياف امتصاص الجزيئات العضوية*, ترجمة د. عبد الحسين خضير شربة, جاسم الراوي, محمد علي العراقي, مطبعة جامعة الموصل, (١٩٨٥).
- ١٧١- J. Mc. Murry, *Fundamental of Organic Chemistry*, Books\ Cole Publishing Company, (١٩٩٨).
- ١٧٢- P. Crews, J. Redriguez and M. Jaspars, *Organic Structure Analysis*, Oxford University Press Inc., (١٩٩٨).
- ١٧٣- D. W. Mayo, F. A. Miller & R. W. Hannah, *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, John Wiley & Sons. Inc., (٢٠٠٣).
- ١٧٤- *الطرق الفيزيائية في الكيمياء اللاعضوية*, تأليف الدكتور منذر يوسف الجنابي, مطبعة جامعة الموصل, (١٩٨٤).
- ١٧٥- D. H. Williams and I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, ٢nd Edition, McGraw Hill Book Company U. K. Limited, (١٩٧٣).
- ١٧٦- *التشخيص العضوي للمركبات العضوية*, ترجمة الدكتور هادي كاظم عوض, الدكتور فهد علي حسين, الدكتور صبحي العزوي, ج ١, مطبعة جامعة بغداد, (١٩٨١).
- ١٧٧- H. Barvera, J. Sola and J. M. Vinas, *Transt. Met. Chem.*, ١٠, ٢٣٣, (١٩٨٥).
- ١٧٨- J. R. Allan, W. E. Smith and A. Renton, *Thermochem. Acta.*, ١٦١, ١١١, (١٩٩٠).
- ١٧٩- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, part B, ٥th Edition, John Wiley and Sons. Inc., (١٩٩٧).
- ١٨٠- A. G. Kuhait, *M.sc. Thesis*, University of Baghdad, (١٩٩٨).
- ١٨١- A. M. A. Habiban, *Ph.D. Thesis*, University of Baghdad, (١٩٩٩).
- ١٨٢- A. A. Ghali, *M.sc. Thesis*, University of Baghdad, (٢٠٠٣).
- ١٨٣- L. Mangsup, S. Siripaisarnpipat and N. Chaichit, *Jpn. Soc. Anal. Chem., Anal. Sci.*, Vol. ١٩, Sept., (٢٠٠٣).
- ١٨٤- B. Singh, R. N. Singh and R. C. Aggarwal, *Polyhedron*, ٤, ٤٠١, (١٩٨٥).

- ١٨٥- J. Lecomter, *Discuss. Faraday Soc.*, ٩, ٩٥٥, (١٩٥٠).
- ١٨٦- D. Betteridge and P. John, *Analyst.*, ٩٨, ٣٧٧, (١٩٧٣).
- ١٨٧- D. A. Skooge, *Principle of Instrumental Analysis*, ٣rd Edition, Holt-Sounders International Editions, (١٩٨٥).
- ١٨٨- W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, ٧, ١١, (١٩٧١).
- ١٨٩- R. L. Carlin and A. J. Van Duyneveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, New York, (١٩٧٧).
- ١٩٠- F. E. M. Abbas, and D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chopllan and Hall, London, (١٩٧٣).
- ١٩١- K. Burger, *Coordination Chemistry Experimental Methods*, London, Bull, Worths and Co. Publishers Ltd., (١٩٧٣).
- ١٩٢- R. J. Lancashire, WWW.Chem.Uwimona.edu.jm/spectra/mag.Moument.html, last modified ٣rd. Oct. (٢٠٠٥).
- ١٩٣- R. J. Lancashire, WWW.Chem.Uwimona.edu.jm/corses/magnetism.html, last modified ٤th. Oct. (٢٠٠٥).
- ١٩٤- R. J. Lancashire, WWW.Chem.Uwimona.edu.jm/spectra/mag.Examples.html, last modified ١١th. Oct. (٢٠٠٥).
- ١٩٥- S. E. Livingston, *The Chemistry of Ru, Pd, Os, Ir and Pt*, Pregamon Press, (١٩٧٣).
- ١٩٦- C. Spinu, A. Kriza, *Acta. Chim*, Slov. ٤٧, ١٧٩, (٢٠٠٠).
- ١٩٧- N. Sarikavakli, and G. Irez, *Turk. J. Chem.* ٢٩, ١٠٧, (٢٠٠٥).
- ١٩٨- B. Bocian, and W. Ferenc, *J. Serb. Chem. Soc.* ٦٧, (٨-٩), ٦٠٥, (٢٠٠٢).
- ١٩٩- W. Ferenc, A. Walkow-Dziewulska, P. Sadowski and J. Chusciel, *J. Serb. Chem. Soc.*, ٧٠, (٦), ١٣٣, (٢٠٠٥).
- ٢٠٠- Kallam Ramareddy Venugopala Reddy, J. Keshavayya, *Turk. J. Chem.*, ٢٦, ٢٧٣, (٢٠٠٢).
- ٢٠١- S. Roo and H. Reddy, *Indian. J. Chem.* ٣٥, ٦١٣, (١٩٩٦).
- ٢٠٢- A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, ١st Edition, Elsevier Publishing Co., (١٩٦٨).
- ٢٠٣- B. B. Mahapatra and S. K. Pujari, *Transition Met. Chem.*, ٨, ٢٠٢, (١٩٨٣).
- ٢٠٤- C. B. Matto, J. Indian. Chem. Soc., *Lvss*, ٤١١, (١٩٨٠).

(١-٢) المواد المستخدمة :

تم استخدام الماء المقطر (DW) عند اجراء التجارب وتحضير المحاليل.
الجدول (١-٢) يبين المواد الكيماوية المستخدمة في البحث والشركات المجهزة ودرجة النقاوة.

Substances	Formula	Company	Purity
سائل البروم	Br ₂	B.D.H	٩٨%
حامض الخليك الثلجي	CH ₃ COOH	=	٩٩.٥%
حامض الكبريتيك المركز	H ₂ SO ₄	=	٩٨%
الكحول الايثيلي المطلق	C ₂ H ₅ OH	=	٩٩.٩%
حامض الخليك المركز	CH ₃ COOH	=	٩٩%
ثنائي مثيل فورماميد DMF	C ₂ H ₅ NO	Merck	٩٩.٥%
الكحول الميثيلي	CH ₃ OH	B.D.H	٩٩.٨%
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	=	٩٨%
ثابوسينات الامونيوم	NH ₄ SCN	=	٩٩%
نترات الصوديوم	NaNO ₃	Merck	٩٩%
باراتلودين	C ₇ H ₉ N	B.D.H	٩٩%
٥-برومو-٢-هيدروكسي حامض البنزويك	C ₇ H ₇ (OH)(CO ₂ H)Br	=	٩٩%
٥-سلفو-٢-هايدروكسي حامض البنزويك	C ₇ H ₇ (OH)(CO ₂ H)(SO ₃ H).٢H ₂ O	=	٩٩%
كلوريد الصوديوم	NaCl	=	٩٩.٥%
كلوريد الحديد (III)	FeCl ₃	=	٩٨%
كلوريد الكوبلت (II) سداسي التمييه	CoCl ₂ .٦H ₂ O	=	٩٩%
كلوريد النيكل (II) سداسي التمييه	NiCl ₂ .٦H ₂ O	=	٩٨%
كلوريد النحاس (II) ثنائي التمييه	CuCl ₂ .٢H ₂ O	=	٩٩%

(٢-٢) الاجهزة المستخدمة :

١- قيست الدالة الحامضية للمحاليل باستخدام جهاز

.٧٢٠ www.Inolab Digital pH meter.

٢- سجلت اطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية (UV.-Vis) باستخدام جهاز Shimadzu

UV-Vis. Spectrophotometer Double Beam UV-١٦٥٠ PC[E].

٣- سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) باستخدام جهاز Shimadzu FTIR

٨٤٠٠s Spectrophotometer.

٤- قيست درجات الانصهار باستخدام جهاز Digital Electrothermal Melting

Point Apparatus

٥- قيست التوصيلية الكهربائية المولارية باستخدام جهاز

.٧٢٠ www.Inolab Digital Conductivity Meter.

٦- قيسـت امتصاصيات المحاليل باستخدام جهاز Apel UV-Vis. Single Beam Spectrophotometer PD-٣٠٣UV.

٧- عينت تراكيز الايونات الفلزية باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبـي باستخدام جهاز Shimadzu-AA-(١٦٠) FlameAtomic Absorption Spectrophotometer

٨- قيسـت الحساسـية المغناطيسية باستخدام جهاز Balance Magnetic Susceptibility, Model MSB-MKI

٩- حمام مائي مزود بتقسيمات تصل الى $0.1^{\circ}C$ Memmert W١٣/٠١٣٧-٤٥

١٠- ميزان كهربائي حساس ذو اربع مراتب.

(٣-٢) تحضير المادة الاولية (٢-امينو-٦-مethyl بنزوثيريازول) (١٣١)

(٢-amino- ٦-methyl benzothiazole)

اضيف [١.١ ml] من ماء البروم المذاب في [٣٠ ml] من حامض الخليك الثلجي قطرة قطرة وخلال مدة ساعة ونصف الى مزيج مكون من [٢.١٤ gm] [٠.٠٢ mol] من الباراتولودين و [٣.٦٥ gm] [٠.٠٥ mol] من ثايوسيانات الامونيوم المذابين في [٧٠ ml] من حامض الخليك الثلجي مع التحريك المستمر والتبريد الى $10^{\circ}C$, ترك المزيج ليستقر لمدة ١٥ دقيقة ثم خفف بالماء المقطر . يضاف هيدروكسيد الصوديوم الصلب الى مزيج التفاعل لجعل المحلول قاعدياً ليترسب مشتق الثيازول بشكل مادة صلبة صفراء اللون , رشح واعيدت بلورته من الايثانول للحصول على راسب اصفر فاتح يترك ليـجف في الهواء.فكانت النسبة المئوية للنتائج ٦٧% , درجة الانصهار ($135-136^{\circ}C$).

(٤-٢) تحضير الليكاندات

(٢-٤-١) تحضير الليكاند MBAB

لقد اتبعت الطريقة المقترحة من قبل الباحث شيباتا وجماعته^(١٣٢) في تحضير هذا النوع من الليكاندات , اذ تم اذابة [٠.٠٢ mol , ٣.٢٨ gm] من المشتق الاميني للبنزو ثايازول المحضر في الفقرة السابقة في مزيج مكون من اذابة [٩ ml] من [١٨ M] H₂SO₄ و [٩ml] من حامض الخليك الثلجي و [٤٠ ml] من الماء المقطر وتم تبريد المحلول الى (-٥ - ٠). ثم اضيف [٣٥ ml, ٠.٥ mol] من محلول ١٠% نترتيت الصوديوم قطرة قطرة خلال مدة نصف ساعة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق ٠ °C , وبعد اتمام الاضافة ترك المحلول لمدة ١٥ دقيقة لاتمام عملية الديدزة (Diazotization) حيث تكون محلول اصفر دلالة على تكون ملح الدايازونيوم , ثم اضيف هذا المحلول قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى محلول [٠.٠٢ gm , ٤.٣ mol] من ٥-برومو حامض البنزويك مذاب في [٥٠ ml] من الكحول الايثيلي والمبرد دون ٠ °C , فلو حظ تلون المزيج باللون الاحمر الغامق وبعد اتمام الاضافة اضيف المحلول الى [٥٠٠ ml] من الماء المقطر فتكون راسب احمر داكن ترك ليستقر , ثم رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر الساخن للتخلص من الشوائب العضوية والاملاح اللاعضوية , وبعد جفف في درجة حرارة المختبر , يتفكك فوق ١٤٥ °C , النسبة المئوية للنتاج ٦٠% .

(٢-٤-٢) تحضير الليكاند MBAS

اتبعت الطريقة السابقة نفسها حيث تمت اضافة محلول ملح الدايازونيوم الى محلول [٥.٠٨٤ gm] من ٥-سلفو حامض البنزويك المذاب في [٥٠ ml] من الكحول الايثيلي حيث تكون راسب احمر غامق ترك ليستقر , ثم رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر الساخن للتخلص من الشوائب العضوية والاملاح اللاعضوية, ثم جفف الراسب في درجة حرارة المختبر , فكانت درجة انصهاره [١٦٧-١٦٨ °C] والنسبة المئوية للمنتج ٧٢% .

٢-٥ تحضير محلول القوة الايونية القياسي :

حضر محلول NaCl بتركيز ٠.١ M من اذابة ٥.٨٤٣ gm واكمال الحجم الى ١ لتر من الماء المقطر وذلك للسيطرة على معامل الفعالية للايونات الفلزية في المحاليل المائية من خلال تثبيت القوة الايونية للمحلول باستخدام الكتروليت مناسب لا يتفاعل او يتداخل مع كل من الفلز والليكاند^(١٣٣) .

٢-٦ تحضير املاح الفلزات:-

حضرت المحاليل القياسية لاملاح الفلزات (Cu (II) , Ni (II) , Co (II) , Fe(III) وبتركيز $10^{-3} M$ وذلك باذابة $10^{-4} \text{ mol} \times 2$ من كل ملح فلزي من الاملاح المذكورة في الفقرة ١-٢ واكمال الحجم الى 200 ml من محلول القوة الايونية المحضر في الفقرة السابقة.

٢-٧- تحضير محاليل الليكاندات :

حضرت محاليل الليكاندات بتركيز $10^{-3} M$ باذابة $10^{-4} \text{ mol} \times 2$ من كل ليكاند في الفقرة ٢-٤ واكمال الحجم الى 200 ml من الايثانول.

٢-٨- تعيين ثوابت التآين لليكاندات (١٣٦-١٣٤)

استخدمت طريقة التسحيح المجاهدي لتعيين ثوابت التآين لليكاندات بوصفها حوامض ضعيفة حيث تم قياس pH لمحاليل الليكاندات عند كل اضافة من القاعدة واستخدم محلول $0.1 M$ NaOH وتم الحصول على قراءات عديدة للدالة الحامضية ومن الخط البياني المرسوم لقيم pH مقابل حجم القاعدة المضافة تم استحصال قيمتي pK_{a1} , pK_{a2} لكل من الليكاندين كما مبين في الشكلين (٣-٣) و (٤-٣).

٢-٩- تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم (λ_{max}) لمحاليل مزج الليكاندات مع الايونات الفلزية :

٢-٩-١- تحديد λ_{max} لمحاليل مزج الليكاند MBAB مع ايونات Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} : , Fe^{3+}

تم اجراء الاختبار الاولي لتفاعل الليكاند مع الايونات الفلزية حيث اخذت مجموعة من انابيب الاختبار ووضع في كل منها 5 ml من محلول الايونات قيد الدرس بتركيز $10^{-3} M$, ثم اضيف اليها محلول الليكاند بتركيز $10^{-3} M$ قطرة قطرة مع الرج حيث حصلنا

على تغير في لون المحلول دلالة على تكوين المعقد وحدد الطول الموجي للامتصاص الاكبر λ_{max} لمحلول الليكاند ومحاليل المعقدات باجراء مسح طيفي لها في مطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية وللمدى 200-800 nm وتمت مقارنتها مع قياسات محاليل الليكاند الحر لنفس التركيز فتبين ان λ_{max} لليكاند هي 554 nm ولمعقدات الفلزات Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} هي 620 nm, 641 nm, 637 nm, 630 nm على التوالي كما مبين في الاشكال (3-8).

٢-٩-٢- تحديد λ_{max} لمحاليل مزج الليكاند MBAS مع ايونات Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} :

ثم اجراء الاختبار الاولي لتفاعل الليكاند مع الايونات الفلزية اعلاه كما مر في الفقرة ١-٩-٢ فتبين ان λ_{max} لليكاند هي 441 nm ولمعقدات الفلزات Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} هي (497 nm, 473 nm, 466 nm, 460 nm) على التوالي كما مبين في الاشكال (3-9).

١٠-٢ - منحنيات المعايرة لليكاندين ومعقداتهما :-

حضرت سلسلة من محاليل الايونات الفلزية قيد الدرس بتركيز 1×10^{-3} - 1×10^{-4} M واضيف الى كل منها نفس الحجم من محلول الليكاند بنفس التركيز وسجلت الامتصاصية لهذه المحاليل عند الطول الموجي الاكبر لكل معقد فلزي وعينت التراكيز التي تخضع امتصاصياتها لقانون لامبرت-بيرير لكل ليكاند على حدة كما مبين في الاشكال (3-13)-(3-20).

١١-٢ - تعيين صيغ المعقدات :

من خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الايون الفلزي الى الليكاند للمعقدات المتكونة في المحلول , باستخدام طريقة النسبة المولية. حيث اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة 10 ml واضيف الى كل منها 2 ml من محاليل الايونات الفلزية بتركيز 1×10^{-4} M ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف (0.5-5 ml) بنفس التركيز وقيست الامتصاصيات للمحاليل عند λ_{max} للمعقدات مقابل محلول الليكاند المحضر بوصفه محلول مرجعي وتم رسم قيم الامتصاصية مقابل النسبة المولية M:L كما مبين في الاشكال (3-21)-(3-28).

٢-١٢- إيجاد درجة تفكك وثوابت استقرارية المعقدات المتكونة :

أخذت قنينة حجمية سعة ٥ ml ووضع فيها ٢.٠ ml من تركيز 1×10^{-4} من محلول كل ايون فلزي واذيف اليها ٢ ml من محلول كل ليكاند على حدة وبنفس التركيز وقيست الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد مقابل الليكاند بوصفه مرجعاً وتم الحصول على القيمة الامتصاصية للمعقد وهو في حالة تفكك جزئي (A_s) ثم اعيدت التجربة ولكن بتغير حجم الكاشف حيث اصبح ٣ ml لكل ايون فلزي وقيست الامتصاصية عند λ_{max} فتم الحصول على قيمة الامتصاصية للمعقد وهو بحالة غير متفككة (A_m) وتم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار من القيم الامتصاصية هذه كما مبين لاحقاً في الفصل الثالث (النتائج والمناقشة)

٢-١٣- تعيين الدوال الترموديناميكية [ΔG° , ΔH° , ΔS°] للمعقدات :

٢-١٣-١ - حساب ΔG° :

تم حساب الطاقة الحرة لتكوين المعقدات في خمس درجات حرارية مختلفة , [٢٠ , ٣٠ , ٣٥ , ٤٠ °C] باستخدام خلية لويس وحمام مائي وبنسبة خطأ $\pm 0.1^\circ C$ حيث تم استخدام العلاقة الرياضية الآتية لحساب ΔG° (Gibbs Free Energy) عند كل درجة حرارية :

$$\Delta G = -RT \ln K_{st}$$

حيث ان R ثابت الغازات العام , T درجة الحرارة المطلقة , K ثابت استقرار المعقد

حيث تم وضع محاليل كل من الليكاند والايون الفلزي في قناني حجمية ووضعت في الحمام المائي لفترة ٣٠ دقيقة لغرض الوصول الى الاتزان الحراري ثم جرى حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار عند كل درجة حرارية كما ورد في الفقرة ٢-١٢ مع مراعاة ان جميع المحاليل والخلايا المستخدمة كانت موضوعة في الحمام المائي لنفس الفترة وذلك لتقليل نسبة الخطأ.

٢-١٣-٢ - حساب ΔH° :

تم حساب ΔH° لتكوين المعقدات اعتماداً على معادلة فان ت هوف (١٣٧).

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

وبتكامل المعادلة اعلاه نحصل على :

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

على فرض ان التغير في الانثاليبي ثابت في مدى درجات الحرارة المستعملة عند تعيين ثوابت الاستقرار , حيث تم رسم قيم $-\ln K$ مقابل $1/T$ لنحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\Delta H^\circ / R$ كما مبين في الشكلين (٣-٢٩) و (٣-٣٠).

٢-١٣-٣- حساب قيم ΔS° لتكوين المعقدات :

من قيم ΔH° , ΔG° المحسوبتين من المعادلتين اعلاه وبالاستناد الى العلاقة الترموديناميكية $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ يمكن حساب ΔS° من التطبيق المباشر في العلاقة $\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ / T$ وتبين الجداول (٣-٣)-(٣-١٠) قيم الدوال الترموديناميكية وثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة .

٢-١٤- تحضير المعقدات الصلبة لليكاندين MBAB و MBAS :

حضر المعقد وذلك باضافة 0.001 mol من الليكاند المذاب في اقل كمية ممكنة من الايثانول المطلق الى 0.001 mol من ملح الـ Fe^{3+} المذاب في الماء المقطر , حرك المزيج لمدة ٣٠ دقيقة ثم ترك ليستقر الى اليوم التالي حيث تكون راسب ازرق غامق, رشح وغسل بالماء المقطر عدة مرات , ثم جفف في درجة حرارة المختبر .

وحضرت باقي المعقدات بنفس الطريقة المشار اليها اعلاه , والجدول الآتي يبين الخواص الفيزيائية والصيغ الجزيئية للمعقدات الصلبة المحضرة.

جدول (٢-١) يبين الخواص الفيزيائية والصيغ الجزيئية للمعقدات المحضرة

معقدات الليكاند MBAB

المعقد	اللون	درجة	النسبة	الصيغة الجزيئية	الاسم الكيميائي
--------	-------	------	--------	-----------------	-----------------

		الاتصهار	النوية		
FeMBAB	ازرق غامق	يتفكك < ٢٤٠°C	٦٠ %	[Fe(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S Br)Cl ₂ (H ₂ O)]	[٣-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-hydroxylato-٥-bromobenzoicacid dichloroaquaIron(III)]
CoMBAB	ازرق مخضر	يتفكك < ٢٤٥°C	٥٩ %	[Co(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S Br)(H ₂ O) ₂] Cl	[٣-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-hydroxylato-٥-bromobenzoicacid trisaquaCobalt(II)]chloride
NiMBAB	بني محمر	يتفكك < ٢٣٨°C	٦١ %	[Ni(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S Br)(H ₂ O) ₂] Cl	[٣-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-hydroxylato-٥-bromobenzoicacid trisaquaNickel(II)]chloride
CuMBAB	اخضر غامق	يتفكك < ٢٣٠°C	٦١ %	[Cu(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S Br)(H ₂ O) ₂] Cl	[٣-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-hydroxylato-٥-bromobenzoicacid trisaquaCopper (II)]chloride
معدّات الليكاند MBAS					
FeMBAS	بني	١٧٠-١٧١ °C	٦٠ %	[Fe(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S ₂)Cl ₂ (H ₂ O)]	[٣-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-hydroxylato-٥-sulfobenzoicacid dichloroaquaIron(III)]
CoMBAS	بني غامق	١٦٥-١٦٧ °C	٥٦ %	[Co(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S ₂)(H ₂ O) ₂] Cl	[٣-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-hydroxylato-٥-sulfobenzoicacid trisaquaCobalt(II)]chloride
NiMBAS	احمر	١٦٩-١٧١ °C	٦١ %	[Ni(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S ₂)(H ₂ O) ₂] Cl	[٣-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-hydroxylato-٥-sulfobenzoicacid trisaquaNickel(II)]chloride
CuMBAS	بني	١٦٨-١٧٠ °C	٦٢ %	[Cu(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S ₂)(H ₂ O) ₂] Cl	[٣-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-hydroxylato-٥-sulfobenzoicacid trisaquaCobalt(II)]chloride

٢-١٥- القياسات الطيفية للمعدّات :

تم تشخيص المعدّات المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمعدّات الصلبة المحضرة بشكل اقراص في صلب بروميد البوتاسيوم KBr وعند المدى -٤٠٠٠ cm⁻¹ , كما اجريت قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لمحاليل المعدّات المحضرة المذابة في الكحول الايثيلي وبتراكيز M ١٠^{-٤} وباستخدام خلايا ذات مسار ضوئي ١ cm مصنوعة من الكوارتز. و تم حساب النسبة المئوية للفلزات في معدّاتها الصلبة بواسطة مطيافية الامتصاص الذري اللهب.

٢-١٦- قياسات التوصيلية الكهربائية :

قيست التوصيلية لمحاليل المعقدات المحضرة في درجة 25°C في مذيب الكحول المثيلي و الـ DMF و بتركيز 10^{-3}M لكافة المعقدات كما في الجدول (٣-١٤) .

٢-١٧- القياسات المغناطيسية :

اجريت القياسات المغناطيسية للمعقدات الصلبة بدرجة حرارة 25°C باستخدام جهاز الحساسية المغناطيسية والذي يعمل وفق مبدأ زيادة وزن العينة البارامغناطيسية عند وضعها في مجال مغناطيسي بسبب انجذابها نحو المجال وجرى تصحيح الدايمغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والايونات الفلزية والجذور اللاعضوية وتم حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر μ_{eff} وفق المعادلات الآتية :

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

$$X_A = X_m - D \text{ -----(2)}$$

$$X_m = X_g \times Mwt \text{ -----(3)}$$

حيث درجة الحرارة المطلقة = T , الحساسية الذرية = X_A , الحساسية المولارية = X_m , الحساسية الغرامية = X_g , معامل التصحيح الدايمغناطيسي = D , العزم المغناطيسي المؤثر = μ_{eff} , الوزن الجزيئي للمعقد = Mwt , وحدة العزم المغناطيسي (بور مغنيتون) = B.M