



**REPUBLIC OF IRAQ
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION
AND SCIENTIFIC RESEARCH
UNIVERSITY OF BABYLON
COLLEGE OF SCIENCE
CHEMISTRY DEPARTMENT**

Preparation and Identification of Two azo-Schiff ligands and their Complexes with Some transition Metal ions

A Thesis Submitted to
The Council of the College of Science \ Babylon University
In Partial Fulfillment of the Requirements for the M.Sc. in
Chemistry

By

Sroor Mazher Kadhim Hussain Al-Janabi

B.Sc. Chemistry ,college of science , Babylon University ,2013-2014

Supervised by
Assist. Prof. Dr . Saad Madloul Mahdi

2022A.D

1443A.H

جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية العلوم
قسم الكيمياء



تحضير وتشخيص ليكاندي ازو- شف جديدة ومعقداتها مع بعض ايونات العناصر الانتقالية

رسالة
مقدمة الى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل
كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في العلوم الكيمياء

من قبل

سرور مزهر كاظم حسين الجنابي

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة بابل

2014-2013

بأشراف

أ.م.د. سعد مدلول مهدي الحساني

﴿ بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ ﴾

(يَا أَيُّهَا الَّذِينَ آمَنُوا اذْكُرُوا اللَّهَ ذِكْرًا

كَثِيرًا)

صدق الله العظيم

سورة الأحزاب اية (41)

V

أقرار المشرف

اشهد أن أعداد هذه الرسالة الموسومة (تحضير وتشخيص ودراسة حيوية لمشتقات ليكاندات الازو الجديدة لبعض من العناصر الانتقالية) والمقدمة من قبل طالبة الماجستير { سرور مزهر كاظم الجنابي} قد جرت تحت إشرافي في جامعة بابل / كلية العلوم , قسم الكيمياء , وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء لا عضويه.

التوقيع :

المشرف

(م-د سعد مدلول مهدي)

2022/ /

توصية رئيس القسم

بناء على التوصيات المتوافرة , أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع :

أيد

رئيس قسم الكيمياء

2022/ /

VII

أقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن رئيس وأعضاء لجنة المناقشة ,أننا اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة ب (تحضير وتشخيص ودراسة حيوية لمشتقات ليكاندات الازو الجديده لبعض من العناصر الانتقاليه) ، وقد ناقشنا الطالبة (سرور مزهر كاظم الجنابي) في محتوياتها وفيما له علاقة بها , ونرى أنها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء لا عضويه بدرجة (.

التوقيع :
الاسم :
التاريخ :
عضوا :
التوقيع :

الاسم : (ا-م-د سعد مدلول مهدي)
التاريخ :
عضوا مشرفا :
رئيسا :

صدقها مجلس قسم الكيمياء / جامعة بابل بتاريخ : / / 2022 م

عميد كلية العلوم /جامعة بابل

مصادقة مجلس الكلية

الاسم :

الدرجة العلمية : أ.د

التوقيع :

التاريخ :

XII

الإهداء

إلى معلم البشرية الأول سيدنا محمد (ص)

إلى من قال الحق تعالى فيهما

وقل ربني ارحمهما كما ربياني صغيرا والذي الشهد السعيد رحمه الله

الذي رحل قبل أن يرى ثمرة عمره

والدتي بصمت ، لان صمت الكلمات ابلغ اطل الله في عمرها

زوجي العزيز ابو زين

الى ربحانتي عمري وهدية الرحمن (زين العابدين ، ايلين)

الى افراد عائلتي

(طارق، محمد، نور، براء، ميماء)

إلى بلدي الجريح وشهداء الأبرار

إلى كل من أسدى إلي معروفها بيد بيضاء

اهدي هذا البحث

راجية من الله القبول

الباحثة سرور الجنابي

XIII

شكر وتقدير

اللهم لك الحمد والشكر على وافر الاحسان وفيض الكرم والذي انت اهله
على نعم ماكنت قط لها اهلا .

ثم انه لا يسعني الا ان اقر بالمعروف واشيد بالفضل لكل من لم يدخر جهدا في مساعدتي
واخص بالشكر

استاذي المشرف الاستاذ المساعد الدكتور (ا-م- د سعد مدلول مهدي الحساني) على ما علمني من
فيض انسانيته وخلقه الرفيع ومستواه الراقى

استاذي الدكتور رئيس قسم الكيمياء

والى اساتذتي الافاضل الذين لم يبخلو علي بالنصيحة والتوجيه والارشاد او الدعاء ولو بظهر
الغيب , جزاهم الله عني خير الجزاء

لما ابدوه من نصيحة علمية ومشورة في صالح البحث واخرون تحية واحتراما لهم
واخر دعوانا الحمد لله رب العالمين

الباحثة سرور الجنابي

XIV

رقم الصفحة	الفهرست	التسلسل
XIV	المحتويات	1
XIV	الجداول	2
XIV	الاشكال	3
XIIV	الخلاصة	6

XIV

المحتويات

رقم الصفحة	المحتويات (الموضوع و العنوان)	التسلسل
1	الفصل الاول أولا: - مقدمه عامه	I-I
2	قواعد شف :	.2.1
3	طرائق تحضير قواعد شف وبعض استعمالاتها :	.1.2.1
7	قواعد شف المشتقة من الالاسيتوفينون -4 aminoacetophenone	.2.2.1
9	مركبات الآزو :	.3.1
11	تصنيف مركبات الازو:-	.1.3.1
12	تحضير مركبات الازو:-	.2.3.1
14	مركبات الآزو- آزوميثين وطرائق تحضيرها	.4.1
17	طرائق تناسق ليكاندات الآزو- آزو ميثين :	.1.4.1
21	فوائد ليكاندات الآزو-آزوميثين ومعقداتها الفلزية:	.2.4.1
26	الهدف من البحث :-	
27	الفصل الثاني - الجانب العملي - المواد الكيمياويه وطرق العمل	
27	المواد الكيمائية المستعملة	.1.2
28	الأجهزة المستعملة	2-2
30	تحضير الليكاندات	3.2
30	الخطوة الاولى(تحضير قاعدة -شف الامينية AHSB)	1.3.2
30	الخطوة الثانية(تحضير ليكاندات الازو-شف) Shibata	.2.3.2
31	تحضير المحاليل الدارئة	4-2
31	تحضير محاليل الاملاح الفلزية	5.2

31	تحضير محاليل الليكاندات القياسية	.6.2
31	تحديد الظروف المثلى	.7.2
31	بين الترايب المقترحة للمعدات	.8.2
32	تحضير المعدات الصلبة	.9.2
32	تحضير معدات الليكاند(HSBAN)	.1.9.2
32	تحضير معدات الليكاند(HSBAI)	.2.9.2
32	دراسة ذوبانية المعدات الصلبة	.10.2
33	قياسات التوصيلية المولارية للمعدات الصلبة	.11.2
33	قياسات الحساسية المغناطيسية	.12.2
	الفصل الثالث النتائج- الاستنتاجات - التوصيات	
34	تحضير الليكاندات الجديدة :-	.1.3
35	اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات الجديدة:	.2.3
35	اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات الجديدة:	2.3
36	طيف تجزؤ الكتلة:-	
38	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ HNMR	.4.3
40	مطيافية الاشعة فوق بنفسجية - المرئية :-	. 5.3
44	اختيار الدالة الحامضية المثلى	. 1.5.3
46	تعيين الترايب المحتملة للمعدات	. 2.5.3
49	حساب ثوابت الاستقرار :-	3.5.3
51	تحضير المعدات الصلبة :-	.6.3
53	مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمعدات :-	.7.3
59	التوصيلية الكهربائية المولارية :-	.8.3
61	الحساسية المغناطيسية :-	.9.3
63	الاطياف الالكترونية :-	.10.3
67	الاشكال الفراغية المقترحة :-	.11.3
68	ثانيا:- الاستنتاجات :-	
69	ثالثا:- التوصيات :	

XIV

الاشكال والجداول

رقم الصفحة	الاشكال (رقم الشكل او الجدول)	التسلسل
34	شكل(1-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لامين قاعدة شف HASB.	1
35	شكل (2-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند HSBAN الجديد	2
36	شكل (3-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند HSBAN الجديد.	3
37	الشكل (3-4)، شكل(5-3) طيف تجزؤ الكتلة لليكاند الازو شف الجديد(HSBAN).	4
37	شكل (6-3) طيف تجزؤ الكتلة لليكاند الازو شف الجديد (HSBAN) .	5
38	شكل (7-3) طيف تجزؤ الكتلة لمعقد الكوبلت [Co(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ (H ₂ O) Cl]Cl	6
39	شكل (8-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR لليكاند (HSBAN) .	8
39	شكل (9-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد [Ni(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O)FBr) ₂ (H ₂ O) ₂ .	9
40	شكل (10-3) طيف الرنين النووي البروتوني ¹ H NMR لليكاند (HSBAN) الجديد.	10
41	شكل (11-3) طيف الاشعة فوق بنفسجية - المرنية لليكاند(HSBAN) في مذيب الايثانول.	11
42	شكل (11-3) اطيف الاشعة فوق بنفسجية- المرنية لمحاليل مزج الليكاند(HSBAN) مع المحاليل المائية لايونات العناصر الانتقالية المختارة.	12
43	شكل (12-3) طيف الاشعة فوق بنفسجية - المرنية لليكاند (HSBAN).	13
44-43	شكل (13-3) اطيف الاشعة فوق بنفسجية- المرنية لمحاليل مزج الليكاند(HSBAN) مع المحاليل المائية لايونات العناصر الانتقالية المختارة.	14
44	جدول (1-3): قيم امتصاصيات محاليل المزج ايونات الفلزات مع العضيدة L ₄ لإيجاد الدالة الحامضية المثلى عند التراكيز المثلى.	15
44	شكل (14-3) الدوال الحامضية المثلى لمحاليل مزج الليكاند HSBAN مع الايونات الفلزية المختارة.	16
46	شكل (15-3) الدوال الحامضية المثلى لمحاليل مزج الليكاند HSBAN مع الايونات الفلزية المختارة	17
47	شكل (16-3) منحنيات النسب المولية لايجاد النسبة (M:L) لمعقدات الايونات المختارة لليكاند HSBAN	18
49-48	شكل (17-3) منحنيات النسب المولية لايجاد النسبة (M:L) لمعقدات الايونات المختارة لليكاند HSBAN .	19
51	جدول(4-3) ثوابت استقرار المعقدات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاندات عند التراكيز المثلى	20
52-51	ال (5-3) بعض الثوابت الفيزيائية لليكاندات(HSBAN) و(HSBAN) ومعقداتها الفلزية	21
54	جدول (6-3) قيم ترددات الاشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية	22
55	شكل (18-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Co(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	23
55	شكل (19-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Ni(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	24
56	شكل (20-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	25
56	شكل (21-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Cd(L ₁) ₂]	26
57	شكل (22-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Hg(L ₁) ₂]	27
57	شكل (23-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Co(L ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	28
58	شكل (24-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Ni(L ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	29
58	شكل (25-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu(L ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	30

59	شكل (26-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعد $[Cd(L_2)_2Cl_2]$	31
59	شكل (27-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعد $[Hg(L_2)_2Cl_2]$	32
60	جدول (7-3): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز (1×10^{-3}) مولاري لأنواع مختلفة من الإلكتروليتات في مذيبات مختلفة	33
64	جدول (8-3) قيم التوصيلية المولارية Λ_m لمعقدات الليكاندات (HSBAN & HSBAl) (L_2) في مذيب (DMF & DMSO) بتركيز (1×10^{-3}) مولاري ودرجة حرارة المختبر	34
65	جدول (9-3) : نتائج قياسات الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والحساسية المغناطيسية للمعقدات الكلابية المشتقة من الليكاند (HSBAN " L_1 ")	36
66	شكل (28-3) اطياف معقدات الليكاند (HSBAN L_1)	37
66	جدول (9-3) : نتائج قياسات الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والحساسية المغناطيسية للمعقدات الكلابية المشتقة من الليكاند (HSBAl " L_2 ")	38
67	شكل (29-3) اطياف الليكاند (HSBAl L_2) الالكترونية	39
68	شكل (30-3) الشكل الفراغي الهندسي المقترح لمعقدات الليكاند (HSBAN L_1).	40
69	الشكل (31-3) الشكل الفراغي الهندسي المقترح لمعقدات اليكاند (HSBAl)	41

XIIV

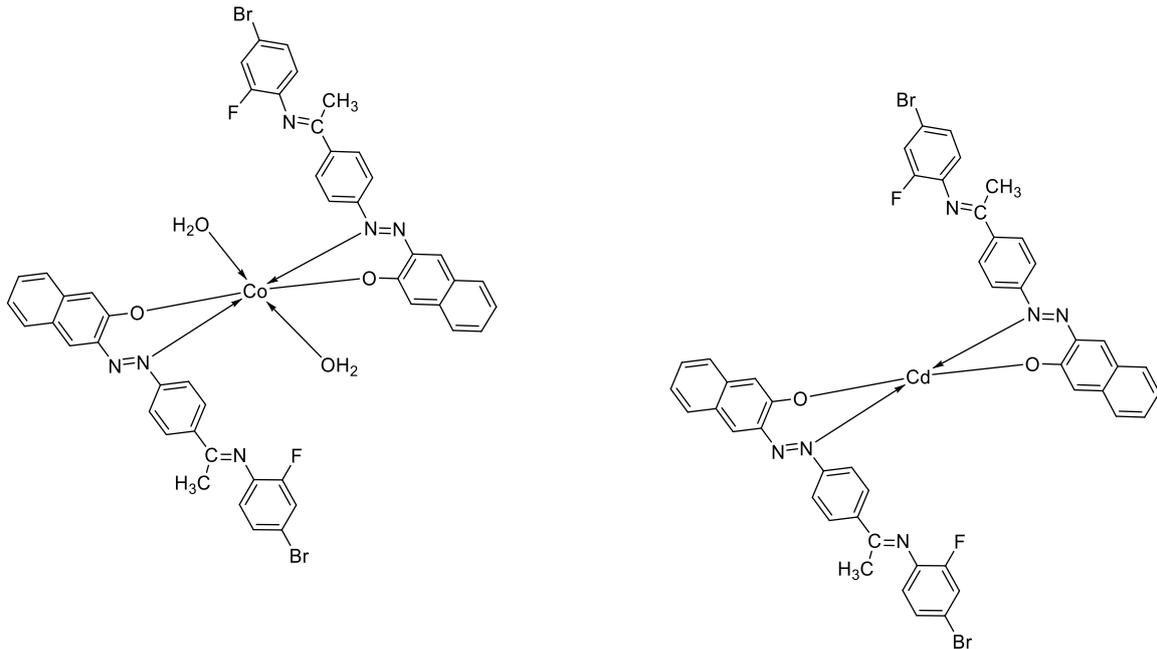
الخلاصة :-

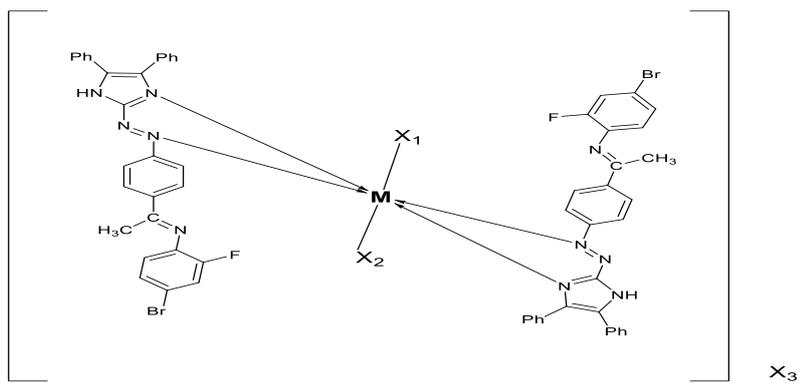
تم تحضير اثنين من (ليكاندات الازو-شف الهايدية) ، وذلك من خلال تحضير مركب اميني لقاعدة شف بوساطة تكاثف (4-امينواسيتوفينون) مع (2-فلورو-4-برومو انيلين)

وتم استعمال الامين المحضر كبادئ في تحضير (ليكاندات الازو-شف)، بطريقة ازوج (ملح الديازونيوم للامين المحضر) مع مكونة الازواج (2-نفثول) لتحضير الليكاند الاول (HSBAN)_{L1} ، ومع مكونة الازواج (4,5-diphenylimidazole)

و لتحضير الليكاند الثاني (HSBAI)_{L2}. تم تشخيص الليكاندات الجديدة المحضرة باستخدام العديد من التقنيات الطيفية (كثقتية الاشعة تحت الحمراء وطيف تجزؤ الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الاشعة فوق بنفسجية-المرئية فضلا عن التحليل العنصري الدقيق) للتأكد من صحة التحضير للمركبات. ولكل ليكاند تم تحضير خمسا من معقدات ايونات العناصر الانتقالية ثنائية الشحنة الموجبة (للكوبلت والنيكل والنحاس والكاديوم والزنابق) إلى جانب تشخيصها في بعض من التقنيات المسبوقة الذكر ، اذ حضرت المعقدات الصلبة بعد معرفة الظروف المثلى للتحضير من تركيز ودالة حامضية pH ومعرفة النسبة المولية اللازمة لتحضير المعقدات والتي كانت 1:2(M:L) ولجميع المعقدات المحضرة. فيما استعملت تقنيات تكميلية لاقرار الصيغة البنائية الهندسية للمعقدات

(كالامتصاص الذري والتوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية والاطياف)، ومن خلال النتائج مجتمعة امكن اقتراح الشكل الهندسي ثنائي السطوح لجميع المعقدات عدا معقدي (الكاديوم والزنابق) لليكاند الاول فقد كانت رباعية السطوح.

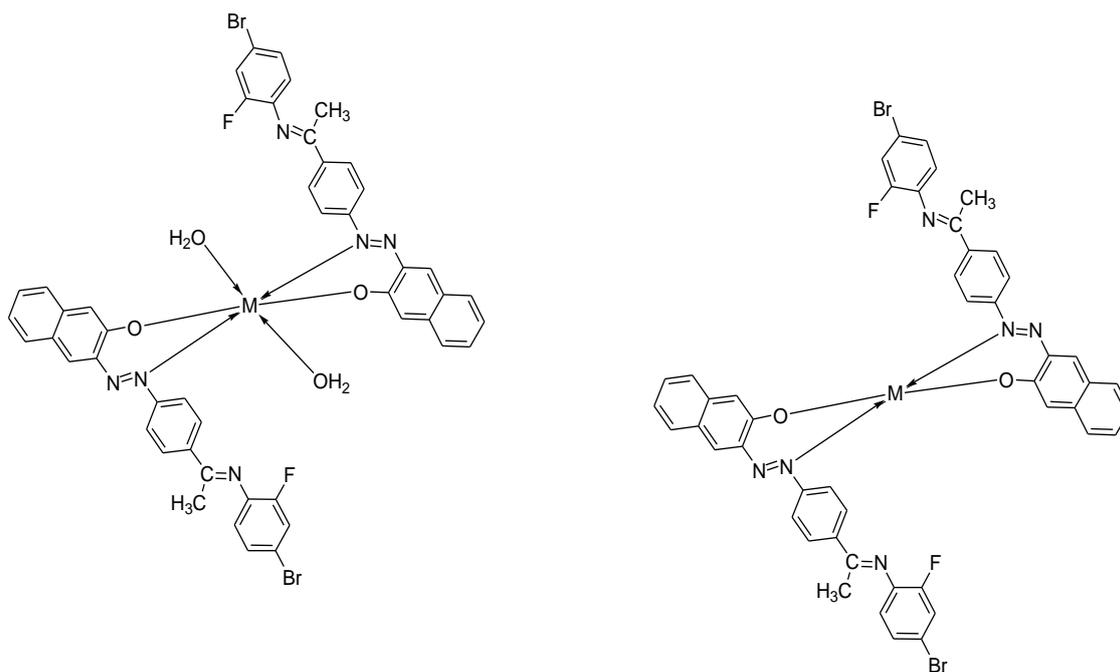


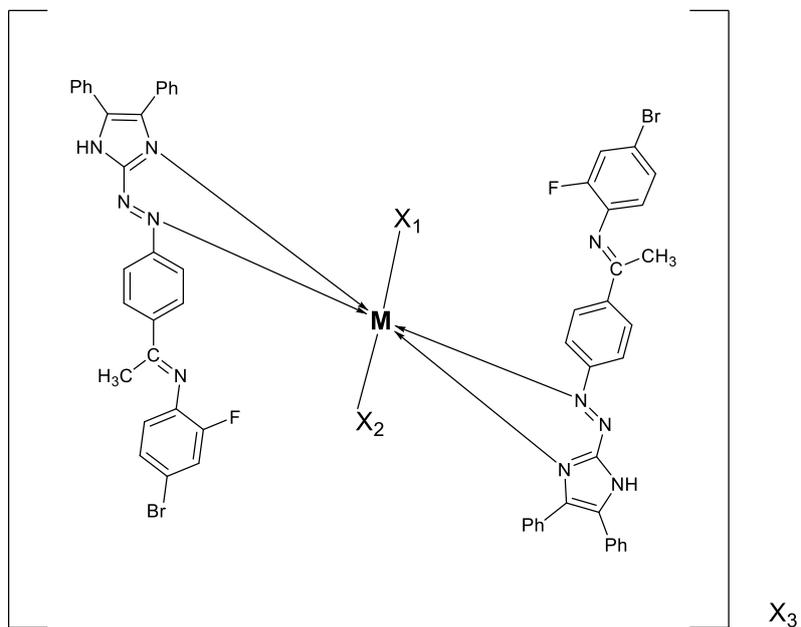


M = Co and Cu complexes , $L_1 = \text{Cl}$, $L_2 = \text{H}_2\text{O}$, L_3
 Ni complex $X_1 = X_2 = \text{H}_2\text{O}$, $X_3 = 2\text{Cl}$
 Cd and Hg complexes , $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{Cl}$, $X_3 = 0$

Summary

Two new halogenated azo-Schiff ligands were prepared via the synthesis of amino Schiff base. The amino Schiff base was first synthesized from the condensation of 4-amino acetophenone with 2-fluoro-4-bromo aniline. The amino Schiff base was utilized as a precursor in the azo-Schiff base preparation by the coupling reaction of the diazonium salt with the coupling component (2-naphthol) to form **L₁**(3-((E)-(4-((E)-1-((4-bromo-2-fluorophenyl) imino)ethyl) phenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol (**HSBAN**), and with the coupling component (4,5-diphenylimidazole) to formed **L₂**((E)-N-(4-bromo-2-fluorophenyl)-1-(4-((E)-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl) diazenyl) phenyl) ethan-1-imine) (**HSBAI**). These new ligands were characterized by many techniques, such as FTIR spectroscopy, Mass spectrometry, ¹HNMR, UV-Visible spectroscopy, and CHN elementary analysis, to ensure their synthesis. Five divalent transition metal ions Complexes (Co, Ni, Cu, Cd, and Hg) were prepared and characterized, beyond the determination of the optimal condition (concentration, pH value, and the mole ratio M:L), using UV-visible studies. In addition, complementary techniques, such as atomic absorption, electrical conductivity and magnetic susceptibility, were performed to deduce their geometries. The comprehensive study suggested an octahedral geometry for all complexes except (Cd&Hg) complexes of the first ligand.



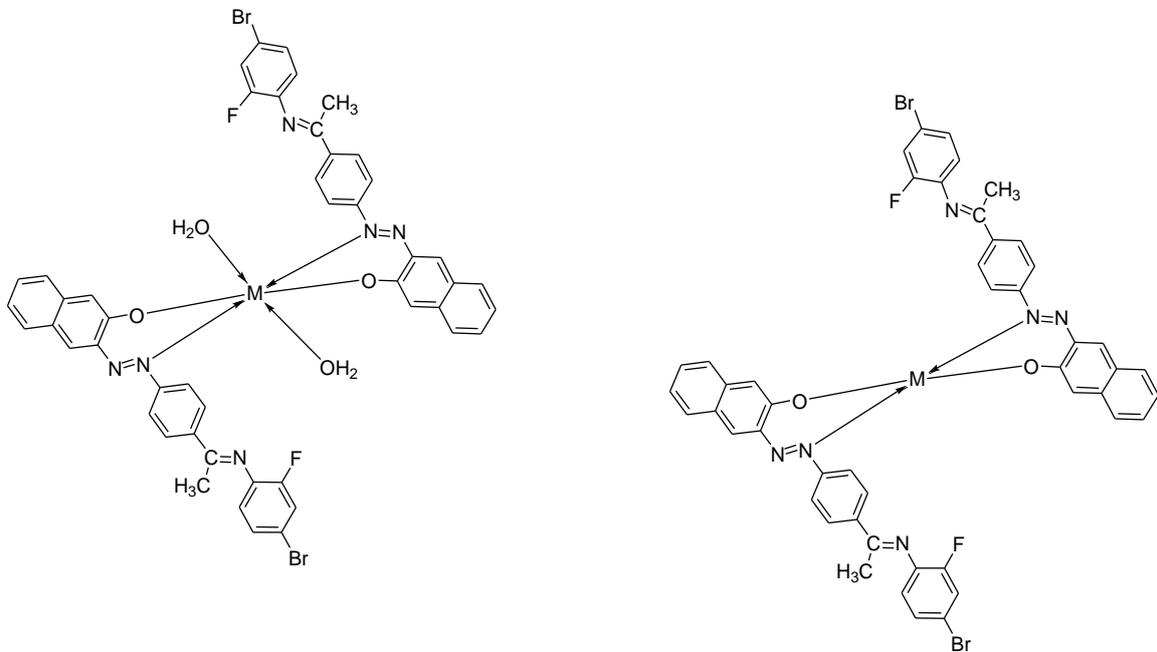


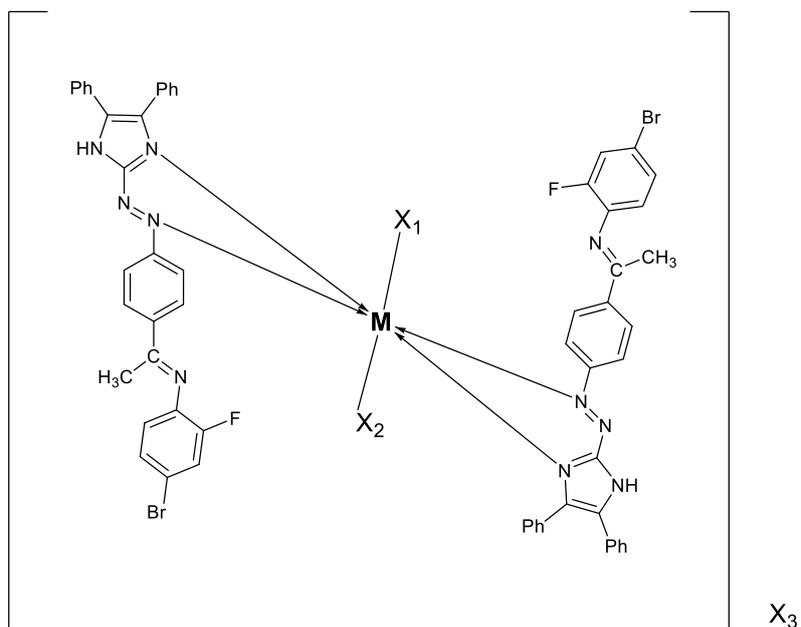
M = Co and Cu complexes , $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{H}_2\text{O}$, X_3
 Ni complex $X_1 = X_2 = \text{H}_2\text{O}$, $X_3 = 2\text{Cl}$
 Cd and Hg complexes , $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{Cl}$, $X_3 = 0$

الخلاصة :-

حضرت اثنان من ليكاندات الازو-شفف الهاليدية ، من خلال تحضير مركب اميني لقاعدة شفف بوساطة تكاثف (4-امينواسيتوفينون) مع (2-فلورو-4-برومو انيلين)، ومستعملا لذلك الامين المحضر كبادئ في تحضير ليكاندات الازو-شفف، بطريقة ازوج ملح الديازونيوم للامين المحضر مع مكونة الازواج (2-نفثول) لتحضير الليكاند الاول (HSBAN)_{L1} ، ومع مكونة الازواج (4,5-diphenylimidazole) لتحضير الليكاند الثاني (HSBAI)_{L2}. تم تشخيص الليكاندات الجديدة المحضرة باستخدام العديد من التقنيات الطيفية (كثقتية الاشعة تحت الحمراء وطيف تجزؤ الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الاشعة فوق بنفسجية-المرئية فضلا عن التحليل العنصري الدقيق) للتأكد من صحة التحضير للمركبات. ولكل ليكاند تم تحضير خمسا من معقدات ايونات العناصر الانتقالية ثنائية الشحنة الموجبة (للكوبلت والنيكل والنحاس والكادميوم والزنابق) اضافة لتشخيصها في بعض من التقنيات المسبوقة الذكر ، اذ حضرت المعقدات الصلبة بعد معرفة الظروف المثلى للتحضير من تركيز ودالة حامضية pH ومعرفة النسبة المولية اللازمة لتحضير المعقدات والتي كانت 1:2(M:L) ولجميع المعقدات المحضرة. فيما استعملت تقنيات تكميلية لاقرار الصيغة البنائية الهندسية للمعقدات .

(كالاتصاص الذري والتوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية والاطياف)، ومن خلال النتائج مجتمعة امكن اقتراح الشكل الهندسي ثماني السطوح لجميع المعقدات عدا معقدي (الكادميوم والزنابق) لليكاند الاول فقد كانت رباعية السطوح.





M = Co and Cu complexes , $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{H}_2\text{O}$, X_3
 Ni complex $X_1 = X_2 = \text{H}_2\text{O}$, $X_3 = 2\text{Cl}$
 Cd and Hg complexes , $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{Cl}$, $X_3 = 0$

الفصل الأول

المقدمة

1.1. مقدمة عامة :-

وجد لموضوع الكيمياء التناسقية اهتمام وبحث في نهاية القرن التاسع عشر وحازت ابان النصف الثاني من القرن (العشرين) على مساحة واسعة في الكيمياء اللاعضوية ،خلال معرفة نظرية التناسق في عام 1893 م ،اذ طرحت اراء لمجموعة من العلماء ، واهمهم العالم السويدي (werner)⁽¹⁾ الذي اوضح طبيعة ترابطات المركبات التناسقية خلال نظريته التي تعد اساسا للنظريات الحديثة التي بينت عدة قواعد اساسية للمركبات التناسقية وهي:-

1. تمتلك الذرة او الايون الفلزي نوعين من التكافؤ ويدعى المتأين منها بالتكافؤ الاولي ويمثل عدد التاكسد ، بينما يطلق على التكافؤ الثانوي غير متاين بعدد التناسق.

2. تشبع تلك الانواع من التكافؤات بايونات سالبة (على الغالب) اوجزيئات متعادلة او كليهما.

3. تتجه التكافؤات الثانوية في الفراغ لتكسب المعقدات اشكالها الفراغية.

فيما عرف العالم (Lewis)⁽²⁾ عملية التناسق على انة (تفاعل حامض-قاعدة) باعتبار ان الذرة المركزية (او الايون) كحامض لويس(المادة المستقبلية للالكترونات)لامتلاكه لاوربيتالات فارغة او غير ممتلئة كليا، فيما تعد الليكاندات قواعد لويس كونها(الجزء الواهب للمزدوجات الالكترونية) ،إن تلك الاواصر التساهمية-التناسقية نتاج تفاعل هاتين المكونتين وتكوين المعقدات وذلك لميل الذرة او الايون الموجب لاشباع اوربيتالاتها الفارغة والمهيئة طاقيا للوصول إلى الترتب الالكتروني المكتمل (ترتيب الكتروني مشابه لاقراب غاز نبيل).

توجد العديد من العوامل المؤثرة على استقرارية تلك المركبات التناسقية(المعقدات)، فهناك ما يتعلق منها بالايون الفلزي من ناحية الحجم والشحنة، واخرى تتعلق بطبيعة الليكاندات الواهبة وما تحويه من ذرات مانحة للمزدوجات الالكترونية اللاتاصرية تساندها وجود مجموعات ساحبة او دافعة ومواقعها وقابليتها لتكوين حلقات كلابية. يمكن تصنيف انواع الليكاندات الى نوعين (العضوية منها واللاعضوية) وتتضوي ايونات الهالوجينات السالبة واشباهها مثل (ايون السيانيد والسيانات والثايوسيانات والازيد) اضافة الى الاوكسجين والنتروجين والكبريت والفسفور تحت عنوان الصنف الثاني من الليكاندات.

فيما تعد الليكاندات العضوية) وهي المركبات العضوية الحاوية على تلك الانواع من الذرات السابقة الذكر) الأكثر شهرة واتساعاً بسبب العمل المتواصل لتحضيرها من قبل الباحثين في مجال الكيمياء العضوية⁽³⁾.

اتسمت تلك الليكاندات بعدة ميزات كاوزانها الجزيئية العالية وقابلية ذوابنها الجيدة في الكثير من المذيبات العضوية وشحذ ذوابنها في الماء مكنتها من استعمالها كمرسبات في مجال الكيمياء التحليلية⁽⁴⁾، اضافة لقدرتها على التقدير الطيفي خلال تكوينها لمحاليل ملونة ورائقة في المدى المرئي من الطيف مع كم كبير من الايونات الفلزية تختلف عن الوان الليكاندات ذاتها، وذلك لوجود المجموعات الملونة الكروموفورية كمجاميع (N=N,C=N) وغيرها ، وفي بعض الأحيان تتواجد مجاميع مطورة للون اوكسوكرومية كمجاميع (-OH أو -Br أو -Cl أو -SH أو -NH₂) والتي تزيد من ذوبانية الليكاندات ومعقداتها الفلزية عندما تدخل في تراكيبها ، فضلاً عن زيادة انتقائية تلك الليكاندات، مما حدى في امكانية استعمالها لتقييس كميات ضئيلة من الايونات الفلزية الموجودة في العديد من النماذج الزراعية منها والصناعية والحيوية.

لذا التزمنا بالخوض ولو بشيء من الايجاز عن كيفية تحضير هذا النوع من الليكاندات العضوية واهم ما تميزت به من خصائص واساليب ارتباطها مع مختلف الايونات الفلزية فضلاً عن بعض من استعمالاتها في مجالات الحياة.

2.1. قواعد شف :

تعرف المركبات العضوية الحاوية في تراكيبها الكيميائية على مجموعة الأزوميثين (C=N) كمجموعة فعالة بقواعد شف⁽⁵⁾، وتعود تسميتها الى هوكو شف⁽⁶⁾ (Hugo Schiff) والذي إليه يعود الفضل في تحضير أول مركب عضوي يحتوي في تركيبه مجموعة الأزو ميثين (=C=N-) ، من تفاعل تكثيف بعض من مشتقات الكاربونيل مع أمينات أولية في مذيبات متباينة لها القدرة على سحب جزيئات الماء كنواتج من التفاعل المذكور، وتتصف هذه المركبات بالصيغة العامة (R"R'C=NR) ويمثل كل من (R' و R") مجموعة إيفاتية أو أروماتية أو ذرة هيدروجين وحين تمثل (R) حلقة بنزين معوضة أو غير معوضة عندها تدعى قواعد شف بالأنيلات أو البنزانيولات⁽⁷⁾.

تمتلك قواعد شف خصائص فيزيائية وكيميائية عديدة تؤهلها للولوج في تطبيقات كثيرة كالارتباط بالعديد من أيونات العناصر لتكوين المعقدات او تحضير مشتقات الغلق الاحلقه ، والتي أثبتت فائدتها في العديد من التطبيقات العملية في مجالات عدة⁽⁸⁾، اذ قام الباحثون في السنوات الاخيره بتركيز دراساتهم على استعمالها كمحفزات في مجالات الكيمياء العضوية⁽⁹⁾ والصناعية، وقد تُعزى فعالية قواعد

شف الى وجودالمزدوج الألكتروني غير التأصري ذي التهجين (sp^2) لذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين أنفة الذكر.

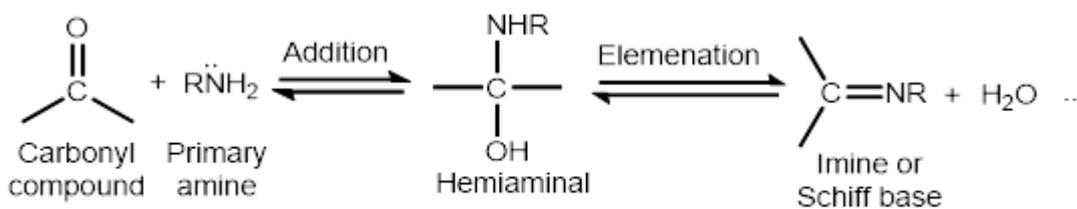
تتمتع قواعد شيف بالعديد من المزايا ، أهمها الثبات العالي نسبيا ، ويرتبط هذا الثبات المركبات اللازمة لتحضير هذه القواعد (مركبات الكربونيل والأمينات) من حيث الخصائص العطرية ، والتي غالبًا ما تكون صلبة. ولها استقرار حراري نسبي⁽¹⁰⁾، بينما اتصفت قواعد شف المشتقة من المركبات الإليفاتية⁽¹¹⁾ بصفاتها السائلة ويعزى الإستقرار لقواعد شف الأروماتية إلى حصول حالة الرنين للمجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزوميثين⁽¹²⁾.

تم استخدام العديد من هذه القواعد كروابط لوجود مجموعة الأزوميثين وتم تصنيفها تحت اسم ليكاند (مانح - متقبل)⁽¹³⁾ من أجل إعطائها شحنة جزئية من زوج الإلكترون من ذرة النيتروجين للمجموعة المشار إليها أعلاه بأصرة سكما (σ -Donor) والذي يؤدي إلى زيادة الكثافة الاللكترونية على الذرة أو الأيون الفلزي مما يحدو بالأيون إلى إرجاع جزء من فائض الشحنة إلى اوربيتال (π^*) لمجموعة الأزوميثين ($C=N$) عندها تكون مصداقا لتسميهابالليكاند (π -Acid ligand).

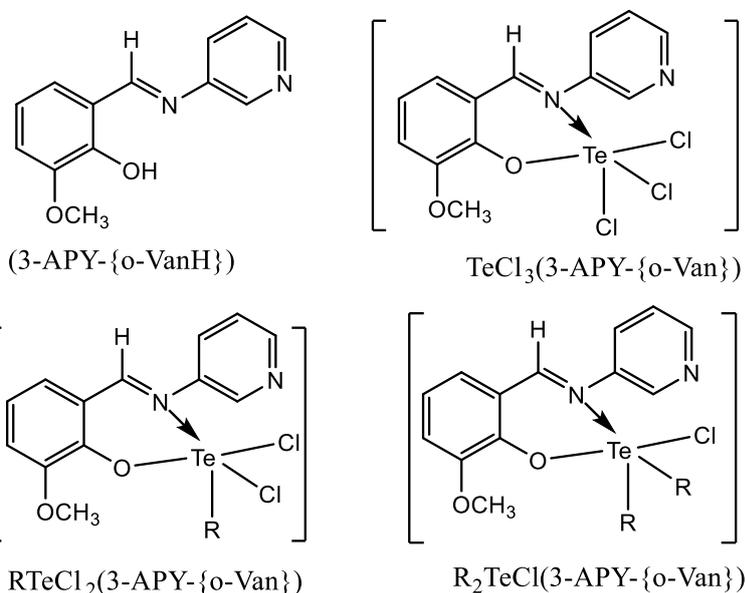
1.2.1. طرائق تحضير قواعد شف وبعض استعمالاتها :

تختلف طرق تحضير هذا النوع من المركبات باختلاف المواد الخام اللازمة لتحضيرها ، والمذيبات المستخدمة في حالة العمل في المرحلة السائلة ، ومتغيرات فيزيائية معينة لدرجة الحرارة والضغط اللازمة لإتمام عملية التحضير. لذكر دور المحفز الذي له تأثير كبير في الحصول على منتج أكثر وفرة وعالية النقاوة. فيما يأتي مراجعة مبسطة لبعض هذه الطرائق

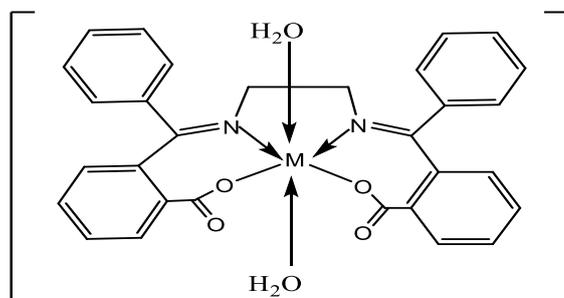
1. تحضير قواعد شف من تكثيف كميات متكافئة من الألهيدات أو الكيتونات (الأليفاتية أو الاروماتية) بالأمينات الأولية أو الأليفاتية أو الاروماتية أو الأمونيا ، بوجود حامض الخليك الثلجي أو حامض الهيدروكلوريك كعامل محفز^(14,15). وهي الطريقة الأكثر شيوعا في تحضيرقواعد شف، فيما تجدر الإشارة إلى أن هذه الطريقة قد استخدمت لاكتشاف أو تحديد كمية الألهيدات أو الكيتونات ، وكذلك لتنقية المركبات الأمينية أو الكربونية أو حماية هذه المجموعات⁽¹⁶⁾. وتبين بالمعادلة (ادناه) طريقة التحضير المذكورة.



حضر الباحث Malik وجماعته⁽¹⁷⁾ قاعدة شف بالطريقة اعلاه من تكاثف *O*-Vaniline مع مركب 3-aminopyridine ومنها استطاع تحضير عدة معقدات للتليريوم الرباعي وتشخيصها بالوسائل الطيفية ، اذ اقترح الشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلاثي ذو التناسق الخماسي) لمعقداته المحضرة بالاضافة الى دراسة فعاليتها الحيوية .

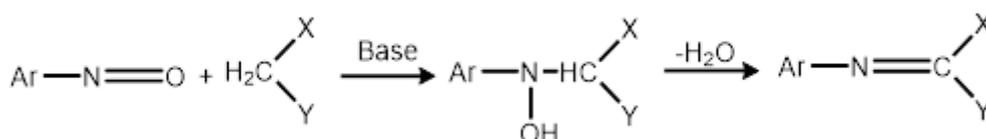


ومن تكثيف حمض البنزويك 2-بنزويل مع الإيثيلين ثنائي الامين امكن تحضير قاعدة جديدة⁽¹⁸⁾ ،حيث حضرت العديد من معقدات هذه القاعدة لايونات المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس والزنبق ثنائية الشحنة الموجبة ،مع اجراء قياسات الفعالية الحيوية للعديد من البكتيريا والفطريات.



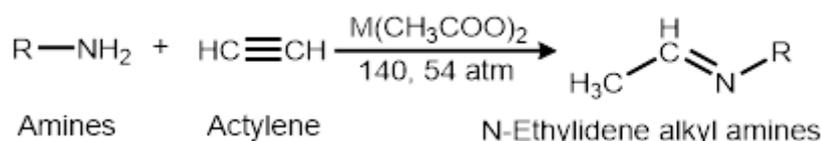
M= Cu(II),Ni(II),Co(II),Mn(II)and Hg(II)

2. تحضر قواعد شف من تكائف مركبات النتروز الأروماتية والمركبات الحاوية على مجموعة مثيلين فعالة مثل أسترات المالنونيك وأسترات البيتا كيتون (β -ketoesters) والفلورينات (Fluroenes) والبيتا ثنائي كيتونات (β -diketones) في محيط قاعدي لتعطي مشتقات الهيدروكسيل أمين الوسطية التي يعقبها سحب جزيئة ماء للحصول على مجموعة الأزوميثين، واستعملت القواعد (هيدروكسيد الصوديوم او كاربوناته أو البريدين) للغرض المطلوب. وكما توضح المعادلة ادناه سير التفاعل (19).

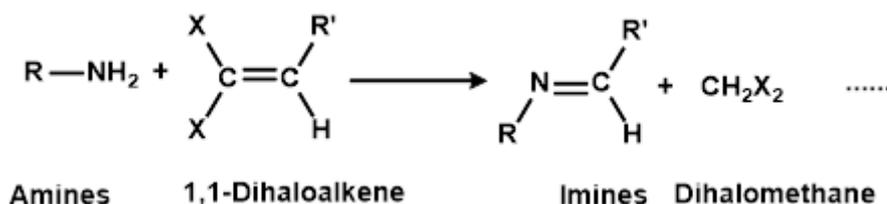


X,Y=Electron withdrawing groups.

3. تفاعل الأستيلينات⁽²⁰⁾ مع الأمينات الأولية تحت ظروف قاسية من درجة حرارة وضغط عاليين وبوجود ملح الخلات لبعض عناصر الزمرة (IIB) كمحفزات لتحضير قواعد شف وكما مبينه في المعادلة ادناه.



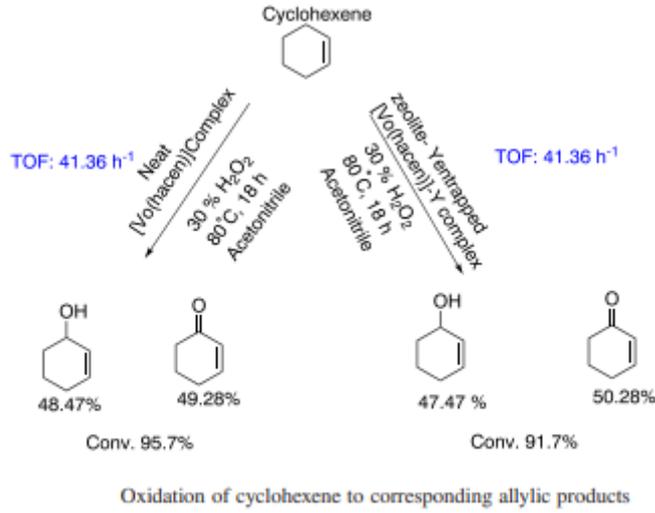
4. يمكن استخدام الألكينات ثنائية الهاليد التوأمية كمادة أولية في تحضير قواعد شف عند تفاعلها مع امينات ثانوية⁽²¹⁾ ويمكن ايضاح سير التفاعل بالمعادلة.



تكن اهمية الاهتمام بتطوير قواعد شف لتعدد استخدامها في كثير من مجالات، لذلك فضلنا ذكر بعضها :

ففي المجال الصناعي وجد أن لبعضها تأثير مهم في تثبيط عملية التآكل⁽²²⁾، وأخرى كمواد معجلة في تقسية المطاط⁽²³⁾، ولبعض من معقدات قواعد شف المرتبطة بالبوليمر⁽²⁴⁾ اثر على تحلل

بيروكسيد الهيدروجين واكسدة حامض الاسكوريك، او كعامل محفز في اكسدة الكثير من المركبات العضوية (25) كما في اكسدة السايكلوهكسين الى الاليلات باستخدام معقدات قواعد شف.



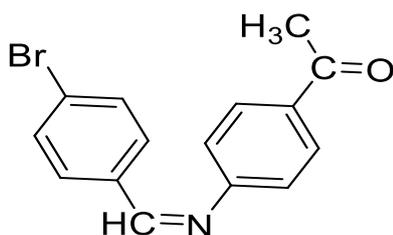
اما في مجال الكيمياء التحليلية فقد تم استخدامها في تصنيع الأقطاب الانتقائية للعديد من أيونات المعادن (26). وفي التعيين النوعي والكمي للعديد من الايونات الفلزية، لقدرتها على تكوين معقدات كلينية مستقرة وملونة (27) وفي مجال الاستخلاص ، تم استخدام بعض منها في استخلاص اليورانيوم (VI) والثوريوم (VI) (28).

ازدادت اهمية قواعد شف ومعقداتها بعد تطبيق الكثير منها في المجالين الطبي والصيدلاني ،بسبب أثرها العالي بهذا الجانب الحيوي ، حيث وجد للكثير منها فعالية الاحياء المجهرية كتأثير قواعد شف المشتقة من كيتونات الحلقات غيرمتجانسة (29) وتأثير معقدات المولبيديوم الرباعي والمنغنيز الثنائي لقاعدة شف المشتقة من الهيدرازين كاربوكساميد والهيدرازين كاربوثايميد (30) على بكتريا *E. Coli* و بكتريا *X. Compestris* ، كما وان لمعقد الفضة الاحادي (31) اثر كبير على فايروس *Cucumber mosaic*.

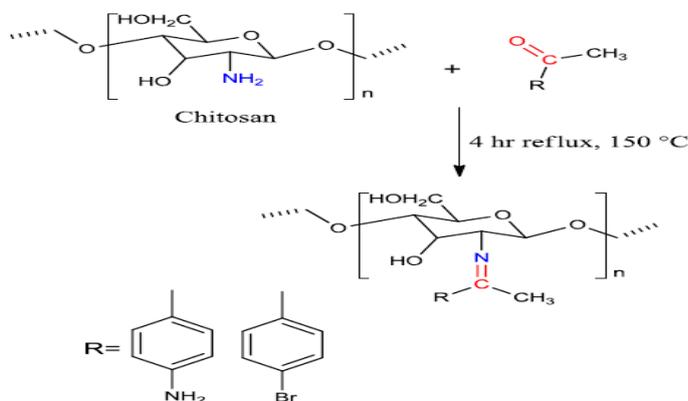
تصف قواعد شف مشتقات الثيازول (32) بأن لها فعالية عالية كمضادات للالتهابات وكمسكنات ، ولمعقدات قواعد شف لعناصر (Co,Ni,Cu&Zn) لقواعد شف الناتجة من السلسلديهايد و 2 و 4-ثنائي هيدروكسي بنزالديهايد (33) مع الاحماض الامينية الكلايسين والالانين لها فعالية مضادة للاورام السرطانية وبالترتيب Ni<Cu<Zn<Co ، وان لمشتقات الازو-قاعدة شف الاريلية فعالية تثبيطية عالية تجاه الخلايا السرطانية (34).

2.2.1. قواعد شف المشتقة من 4-امينو الاسيتوفينون

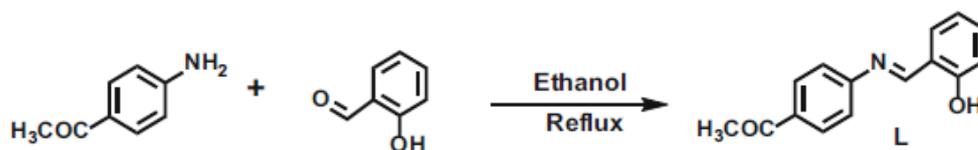
أن لجزيئة 4-امينو اسيتوفينون مجموعتين فعاليتين تمكنها من تحضير الكثير من المركبات العضوية المهمة ومشتقاتها كالأزو وقواعد شف وغيرها ، ويمكن اقحام كلا من مجموعتي الامين والكاربونيل في تفاعلات تكوين قواعد شف ، حيث تمكن Ramadan وجماعته⁽³⁵⁾ من تحضير قاعدة شف بشكل حرف V من تفاعل 4-امينواسيتوفينون مع 4-ابروموبنزالديهايد واجراء الفعالية الحيوية للعديد من معقدات العناصر الانتقالية .

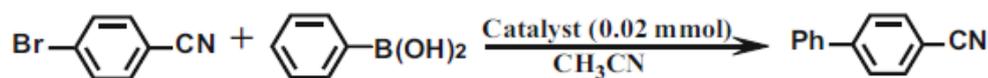


واستعمل الكيتوزان⁽³⁶⁾ (السكر الاميني المتعدد) في تحضير قاعدة شف مع 4-امينواسيتوفينون وقيست له الفعالية الحيوية للعديد من الاحياء المجهرية وادخل في 4 انواع من الخطوط السرطانية لمعرفة المدى التاثيرعلى تلك الانواع من السرطانات.

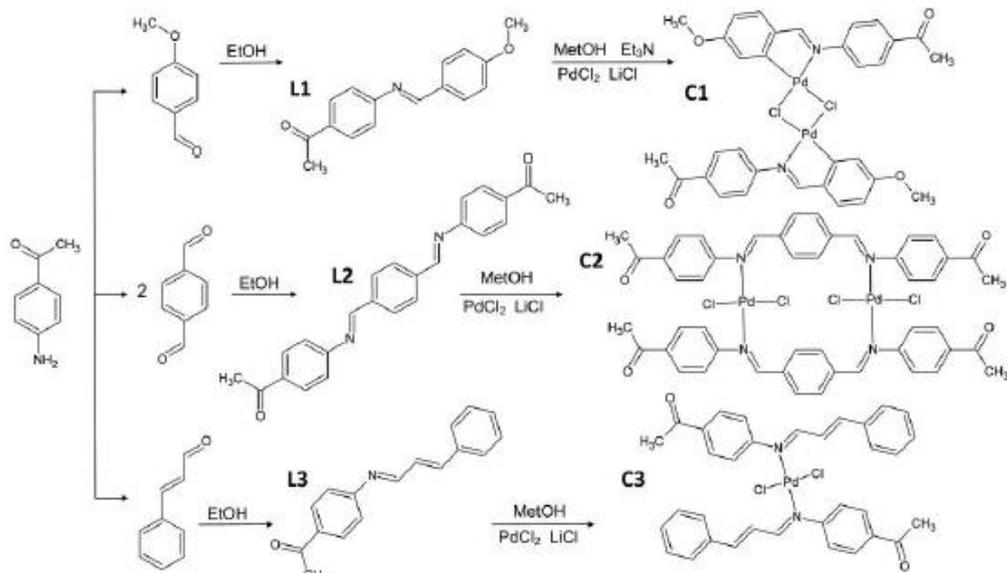


فيما كان لقاعدة شف المحضرة من تفاعل 4-امينواسيتوفينون مع السلسلدهايد ومعقداتها الفلزية (للحديد الكوبلت والنيكل والنحاس) اثر كبير في زيادة منتج تفاعل Suzuki-Miyaura كعامل مساعد للتفاعل.

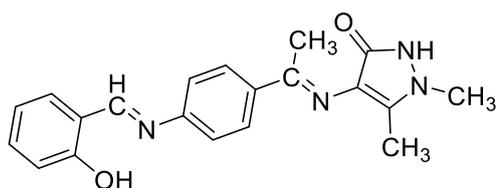




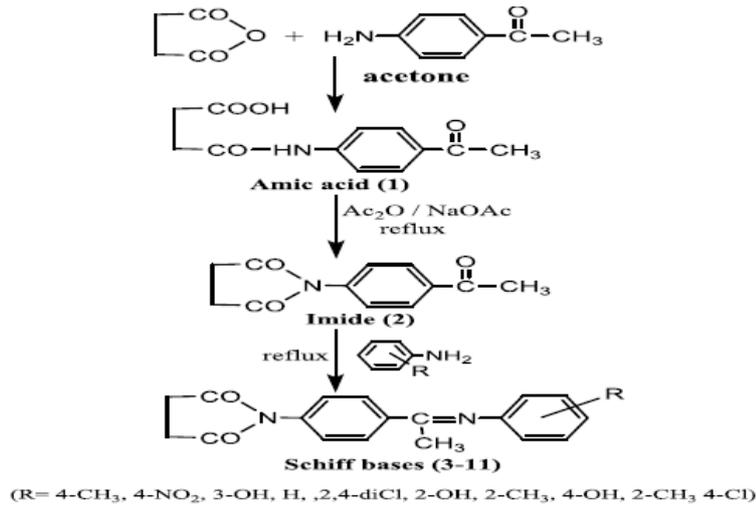
ولمعدقات البلاديوم لقواعد شف المحضرة من تكاثف 4-امينواسيتوفينون مع الديهايدات مختلفة اثر في تثبيط سرطان الجلد (37) Meloma.



فيما حضر صالح وجماعته (38) ليكاند ثنائي الشف جديد خلال تكاثف 4-امينواسيتوفينون مع السلسلديهايد وتكثيف المركب المتكون مع 4-امينوانتيايرين تحضر والعديد من المعقدات الفلزية لها.



كما حضرت عدة مشتقات قواعد شف اعتمادا على N-(اسيتوفنيل)سكسنامايد من قبل Ahlam و Ali وتم تقييم فعاليتها الحيوية البكتيرية (39).



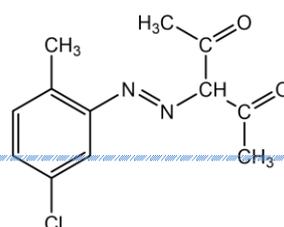
3.1. مركبات الأزو :

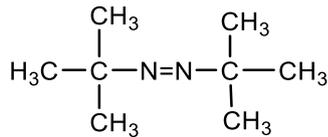
يُعطى هذا الاسم للمركبات التي تحتوي في تركيبها الكيميائي على مجموعة الأزو الجسرية (-N = N-)⁽⁴⁰⁾. جذب هذا النوع من المركب انتباه العديد من الباحثين، بسبب السهولة النسبية في التحضير من ناحية ، والوفرة الكبيرة ورخص المواد اللازمة لتحضير أملاح الديازونيوم أو مكونات الأزواج من ناحية أخرى .

تصنف مركبات الأزو بصنفين أساسيين هما مركبات الأزو (الأليفاتية والاورماتية) أذ يعود هذا التصنيف وفقا للمجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو سابقة الذكر، ولم يتم التعرف على صبغة تنتمي إلى هذه الفئة من المركبات العضوية من المركبات المنتجة طبيعيا، وبالتالي فإن جميع مركبات الأزو مصنعة⁽⁴¹⁾ ، أن الاهتمام بتلك المركبات وتحضيراتها المتزايدة لم يات عشوائيا،انما جاء توافقا معالتطبيقات الواسعة لها في مجالات شتى⁽⁴²⁾.

تختلف مركبات الأزو تبعا لطبيعة المواد الداخلة في تركيبها، بحيث يمكن أن تتماثل أو تتباين طرائق تحضيرها اعتمادا على نوع الامين المستعمل كملح ديازونيوم ونوع مكونة الأزواج التي تجهز بموقع ذي كثافة الكترونية عالية للأزواج وتكوين مركب الأزو، لذا امكن استعمال مركبات حلقيه متجانسة أو غير متجانسة ، خماسية أو سداسية ، معوضة أو غير معوضة ، للحصول على مركبات أزو ذات خصائص معينة اقحمت في العديد من الاستخدامات.

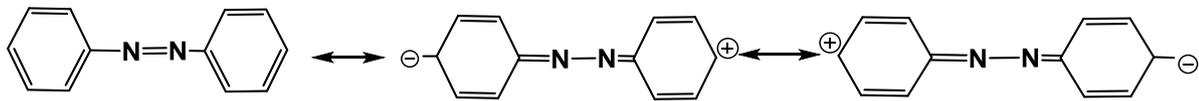
تمتاز مركبات الأزو الأليفاتية باستقراريتها الواطنة وتعد الاقل انتشارا، وذلك لتحللها السريع إلى الهيدروكربون والنيتروجين⁽⁴³⁾، وعلى الرغم من ذلك امكن تحضير البعض منها لمركبات تعاقب الاصرة المزدوجة مثل أسيتيل أسيتون⁽⁴⁴⁾ أو جزيء ذرة كربون حمضي مثل جزيء ثنائي سيانوبيوتان⁽⁴⁵⁾ وكما في أدناه.





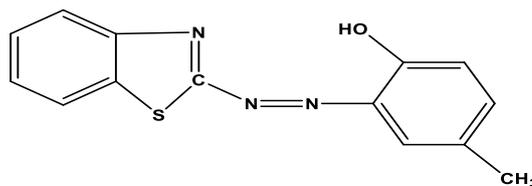
1,2-di-*tert*-butyldiazene

بينما يتميز النوع الثاني مركبات الأزو الأروماتية بانها الأكثر شهرة والاسهل بطرق التحضير نسبيا وتعدد استعمالاتها ، حيث ترتبط بطرفي مجموعة الأزو الجسرية مركبات حلقية (متجانسة أو غير متجانسة)، وان الاستقرار الملحوظ لها قد يعزى الى ظاهرة الرنين الحاصل في الجزيئة، ومن ابسط مركبات الأزو متجانسة الحلقة مركب الأزو بنزين (Azobenzene) وقد اكتسب هذا المركب استقراره من صيغ الرنين المبيئة في الصيغة ادناه.

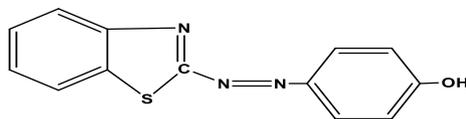


تعد الذرات الحاملة للمزدوجات الالكترونية المنفردة والداخلية ضمن تركيب الحلقة غير المتجانسة مهمة في اضعاء التناسق جنبا مع مجموعة الأزو وتكوين حلقات كليئية مستقرة مع العناصر وايوناتها، لتزيد من استقرارية المعقدات المتكونة⁽⁴⁶⁾ ، ولا ننسى العوامل الأخر المرتبطة بأيون العنصر (كالشحنة ونصف القطر)⁽⁴⁷⁾.

ووجد أن للمجموعات الاوكسو كرومية الحاملة للبرتون القابل للفقدان كمجاميع (OH,SH,COOH,NH₂) والتي تعمل على اختزال شحنة المعقد المتكون، والواقعة بموقع اورثو لمجموعة الأزو التناسق مع الايونات بعد فقدانها للبروتون والترابط تساهميا وتكوين حلقة مخلبية خماسية أو سداسية الأضلاع، اعتمادًا على طبيعة نوع الحلقات العضوية المرتبطة على جانبي مجموعة azo المذكورة أعلاه⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾، كما في 2-[2' - بنزو ثيازوليل أزو]-4- ميثيل فينول كمثال لهذا النوع⁽⁵¹⁾.



بينما وجود المجاميع بموقع البارا وبعد المجموعة عن مجموعة الازو الجسرية لا يؤهلها للمشاركة في التناسق سابق الذكر ، كالمركب 4- [2'-بنزوثيرازوليل آزو]] فينول يتضمن في تكوينه على مجموعة الهيدروكسل لذات الدراسة. أظهرت نتائج العديد من الدراسات أن أكسجين المجموعة المذكورة لا يشارك في عملية التناسق.



1.3.1. تصنيف مركبات الازو:-

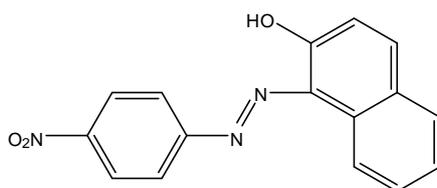
كما ويمكن ان تصنف مركبات الازو بحسب عدد مجاميع الازو الموجودة في المركب الى:-

1. مركبات احادية الازو

وتعرف بتلك المركبات الحاوية على مجموعة ازو جسرية واحدة في تركيبها وتعد الاكثر شهرة

نسبة لنظيراتها مثل (بارا نيترو بنزين آزو) -2- نفثول(PAN)⁽⁵²⁾ والمعروف بـ (Para Red)

(R) والمبين صيغته التالية.

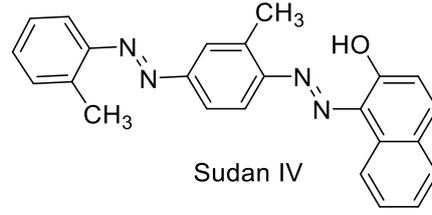
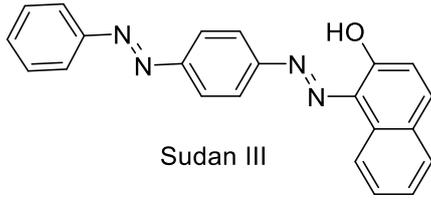


(Para Red R)

2. مركبات ثنائية الازو

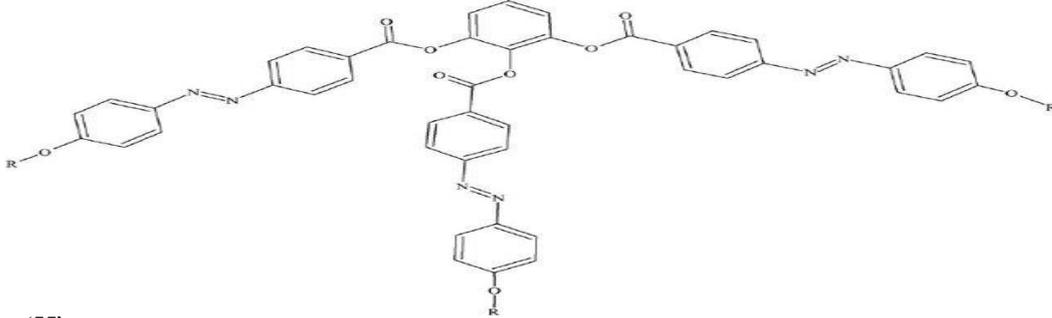
وتعرف بمركبات الازو الحاوية على مجموعتي الازو الجسرية في طياتها كمثل صبغات

Sudan III و Sudan IV⁽⁵³⁾.

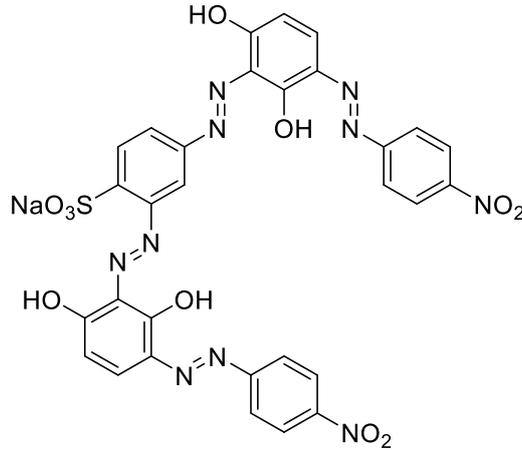


3. مركبات ثلاثية الازو

وهي مركبات الازو التي توجد ثلاث مجموعات ازو ضمن تركيبها كمثل المركب ثلاثي الازو والمستخدم كبلورات سائلة⁽⁵⁴⁾.



كما ويمكن ان تكون اكثر وهي قلة كما في المركب رباعي الازو Acid Brawn 123⁽⁵⁵⁾



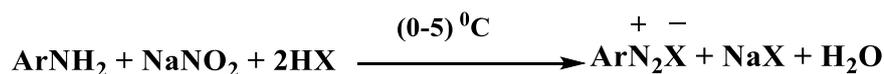
2.3.1. تحضير مركبات الازو:-

تباينت طرائق عدة لتحضير مركبات الازو ، فبعضها شائع ، وبعض الآخر يظل خاضعاً لقدرات (الباحثين) على كيفية الحصول على التكنولوجيا المطلوبة أو صعوبة تطبيق بعض هذه التقنيات ، وهنا نذكر بعضاً منها :

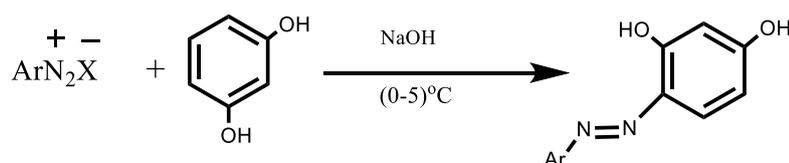
أ- الطريقة التقليدية :

تتميز بأنها الطريقة الأكثر شيوعاً والأكثر استعمالاً للحصول على مركب الازو المطلوب ، وتتلخص هذه الطريقة في الحصول على ملح الديازونيوم من الأمين المجهز لهذا الغرض، ويتصف الملح

الناتج بخصائص الكتروفيلية⁽⁵⁶⁾ واضحة بوسعه الاقتران مع مركبات تمتلك كثافة الكترونية عالية في موقع مناسب تراكيبها الكيميائية، لذا استغلت هذه الحقيقة في حقل الكيمياء التحليلية لتقدير الكثير من المركبات الفينولية او المركبات العضوية غير المتجانسة منها (الاميدازول والثيازول) وغيرها من المركبات الحلقية . يمكن الحصول على املاح الدايزونيوم⁽⁵⁷⁾ من معاملة الامين الاولي الاروماتي مع ايون النتريت في محيط حامضي عند درجة (0-5)°م ويسمى هذا التفاعل بالازوتة ويمكن تمثله بالمعادلة الآتية :



يعقب عملية الازوتة أزواج الملح الناتج مع مكونة الأزواج التي تمثل غالباً حلقة فينول أو أمين أروماتي أو مشتقاتها المختلفة⁽⁵⁸⁾ كما هو أدناه.

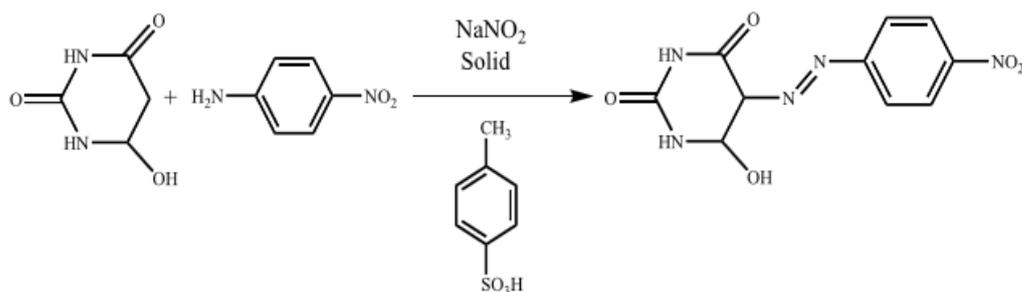


ب- الطريقة غير التقليدية:

كان الفشل في الحصول على ملح الدايزونيوم المطلوب من معالجة أمين ثانوي بمحلول نتريت الصوديوم في وسط مائي هو سبب البحث عن طريقة أخرى يتم فيها إدخال جزيء النتروجين في تركيبه مكون النتروجين للعديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة، بما في ذلك أمينات البيريدين⁽⁵⁹⁾ والبيريميدين⁽⁶⁰⁾. والإيميدازول⁽⁶¹⁾ وغيرها ، لذا فإن تفاعل هذه الأمينات مع ديازوات الصوديوم في وسط كحولي يؤدي إلى الحصول على أملاح الدايزونيوم للأمينات المذكورة.

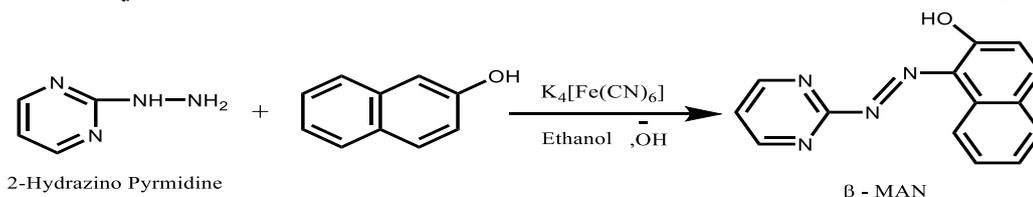
ج- طريقة الطحن (استبعاد المذيب):

يتم تلخيص هذه الطريقة عن طريق طحن الأمين الأولي مع نتريت الصوديوم عند درجة حرارة صفر درجة مئوية وفي وجود حمض بارا ميثيل سلفونيك⁽⁶²⁾ ، متبوعاً بأزواج من ملح الدايزونيوم الناتج مع أزواج القاعدة المحضرة مسبقاً لهذا الغرض كما هو موضح في المعادلة الآتية⁽⁶³⁾



د- عملية الأزواج باستعمال الأوكسدة :

تم اتباع هذه الطريقة لتحضير العديد من مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة وذلك من مفاعلة 2- هيدرازينو لمركب ازوتة مختار مع قاعدة أزواج منتخبة ومعدة لهذا الغرض وبوجود فيروسيانيد البوتاسيوم عاملاً مؤكسداً⁽⁶⁴⁾ في محيط كحولي ومن أمثلتها البسيطة تفاعل - هيدرازينو بريميدين مع بيتا نفثول للحصول على مركب β -MAN وكما مبين في المعادلة أدناه.



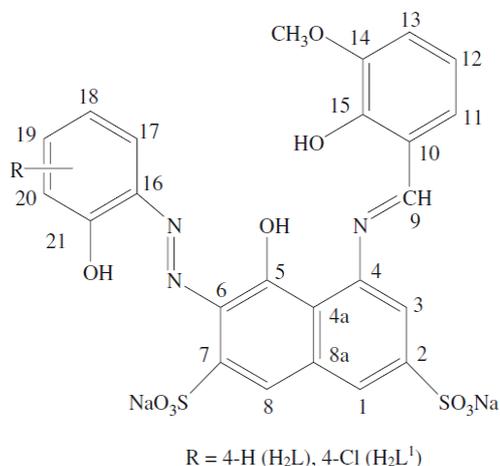
تتميز هذه الفئة من المركبات العضوية بألوانها المختلفة وتدرج شدتها وفقاً للتركيبات الكيميائية للصبغة من حيث نوع الحلقات من ناحية وتتابع الروابط المزدوجة من ناحية أخرى. الضوء والأكسجين والأحماض والقواعد.⁽⁶⁵⁾

4.1. مركبات الأزو - آزوميثين وطرائق تحضيرها

تعد مركبات الأزو-شف أو الأزو-ازوميثين تلك المركبات العضوية الحاوية في تركيبها الكيميائية كلا المجموعتين الفعالتين (الأزو الجسرية) و(الآزوميثين)، وهي من المركبات حديثة العهد نسبياً فيما إذا قورنت بمركبات الأزو وقواعد شف⁽⁶⁶⁾. وعند تسديد النظر إلى تركيب المجموعتين نجد أن كليهما ذرة نيتروجين ذات مزدوج إلكتروني غير أصري يكسبها الكثير من الخصائص. وهناك ثلاث طرائق عامة لتحضير تلك الأنواع من الليكاندات وهي:

1- يحضر مركب الأزو أولاً من تهيئة ملح ديازونيوم اروماتي تليها خطوة التكاثر مع مركب كاربونيلي. ومن الطبيعي فإن مركبات أزو- قواعد شف الناتجة تختلف باختلاف مجاميع الأزوميثين، وتعد الطريقة الأكثر شهرة في تحضير هكذا مركبات.

اذ حضر Tuncel&Serin⁽²⁵⁾ مركب ازو-شف خلال ازواج ملح الديازونيوم لامين 2-هيدروكسي انيلين (ومشتقه للكور) مع 4-امينو 5-هيدروكسي 7,2-نفثالين حامض السلفونيك ومن ثم التكاثف مع الاورثو-فانيلين لتحضير الازو-شف وتحضير العديد من معداته الفلزية.



كما حضر الباحث E.Ispir⁽⁶⁷⁾ عدة مشتقات قواعد شف للازوبنزين ومعداتها الجديدة ودراسة صفاتها الكهروكيميائية وفعاليتها الحيوية كعوامل مساعدة.

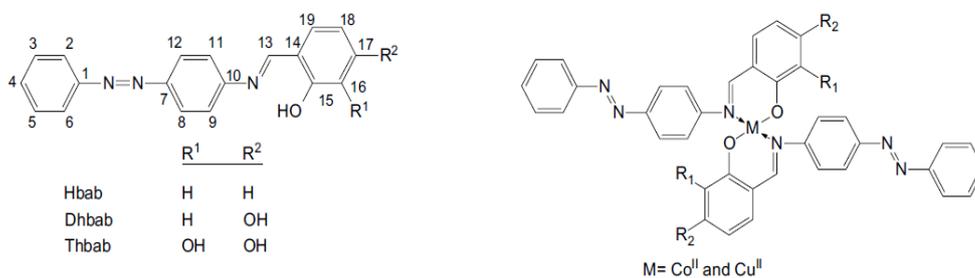
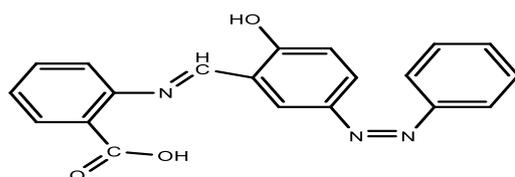


Fig. 1. The proposed structure of Schiff base ligands.

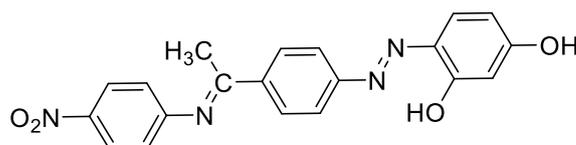
وبنفس الطريقة حضر المركب 2- (3- فنيل آزو- 2- هيدروكسي بنزليدين أمينو) حامض البنزويك⁽⁶⁸⁾ وذلك خلال تكثيف المركب 5- (فنيل آزو) سلسلديهايد مع حامض الأنترانليك، كما في أدناه:.



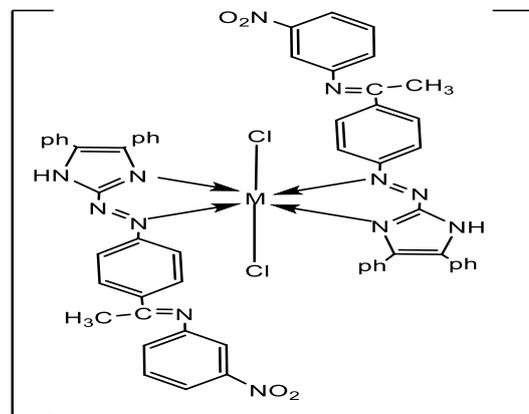
2- وتحضير قاعدة شف اولا من خلال تكاثف مجموعتي الأمين الأولي والكاربونيل وذلك لتهيئة المركب الناتج الحاوي على الامين، ومنه يحضر ملح ديازونيوم أورماتي تمهيدا لإضافته الى قاعدة

الازواج المهيئة في مذيب مناسب وعند دالة حامضية ملائمة للحصول على ليكاند (الأزو- آزوميثين) المطلوب في الخطوة الثانية. وهي اقل شيوعا من سابقتها.

اتبعت الطريقة من قبل Saad&Ali⁽⁶⁹⁾ لتحضير امين قاعدة شف خلال تكثيف 4- امينواسيتوفينون مع 4- نايترو انيلين ، وازواج ملح الديازونيوم مع الريزوسينول في وسط قاعدي لتحضير الازو-شف (NASAR) وتشخيصه بالوسائل الطيفية ومن ثم تحضير ثلاث من معقدات ايونات العناصر الانتقالية الثنائية الشحنة الموجبة (Co, Ni and Cu) ومعرفة بنيتها الهندسية



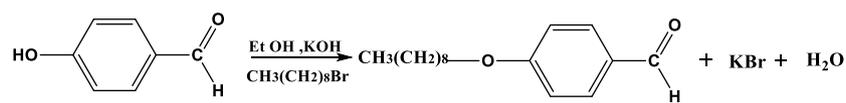
كما تمكنت Zainab⁽⁷⁰⁾ وجماعتها من تحضير ليكاند (أزو- آزوميثين) ثنائي المخلب وذلك من إزواج ملح كلوريد الديازونيوم للمركب 1-(4-امينوفيل) اثليدين -3- نايترو انيلين مع 4,5-ثنائي فنيل اميدازول وبعد التأكد من صحة التركيب الكيميائي لليكاند المحضر تم تحضير معقداتها للعديد من الايونات ثنائية الشحنة الموجبة وجرى تشخيص هذه المعقدات لاقتراح بنيتها الهندسية وعند اختبارها حيويًا ، وجد ان لهاامكانية تثبيط عدة أنواع من البكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام.



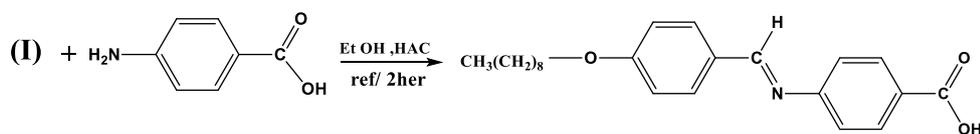
M= Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II)

3- وتوجد طريقة ثالثة للحصول على بعض مركبات الأزو- قاعدة شف خلال تحضير كل من قاعدة شف ومركب الأزو بصورة منفصلة ومن ثم ربطهما سوية لتكوين مركب الأزو آزوميثين.

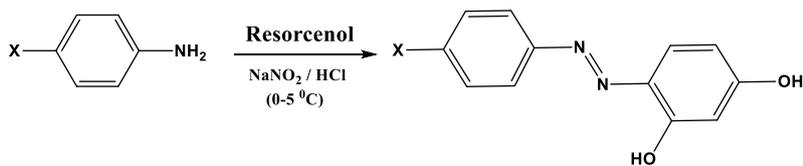
حيث وبهذه الطريقة تم الحصول على سبعة ليكاندات⁽⁷¹⁾، شخست المركبات المحضرة بالعديد من الوسائل الطيفية والتحليلية ، تبين من خلالها امتلاك هذه المركبات العضوية ومعقداتها صفة البلورات السائلة اذ يحضر أحد هذه الليكاندات كالآتي .:



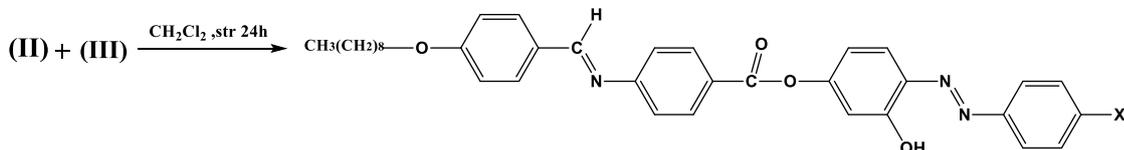
(I)



(II)



(III)



(IV)

(Azo-azomithine Compound)

1.4.1. طرائق تناسق ليكاندات الأزو- آزو ميثين :

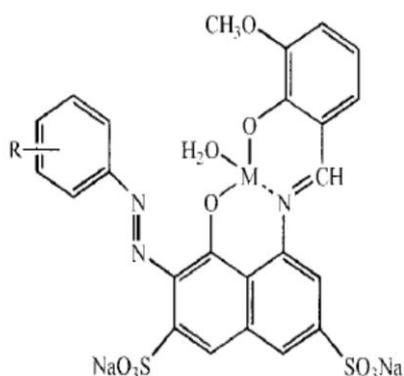
يمكن لليكاندات الأزو-ازوميثين التناسق باحدى المجموعتين او كليهما فيما لو توفرت الظروف المواتية لذلك من طبيعة الليكاند وعدد ونوع الذرات المانحة وموقعها نسبة الى مجموعة الأزو او الازوميثين ، حيث ان كلتا المجموعتين فعالة للتناسق مع الايون المركزي وعلى النحو الآتي :-

أ- التناسق عن طريق نيتروجين مجموعة الأزو ميثين:

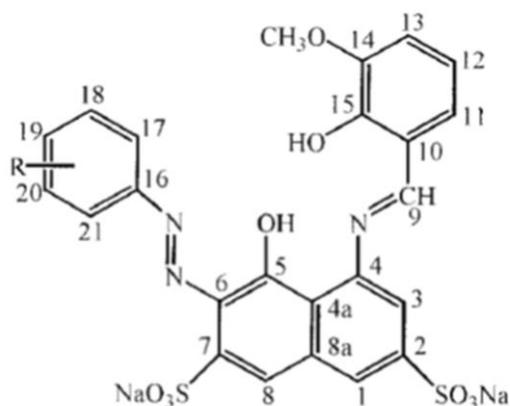
يرتبط الأيون الفلزّي بأصرة تناسقية عن طريق المزدوج الإلكتروني المنفرد لنيتروجين مجموعة الازوميثين اضافة الى ذرة مانحة لمجموعة فعالة اخرى واقعة في الغالب في الموقع أورثونسبة لمجموعة (الأزو ميثين) أو لذرة ذات موقع مناسب يوهلها للتناسق وتكوين حلقة كلابية فلزية سداسية الأضلاع .

اعتمادا على هذه الحقيقة ، فقد حضر TunÇel⁽²⁵⁾ ليكاند ازو شف من تفاعل الأزو بين 2 و5- ثنائي كلورو انيلين مع المركب 4-امينو-5-هيدروكسي 2 و7-نفثالين ثنائي حامض السلفونيك

احادي الصوديوم ، ومن ثم اجراء تكاثف قاعدة شف مع الاورثو فانلين ، وتحضير العديد من معقداته الفلزية .

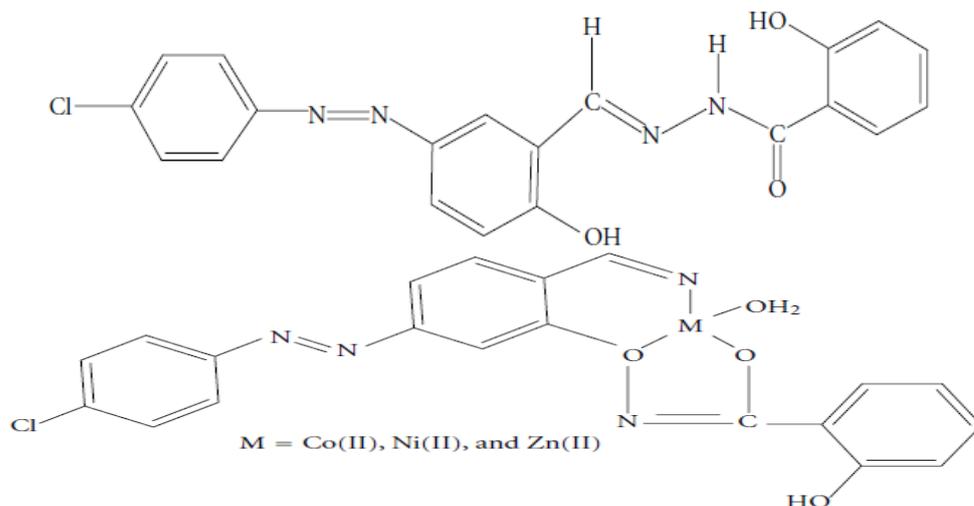


R = 2,5-Cl (H₂L), 2-NO₂ (H₂L¹) ; M = Cu(II), Ni(II) or Co(II)

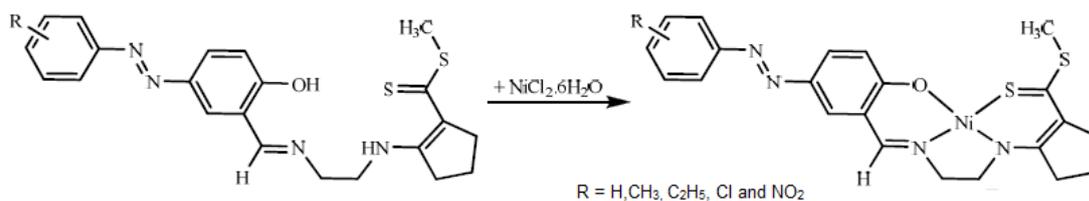


R = 2,5-Cl (H₂L), 2-NO₂ (H₂L¹)

ويمكن لمشتق الهيدرازيد (2-هيدروكسي بنزوهيدرازيد) ان يكون ليكاند ازوشف جديد (72) مع الازوسلسلديهايد ، وتكوين معقدات تناسقية لعناصر (الكوبلت والنيكل والزنك والفناديوم) كما في ادناه

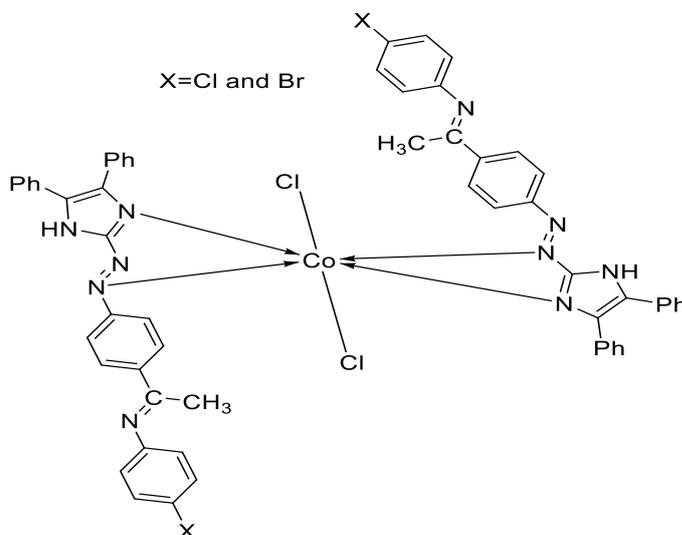


فيما تكون قاعدة الازو شف ليكاند من النوع NNSO خلال تكثيف مشتقات الازو سلسلديهايد مع methyl-2-{N-(2'-aminoethane)}-amino-1-cyclopentenedithiocarboxylate وتحضير معقده للنيكل وتعيين شكل المعقد بتقنية (73) X-ray Crystallography.

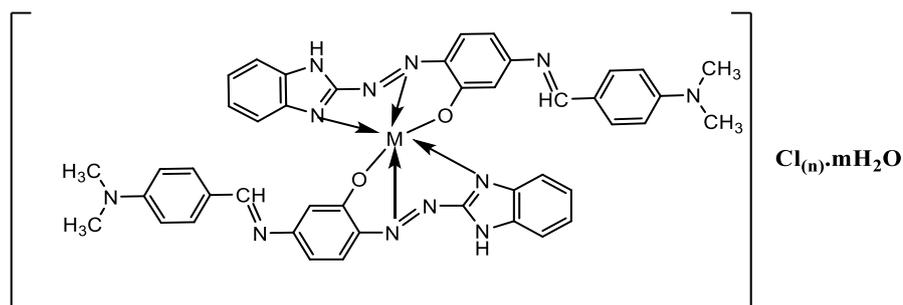


2- التناسق عن طريق نيتروجين مجموعة الأزو:

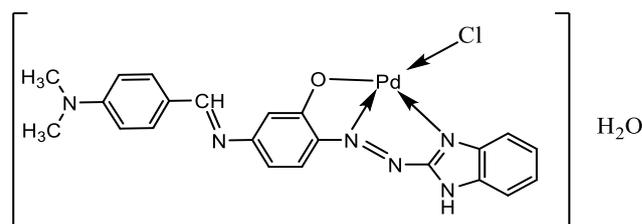
يشمل هذا العنوان الروابط التي تحتوي على مواقع تناسق أخرى فضلاً عن ذرة النيتروجين لمجموعة الأزو الجسرية ، على سبيل المثال ، مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين أو الثيول أو ذرة مانحة من الحلقة غير المتجانسة كذرة نيتروجين الاميدازول او البريدينوالتي لديها القدرة على الارتباط بأصرة تناسقية مع أيون المعدن لتكوين حلقة كلايية واعتمادا على هذه البنية، فقدمان للباحث سعد⁽⁷⁴⁾ تحضر ليكاندي أزو-شف اميدازول من تكثيف امين قاعدة شف اولاً بتكاثف 4-امينواسيتوفينون مع كلا من (4-كلوروانلين و4-بروموانلين)، اعقبها ازواج هذا الامين مع مكونة الازواج 4و5-ثنائي فنيل اميدازول ، وتشخيصها بالوسائل الطيفية ومنها حضر ست معقدات لايونات الفلزات الانتقالية ثنائية الشحنة الموجبة (الكوبلت والنيكل والنحاس والكاديوم والزنبق والخاصين)، واتضح ان النسبة المولية للمعقدات المحضرة (M:L, 1:2) والمعقدات غير ايونية وذات البنية الهندسية ثمانية السطوح.



وحضر (Khalid) و(Hayder)⁽⁷⁵⁾ معقدات كلايية لأيونات كل من Zn(II), Pd(II), Pt(IV), Cu(II), Co(II), Ni(II) مع الليكاند E)-((4-((E)-(1H-benzo[d]imidazol-2-)))-N,N-dimethylaniline (4yl)diazenyl)phenyl)imino)methyl)- مع شخص الليكاند ومعقداته طيفيا وتحليليا واعتمادا على نتائج هذه التحاليل وضمها الى نتائج الحساسية المغناطيسية والتوصيل الكهربائي المولاري للمعقدات الفلزية تم اقتراح اشكالها الفراغية ، كما واكسبت هذه المركبات اثرها في تقييم فعاليتها الحيوية اتجاه انواع منتخبة من البكتيريا والفطريات وفي ادناه الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة.

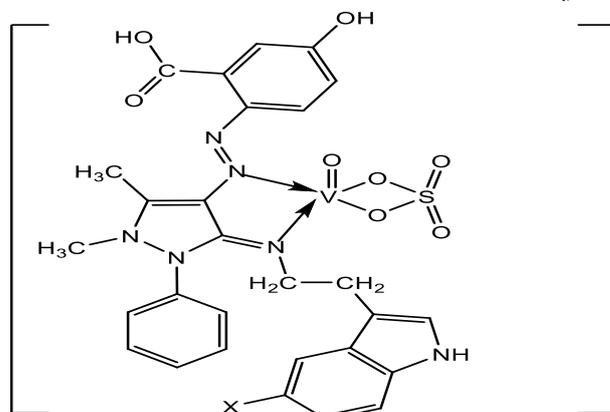


M= Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), ; n=0 ,m=1
M=Pt(IV), n=2 , m=0



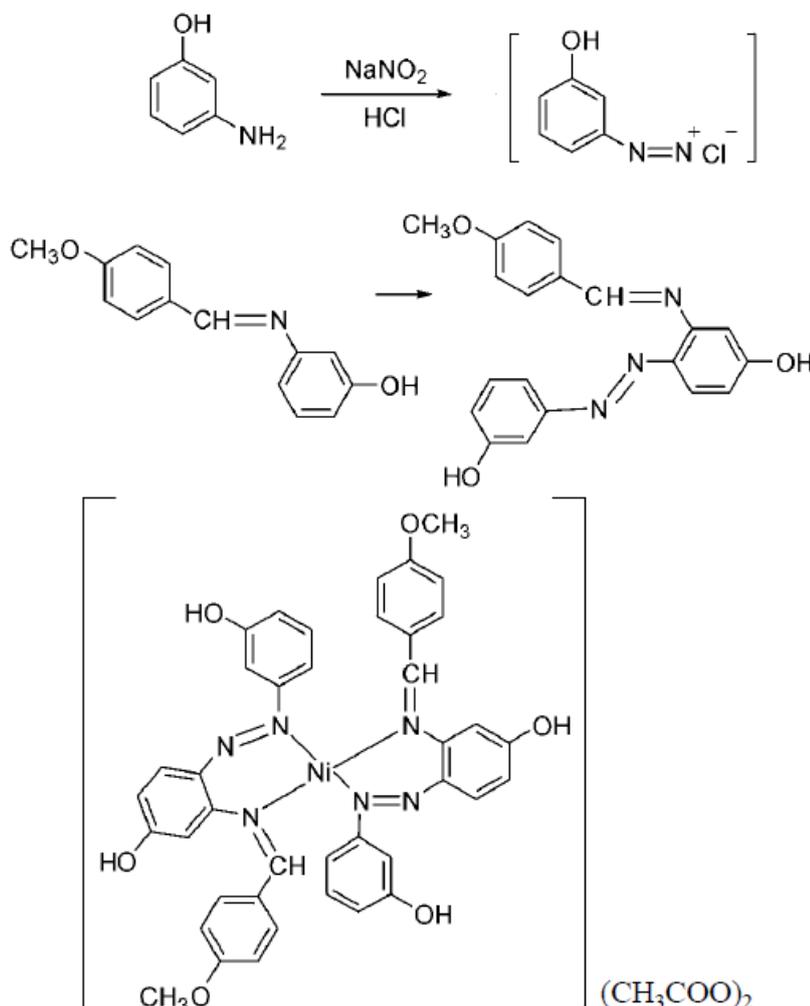
3- التناسق عن طريق ذرتي نيتروجين مجموعتي الأزو والأزوميثين :

يمكن ان نجد لهكذا نوع من التناسق مشاركة كلتا المجموعتين النشطتين بالتناسق مع أليون الفلزي من خلال مشاركة زوج الإلكترون اللاتاصري لكل من ذرات النيتروجين في المجموعتين المذكورتين لتشكل حلقة مخرلية وتأكيدا لهذه الحقيقة، فقد حضر الباحث (Abbas) وجماعته⁽⁷⁶⁾ ليكاندي أزو شف بخطوتين جرى تكثيف 4- امينو انتيبايرين مع 5- مثيل تربتامين كخطوة اولى فيما تم في الخطوة الثانية ازوتة المركب الناتج وازواجه مع 3- هيدروكسي حامض البنزويك، وحضر الباحث معقدي الفندايل (II) لكلا الليكاندين باستعمال كبريتات الفندايل $VOSO_4$ بمعزل عن الاوكسجين ونورد في ادناه الشكل الفراغي للمعدين .



X= H, CH₃

تم تحضير ليكاند أزو-شف رباعي المخلب⁽⁷⁷⁾ خلال تحضير قاعدة شف أولا من تكاثف الانسالديهايد(4-ميثوكسي بنزالديهايد) مع 3-امينو فينول ، وازواج ملح الديازونيوم ل 3-امينوفينول مع قاعدة شف المحضرة لتكوين ليكاند الأزو-شف وتحضير معقده للنكل

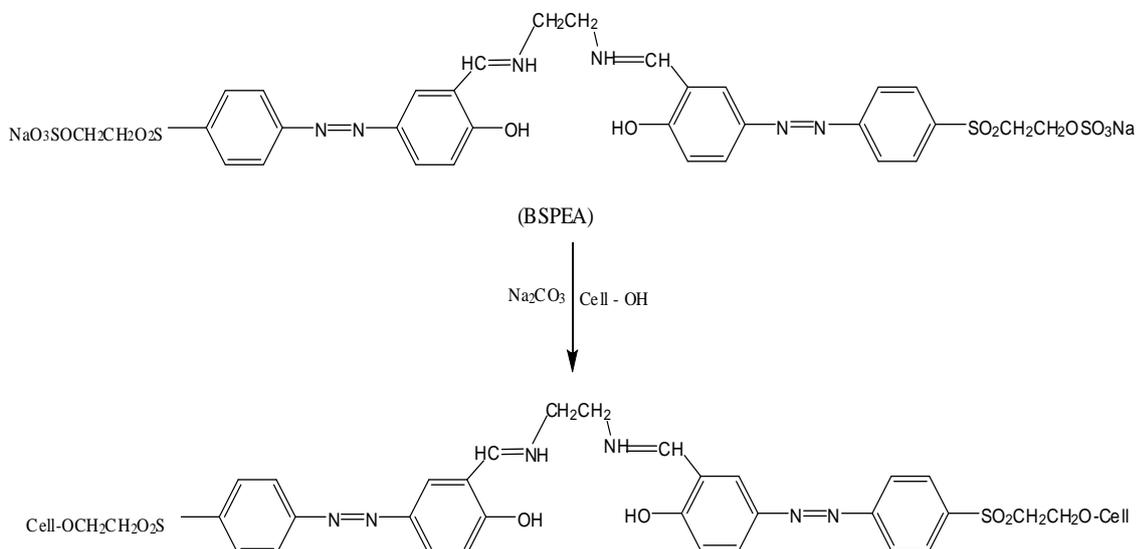


2.4.1. فوائد ليكاندات الأزو-أزوميثين ومعقداتها الفلزية:

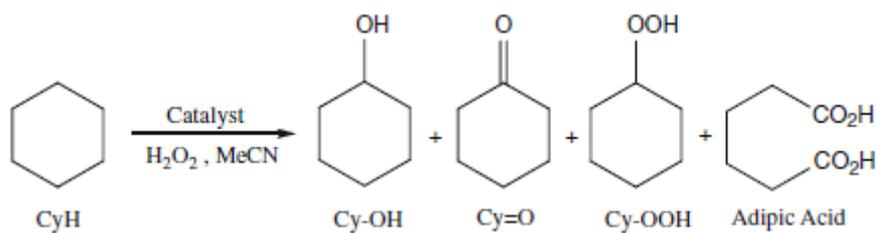
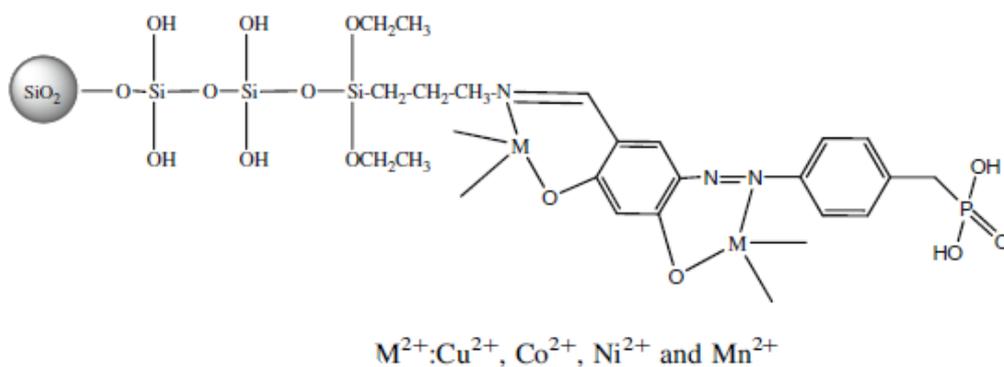
يعود سبب فاعلية هذه المركبات إلى ذرة النيتروجين المشاركة في تكوين كل من مجموعتي الأزو والأزوميثان النشطين ، وسندكر هنا مجموعة من الأمثلة لتوضيح بعض تأثيرات هذا النوع من المركبات العضوية.

لقد حضر (Hou)⁽⁷⁸⁾ وجماعته مركب (أزو-شف) جديد يحتوي على مجموعتين فعاليتين هما N,N-بس [بارا(2'-سلفاتو أثيل) سلفونيل فينيل أزو] سلسليدين [1,2-إثيلين ثنائي الأمين (BSPEA) شخص المركب بالعديد من الوسائل التحليلية والطيفية منها التحليل الدقيق للعناصر وأطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية والأشعة تحت الحمراء. وقد تبين أثر هذه الصبغة عند

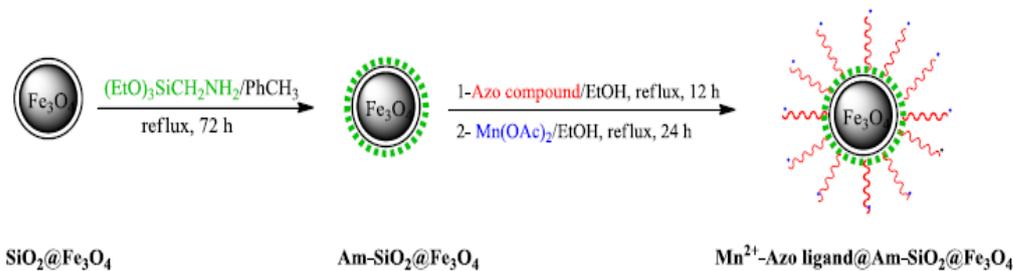
مُفاعلتها مع السليلوز لإنتاج ألياف سليلوزية ملونة لها مواصفات فائقة من حيث الثباتية عند تعرضها للضوء والحرارة والغسيل ونبين أدناه الصيغة التركيبية لهذه الصبغة قبل وبعد تفاعلها مع السليلوز.



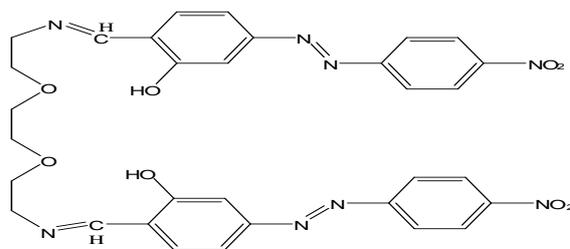
تمكن Urus وجماعته⁽⁷⁹⁾ من تحضير قاعدة شف مرتبطة بالسيليكا ومعقداته الفلزية لعناصر المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس واستعملها كعوامل مساعدة في تفاعل اكسدة الهكسان الحلقي بطريقة الاشعاع المايكروبي.



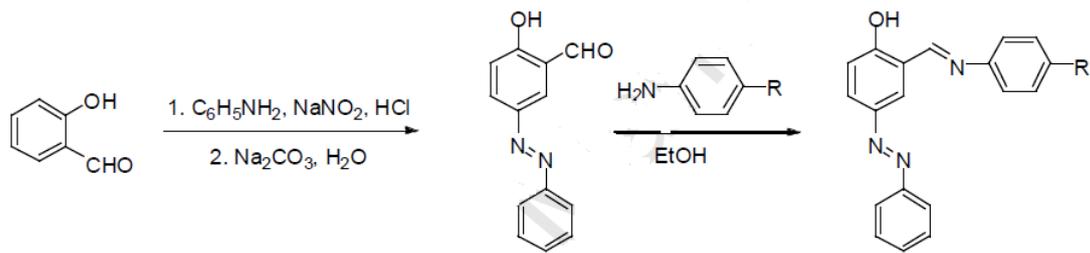
وامكن لاوكسيد الحديد النانوي والمحمل على معقد المنغنيز ازوشف لعب دور المحفز غير متجانس للتحلل الكحولي لللايبوكسيدات⁽⁸⁰⁾.



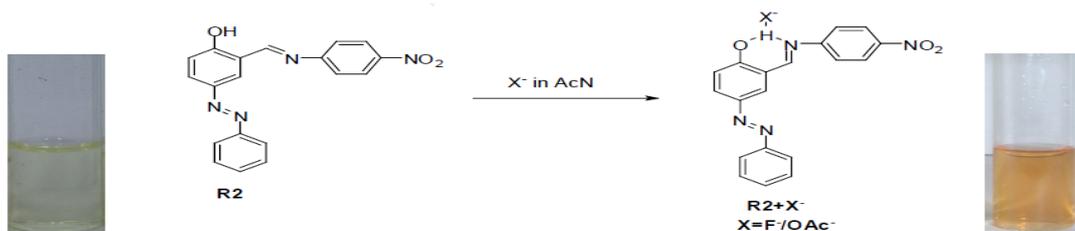
تم تحضير ليكاند (أزو- قاعدة شف)⁽⁸¹⁾ من تفاعل تكثيف مركب الأزو 5-[4-نايتروفينيل (أزو)] سلسلديهايد مع أمين إيثر للحصول على مركب (الأزو شف) واستغلاله في تحضير غشاء قطب انتقائي لأيون الفضة (I) تم استعماله لتقدير الايون المذكور في نماذج من المياه والأملاح المشعة، ولقد بينت النتائج تفوق هذا القطب على نتائج التحليل باستعمال طيف الامتصاص الذري وفي ادناه الصيغة الفراغية لهذا الليكاند.



وليس حكرًا استعمال ليكاندات الأزو شف لتحضير المعقدات للكثير من عناصر الجدول الدوري ،
انما تعدى استخدامها لان تكون مستقبلات للايونات السالبة ، كما في استخدام الليكاند⁽⁸²⁾ الاتي.



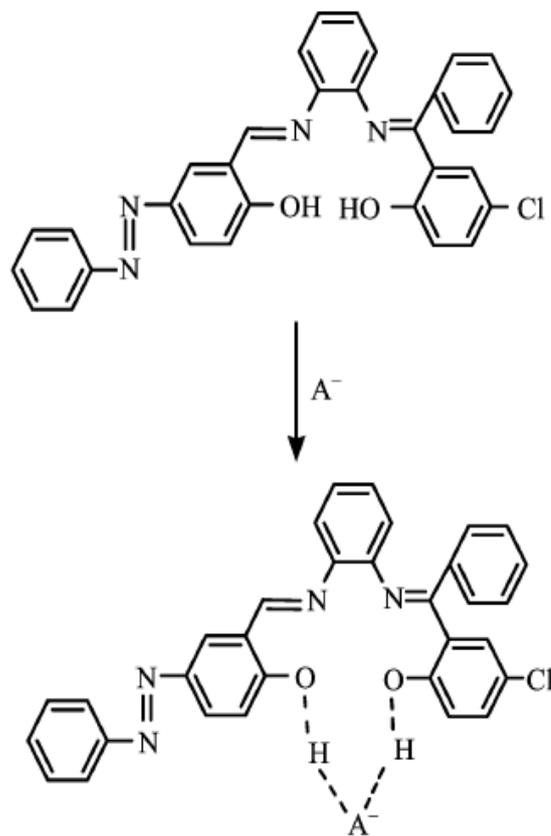
Receptor 1: R= H
Receptor 2: R= NO₂



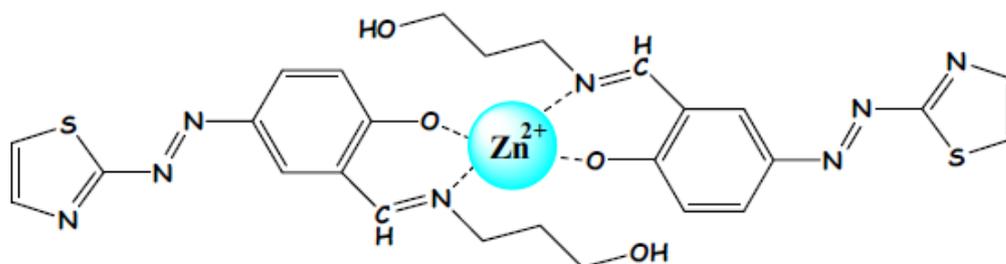
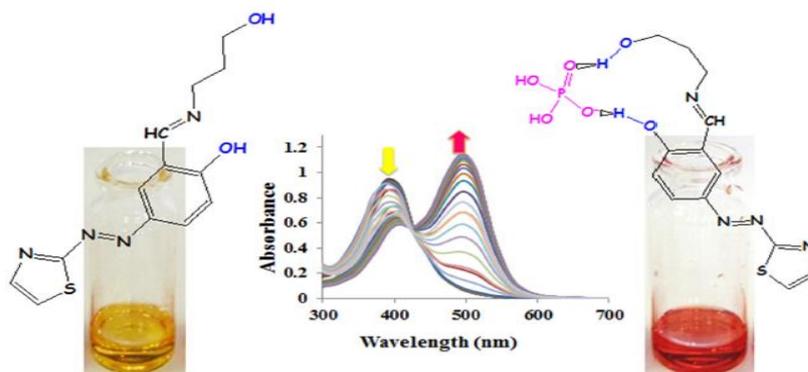
وبنفس النسق استعمل الليكاند

N(2-hydroxy-5-chlorobenzophenone)-N'-[2-hydroxy-5-azophenyl-benzaldehyde]-1,2-diaminobenzene.
(F⁻, AcO⁻ and H₂PO₄⁻) كمتقبل لانيونات

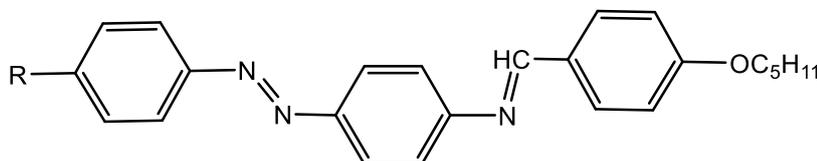
بحيث تكون اواصر هيدروجينية معها.



ويمكن ان يعمل ذات الليكاند كمتحسس كيميائي لوني⁽⁸³⁾ مع الايونات الموجبة والسالبة على حد سواء، كما في ليكاند الازو - ثيازول التالي:-



أما في مجال البلورات السائلة فقد تمكن (AbedMosa& Alhaji)⁽⁸⁴⁾ من تحضير خمسة اصباغ (أزو آزوميثين) وذلك من تكثيف المركب 4- بنتايلوكسي بنزليهايد مع خمسة مشتقات للمركب (4-امينأزو بنزين)، وقد بينت النتائج تحاليل المسح الحراري التفاضلي (DSC) والمجهر المستقطب وامتلاك هذه المركبات للصفة البلورية السائلة ونورد في ادناه الصيغة التركيبية لمركبات (الأزو- آزوميثين) المحضرة في هذه الدراسة.



R= - SO₃H, -Br, -COOH, -COCH₃, -H₃CO

الهدف من البحث :-

1. تحضير امين قاعدة شف من تفاعل 4-امينواسيتوفينون مع انلين ثنائي الهالوجين (2-فلورو-4-برومو انلين).

2. تحضير ليكاندي ازو-شف جديدين خلال ازواج ملح الديازونيوم لامين قاعدة شف المحضر مع قاعدتي الازواج (البيتا نفثول و 4و5-ثنائي فنيل الاميدازول) بالطريقة التقليدية وبسهولة.
3. تشخيص الليكاندات الجديدة المحضرة بالتقنيات الطيفية الممكنة التي تثبت من تكونها .
4. اجراء دراسة طيفية لمعرفة الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الصلبة. وتحضير خمسا من المعقدات الصلبة لايونات العناصر الانتقالية ثنائية الشحنة الموجبة (الكوبلت والنيكل والنحاس والكاديوم والزنبق).
5. تشخيص المعقدات الصلبة بالوسائل المسبقة الذكر ان امكن واتمام التشخيصات اللازمة لاقتراح الشكل الفراغي الهندسي لتلك المعقدات.

الفصل الثاني

المواد وطرائق العمل

1.2. المواد الكيميائية المستعملة

استعملت العديد من المواد الكيميائية ذات درجات نقاوة عالية ومن مختلف المنشئ وكما هي مبينة في أدناه:

الجدول (1_2) المواد الكيميائية المستعملة ونقاوتها والشركات المجهزة لها.

Substance	Formula	Company	purity
4-Aminoacetophenone	C ₈ H ₉ NO	Riedel-deHaën	99%
2-fluoro-4-Bromo aniline	C ₇ H ₅ ClO	Florochem	98%
DMSO	C ₂ H ₆ SO	Riedel-deHaën	
Ethyl alcohol absolute	C ₂ H ₅ OH	Himedia	absolute
Acetic acid(glacial)	CH ₃ COOH	B.D.H	analar
Hydrochloric acid	HCl	B.D.H	37%
2-Naphthol	C ₁₀ H ₈ O	Fluka	99%
Ammonium hydroxide	NH ₄ OH	Fluka	98%
Cobalt Chloride (hydrated)	CoCl ₂ .6H ₂ O	B.D.H	99%
Copper Chloride (hydrated)	CuCl ₂ .2H ₂ O	B.D.H	99%
Nickel Chloride (hydrated)	NiCl ₂ .6H ₂ O	B.D.H	98%
Cadmium Chloride	CdCl ₂ .2H ₂ O	B.H.D	99%
Mercuric Chloride	HgCl ₂	B.H.D	98%
Sodium nitrite	NaNO ₂	Merck	99%
4,5-diphenyl imidazole	C ₁₅ H ₁₃ N ₂	Florochem	99%
Dimethyl formamide	C ₃ H ₇ NO	sigma	98%
Sodium Hydroxide	NaOH	BDH	99%
Acetone	C ₃ H ₆ O	BDH	99%
Chloroform	CH ₃ Cl	BDH	98%
Methanol	CH ₃ OH	Sigma	Analar

2 - 2 الأجهزة المستعملة

تم استعمال الأجهزة الضرورية الآتية في القياسات التحليلية والطيفية والفيزيائية لليكاندات العضوية الجديدة المحضرة ومعداتها على النحو الآتي:

1. جهاز تعيين نقطة الانصهار

عينت درجات انصهار جميع المركبات الكيميائية موضوع الدراسة باستعمال الجهاز (Satuart CL7_9) في جامعة بابل /كلية العلوم - قسم الكيمياء.

2. أطياف الأشعة المرئية-الفوق بنفسجية

تم تسجيل أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis.) لمسح أطياف الليكاندات ومعداتها الفلزية باستعمال جهاز (UV_6100PC Doubl beam spectrophotometer, EMC LAB, Germany) . في قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة بابل.

3. التوصيلية الكهربائية

قيست التوصيلية الكهربائية للمعدات المحضرة في مذبيبي Dimethyl formamide و Dimethylsulfoxide باستعمال جهاز (Conductimeter 740, WTW) وبتركيز (1×10^{-3}) مولار لكل مذبيعند درجة حرارة الغرفة في مختبر التحليل الالي جامعة بابل /كلية العلوم - قسم الكيمياء.

4. قياس الأشعة تحت الحمراء

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للعضائد والمعدات الصلبة المشتقة منها باستعمال الجهاز Shimadzu FTIR 8000 Series في المختبر المركزي في كلية العلوم جامعة بابل ,ضمن المدى (400_4000)سم-1 وباستعمال اقراص من (KBr).

5- قياس الدالة الحامضية

قيست الدالة الحامضية للمحاليل المحضرة باستعمال جهاز (pH meter, 315i, Germany) في قسم الكيمياء -كلية العلوم -جامعة بابل.

6. القياسات المغناطيسية

تم إجراء قياسات الحساسية المغناطيسية للمعدات المحضرة في الجامعة المستنصرية باستعمال الجهاز (Auto Magnetic susceptibility Balance, Sherwood, England)

7_ الميزان الكهربائي

عينت أوزان ليكاندات وأملاح الايونات الفلزية والمواد الصلبة الأخرى المستعملة في الدراسة بوساطة الميزان الكهربائي الحساس (denver iso 9001) في قسم الكيمياء-كلية العلوم - جامعة بابل.

8. قياسات اطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{HNMR}$

سجلت اطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتونيليكاندات ومعقد النيكل في مذيب DMSO-d_6 باستعمال جهاز (Varain- 500 Hz) في المختبر المركزي لجامعة طهران- الجمهورية الاسلامية في ايران

9. قياسات طيف الكتلة

تم قياس طيف الكتلة لليكاند باستعمال الجهاز (MSD Direct probe using ACQ method low energy M) في المختبر المركزي لجامعة طهران -الجمهورية الاسلامية في ايران. واستعملت تقنية ESI-MS لقياس طيف كتلة المعقدات.

10.جهاز الامتصاص الذري

قيست قيم طيف الامتصاصالذري لمعقدات الليكاندات المحضرة في (Atomic Absorption Spectrophotometer AA_6300, Shimadzu,Japan) في شركة ابن سينا – بغداد/ العراق.

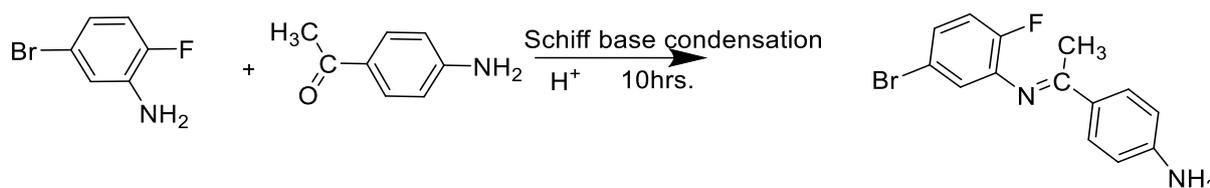
11. التحليل العنصري الدقيق

تم تعيين نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنتروجين (C.H.N) لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية باستعمال جهاز التحليل (Eager 300 for EA1112) في المختبر المركزي لجامعة طهران - الجمهورية الاسلامية في ايران.

3.2 تحضير الليكاندات

1.3.2. الخطوة الاولى(تحضير قاعدة -شف الامينية (AHSB) 85 :-)

حضرت قاعدة -شف الامينية (AHSB) خلال التفاعل التكتيفي لمادة 4-aminoacetophenone (0.02mole, 2.7gm) و 2-fluoro-4-bromo aniline(0.02 mole, 3.8gm) في 100مل من مذيب الكحول الايثيلي المطلق باستعمال قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد وبدرجة حرارة 80°C ولمدة 10hrs. ومتابعة التفاعل باستعمال تقنية TLC ، وعند اتمام التفاعل تم تقليص حجم المذيب وباستعمال الحمام الثلجي لاطهار ناتج التفاعل ، اذ ظهر راسب ذو لون (زيتوني شفاف) ، رشح وجفف هوائيا واعيدت بلورته بالكحول الايثيلي الساخن ، وقيست درجة انصهاره فكانت (65°C) وبمنتوج مقدارة 87% .



مخطط (1-2) تحضير قاعدة شف الامينية (AHSB) .

2.3.2. الخطوة الثانية (تحضير ليكانداي الازو-شف) 86

أ- خطوة تكوين ملح الديازونيوم:-

استعملت قاعدة-شف الامينية (AHSB) المحضرة كبادئ اميني لتكوين ملح الديازونيوم حيث اذيب (0.01mole,3.06gm) منه في محلول 18% HCl مع التبريد بمدى الدرجات C (0-5) واضيف اليها 10mL من (0.01 mole,0.69gm NaNO₂) على شكل دفعات قصيرة مع التحريك المستمر والتبريد بذات الدرجة الحرارية لمدة 15min. لحين اتمام تكون ملح الديازونيوم.

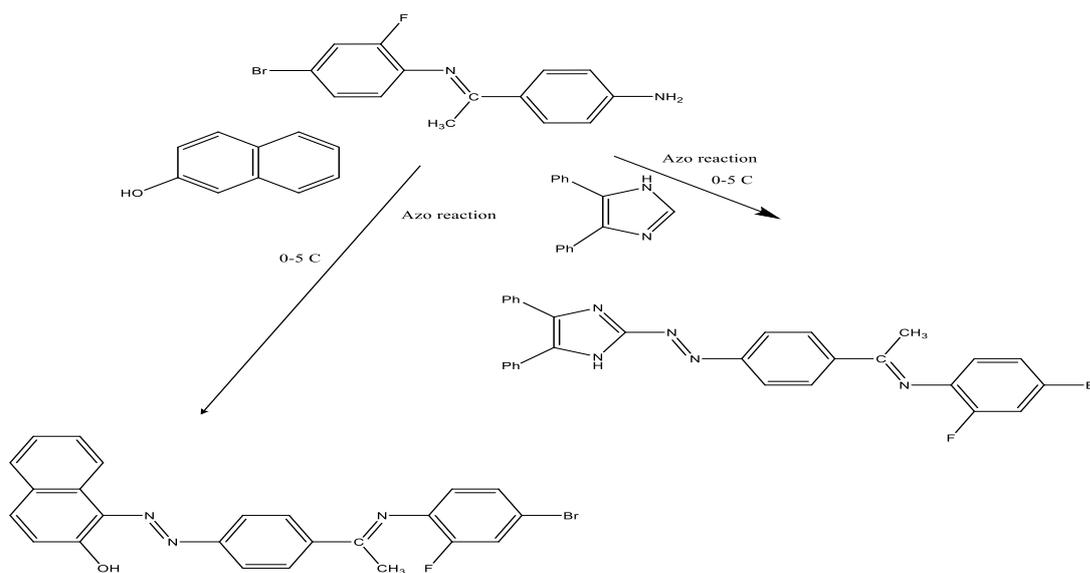
ب- خطوة الازواج لتكوين ليكاندات الازو- شف

ب-1- تحضير الازو-شف (HSBAN) :-

يتم تحضير الازو-شف نفثول خلال ازواج ملح الديازونيوم المحضر في الخطوة أ- مع مكونة الازواج (2-Nphthol) ، حضر محلول مكونة الازواج باذابة (0.01mol,1.44gm) في محلول قاعدي 10% NaOH واضيف محلول ملح الديازونيوم تدريجيا ببطء مع التحريك المستمر بالدرجة الحرارية مسبوقة الذكر الى مكونة الازواج ، لوحظ تغير اللون وتكون راسب من مشتق الازو عند نهاية التفاعل ، تعدل الدالة الحامضية للحصول على اكبر كمية من الناتج، ثم رشح الراسب وغسل مرتين بالماء المقطر لمرتين للتخلص من الاملاح المتكونة ، وجفف هوائيا وقيست درجة انصهاره وحسب منتوجه.

ب-2- تحضير الازو-شف (HSBAI) :-

تم تحضيره خلال ازواج ملح الديازونيوم المحضر في الخطوة أ مع مكونة الازواج (4,5-diphenylimidazole) ، اذيب (0.01mole,2.2gm) منها في محلول قاعدي كحولي 10% NaOH في الكحول الايثيلي ، حيث اضيف ملح الديازونيوم الى مكونة الازواج تدريجيا ببطء مع التحريك المستمر بدرجة حرارية لا تتعدى 5°C ، لوحظ تغير لون المحلول وترسب مشتق الازو عند نهاية الاضافة ، عدلت دالة حامضية المحلول للحصول على كميات اكبر من المركب المراد ثم رشح الراسب وغسل مرتين بالماء المقطر لمرتين للتخلص من الاملاح المتكونة ، وجفف هوائيا وقيست درجة انصهاره وحسب منتوجه.



مخطط (2-2) تحضير ليكاندات الازو-شف الجديدة.

4.2. تحضير المحاليل الدارئة

تم تحضير محلول قياسي من دارئ خلات الامونيوم (0.01) مولاري، باذابة (0.07708) غم من ذلك الملح في(1)لتر من الماء المقطر, تلاها تحضير عدة محاليل دارئة بقيم دوال حامضية(5-12)باضافة الامونيا الى المحاليل الدارئة القاعدية وحامض الخليك للمحاليل الدارئة الحامضية لمحلول خلات الامونيوم قبل اكماله الحجم المطلوب. اذ يعد المحلول الدارئ لخلات الامونيوم من المحاليل الدارئة الجيدة مقارنة ببقية المحاليل الدارئة الاخرى لانه يوفرنسبة عالية من استخلاص المعقدات الجديدة المحضرة من محاليلها مما يوفر نتائج امثل للعمل.

5.2. تحضير محاليل الاملاح الفلزية

حضرت محاليل الايونات بتراكيز (1×10^{-3}) مولاري باذابة (0.0237) غم كلوريد الكوبلت الثنائي سداسي الماء) و(0.0237) غم كلوريد النيكل الثنائي سداسي الماء) و(0.17) غم كلوريد النحاس الثنائي ثنائي الماء) و(0.0201) غم كلوريد الكادميوم احادي الماء) و(0.0271) غم كلوريد الزنبيق) على التوالي كل منها في (100مل) ماء مقطر غير الأيوني, ومنه حضرت التراكيز (5×10^{-4} - 1×10^{-4}) مولاري بالتخفيف من المحلول القياسي للدارئ .

6.2. تحضير محاليل الليكاندات القياسية

حضرت المحاليل القياسية لليكاندات الجديدة (HSBAN) و(HSBAI) وبتراكيز (1×10^{-3}) مولاري لكل منهما حيث اذيب (0.0461) غم من الليكاند الاول) و(0.0573) غم من الليكاند الثاني) في 100 مليلتر من الكحول الايثيلي المطلق, وبذات المذيب حضرت المحاليل القياسية لليكاندين الجديدين والمكافئة لتراكيز محاليل للايونات الفلزية قيد الدراسة .

7.2. تحديد الظروف المثلى

للتعرف على امثل الظروف من تركيز ودوال حامضية اللازمة لتحضير محاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاندين الجديدين (HSBAN) و(HSBAI) ثم اتباع الاتي:

حضرت مجموعة من المحاليل تراوحت تراكيزها (9×10^{-5} - 1×10^{-5}) مولاري لليكاندات المحضرة والايونات الفلزية وتم خلط حجوم متكافئة لكليهما عند دوال حامضية تراوحت بين (pH=5 - 12). وتم قياس قيم امتصاصية المحاليل اعلاه , حيث اعطت التراكيز العالية (10^{-3} مولاري) رواسب للمعقدات فيما لم يتحسس الجهاز التراكيز الواطئة (10^{-6} مولاري) لذا اعتمدت التراكيز اعلاه في الدراسة.

8.2. تعيين التراكيب المقترحة للمعقدات

اعتمدت طريقة النسب المولية لتعيين نسبة الليكاند المرتبطة بالايون الفلزي اذ تم حساب نسبة (الفلز:الليكاند) عن طريق قياس قيم الامتصاص لمحاليل مزيج الايون الفلزي مع الليكاند عند ظروفها المثلى, ثبت حجم الايون الفلزي مع حجوم متغيرة من محاليل الليكاندات, ورسم العلاقة بين النسبة المولية والكسر المولي (الفلز:الليكاند) على الاحداثي السيني وقيم الامتصاص على الاحداثي الصادي.

9.2. تحضير المعقدات الايونية الصلبة

اعتمادا على نتائج الظروف الفضلى للتركيز والذالة الحامضية ومعرفة النسبة المولية الملائمة (الفلز:الليكاند) فقد تم الاخذ بها لتحضير المعقدات الصلبة :

1.9.2. تحضير معقدات الليكاند(HSBAN)

حضرت المعقدات الفلزية لليكاند (HSBAN) بنسبة مولية (2:1) وذلك باذابة 0.461غم، 0.002 مول) من ذلك الليكاند الجديد في 75مليتر من الكحول الايثليل المطلق، اذ سكب هذا المحلول بصورة تدريجية مع التحريك والتسخين الهادئ الى محلول(0.001) مول من محاليل الايونات الفلزية ثنائية الشحنة الموجبة والمذابة في 10 مل من المحلول الدارئ الافضل لكل ايون فلزي والتي كانت اوزانها كالتالي (0.237غم من كلوريدي الكوبلت والنيكل) و(0.170 غم من كلوريد النحاس) و (0.201 غم من كلوريد الكادميوم) و(0.271غم من كلوريد الزئبقيك)، وبعد التحريك لمدة ساعة لوحظ تكون رواسب ذات الوان مختلفة وبنسب مختلفة ايضا، اعيدت بلورة الرواسب بواسطة الايثانول الساخن وجففت بدرجة حرارة الغرفة وقيست درجات انصهارها وعينت نسب منتوجها.

2.9.2. تحضير معقدات الليكاند(HSBAl)

حضرت المعقدات الفلزية لليكاند (HSBAl) بنسبة مولية (2:1) وذلك باذابة 0.573غم، 0.002 مول) من ذلك الليكاند الجديد في 75مليتر من الكحول لاثيلي المطلق، اذ سكب هذا المحلول بصورة تدريجية مع التحريك والتسخين الهين الى 0.001 مول من محاليل الايونات الفلزية ثنائية الشحنة الموجبة والمذابة في 10 مل من المحلول الدارئالفضلى لكل ايون والتي كانت اوزانها كالتالي (0.237غم من كلوريدي الكوبلت والنيكل) و(0.170 غم من كلوريد النحاس) و (0.201 غم من كلوريد الكادميوم) و(0.271غم من كلوريد الزئبقيك)، وبعد التحريك لمدة ساعة لوحظ تكون رواسب ذات الوان مختلفة وبنسب مختلفة ايضا، اعيدت بلورة الرواسب بواسطة الايثانول الساخن وجففت بدرجة حرارة الغرفة وقيست درجات انصهارها وعينت نسب منتوجها.

10.2. دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة

تم دراسة ذوبانية كلا من الليكاندات الجديدة المحضرة والمعقدات الكلابية لها في بعض المذيبات القطبية وغير القطبية وهي الايثانول والميثانول وثنائي مثيل فورماميد وثنائي مثيل اوكسي الكبريت والماء المقطر والكلوروفورم، وذلك بوضع كمية قليلة من المادة في انبوب اختبار صغير واطافة (5)مل من المذيب في كل مرة وملاحظة النتائج وتسجيلها. كما مبينة في الجدول ادناه:

11.2. قياسات التوصيلية للمعقدات الجديدة

قيست التوصيلية الكهربائية (A_m) لمحاليل المعقدات الصلبة في مذيبات DMSO و DMF, وبتركيز مولاري (0.001) مولاري لمحاليل الليكاندات المحضرة وبدرجة حرارة 25م°

12.2. قياسات الحساسية المغناطيسية

تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الصلبة قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر وأتباع طريقة فراداي (Faraday method) ، حيث وضع وزن معين من عينة المعقد الصلب في انبوب صغير من خاص من زجاج البايروكس، متدلي من كفة ميزان حساس وسط قطبين منالمغناطيس كهربائي ذو المجال ، وذلك للحصول على قيم الحساسية الغرامية (X_A) تم حساب قيمة العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) وفق القانون الاتي:

$$\mu_{eff} = 2.82 \sqrt{X_A \cdot T \cdot B \cdot M}$$

واعتمادا على طريقة حسابية جديدة من قبل (Gorden & Jerry)⁸⁷ والتي لها مئات الاقتباسات تم حساب قيمة معامل التصحيح الدايمغناطيسي وبفارق لا يتعدى 2% عن القيمة الدقيقة في اغلب الاحيان وبحسب ما منشور في البحث المذكور.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

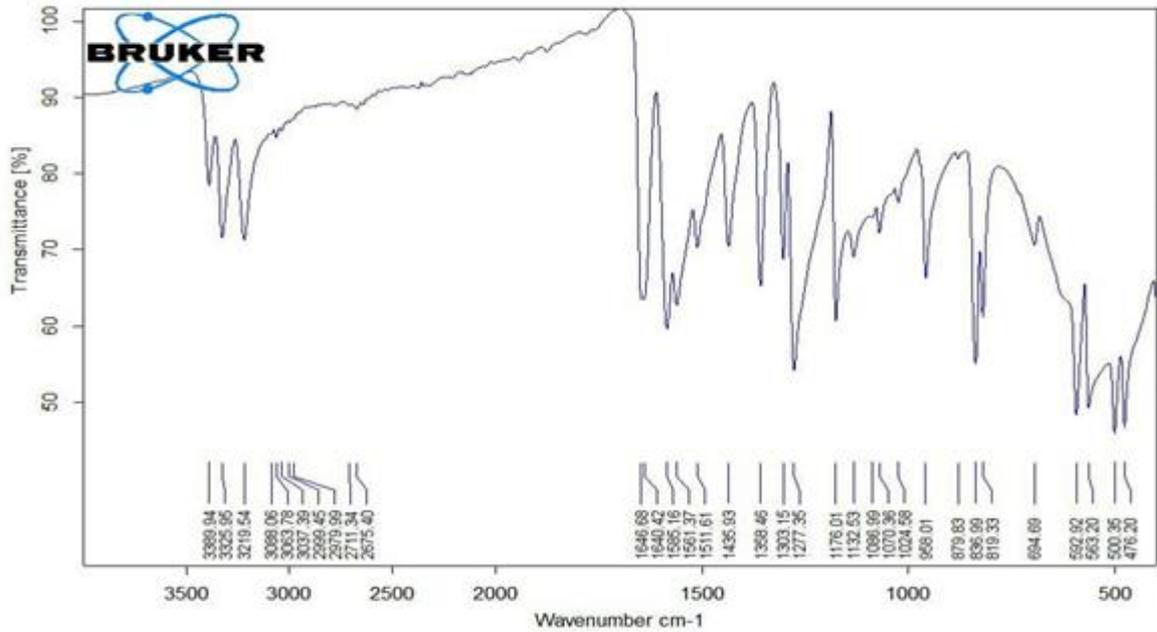
تمهيد:-

أن لوجود اكثر من مجموعة فعالة في المركبات العضوية يزيد من اهميتها التطبيقية والصناعية اضافة الى اثرها الحيوي، تعد ليكانداتنا المدروسة ومعقداتها الفلزية من ضمن تلك المركبات انفة الذكر، لذا توجهت انظارنا صوب تحضير مشتقات جديدة يعتقد ان لها تطبيقات صناعية وحيوية مستقبلية كثيرة استنادا الى الادبيات السائدة لذلك.

1.3. تحضير الليكاندات الجديدة :-

حضرت الليكاندات العضوية الجديدة بطريقة تحضير امين قاعدة شف اولاً، ومن ثم ازواج ملح الديازونيوم لهذا الامين مع مكوناتي الازواج 2- نفتول لتحضير الليكاند الاول و 4,5- ثنائي فنيول اميدazol لتحضير الليكاند الثاني .

حضر امين قاعدة شف⁽⁶⁹⁾ (HASB) خلال تكاثف 4-امينواسيتوفينون مع 2- فلورو- 4- برومو انيلين في الكحول الايثيلي المطلق وباستعمال حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد ، وطيف الاشعة تحت الحمراء في الشكل (1-3) ادناه يوضح تكون امين قاعدة شف HASB.



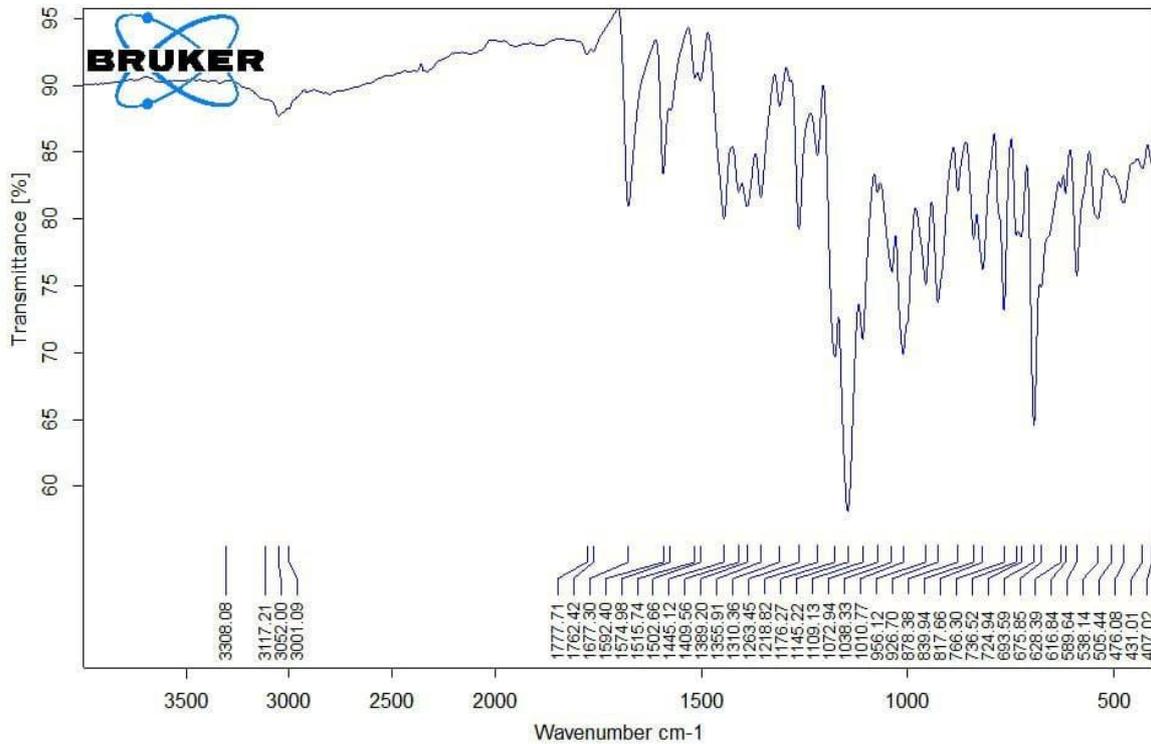
شكل(1-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لامين قاعدة شف HASB.

اذ يلاحظ من طيف الامين وجود مجموعة الامين الاولي عند الترددات (3389&3327) سم⁻¹ ، ومجموعة الازوميثين (-C=N-) عند التردد (1646) سم⁻¹ يدل على تكون مركب قاعدة شف⁽⁸⁸⁾.

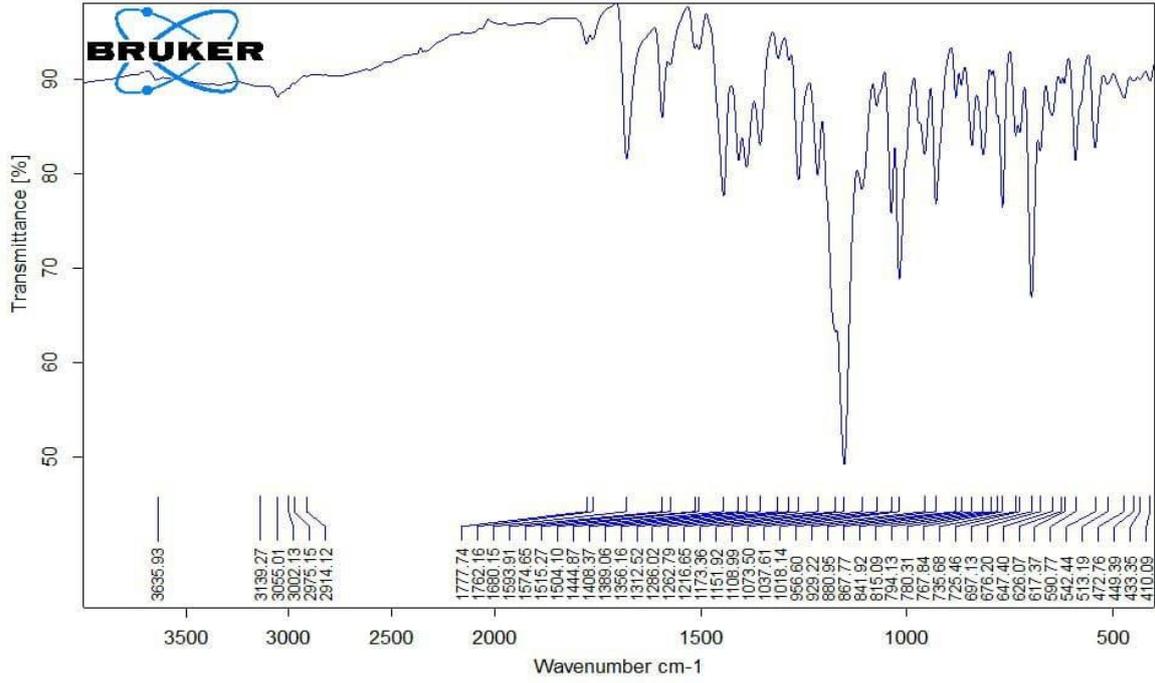
واستعمل امين قاعدة شف المحضر في الخطوة السابقة في تحضير ملح الديازونيوم لتكوين مركبات ازو جديدة ، اذ ازوج ملح الديازونيوم الامين HASB مع مكونات الازواج 2- نفثول و4,5- ثنائي فينيل اميدازول والتي يمكن تبيان نتائج تحضيرهما كالآتي :-

2.3. اطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات الجديدة

دلت اطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندي الازو-شف الجديدة المحضرة على تكونهما خلال اختفاء الحزم التابعة لمجموعة الامين الاولي لقاعدة شف HASB وتكون حزمة جديدة تابعة لمجموعة الازو $N=N$ (1445&1444) سم⁻¹ لليكاندي (L₁) HSBAN و (L₂) HSBAN على التوالي، اضافة الى وجود حزمة مجموعة الهيدروكسيل عند تردد (3308) سم⁻¹ تابعة لليكاند الاول وحزمة تردد مط عند (3635) سم⁻¹ تابعة لمجموعة NH لحلقة الاميدازول ، فضلا عن بقاء تردد مجموعة الازوميثين في مواقعه تقريبا ، وكما موضح في الاشكال (2-3) و(3-3) والموضحة في ادناه.



C:\Users\Lenovo\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\Sample description.2658	Sample description	Instrument type and / or a	19/04/2021
--	--------------------	----------------------------	------------



C:\Users\Lenovo\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\Sample description.2659	Sample description	Instrument type and / or a	19/04/2021
--	--------------------	----------------------------	------------

شكل (3-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند HSBAl الجديد.

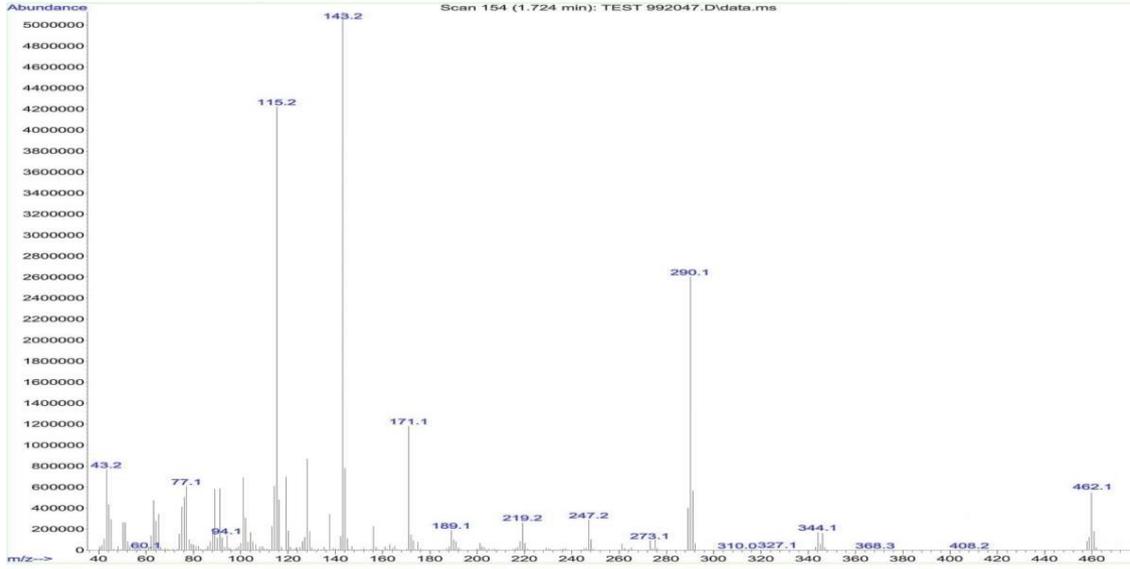
3.3. طيف تجزؤ الكتلة

تعد مطيافية تجزؤ الكتلة احدى الادوات التقنية المهمة في تشخيص كم هائل من المركبات ، ولا يقتصر على المركبات العضوية منها وانما يتعدى الى المركبات اللاعضوية والبوليمرات وغيرها، حيث يتم معرفة كتل الجزيئات وصيغها الجزيئية واقتراح مسالك التجزؤ لها ، وامكانية دراسة ميكانيكية التفاعلات العضوية عن طريقها⁹⁰.

تلعب الكثير من العوامل المؤثرة فيشكل الطيف المسجل.كنوع المكشاف المستعمل ودرجة الحرارة ونوع المذيب وطاقة القصف ونوع القاصف فضلاً عن الوزن الجزيئي للمركب وعدد الذرات غير المتجانسة، فعند تعريض بخار الجزيء تحت الاختبار الى حزمة من الالكترونات يؤدي الى امتصاص طاقة هذه الحزمة من قبل تلك الجزيءعندها ينفصل ألكترون أو أكثر وحدث عملية لتأييدلك الجزيء، يصاحبه تكسير للاواصر الضعيفة وتكوين أيونات صغيرة تعرف بالشظايا (Fragments)⁹¹.

اظهر طيف تجزؤ الكتلة لليكاند HSBAN شظية الايون الام mother ion عند قيمة m/z مساوي الى 462 وهذا مكافئ الى قيمة كتلة الليكاند المذكور اضافة الى وجود شظية بقيمة m/z بقيمة 143 مكافئة الى جذر حلقات النفثول واخرى بقيمة 77 عائدة لجذر حلقة البنزين، مما حدى بنا التاكيد من صحة مركبنا المحضر . وكما هو موضح بالشكل (3-4).

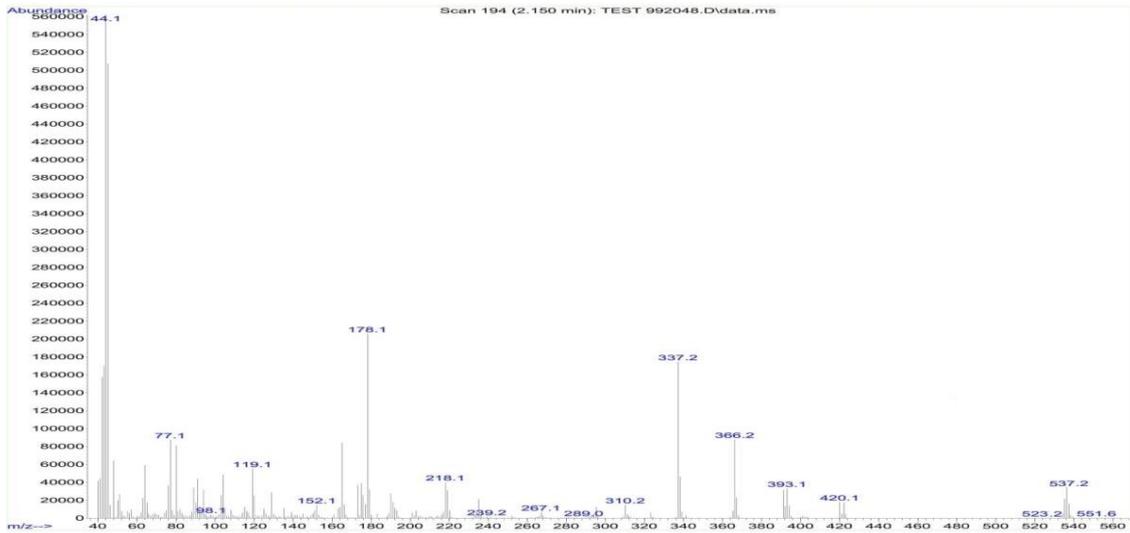
File :C:\MSDCHEM\3\DATA\Snapshot\TEST 992047.D
 Operator :
 Acquired : 18 Apr 2007 22:35 using AcqMethod test.M
 Instrument : MSD
 Sample Name: S1
 Misc Info :
 Vial Number: 1



شكل (5-3) طيف تجزؤ الكتلة لليكاند الازو شف الجديد (HSBAN).

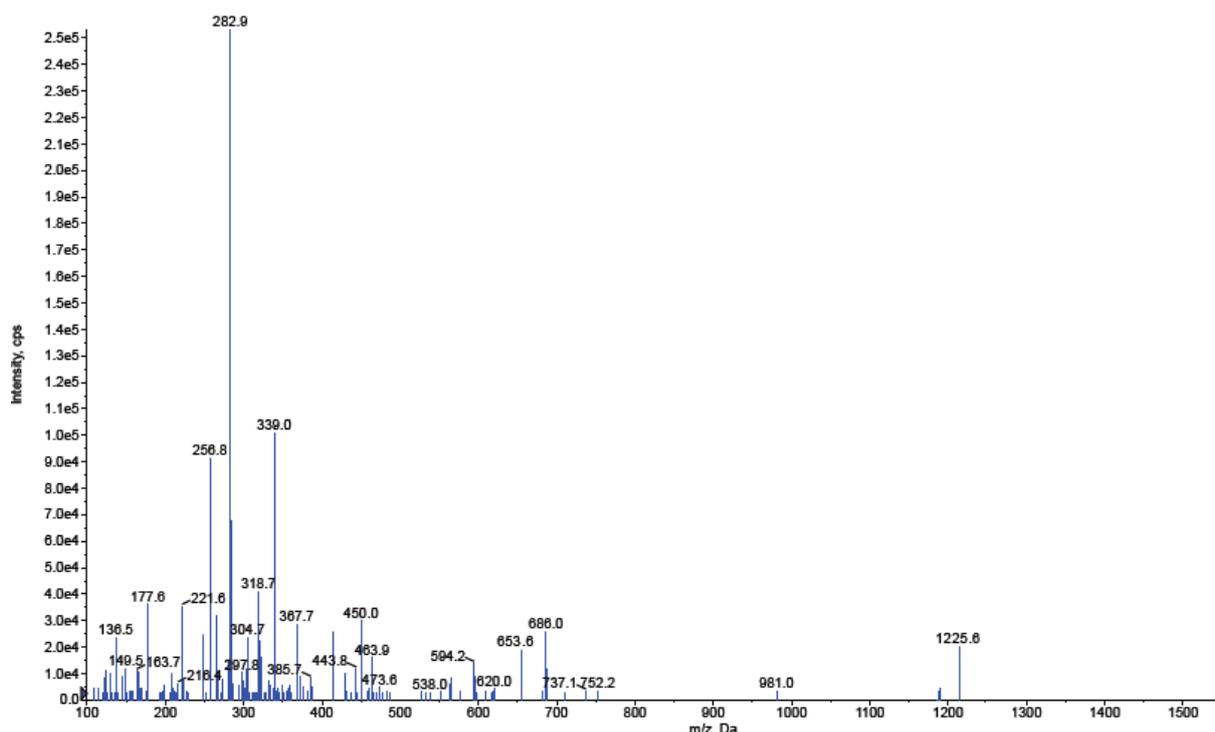
فيما اظهر طيف تجزؤ الليكاند (HSBAI) شظية الايون الام mother ion بمقدار m/z مساوي الى 537 وهي قيمة مكافئة الى كتلة الليكاند المذكور ، فضلا عن اعطاء الطيف شظية جذر ايون المركب 4,5 ثنائي فنيل الاميدازول بقيمة m/z مكافئة الى 218 وشظية حلقة الفينيل عند 77 مما حدى بنا اثبات تكون ليكاند الازو شف الجديد كما في الشكل (3-6) ادناه.

File :C:\MSDCHEM\3\DATA\Snapshot\TEST 992048.D
 Operator :
 Acquired : 18 Apr 2007 22:40 using AcqMethod test.M
 Instrument : MSD
 Sample Name: S2
 Misc Info :
 Vial Number: 1



شكل (6-3) طيف تجزؤ الكتلة لليكاند الازو شف الجديد (HSBAI) .

وامكن استعمال التقنية اعلاه لمعرفة كتلة احد معقدات تلك اللكاندات وعلى النحو التالي ، اذ قيس طيف تجزؤ الكتلة لمعقد الكوبلت لليكاند (HSBAI) بتقنية ESI والتي تتعامل مع الاجزاء اللاعضوية جنبا مع الليكاند العضوي⁹² ، اذ اوضح طيف تجزؤ الكتلة للمعقد المذكور شظية بمقدار m/z مساوي الى 1225.6 وهو مكافى لقيمة $[M+1]$ من كتلة المعقد المذكور واخرى بقيمة 538 مكافئة الى $(M+1)$ لليكاند المشتق منها ، وان تلك القيم تكون دلائل سائدة على قيمة الوزن الجزيئي للمعقد المذكور ومعززة لتكون المعقد بالنسبة المولية (M:L,1:2) . وكما هو موضح في الطيف (7-3).

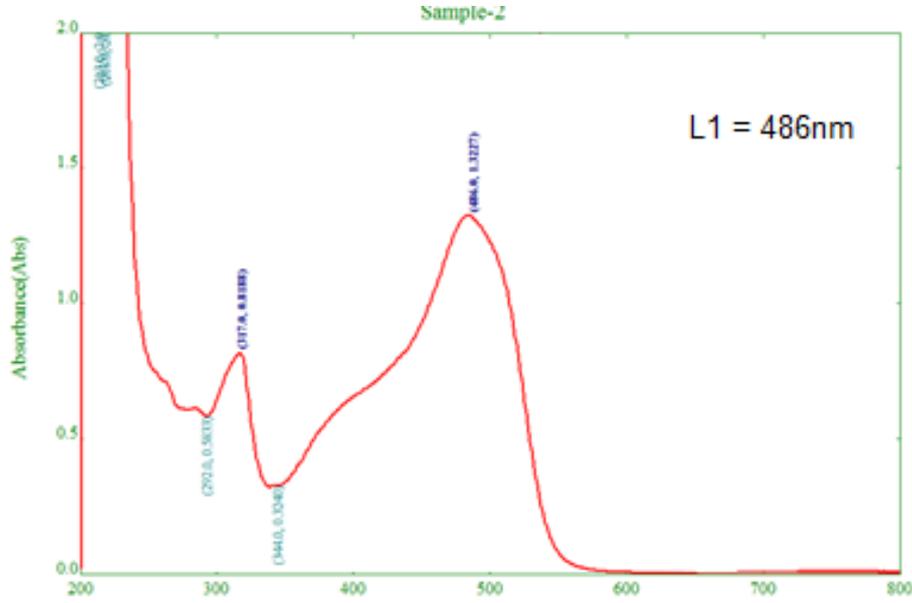


شكل (7-3) طيف تجزؤ الكتلة لمعقد الكوبلت $[Co(C_{29}H_{21}N_5FBr)_2(H_2O)Cl]Cl$.

4.3. طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني 1H NMR

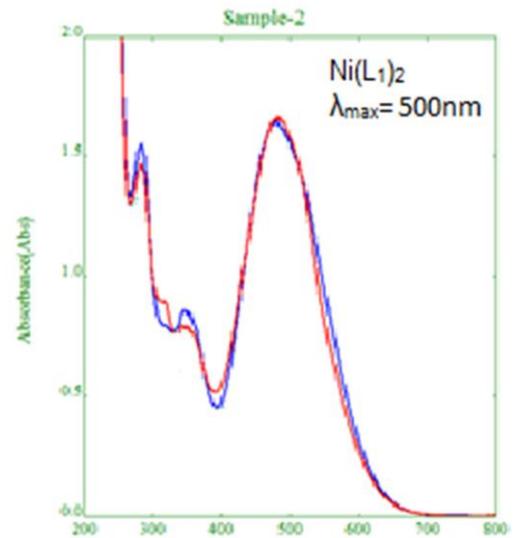
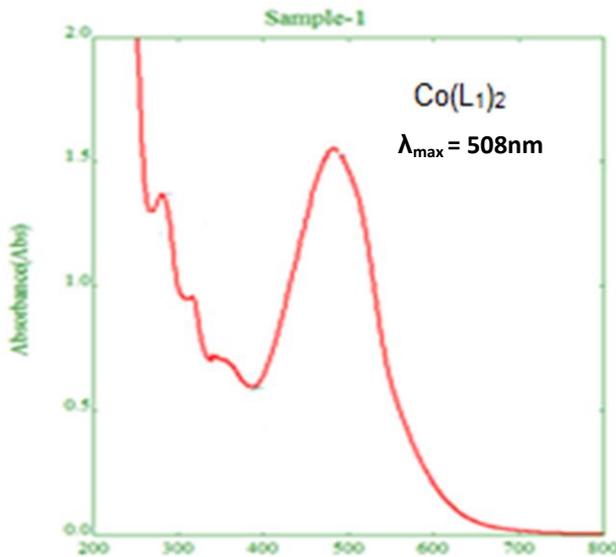
تعد تقنية الرنين النووي المغناطيسي احدى التقنيات المهمة في تحديد البنية التركيبية للمركبات العضوية في المحاليل⁹³ ، بينما توضح اطياف الاشعة تحت الحمراء المجاميع الفعالة الموجودة في المركبات العضوية ,تقوم مطيافية الرنين النووي المغناطيسي بدورها في اعطاء معلومات حول عدد الذرات المميزة مغناطيسيا لبروتونات ذرات الهيدروجين تحت الدراسة، الى جانب معرفة بيئة كل واحدة منها، ويوضح الشكل (8-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HSBAN) حيث اعطى الطيف اشارة احادية عند (s,3H,2.6ppm) دلت على بروتونات مجموعة مثيل الاسيتوفينون، فيما ظهرت بروتونات الحلقات الفينولية بشكل متعدد عند المدى (m,13H,7.34-8.17) ، وكان لبروتون مجموعة هيدروكسيل النفثول ظهورا في المنطقة ذات المجال الواطى وبشكل اشارة احادية (s,1H,9.77)، فيما اعطى مذيب DMSO اشارة عند 2.5ppm وكما هي موضحة في الطيف (8-3).

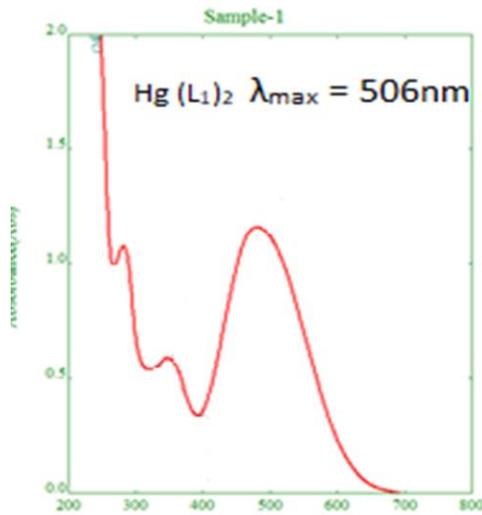
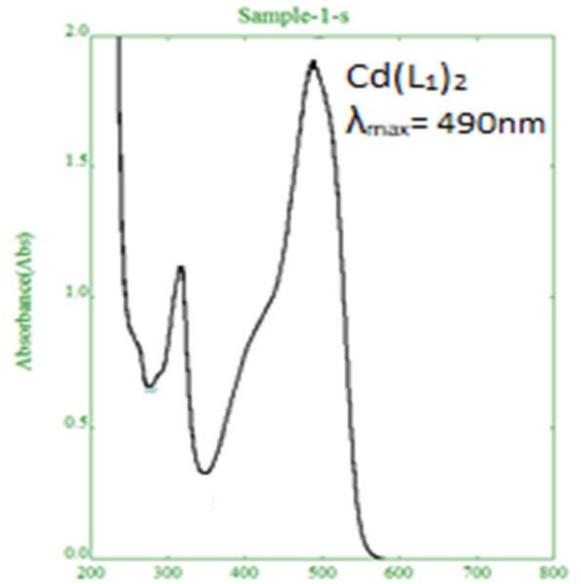
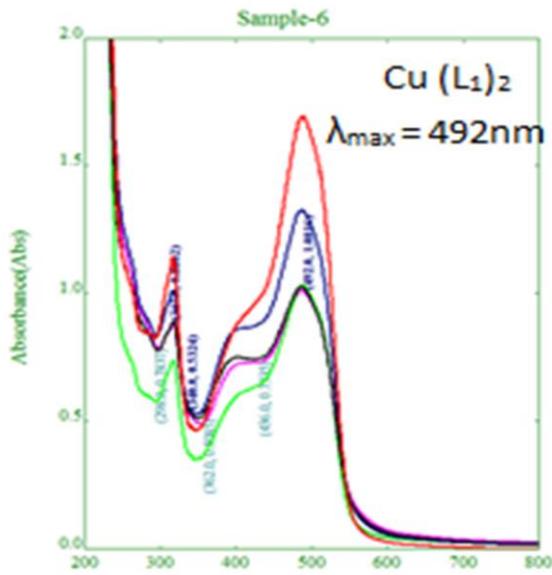
اعطى طيف الليكاند (HSBAN) قمتي امتصاص امتازت الاولى بوقوعها في المنطقة المرئية من الطيف عند 486nm نتيجة الانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ والتي تعد الطول الموجي الاعظم لليكاند (λ_{max}) ، فيما كان موقع الامتصاص الثاني في المنطقي الفوق بنفسجية من الطيف وعند الطول الموجي 342nm نتيجة الانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ ، وكما هو مبين في الشكل (11-2) ادناه.



شكل (11-3) طيف الاشعة فوق بنفسجية - المرئية لليكاند(HSBAN)في مذيب الايثانول.

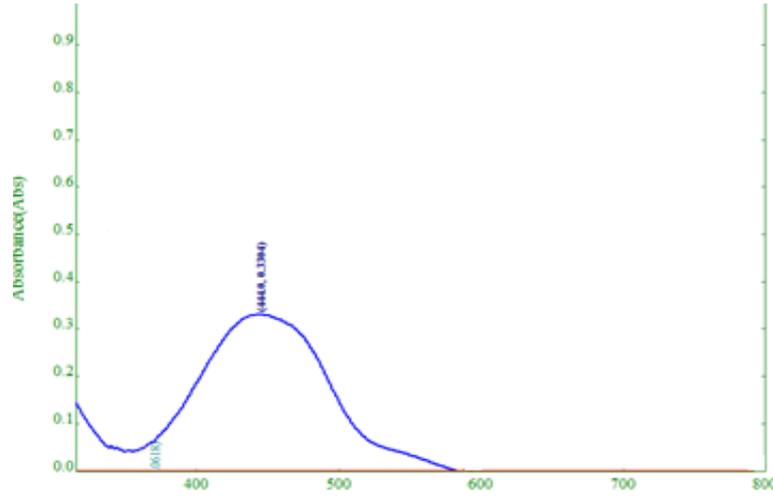
فيما كان لمحاليل مزج الليكاند مع محاليل ايونات العناصر الانتقالية تغيرا في لون المحاليل الناتجة عنها للون الاصلي لليكاند وحدث الانزياح الاحمر، وهذا دليل على تناسق الايونات الفلزية مع الليكاند⁹⁵.





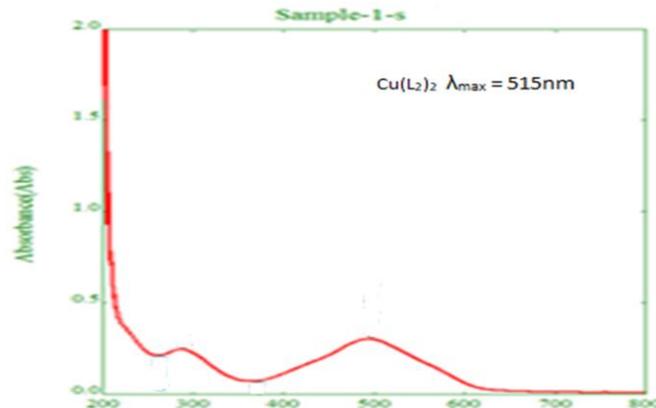
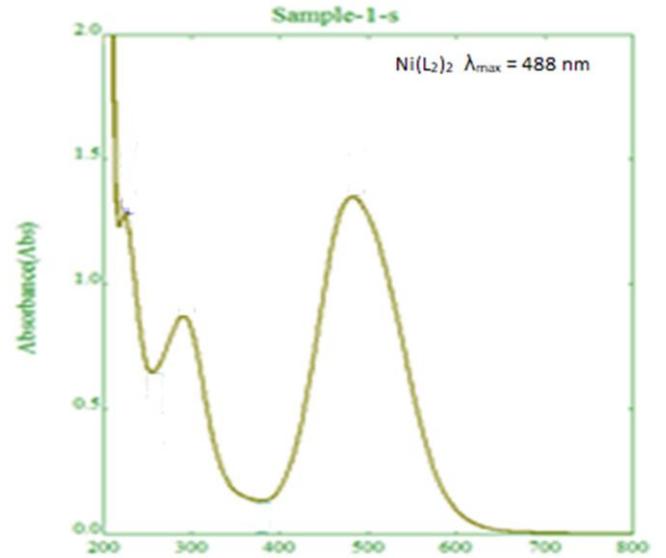
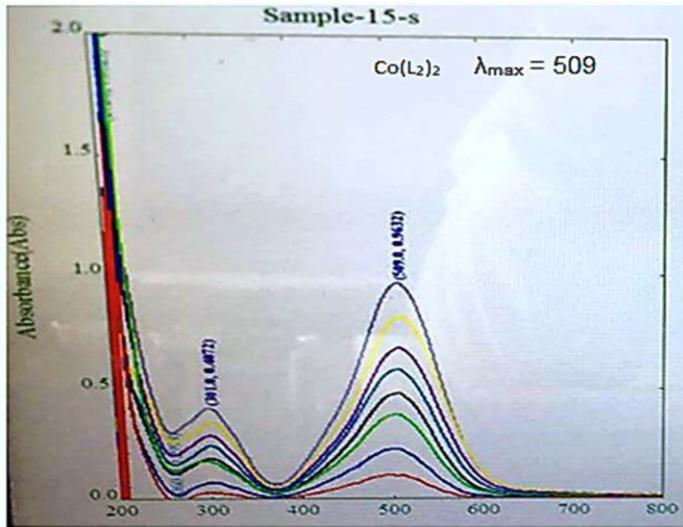
شكل (11-3) اطياف الاشعة فوق بنفسجية- المرئية لمحاليل مزج الليكاند(HSBAN) مع المحاليل المائية لايونات العناصر الانتقالية المختارة.

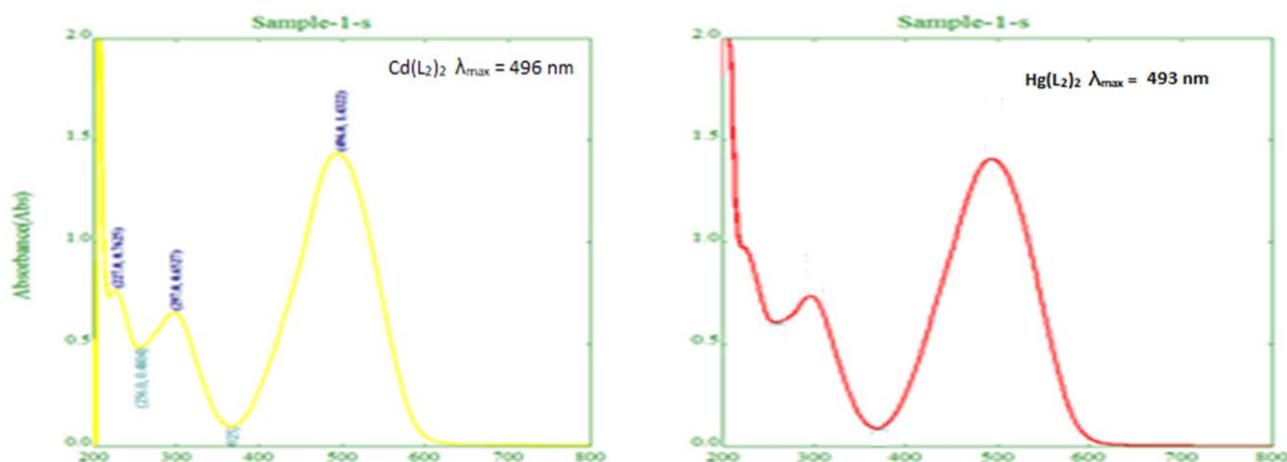
في حين اعطى طيف الاشعة فوق بنفسجية - المرئية لليكاند المحضر الثاني (HSBAI) قمتي امتصاص كانت الاولى في المنطقة المرئية وبطول موجي اعظم ($\lambda_{max} = 444nm$) والدالة على الانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow n^*$ ، فيما كان الامتصاص الثاني في منطقة الاشعة فوق بنفسجية - المرئية عند الطول الموجي 316nm دلالة على الانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ ، وكما في الشكل التالي.



شكل (3-12) طيف الاشعة فوق بنفسجية – المرئية لليكاند (HSBAI).

فيما كان لمحاليل مزج الليكاند مع محاليل الايونات الفلزية المختارة الوان مختلفة عن لون الليكاند وحدث الانزياح الاحمر تجاه اطوال موجية اعلى وهومن الدلائل الواضحة للتناسق بين المزدوجات الالكترونية لذرات نتروجين الليكاند مع الاوربيبتالات الفارغة للايونات الفلزية وتكون معقدات مائية ذا لون زاهي وكما في الاطياف ادناه، والمبينة في الشكل (3-13).





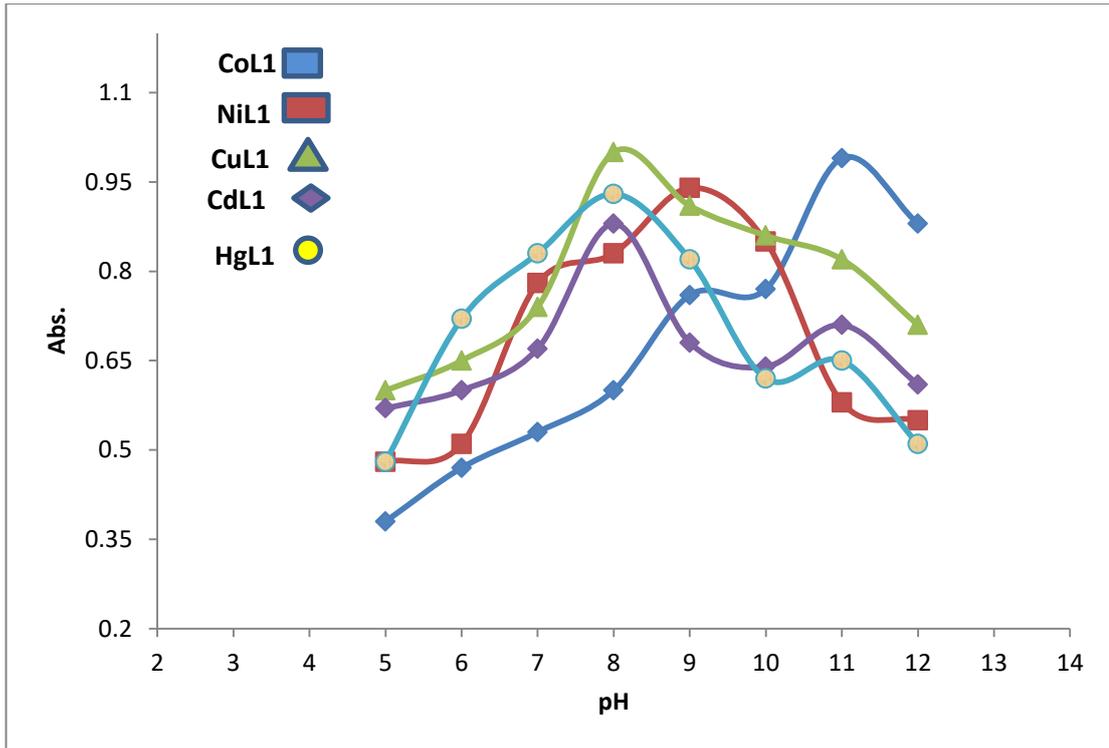
شكل (13-3) اطيف الاشعة فوق بنفسجية- المرئية لمحاليل مزج الليكاند(HSBAI) مع المحاليل المائية لايونات العناصر الانتقالية المختارة.

1.5.3. اختيار الدالة الحامضية المثلى

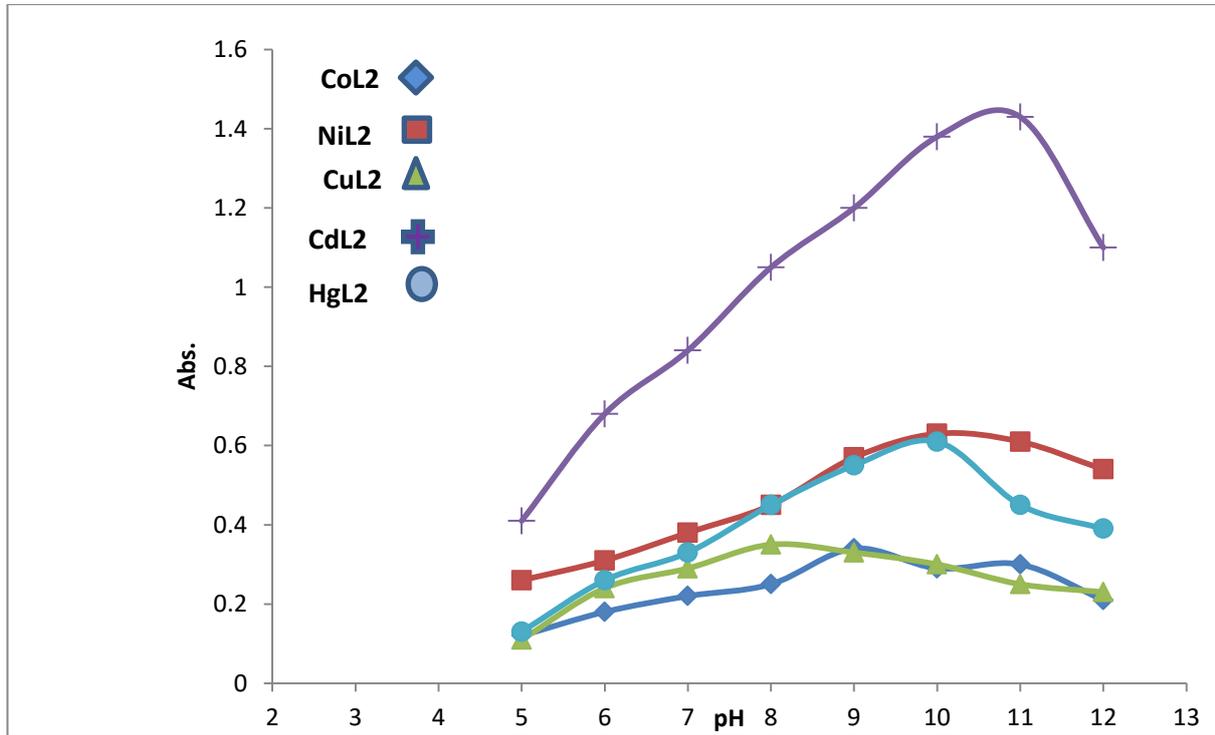
للدالة الحامضية اثر كبير في تحضير المعقدات حيث توفر البيئة الملائمة للتحضير من خلال تثبيت او ازاحة البروتونات على الذرات المانحة للإلكترونات ويوضح الجدول(1-3) والاشكال (14-3) و(15-3) الدوال الحامضية المثلى .

جدول (1-3) : قيم امتصاصيات محاليل المزج ايونات الفلزات مع العضية L4 لإيجاد الدالة الحامضية المثلى عند التراكيز المثلى.

Ion complex at optimal Conc.(λ_{max})	Abs.(λ_{max})/pH							
	5	6	7	8	9	10	11	12
Co(L ₁) ₂ 7X10 ⁻⁵ (508)	0.38	0.47	0.53	0.60	0.76	0.77	0.99	0.88
Ni(L ₁) ₂ 6X10 ⁻⁵ (500)	0.48	0.51	0.78	0.83	0.94	0.85	0.58	0.55
Cu(L ₁) ₂ 5X10 ⁻⁵ (492)	0.6	0.65	0.74	1	0.91	0.86	0.82	0.71
Cd(L ₁) ₂ 7X10 ⁻⁵ (507)	0.57	0.6	0.67	0.88	0.68	0.64	0.71	0.61
Hg(L ₁) ₂ 8X10 ⁻⁵ (502)	0.48	0.72	0.83	0.93	0.82	0.62	0.65	0.51
Co (L ₂) ₂ 2X10 ⁻⁵ (509)	0.12	0.18	0.22	0.25	0.34	0.29	0.30	0.21
Ni(L ₂) ₂ 3X10 ⁻⁵ (488)	0.26	0.31	0.38	0.45	0.57	0.63	0.61	0.54
Cu(L ₂) ₂ 2X10 ⁻⁵ (515)	0.11	0.24	0.29	0.35	0.33	0.30	0.25	0.23
Cd(L ₂) ₂ 5X10 ⁻⁵ (496)	0.41	0.68	0.84	1.05	1.20	1.38	1.43	1.1
Hg(L ₂) ₂ 3X10 ⁻⁵ (493)	0.13	0.26	0.33	0.45	0.55	0.61	0.45	0.39



شكل (3-14) الدوال الحامضية المثلى لمحاليل مزج الليكاند HSBAN مع الايونات الفلزية المختارة.



شكل (3-15) الدوال الحامضية المثلى لمحاليل مزج الليكاند HSBAl مع الايونات الفلزية المختارة.

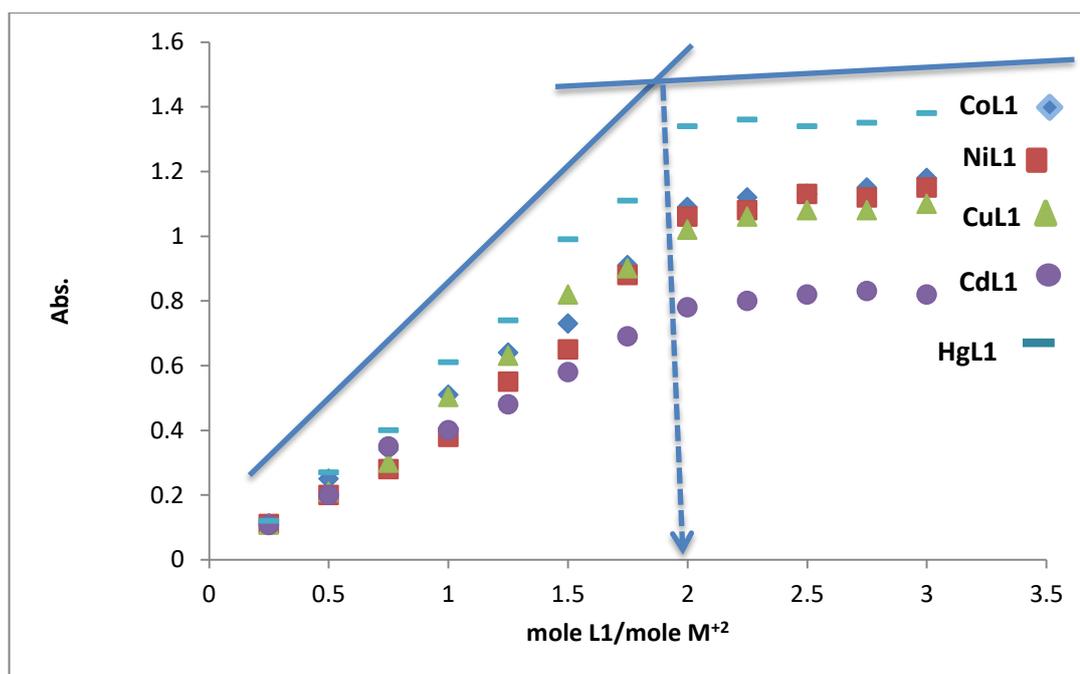
2.5.3. تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات

يستفاد من مطيافية الأشعة فوق بنفسجية- المرئية لتعيين التراكيب المحتملة للمعقدات في محاليلها⁹⁶ وتوجد العديد من الطرائق المستعملة⁹⁷ لتحديد نسبة (الفلز:الليكاند) او ما يعرف بالنسبة المولية، فمنها طريقة التغيرات المستمرة (Continuous variation method) والمقدمة من قبل (Job) وجرى تحويلها من قبل (Copper and Vasberg)⁹⁸.

بينما تبقى طريقة النسبة المولية (Mole ratio method) والمقدمة من قبل (Yeo & Jone)⁹⁹ هي الأكثر شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات الذائبة، لذا تم الاعتداد بها في عملنا هذا، إذ تم قياس الامتصاص لسلسلة من المحاليل الحاوية على كميات متغيرة من الليكاند مع ثبوت كمية الايون الفلزي وعند طول موجي معين (الطول الموجي الاعظم λ_{max}). مع ملاحظة عدم ظهور أي امتصاص لمحلول الليكاند عند ذلك الطول الموجي وعلى اقل تقدير وكما هي موضحة في الجداول (2-3) و(3-3) والاشكال (2-16) و(3-17).

جدول (2-3): قيم الامتصاص لمحاليل المزج المقابلة للنسبة المولية (فلز : ليكاند) عند طول موجي اعظم وتراكيز فضلى لكل من الايون الفلزي والليكاند HSBAN.

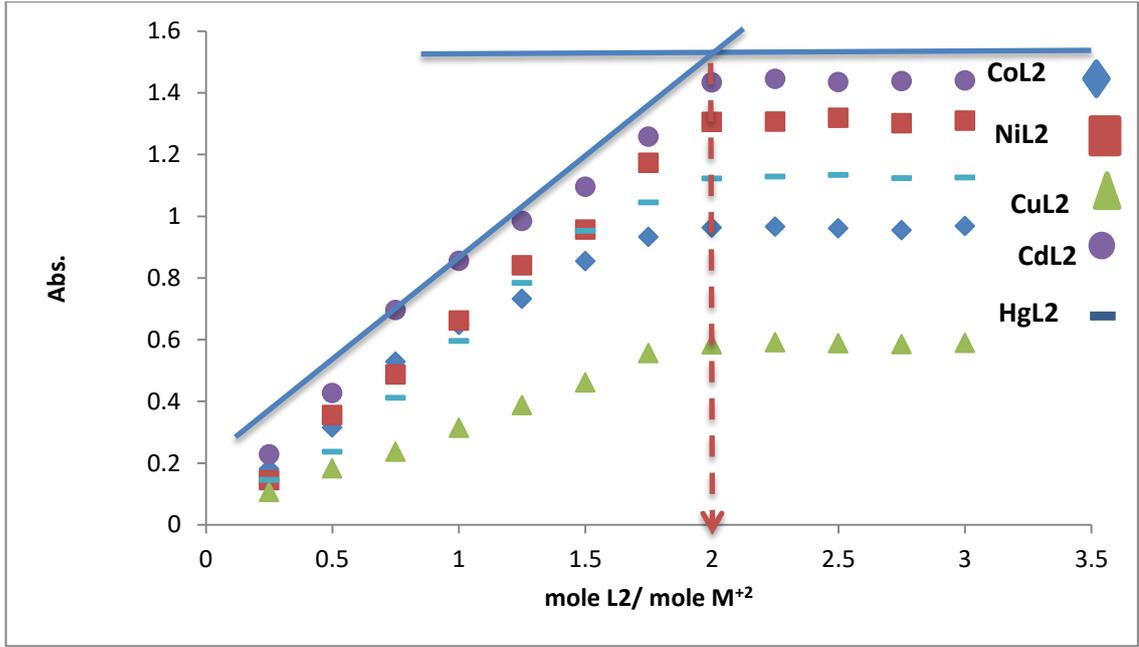
M : L	Absorbance of Complexes				
	Co(II) 508nm	Ni(II) 500nm	Cu (II) 492nm	Cd (II) 507nm	Hg(II) 505nm
	$7 \times 10^{-5} M$	$6 \times 10^{-5} M$	$5 \times 10^{-5} M$	$7 \times 10^{-5} M$	$8 \times 10^{-5} M$
1 : 0.25	0.112	0.11	0.108	0.107	0.12
1 : 0.5	0.25	0.20	0.21	0.20	0.27
1 : 0.75	0.34	0.28	0.3	0.35	0.40
1 : 1.00	0.51	0.38	0.50	0.40	0.61
1 : 1.25	0.64	0.55	0.63	0.48	0.74
1 : 1.5	0.73	0.65	0.82	0.58	0.99
1 : 1.75	0.91	0.88	0.90	0.69	1.11
1 : 2.00	1.09	1.06	1.02	0.78	1.34
1 : 2.25	1.12	1.08	1.06	0.8	1.36
1 : 2.5	1.13	1.13	1.08	0.82	1.34
1 : 2.75	1.15	1.12	1.08	0.83	1.35
1 : 3.00	1.18	1.15	1.10	0.87	1.47



شكل (3-16) منحنيات النسب المولية لايجاد النسبة (M:L) لمعقدات الايونات المختارة لليكاند HSBAN

جدول (3-3) : قيم الامتصاص لمحاليل المزج المقابلة للنسبة المولية (فلز : ليكاند) عند طول موجي اعظم وتراكيز فضلى لكل من الايون الفلزي والليكاند HSBAN.

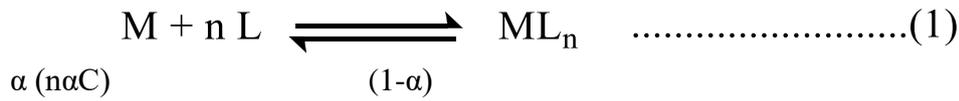
M : L	Absorbance of Complexes				
	Co(II) 509nm	Ni(II) 488nm	Cu (II) 515nm	Cd (II) 496nm	Hg(II) 493nm
	$2 \times 10^{-5} M$	$3 \times 10^{-5} M$	$2 \times 10^{-5} M$	$5 \times 10^{-5} M$	$3 \times 10^{-5} M$
1 : 0.25	0.181	0.144	0.106	0.228	0.146
1 : 0.5	0.315	0.355	0.183	0.427	0.237
1 : 0.75	0.528	0.487	0.237	0.696	0.411
1 : 1.00	0.647	0.662	0.314	0.855	0.596
1 : 1.25	0.732	0.841	0.388	0.984	0.784
1 : 1.5	0.854	0.957	0.461	1.095	0.952
1 : 1.75	0.933	1.173	0.556	1.258	1.044
1 : 2.00	0.963	1.305	0.584	1.433	1.122
1 : 2.25	0.966	1.306	0.591	1.445	1.128
1 : 2.5	0.961	1.319	0.588	1.435	1.133
1 : 2.75	0.954	1.301	0.585	1.438	1.123
1 : 3.00	0.977	1.319	0.592	1.446	1.134



شكل (3-17) منحنيات النسب المولية لايجاد النسبة (M:L) لمعدقات الايونات المختارة لليكاند HSBAI

3.5.3. حساب ثوابت الاستقرار

يمكن استخراج قيم ثوابت استقرارية المعقدات المائبة لليكاندات المحضرة بالاستعانة بقيم الامتصاص المستحصلة من طريقة النسب المولية ¹⁰⁰، وكما موضح في المعادلات ادناه



(M): الأيون الفلزي.

(L) : الليكاند العضوي

(n) : عدد الليكاندات المرتبطة بالأيون الفلزي .

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \dots\dots\dots(2)$$

عندما قيمة n=1 فان قيمة β هي:

$$\frac{(1-\alpha)}{\alpha^2 c} \dots \dots \dots (3) \beta =$$

وعندما n=2 فان قيمة β هي:

$$\frac{1-\alpha}{(\alpha)^3 C^2} \quad \beta = \dots \dots \dots (4)$$

يمثل (β) ثابت التكوين او الاستقرار للمعقدات المخلبية ويتم حسابه من خلال استخراج قيم (α) التي تمثل ثابت التفكك والتي تم حسابها من المعادلة (5)

$$\frac{A_m}{\alpha} = \dots \dots \dots (5) \quad A_m - A_s$$

A_m : قيمة الأمتصاص للمعقد عند وجود زيادة من الليكاند.
 A_s : قيمة الأمتصاص للمعقد عند النسبة المولية المختارة .

جدول (3-4) ثوابت استقرار المعقدات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاندات عند التراكيز المثلى

Metal ion Complex	A_m	A_s	α	$\beta \text{ L}^2/\text{mol}^2$	Log β
[Co(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ FBr) ₂ (H ₂ O) ₂]	1.18	1.09	0.076	1.07 X 10 ¹¹	11.03
[Ni(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ FBr) ₂ (H ₂ O) ₂]	1.15	1.06	0.078	1.35 X 10 ¹¹	11.13
[Cu(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ FBr) ₂ (H ₂ O) ₂]	1.10	1.02	0.072	2.50 X 10 ¹¹	11.39
[Cd(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ FBr) ₂]	0.87	0.78	0.103	4.27 X 10 ¹⁰	10.63
[Hg(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ FBr) ₂]	1.47	1.34	0.088	5.36 X 10 ⁹	09.72
[Co(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	0.977	0.963	0.014	2.46 X 10 ¹⁴	14.391
[Ni(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	1.319	1.305	0.010	2.47 X 10 ¹⁴	14.393
[Cu(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	0.592	0.584	0.008	1.21 X 10 ¹⁵	15.08
[Cd(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ Cl ₂]	1.446	1.433	0.009	1.35 X 10 ¹⁴	14.13
[Hg(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ Cl ₂]	1.134	1.122	0.011	1.97 X 10 ¹⁴	14.29

وانتفتت نتائج الدراسة مع استقرارية معقدات السلسلة الانتقالية الاولى حسب تسلسل ارنج - وليم ¹⁰¹ ،
وحسب التسلسل Co < Cu < Ni . وان معقدات الازو الغير متجانسة الحلقة اعلى من الازو متجانسة
الحلقة الاروماتية.

6.3. تحضير المعقدات الصلبة

من خلال النتائج المستحصل عليها من دراسة مطيافية الاشعة فوق بنفسجية- المرئية (كالتكرير والدالة الحامضية الفضلى)، اضافة الى معرفة النسب المولية الملائمة لتحضير المعقدات الصلبة للايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاندات (HSBAN) و (HSBAI) الجديدة والمحضرة ، خلال اضافة المحاليل الكحولية لليكاندات المحضرة بشكل تدريجي وبتطئ الى محاليل الايونات الفلزية في محاليلها الدارئة ، مع التحريك والتسخين الهين لحين تكون تلك المعقدات ، ومن ثم ترشحها واعادة تنقيتها بالايثانول الساخن وقياس درجات انصهارها ونسبة منتوجها .

جدول (3-5) بعض الثوابت الفيزيائية لليكاندات (HSBAN) و (HSBAI) ومعقداتها الفلزية

No.	Compound (Empirical formula)	Color	M.P C	Yield %	Elemental analysis (calc./found) %			
					C	H	N	M
1	Schiff base (AHSB)	زيتوني شفاف	65	87	----- -	----- -	----- -	----- -
2	L ₁ (C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₂ Br)	برتقالي محمر	165-166	77	62.35 61.33	3.71 3.67	9.09 9.01	----- -----
3	[Co(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ Br) ₂ (H ₂ O) ₂]	بني	213-214	83	56.66 56.05	3.57 3.52	8.26 8.19	5.79 5.74
4	[Ni(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ Br) ₂ (H ₂ O) ₂]	قهواني مخضر	221-222	90	56.67 55.98	3.57 3.55	8.26 8.24	5.77 5.27
5	[Cu(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ Br) ₂ (H ₂ O) ₂]	بني محمر	225-226	78	56.40 56.22	3.55 3.49	8.22 8.20	6.22 6.12
6	[Cd(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ Br) ₂]	احمر	291-292	76	55.70 55.33	3.12 3.10	8.12 8.08	10.86 10.44
7	[Hg(C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ Br) ₂]	بني	160-161	83	51.33 ----- -	2.87 ----- -	7.48 ----- -	17.86 ----- -
8	L ₂ (C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr)	برتقالي	114-115	79	64.69 63.96	3.93 3.77	13.01 12.54	----- -----
9	[Co(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	بني غامق	230-231	88	56.88 56.13	3.62 3.44	11.44 11.04	4.81 4.18
10	[Ni(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	قهواني	229-230	81	56.07 55.90	3.73 3.70	11.27 11.11	4.72 4.21
11	[Cu(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	احمر مسود	200-201	73	56.67 56.44	3.61 3.26	11.39 11.31	5.17 5.08
12	[Cd(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ Cl ₂]	قهواني قرمزي	206-205	76	55.28 55.05	3.36 3.13	11.12 11.09	8.92 8.77
13	[Hg(C ₂₉ H ₂₁ N ₅ FBr) ₂ Cl ₂]	احمر داكن	203-204	88	51.67 ----	10.39 -----	10.39 -----	14.88 -----

ومن خلال معرفة حساب قيم (CHNM) لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية ومقارنتها مع القيم النظرية لوحظ التقارب الكبير بين القيمتين مما يزيد من تاكد تكون المركبات المحضرة .

7.3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقدات

امكن من لاطيف الأشعة تحت الحمراء معرفة الية ارتباط الليكاند بالأيون الفلزي لتكوين المعقدات وتثبيت مواقع التناسق للذرات المانحة للمزدوجات الالكترونية المنفردة بين الليكاند والايون المركزي مما يؤدي الى حصول تآصر تناسقي ومن خلاله يتغير الترتيب الالكتروني والمستوى الطاقوي والتماثل في تلك المعقدات، وتؤثر هذه التغييرات في الترددات الاهتزازية للمجموعات المكونة لجزيئة الليكاند لهذا تظهر جزيئة المعقد حزما من الامتصاصات جديدة لا يظهرها طيف الليكاند الحر¹⁰² وهو مؤشر لتأثر كل من البنية والتماثل لجزيئة المعقد وقوة الاواصر التناسقية فضلاً عن التداخلات مع المحيط الخارجي مثل المذيب او الايونات والجزيئات خارج الكرة التناسقية على طيف ذلك المعقد، وعليه أصبحت هذه المطيافية اداة مهمة في الكيمياء التناسقية¹⁰³.

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الكلابية الصلبة النقية بعد تهيئتها على هيئة أقراص من بروميد البوتاسيوم (KBr discs) وضمن المدى (400-4000سم⁻¹) وقد حددت مواقع حزم المط لعدد المجاميع الفعالة والتي يحتمل دخولها في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية ومحاولة تفسيرها بالإعتماد على ما ورد في الأدبيات مع ملاحظة التغييرات الحاصلة لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تآصر تلك الليكاندات مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات الكلابية لها.

معقدات الليكاند (HSBAN): - تباينت اطياف معقدات الليكاند HSBAN عن طيف الليكاند الرئيسي وكما هو ملحوظ في الجدول (3-6) والاشكال (3-18) الى (3-22) وهنا يجب توضيح اهم المجاميع الفعالية، حيث لوحظ اختفاء حزمة هيدروكسيل حلقة النفثول من موقعها ، نتيجة برتنة المجموعة واقحام اوكسجينها في التاصر والتناسق مع الايون المركزي وهذا مدعم بوجود التردد M-O، وظهور حزمة تردد ماء التناسق لبعض من اطياف المعقدات بحدود 3100Cm⁻¹ يدعم من وجوده في بنية تلك المعقدات وبالاستعانة ايضا بنتائج قيم التحليل العنصري الدقيق، فيما يعزى تغيير من موقع او شدة مجموعة الازو عنها في طيف الليكاند الى اقحام المزدوج الالكتروني لذرة النتروجين للمجموعة في الاوربيتالات الفارغة للايونات الفلزية وحدوث التناسق وتكوين المعقدات، بينما تراوحت قيم ترددات مجموعة الازو-ميثين في مواقعها نتيجة لعدم اقحامها في التناسق، وكما هو مبين في الجدول والاشكال سابقة الذكر.

معقدات الليكاند (HSBAI): - من ملاحظة اطياف الاشكال (3-23) الى (3-27) يمكن تبيان ما ياتي:-

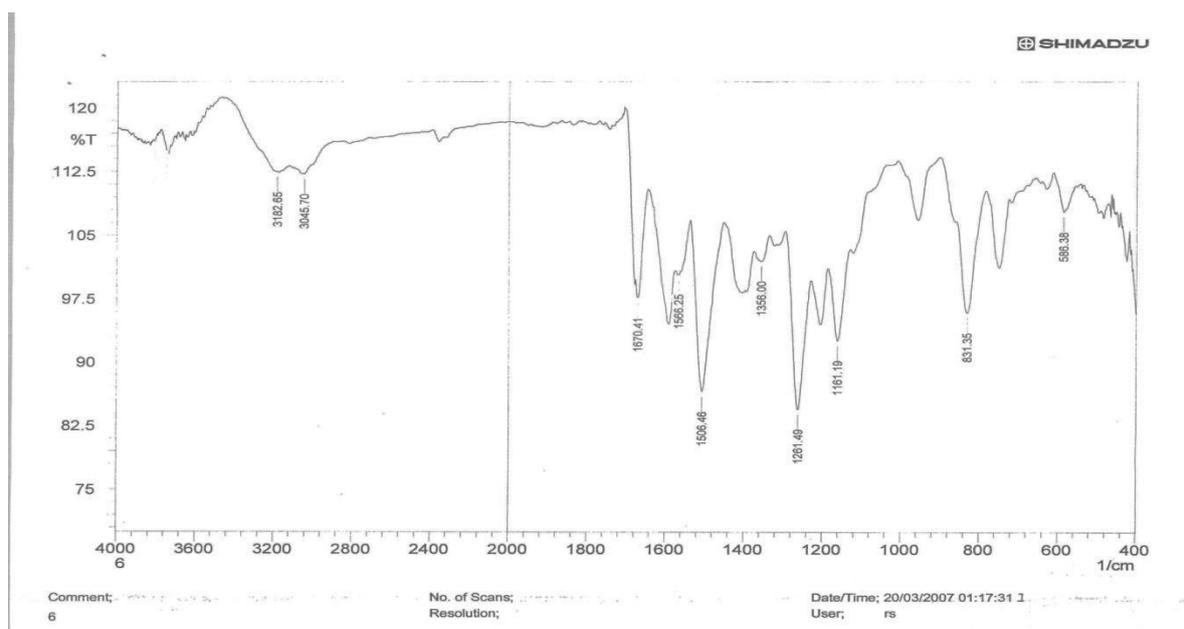
وجود تردد في منطقة 3600Cm⁻¹ دالة على حزمة امتطاط مجموعة (NH) الاميدازول في طيف الليكاند والعديد من معقداته دلالة على عدم اقحام نتروجينها في التناسق ، فيما تختفي في معقدات اخر نتيجة لتآصرها الهيدروجيني البيني¹⁰⁴، وظهرت حزم جديدة في بعض اطياف المعقدات عند الترددات 3300Cm⁻¹ دلت على وجود ماء التناسق¹⁰⁵، فيما انحدرت قيم ترددات مجموعة ازوميثين(-C=N-) الاميدازول نحو ترددات اوطاً نتيجة اقحام نتروجين حلقة الاميدازول في التناسق بمزدوج الالكتروني نحو الاوربتالات الفارغة، فيما

تغيرت قيم وشدة حزم الازو في المعقدات نحو ترددات اوطاً نتيجة التاصر ، وبقيت مجموعة ازوميثين (قاعدة شف) في مواقعها تقريبا لعدم مشاركتها في التناسق وتكوين المعقدات.

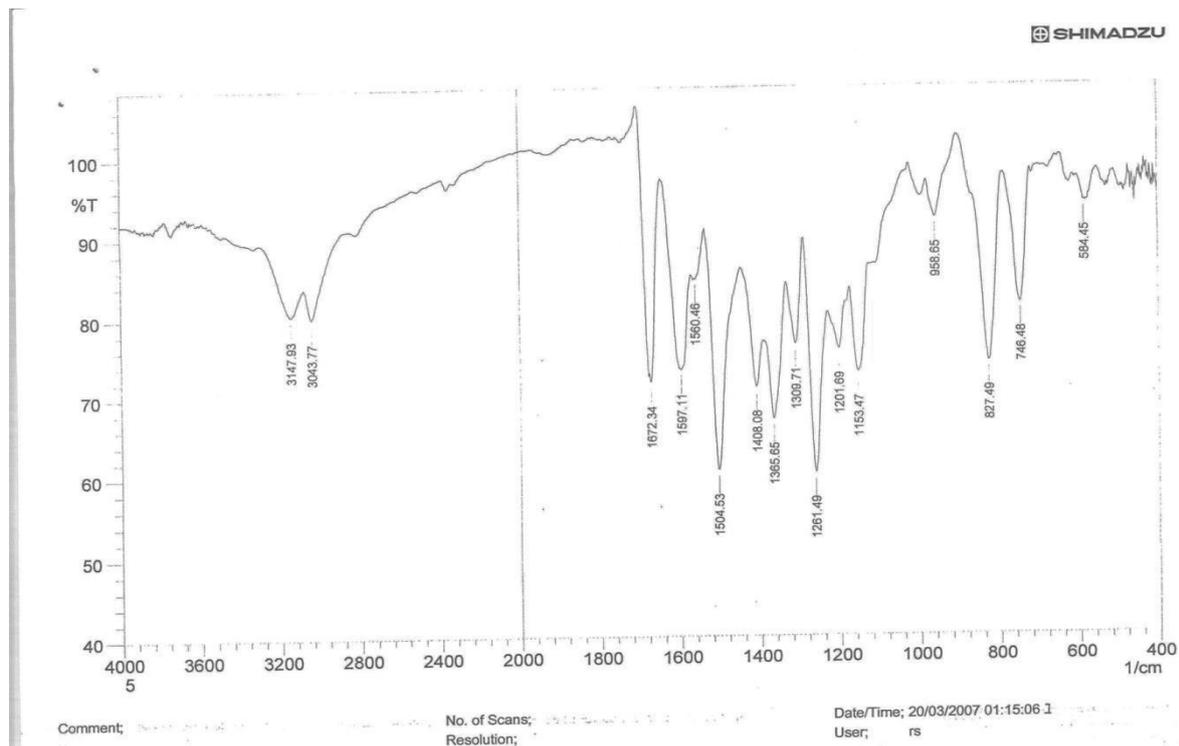
جدول (6-3) قيم ترددات الاشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية

No.	Compound	Infrared cm^{-1}				
		OH	NH	C=N _{sf}	N=N	M-O
1	L ₁ (HSBAN)	3308		1592	1445	-----
2	[Co(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	3182(*COO _{H2O})	-----	1592	1410	586
3	[Ni(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	3147(COO _{H2O})	-----	1597	1408	584
4	[Cu(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	3140(COO _{H2O})	-----	1589	1406	559
5	[Cd(L ₁) ₂]	-----	-----	1589	1402	580
6	[Hg(L ₁) ₂]	-----	-----	1587	1402	586
7	L ₂ (HSBAD)	-----	3635	1593 _{im} 1574	1444	-----
8	[Co(L ₂) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	3340(COO _{H2O})	3615	1591 _{im} 1574	1432	587
9	[Ni(L ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	3333(COO _{H2O})	3641	1591 _{im} 1574	1426	575
10	[Cu(L ₂) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	3350(COO _{H2O})	-----	1581 _{im} 1565	1418	589
11	[Cd(L ₂) ₂ Cl ₂]	-----	-----	1593 _{im} 1575	1433	589
12	[Hg(L ₂) ₂ Cl ₂]	-----	-----	1594 _{im} 1575	1431	589

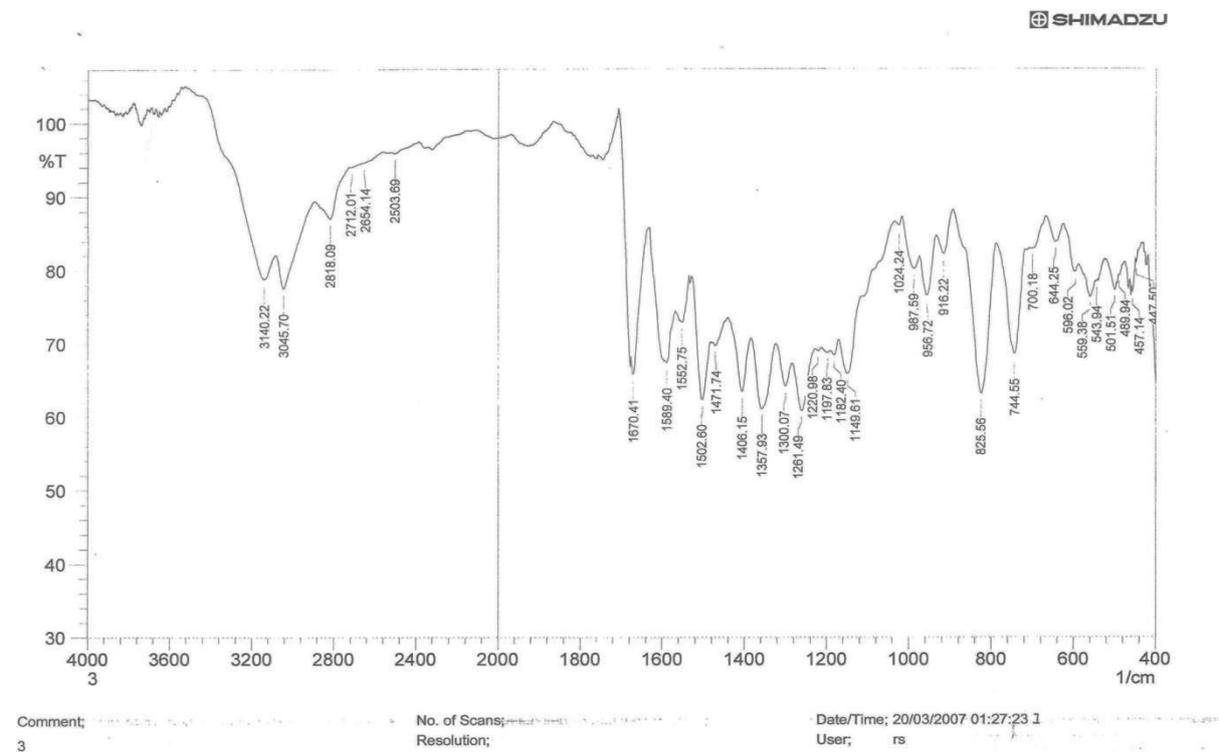
*COO_{H2O} = coordination water , sf = schiff base , im = imidazole



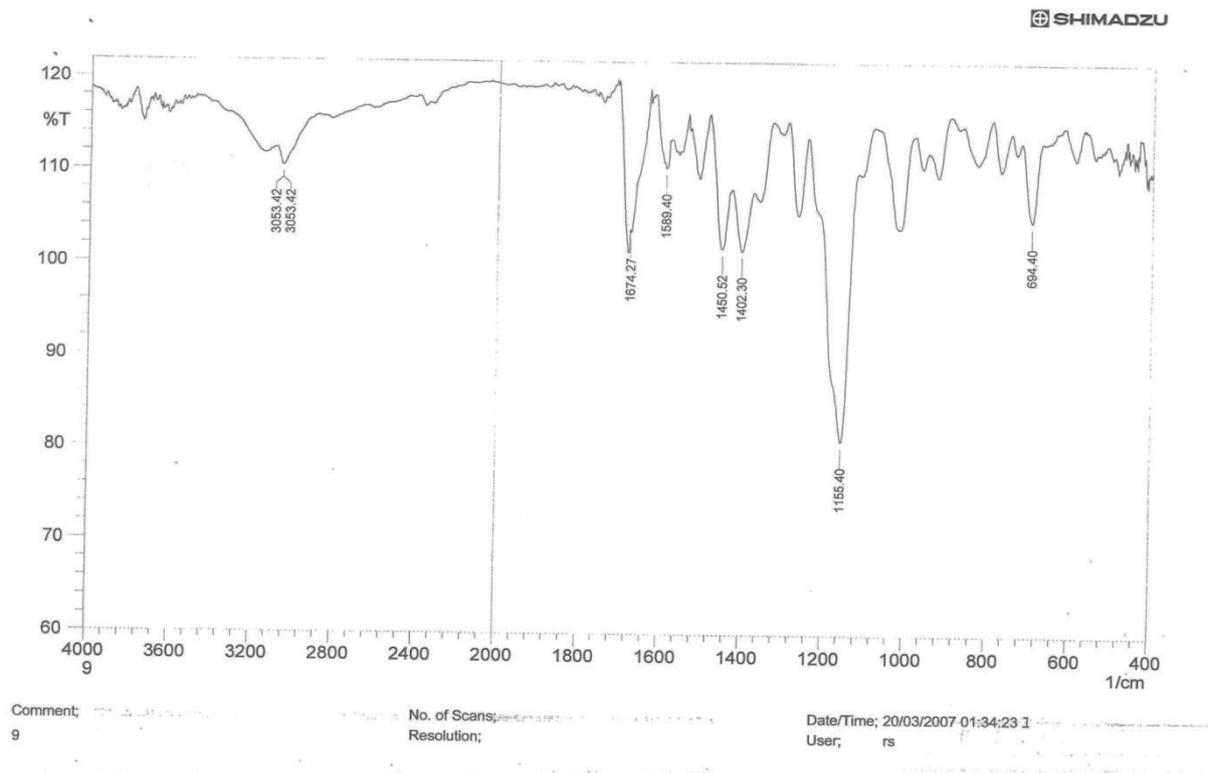
شكل (3-18) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Co(L₁)₂(H₂O)₂]



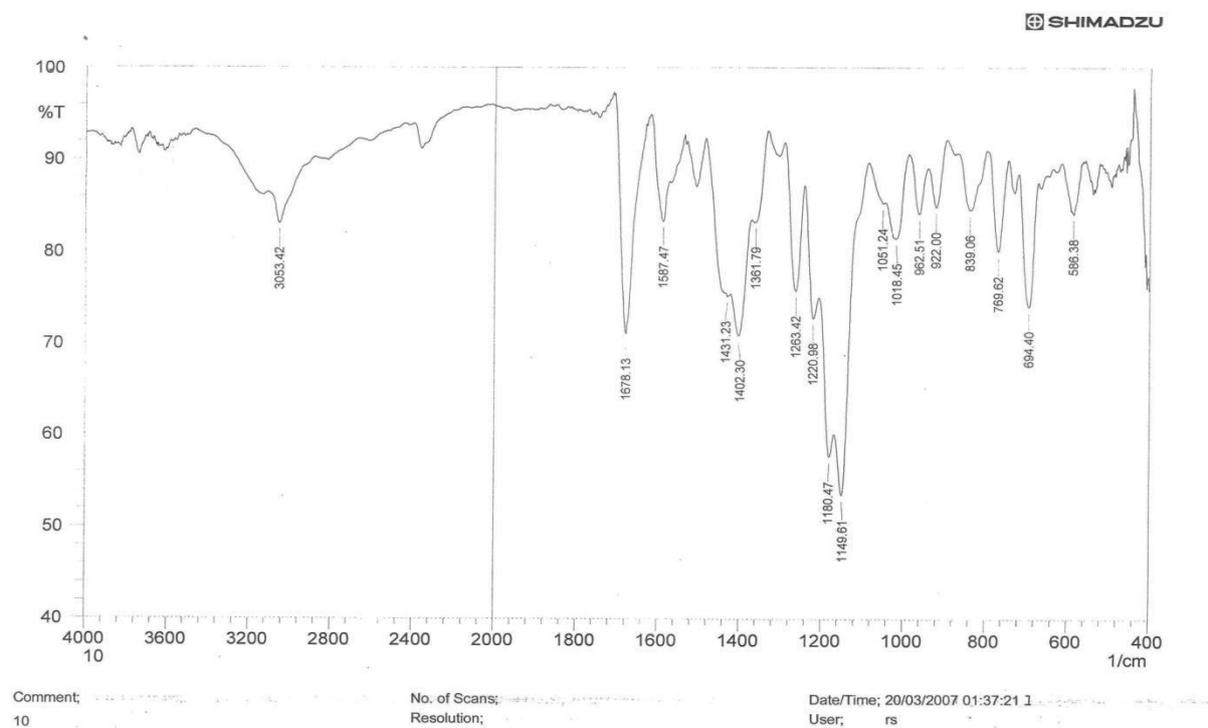
شكل (19-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni(L_1)_2(H_2O)_2]$



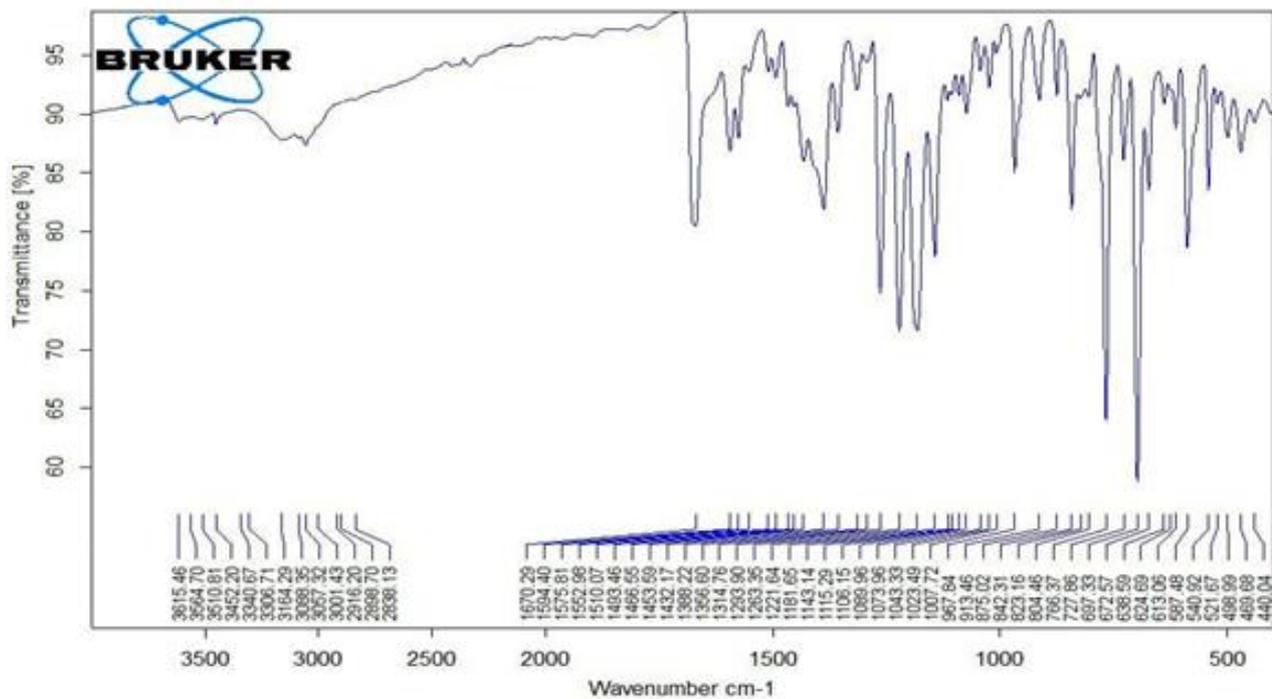
شكل (20-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu(L_1)_2(H_2O)_2]$



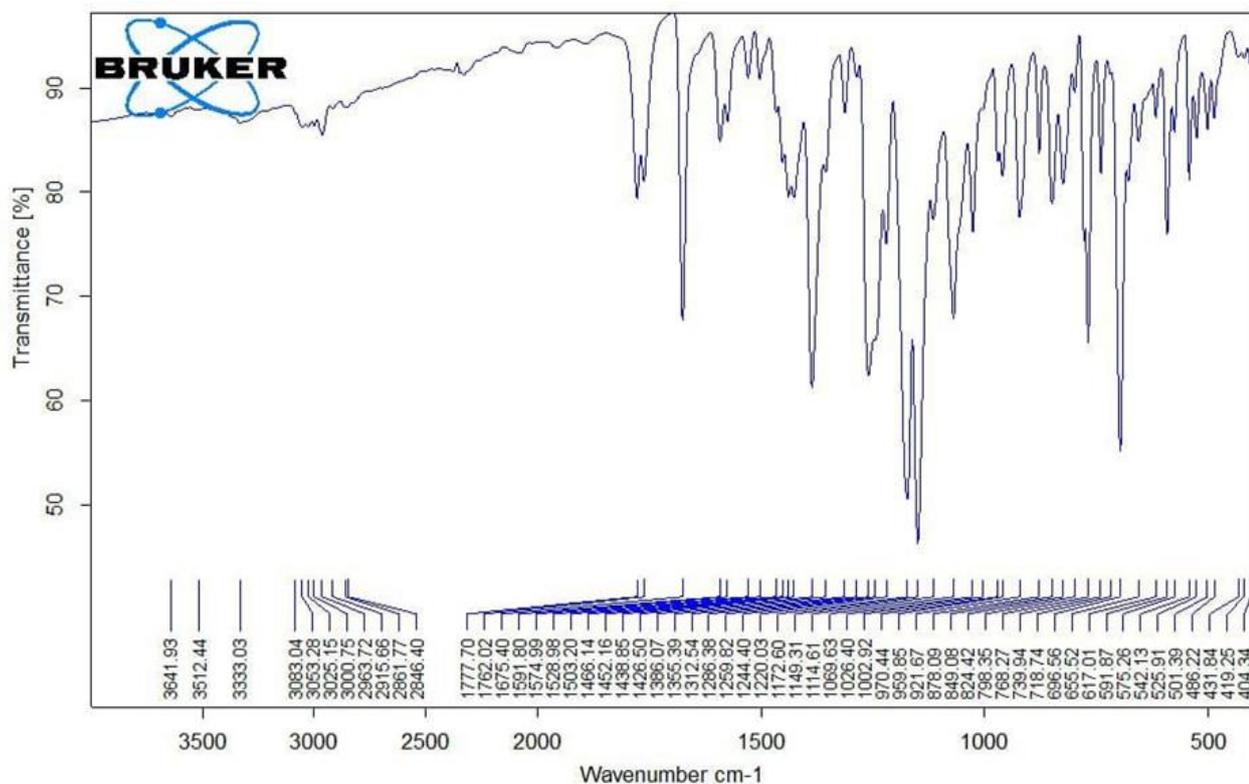
شكل (21-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cd(L_1)_2]$



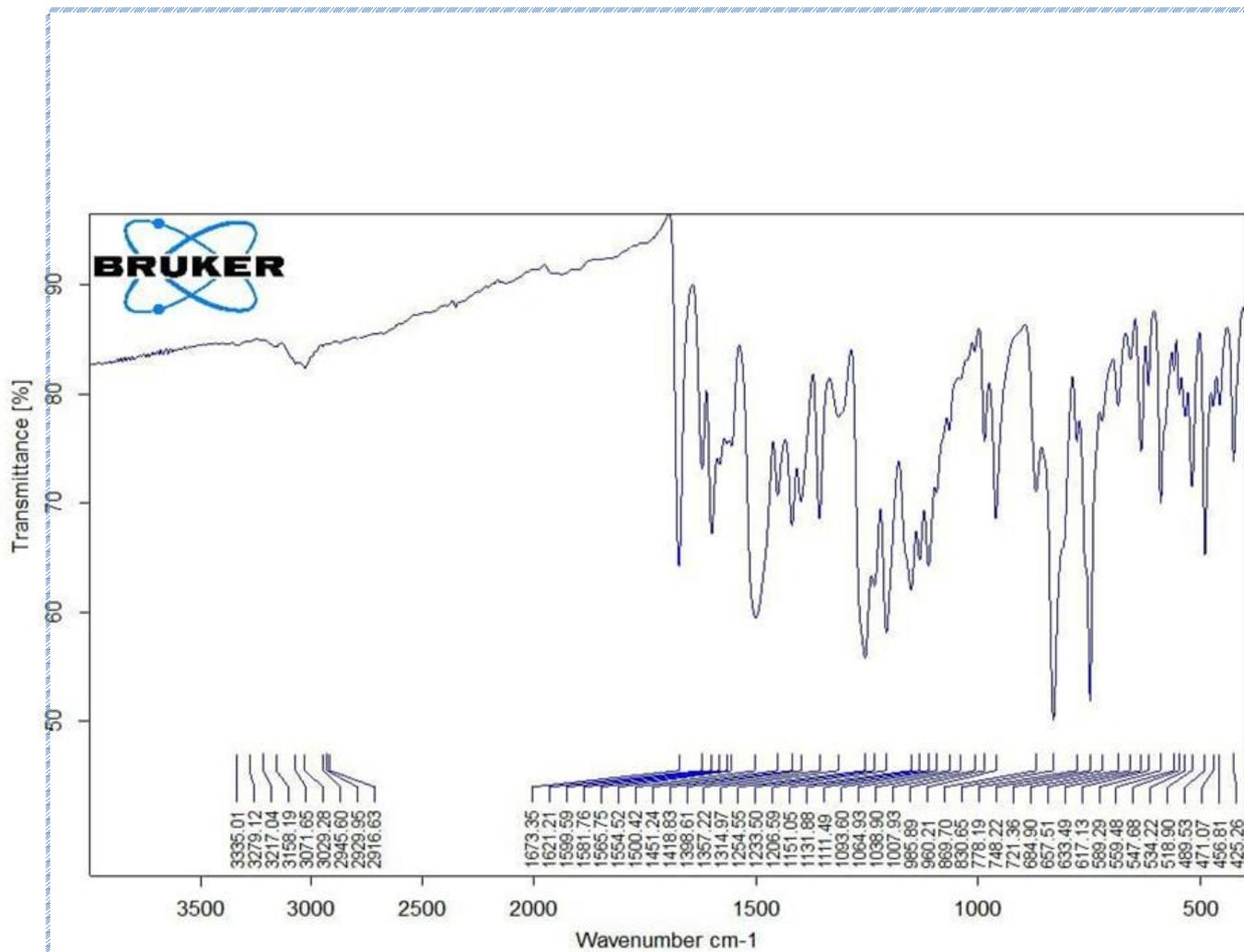
شكل (22-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Hg(L_1)_2]$



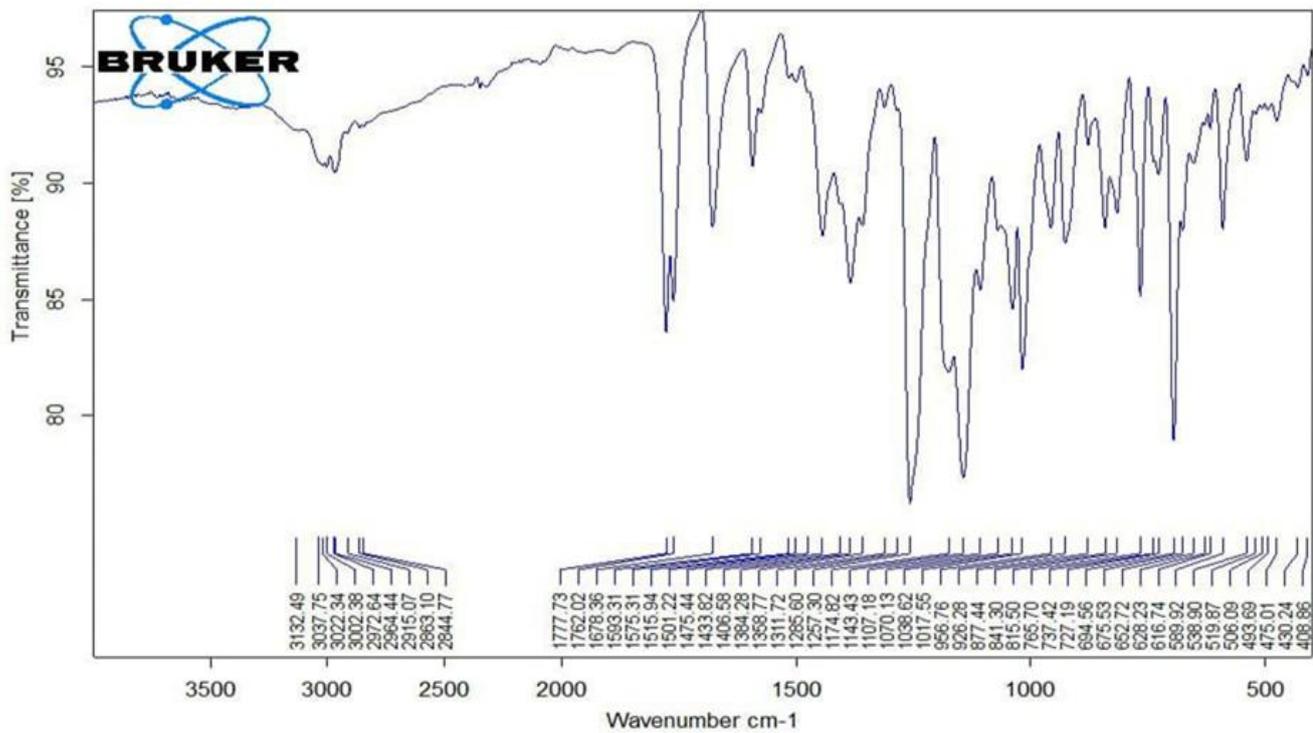
شكل (23-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$



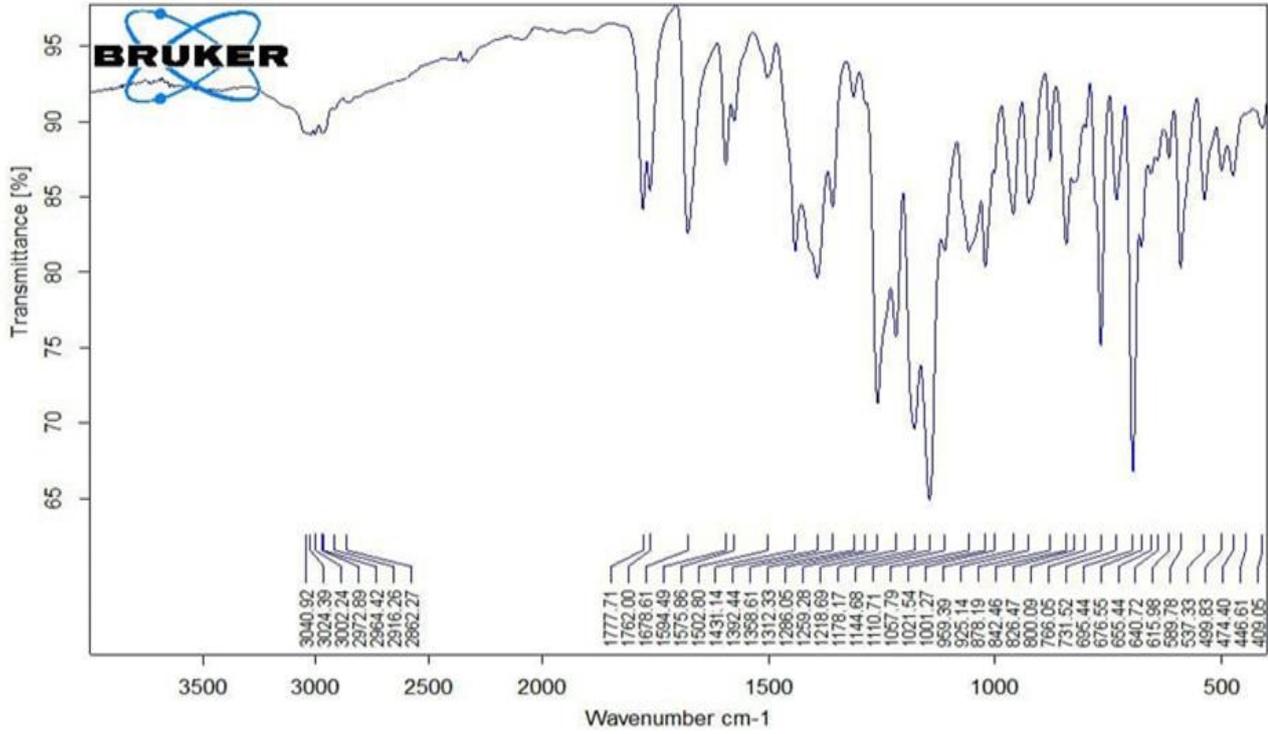
شكل (24-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$



شكل (25-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu(L_2)_2(H_2O) Cl] Cl$



شكل (26-3) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cd(L_2)_2Cl_2]$



شكل (3-27) طيف تردد الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Hg(L_2)_2Cl_2]$

8.3. التوصيلية الكهربائية المولارية :-

يمكن الاستفادة من قياس التوصيلية الكهربائية المولارية لمعرفة الصيغ الأيونية للمعقدات ، أذ تضفي نتائجها دعماً مع بقية نتائج القياسات المدروسة (كالتحليل العنصري الدقيق وقياسات الأشعة تحت الحمراء والحساسية المغناطيسية والأطياف الإلكترونية) لاقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات.

تناسب درجة التوصيل الكهربائي طردياً مع عدد الفصائل المشحونة في المحاليل، أذ تقترب قيم التوصيلية إلى الصفر عندما لا تمتلك المعقدات أي صفة أيونية ، وغالباً ما تستعمل الكحولات (كالإيثانول والميثانول) وثنائي مثيل فورمامايد وثنائي مثيل سلفوكسيد والنايتروميثان كمذيبات لامتلاكها ثابت عزل عال ولزوجة واطنة¹⁰⁶، فيما يستبعد الماء لعدم ذوبان أغلب المعقدات العضوية فيه أو يقوم بتحليل بعض المعقدات الأخرى في أحيان أخرى ، ويمكن توضيح قيم التوصيلية المولارية للعديد من المذيبات في الجدول (3-7).

جدول (3-7): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز (1×10^{-3}) مولاري لأنواع مختلفة من الإلكتروليتات في مذيبات مختلفة

Solvent	Non - Electrolyte	Electrolyte type			
		1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
Water	0.0	120	240	360	480
Ethanol	20-0	45-35	90-70	120	160
Nitro methane	20-0	95-75	180-150	260-220	330-290
Methyl cyanide	30-0	160-120	300-220	420-340	500
DMF	30-0	90-65	170-130	240-200	300
DMSO	20-0	40-30	80-70	----	----

تم قياس قيم التوصيلية المولارية لمعدقات الليكاندين (HSBAN) و (HSBAI) باستخدام المذيبين (ثنائي مثيل فورمامايد و ثنائي مثيل سلفوكسيد) وبتركيز (1×10^{-3}) لمحاليل المعقدات وبدرجة حرارة الغرفة، وخلال العمل لوحظ تدني قيم التوصيلية المولارية لمعدقات الليكاند الاول (HSBAN) لعدم وجود فصائل مشحونة في محاليل معدقاتها متفقا مع العديد من الادبيات¹⁰⁷، بينما تباينت تلك القيم لمحاليل معدقات الليكاند الثاني (HSBAN) وذلك لوجود الفصائل المشحونة في محاليل العديد من تلك المعقدات وكما هو مبين في الجدول (3-8).

جدول (8-3) قيم التوصيلية المولارية Λ_m لمعقدات الليكاندات (HSBAN & HSBAl) (L_2) في مذيبي (DMF & DMSO) بتركيز (1×10^{-3}) مولاري ودرجة حرارة المختبر

Complex	Λ_m (S.mol ⁻¹ .cm ²)	
	In(DMF)	In(DMSO)
[Co(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	35	16
[Ni(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	38	26
[Cu(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	37	08
[Cd(L ₁) ₂]	36	04
[Hg(L ₁) ₂]	05	28
[Co(L ₂) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	102	65
[Ni(L ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	146	116
[Cu(L ₂) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	93	79
[Cd(L ₂) ₂ Cl ₂]	07	48
[Hg(L ₂) ₂ Cl ₂]	15	45

9.3. الحساسية المغناطيسية :-

بغية التوصل لاقتراح اشكال المعقدات الفلزية ، لابد من معرفة ودراسة الصفات المغناطيسية لتلك المعقدات قيد الدراسة ، وتعد الحساسية المغناطيسية من الوسائل الناجحة المستعملة للكثير من معقدات الفلزات الانتقالية¹⁰⁸ ، نتيجة للتأثيرات الناتجة عن الاغلفة الخارجية الممتلئة جزئيا بالالكترونات اذ ومن خلالها تعرف الترتيب الالكتروني وحالة اكسدة الفلز وان تعين عدد الالكترونات المنفردة للايون الفلزي يدلنا على حالة المعقدات فيما اذا كانت ذات برم عال او واطى.

تعرف الخواص المغناطيسية نتيجة الحركة الأوربيتالية والحركة البرمية للمعقدات ويمكن معرفة العزم المغناطيسي النظري لأيونات فلزات السلسلة الانتقالية الأولى بالعلاقة

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

أذ أن

S = مجموع البرم الكلي

L = عدد كم الزخم الزاوي الاوربيتالي الكلي

عندما تكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية فقط عندما (L = 0)

تختصر العلاقة السابقة الى صيغة البرم - فقط

$$\mu_s = \sqrt{4S(S+1)}.B.M \quad \dots\dots\dots(2)$$

فإن العلاقة تكتب: $S = \frac{n}{2}$ عندما

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad \dots\dots\dots(3)$$

أذ إن $n =$ عدد الالكترونات المنفردة للذرة المركزية

فيما يمكن عمليا معرفة قيمة الحساسية المغناطيسية للمعدات المحضرة بحسب درجة حرارة الغرفة وقد وجد العزم المغناطيسي الفعال من العلاقة

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A} T.B.M \quad \dots(4)$$

$$X_A = X_m + D \quad \dots(5)$$

$$X_m = X_g \times M.wt \quad \dots(6)$$

حيث تمثل كل من

$T =$ درجة الحرارة المطلقة.

$X_A =$ الحساسية الذرية.

$X_m =$ الحساسية المولارية.

$X_g =$ الحساسية الغرامية (الوزنية).

$D =$ معامل التصحيح الدايمغناطيسي

$\mu_{\text{eff}} =$ العزم المغناطيسي الفعال.

$M.wt =$ الوزن الجزيئي الغرامي

$B.M =$ وحدة العزم المغناطيسي (بور.مغناطون)

تنتج الدايا مغناطيسية من تأثير الحث (Inductive effect) للمجال المغناطيسي المؤثر في القيمة الالكترونية , لذا يجب اجراء التصحيح ضمن الجزيئة¹⁰⁹. وقد يمتلك الأيون الفلزّي عزمًا مغناطيسياً يقترب إلى حد كبير من قيمة البرم كما هو لأيونات السلسلة الانتقالية الأولى أما قيمة العزم المغناطيسي لأيونات السلسلتين الثانية والثالثة فانه أقل من قيمة العزم المحسوب لصيغة البرم ويعود السبب الى كبر حجم أوربيتالات (4d) و(5d) مقارنة بأوربتالات (3d) مما يؤدي الى قلة التنافر بين الالكترونات في

هذه الأوربيبتالات, كذلك تمتلك الأيونات الثقيلة قيمة عالية لثابت الأزواج الأوربيبتالي السبرمي (Orbital-Spin Coupling Constant) (1) لذا فإنها تظهر عزوماً أوطأ من القيم المحسوبة لصيغة البرم فقط.

إجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات المعنية بالدراسة ولكلا الليكاندين (HSBAN) و(HSBAI) في درجة حرارة (298) مطلقة وجرى تصحيح الدايا مغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والأيونات الفلزية والجزور اللاعضوية طبقاً لجداول باسكال¹¹⁰ وجرى حساب قيم العزم المغناطيسي وفق العلاقات المذكورة سابقاً.

بينت نتائج القياسات أن قيم العزم المغناطيسي لمعقدي الكوبلت هي (5.50 و6.10) (بور. مغناطون) لليكاندين سالقي الذكر وعلى التوالي، وتتفق هذه القيم مع قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح لوجود ثلاث الكترولونات منفردة¹¹¹، فيما اعطت معقدات النيكل (II) قيم العزم المغناطيسي وبمقدار (3.91 و 2.85) (بور. مغناطون) وعلى التوالي مما يتوافق مع وجود ألكترولونين منفردين وتتوافق هذه القيم مع ما ورد في الأدبيات بخصوص معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح¹¹². أما معقدي النحاس (II) فقد بينت حسابات عزمها المغناطيسي قيمة بمقدار (2.00 و1.80) (بور. مغناطون) والتي تدل على الصفة البار مغناطيسية المتأينة من وجود ألكترولون منفرد واحد، اتخذ المعقدين التركيب الثماني السطوح، وحسب ما ادرج في الادبيات¹¹³.

أما نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقدات كل الكاديوم (II) والزنبق (II) فقد اتصفت بالدايا مغناطيسية، وذلك لامتلاك هذه الأيونات غلافاً ثانياً (nd¹⁰) ممتلئاً، ودرجت هذه النتائج في الجدول (9-3).

10.3. الاطياف الالكترونية

تعد من الاولويات المهمة دراسة الكيمياء التناسقية ومعرفة نظرياتها لتفسير ماهية التأصر بين الايون الفلزي والليكاندات المرتبطة بها، لتفسير بعض الظواهر المهمة كالالوان والخصائص المغناطيسية، حيث تعد ظاهرة الالوان الزاهية من مميزات الوان محاليل معقدات العناصر الانتقالية¹¹⁴ وذلك لامتصاص محاليلها الضوء في المنطقة المرئية من الطيف يرافقها امتصاصات عديدة في المناطق القريبة منها (الفوق بنفسجية وتحت الحمراء)، ومما لا يقبل الشك ان لوجود اغلفة الكترولونية ممتلئة جزئياً يعطيها صفات مغناطيسية، ويمكن تقسيم تلك الاطياف الى :-

1. طيف الليكاند :- تظهر العديد من الجزيئات العضوية واللاعضوية الممتلئة لاوربيبتالات π^* المضادة للتأصر شئ ملموس من الاستقرارية واستعدادها لتقبل الالكتروونات عند استخدامها كليكاندات في التأصر للمعقدات التناسقية، إذ تظهر حزم امتصاصات قوية ومميزة في المنطقة الفوق-بنفسجية ذات الطاقة العالية من الطيف نتيجة الانتقال $(\pi^* \rightarrow \pi)$.
2. طيف انتقال الشحنة¹¹⁵ :- يحدث هذا النوع من الانتقالات بين الايون المركزي والليكاندات نتيجة التأصر الحاصل بينهما، حيث يحدث غالباً نقل الشحنة من الليكاند الى الايون الفلزي ويسمى بالانتقال (L---M) وبصورة سهلة في حالات التاكسد العليا للايون الفلزي خصوصاً وان الاوربتالات شاغرة ومستعدة لاستقبال المزدوجات الالكترونية للوصول الى الاستقرار وحدث عملية اختزال الفلز، فيما يحصل العكس عند انتقال الشحنة من الايون الفلزي الى اوربيبتالات

الليكاندات وهذا الانتقال يسمى (M-L) وعندها يحصل اكسدة الفلز، وفي نطاقات ضيقة تحدث عملية انتقال الشحنة بين ايونين فلزيين في حالتها اوكسدة مختلفة يسمى الانتقال (M---M) كما في



3. طيف الايون المرافق:- ترافق المعقدات المشحونة ايونات او جزئيات لمعادلة الشحنة (كالكترات والايودات ذات حجم كبير لها تداخلات طيفية غير مرغوبة في منطقة العمل ، لذا يفضا استبعادها للتخلص من التداخلات الطيفية.

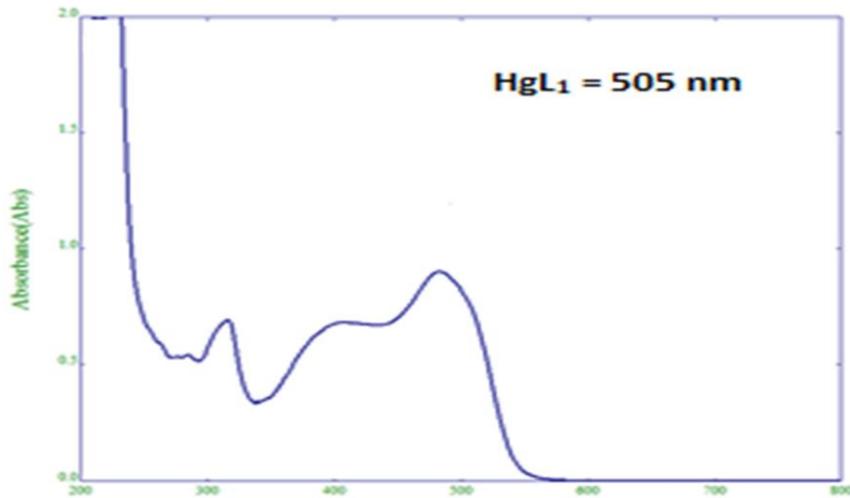
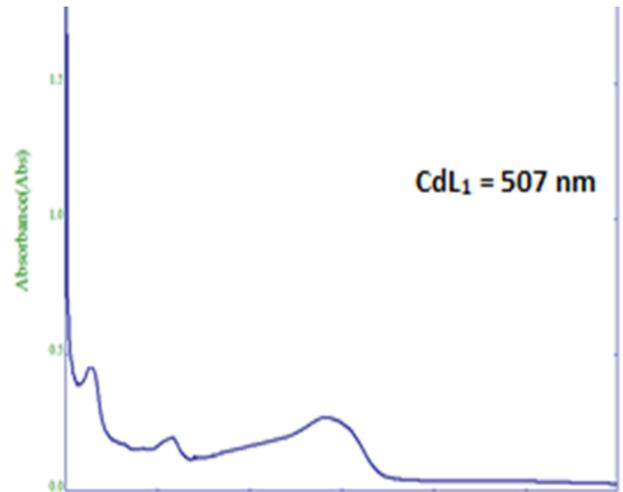
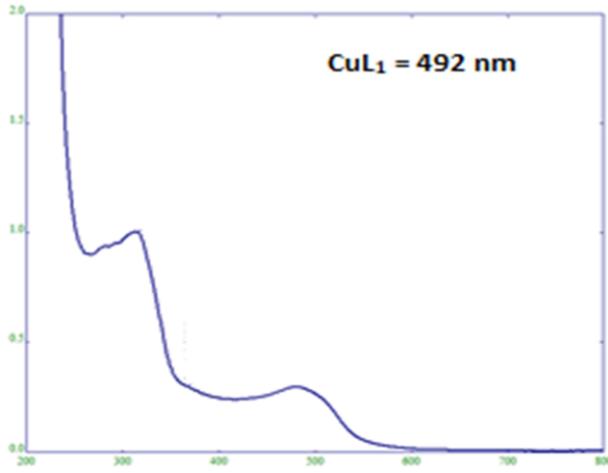
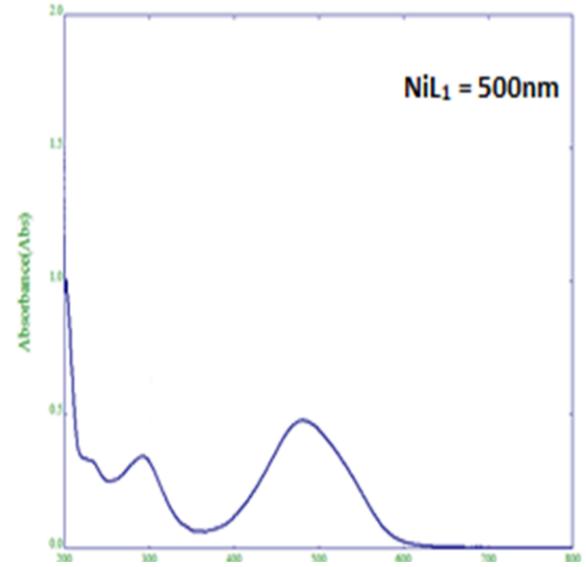
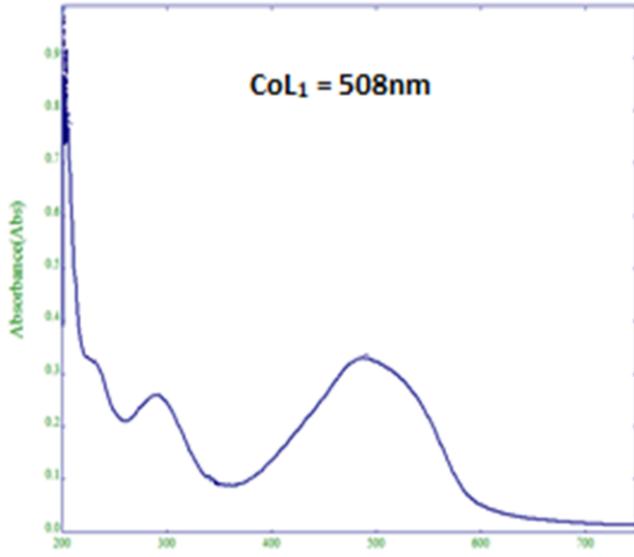
4. اطيف المجال الليكاندي (d-d) :- ان لاثارة الكترون بين مستويين طاقيين ضمن اغلفة اوربييتال d للفلز اطيف تدعى (d-d) وهي غير مسموحة بحسب قاعدة لابورتي (Laport rule) او تكون حزم امتصاصات ضعيفة في المنطقة المرئية وتحت الحمراء من الطيف (اطوال موجية عالية) ، وهذا يعتمد على طاقة انحلال اوربييتال d وعدد الالكترونات التي تشغلها الاوربييتالات الفلزية وحالة تاكسد الايون الفلزي ونوع الليكاند والمعد المتكون.

عند دراسة الاطيف الالكترونية لمعقداتنا المدروسة لم تظهر بصورة واضحة لأسباب عدة منها تقني (كمحدودية الجهاز المستخدم) ، فضلا عن ان اطيفها ممنوعة وضعيفة الشد و للتداخل الحاصل بين اطيف d-d وحزمة انتقال الشحنة لطيف المعقدات لذا تم استبعادها من الدراسة.

واظهرت المعقدات اطيفا مماثلة لاطيف محاليل مزج الايونات الفلزية مع الليكاندين (HSBAN) و (HSBAI) عند نسبها المولية وظروفها المثلى ، مما يحدو بنا من التاكيد في صحة تحاضيرنا لتلك المعقدات ، منققة مع الادبيات في ذلك¹⁶، وكما هي مبينة في الجدولين (3-9) و (3-10) و الاشكال (3-28) و (3-29).

جدول (3-9) : نتائج قياسات الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والحساسية المغناطيسية للمعقدات الكلابية المشتقة من الليكاند ("L₁" HSBAN)

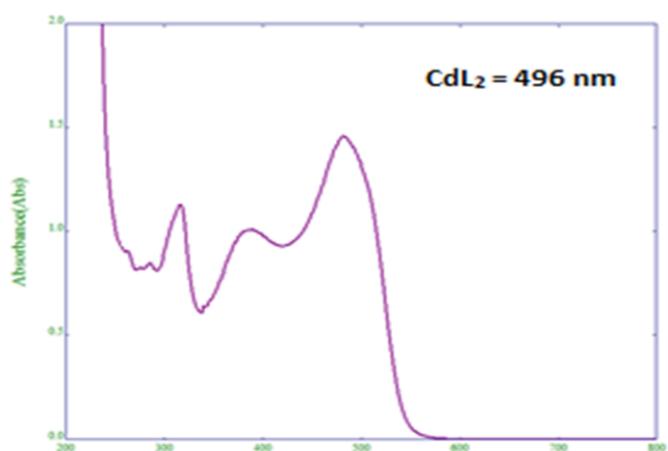
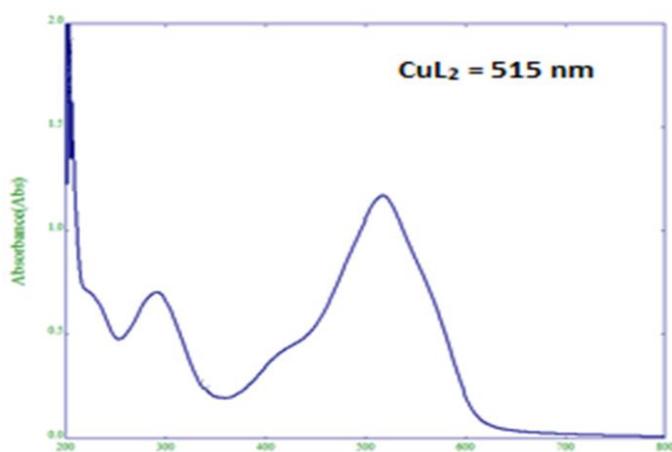
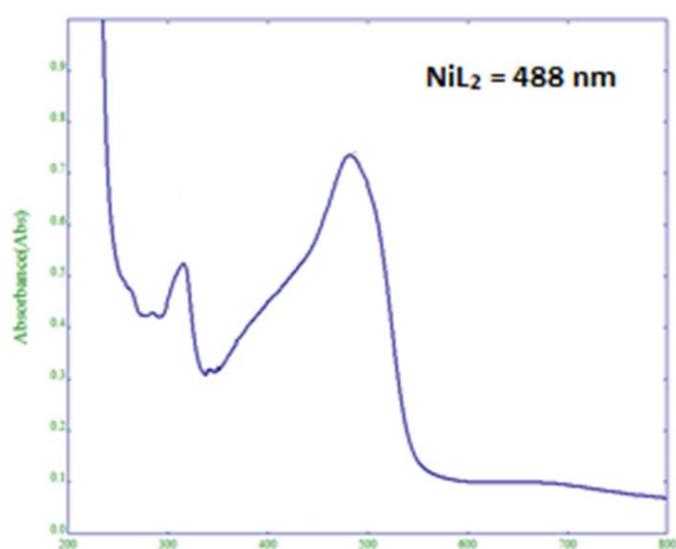
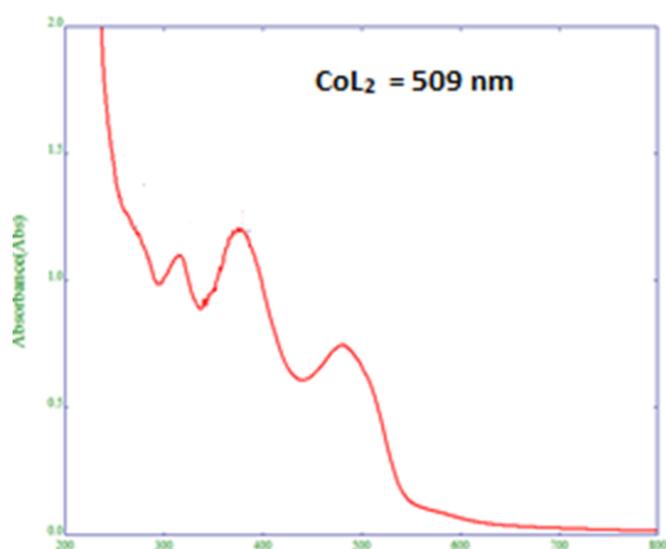
No.	Complex	λ_{max} (nm)	$\nu_{\text{cm-1}}/\epsilon'$	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M})$
1	[Co(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	508	19685/6600	5.500
2	[Ni(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	500	20000/9640	3.919
3	[Cu(L ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	492	20325/5900	2.008
4	[Cd(L ₁) ₂]	507	19723/5300	Diamagnetic
5	[Hg(L ₁) ₂]	505	19801/18020	Diamagnetic

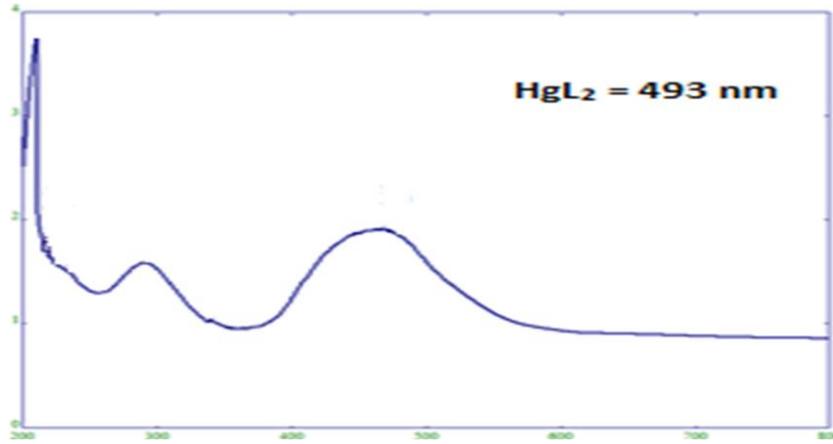


شكل (28-3) اطياف معقدات الليكاند (HSBAN L_1)

جدول (3- 9) : نتائج قياسات الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والحساسية المغناطيسية للمعقدات الكلايية المشتقة من الليكاند ("L₂" HSBAl)

No.	Complex	λ_{\max} (nm)	$\nu_{\text{cm-1}}/\epsilon'$	μ_{eff} (B.M)
1	[Co(L ₂) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	509	19646/14860	6.100
2	[Ni(L ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	488	20491/14700	2.852
3	[Cu(L ₂) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl	515	19417/23400	1.800
4	[Cd(L ₂) ₂ Cl ₂]	496	20161/29180	Diamagnetic
5	[Hg(L ₂) ₂ Cl ₂]	493	20283/29660	Diamagnetic





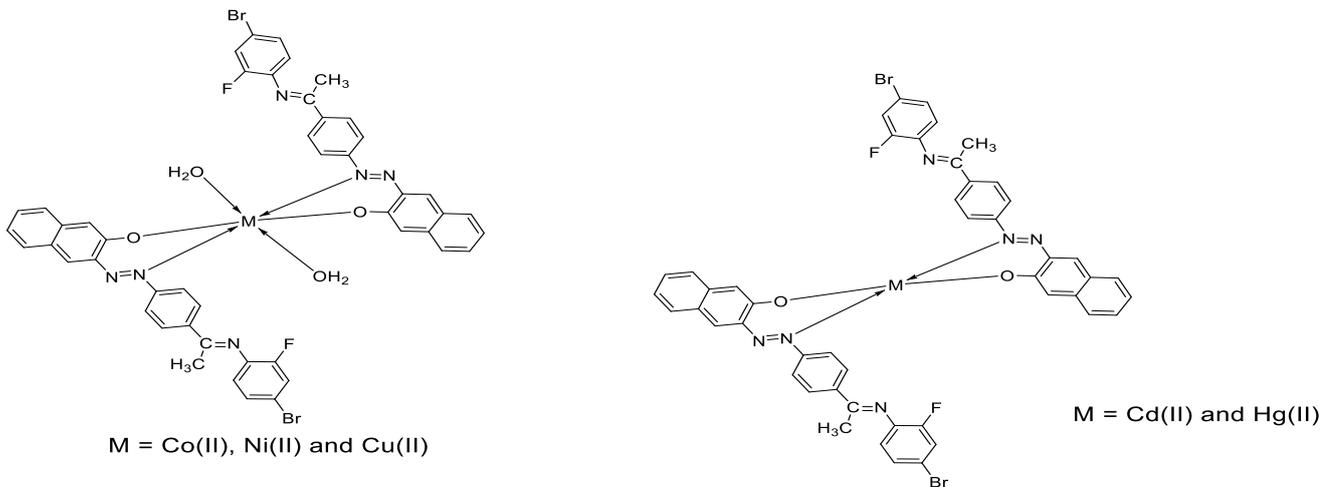
شكل (29-3) اطياف الليكاند (HSBAI L₂) الالكترونية.

11.3. الاشكال الفراغية المقترحة :-

بحسب جرد الادبيات تبينت الاشكال الفراغية لمعقدات الازو وفقا لتباين مراكز التناسق الموجودة في الليكاند ونوع المذيب وطبيعة الايون الفلزّي المدروس ، أذ اتخذت المعقدات عدة اشكال منها (ثماني السطوح والمربع المستوي ورباعي السطوح والهرم مربع القاعدة والهرم مثلث القاعدة)¹¹⁷⁻¹²⁰

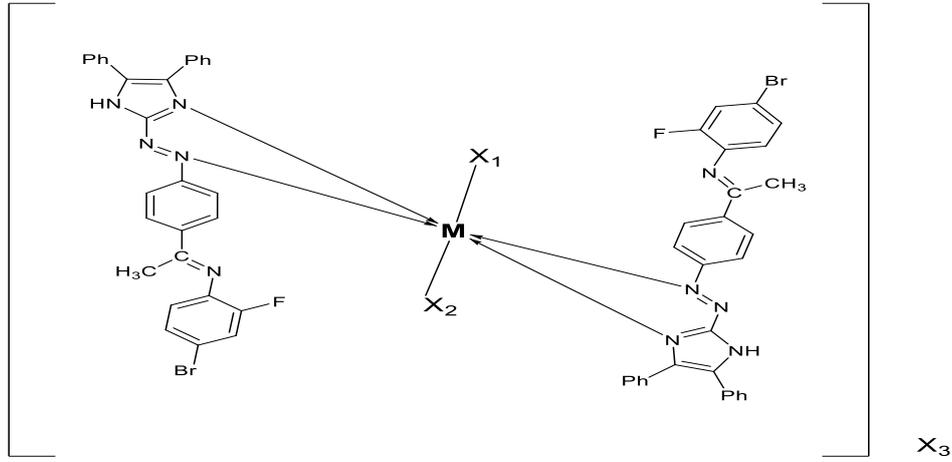
فيما تبقى الانواع الثلاثة الاولى هي الاكثر شهرة من بينها ، والجازم القطعي للموضوع برمته هو طيف الاشعة السينية للبلورة الواحدة للمعقد.

اقترح اتخاذ معقدات الليكاند الاول وبحسب النتائج المتوصل اليها بصورة توافقية شكلين فراغيين وهما (ثماني السطوح لمعقدات كلا من ايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية الشحنة الموجبة)، والشكل الهندسي رباعي السطوح بالنسبة لمعقدي ايوني الكادميوم والزنك ثنائية الشحنة الموجبة) ، كون ان الليكاند (HSBAN) ليكاند احادي القاعدة يرتبط بالايون الفلزّي من ناحية اوكسجين حلقة النفثول ، اضافة الى ارتباط نتروجين مجموعة الازو الجسرية من ناحية اخرى ، وكما موضح في الشكل (30-3).



شكل (30-3) الشكل الفراغي المقترح لمعقدات الليكاند (HSBAN L₁).

فيما اتخذت معقدات الليكاند (HSBAI) الشكل الهندسي ثماني السطوح شكلا فراغيا مقترحا لها بحسب النتائج المتوصل اليها ، وكما في الشكل (31-3).



M = Co and Cu complexes , $L_1=Cl$, $L_2 = H_2O$, L_3
 Ni complex $X_1 = X_2 = H_2O$, $X_3 = 2Cl$
 Cd and Hg complexes , $X_1 = Cl$, $X_2 = Cl$, $X_3 = 0$

الشكل (31-3) الشكل الفراغي المقترح لمعقدات الليكاند (HSBAI) .

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

1. امكانية تحضير ليكاندات ازو-شف جديدة مبتدأ من تحضير قاعدة شف حاوية على مجموعة امينية **AHSB** ، استخدمت كمكونة ازواج تحضير ليكادي الازو شف **HSBAN** و **HSBAI** الجديدان خلال الازواج مع مركبات البيتا نفثول ومركب (4,5-diphenylimidazole) وعلى التوالي وبالطريقة الاعتيادية .
2. اثبات تكون الليكاندات الجديدة خلال تشخيصها بالوسائل الطيفية الممكنة كتقنية الاشعة تحت الحمراء وطيف تجزؤ الكتلة وطيف الرنين النووي البروتوني اضافة الى التحليل العنصري الدقيق.
3. امكانية اجراء دراسة طيفية موسعة غايتها معرفة النسب المولية المناسبة لتحضير المعقدات الصلبة ، حيث اجريت دراسة التراكيز المثلى لمحاليل مزج خمس من ايونات العناصر الانتقالية ثنائية الشحنة الموجبة لل (الكوبلت والنيكل والنحاس والكاديوم والزنبق).
4. تحضير خمس من المعقدات الصلبة لكل ليكاند والنسب المولية الفضلى 2:1 لذات الايونات الفلزية المدروسة وتشخيصها بالوسائل التقنية المتاحة فضلا عن معرفة ايونية المعقدات الناتجة ، خلال دراسة توصيلها المولاري ومعرفة خصائصها المغناطيسية من دراسة حساسياتها المغناطيسية والتي يمكن منها معرفة عدد الالكترونات المنفردة واقتراح البنى الهندسية للمعقدات خلال معرفة نتائج الدراسة جنبا الى جنب.
5. اقتراح البنية الهندسية ثمانية السطوح لجميع المعقدات المحضرة ذات تهجين sp^3d^2 ذات البرم العالي ، عدا معقدي (الكاديوم والزنبق لليكاند **HSBAN**) اذ اقترحت البنية رباعي السطوح لهما sp^3 .
6. يسلك الليكاند الاول **HSBAN** كليكاند ثنائي المخلب احادي القاعدة HL_1 يتناسق من خلال اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل التابعة لحلقة النفثول ، ونتروجين مجموعة الازو الجسرية ، فيما يسلك الليكاند الثاني **HSBAI** كليكاند ثنائي المخلب متعادل ، يتناسق من خلال ذرة نتروجية حلقة الاميدازول ونتروجين مجموعة الازو الجسرية .
7. الاستقرارية الحرارية للمعقدات المحضرة اعلى الليكاندات العضوية المتحضرة منها. وذوبانية الليكاندات والمعقدات الفلزية في كثير من المذيبات العضوية وعدم ذوبانها في الماء.
8. توافق نتائج الدراسة مع تراكيب الليكاندات ومعقداتها الصلبة وبدرجة كبيرة.

التوصيات

1. امكانية تحضير مشتقات جديدة من ليكاندات الازوشف للعديد من المشتقات الامينية وبذات الطريقة لسهولة التعامل مع منتوجاتها من المركبات ولزيادة ثباتياتها الحرارية.
2. اجراء عدة تطبيقات حيوية للمركبات الناتجة ومعقداتها ومثيلاتها من المركبات (كاجراء فحص الفعالية الحيوية المضادة للبكتريا والفطريات ومعرفة مدى استخدامها كمضادات اكسدة ألى جانب فحص سميتها تجاه الخلايا السرطانية).
3. اجراء تطبيقات استخدامها كعوامل مساعدة في العديد من التفاعلات العضوية كاكسدة الكحولات وغيرها.
4. استخدامها في جانب الكيمياء التحليلية كمتحسسات كيميائية تجاه العديد من الايونات الموجبة منها والسالبة ، نظرا لاعطاء مثيلاتها تحسس لوني واضح تجاه تراكيز نزرة من الايونات المذكورة.

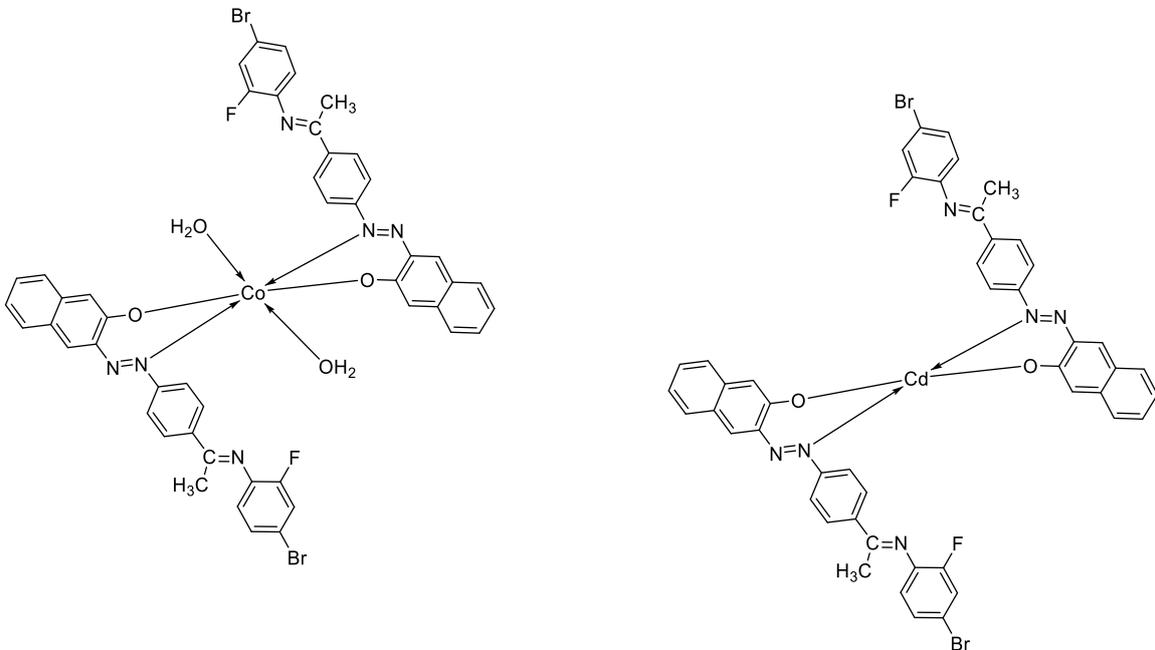
جدول المختصرات

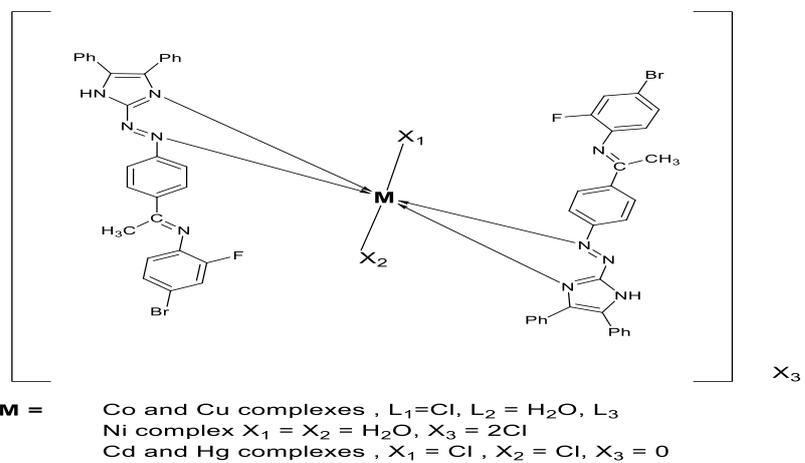
HNMR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy
MASS	Mass spectroscopy
C.H.N	Microelemental analysis
D.M.F	Dimethyl Formamide
DMSO	Dimethyl Sulfoxide
F.T.I.R	Fourier transformation infrared spectroscopy
Ph	Power of hydrogen
IR	Infrared
HSBAN	Halogenated Schiff base azo naphthol
HSBAI	Halogenated Schiff base azo imidazole

الخلاصة :-

حضرت اثنان من ليكاندات الازو-شف الهاليدية ، من خلال تحضير مركب اميني لقاعدة شف بوساطة تكاثف (4-امينواسيتوفينون) مع (2-فلورو-4-برومو انيلين)، ومستعملا لذلك الامين المحضر كبادئ في تحضير ليكاندات الازو-شف، بطريقة ازوج ملح الديازونيوم للامين المحضر مع مكونة الازواج (2-نفثول) لتحضير الليكاند الاول (HSBAN)_{L1} ، ومع مكونة الازواج (4,5-diphenylimidazole) لتحضير الليكاند الثاني (HSBAI)_{L2}. تم تشخيص الليكاندات الجديدة المحضرة باستخدام العديد من التقنيات الطيفية (كثقتية الاشعة تحت الحمراء وطيف تجزؤ الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الاشعة فوق بنفسجية-المرئية فضلا عن التحليل العنصري الدقيق) للتأكد من صحة التحضير للمركبات. ولكل ليكاند تم تحضير خمسا من معقدات ايونات العناصر الانتقالية ثنائية الشحنة الموجبة (للكوبلت والنيكل والنحاس والكادميوم والزنابق) اضافة لتشخيصها في بعض من التقنيات المسبوقة الذكر ، اذ حضرت المعقدات الصلبة بعد معرفة الظروف المثلى للتحضير من تركيز ودالة حامضية pH ومعرفة النسبة المولية اللازمة لتحضير المعقدات والتي كانت 1:2(M:L) ولجميع المعقدات المحضرة. فيما استعملت تقنيات تكميلية لاقرار الصيغة البنائية الهندسية للمعقدات .

(كالامتصاص الذري والتوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية والاطياف)، ومن خلال النتائج مجتمعة امكن اقتراح الشكل الهندسي ثماني السطوح لجميع المعقدات عدا معقدي (الكادميوم والزنابق) لليكاند الاول فقد كانت رباعية السطوح.





References

- 1- Coleman, D., Halder, A., Saemi, F., Runco, C., Denton, H., Lee, B., ... & Benedict, M. (2021). Development of “Aria”, a compact, ultra-quiet personal electric helicopter. In *Proc. 77th Annual Vertical Flight Society Forum and Technology Display, FORUM* (pp. 10-14).
- 2- Petrucci, R. H., Herring, F. G., & Madura, J. D. (2010). *General chemistry: principles and modern applications*. Pearson Prentice Hall.
- 3- Mao, M., Zhang, R., Xiao, S., & Zou, K. (2011). Synthesis, crystal structures, and photophysical properties of dibromo-2-(2'-pyridyl) imidazole and its corresponding boron–fluorine complex. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(19), 3303-3310.
- 4- Bisbing, R. E. (2020). The forensic identification and association of human hair. In *Forensic science handbook* (pp. 151-200). Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press.
- 5- Sebastian, A. (2009). *Development of safety and quality management system in shrimp farming* (Doctoral dissertation, Cochin University of Science and Technology).
- 6- Schiff, H. (1864). Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131(1), 118-119.
- 7- Hine, J., & Yeh, C. Y. (1967). Equilibrium in formation and conformational isomerization of imines derived from isobutyraldehyde and saturated aliphatic primary amines. *Journal of the American Chemical Society*, 89(11), 2669-2676.

- 8- Haq, S. M., & Singh, B. (2020). Ethnobotany as a Science of Preserving Traditional Knowledge: Traditional Uses of Wild Medicinal Plants from District Reasi, J&K (Northwestern Himalaya), India. In *Botanical Leads for Drug Discovery* (pp. 277-293). Springer, Singapore.
- 9- Xu, Y., Wu, D., Sun, Y. H., Li, Z. H., Dong, B. Z., & Wu, Z. H. (2005). Comparative study on hydrophobic anti-reflective films from three kinds of methyl-modified silica sols. *Journal of non-crystalline solids*, 351(3), 258-266.
- 10- Lee, S. (1996). *Alternative fuels*. CRC Press.
- 11- Nejo, A. A. (2009). *Metal (ii) schiff base complexes and the insulin-mimetic Studies on the oxovanadium (iv) complexes* (Doctoral dissertation).
- 12- Sacarescu, L., Ardeleanu, R., Sacarescu, G., & Simionescu, M. (2005). Highly Crosslinked Polysilane–Schiff Base. *Polymer Bulletin*, 54(1), 29-37.
- 13- Dubey, R. K., Dubey, U. K., & Mishra, C. M. (2008). Synthesis and physicochemical characterization of some Schiff base complexes of chromium (III).
- 14- Ceyhan, G., Köse, M., Tümer, M., & Demirtaş, İ. (2015). Anticancer, photoluminescence and electrochemical properties of structurally characterized two imine derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 731-743.
- 15- Singh, U. K., Pandeya, S. N., Sethia, S. K., Pandey, M., Singh, A., Garg, A., & Kumar, P. (2010). Synthesis and biological evaluation of some sulfonamide Schiff's bases. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*, 2(3), 216-218.
- 16- Chaudhry, B. A., Janbaz, K. H., Uzair, M., & Ejaz, A. S. (2001). Biological studies of Conyza and Euphorbia species. *J Res Sci*, 12(1), 85-88.

- 17- Usha, R., Sharma, A., & Dandapat, B. S. Publications and Outreach Activities.
- 18- Al-Shemary, R. K., & Zaidan, B. A. Original Research Article Preparation and Characterization of Some Transition Metal Complexes of New Tetradentate Schiff Base Ligand Type N2O2.
- 19- Aljamali, N. M. (2019). The Various Preparation Methods in Synthetic Chemistry. *1 Edt., Evincepub Publishing house, 2019., ISBN: 978-93-88277-82, 2.*
- 20- Kruse, C. W., & Kleinschmidt, R. F. (1961). Ethylidenimines by the Reaction of Acetylene with Primary Aliphatic Amines. *Journal of the American Chemical Society*, 83(1), 213-216.
- 21- Raacke, I. D. (1961). The synthesis of proteins. In *Metabolic Pathways* (pp. 263-388). Academic Press.
- 22- Prabhu, D. (2013). Studies of corrosion of aluminium and 6063 aluminium alloy in phosphoric acid medium. *International Journal of ChemTech Research*, 5(6), 2690-2705.
- 23- Böttcher, A., Takeuchi, T., Hardcastle, K. I., Meade, T. J., Gray, H. B., Cwikel, D., ... & Dori, Z. (1997). Spectroscopy and electrochemistry of cobalt (III) Schiff base complexes. *Inorganic Chemistry*, 36(12), 2498-2504.
- 24- Qader, I. N. Q., Obalı, İ., Uçan, H. İ., Uysal, A., Obalı, A. Y., & Kul, M. (2022). Ortho-hydroxy bioactive schiff base compounds: Design, comprehensive characterization, photophysical properties and elucidation of antimicrobial and mutagenic potentials. *Bioorganic Chemistry*, 119, 105507.
- 25- Tunçel, M., & Serin, S. (2006). Synthesis and characterization of new azo-linked Schiff bases and their cobalt (II), copper (II) and nickel (II) complexes. *Transition metal chemistry*, 31(6), 805-812.
- 26- H.M.Hassan ,(2014), Ph. D. Thesis, University of Babylon.

- 27- Ghag, S. M., & Pawar, S. D. (2010). Extraction and separation of U (VI) and Th (IV) from hydrobromic acid media using Cyanex-923 extractant. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75(11), 1549-1557.
- 28- Pakravan, P., Kashanian, S., Khodaei, M. M., & Harding, F. J. (2013). Biochemical and pharmacological characterization of isatin and its derivatives: from structure to activity. *Pharmacological Reports*, 65(2), 313-335.
- 29- Ram, G., Sharma, V. R., Sheikh, I., Sankhyan, A., Aggarwal, D., & Sharma, A. K. Letters in Applied NanoBioScience.
- 30- Singh, R. V., Gupta, N., & Fahmi, N. (1999). Stereochemical, thermal and biochemical aspects of dioxomolybdenum (VI) and manganese (II) complexes.
- 31- Meng, F., Zhao, Q., Li, M., & Xin, Y. (2003). Yingyong Huaxue, 19 (2002) 1183-1185. In *Chem Abstr* (Vol. 138, p. 330746).
- 32- Jayashree, B. S., Jerald, J., & Venugopala, K. N. (2004). Synthesis and characterization of schiff bases of 2'-amino-4'-(3-coumarinyl) thiazole as potential NSAIDs. *Oriental Journal of Chemistry*, 20, 123-126.
- 33- Kumar, S., Dhar, D. N., & Saxena, P. N. (2009). Applications of metal complexes of Schiff bases-A review.
- 34- Kumar, S., Dhar, D. N., & Saxena, P. N. (2009). Applications of metal complexes of Schiff bases-A review.
- 35- Bursal, E., Turkan, F., Buldurun, K., Turan, N., Aras, A., Çolak, N., ... & Yergeri, M. C. (2021). Transition metal complexes of a multidentate Schiff base ligand containing pyridine: synthesis, characterization, enzyme inhibitions, antioxidant properties, and molecular docking studies. *Biometals*, 34(2), 393-406.

- 36- Salama, H. E., Saad, G. R., & Sabaa, M. W. (2016). Synthesis, characterization, and biological activity of cross-linked chitosan biguanidine loaded with silver nanoparticles. *Journal of Biomaterials science, Polymer edition*, 27(18), 1880-1898.
- 37- Sarto, L. E., De Gois, E. P., De Andrade, G. G., De Almeida, M. S., Freitas, J. T. J., Júnior, A. D. S. R., ... & Gouvêa, C. M. C. P. (2019). Anticancer Potential of Palladium (II) Complexes With Schiff Bases Derived from 4-Aminoacetophenone Against Melanoma In Vitro. *Anticancer Research*, 39(12), 6693-6699.
- 38- Hadi Kadhim, S., & Abd-Alla, Q. (2017). I, Jawad Hashim T. Synthesis and Characteristic Study of Co (II), Ni (II) And Cu (II) Complexes of New Schiff Base Derived from 4-Amino Antipyrine. *Int J Chem Sci*, 15(1), 107.
- 39- Sugianto, A., Abdullah, W., Sumarlam, S., & Widodo, S. T. (2020). Health Wisdom in the Traditional Healing of the Panaragan Java Subethnicity: The Case Study of Warok Ponorogo. *Indian Journal of Forensic Medicine & Toxicology*, 14(2), 2308-2312.
- 40- Elias, M. S., Ab Khalik Wood, Z. H., & Hamzah, M. S. (2011). Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in marine sediment from Tuanku Abdul Rahman National Park, Sabah. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 15(2), 295-302.
- 41- Abdulzahra, Z. A., & Ali, A. M. (2014). Preparation and Characterization of Some New Mixed Ligand with Complexes of Copper (II). *International Journal of Novel Research in interdisciplinary Studies*, 1(2), 5-13.
- 42- R.A.Ghafel ,*M.Sc Thesis ,College of Education for Girls ,University of Kufa, (2008).*
- 43- M.A.Al- Har; *M .Sc.Thesis ,College of Education of Girls ,University of Kufa (2006).*

- 44- Ricco', S., Renzi, S., Del Bue, M., Conti, V., Merli, E., Ramoni, R., ... & Grolli, S. (2013). Allogeneic adipose tissue-derived mesenchymal stem cells in combination with platelet rich plasma are safe and effective in the therapy of superficial digital flexor tendonitis in the horse. *International journal of immunopathology and pharmacology*, 26(1_suppl), 61-68.
- 45- Hasan, A., Sarhan, B. M., & Alwan, W. (2013). Synthesis Characterization and Biological activity of Azo-linked Schiff Base Ligand Type (ONO) and its Complexes with CrIII, MnII and FeII Ions. *Al-Mustansiriyah J. Sci*, 24(6), 49-64.
- 46- Fasman, G. D. (2018). *Handbook of Biochemistry: Section A Proteins, Volume I*. CRC Press.
- 47- Shibata, S., Furukawa, M., & Toei, K. (1973). Syntheses and spectrophotometric studies of azo dyes containing m-dimethylaminophenol as analytical reagents. *Analytica Chimica Acta*, 66(3), 397-409.
- 48- Ellis, N. A., Hubbard, C. D., Shirodkar, S. M., Guardado, P., Moya, M. L., Sanchez-Burgos, F., & Burgess, J. (1989). Medium effects upon the kinetics of formation of nickel (II) and cobalt (II) pyridine 2-azo-p-dimethylaniline. *Transition Metal Chemistry*, 14(6), 466-470.
- 49- Al-Masoudi, W. A., Al-Diwan, M. A., & Hassan, I. J. Synthesis, acute toxicity and modeling docking studies of azo compound derived from sulphonamide and pyrimidine derivative.
- 50- A.M. Jreou; (2005) , **M.Sc. Thesis.**, University of Babylon.
- 51- Shinde, S., & Sekar, N. (2019). Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinolone based red emitting acid azo dyes. *Dyes and Pigments*, 168, 12-27.
- 52- Williamson, K. L., & Masters, K. M. (2016). *Macroscale and microscale organic experiments*. Cengage Learning.

- 53- Chailapakul, O., Wonsawat, W., Siangproh, W., Grudpan, K., Zhao, Y., & Zhu, Z. (2008). Analysis of sudan I, sudan II, sudan III, and sudan IV in food by HPLC with electrochemical detection: Comparison of glassy carbon electrode with carbon nanotube-ionic liquid gel modified electrode. *Food Chemistry*, 109(4), 876-882.
- 54- Witkiewicz, Z., Oszczudłowski, J., & Repelewicz, M. (2005). Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1062(2), 155-174.
- 55- Freeman, H. S., & Peters, A. T. (Eds.). (2000). *Colorants for non-textile applications*. Elsevier.
- 56- N.D. Ismail; **.(1986), M.Sc Thesis., University of Mosul.**
- 57- Samokhvalov, A. (2020). Analysis of various solid samples by synchronous fluorescence spectroscopy and related methods: A review. *Talanta*, 216, 120944.
- 58- Jarad, A. J. (2012). Synthesis and characterization of new azo dye complexes with selected metal ions. *Al-Nahrain Journal of Science*, 15(4), 74-81.
- 59- Aliedeh, M. A. (2018). Factorial Design Study of P2O5 Reduction For Jordanian Phosphogypsum Using Sulfuric And Nitric Acids Solutions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53(3), 437-450.
- 60- Al-Masoudi, W. A., Jassim, S. K., & Khassaf, H. K. SYNTHESIS AND EVOLUTION OF SULFAMETHOXAZOLE DERIVATIVE AND ASSAY ANTIBACTERIAL ACTIVITY.
- 61- Saba. A. A. Aty; **.(2014)M.Sc. Thesis., Univercity of Kufa.**
- 62- Al-Adilee, K. J., & Hasan, S. R. (2021, June). Synthesis, Characterization and Biological Activity of Heterocyclic Azo-Schiff Base Ligand derived from 2-Amino-5-methyl thiazol and some Transition Metal Ions. In *IOP*

- Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 790, No. 1, p. 012031). IOP Publishing.
- 63- Harisha, S., Keshavayya, J., Swamy, B. K., Prasanna, S. M., Viswanath, C. C., & Ravi, B. N. (2018). Catalytic approach green synthesis, characterization and electrochemical studies of heterocyclic azo dye derived from 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 976-983.
- 64- Saunders, K. M., & Flugge, V. (2021). Food for Thought: Intellectual Property Protection for Recipes and Food Designs. *Duke Law & Technology Review*, 19(1).
- 65- Taaima, A. N., & Mohammed, M. S. (2021). Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Mixed Ligand Derived for Vanillin with some Transition Metals. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 2282-2295.
- 66- Tunçel, Mehmet; Serin, Selahattin (2003). *Synthesis and Characterization of Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) Chelates with Tridentate Schiff Base Ligands Derived from 4-Amino-5-hydroxynaphthalene-2,-7-disulfonic Acid. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 33(6), 985–998.
- 67- FA El-Saied, Ayad MI, SA Aly. (1999), *Transition Met Chem*;18:279.
- 68- Cazin, I., Rossegger, E., Guedes de la Cruz, G., Griesser, T., & Schlögl, S. (2020). Recent advances in functional polymers containing coumarin chromophores. *Polymers*, 13(1), 56.
- 69- Mahdi, S. M., & Ismail, A. K. (2018). Preparation and Identification of new azo-schiff base ligand (NASAR) and its divalent transition metal Complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 10(9), 2175-2178.

- 70- Xiong, X., Zhang, J., Wang, Z., Liu, C., Xiao, W., Han, J., & Shi, Q. (2020). Simultaneous multiplexed detection of protein and metal ions by a colorimetric microfluidic paper-based analytical device. *BioChip Journal*, 14(4), 429-437.
- 71- Kapoor, A., Mishra, S. K., Verma, D. K., & Pandey, P. (2018). Chemical penetration enhancers for transdermal drug delivery system. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 8(5-s), 62-66.
- 72- C.Anitha, S.Sumathi, P.Tharmaraj& C.D.Sheela, ***International Journal of Inorganic Chemistry***, vol.2011. Article ID.493942.8p.
- 73- Menati, S., Azadbakht, R., Rudbari, H. A., & Bruno, G. (2021). Synthesis and characterization of four new azo-Schiff base and their nickel (II) complexes. *Polyhedron*, 205, 115296.
- 74- Saad.M. Mahdi, (2014), ***PhD Thesis***, University of Babylon.
- 75- Shihad, A. A. A., Abedalrazaq, K. A., Karam, F. F., Hessoon, H. M., Al-Adilee, K. J., & Alkaim, A. F. (2018). New Analytical Method for Estimation of ferrous in Ferrous Sulfate drug By Preparation and Using 2-(E-(1H_benzo (d) imidazol-2-yl) diazenyl-5-(E-4-dimethyl amino benzaliden amino) phenol as a reagent. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 10(9), 2179-2182.
- 76- Trefon-Radziejewska, D., Hamaoui, G., Chirtoc, M., Horny, N., Smokal, V., Biitseva, A., ... & Derkowska-Zielinska, B. (2019). Thermophysical properties of methacrylic polymer films with guest-host and side-chain azobenzene. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 700-707.
- 77- Taha, N. I., Tapabashi, N. O., & El-Subeyhi, M. N. (2018). Green synthesis of new tetra schiff bases and bis-azo bis-schiff bases derived from 2, 6-diaminopyridine as promising photosensitizers. *International Journal of Organic Chemistry*, 8(03), 309.

- 78- Xu, S., Huo, D., Wang, K., Yang, Q., Hou, Q., & Zhang, F. (2021). Facile preparation of cellulose nanofibrils (CNFs) with a high yield and excellent dispersibility via succinic acid hydrolysis and NaClO₂ oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 266, 118118.
- 79- Elbasuney, S., & Yehia, M. (2020). Ferric oxide colloid: A novel nanocatalyst for solid propellants. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(3), 706-713.
- 80- Kakesh, N., Sayyahi, S., & Badri, R. (2018). Magnetic nanoparticle coated with ionic organic networks: A robust catalyst for Knoevenagel condensation. *Comptes Rendus Chimie*, 21(11), 1023-1028.
- 81- Aglan, R. F., Mahmoud, H. H., Rashad, A. M., & Saleh, H. M. (2021). Novel coated wire potentiometric sensor for selective determination of Mn (II) ions in various authentic samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(7), 1567-1579.
- 82- Dey, S. K., Kumari, S., Mandrekar, S., Mhaldar, S. N., Harmalkar, S. S., & Janiak, C. (2021). Revisiting salicylidene-based anion receptors. *RSC Advances*, 11(58), 36850-36858.
- 83- Orojloo, M., Arabahmadi, R., Naderi, F., Parchegani, F., Solimannejad, M., Zolgharnein, P., & Amani, S. (2018). A novel receptor for detection of Zn²⁺ metal ion and F⁻, H₂PO₄⁻ and AcO⁻ anions in aqueous media: a DFT study. *Chemical Papers*, 72(3), 719-729.
- 84- Hasan, O. A., Rashid, A. T., Ali, R. S., Qasim, H. H., Al Sibahee, M. A., & Audah, L. (2022). Design and implementation of a centralized approach for multinode localization. *International Journal of Electrical & Computer Engineering (2088-8708)*, 12(3).

- 85- Mahdi, R. T., Ali, A. A. M., & Noaman, H. A. (2014). Preparation and Characterization of Some Metal Complexes with New Heterocyclic Schiff-Azo Ligand. *Al-Nahrain Journal of Science*, 17(4), 51-58.
- 86- Mahdi, S. M. (2019, September). Preparation, Charecterazation of new nitro-chalcone azo ligands and their divalent ionic complexes. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1294, No. 5, p. 052036). IOP Publishing.
- 87- SantaLucia, D. J., Hu, W., Wang, D., Huang, J., & Berry, J. F. (2022). Postsynthetic Treatment of ZIF-67 with 5-Methyltetrazole: Evolution from Pseudo-Td to Pseudo-Oh Symmetry and Collapse of Magnetic Ordering. *Inorganic Chemistry*.
- 88- Ahmed, A. A., & Domingo, L. R. (2019). Structure, Reactivity, Nonlinear Optical Properties and Vibrational Study of 5-Thioxo-1, 4-thiazaolidin-3-one and 5-thioxo-1, 4, 2-thiazasilolidin-3-one (Silicon vs. Carbon). A DFT Study. *Silicon*, 11(4), 2135-2147.
- 89- Alidoost, M., & Moradi Rufchahi, E. O. (2019). Synthesis of Some New Benzothiazolyl Azo Dyes Based on 6-Amino-1, 3-Dimethyl Pyrimidine-2, 4 (1H, 3H)-Dione and Examination of Their Spectroscopic and Antimicrobial Properties. *Journal of Color Science and Technology*, 13(1), 61-73.
- 90- Weske, S. (2018). *From copper to gold: Identification and characterization of coinage-metal ate complexes by ESI mass spectrometry and gas-phase fragmentation experiments* (Doctoral dissertation, Georg-August-Universität Göttingen).
- 91- McIndoe, J. S., & Vikse, K. L. (2019). Assigning the ESI mass spectra of organometallic and coordination compounds. *Journal of mass spectrometry*, 54(5), 466-479.

- 92- Sokolenko, S., Jézéquel, T., Hajjar, G., Farjon, J., Akoka, S., & Giraudeau, P. (2019). Robust 1D NMR lineshape fitting using real and imaginary data in the frequency domain. *Journal of Magnetic Resonance*, 298, 91-100.
- 93- Al-Sharabi, A., Al-Hussam, A. M., & Abdullh, S. K. (2019). Synthesis and characterization of metal complexes of cu (ii) and cd (ii) with poly vinyl alcohol and studied of electrical and optical properties. *Synthesis*, 6(12).
- 94- J.Karkowiak, D.Lundberg and I.Person, (2012), *inorg.Chem*, 51(18); 9589-9609.
- 95- Chen, W., Wu, X., Li, T., Yan, X., Zhang, Y., Wang, X., ... & He, G. (2021). Structural contribution of cationic groups to water sorption in anion exchange membranes: A combined DFT and MD simulation study. *Chemical Engineering Science*, 244, 116791.
- 96- Kaur, G., Kaur, S., Pathak, T. K., Sharma, V., & Tyagi, K. (2021). Spectrophotometric Investigation of Complexation of Ferrous Ion with 3, 5-Dinitrosalicylic Acid. *World Journal of Chemical Education*, 9(3), 77-80.
- 97- Aziz, A. A., Aboelhasan, A. E., & Sayed, M. A. (2020). A simple fluorescent chemosensor for detection of zinc ions in some real samples and intracellular imaging in living cells. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31, 1635-1647.
- 98- Elsherif, K. M., Zubi, A., Shawish, H. B., Abajja, S. A., & Almelah, E. B. (2020). Complex Formation of Bis (salicylidene) ethylenediamine (Salen type ligand) with Cupper (II) Ions in Different Solvents: Spectrophotometric and Conductometric Study. *International Journal of New Chemistry*, 7(1), 1-13.
- 99- Hong, C. Y., Zhang, X. X., Dai, C. Y., Wu, C. Y., & Huang, Z. Y. (2020). Highly sensitive detection of multiple antibiotics based on DNA tetrahedron

- nanostructure-functionalized magnetic beads. *Analytica Chimica Acta*, 1120, 50-58.
- 100- Gao, H. L., Zhao, Y., Zhang, S. H., Liu, J., Ye, H., Wang, G. C., & Liu, J. M. (2019). Ages of Jurassic volcano-sedimentary strata in the Yanshan Fold-and-Thrust Belt and their implications for the coal-bearing strata of northern China. *International Geology Review*, 61(8), 956-971.
- 101- Gao, H. L., Zhao, Y., Zhang, S. H., Liu, J., Ye, H., Wang, G. C., & Liu, J. M. (2019). Ages of Jurassic volcano-sedimentary strata in the Yanshan Fold-and-Thrust Belt and their implications for the coal-bearing strata of northern China. *International Geology Review*, 61(8), 956-971.
- 102- Al-Sabaawi, M. Y. M., Dahlan, H. M., Shehzad, H. M. F., & Alshaher, A. A. (2021). A model of influencing factors of online social networks for informal learning in research institutes. *Social Network Analysis and Mining*, 11(1), 1-14.
- 103- Devi, J., Mishra, G. P., Sagar, V., Kaswan, V., Dubey, R. K., Singh, P. M., ... & Behera, T. K. (2022). Gene-Based Resistance to Erysiphe Species Causing Powdery Mildew Disease in Peas (*Pisum sativum* L.). *Genes*, 13(2), 316.
- 104- Liu, Y., Chen, C., Duan, X., Wang, S., & Wang, Y. (2021). Carbocatalytic ozonation toward advanced water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(35), 18994-19024.
- 105- He, N., Ni, Y., Teng, J., Li, H., Yao, L., & Zhao, P. (2019). Identification of inorganic oxidizing salts in homemade explosives using Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 221, 117164.

- 106- Shcherbakov, V. V., Artemkina, Y. M., Akimova, I. A., & Artemkina, I. M. (2021). Dielectric Characteristics, Electrical Conductivity and Solvation of Ions in Electrolyte Solutions. *Materials*, *14*(19), 5617.
- 107- Aroua, L. M., Al-Hakimi, A. N., Abdulghani, M. A., & Alhag, S. K. Elaboration of novel urea bearing schiff bases as potent in vitro anticancer candidates with low in vivo acute oral toxicity. *Main Group Chemistry*, (Preprint), 1-19.
- 108- Li, X., Liu, T., Chang, C., Lei, Y., & Mao, X. (2021). Analytical Methodologies for Agrometallomics: A Critical Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *69*(22), 6100-6118.
- 109- Aljamali, N. M. (2019). The Various Preparation Methods in Synthetic Chemistry. *1 Edt., Evincepub Publishing house, 2019., ISBN: 978-93-88277-82, 2.*
- 110- Yang, S., Mei, B., & Yue, X. (2018). Mobile augmented reality assisted chemical education: insights from elements 4D.
- 111- Verma, K. K., Ram, R., Rathore, U., & Bhojak, N. (2021, September). Novel synthesis, spectral and biological investigations on complexes of Ni (II) with thiosemicarbazones ligands. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2369, No. 1, p. 020178). AIP Publishing LLC.
- 112- Mohamad, M. S., Hassan, S. A., & Ali, A. A. M. (2019). Preparation, Spectral Characterization and anti Corrosion Property of new azo-azomethine ligand and its Chelate complexes for Carbon Steel in Acid Solution. *Journals kufa for chemical*, *2*(5).
- 113- das Graças Cleophas, M., & Marques, M. S. (2020). Comparative analysis of real gases topic in Physics and Chemistry university books: a proposal based on revised Bloom's taxonomy. *Latin-American Journal of Physics Education*, *14*(3), 11.

- 114- Tro, N. J. (2018). *Chemistry in focus: A molecular view of our world*. Cengage Learning.
- 115- Mihaly, J. J., Wolf, S. M., Phillips, A. T., Mam, S., Yung, Z., Haley, J. E., ... & Gray, T. G. (2022). Synthetically Tunable White-, Green-, and Yellow-Green-Light Emission in Dual-Luminescent Gold (I) Complexes Bearing a Diphenylamino-2, 7-fluorenyl Moiety. *Inorganic Chemistry*.
- 116- Shah, P., Parikh, S., Shah, M., & Dharaskar, S. (2021). A holistic review on application of green solvents and replacement study for conventional solvents. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-15.
- 117- Venkatesh, S. V. R. (2018). SPECTROSCOPIC ANALYSIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF SOME MIXED LIGAND COMPLEXES OF Ni (II).
- 118- Xing, H., Zhu, J., Qu, R., Dai, P., Luo, S., & Iqbal, M. A. (2022). An ACO for energy-efficient and traffic-aware virtual machine placement in cloud computing. *Swarm and Evolutionary Computation*, 68, 101012.
- 119- Cui, H. H., Ding, M. M., Zhang, X. D., Lv, W., Zhang, Y. Q., Chen, X. T., ... & Xue, Z. L. (2020). Magnetic anisotropy in square pyramidal cobalt (II) complexes supported by a tetraazo macrocyclic ligand. *Dalton Transactions*, 49(42), 14837-14846.
- 120- Salsi, F., Roca Jungfer, M., Hagenbach, A., & Abram, U. (2020). Trigonal-Bipyramidal vs. Octahedral Coordination in Indium (III) Complexes with Potentially S, N, S-Tridentate Thiosemicarbazones. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020(13), 1222-1229.