



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

## تحضير وتشخيص معقدات بعض العناصر الانتقالية

### مع ليكانيين لقاعدتي شف-أزو جديدتين

رسالة مقدمة

إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير  
في علوم الكيمياء  
من قبل الطالب

**محمد الباقر محمد كاظم لفته**

بكالوريوس علوم كيمياء – كلية العلوم – جامعة بابل (2011)  
بإشراف الأستاذ

**صالح هادي كاظم**

1444 هـ  
ربيع الثاني

2022 م  
تشرين الثاني

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ ءَامَنُوا مِنْكُمْ  
وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ  
وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ

صدق الله العلي العظيم

## إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة، باطلاعنا على هذه الرسالة الموسومة (تحضير وتشخيص معقدات بعض العناصر الانتقالية مع ليكاندين لقاعدتي شيف-أزو جدينتين)، وقد ناقشنا الطالب (محمد الباهر محمد كاظم لفته) في محتواها وكل ما يتعلق بها، وذلك بتاريخ 15 / 11 / 2022 ووجدنا أنها جديرة بالقبول (امتياز) لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء / لعضوية.

التوقيع:

عضو اللجنة: أ.م.د.سعد منلول مهدي  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
العنوان: جامعة بابل/كلية العلوم  
التاريخ: ٣ / ١١ / 2022

التوقيع:

رئيس اللجنة: أ.د.جليل رفيف عكال  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة بغداد/كلية العلوم للبنات  
التاريخ: ٤ / ١١ / 2022

التوقيع:

عضو اللجنة "المشرف": أ.صالح هادي كاظم  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة بابل/كلية العلوم  
التاريخ: ٣ / ١١ / 2022

التوقيع:

عضو اللجنة: أ.م.د.بغوى فاهم عبيد  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
العنوان: جامعة بابل/كلية العلوم  
التاريخ: ٤ / ١١ / 2022

## مصادقة عمادة كلية العلوم/ جامعة بابل

امصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه

التوقيع:  
عميد كلية العلوم  
الاسم: أ.د.محمد منصور كاظم الخفاجي

المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة بابل/كلية العلوم  
التاريخ: 7 / 12 / 2022

## إقرار المشرف

أقر بأن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية



التوقيع :

المشرف : أ.صالح هادي كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم / قسم الكيمياء

التاريخ : ٢٧ / ١١ / 2022

## توصية رئيس القسم

بناءً على توصية الأستاذ المشرف في اعلاه أحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها

رئيس قسم الكيمياء



التوقيع :

الاسم : أ.د.عباس جاسم عطيه

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : ٢٧ / ١١ / 2022

# الإهداء

إلى من الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب، إلى من كلت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة إلى من  
حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى القلب الكبير.

(والدي العزيز)

إلى من أرضعتني الحب والحنان إلى رمز الحب وبلسم الشفاء إلى القلب الناصع بالبياض  
(والدتي الحبيبة)

بكل الحب .. إلى رفيقة دربي إلى من سارت معي نحو الحلم خطوة بخطوة بذرناه معا  
وحصدناهما وسنبقى معا بإذن الله.. جزاك الله خيراً

(زوجتي العزيزة)

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي إلى من هم أقرب إلي من  
روحي إلى من شاركني حزن الأم وبهم أستمد عزتي وإصراري

(أخوتي)

# شكر وتقدير

الحمد لله والشكر على كل نعمائه والفضل له كل الفضل فيما نحن فيه من سوابغ النعم والآلاء الذي وهب لنا من فضله الأسباب التي أوصلتنا لما نحن فيه من رحمة. وأنا انتهي من كتابة بحثي وفي مثل هذه اللحظات يتوقف اليراع ليفكر العقل قبل أن يخط الحروف لتجمع في كلمات تتبعثر الأحرف عبثاً أحاول تجميعها في سطور لأقدم جزيل شكري وخالص امتناني لمن أضاء بعلمه عقل غيره وهدى بالجواب الصحيح حيرة سائليه فأظهر بسماحته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين(.....الأستاذ الفاضل صالح هادي كاظم) لتفضله بالإشراف على هذا البحث والذي لولا متابعتة الدؤوبة وتوجيهاته الدقيقة لما أبصر النور داعياً من الله سبحانه وتعالى أن يوفقه لما فيه من الخير لخدمة العلم. أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى رئاسة قسم الكيمياء - كلية العلوم المتمثلة برئيس القسم الأستاذ الدكتور عباس جاسم عطيه وجميع الأساتذة والموظفين في القسم الكيمياء وجميع زملائي من طلبة الدراسات والى كل من أزرني في عملي أدعو الله مخلصاً أن يمن عليهم بالصحة والعافية والعمر المديد لكي يكونوا منهللاً لطلاب العلم ومحبي المعرفة والشكر والتقدير لكل من أسهم في أخراج البحث بالمستوى العلمي المنشود جزاهم الله خير الجزاء سائلاً العلي القدير أن يأخذ بأيدينا لما فيه الخير لخدمة العلم. والحمد لله رب العالمين وأفضل الصلاة وأتم التسليم على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين.

الباحث  
محمد الباقر

# الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير ليكاندين جديدين من مركبات قاعدة شف-أزو بخطوتين، تضمنت الخطوة الاولى تحضير قاعدة شف من تفاعل 2-أمينو فينول مع 4-أمينوأسيتوفينون والخطوة الثانية تضمنت أزوتة قاعدة شف مع 6,2-ثنائي مثيل فينول لتحضير الليكاند الاول 4- (4) - (1) - (2) هيدروكسي فنيل(أمينو)أثيل فنيل(أزو-2،6-ثنائي مثيل فنيل ( $L_1$ )، وبنفس الطريقة تم تحضير الليكاند الثاني 4- (4) - (1) - (2) هيدروكسي-4- (4) - (1) - (2) مثيل فنيل(أمينو)أثيل فنيل(أزو-8- هيدروكسي كوينولين ( $L_2$ ) بخطوتين تضمنت الخطوة الاولى تحضير قاعدة شف من تفاعل 2-أمينو-4-مثيل فينول مع 4-أمينوأسيتوفينون والخطوة الثانية تضمنت مفاعلة قاعدة شف مع 8- هيدروكسي كوينولين بطريقة الازوتة. شخص الليكاندان المحضران ومعداتها المحضرة بوساطة أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وأطياف بروتون النووي المغناطيسي ( $^1H-NMR$ ) والأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) إضافة الى التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) وللعناصر الفلزية باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهب، تم تحضير معقدات فلزات العناصر الانتقالية ( $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Pd(II)$ ,  $Pt(II)$ ,  $Co(II)$ ) مع الليكاند ( $L_1$ ) و ( $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ ) مع الليكاند ( $L_2$ ) بعد تحديد نسبة (فلز:ليكاند) باستخدام طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة إذ تشير النتائج الى أن النسبة لجميع المعقدات المحضرة كانت ( $M:L$ )(1:2) وكذلك حددت الظروف الفضلى لتحضير تلك المعقدات ومنها الدالة الحامضية، تركيز الليكاند، المدة الزمنية لاستقرارية المعقدات، تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات وتأثير ترتيب الاضافة. وتم دراسة منحنيات المعايرة لتعيين مديات التراكيز التي تطوع قانون بير-لامبرت من خلال حساب معامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط للمعقدات المحضرة.

تم قياس التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة في مذيب الايثانول المطلق وعند درجة حرارة المختبر وبينت النتائج أن جميع المعقدات المحضرة تكون ذات توصيلية واطئة وهذا يدل على أن المعقدات المحضرة تكون غير الكتروليتية، وأظهرت نتائج الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة أن معقدات الايونات ( $Co(II)$  و  $Ni(II)$  و  $Cu(II)$ ) مع الليكاند ( $L_1$ ) تكون ذات صفات بارا مغناطيسية في حين معقدات أيوني ( $Pd(II)$  و  $Pt(II)$ ) مع الليكاند ( $L_1$ ) تكون ذات صفات دايا مغناطيسية وكذلك معقدات أيوني ( $Ni(II)$  و  $Zn(II)$ ) مع الليكاند ( $L_2$ ) تكون بارا مغناطيسية بالنسبة للنكل ودايا مغناطيسية بالنسبة للخارصين. تبين من نتائج التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) التوافق الكبير بين النسب المحسوبة نظريا وتلك المستحصل عليها عمليا، إضافة الى ذلك تم دراسة الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) وثابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة عند درجات حرارية مختلفة و بينت النتائج الاستقرارية العالية للمعقدات المحضرة في درجة حرارة المختبر.

بينت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقدات المحضرة عند مقارنتها مع أطياف الليكاندين المحضرين ظهور حزم جديدة تعود الى تردد الاصرتين (M-N) و (M-O) وهذا يدل على حدوث عملية التناسق بين أيونات الفلزات الانتقالية والليكاندين المحضرين عن طريق موقعين هما ذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين الجسرية وكذلك ذرة الاوكسجين مجموعة الهيدروكسيل لحلقة الفينيل بعد فقدانها ذرة الهيدروجينتهما.

تم استنتاج البنية التركيبية للمعقدات المحضرة اعتمادا على الدراسات الطيفية والتحليلية المذكورة والخواص المغناطيسية والتوصيلية المولارية فقد تم التوصل الى أن الليكاندين المحضرين سلكا سلوك ليكاندات ثنائية السن وتكوين حلقات خماسية كيليتية مع أيونات الفلزات الانتقالية عن طريق ذرة النتروجين مجموعة الازوميثين وذرة الاوكسجين مجموعة الهيدروكسيل لحلقة الفينيل وهذا يعطي أستقرارية عالية للمعقدات المحضرة، إذ اقترح شكل ثماني السطوح لمعقدات الكوبلت والنيكل والنحاس مع الليكاند ( $L_1$ ) في حين تأخذ المعقدات أيوني البلاديوم والبلاتين شكل مربع مستوي مع الليكاند ( $L_1$ )، وأقترح شكل ثماني السطوح لمعقدات أيوني النيكل والخاصين مع الليكاند ( $L_2$ ).

# Summary

The study involved the preparation of new two ligands from the Schiff base-azo compounds, in two steps. The first step is the condensation reaction of 2-aminophenol with 4-aminoacetophenone to synthesize the Schiff base and the second step is diazotization reaction of the Schiff base with 2,6-Dimethylphenyl to synthesize the ligand 4-(4-(1-(2-hydroxyphenyl) amino) ethyl phenyl)azo-2,6-dimethylphenyl ( $L_1$ ), the ligand 4-(4-(1-(2-hydroxy-4-methylphenyl)amino)ethyl phenyl)azo-8-hydroxyquinoline ( $L_2$ ) was prepared in two-steps, the first step preparation of Schiff base and the second step azotization method of Schiff base. The ligands were characterized by FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  and UV-Vis spectroscopies, and the elements analysis (C.H.N) for ligands. The complexes of these new ligands with the transition elements ions of Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II) were prepared by the reaction of the ligand ( $L_1$ ) and the complexes of transition elements ions of Ni(II) and Zn(II) were prepared by the reaction of the ligand ( $L_2$ ) after determining the ratio of (metal: ligand), by using of molar ratios and continuous variation methods. The results indicated that the ratios of all the prepared complexes were (M: L)(1:2) as well as the optimal conditions for the formation of these complexes were determined; involved the acidic function, ligand concentration, time, the stability of the prepared complexes, the effect of temperature on stability of complexes and arrangement addition. The calibration curves were studied to determine the ranges of concentrations that obey the Beer-Lambert's law by calculating Sandel's sensitivity, molar absorption coefficient and correlation coefficient for the prepared complexes.

Molar conductivity of the complexes was measured in the solvent of absolute ethanol at a temperature of 15 °C and the results showed that all the prepared complexes have low conductivity and this indicates that the prepared complexes are non-electrolytic. The results of the magnetic susceptibility of the prepared complexes showed that the complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) with the ligand ( $L_1$ ) were paramagnetic, while the complexes of Pd(II) and Pt(II) with the ligand ( $L_1$ ) were diamagnetic. The complexes of Ni(II) and Zn(II) with the ligand ( $L_2$ ) were paramagnetic for nickel and diamagnetic for zinc. The results of the elemental analysis (C.H.N) and atomic spectrum of the complexes showed the great compatibility between the theoretical calculated ratios and those obtained experimentally, in addition to that the thermodynamic functions ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) were studied at different temperatures and the stability constants of the prepared complexes were calculated, the results showed that all the prepared complexes were high stable at laboratory temperature.

When studying the infrared (FT-IR) spectra of the prepared complexes and comparing them with the spectra of ligands, new bands appeared which. This indicates the occurrence of the coordination process between the transition metals and the ligands through two sites; the nitrogen atom of the azomethine bridge group and the oxygen of the hydroxyl group of the phenyl ring after losing its hydrogen atom. The new bands were distinguished by changes in shape, intensity and location.

The structure of the prepared complexes was suggested on the mentioned spectroscopic studies, magnetic properties and molar conductivity. It was suggested that the prepared ligands behaves bidentate ligands forming pentagonal chelete rings with transition metals through the nitrogen atom of the azomethine group and the oxygen atom of the hydroxyl group of the phenyl ring. This gives high stability to the prepared complexes. octahedral shape of the complexes of cobalt, nickel and copper with the ligand ( $L_1$ ) was proposed, while as square planar shape for the complexes of palladium and platinum with the ligand ( $L_1$ ) was suggested. The nickel and zinc complexes with the ligand ( $L_2$ ) was suggested octahedral shape.

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
University of Babylon  
College of Science  
Department of Chemistry



# **Preparation and characterization of some transition elements complexes with two new ligands Azo-Schiff base**

A thesis  
Submitted to  
the Council of the College of Science /  
University of Babylon  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of the Master  
of Science in Chemistry  
by

**Mohammed Al.Baker Mohammed Kadhim Lafta**

B.Sc Chemistry, College of Science, University of Babylon, 2011

Supervised by  
**Prof. Salih Hadi Kadhim**

1444A.H

2022A.D

## فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
II-I	الخلاصة	
27-1	الفصل الاول / المقدمة	1
1	مقدمة عامة	1.1
2	قواعد شف	2.1
2	أهمية وأستخدامات قواعد شف	3.1
3	تحضير قواعد شف	4.1
5	أصباغ الأزو	5.1
5	أهمية وأستخدامات أصباغ الأزو	6.1
6	تصنيف مركبات الأزو	7.1
6	تصنيف مركبات الأزو بالاعتماد على موقع التناسق	1.7.1
7	مركبات الأزو أحادية السن	1.1.7.1
7	مركبات الأزو ثنائية السن	2.1.7.1
8	مركبات الأزو ثلاثية السن	3.1.7.1
9	تصنيف مركبات الأزو اعتمادا على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو الجسرية	2.7.1
9	مركبات الأزو متجانسة الحلقة	1.2.7.1
10	مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة	2.2.7.1
11	تصنيف مركبات الأزو اعتمادا على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبه	3.7.1
11	مركبات أحادية الأزو	1.3.7.1
11	مركبات ثنائية الأزو	2.3.7.1
12	مركبات ثلاثية الأزو	3.3.7.1
12	مركبات متعددة الأزو	4.3.7.1
13	تحضير أصباغ الأزو	8.1
15	أنواع الليكاندات	9.1
23-16	الدراسات السابقة لتحضير بعض أنواع الليكاندات واستخدامها لتقدير الايونات الفلزية طيفياً	10.1
23	كيمياء الكوبلت	11.1
24	كيمياء النيكل	12.1
24	كيمياء النحاس	13.1

25	كيمياء الخارصين	14.1
25	كيمياء البلاديوم	15.1
26	كيمياء البلاتين	16.1
27	أهداف البحث	
44-28	الفصل الثاني / الجزء العملي	2
28	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
29	الأجهزة المستخدمة	2.2
30	الجزء العملي	3.2
30	تحضير الليكاند الأول ( $L_1$ ) بخطوتين	1.3.2
32	تحضير الليكاند الثاني ( $L_2$ ) بخطوتين	2.3.2
34	تحضير محاليل الليكاندين	4.2
34	تحضير محلول الليكاند الأول ( $L_1$ )	1.4.2
34	تحضير محلول الليكاند الثاني ( $L_2$ )	2.4.2
35-34	تحضير محاليل أملاح الفلزات	5.2
34	تحضير محلول أيون الكوبلت (II)	1.5.2
34	تحضير محلول أيون النيكل (II)	2.5.2
35	تحضير محلول أيون النحاس (II)	3.5.2
35	تحضير محلول أيون الزنك (II)	4.5.2
35	تحضير محلول أيون البلاديوم (II)	5.5.2
35	تحضير محلول أيون البلاتين (II)	6.5.2
35	تحضير المحلول المنظم	6.2
36	الاختبارات الأولية	7.2
36	دراسة طيفية لليكاندين المحضرين	1.7.2
36	تعيين الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقدات المحضرة	2.7.2
40-36	تحديد الظروف الفضلى	8.2
36	دراسة تأثير الدالة الحامضية	1.8.2
37	دراسة تأثير تركيز الليكاند	2.8.2
37	دراسة تأثير الزمن	3.8.2
37	دراسة تأثير درجة الحرارة	4.8.2
37	دراسة تأثير ترتيب الاضافة	5.8.2
38	دراسة منحنى المعايرة	6.8.2

39	تحديد نسبة الفلز : الليكاند	7.8.2
39	طريقة النسب المولية	1.7.8.2
39	طريقة التغيرات المستمرة (جوب)	2.7.8.2
39	دراسة أستقرارية المعقدات في محاليلها	8.8.2
40	دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ ) لتكوين المعقدات	9.8.2
42-41	تحضير المعقدات الصلبة	9.2
41	تحضير معقد الكوبلت (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	1.9.2
41	تحضير معقد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	2.9.2
42	تحضير معقد النحاس (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	3.9.2
42	تحضير معقد البلاديوم (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	4.9.2
42	تحضير معقد البلاتين (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	5.9.2
42	تحضير معقد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	6.9.2
43	تحضير معقد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	7.9.2
43	دراسة ذوبانية الليكاندين ومعقداتهما	10.2
43	دراسة التوصيلية المولارية	11.2
43	دراسة الحساسية المغناطيسية	12.2
44	قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندين ومعقداتهما الصلبة	13.2
44	قياس أطياف الرنين النووي المغناطيسي لليكاندين ومعقداتهما الصلبة $^1\text{HNMR}$	14.2
102-45	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	3
45	تمهيد	1.3
45	الاطياف الالكترونية لليكاندين	2.3
47	أختيار أملاح الفلزات	3.3
51-48	أطياف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات الليكاندات المحضرة	4.3
48	أطياف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات أيونات $\text{Pt(II)}$ و $\text{Pd(II)}$ و $\text{Cu(II)}$ و $\text{Ni(II)}$ و $\text{Co(II)}$ مع الليكاند ( $L_1$ )	1.4.3
52-51	أطياف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد أيوني $\text{Zn(II)}$ و $\text{Ni(II)}$ مع الليكاند ( $L_2$ )	2.4.3
75-53	دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعقدات	5.3
54-53	دراسة تأثير الدالة الحامضية	1.5.3
56-55	دراسة تأثير تركيز الليكاند	2.5.3
58-57	دراسة تأثير المدة الزمنية	3.5.3
59-58	دراسة تأثير درجة الحرارة	4.5.3

60-59	دراسة تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات	5.5.3
65-60	تحديد نسبة الفلز : الليكاند	6.5.3
63-60	طريقة النسب المولية	1.6.5.3
65-63	طريقة التغيرات المستمرة (جوب)	2.6.5.3
69-65	دراسة منحني المعايرة	7.5.3
70	حساب ثابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة	8.5.3
76-70	حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ ) لتكوين المعقدات	9.5.3
77-76	تحضير المعقدات الصلبة	6.3
77	ذوبانية المعقدات الصلبة	7.3
78	التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) لليكاندين والامتصاص الذري اللهي لمعقداتهما	8.3
80-79	قياسات التوصيلية المولارية	9.3
83-80	قياسات الحساسية المغناطيسية	10.3
91-83	أطياف الأشعة تحت الحمراء	11.3
88-83	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_1$ ) ومعقداته	1.11.3
91-88	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_2$ ) ومعقدته	2.11.3
98-91	أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ( $^1H-NMR$ )	12.3
92-91	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند ( $L_1$ )	1.12.3
95-92	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقدات Pt(II) و Pd(II) و Cu(II) و Ni(II) و Co(II)	2.12.3
96	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند ( $L_2$ )	3-12-3
98-97	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقدي Ni(II) و Zn(II)	4.12.3
100-98	الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات	13-3
100-99	الأشكال الفراغية المقترحة لمعقدات الليكاند ( $L_1$ )	1-13-3
100	الأشكال الفراغية المقترحة لمعقدات الليكاند ( $L_2$ )	2.13.3
101	الاستنتاجات	
102	التوصيات	
113-103	المصادر	

## فهرس المخططات

الصفحة	العنوان	التسلسل
4	ميكانيكية الإضافة النيوكلو فيلي لتحضير قاعدة شف	1-1
14	ميكانيكية تحضير أصباغ الأزو	2-1
31	يوضح خطوات تحضير الليكاند الأول ( $L_1$ )	1-2
33	يوضح خطوات تحضير الليكاند الثاني ( $L_2$ )	2-2

## فهرس الأشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
7	الصيغة التركيبية لمركب أزو أحادي السن 4-[(4-pyridyl azo)]diethyl aniline	1-1
8	الصيغة التركيبية لمركب 2-[2`-cyano phenyl) azo ]-4,5-diphenyl imidazole	2-1
9	الصيغة التركيبية لمركب 2-(2-naphthol azo) benzoic acid	3-1
10	الصيغ التركيبية لمركبات الأزو الاروماتية متجانسة الحلقة	4-1
11	الصيغ التركيبية لمركبات الأزو الاروماتية غير متجانسة الحلقة	5-1
11	الصيغة التركيبية لمركب 3-(2`-Thiazolyl azo)-2,6-diamino pyridine	6-1
12	الصيغة التركيبية لمركب 2,6-Bis[2-(4-methyl phenyl imine)benzene - azo]-4-hydroxyl phenol	7-1
12	الصيغة التركيبية لمركب (E)-1,2-Bis(4-[(E)-azulen-1-) yldiazenyl]phenyl)diazene	8-1
13	الصيغة التركيبية لمركب رباعي الأزو	9-1
15	معادلة تفاعل الازدواج	10-1
17	الصيغة التركيبية لمعقدات الأيونات الفلزية Cr(III), Fe(III), Co(III) مع الليكاند (HMePAI)	11-1
17	الصيغة التركيبية لمعقدات الأيونات الفلزية , Zn(II), Cd(II), Hg(II), Mn(II) مع الليكاند (HMePAI) Ni(II), Cu(II)	12-1
18	صيغة التركيبية لمعقد الأيون النحاس (II) مع الليكاند (HPEDN)	13-1
19	صيغة التركيبية لمعقد الأيون الكوبلت (II) مع الليكاند (NASAR)	14-1
19	صيغة التركيبية لمعقد الأيون النيكل (II) مع الليكاند (NASAR)	15-1
20	صيغة التركيبية لمعقد الأيون النحاس (II) مع الليكاند (NASAR)	16-1
21	الصيغة التركيبية لمعقدات الأيونات الفلزية Co(II), Ni(II), Cu(II) مع الليكاند (DPIDCA)	17-1

22	الصيغة التركيبية لمعدن الأيون الفلزية Cu(II) مع الليكاند (DMIPNI)	18-1
23	الصيغة التركيبية لمعدن الأيونات الفلزية Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) مع الليكاند (DPIDBA)	19-1
46	طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند (L <sub>1</sub> )	1-3
47	طيف الأشعة البنفسجية والمرئية لليكاند (L <sub>2</sub> )	2-3
49	طيف الأشعة البنفسجية والمرئية لمعدن أيون الكوبلت (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	3-3
49	طيف الأشعة البنفسجية والمرئية لمعدن أيون النيكل (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	4-3
50	طيف الأشعة البنفسجية والمرئية لمعدن أيون النحاس (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	5-3
50	طيف الأشعة البنفسجية والمرئية لمعدن أيون البلاديوم (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	6-3
51	طيف الأشعة البنفسجية والمرئية لمعدن أيون البلاتين (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	7-3
52	طيف الأشعة البنفسجية والمرئية لمعدن أيون النيكل (II) مع الليكاند (L <sub>2</sub> )	8-3
52	طيف الأشعة البنفسجية والمرئية لمعدن أيون الزنك (II) مع الليكاند (L <sub>2</sub> )	9-3
54	تأثير الدوال الحامضية على تكوين معقدات الأيونات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	10-3
54	تأثير الدوال الحامضية على تكوين معقدي أيوني Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند (L <sub>2</sub> )	11-3
56	تأثير تركيز الليكاند (L <sub>1</sub> ) على تكوين معقدات الأيونات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II)	12-3
56	تأثير تركيز الليكاند (L <sub>2</sub> ) على تكوين معقدي أيوني Ni(II) و Zn(II)	13-3
57	تأثير الزمن على تكوين المعقدات لليكاند (L <sub>1</sub> )	14-3
58	تأثير الزمن على تكوين المعقدات لليكاند (L <sub>2</sub> )	15-3
59	تأثير درجة الحرارة على استقرار المعقدات لليكاند (L <sub>1</sub> )	16-3
59	تأثير درجة الحرارة على استقرار المعقدات لليكاند (L <sub>2</sub> )	17-3
62	النسب المولية لمعدن أيوني Co(II) و Ni(II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	18-3
62	النسب المولية لمعدن الأيونات Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	19-3
63	النسب المولية لمعدن أيوني Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند (L <sub>2</sub> )	20-3
64	التغيرات المستمرة لمعدن أيوني Co(II) و Ni(II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	21-3
64	التغيرات المستمرة لمعدن الأيونات Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	22-3
65	التغيرات المستمرة لمعدن أيوني Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند (L <sub>2</sub> )	23-3
66	منحني المعايرة لمعدن الكوبلت (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	24-3
66	منحني المعايرة لمعدن النيكل (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	25-3
67	منحني المعايرة لمعدن النحاس (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	26-3
67	منحني المعايرة لمعدن البلاديوم (II) مع الليكاند (L <sub>1</sub> )	27-3

68	منحني المعايرة لمعدد البلاطين (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	28-3
68	منحني المعايرة لمعدد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	29-3
69	منحني المعايرة لمعدد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	30-3
73	العلاقة بين Log K و 1/T لمعدد الكوبلت (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	31-3
73	العلاقة بين Log K و 1/T لمعدد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	32-3
74	العلاقة بين Log K و 1/T لمعدد النحاس (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	33-3
74	العلاقة بين Log K و 1/T لمعدد البلاديوم (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	34-3
75	العلاقة بين Log K و 1/T لمعدد البلاطين (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	35-3
75	العلاقة بين Log K و 1/T لمعدد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	36-3
76	العلاقة بين Log K و 1/T لمعدد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	37-3
85	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_1$ )	38-3
86	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدد الكوبلت (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	39-3
86	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	40-3
87	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدد النحاس (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	41-3
87	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدد البلاديوم (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	42-3
88	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدد البلاطين (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	43-3
90	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_2$ )	44-3
90	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	45-3
91	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	46-3
92	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند ( $L_1$ )	47-3
93	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدد الكوبلت (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	48-3
94	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	49-3
94	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدد النحاس (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	50-3
95	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدد البلاديوم (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	51-3
95	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدد البلاطين (II) مع الليكاند ( $L_1$ )	52-3
96	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند ( $L_2$ )	53-3
97	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	54-3
98	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )	55-3
99	التركيب المقترح لمعددات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) مع الليكاند ( $L_1$ )	56-3
100	التركيب المقترح لمعددي Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند ( $L_1$ )	57-3
100	التركيب المقترح لمعددي Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند ( $L_2$ )	58-3

## فهرس الجداول

الصفحة	العنوان	التسلسل
28	المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة لها	1-2
29	الأجهزة المستخدمة والبلد المنشأ لهذا الجهاز ومكان تواجده	2-2
31	الصيغة الجزيئية والخصائص الفيزيائية لليكاند ( $L_1$ ) المحضر	3-2
33	الصيغة الجزيئية والخصائص الفيزيائية لليكاند ( $L_2$ ) المحضر	4-2
46	الانتقالات الالكترونية لليكاندين ( $L_1$ ) و ( $L_2$ )	1-3
48	الانتقالات الالكترونية للمعقدات المحضرة مع الليكاند ( $L_1$ )	2-3
51	الجدول (3-3) الانتقالات الالكترونية للمعقدات المحضرة مع الليكاند ( $L_2$ )	3-3
53	تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات عند أطوال موجية للامتصاص الأعظم ( $\lambda_{max}$ )	4-3
55	تأثير تركيز الليكاند على أمتصاصية المعقدات المحضرة للأيونات الفلزية (II)	5-3
57	تأثير المدة الزمنية على أستقرارية المعقدات	6-3
58	تأثير درجة الحرارة على أستقرارية المعقدات	7-3
60	تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات مع الليكاند ( $L_1$ )	8-3
60	تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات مع الليكاند ( $L_2$ )	9-3
61	النسب المولية للمعقدات الكيليتية [M:L] عند أطوال موجية للامتصاص الأعظم ( $\lambda_{max}$ )	10-3
63	التغيرات المستمرة للمعقدات الكيليتية [M:L] عند أطوال موجية للامتصاص الأعظم ( $\lambda_{max}$ )	11-3
69	قيم معامل الامتصاص المولاري ومطواعة قانون بير-لامبرت ومعامل الارتباط لمعقدات الفلزات	12-3
70	قيم درجات وثابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة	13-3
72-71	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرارية للمعقدات Cu(II) و Ni(II) و Co(II) و Pd(II) و Pt(II) في درجات حرارية مختلفة	14-3
72	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرارية لمعقدي Ni(II) و Zn(II) في درجات حرارية مختلفة	15-3
77	الصيغ الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة	16-3
77	يوضح ذوبانية الليكاندين ومعقداتهما الصلبة في مذيبات مختلفة	17-3
78	نتائج التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) الليكاندين والامتصاص الذري اللهبى لمعقداتهما	18-3
79	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) في مذيبات مختلفة ولأنواع مختلفة من الاكتروليتات.	19-3

80	قيم التوصيلية المولارية للمعدن المحضرة في المذيب الايثانول	20-3
82	قياسات الحساسية المغناطيسية للمعدن	21-3
85	ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لليكاند ( $L_1$ ) ومعدناته الفلزية	22-3
89	ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لليكاند ( $L_1$ ) ومعدنيه الفلزيين	23-3

## الرموز والمختصرات

المختصر	معناها
HCIPAI	2-[2-(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl)azo] Imidazole
NPDA	3-(4-Nitro phenyl)diazenyl)pentane-2,4-Diyhidene)azo-2-amine
PAEA	4-[(4-Pyridyl) azo]Diethyl aniline
2-CyBAI	2-[(2`-Cyano phenyl)azo]-4,5-Diphenyl imidazole
TADAP	3-(2`-Thiazolyl azo)-2,6-Diamino pyridine
BIADCIP	2-[(2`-Benzimidazolyl)azo]-4,6-Dichloro phenol
BABI	1,3-Bis-(4,5-Diphenyl imidazolyl azo)benzene
HMePAI	heterocyclic mono azo dye ligand 2'[2'-(1-hydroxy-4-methyl phenyl)azo]imidazole
HNDP	4-(2-hydroxynaphthalene)azo)acetophenol
HPEDN	hydroxyphenylimino)ethyl)phenyl)azo)naphthalene-2-ol
DPIDCA	((Z-N-(1-((E)-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)phenyl)ethylidene)-4- Chloroaniline
DMIPNI	1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-nitrobenzyl)ethan-1-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-imine
DPIDBA	((Z-N-(1-((E)-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)phenyl)ethylidene)-4- Bromoaniline
NASAR	2-(4-(1-(4-Nitro phenyl)imino)ethyl phenyl)azo-Resorcenol
P-TAQ	5-((E)-(4-((E)-1-(p-tolylimino) ethyl) phenyl) diazenyl) quinoline-8-ol
$L_1$	(The first ligand) 4-(4-(1-(2-Hydroxyl phenyl)imino)ethyl phenyl)azo-2,6-Dimethyl phenol
$L_2$	(The second ligand) 4-(4-(1-(2-Hydroxyl phenyl)imino)ethyl phenyl)azo-8-Hydroxyl quanlino
D.W	Distilled water

pH	The concentration of hydrogen ions
UV-Vis	Ultraviolet-Visible spectroscopy
$\lambda_{\max}$	Maximum wavelength
$K_{\text{st}}$	Stability constants of complexes
$K_{\text{inst}}$	Instability constants of complexes
$\alpha$	Dissociation constant of complexes
$A_m$	Molar absorptivity at increase of ligand in solution
$A_s$	Molar absorptivity at molar ratio selected for the complex
c	The salt concentration of the ion user metal
T	Temperature
M:L	Ratio Metal:Ligand
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
$X_g$	Gravimetric sensitivity
$X_M$	Molar sensitivity
$X_A$	Atomic sensitivity
D	Correction factor
$\mu_{\text{eff}}$	Magnetic moment
B.M	Bohr magneton
FT-IR	Infrared spectroscopy
$^1\text{H}$ NMR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
C.H.N	carbon (C), hydrogen (H), and analysis nitrogen (N) elemental
Abs	Absorbance
t	Time
M	Metal ion
$\alpha$	Dissociation constant of complexes
$R^2$	Correlation coefficient
m.p (°C)	Melting point
S	Strong absorption peaks
m	Medium absorption peaks

w	Weak absorption peaks
vw	Very weak absorption peaks
M-O	Association metal - oxygen
M-N	Association metal - nitrogen
TMS	Tetramethylsilane
COD	Cycloocta-1,5-diene

الفصل الأول

المقدمة

Chapter One

Introduction

## Introduction

## 1-المقدمة

## General Introduction

## 1.1- مقدمة عامة

تهتم الكيمياء التناسقية بدراسة الخواص المشتركة للفلز المركزي ومجموعة الليكاندات المحيطة به ويطلق على ذلك بالكيمياء التناسقية وتشمل دراسة الطرائق التحضيرية والخواص الفيزيائية والكيميائية وتركيب المركبات التناسقية لأيونات العناصر الانتقالية مع الليكاندات ذات الفعالية البيولوجية مثل جزيئة الهيموغلوبين<sup>(1)</sup>. إهتمت كيمياء التناسقية كثيراً من قبل الدراسات النظرية المعتمدة في تحضير المعقدات الفلزية عن طريق تكوين أو اصر تناسقية بين حوامض لويس وقواعد لويس حيث تعتبر الايونات الفلزية حوامض لويس في حين تعتبر الليكاندات قواعد لويس واهبة لمزدوج واحد أو أكثر من الالكترونات غير المتأصرة، وتستطيع الجزيئات قواعد لويس أن تهب أزواجاً ألكترونية غير مشتركة لحوامض لويس لتشكيل أو اصر تناسقية<sup>(2)</sup>.

فالمعقدات التناسقية أو المعقدات الفلزية هي مركبات تحتوي على ذرة مركزية تمتلك أوربيتالات فارغة (حوامض لويس) مثل ( $Fe^{2+}$ ,  $BCl_3$ ) محاطة بعدد من الايونات أو جزيئات عضوية أو لاعضوية تمتلك مزدوج الالكتروني (قواعد لويس) غير مشاركة قابلة للتأصر تسمى بالليكاندات<sup>(3,4)</sup> وقد تكون جزيئات متعادلة مثل ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) والبريديين وأثيلين ثنائي أمين أو أيونات سالبة مثل ( $H^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ )، ويستفاد من تكوين المعقدات التناسقية في تقدير الكيمياء النوعي لعدد كبير من الايونات الفلزية بتركيز قليلة جداً، إذ لها القابلية على التناسق مع الليكاندات لتكوين معقدات موجبة أو سالبة أو متعادلة ملونة<sup>(5,2)</sup>.

ظهرت الكيمياء التناسقية في شكلها الحديث في القرن التاسع عشر، إذ أهتمت بتحضير وتشخيص نوع من مركبات تعرف الآن بالمعقدات التناسقية وكانت البدايات الاولى من قبل العالمين فريديك جنت (Frederick Genth) و ولكوت جيبس (Wolcott Gibbs) عام 1857م إذ قاما بنشر أبحاثهم وعرفت بقواعد الأمونيا والكوبلت  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$  إذ يعد من أوائل المركبات التناسقية التي أعطت نتائج جيدة من المركبات العضوية أو اللاعضوية والتي وجهت الانتباه لصنف من الاملاح لها ألوان جميلة وأشكال مختلفة في الكيمياء الصناعية والحياتية<sup>(6)</sup>، وتوجد تطبيقات مهمة للمعقدات التناسقية منها الكيمياء التناسقية للبنزووثيازولات (Benzothiazoles) أحادية وثنائية السن التي أثبتت تحضيرها وأهميتها مع العناصر الانتقالية للسلسلة الاولى (3d)<sup>(7)</sup>.

## 2.1- قواعد شيف

### Schiff bases

تعتبر قواعد شيف من ابرز الليكاندات المستخدمة في الكيمياء التناسقية التي تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات مع ايونات الفلزات بصورة عامة والعناصر الانتقالية على وجه الخصوص، بسبب قدرتها العالية على التناسق مع الفلزات و تكوين معقدات ذات بنية تركيبية مختلفة و استخدامات متعددة، يعود تسمية قواعد شيف نسبة الى مكتشفها العالم الالماني (Hugo Schiff) عام 1864م والتي تمتاز بوجود مجموعة الازوميثين (Azomethine)  $(-C = N -)$  والصيغة العامة لهذه المركبات هي  $(R_1 > C = N - R_3)$ <sup>(9,8)</sup>. أن لقواعد شيف تسميات متعددة منها أنيليس (Anils) وأزوميثين (Azomethines) وبنزانيلا (Benzanils) وبنزليدين أنيلين (Benzylidene Aniline)<sup>(10)</sup> وكيثيمينات (Ketimines) عندما تكون مشتقة من الكيتونات، والالديمينات (Aldimines) عندما تكون مشتقة من الالديهيدات<sup>(11)</sup>.

أوجد كل من (Danilof , Reddien) أن مركبات الازوميثين تكون مستقرة في المحاليل المائية للقواعد لكنها تتفكك بسرعة في المحاليل الحامضية الفلزية<sup>(12)</sup> وكما موضح في معادلة (1-1).



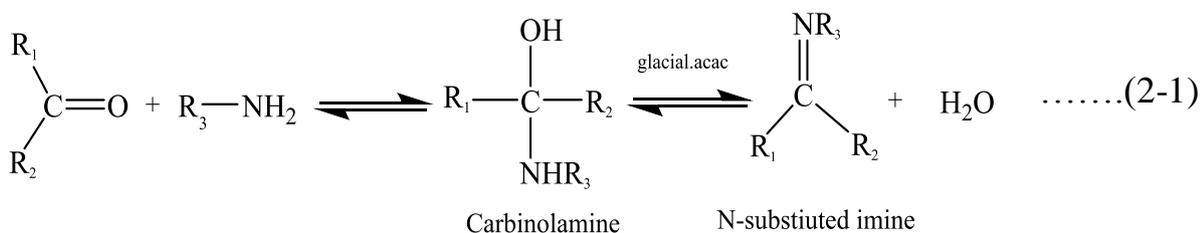
## 3.1- أهمية واستخدامات قواعد شيف Importance and uses of Schiff bases

أن لدراسة قواعد شيف ومعقداتها أهمية كبير فلها استخدامات واسعة منها تستخدم كمضادات للالتهابات وخافضة للحرارة و مسكنة للألم، و كذلك تعتبر مبيدات للبكتريا والفطريات والطحالب، و نالت اهتماما كبيرا في الوقت الحاضر بسبب فاعليتها الكبيرة في توقف انقسامات الخلايا السرطانية وكونها مضادات للأورام السرطانية، وأيضا فعاليتها ضد سرطان الدم، إذ تكون مركبات مخليبة مستقرة مع الفلزات الانتقالية الموجودة في الخلية<sup>(14,13)</sup>، فضلا عن ذلك استخدمت قواعد شيف في حقل الكيمياء التحليلية لقدرتها على تكوين معقدات ملونة مع العديد من الفلزات كونها تستخدم في تقدير هذه الفلزات في الطرائق الانتقائية و الحساسة، وأيضا أستعملاتها في مجال الكيمياء الصناعية حيث استعملت بوصفها ملدنات و مثبتات للبوليمرات، وبادئ لعملية البلمرة و مواد مضادة للتأكسد، كذلك تم استخدام معقدات النحاس مع بعض قواعد شيف في صناعة حبر الطباعة والاصباغ<sup>(16,15)</sup>.

4.1- تحضير قواعد شف

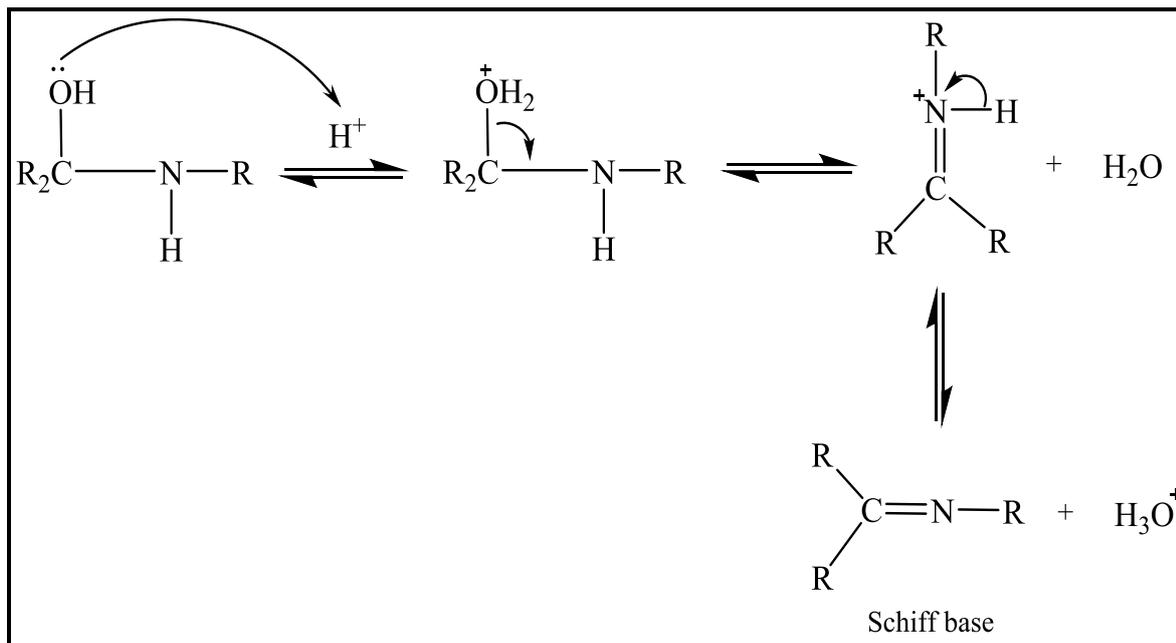
Preparation of Schiff bases

يمكن تحضير قواعد شف عن طريق التصاعدي (Reflux) بتفاعل كميات مولية متكافئة من الالديهيدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية الأليفاتية منها أو الأروماتية على حد سواء في مذيب مناسب وغالبا ما يستعمل الأيثانول المطلق أو البنزين الجاف أو الهكسان الحلقي ولمدة من الزمن<sup>(17)</sup>. قواعد شف الحاوية على معوضات أريلية تكون أكثر استقراراً وأسرع تكوناً من تلك الحاوية على معوضات الكيلية. والقواعد التي تتكون من ألدیهيدات أليفاتية تكون غير مستقرة ومستعدة للبلمره، بينما الالديهيدات الاروماتية التي تحوي على تبادل ألكتروني فعال تكون أكثر استقراراً. أن تفاعل تكوين قاعدة شف من الالديهيدات أو الكيتونات هو تفاعل عكسي يحدث بوجود عامل مساعد حامضي أو قاعدي مع التسخين<sup>(18)</sup>، الموضح في معادلة (2-1).



وتكوين هذا التفاعل يؤدي في النهاية الى فصل الناتج أو سحب الماء، وأن كثيراً من قواعد شف تتحلل الى مكوناتها الاصلية ( مركبات كاربونيل وأمينات الاولية ) بواسطة محاليل مائية حامضية وقاعدية<sup>(19,12)</sup>.

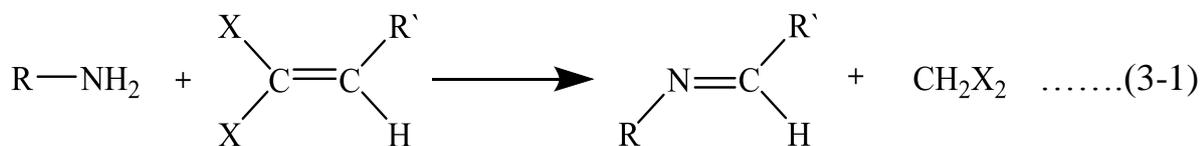
يخضع تكوين هذه المركبات لميكانيكية الإضافة النيكلوفيلية (Neucleophilic) الى مجموعة الكاربونيل وفي هذه الحالة النيوكلو فيل (الباحث عن النواة) سوف يكون الأمين، في الجزء الاول من هذه الميكانيكية سوف يتفاعل الأمين مع الالديهيد أو الكيتون ليعطي مركب إضافة غير مستقر يسمى (Carbinolamine) الذي يفقد جزيئة الماء بواسطة عامل مساعد حامضي أو قاعدي<sup>(20)</sup>، الموضح في المخطط (1-1).



مخطط (1-1) ميكانيكية الإضافة النيوكلوфильية لتحضير قاعدة شف

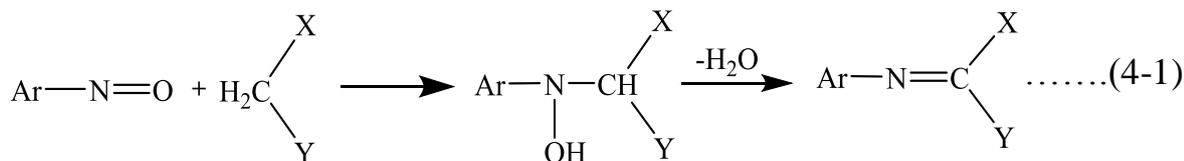
وحضرت بعض قواعد شف من تفاعلات الأمينات الأولية مع الألكينات ثنائية الهاليد

التوأمية<sup>(21)</sup>، الموضح في معادلة (3-1).



وهناك طرائق أخرى لتحضير قواعد شف منها تفاعل الألددهايدات الأروماتية مع النيترو أرينات بوجود غاز أحادي أكسيد الكربون في درجات حرارة وضغط عاليين<sup>(22)</sup>. أو تفاعل الأمينات الأولية مع الأستلينات في الظروف نفسها من حرارة وضغط بوجود خلاصات بعض عناصر (Cd, Zn, Hg)<sup>(23)</sup>.

كذلك تم تحضير قواعد شف في وسط قاعدي من تفاعل تكثيف مركبات النتروزو أرينات مع مركبات حاوية على مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل (أسترات المالونيك والبيتا ثنائي الكيتون)، وقد استخدمت أنواع مختلفة من القواعد مثل (البيريدين، هيدروكسيد الصوديوم وكاربوناته)<sup>(24)</sup>، والموضح في معادلة (4-1).



(X and Y= Electron with drawing group)

## 5.1- أصباغ الازو

### Azo Dyes

تعرف أصباغ الازو بأنها عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها فتكسبها ألوانا زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأوكسجين والحوامض والقواعد<sup>(25)</sup>. وتعتبر أصباغ الازو من أهم أنواع الاصباغ المعروفة التي تشكل حوالي (60-70%) من جميع أنواع الاصباغ<sup>(26)</sup>، أكتشفت وتمت تسميتها من قبل العالم (Greiss) سنة 1860م الذي لاحظ وجود ذرتي نيتروجين مرتبطين معا بأصرة مزدوجة ( $-N = N -$ )<sup>(27)</sup>. وسميت أصباغ الازو بهذا الاسم بسبب وجود مجموعة الازو الجسرية ( $-N = N -$ ) ذات التهجين ( $sp^2$ ) المرتبطة بالنظام الأروماتي أو الأليفاتي<sup>(28)</sup>، وعندما تكون هاتان الذرتان كمجموعة جسرية تربط على طرفيها مجموعتين أليفاتية تسمى حينئذ بأصباغ الازو الأليفاتية وهي قليلة الانتشار والاستعمال بسبب تفككها السريع الى هيدروكربون ونيتروجين وأما أصباغ الازو الأروماتية فأن مجموعة الازو ( $-N = N -$ ) تربط بين مجموعتين أروماتيتين وهذا النوع هو الأكثر أهمية وانتشار بسبب الاستقرار العالي لهذا النوع من المركبات وأستخداماتها المتعددة<sup>(29)</sup>. وبسبب ظاهرة الرنين للحلقات الأروماتية على جانبي مجموعة الازو الجسرية فقد تزيد من استقرارية هذه المركبات إضافة الى المجاميع الأخرى إذ أن استقرارية مجموعة الازو تعتمد على هذه المجاميع وبسبب هذه الميزة أعتمدت مركبات الازو ككواشف في الكشف عن العناصر إضافة لقدرتها على تكوين المعقدات التناسقية مع الايونات الفلزية<sup>(30,31)</sup>.

## 6.1- أهمية وأستخدامات أصباغ الازو

استعملت العشرات من المركبات الازو الاحادية في صناعة الاصباغ ومستحضرات التجميل، ففي مجال الصناعة فقد لعبت مركبات الازو دوراً مهماً، فقد أستخدمت ليكاندات الثيازوليل أزو على نطاق واسع بوصفها كواشف مولدة للون (Reagents chromogenic) فضلا عن أستخدماتها في صباغة الانسجة وخبوط البولي أستر والنايلون والبلاستيك والحرير والمطاط<sup>(32)</sup>، وكذلك في الصناعات الغذائية فقد أستخدمت كملون فأستخدمت صبغة الازو كأصباغ فقط والمتضمنة تلوين السمن الصناعي النباتي<sup>(33)</sup>، ولم تستخدم مركبات الازو كأصباغ فقط وإنما أستخدمت في مجالات مختلفة في الطب والعلوم والتكنولوجيا فهي تعطي نتائج مهمة في الحياة، وأهتم الباحثون منذ القدم في إيجاد طرق للحصول على مركبات الازو<sup>(34)</sup>. مجال الكيمياء التحليلية لعبت صفة اللون دوراً مهماً في التحاليل الطيفية إذ أن مركباتها ومعقداتها المتكونة مع الايونات الفلزية في المحاليل المائية تعطي اللون المميز وتدعى هذه بالكواشف الطيفية وتستخدم أيضا في عمليات التسحيح في الكيمياء التحليلية مثل صبغة المثل الاحمر والمثل البرتقالي لتقدير تراكيز مختلفة من الحوامض والقواعد<sup>(35,36)</sup>. وفي مجال

التشخيص العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة الضوئية<sup>(37)</sup>. وفي مجال الكيمياء الفيزيائية أستعملت مركبات الأزو في دراسة الامتزاز وفي التصوير الفوتوغرافي حيث تعمل هذه الاصباغ على زيادة حساسية أفلام التصوير<sup>(38)</sup>.

## 7.1- تصنيف مركبات الأزو Classification of Azo Compounds

هناك عدة طرق لتصنيف مركبات الأزو فهي تعتبر من الكواشف العضوية، وذلك لإحتوائها على مجموعة الأزو الجسرية ( $-N = N -$ )، فتصنف الى أنواع مختلفة من المركبات بسبب التوسع الكبير في تحضير هذه الاصباغ وفي تسميتها العلمية نتيجة تنوع تركيبها الكيميائي وطرق تحضيرها ومجالات استخدامها مما جعل ضرورة وجود نظام عالمي لتصنيفها من خلال طريقتين رئيسيتين : الاول أستخدم من قبل المصنعين للصبغات فتعتمد بصورة رئيسية على التركيب الكيميائي للاصباغ والثاني يستخدم من قبل المستهلك فتعتمد على طبيعة استخدام الصبغة، ويمكن تصنيف أصباغ الأزو بالاعتماد على عدد المجاميع الأزو الى أصباغ أحادية الأزو (Mono-azo) وأصباغ ثنائية الأزو (Di-azo) وأصباغ ثلاثية الأزو (Tri-azo) وأصباغ متعددة الأزو (Poly-azo)، أو قد تصنف أصباغ الأزو الى حامضية بسبب أحتوائها على مجاميع أكسوكرومية ذات طبيعة حامضية مثل ( $-SO_3H, -COOH, -OH$ ) أو أصباغ الأزو القاعدية نتيجة أحتوائها على مجاميع أكسوكرومية قاعدية مثل ( $-NH_2, -NHR, -NR_2$ ) وإذا أحتوت الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها في هذه الحالة على عدد وقوة هذه المجاميع. تصنف الاصباغ حسب تراكيبها الكيميائية الى (أصباغ الأزو وأصباغ المعقدات الفلزية وأصباغ الانثراكوينون) أو حسب استخداماتها مثل (أصباغ فعالة، أصباغ نسيجية) أو أصباغ ذائبة بالماء إذا أحتوت الصبغة على مجموعة واحدة من حامض السلفونيك ( $-SO_3H$ ) أو أكثر، وتصنف الاصباغ حسب طرق استعمالها الى أصباغ مباشرة وأصباغ مثبتة وأصباغ مظهرة<sup>(33,32)</sup> وفي الكيمياء اللاعضوية توجد طرق عديدة لتصنيف مركبات الأزو ذات الأهمية البالغة سنتناولها بالتفصيل الاتي:-

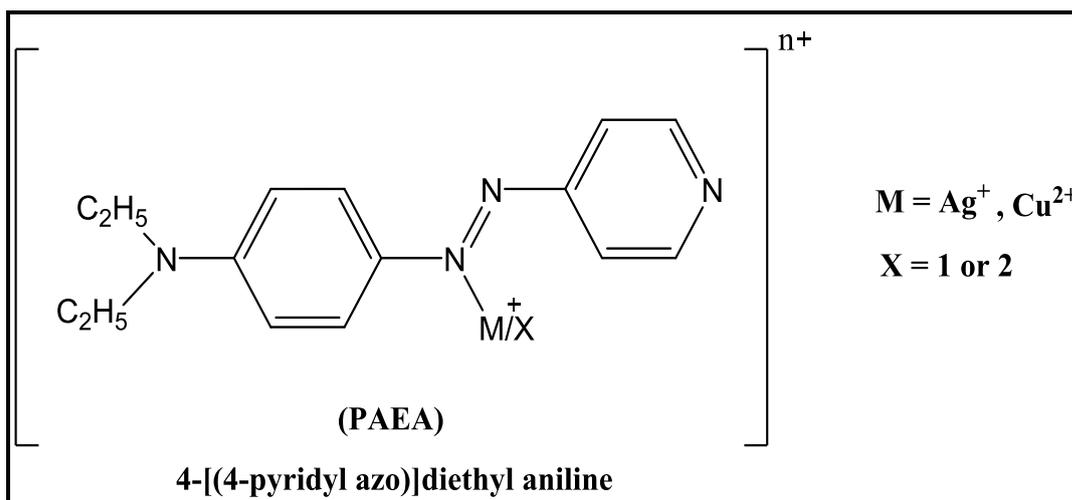
### 1.7.1- تصنيف مركبات الأزو بالاعتماد على مواقع التناسق

يعتمد هذا التصنيف على كيفية ارتباط مركبات الأزو مع الايونات الفلزية التي تحتوي على أكثر من موقع للتأخر لذلك تصنف الليكاندات بالاعتماد على مواقع التناسق في المركب :-

1.1.7.1- مركبات الأزو أحادية السن

Mono dentate Azo Compunds

يصنف هذا النوع من المركبات الأزو كليكاندات أحادية السن فيرتبط الليكاند مع الايون الفلزي بواسطة ذرة نتروجين مجموعة الأزو المركز الوحيد لعملية التناسق مع الايونات الفلزية، وتسمى هذه النوع من المركبات بالكواشف الضعيفة و تكون المعقدات الايونات الفلزية الناتجة منها غير مستقرة كما في المركب 4- [(4- بريدل أزو)]- ثنائي أثيل أنيلين<sup>(39)</sup> الموضح في الشكل (1-1).

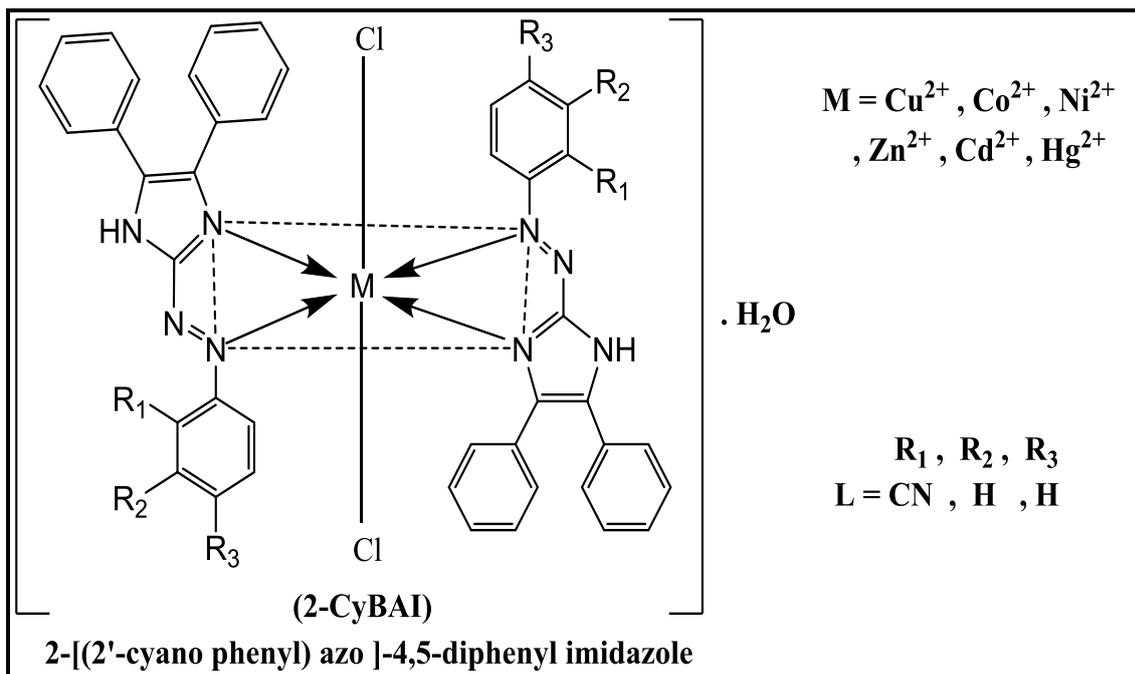


الشكل (1-1) الصيغة التركيبية لمركب أزو أحادي السن 4-[(4-pyridyl azo)]diethyl aniline

2.1.7.1- مركبات الأزو ثنائية السن

Bidentate Azo Compunds

حيث يتناسق المركب مع الايون الفلزي من خلال موقعين، وذلك عن طريق إحدى ذرتي نتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة، والثانية عن طريق المجاميع المعوضة على الحلقة الاروماتية المتصلة على جانبي مجموعة الأزو الجسرية لتكوين المعقد الكيليتي إذ يعتبر هذا النوع من المعقدات الاكثر استقرارا من معقدات ليكاندات أحادية السن لأنها تشكل حلقات كيليتية مستقرة، وتسلك ليكاندات الثيازوليل أزو والبريديل أزو السلوك نفسه عند التناسق مع الايونات الفلزية عند عدم وجود مجاميع معوضة واهبة للالكترونات في الموقع أورثو على الحلقة المتجانسة أو وجود مجاميع معوضة محتفظة ببروتوناتها وخاصة المجاميع الهيدروكسيلية كما في المركب 2- [(2- سيانو فنيل) أزو]-4،5- ثنائي فنيل أميدازول<sup>(40)</sup>، الموضح في الشكل (2-1).

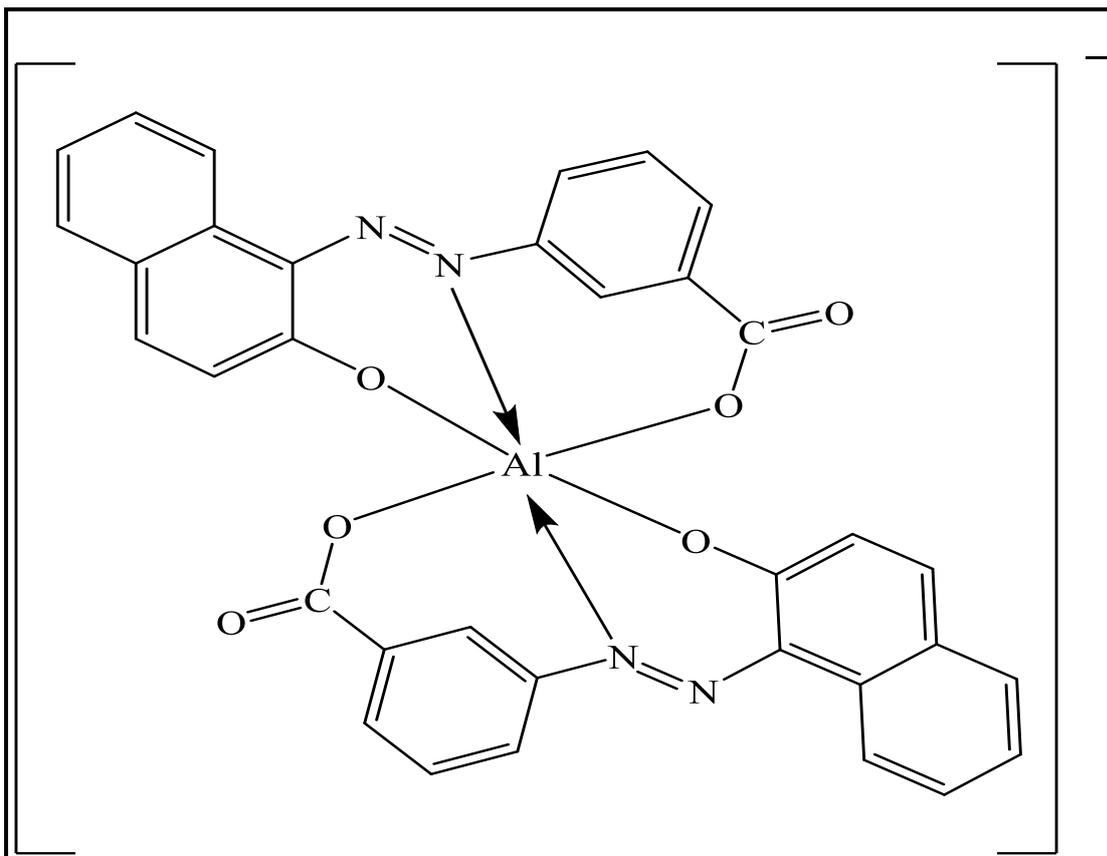


الشكل (2-1) الصيغة التركيبية لمركب 2-[(2'-cyano phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole

### Tridentate Azo Compounds

### 3.1.7.1- مركبات الأزو ثلاثية السن

في هذا النوع من المركبات يكون التناسق عن طريق ثلاثة مواقع ، الاول من إحدى ذرتي نتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة الغير المتجانسة والثاني نتروجين الحلقة غير المتجانسة أما الثالث فتكون على الطرف الاخر لمجموعة الأزو إذا احتوى على مجموعة معوضة في الموقع أورثو تكون حاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل المجاميع الحامضية ( $-SO_3H, -COOH, -OH$ ) أو مجاميع قاعدية مثل ( $-NH_2, -NHR$ ) فيؤدي هذا الارتباط الى تكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين، فتعتبر ليكاندات أورثو أمينو أو أورثو هيدروكسي الأزو غير متجانسة الحلقة من أهم أنواع الليكاندات وأكثرها استعمالاً، فعملية التناسق الحاصل بين ليكاندات الأزو المعوضة في الموقع أورثو في مجاميع قابلة لفقدان البروتون تؤدي الى نقصان في شحنة الايون الالمنيوم (III) وتكون معقداً مخلبياً يكون أكثر استقراراً مع المركب 2-(2- نفتول أزو) حامض البنزويك (NABA)<sup>(41)</sup>، كما في الشكل (3-1).



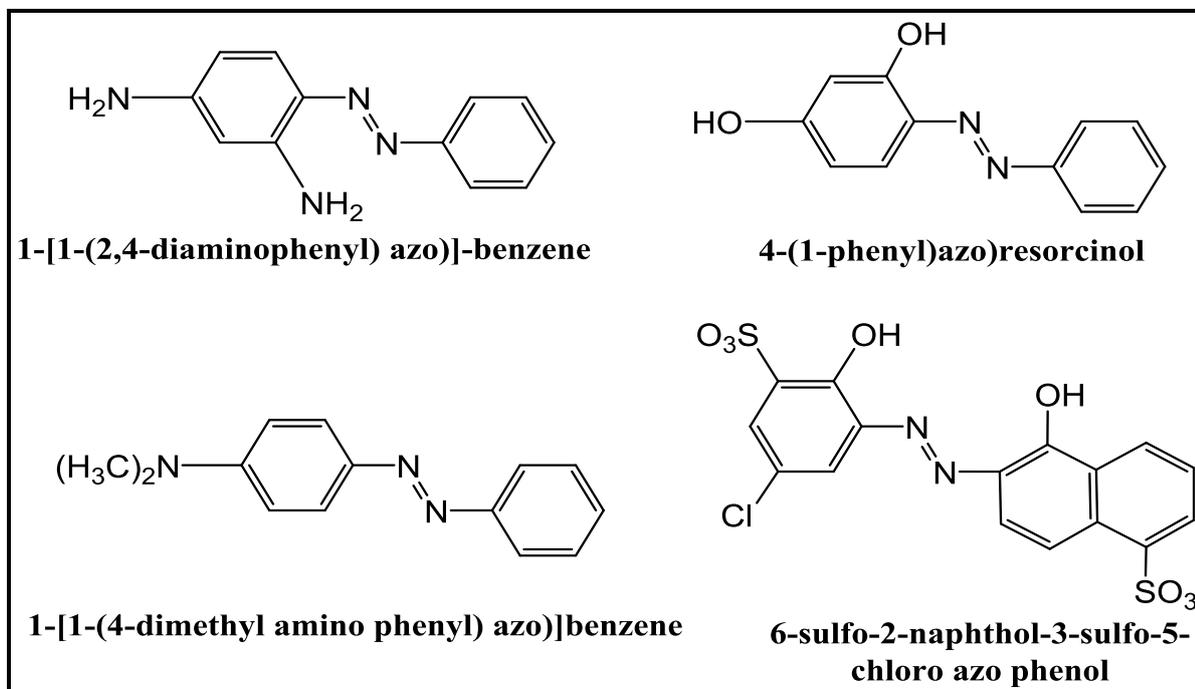
الشكل (3-1) الصيغة التركيبية لمركب 2-(2-naphthol azo) benzoic acid

### 2.7.1- تصنيف مركبات الآزو اعتمادا على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو الجسرية :-

#### 1.2.7.1- مركبات الآزو متجانسة الحلقة Homo cyclic Azo Compounds

يصنف هذا النوع من المركبات الآزو متجانسة الحلقة لعدم احتوائها على ذرات هجينة (O, N, S) في الحلقات المتصلة بمجموعة الآزو الجسرية، إذ ترتبط حلقتان متجانستان أزو الأروماتية بمجموعة الآزو الجسرية وأبسط مثال على ذلك هو الآزو بنزين، وكذلك إذا احتوت الحلقة الأروماتية على مجاميع معوضة في موقع أورثو كمجاميع حامضية أو قاعدية أو متعادلة مثل (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>) التي تضيف قابلية أعلى لتناسق الليكاند مع الايونات الفلزية<sup>(42,33)</sup>. وقد تحتوي الحلقتين المتجانستين على مجاميع معوضة متشابهة أو مختلفة سواء حامضية أو قاعدية أو متعادلة تستعمل هذه المعوضات لزيادة انتقائية الليكاند، كما بينت الدراسات الحديثة<sup>(43)</sup>، أهمية الموقع أورثو في الحلقات الأروماتية (ولاسيما عند وجود مجاميع واهبة للإلكترونات في هذا الموقع) إنها توفر مواقع إرتباط أخرى مع الايونات الفلزية المختلفة، وتمتاز المعقدات الكليتيية الحاوية على حلقة خماسية

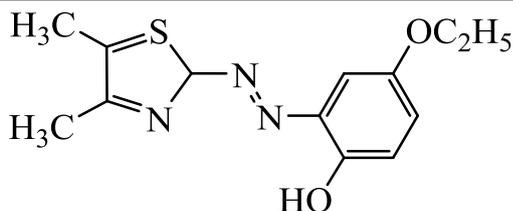
وحلقة سداسية بأنها أكثر استقرارا من المعقدات الحلوية على حلقتين خماسيتين، فيعتبر هذا النوع من المعقدات أكثر أهمية وأنتشارا من أصباغ الأزو غير المتجانسة الحلقة، وهناك بعض أمثلة عن مركبات الأزو متجانسة الحلقة والمعووضة موضحة في الشكل (4-1)<sup>(44)</sup>.



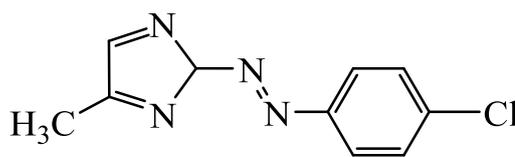
الشكل (4-1) الصيغ التركيبية لمركبات الأزو الاروماتية متجانسة الحلقة

### 2.2.7.1- مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة Heterocyclic Azo Compounds

يستعمل هذا النوع من مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة لاحتوائها على ذرات هجينة مثل (O, N, S) في إحدى حلقاتها أو كليهما المرتبطة بالمجموعة الأزو الجسرية يمكنها المشاركة في عملية التناسق مع الايونات الفلزية من خلال زوجها الالكتروني غير المشترك لاحتوائها على مواقع متعددة التناسق ومختلفة<sup>(45)</sup>، وتعتبر الذرات المغايرة النروجين والاكسجين والكبريت ذرات أكثر شيوعا في المركبات الحلقية غير المتجانسة سواء أكانت الحلقات خماسية أو سداسية، وقد تحتوي إحدى الحلقتين الاروماتية على ذرة واحد أو أكثر من الذرات المغايرة مثل الثيازول والاميدازول والبريدين في حين تحتوي الحلقة الثانية على مجاميع معوضة حامضية أو قاعدية أو متعادلة أو لا تحتوي على هذه المجاميع لذلك تحتوي هذه المركبات على أكثر من موقع للتناسق مع الايونات الفلزية<sup>(41)</sup>، وهناك بعض الأمثلة عن مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة موضحة في الشكل (5-1)<sup>(47,46)</sup>.



3-[2-(4,5-Dimethyl thiazoly)azo]-4-Ethoxy phenol



5-Methyl-2-(4-Chloro benzene)imidazole

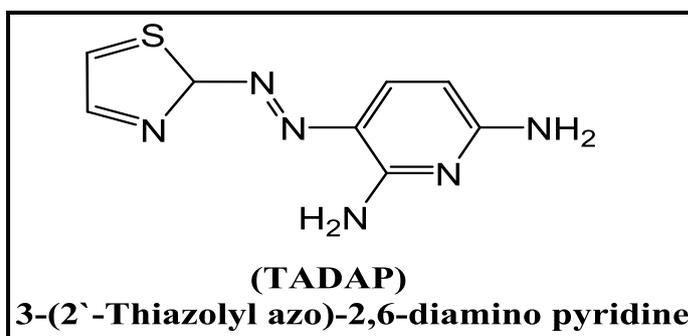
الشكل (5-1) الصيغ التركيبية لمركبات الأزو الاروماتية غير متجانسة الحلقة

### 3.7.1- تصنيف مركبات الأزو اعتمادا على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبه :-

#### Mono azo Compounds

#### 1.3.7.1- مركبات أحادية الأزو

هي مركبات تحتوي في تركيبها على مجموعة واحدة من الأزو الجسرية فتتناسق مع الايونات الفلزية من إحدى نرتي نتروجين المجموعة الجسرية وبهذا تسلك هذه المركبات سلوك ليكاندات أحادية السن كما في مركب أزوبنزين، أما إذا احتوى المركب على مجاميع معوضة واهبة للالكترونات أو على حلقات غير متجانسة محتوية على ذرات هجينة يمكنها التناسق عن طريق أزواجها الالكترونية غير المشاركة لذلك تصنف كليكاندات ثنائية السن أو كليكاندات ثلاثية السن كما في مركب 3- [(2- ثيازويل أزو)]-6،2- ثنائي أمينو بيردين<sup>(48)</sup> والموضح صيغته في الشكل (6-1).

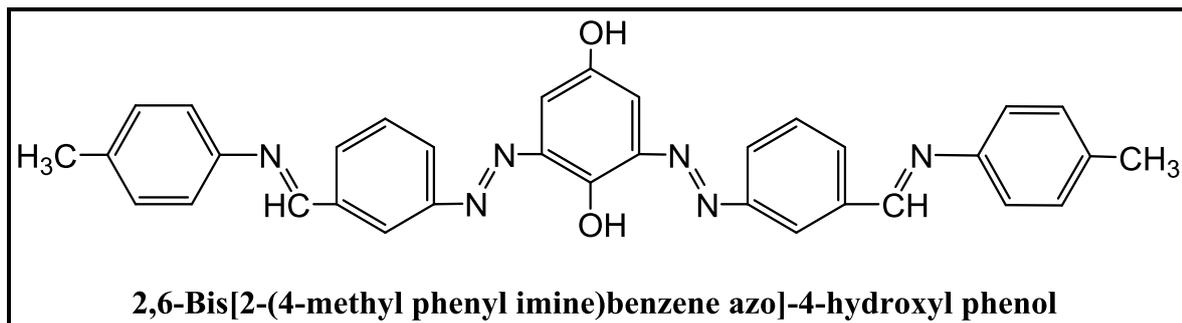


الشكل (6-1) الصيغة التركيبية لمركب 3-(2'-Thiazolyl azo)-2,6-diamino pyridine

#### Bis azo Compounds

#### 2.3.7.1- مركبات ثنائية الأزو

يضم هذا النوع من المركبات مجموعتي الأزو تربطان على أطرافها حلقات متجانسة أو غير متجانسة حيث يعتمد الليكاند على نوع الحلقات وطبيعة الذرات المانحة أو المجاميع المعوضة على جوانب مجاميع الأزو الجسرية كما في المركب 6،2- بس [2- (4- مثيل فينيل أمين) بنزين أزو]-4- هيدروكسي فينول<sup>(49)</sup> الموضح في الشكل (7-1).

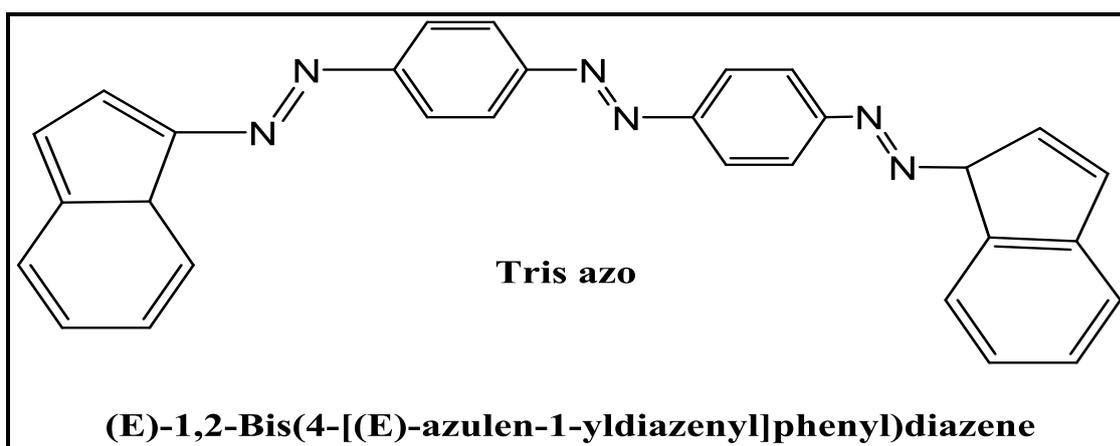


الشكل (7-1) الصيغة التركيبية لمركب 2,6-Bis[2-(4-methyl phenyl imine)benzene azo]-4-hydroxyl phenol

### Tris azo Compounds

### 3.3.7.1- مركبات ثلاثية الأزو

تحتوي هذه المركبات في تركيبها على ثلاث مجاميع أزو جسرية تفصل بين المجاميع حلقات أروماتية مختلفة والمركب الموضح في الشكل (8-1) يحتوي على ثلاث مجاميع أزو<sup>(50)</sup>.

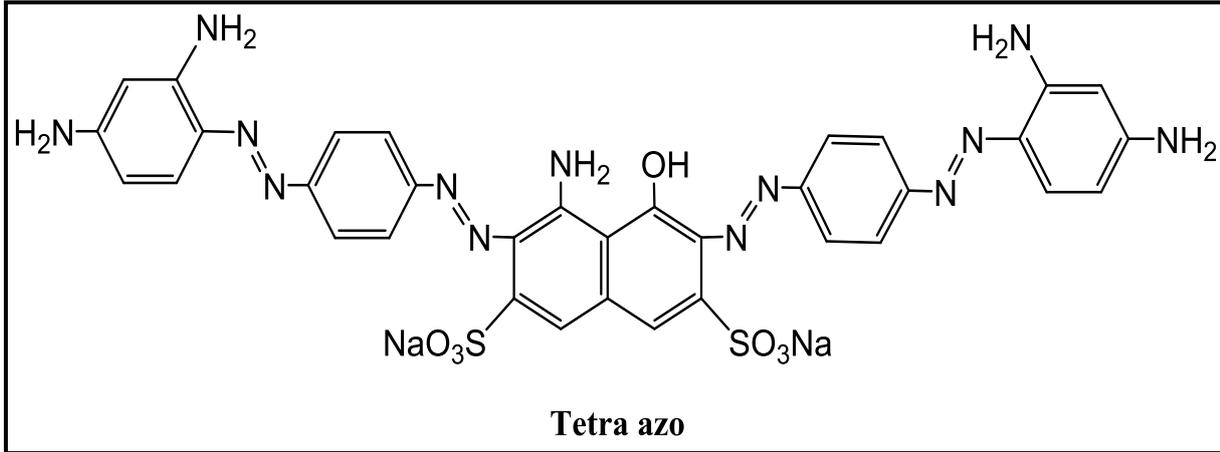


الشكل (8-1) الصيغة التركيبية لمركب (E)-1,2-Bis(4-[(E)-azulen-1-yl diazenyl]phenyl)diazene

### Poly azo Compounds

### 4.3.7.1- مركبات متعددة الأزو

أن هذا النوع من المركبات يحتوي على أربع مجاميع أو أكثر من المجاميع الأزو جسرية تربط فيما بينها حلقات أروماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضة من حامضية أو قاعدية متباينة في الانواع وقد تحتوي في مواقعها التعويضية على حلقات ولهذا يصعب تسمية هذه المركبات، المركب الموضح في الشكل (9-1) يحتوي على أربعة مجاميع أزو<sup>(32)</sup>.



الشكل (9-1) الصيغة التركيبية لمركب رباعي الآزو

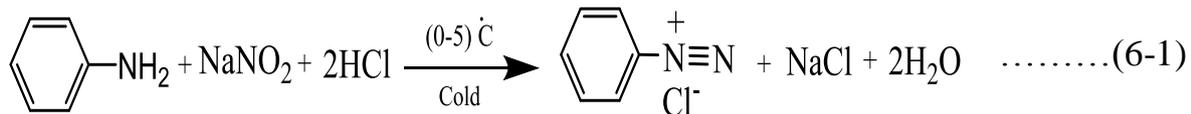
### Preparation Azo Dyes

### 8.1- تحضير أصباغ الآزو

يمكن الحصول على أصباغ الآزو بسهولة وبكلفة بسيطة من خلال تفاعلات الديدزة (الديازونيوم) والازدواج أو الاقتران للفينولات أو الأمينات الأروماتية الأولية حيث يتم تحضير أصباغ الآزو بخطوتين في الخطوة الاولى تتفاعل الامينات الاولية مع محلول حامض النتروز ( $\text{HNO}_2$ ) في درجات الحرارة الواطئة معطية أملاحا سهلة الذوبان في الماء أطلق عليها أسم أملاح الديازونيوم (diazonium)، فيحضر حامض النتروز في درجات حرارة واطئة ( $0-5^\circ\text{C}$ ) من تفاعل حامض الهيدروكلوريك ( $\text{HCl}$ ) و نترتيت الصوديوم ( $\text{NaNO}_2$ )<sup>(51)</sup> وحسب التفاعل الموضح في المعادلة (5-1).

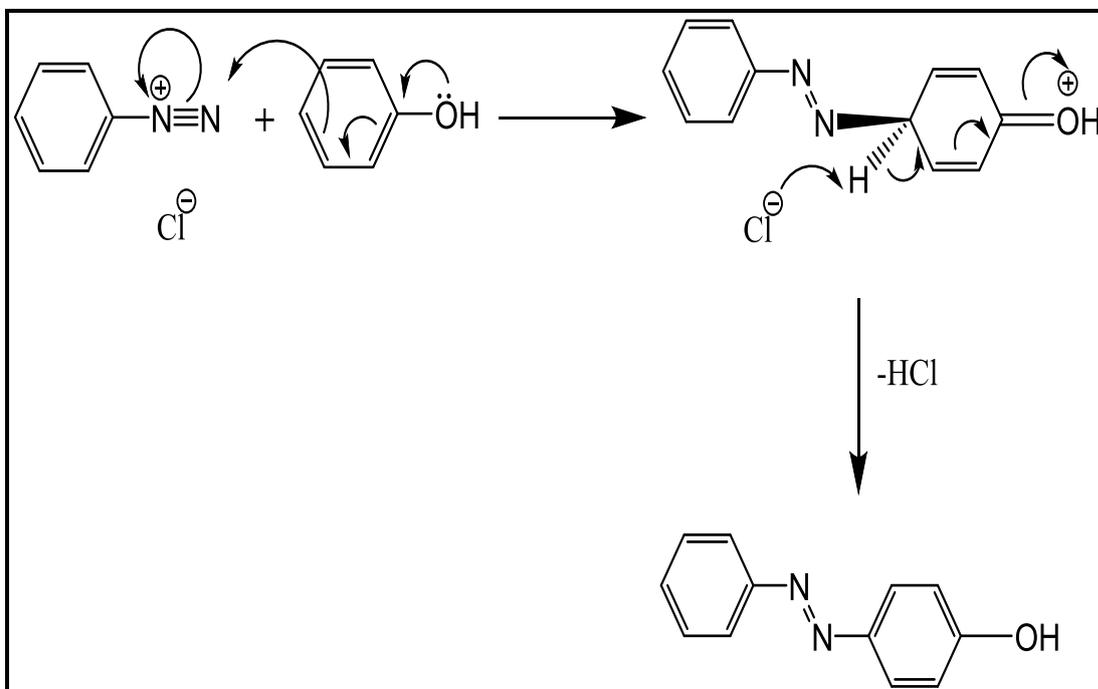


تكون أملاح الديازونيوم الناتجة ثابتة في الدرجات الحرارية المنخفضة ( $0-5^\circ\text{C}$ ) ولكنها تتفكك بسرعة عند درجات الحرارة العالية لذلك يجب الحفاظ على درجات حرارة التفاعل لضمان عملية الديدزة وقد أصطلح بـ (diazotization)<sup>(52)</sup> وحسب التفاعل الموضح في معادلة (6-1).



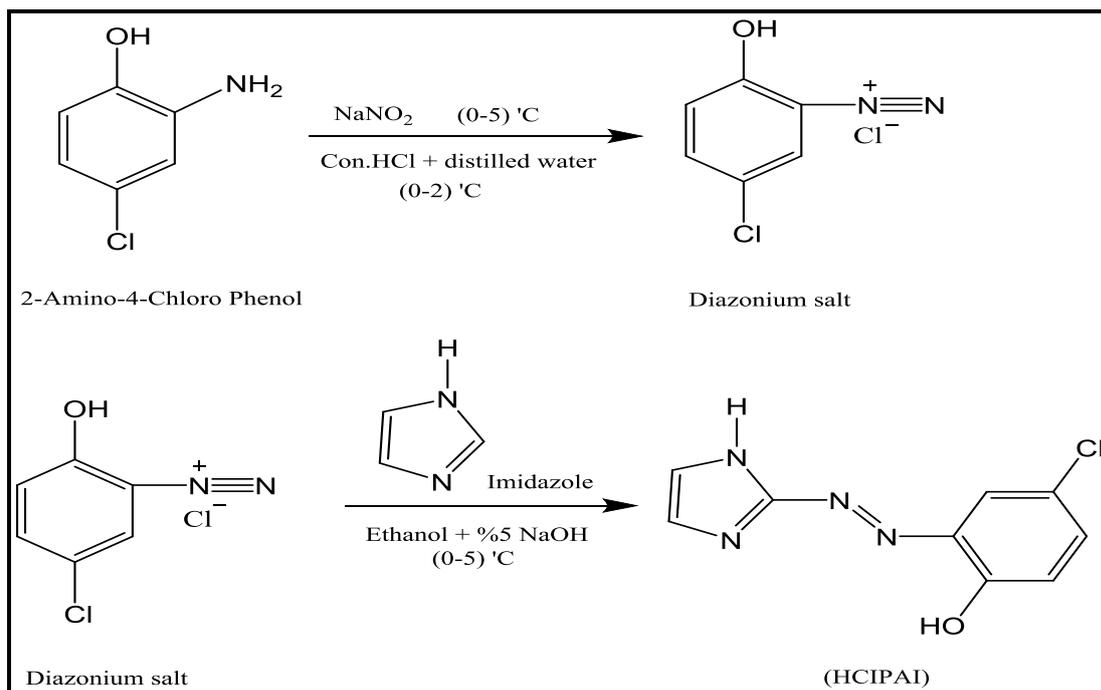
أما الخطوة الثانية (عملية أزوته) فتتضمن خطوة الازدواج حيث تتفاعل أملاح الديازونيوم مع الفينولات أو الأمينات الأروماتية الأولية لتعطي مركبات الآزو ويجري هذا التفاعل في وسط متعادل<sup>(53)</sup>، ويتم بوجود مجاميع دافعة للإلكترونات على الحلقة الأروماتية مثل مجموعة الفينول أو مجموعة الأمين

أي مجاميع ذات كثافة الالكترونية العالية وهذه تسمى بتفاعلات أزدواج يكون الديازونيوم هو العامل الالكتروفيلي ويحدث التفاعل في الموقع بارا بالنسبة لمجموعة الفينول أو الأمين إذا كان هذا الموقع مشغولا تحدث في الموقع أورثو<sup>(54)</sup>، ويمكن توضيح ميكانيكية تحضير الازو في المخطط (2-1).



المخطط (2-1) ميكانيكية تحضير أصباغ الازو

لقد وجد (A-Hantzsch) أن أملاح الديازونيوم تكون أملاحا معقدة مع كثير من الفلزات كالبلاديوم والكادميوم والزنابق وتعتبر ذات أهمية خاصة في مجال الكيمياء العضوية إذ يدخل أملاح الديازونيوم في تحضير كثير من المركبات العضوية<sup>(33,32)</sup>. ومن أمثلة تفاعل الازدواج (HCIPAI) موضح في الشكل (10-1)<sup>(55)</sup>.



شكل (10-1) معادلة تفاعل الازدواج

## Types of ligands

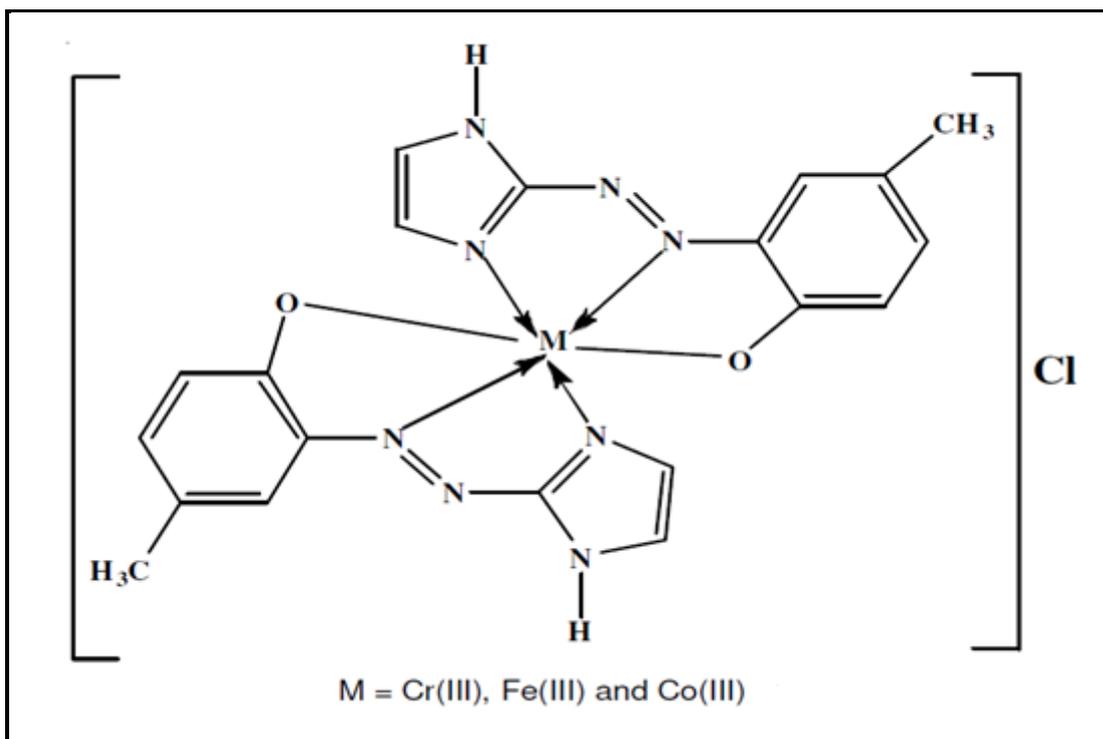
## 9.1- أنواع الليكاندات

وهي مركبات ذات أوزان جزيئية عالية قليلة الذوبان في الماء لأمتلاكها أواصر تساهمية حيث تحتوي على مجموعات فعالة لتعطي معقدات ملونة تؤهلها للتفاعل مع الكثير من العناصر الكيميائية<sup>(56)</sup>. وتكون هذه المجموعات الفعالة حاوية على ذرات تحتوي مزدوجات إلكترونية غير تأصيرية وتدعى بالمجموعات المانحة للون (Chromophoric group) مثل (C = O , -N = N - C = O , C ≡ N) حيث تسمح بتكوين الأصرة التناسقية مع الأيونات الفلزية وتكوين معقدات ملونة، كذلك تحتوي على مجاميع أخرى لها القابلية على زيادة شدة اللون للكاشف ومعقداته منها مجاميع دافعة للإلكترونات<sup>(57)</sup>. إن حقل الكيمياء بفروعه المتعددة كان له الكثير من الاستعمالات الخاصة بهذا النوع من الكواشف العضوية، إذ أن تفاعل الكواشف العضوية مع الأيونات اللاعضوية في المحلول يعطي نتائج مميزة منها ( تغير في اللون ، ذوبان ، تطاير ، ظهور راسب ..... الخ )، وفي مجال الكيمياء التحليلية حيث أستغلت الصفة اللونية للكواشف العضوية (كواشف الازو ومركباتها المعقدة) في المحاليل المائية ولاختلاف الوانها الأمر الذي أعطى الفرصة لإمكانية أستعمالها في التحاليل الطيفية<sup>(58)</sup>.

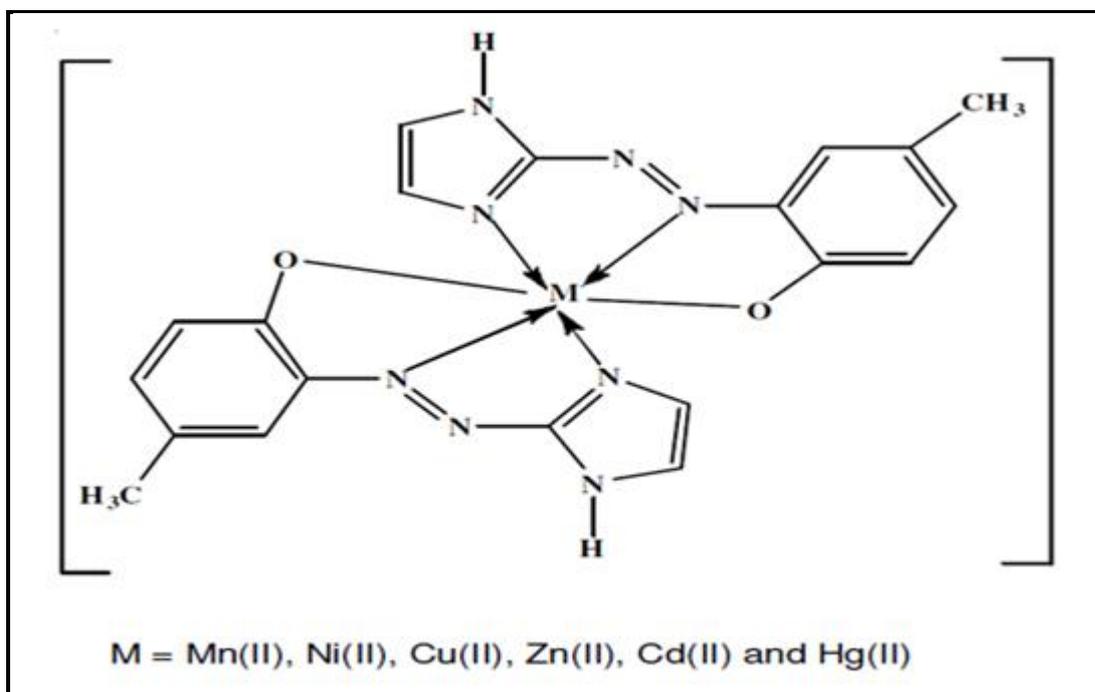
## 10.1- الدراسات السابقة لتحضير بعض انواع الليكاندات واستخدامها لتقدير الايونات الفلزية طيفياً

### Previous studies for preparation of some types of ligands and using them for spectroscopic determination of metal ions

تمكن الباحثان (K. J. AL.Adilee) و(S. A. Atyha)<sup>(59)</sup> من تحضير ليكاند صبغة أزو الاحادية غير متجانسة الحلقة 2[2-هيدروكسي-4-مثيل فينيل)أزو] أميدازول فحضر الليكاند أحادي أزو غير متجانس الحلقة من مفاعلة 2-أمينو-4-مثيل فينول مع الاميدازول في محلول قاعدي وحضر منه معقدات من مفاعلة ليكاند (HMePAI) بنسبة مولية (M: L) (1:2) مع الايونات الفلزية Cr(III) و Mn(II) و Fe(III) و Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Hg(II)، وتم تشخيص المعقدات المحضرة بواسطة تقنيات طيفية وتحليلية منها تحليل العناصر (C.H.N) والتوصيلية الكهربائية المولارية والحساسية المغناطيسية، <sup>1</sup>H-NMR، طيف الكتلة، طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة SEM و XRD ودراسة الحرارية (DSC&TGA)، وبينت النتائج أن جميع المعقدات المحضرة لها شكل هندسي ثماني السطوح، الموضح في الشكلين (12-1) و(13-1). وكذلك وجد أن لهذه المركبات نشاطاً بيولوجياً لليكاند (HMePAI) ومعقداته ضد نوعين من البكتيريا، موجبة الجرام (Staphylococcus aureus) وسالبة الجرام (Escherichia coli) بتقنية مختلفة من لوحة أجار. وتم إجراء نشاطاً أحيائياً على الخلايا الحيوية باستخدام خطوط خلايا الكبد السرطانية من النوع (HePG<sub>2</sub>) بقياس سميتها على الليكاند (HMePAI) ومعقدته لعنصر Ni(II) ومقارنتها بخط الخلايا العادية ويلاحظ أن أعلى نسبة من تثبيط الليكاند لخط الخلايا السرطانية للكبد (HePG<sub>2</sub>) هي (47.07 %) بينما نسبة خط الخلية الطبيعي هي (99.86 %)، ويتميز معقد Ni (II) بكفاءة أعلى من الليكاند في تثبيط نمو الخلايا السرطانية والسبب وراء تثبيط نمو الخلايا السرطانية هو أن الليكاند (HMePAI) ومعقدته Ni (II) يحتويان على حلقة أميدازول ذات كفاءة عالية في منع أو وقف نمو الخلايا السرطانية.



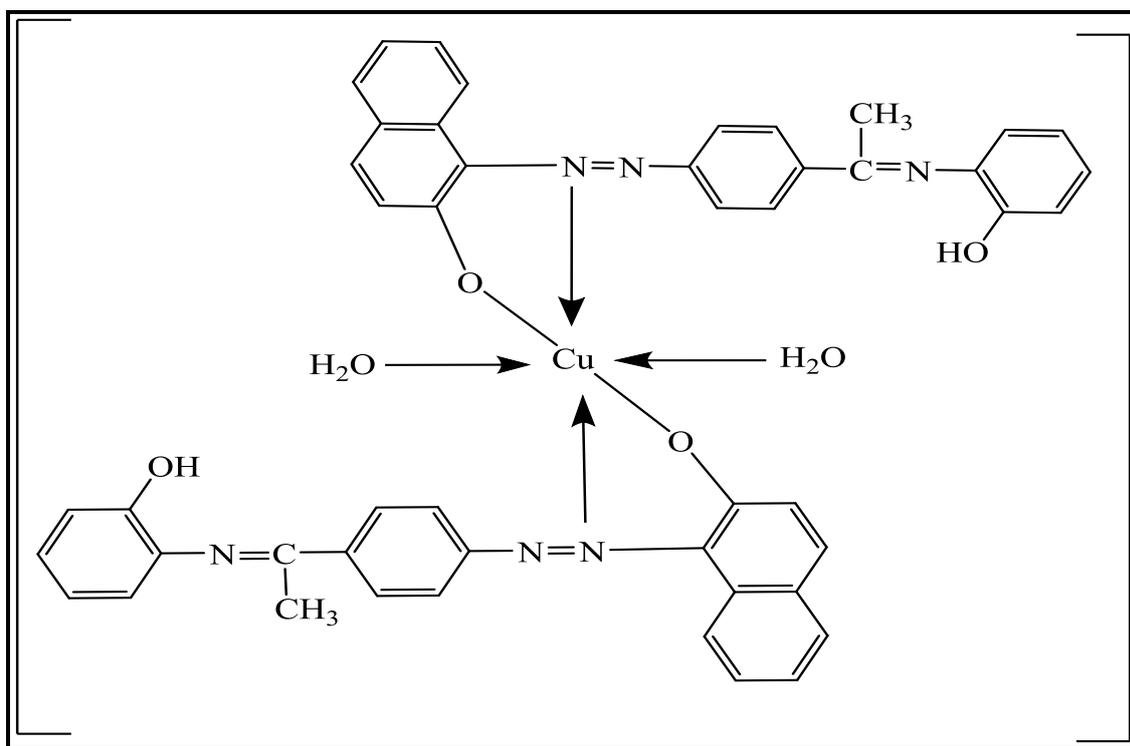
الشكل (11-1) الصيغة التركيبية لمعقدات الأيونات الفلزية Co(III) و Fe(III) و Cr(III) مع الليكاند (HMePAI)



الشكل (12-1) الصيغة التركيبية لمعقدات الأيونات الفلزية Mn(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) مع الليكاند (HMePAI)

تمكنت الباحثة (Esraa Raafid)<sup>(60)</sup> وجماعته من تحضير ليكاند (HPEDN) بخطوتين، فأستخدم 4-أمينو أسيتو فينون لتحضير ملح الدايزونيوم في الخطوة الأولى وأقترانه مع

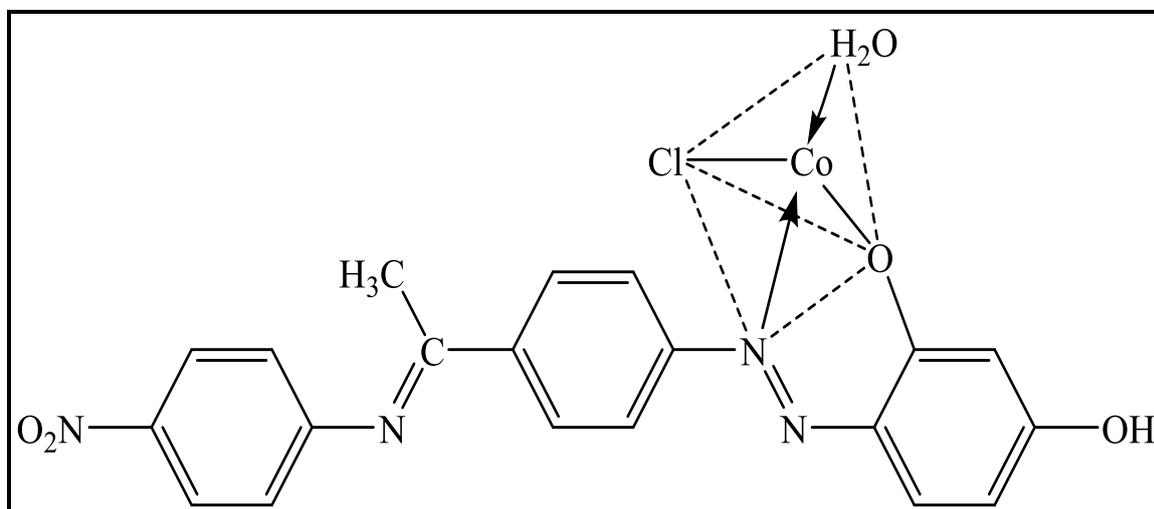
2-نفثول لتكوين الازو وفي الخطوة الثانية من تفاعل مشتق الازو (HNDP) مع 2-أمينو فينول لتحضير قاعدة شف والحصول على ليكاند قاعدة شف-أزو (2-(1-(4-1-hydroxyphenylimino)ethyl)phenyl)diazenyl)naphthalene-2-ol وتم مفاعلة الليكاند المحضر مع أيون فلز النحاس الثنائي لتكوين المعقد بعد دراسة الظروف الفضلى لتحضير المعقد، وتم تشخيص المعقد المحضر بواسطة تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الالكترونية، وقياس الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية، وأطياف  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$ ، وتبين النتائج أن الشكل الهندسي للمعقد النحاس هو ثماني السطوح الموضح في شكل (14-1).



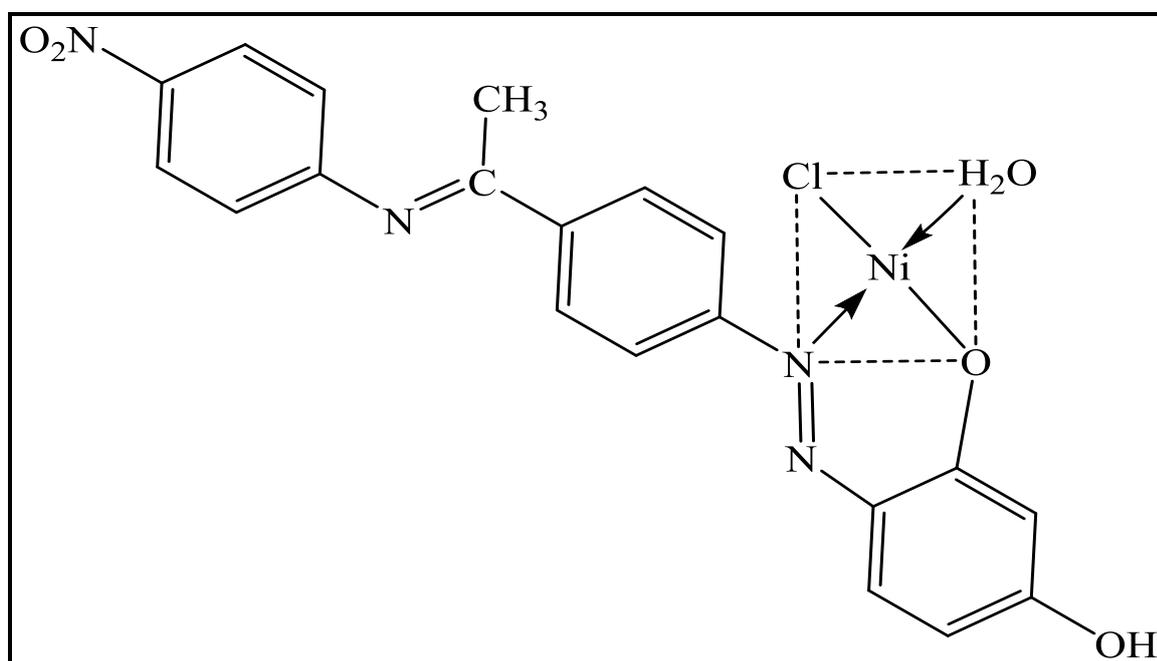
الشكل (13-1) صيغة التركيبية لمعقد أيون النحاس (II) مع الليكاند (HPEDN)

في دراسة أخرى تمكن الباحثان (A. K. Ismail) و (S. M. Mahdi)<sup>(61)</sup> من تحضير عدد من المعقدات للأيونات الفلزية  $\text{Co(II)}$  و  $\text{Ni(II)}$  و  $\text{Cu(II)}$  بمفاعلتها مع ليكاند قاعدة شف-أزو (NASAR)، حيث حضر الليكاند (NASAR) بخطوتين، الخطوة الأولى مفاعلة مركب 4-أمينو أسيتو فينون مع مركب بارا نايترو أنيلين لتكوين مشتق قاعدة شف (NAS) والخطوة الثانية أزوتة قاعدة شف (NAS) مع مركب 3,1-ثنائي هيدروكسي بنزين (Resorcenol) وتكوين الليكاند (NASAR). تم تشخيص الليكاند ومعقداته المحضرة باستخدام التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وطيف الأشعة تحت الحمراء و  $^1\text{H-NMR}$  لليكاند والأطياف الالكترونية. ومن خلال قياس الحساسية المغناطيسية والتوصيلية

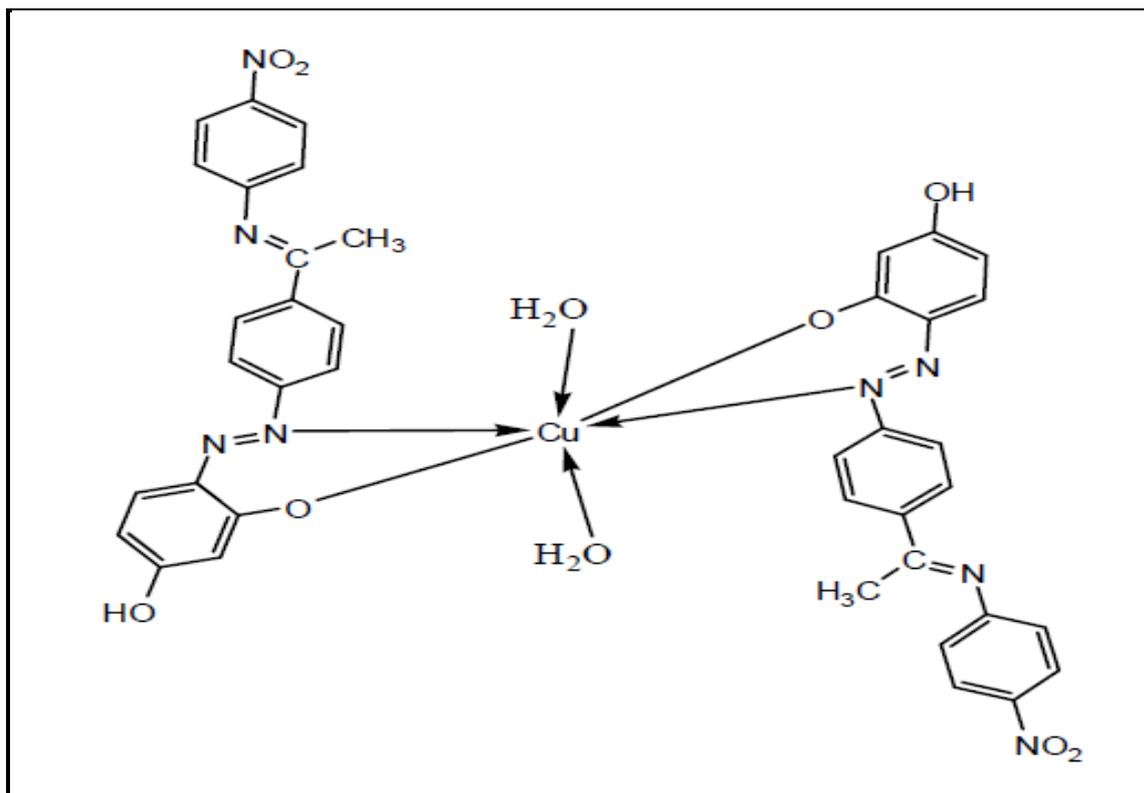
الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة تبين أن الأشكال الهندسية هو رباعي السطوح بالنسبة لمعقد  $\text{Cu(II)}$ ، ومربع مستوي لمعقد  $\text{Ni(II)}$ ، في حين يكون الشكل ثماني السطوح لمعقد  $\text{Cu(II)}$  الموضح في الأشكال (15-1)، (16-1)، (17-1) على التوالي.



الشكل (14-1) الصيغة التركيبية لمعقد أيون الكوبلت (II) مع الليكاند (NASAR)

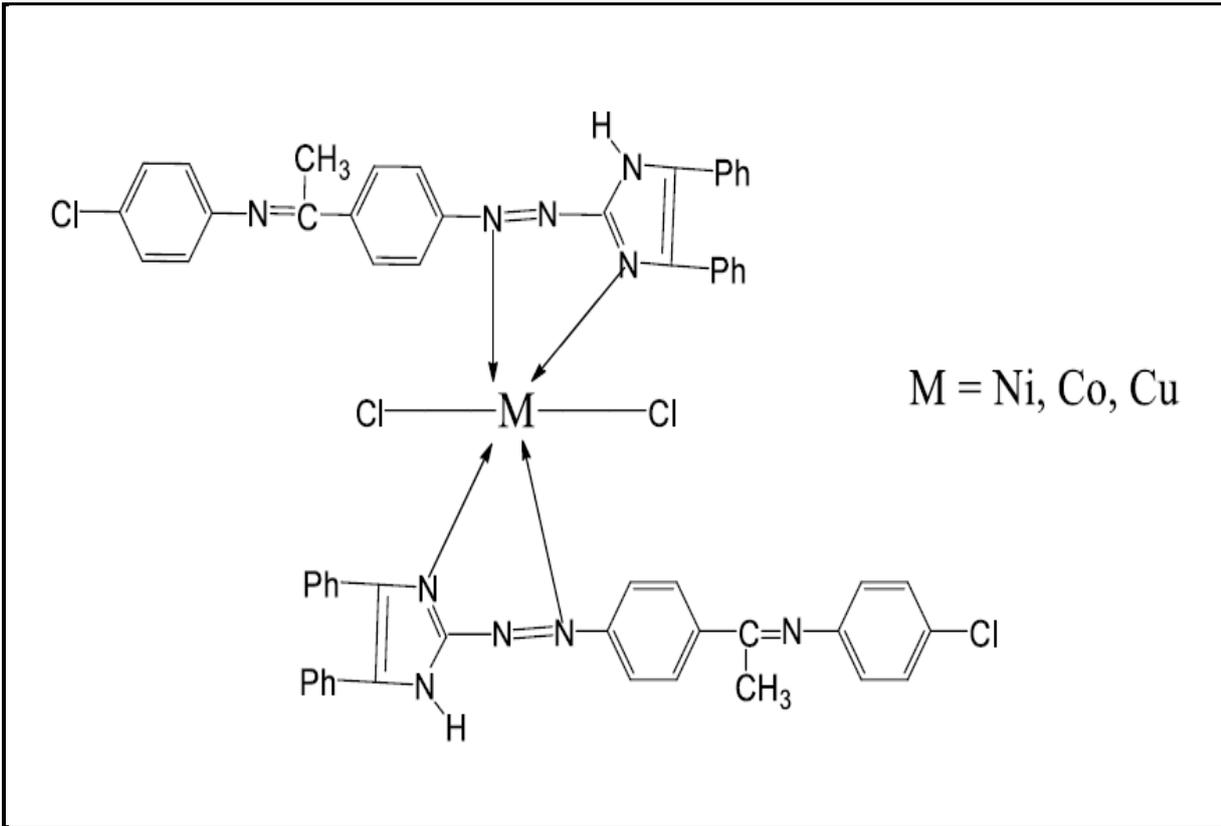


الشكل (15-1) الصيغة التركيبية لمعقد أيون النيكل (II) مع الليكاند (NASAR)



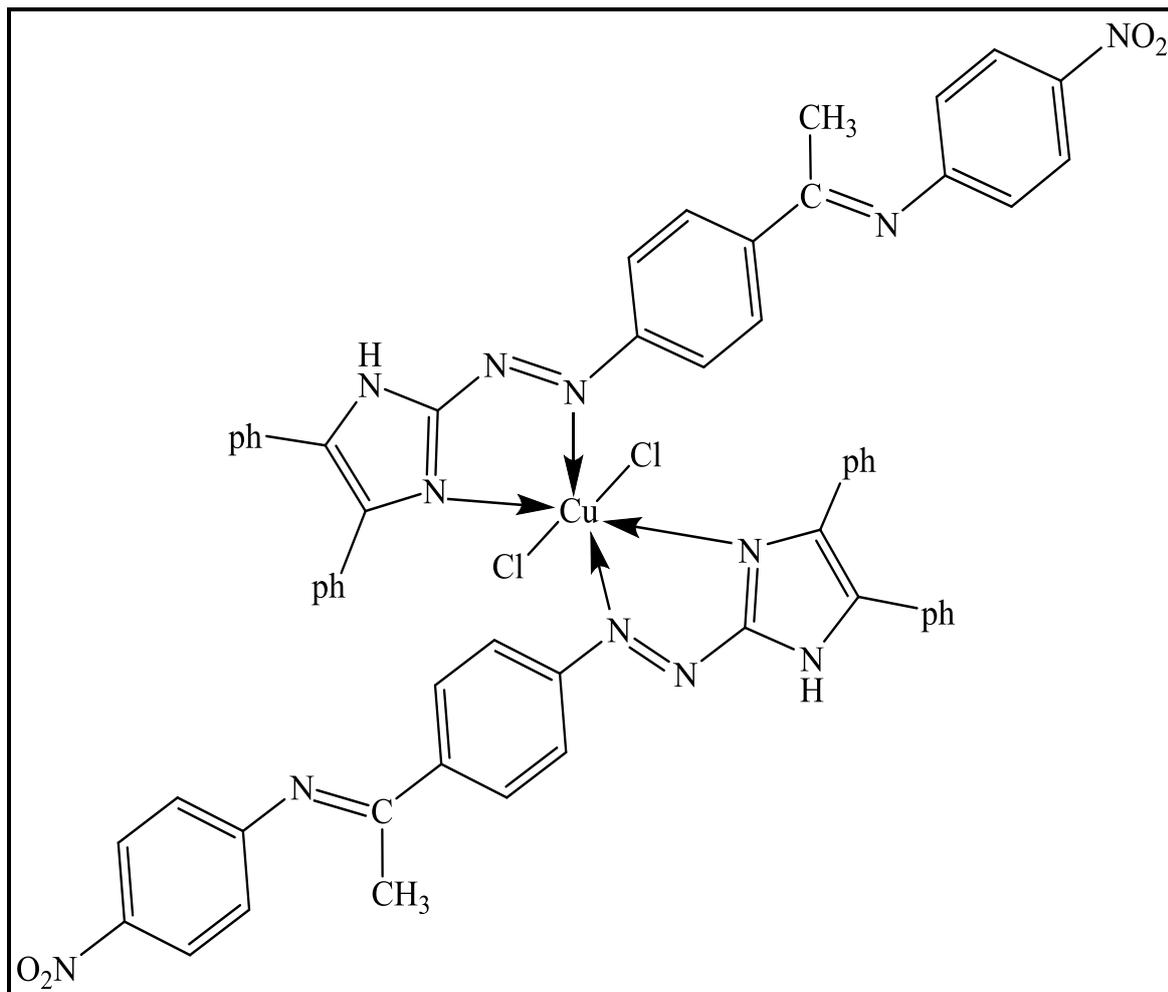
الشكل (16-1) الصيغة التركيبية لمعقد أيون النحاس (II) مع الليكاند (NASAR)

وفي دراسة أخرى تمكنت الباحثة (A. Farhan)<sup>(62)</sup> من تحضير ليكاند (DPIDCA) Chloroaniline بخطوتين، تضمنت الخطوة الأولى مفاعلة مركب 4-أمينو أسيتو فينون مع مركب 4-كلورو أنيلين لتكوين مشتق قاعدة شف والخطوة الثانية أزوتة قاعدة شف مع مركب 4,5-ثنائي فينيل أميدازول وتكوين الليكاند قاعدة شف-أزو. وتم تحضير معقدات هذا الليكاند الجديد من تفاعل محاليل لأملح الأيونات الفلزية (Co(II) و Ni(II) و Cu(II) مع الليكاند الجديد بنسبة مولية (M: L) (1:2) أعطت معقدات ذات تركيب هندسي ثماني السطوح موضح في الشكل (18-1). وشخصت المعقدات المحضرة بعدة تقنيات طيفية منها طيف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الالكترونية وكذلك التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وقياس الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية، وقد وجد أنه كل المعقدات المحضرة لها خواص بارامغناطيسية وتوصيلية كهربائية جيدة.



الشكل (17-1) الصيغة التركيبية لمعقدات الأيونات الفلزية Co(II), Ni(II), Cu(II) مع الليكاند (DPIDCA)

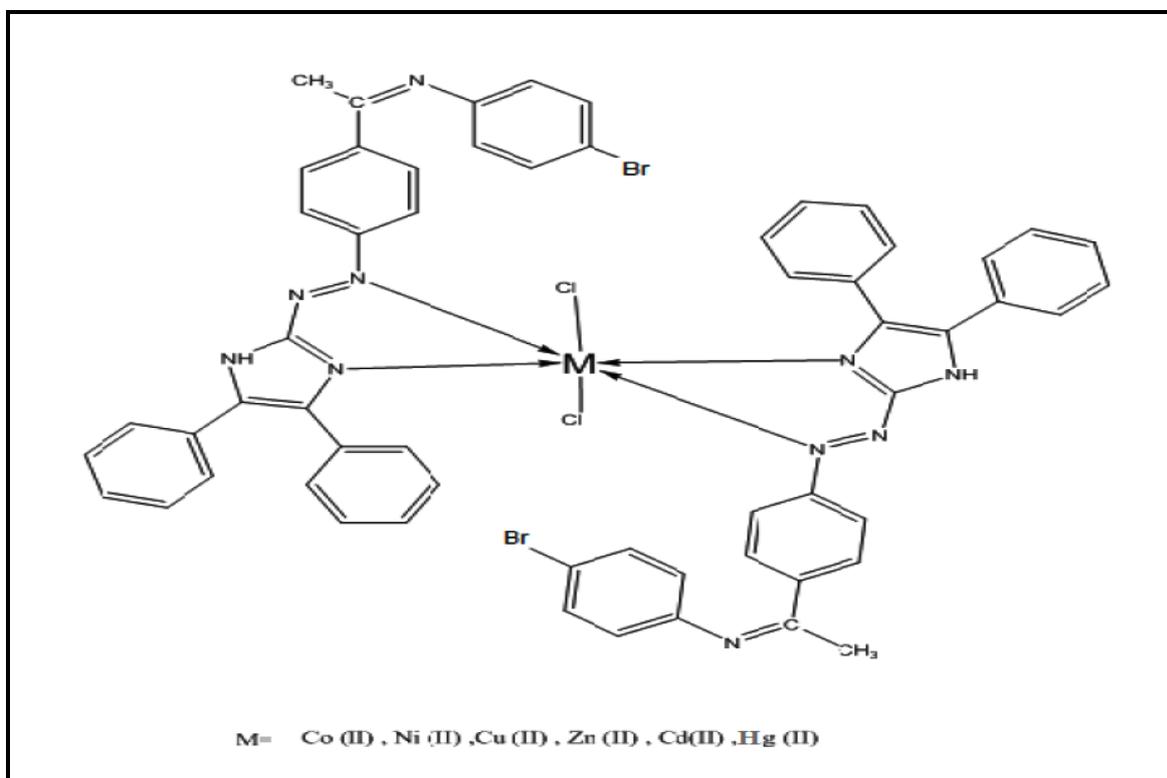
حضر الباحث (A.A. Nayif)<sup>(63)</sup> وجماعته الكاشف (DMIPNI) 1-(4-(((4,5-dimethyl- nitrobenzyl)ethan-1-imine 1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4- عن طريق تكثيف التفاعل بين 4- أمينو أسيتو فينون مع مركب 4- نايترو أنيلين، وخضعت نتائج قاعدة شف إلى أزوته مع مركب 4,5- ثنائي فينيل أميدازول. أستخدم الكاشف (DMIPNI) لتقدير الأيون الفلزي Cu(II) طيفيا بالطول الموجي للامتصاص الاعظم (537 nm) في وسط قاعدي (pH=9.0) بتركيز أفضل لليكاند ( $3 \times 10^{-5}$  M) وبنسبة مولية (M: L) (1:2)، وتم تحديد التراكيز المطاوعة لقانون بير- لامبرت لايون Cu(II) بين (0.01-2.00 ppm) وقد قدر معامل الامتصاص المولاري له بقيمة (0.857 × 10<sup>6</sup> L/mol.cm). في حين شخص معقد Cu(II) بتقنيات طيفية (FT-IR و UV-Vis) و<sup>1</sup>H-NMR، وتم أستنتاج الصيغة التركيبية ثماني السطوح لمعقد Cu(II) كما موضح في الشكل (19-1).



الشكل (18-1) الصيغة التركيبية لمعقد النحاس Cu(II) مع الليكاند (DMIPNI)

تمكن الباحثان (S. M. Mahai) و (A. M. Ali)<sup>(64)</sup> من تحضير ليكاند (DPIDBA) ((Z-N-(1-((E)-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl) diazenyl) phenyl) ethylidene)-4-Bromoaniline بخطوتين، فتضمنت الخطوة الاولى مفاعلة مركب 4-أمينو أسيتو فينون مع مركب 4-برومو أنيلين لتكوين مشتق قاعدة شف والخطوة الثانية أزوتة قاعدة شف مع مركب 4,5-ثنائي فينيل أميدازول وتكوين الليكاند قاعدة شف-أزو. وتم تحضير معقدات هذا الليكاند الجديد من تفاعل محاليل أملاح الايونات الفلزية الثنائية (Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) مع الليكاند (DPIDBA) بنسبة مولية (1M:2L) لإعطاء معقد ذات تركيب هندسي ثماني السطوح الموضح في الشكل (20-1). وتم تشخيص الليكاند بتقنية طيف الكتلة في حين شخصت المعقدات المحضرة بتقنيات طيفية منها طيف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الالكترونية وكذلك تحليل العناصر الدقيق (C.H.N)، وقياس الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية، وقد وجد أن كل من المعقدات Co(II) و

Cu(II) و Ni(II) لها خواص بارامغناطيسية في حين أن المعقدات Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) لها خواص دايا مغناطيسية، وجميع المعقدات المحضرة تكون غير متأينه بسبب نتائج توصيلية كهربائية.



الشكل (19-1) الصيغة التركيبية لمعقدات الأيونات الفلزية Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) مع الليكاند (DPIDBA)

## Chemistry of Cobalt

## 11.1 - كيمياء الكوبلت

الكوبلت عنصر فلزي رمزه الكيميائي Co عدده الذري ( 27 ) ووزنه الذري ( 58.933 ) ويقع في الجدول الدوري ضمن عناصر السلسلة الأولى في الفلزات الانتقالية، ترتيبه الإلكتروني  $[18Ar]: 3d^7 4s^2$ . يوجد الكوبلت باللون الرمادي في الظروف القياسية من حرارة وضغط، تبلغ كثافته  $(8.89g/cm^3)$  لهذا يعتبر من العناصر الثقيلة<sup>(65)</sup>. للكوبلت خواص مغناطيسية حديدية<sup>(66)</sup>.

يمكن الحصول على الكوبلت بشكل مباشر من خاماته، ولكن عادةً ما يُستحصل من عمليات تعدين النحاس أو النيكل<sup>(67)</sup>. تسود حالات الأكسدة (+2) و(+3) على الكوبلت في مركباته الكيميائية، يلاحظ أن للكوبلت حالات أكسدة أخرى (+5, +4, -1, 0, +1)، يشكّل الكوبلت العديد من المعقدات التناسقية الملونة، وغالباً في حالة الأكسدة (+2)، منها المعقد المائي  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  ذو اللون الزهري، والذي يؤدي عند وجود أيونات الكلوريد إلى تشكيل معقد ذي لون أزرق داكن من  $[CoCl_4]^{2-}$ <sup>(68)</sup>. عنده اختبار كشف اللهب لأيونات الكوبلت يعطي لوناً أزرقاً في كلا الحالتين: المؤكسد

والمختزل<sup>(69)</sup>. عند الكشف عن الكوبلت بالطرق التحليلية يكون باستخدام مركب ثايوسيانيات الكوبلت الثنائي  $\text{Co(SCN)}_2$ ، والذي يمكن أن يُحضّر من تفاعل تبادل بين ملحّي كلوريد الكوبلت الثنائي وثايوسيانيات البوتاسيوم. يكون لون مركب ثايوسيانيات البوتاسيوم أحمرأ في المحاليل المائية، ويتحول إلى اللون الأزرق في الأوساط العضوية، مثل الكحول الأميل  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})$ <sup>(70)</sup>.

## 12.1- كيمياء النيكل

### Chemistry of Nickel

النيكل عنصر فلزي رمزه الكيميائي Ni عدده الذري ( 28 ) ووزنه الذري ( 58.693 ) ويقع في الجدول الدوري ضمن عناصر السلسلة الأولى في الفلزات الانتقالية. النيكل فلز أبيض فضّي بمظهرٍ ذهبيّ خفيفٍ، وهو أحد المواد المغناطيسية. يوجد النيكل بعدة حالات أكسدة مثله مثل باقي الفلزات الانتقالية وهي تتراوح من (-1) إلى (+4)، إذ يوجد النيكل في حالة الأكسدة (0) في معقد  $[\text{Ni(CO)}_4]$ ، وكذلك يوجد في معقد  $[\text{Ni(COD)}_2]$  والمستخدم في مجال الصناعات العضوية<sup>(71)</sup>. وتعتبر حالة الأكسدة (+2) الأكثر شيوعاً بين حالات الأكسدة المذكورة في كيمياء النيكل<sup>(72)</sup>.

هناك نمطان للتوزيع الإلكتروني داخل ذرة النيكل، واللذان يَصِفَان ترتيب الإلكترونات داخل المدارات الذرية، الأوّل  $([\text{18Ar}]: 3d^8 4s^2)$  والثاني  $([\text{18Ar}] 3d^9 4s^1)$  ولكن يوجد اختلاف في تحديد أيهما الأقلّ طاقياً<sup>(73)</sup>. إذ أن التوزيع الإلكتروني الافضل للنيكل يكون على الشكل  $([\text{18Ar}]: 3d^8 4s^2)$ <sup>(74)</sup>، والذي يُكتَب أيضاً بشكلٍ شائعٍ على الشكل  $([\text{18Ar}]: 4s^2 3d^8)$  يتفق هذا التوزيع مع قاعدة ماديلونغ في مبدأ أوفباو لترتيب المدارات الذرية طاقياً، والذي يتنبأ أنّ المدار (4s) يُملأ أولاً قبل المدار (3d) لأنه أقل طاقة<sup>(75)</sup>.

## 13.1- كيمياء النحاس

### Chemistry of Copper

النحاس عنصر فلزي رمزه الكيميائي Cu عدده الذري ( 29 ) ووزنه الذري ( 63.546 ) ويقع في الجدول الدوري ضمن عناصر السلسلة الأولى في الفلزات الانتقالية، وهو العنصر الأول في المجموعة 11 من الجدول الدوري ترتيبه الإلكتروني  $([\text{18Ar}]: 3d^{10} 4s^1)$ ، والنحاس فلز طري محمر ذو توصيل عال للكهربائية، قابل للطرق والسحب<sup>(76)</sup>، والنحاس يمتلك الترتيب الإلكتروني  $(3d^{10})$  على الرغم من احتواء ذرة النحاس على الكترون واحد في اوربتال s خارج غلاف 3d الممتلئ مما يبرر وضع النحاس في الزمرة الأولى IB، يتأكسد الفلز في الهواء عند درجة حرارة الإحمرار إلى CuO وعند درجات حرارة أعلى يتكون  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، والنحاس يقاوم الهجوم بالهواء الجاف، وبغياب الهواء لايتفاعل مع حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و HCl المخففين ويهاجم بواسطة حامض النتريك المخفف والمركز معطياً اوكسيد النتروجين، تعمل الامونيا في المحلول المائي وبوجود الهواء على إذابة النحاس مكونة محلولاً أزرق

اللون يحتوي على المركب  $[Cu(NH_3)_4](NO_2)_2$ ، كذلك فإن محلولاً مركزاً لمادة سيانيد البوتاسيوم يذوب النحاس مع تحرير الهيدروجين<sup>(77)</sup>. يوجد للنحاس حالات تأكسدية عديدة وهي ( +2, +3, +4, 0, +1)، ولكن أكثرها شيوعاً هما حالتا الأكسدة (+1) و(+2)، أما الأكثر استقراراً في المحاليل المائية فهي حالة الأكسدة (+2)، من جهة أخرى، فإن حالة الأكسدة (+4) نادرة جداً، ولا تصادف إلا في البعض القليل من المركبات الكيميائية، مثلما هو الحال في سداسي فلوريد النحاس والسيزيوم  $(Cs_2CuF_6)$  قياساً على عناصر أخرى تدعى أحياناً المركبات الحاوية على النحاس في حالة الأكسدة (+1) باسم مركبات النحاسوز، أما المركبات الحاوية على النحاس في حالة الأكسدة (+2) فتدعى باسم مركبات النحاسيك<sup>(78)</sup>. النحاس قادر أيضاً على تشكيل معقدات تناسقية وكذلك مركبات عضوية فلزية، ذات تطبيقات عملية وحيوية مهمة<sup>(79)</sup>.

## Chemistry of Zinc

## 14.1- كيمياء الخارصين

الخارصين عنصر فلزي رمزه الكيميائي Zn وعدده الذري (30) ووزنه الذري ( 65.409 ) يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر السلسلة الأولى في الفلزات الانتقالية، وهو العنصر الأول في المجموعة 12 من الجدول الدوري ترتيبه الإلكتروني  $([Ar]_{18}: 3d^{10} 4s^2)$ ، ويعتبر من العناصر المهمة لاستخداماته المتعددة، يشبه الزنك في بعض خصائصه المغنيسيوم، لان حالته التأكسدية تشبه من حيث الحجم الزنك (+2)<sup>(80)</sup>. فلز الخارصين أبيض لامع مائل للزرقة، صلب وبنية البلورية على شكل نظام بلوري سداسي. يصبح ليئناً في درجات حرارة تتراوح (100-150 °C)<sup>(81)</sup>. كثافة الخارصين تبلغ  $(7.1 \text{ g/cm}^3)$  أقل من كثافة الحديد والقصدير، ينصهر الخارصين الخالص ابتداءً من درجة الحرارة  $(419.53^\circ\text{C})$  نقطة الإنصهار في درجة الحرارة  $(907^\circ\text{C})$  نقطة الغليان معطياً لها لونه أخضر مزرق عنده كشفه عن طريق اختبار اللهب<sup>(82)</sup>.

نقص الخارصين عند الإنسان نتيجة سوء هضمه وامتصاصه يسبب أمراضاً كالتهاب الجلد وأمراض الأمعاء وفقر الدم وضعف الشهية. الفئات المعرضة أكثر للأمراض الناتجة عن نقص الزنك هم المسنون والأطفال. فقد أظهرت دراسات للتدخلات التي أجريت في عدة بلدان وجود علاقة إيجابية بين توفير جرع الزنك المكمل والنمو الخطي لدى الأطفال<sup>(83)</sup>. ويؤدي نقص الزنك إلى مرض الإسهال والتهابات الجهاز التنفسي<sup>(84)</sup>.

## Chemistry of Palladium

## 15.1- كيمياء البلاتينيوم

البلاديوم عنصر رمزه الكيميائي Pd وعدده الذري (46) ووزنه الذري (106.42) ويقع في الجدول الدوري ضمن عناصر السلسلة الثانية في الفلزات الانتقالية، وترتيبه الإلكتروني

(II) هو مادة البداية الرئيسية لمركبات البلاديوم الأخرى، ينشأ عن تفاعل البلاديوم مع الكلور، يتم استخدامه لتحضير محفزات البلاديوم غير المتجانسة مثل البلاديوم على كبريتات الباريوم والبلاديوم على الكربون وكلوريد البلاديوم على الكربون<sup>(85)</sup>. يُعتبر البلاديوم معدن ذو سمية منخفضة، يتم امتصاصه بشكل سيء من قبل جسم الإنسان عند تناوله، تشير بعض اختبارات عنصر البلاديوم على القوارض إلى أنها قد تكون مسرطنة، على الرغم من عدم وجود دليل واضح يشير إلى أن العنصر يضر البشر<sup>(86)</sup>. يُعتبر فلز البلاديوم من المعادن البلاتينية وهو خامل تماماً. على الرغم من الإبلاغ عن بعض حالات التهاب الجلد التماسي عنده التعرض لعنصر البلاديوم، إلا أن البيانات المتعلقة بالتأثيرات تكون محدودة<sup>(87)</sup>. وقد تبين أن الأشخاص الذين لديهم رد فعل تحسسي لعنصر البلاديوم يتفاعلون أيضاً مع النيكل، يتجنبون استخدام سبائك الأسنان التي تحتوي على عنصر البلاديوم في وخاصة الذين يُعانون من الحساسية<sup>(88)</sup>.

## Chemistry of Platinum

## 16.1 - كيمياء البلاتين

البلاتين عنصر فلزي رمزه الكيميائي Pt و عدده الذري (78) ووزنه الذري (195.09) وترتيبه الالكتروني ( $[_{54}\text{Xe}]: 4f^{14} 5d^8 4s^2$ ) ودرجة انصهاره ( $1768.3^\circ\text{C}$ ) ودرجة غليانه ( $3825^\circ\text{C}$ )<sup>(90,89)</sup>. يعتبر البلاتين من أندر المعادن وأثمنها في العالم اكتشف لأول مرة في العام 1557م، وذلك على يد العالم الإيطالي جوليليو سكاليجر، وفي العام 1750م. تم اكتشاف كميات كبيرة من معدن البلاتين وذلك عندما عثر الأسبان على ترسبات لخام البلاتين في أمريكا اللاتينية ولكنه كان رخيصاً لعدم معرفة الناس لقيمه ولكن بدأت قيمته في الارتفاع عندما انتشر وأصبح العالم على علم ودراية باستخداماته وفوائده<sup>(91)</sup>. لا يوجد البلاتين في الطبيعة بمفرده ولكنه يوجد مختلطاً بخمسة فلزات أخرى وهي البلاديوم والأوزميوم والإيريديوم والروثينيوم والروديوم، وذلك بنسب مختلفة ويطلق على اسم هذه الفلزات الستة مجتمعاً اسم مجموعة فلزات البلاتين. وفي بعض الأحيان يعثر على كتل من البلاتين الطبيعي، ففي العام 1843م عثر في روسيا على كتلة تزن (9.5 kg) من البلاتين الطبيعي. معدن البلاتين قوي لا يصدأ ولا يفقد بريقه عند تعرضه للهواء، لأنه لا يتفاعل مع الأكسجين أو مركبات الكبريت الموجودة بالهواء، وهو لا يتأثر بالأحماض التي تذيب معظم الفلزات الأخرى. وأفضل الطرق لإذابة البلاتين هي استخدام مخلوط من حامض النتريك وحامض الهيدروكلوريك، ويتحد بسهولة مع الزرنيخ والفوسفور والسليكون، ويشكل البلاتين أيضاً سبائك مع معظم الفلزات<sup>(92)</sup>.

## اهداف الدراسة

## Aims of the study

يمكن تلخيص أهداف الدراسة بالمحاور الآتية :-

- 1 - تحضير ليكاندين جديدين مشتقة من (4- أمينو أسيتو فينون) على شكل مركبات قاعدة شف-أزو، أذ يتضمن تحضير قاعدة شف من تفاعل الامينات الاروماتية (2- أمينو فينول و 2- أمينو-4- ميثل فينول) مع المركب كيتوني (4- أمينو أسيتو فينون) و ثم أزوته قاعدة شف مع (2,6- ثنائي مثيل فينول و 8- هيدروكسي كوينولين) على التوالي.
- 2 - تحضير معقدات هذين الليكاندين لأيونات الفلزات الثنائية Zn(II) و Cu(II) و Ni(II) و Co(II) و Pd(II) و Pt(II).
- 3 - تشخيص الليكاندين ومعقداتها المحضرة باستخدام تقنيات طيفية (UV – Vis) و (FT – IR) و (<sup>1</sup>H-NMR) وتحليل العناصر الدقيق (C. H. N) والامتصاص الذري اللهي والتوصيلة المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية.
- 4 - دراسة الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الجديدة مثل تأثير الدالة الحامضية وتركيز الليكاند وتأثير الزمن ودرجة الحرارة وتعيين التراكيز التي تطوع قانون بير- لامبرت من خلال منحنى المعايرة وحساب ثوابت الاستقرار ودراسة الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) للمعقدات في درجات حرارة مختلفة وإيجاد نسبة (الفلز:الليكاند) بطريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة .
- 5 - أستنتاج البنى التركيبية للمعقدات المحضرة اعتمادا على الدراسات الطيفية والتوصيلية المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية.
- 6 - دراسة أستقرارية المعقدات المحضرة والظروف المؤثرة عليها .

الفصل الثاني  
الجزء العملي

Chapter Two  
Experimental  
Part

## Experimental Part:-

## 2- الجزء العملي :-

لقد تم إجراء التجارب وتحضير المحاليل والمواد القياسية وغسل جميع الأدوات الزجاجية بأستعمال الماء المقطر (Distilled water) والايثانول وجففت بالفرن عند درجة حرارية (70) م.

## Starting Material :-

## 1.2- المواد الكيميائية المستخدمة :-

أستعملت مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة ومن شركات عدة ويبين الجدول (1-2) أهم المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة والشركات لها ودرجة النقاوة.

جدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة لها .

NO.	Name	Molecular Formula	M.wt g/mol	Company	Purity %
1	4-aminoacetophenone	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	135.16	B.D.H	99.0
2	2-aminophenol	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	109.00	B.D.H	99.0
3	2-amino-4-methylphenol	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO	145.00	B.D.H	99.0
4	2,6-dimethylphenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122.00	B.D.H	99.0
5	8-hydroxy quanine	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON	123.00	B.D.H	99.0
6	Absolute Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	Honeywell	99.8
7	Acetone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	58.08	B.D.H	99.9
8	Acetonitrile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	41.05	B.D.H	99.0
9	Ammonium acetate	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	77.08	Fluka	99.0
10	Ammonium hydroxide	NH <sub>4</sub> OH	35.05	B.D.H	99.9
11	Bis(acetonitrile)palladium(II)chloride	[Pd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	341.33	UK	99.9
12	Cobalt(II)chloride hexahydrate	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237.93	Ridel- deHaën	99.0
13	Copper(II)chloride dihydrous	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	170.45	Merck	98.0
14	Dimethylformamide(DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73.09	B.D.H	99.5
15	Dimethyl Sulphoxide(DMSO)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO	78.13	B.D.H	98.0
16	Glacial acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	50.05	B.D.H	99.8
17	Hydrochloric acid	HCl	37.00	B.D.H	37%
18	Methanol	CH <sub>3</sub> OH	23.04	Fluka	99.0
19	Nickel(II)chloride hexahydrate	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237.69	Merck	99.0
20	Potassiumtetrachloroplatinate(II)	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ]	415.08	UK	99.9
21	Sodium hydroxide	NaOH	40.00	B.D.H	98.0
22	Sodium nitrite	NaNO <sub>2</sub>	69.00	B.D.H	98.0
23	Zinc(II)bis acetate dihydrous	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Zn.2H <sub>2</sub> O	219.38	Merck	98.0

## Instruments :-

## 2.2- الأجهزة المستخدمة :-

يبين الجدول (2-2) الأجهزة المستخدمة في أنجاز القياسات التحليلية والطيفية والحرارية والفيزيائية وكذلك الأجهزة لقياس الخواص المغناطيسية لليكاندين المحضرين ومعقداتهما الفلزية، والبلد المنشأ لكل الجهاز ومكان تواجده داخل العراق وخارجه.

جدول (2-2) الأجهزة المستخدمة والبلد المنشأ لهذا الجهاز ومكان تواجده.

NO.	أسم الجهاز المستخدم	بلد المنشأ	وجوده
1	Balance BL 2105,Sartorius,	Germany	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
2	جهاز قياس الدالة الحامضية inolab,WTW,530	Germany	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
3	جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية Spectrophotometer,EMCLAB,	Germany	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
4	جهاز تنظيم درجة الحرارة Thermostatic Circulator bath- JSRC-13C	Korea	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
5	فرن التجفيف Oven BS size two,Gallenkamp	England	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
6	مسخن مع محرك مغناطيسي MR Hei-standard,Heldolph	Germany	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
7	جهاز قياس التوصيلية الكهربائية المولارية Digital,inolab	Germany	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
8	جهاز التحليل الدقيق للعناصر C.H.N E. A. 300, Euro-Vector	Italy	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
9	جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء Bruker Tensor II in range 500- 4000 cm <sup>-1</sup>	Germany	جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء
10	جهاز مطياف الرنين النووي المغناطيسي Inova 400 MHz, <sup>1</sup> H-NMR Spectrometer	Iran	أيران - جامعة طهران - كلية العلوم - قسم الكيمياء
11	جهاز قياس الحساسية المغناطيسية Auto Magnetic Susceptibility Balance,Sherwood	England	جامعة المستنصرية - كلية العلوم - قسم الكيمياء

**Experimental Part :-****3.2- الجزء العملي :-****1.3.2- تحضير الليكاند الاول (L<sub>1</sub>) بخطوتين:-****2.3.1- Preparation of Ligand (L<sub>1</sub>) in two steps:-****الخطوة الاولى :-**

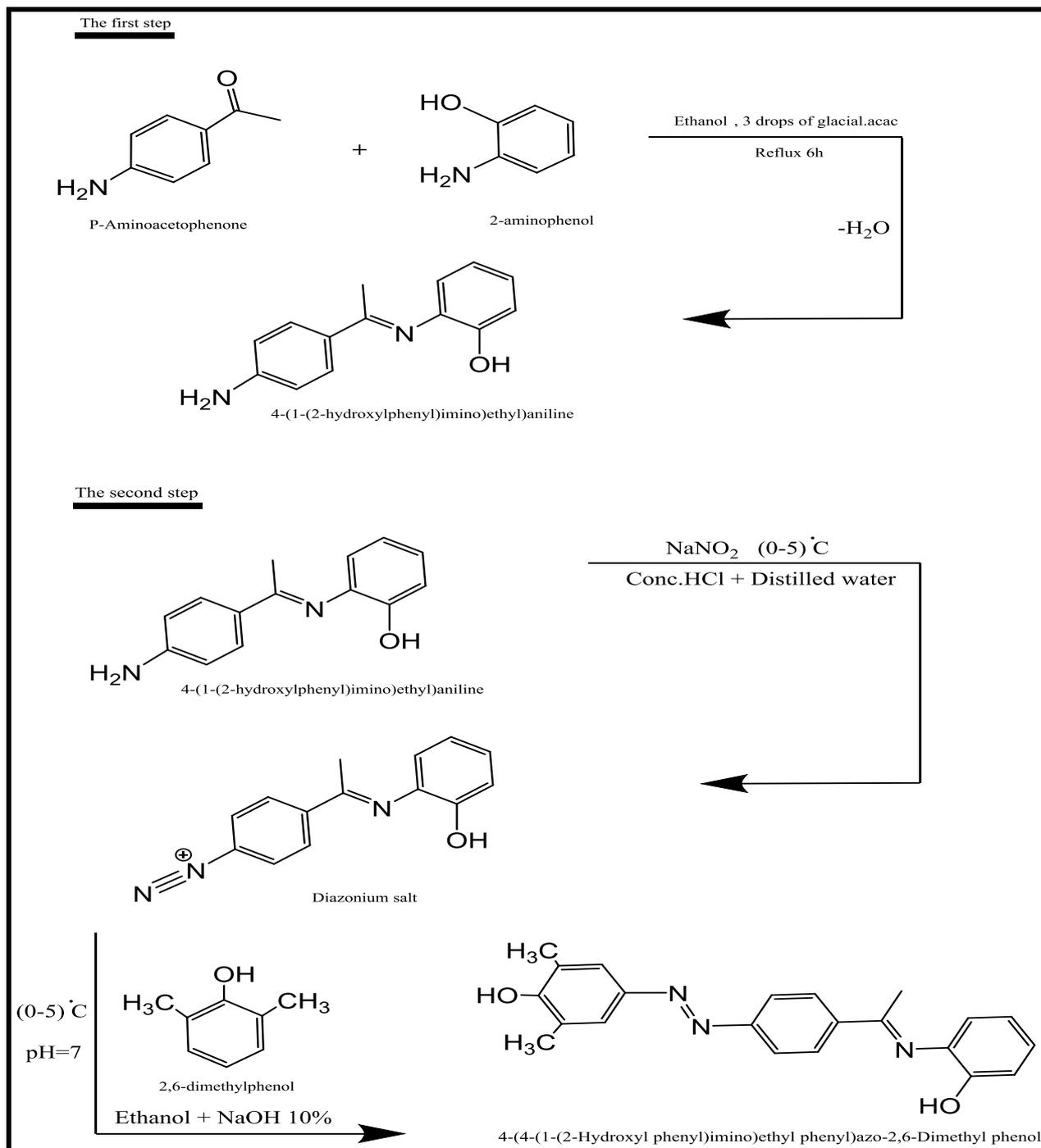
حضر المركب (مشتق قاعدة شف ) من اذابة (0.01mole,1.35g) من (4-aminoacetophenone) في (20 mL) من الايثانول المطلق وتم مزجها مع محلول (0.01 mole,1.09 g) من (2-aminophenol) المذاب في (20 mL) من الايثانول المطلق ثم اضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي (glacial.acac) كعامل مساعد للتفاعل وتم تصعيد مزيج التفاعل لمدة ست ساعات و برد ثم رشح وجفف في الهواء وأعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق الساخن ولوحظ تكون راسب بني اللون<sup>(93)</sup>.

**الخطوة الثانية :-**

تضمنت اذابة (0.01 mole,2.26 g) من قاعدة شف المحضرة في الخطوة الاولى في مزيج محضر من (4 mL HCl + 20 mL D.W) ثم برد في حمام ثلجي بدرجة (0-5) م ثم اضيف اليه محلول نترت الصوديوم (0.01 mole, 0.69 g) المذاب في (10 mL) من الماء المقطر بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى المحلول لمدة 15 دقيقة لتحضير ملح الديازونيوم ، وأضيف بالتدريج الى محلول مكون الاقتران المحضر من اذابة (0.01 mole, 1.22 g) من (2,6-dimethylphenol) المذاب في (20 mL) من الايثانول المطلق و(25 mL) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH 10%) مع التحريك المستمر والتبريد الى درجة الحرارة (0-5) م فلو حظ تلون المحلول باللون الاحمر وترك لمدة ساعة مع التحريك والتبريد بعدها عدلت قيمة الأس الهيدروجيني الى pH = 7 و ثم ترك لمدة 15 دقيقة لأكمال عملية الترسيب الازو بعدها تم الترشيح والغسل بالماء المقطر البارد ثم جفف الراسب وأعيدت بلورته بالايثانول المطلق الساخن. نسبة ناتج التفاعل كانت (74.86%). الجدول (2-3) يبين التركيب الكيميائي لليكاند المحضر وبعض خصائصه الفيزيائية والمخطط (1-2) يبين خطوات تحضير الليكاند<sup>(94)</sup>.

جدول (3-2) الصيغة الجزيئية والخصائص الفيزيائية لليكاند (L<sub>1</sub>) المحضر

اللون	نسبة المنتج (%)	الوزن الجزيئي (g/mol)	الصيغة الجزيئية	أسم الليكاند ورمزه
أصفر فاتح	74.86	359	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4-(4-(1-(2-Hydroxyl phenyl)imino)ethyl phenyl)azo-2,6-Dimethyl phenol (L <sub>1</sub> )



المخطط (1-2) يوضح خطوات تحضير الليكاند الاول (HPIEPAMP)

**2.3.2- تحضير الليكاند الثاني (L<sub>2</sub>) بخطوتين:-**

**2.3.2- Preparation of Ligand (L<sub>2</sub>) in two steps:-**

**الخطوة الاولى :-**

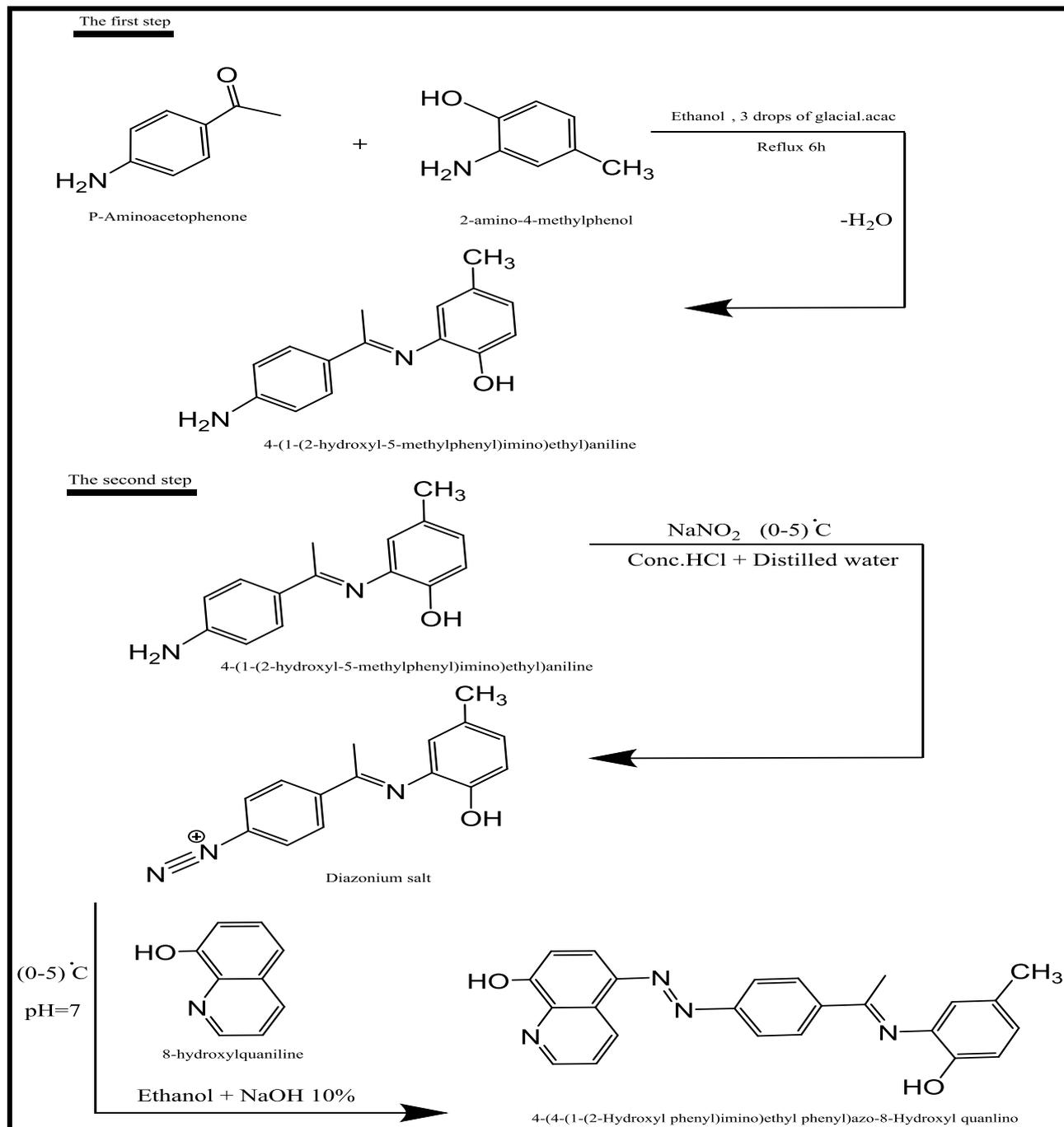
حضر المركب (مشتق قاعدة شف ) من أذابة (0.01mole,1.35g) من (4-aminoacetophenone) في (20 mL) من الايثانول المطلق وتم مزجها مع محلول (0.01 mole,1.23g) من (2-amino-4-methylphenol) المذاب في (20 mL) من الايثانول المطلق ثم أضيفت ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي (glacial.acac) كعامل مساعد للتفاعل وتم تصعيد مزيج التفاعل لمدة ست ساعات برد ثم رشح وجفف في الهواء وأعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق الساخن ولوحظ تكون راسب أخضر اللون<sup>(93)</sup>.

**الخطوة الثانية :-**

تضمنت أذابة (0.01 mole,2.4 g) من قاعدة شف المحضرة في الخطوة الاولى في مزيج محضر من (4 mL HCl + 20 mL D.W) ثم برد في حمام ثلجي بدرجة (0-5) م ثم أضيف اليه محلول نتريت الصوديوم (0.01 mole, 0.69 g) المذاب في (10 mL) من الماء المقطر بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى المحلول لمدة 15 دقيقة لتحضير ملح الديازونيوم ، وأضيف بالتدريج الى محلول مكون الاقتران المحضر من أذابة (0.01 mole, 1.45 g) من (8-hydroxylquaniline) المذاب في (20 mL) من الايثانول المطلق و(25 mL) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH 10%) مع التحريك المستمر والتبريد الى درجة الحرارة (0-5) م فلوحظ تلون المحلول باللون الاحمر وترك لمدة ساعة مع التحريك والتبريد بعدها عدلت قيمة الأس الهيدروجيني الى  $pH = 7$  و ثم ترك لمدة 15 دقيقة لأكمال عملية ترسيب الازو بعدها تم الترشيح والغسل بالماء المقطر البارد ثم جفف الراسب وأعيدت بلورته بالايثانول المطلق الساخن. نسبة ناتج التفاعل كانت (67.06%). الجدول (4-2) يبين التركيب الكيميائي لليكاند المحضر وبعض خصائصه الفيزيائية والمخطط (2-2) يبين خطوات تحضير الليكاند<sup>(94)</sup>.

جدول (4-2) الصيغة الجزيئية والخصائص الفيزيائية لليكاند (L<sub>2</sub>) المحضر

اللون	نسبة المنتج (%)	الوزن الجزيئي (g/mol)	الصيغة الجزيئية	أسم الليكاند ورمزه
أحمر فاتح	67.06	396	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4-(4-(1-(2-Hydroxyl phenyl)imino)ethyl phenyl)azo-8-Hydroxyl quanlino (L <sub>2</sub> )



المخطط (2-2) يوضح خطوات تحضير الليكاند الثاني (HMPIEPAHQ)

**Preparation of Ligands Solutions****4.2- تحضير محاليل الليكاندين****Preparation of the first ligand solution****1.4.2- تحضير محلول الليكاند الاول**

حضر محلول الليكاند الاول ( $L_1$ ) بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) من أذابة (0.0359 g) في الايثانول المطلق وأكمل الحجم الى (100 mL) بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضرت محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه<sup>(95)</sup>.

**Preparation of the second ligand solution****2.4.2- تحضير محلول الليكاند الثاني**

حضر محلول الليكاند الثاني ( $L_2$ ) بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) من أذابة (0.0396 g) في الايثانول المطلق وأكمل الحجم الى (100 mL) بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضرت محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه<sup>(95)</sup>.

**Preparation of Metal Salts Solutions****5.2- تحضير محاليل أملاح الفلزات**

حضر محاليل لأيونات الفلزات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Pd(II) و Pt(II) وذلك بأذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي في محاليل المائية<sup>(97,96)</sup> وكما يلي:-

**Preparation of Co(II) Solution****1.5.2- تحضير محلول أيون الكوبلت(II)**

حضر محلول ملح كلوريد الكوبلت (II) سداسي الماء وذلك من أذابة (0.0023 g) من ملح فلزي في الماء المقطر وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) وأكمل الحجم الى (100 mL) بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضرت محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**Preparation of Ni(II) Solution****2.5.2- تحضير محلول أيون النيكل(II)**

حضر محلول ملح كلوريد النيكل (II) سداسي الماء وذلك من أذابة (0.0023 g) من ملح فلزي في الماء المقطر وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) وأكمل الحجم الى (100 mL) بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضرت محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**3.5.2- تحضير محلول أيون النحاس (II) Preparation of Cu(II) Solution**

حضر محلول ملح كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء وذلك من أذابة (0.0017 g) من ملح فلزي في الماء المقطر وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) وأكمل الحجم الى (100 mL) بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضرت محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**4.5.2- تحضير محلول أيون الخارصين (II) Preparation of Zn(II) Solution**

حضر محلول ملح خلات الزنك (II) ثنائي الماء وذلك من أذابة (0.0219 g) من ملح فلزي في الماء المقطر وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) وأكمل الحجم الى (100 mL) بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضرت محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**5.5.2- تحضير محلول أيون البلاديوم (II) Preparation of Pd(II) Solution**

حضر محلول بس أسيتو نتريل البلاديوم (II) ثنائي كلورايد وذلك من أذابة (0.0259 g) من معقد الفلز في الاسيتونايتريل ويخفف بالماء المقطر وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) وأكمل الحجم الى (100 mL) بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضرت محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**6.5.2- تحضير محلول أيون البلاتين (II) Preparation of Pt(II) Solution**

حضر محلول معقد البوتاسيوم كلورو البلاتين (II) وذلك من أذابة (0.0415 g) من معقد الفلز في الماء المقطر وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) وأكمل الحجم الى (100 mL) بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضرت محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**6.2- تحضير المحلول المنظم Preparation of Buffer Solution**

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01 M) وذلك من أذابة (0.7708 g) من خلات الامونيوم في (1000 mL) من الماء المقطر وتم الحصول على الدوال الحامضية المطلوبة (pH=4-11) من خلال إضافة بضع قطرات من الامونيا وحامض الخليك المركزين الى محلول خلات الامونيوم قبل اكمال الحجم المطلوب<sup>(98)</sup>.

**Primary Investigation****7.2- الاختبارات الأولية**

تضمنت الاختبارات الأولية دراسة أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) لكل من الليكاندين المحضرين ومعداتها الفلزية وذلك لتحديد الطول الموجي للامتصاص الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) للمعدت المحضرة لغرض تحديد الظروف الفضلى لتناسق الليكاندين المحضرين مع الايونات الفلزية<sup>(99)</sup>.

**1.7.2- دراسة طيفية لليكاندين المحضرين**

لغرض إجراء القياس الطيفي لليكاندين المحضرين أخذت قنينة حجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الليكاند وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) وأكمل الحجم الى (10 mL) بمذيب الايثانول، وأصبح التركيز النهائي ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وتم إجراء مسح طيفي للمحلول في المنطقة (UV-Vis) ضمن المدى (200-800)nm مقابل الكحول الايثيلي المطلق بوصفه محلول بلانك وبأستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر ضوئي (1 cm).

**2.7.2- تعيين الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعدت المحضرة**

لغرض تعيين الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max}$ ) للمعدت المحضرة أخذت قنينة حجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الليكاند وبتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) مع (1 mL) من الايون الفلزي وبنفس التركيز وأكمل الحجم الى (10 mL) بمذيب الايثانول، وأصبح التركيز النهائي ( $1 \times 10^{-5} M$ ) وتم إجراء مسح طيفي للمحلول في المنطقة (UV-Vis) ضمن المدى (200-800)nm مقابل الكحول الايثيلي المطلق والماء المقطر والكاشف بوصفه محلول بلانك وبأستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر ضوئي (1 cm).

**Optimum Conditions****8.2- تحديد الظروف الفضلى****The pH effect study****1.8.2- دراسة تأثير الدالة الحامضية**

عند دراسة تأثير الدالة الحامضية أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي وبتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) مع (1 mL) من محلول الليكاند بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأكمل الحجم الى (10 mL) بالمحلول المنظم وذلك بتغيير قيمة pH لكل محلول محضر بمدى (4 - 11) وأصبح التركيز النهائي ( $1 \times 10^{-5} M$ ) وتم قياس الامتصاصية لجميع المحاليل المحضرة عند ( $\lambda_{max}$ ) وذلك لمعرفة الدالة الحامضية الفضلى للمعدت المحضرة.

**2.8.2- دراسة تأثير تركيز الليكاند The ligand concentration effect study**

عند دراسة تأثير تركيز الليكاند أخذت مجموعة من قناني الحجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي وبتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأضيف إليها حجوم مختلفة من محلول الليكاند بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) تراوحت بين (0.5 – 5 mL) وأكمل الحجم الى (10 mL) بالمحلول المنظم الأفضل لتصبح التراكيز النهائية على مدى ( $0.5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5} M$ ) وتم قياس الامتصاصية لجميع المحاليل المحضرة عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه محلول بلانك، أن الغرض من هذه الدراسة هو لمعرفة التركيز الأفضل لليكاند.

**3.8.2- دراسة تأثير الزمن The time effect study**

عند دراسة تأثير الزمن أخذت قنينة حجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي وبتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأضيف إليها (1 mL) من التركيز الأفضل من محلول الليكاند وأكمل الحجم الى (10 mL) بالمحلول المنظم الأفضل، وتم قياس الامتصاصية للمحلول المحضر عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه محلول بلانك وعند مدد زمنية مختلفة تراوحت بين (10-60min). أن الغرض من هذه الدراسة هو لمعرفة مدى استقرارية المعقدات المحضرة خلال مدد زمنية أطول.

**4.8.2- دراسة تأثير درجة الحرارة The temperature effect study**

عند دراسة تأثير درجة الحرارة أخذت قنينة حجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي وبتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأضيف إليها (1 mL) من التركيز الأفضل من محلول الليكاند وأكمل الحجم الى (10 mL) بالمحلول المنظم الأفضل ووضع المحلول المحضر في حمام مائي وبدرجات حرارية مختلفة ذات مديات تراوحت بين (10-60) م°، وتم قياس الامتصاصية للمحلول المحضر عند ( $\lambda_{max}$ ) بمختلف درجات حرارة لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه محلول بلانك. أن الغرض من هذه الدراسة هو لمعرفة مدى استقرارية المعقدات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة.

**5.8.2- دراسة تأثير ترتيب الاضافة The order addition effect study**

عند دراسة تأثير ترتيب اضافة مكونات التفاعل في إمتصاص المعقد اعتمدت أربعة أنواع من ترتيب الاضافة وحسب الاضافات الآتية:-

اولاً- أعتد على أخذ قنينة حجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي وبتركيز (1x10<sup>-4</sup>M) وأضيف إليها (1 mL) من التركيز الأفضل من محلول الليكاند وأكمل الحجم الى (10 mL) بالمحلول المنظم الأفضل، وتم قياس الامتصاصية للمحلول المحضر عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه محلول بلانك.

ثانياً- الترتيب الثاني أعتد على أخذ قنينة حجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من التركيز الأفضل من محلول الليكاند وأضيف إليها (1 mL) من محلول الايون الفلزي وبتركيز (1x10<sup>-4</sup>M) وأكمل الحجم الى (10 mL) بالمحلول المنظم الأفضل، وتم قياس الامتصاصية للمحلول المحضر عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه محلول بلانك.

ثالثاً- الترتيب الثالث أعتد على أخذ قنينة حجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي وبتركيز (1x10<sup>-4</sup>M) وتعديله بالمحلول المنظم الأفضل وأضيف إليها (1 mL) من التركيز الأفضل من محلول الليكاند وأكمل الحجم الى (10 mL) بالمحلول المنظم الأفضل، وتم قياس الامتصاصية للمحلول المحضر عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه محلول بلانك.

رابعاً- أعتد على أخذ قنينة حجمية سعة (10 mL) وأضافه (1 mL) من التركيز الأفضل من محلول الليكاند وتعديله بالمحلول المنظم الأفضل وأضيف إليها (1 mL) من محلول الايون الفلزي وبتركيز (1x10<sup>-4</sup>M) وأكمل الحجم الى (10 mL) بالمحلول المنظم الأفضل، وتم قياس الامتصاصية للمحلول المحضر عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه محلول بلانك.

### The calibration curve study

### 6.8.2- دراسة منحنى المعايرة

عند دراسة منحنى المعايرة أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي بتراكيز مختلفة بين (1.47-11.78 µg/ml) بالنسبة لأيون الكوبلت و(1.47-11.74 µg/ml) بالنسبة لأيون النيكل و(1.59-12.71 µg/ml) بالنسبة لأيون النحاس و(1.63-13.08 µg/ml) بالنسبة لأيون الزنك و(2.66-21.28 µg/ml) و بالنسبة لأيون البلاديوم و(4.88-39.02 µg/ml) بالنسبة لأيون البلاتين، وأضيف لكل معقد التركيز الأفضل من الليكاند وأكمل الحجم بالمحلول المنظم الأفضل لكل معقد محضر و تم قياس الامتصاصية لجميع المحاليل المحضرة عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعاً.

**7.8.2- تحديد نسبة الفلز : الليكاند Metal : Ligand Ratio Determination**

الغرض من هذه الدراسة هو لتحديد نسبة (فلز : ليكاند) للمعقدات المحضرة في المحلول وذلك من خلال أستعمال طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة<sup>(100)</sup> وذلك من قياس الامتصاصية لمجموعة من محاليل مزيج الفلز والليكاند المحضرة ويمكن توضيح الطريقتين كما يأتي:-

**1.7.8.2- طريقة النسب المولية Method of Proportionality**

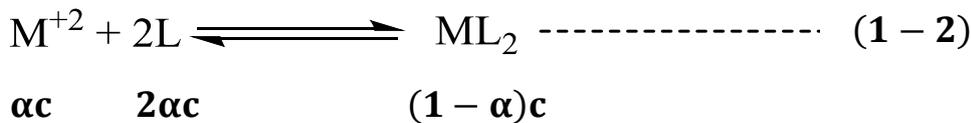
تضمنت طريقة النسب المولية أستعمال مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 mL) وضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأضيف إليها حجوم مختلفة من الليكاند تراوحت بين (0.5-4 mL) وبالتركيز الأفضل لكل معقد وأكمل الحجم بالمحلول المنظم الأفضل لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد، ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل المحضرة عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه محلول بلانك.

**2.7.8.2- طريقة التغيرات المستمرة (جوب)****Method of the continuous changes (Job)**

تضمنت طريقة التغيرات المستمرة (جوب) أخذ مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 mL) وضع فيها حجوم مختلفة تراوحت بين (0.5-4.5 mL) من محلول الايون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأضيف إليها حجوم مختلفة من الليكاند تراوحت بين (4.5-0.5 mL) وبالتركيز الأفضل لكل معقد وأكمل الحجم بالمحلول المنظم الأفضل لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد، ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل المحضرة عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه محلول بلانك.

**8.8.2- دراسة أستقرارية المعقدات في محاليلها****The stability of complexes in their solutions study**

عند دراسة أستقرارية المعقدات المحضرة ومن خلال هذه الدراسة تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات عند درجة حرارة المختبر (25) م بالاعتماد على النتائج المولية ومن خلال الاستعانة بالمعادلات الآتية<sup>(101)</sup>:-



$$K_{st.} = \frac{(1-\alpha)c}{(\alpha c)(2\alpha c)^2} \dots \dots \dots (2 - 2)$$

$$K_{st.} = \frac{(1-\alpha)}{4(\alpha^3 c^2)} \dots \dots \dots (3 - 2)$$

$$K_{inst.} = \frac{1}{K_{st.}} \dots \dots \dots (4 - 2)$$

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \dots \dots \dots (5 - 2)$$

حيث أن :-

**Am** : أمتصاص المعقد عند أعظم قيمة

**α** : درجة التفكك

**c** : التركيز المولاري لملاح الايون الفلزي

**As** : أمتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ

**M<sup>+2</sup>** : الايون الفلزي

**L** : الليكاند المحضر

### 9.8.2- دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S$ , $\Delta H$ , $\Delta G$ ) لتكون المعقدات

عند دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية أخذت قنيتين حجميتين سعة كل منهما (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الايون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأضيف إليه حجوم مختلفة من الليكاند بالتركيز نفسه ( $1 \times 10^{-4} M$ ) فأضيف الى القنينة الاولى حجم الليكاند (2 mL) أي نسبة (الفلز : الليكاند) (2:1) الذي يعد التركيز المتفكك ويضاف الى القنينة الثانية زيادة في حجم الليكاند (4 mL) أي نسبة (الفلز : الليكاند) (4:1) الذي يعد التركيز غير المتفكك وأكمل الحجم بالمحلول المنظم الأفضل لكل معقد، ثم قيس الامتصاصية للمحلولين المحضرين عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه محلول بلانك عند درجات حرارية مختلفة (55,45,35,25,15) م، وتم حساب التغير في الطاقة الحرة بالاعتماد على ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في كل درجة حرارية<sup>(102)</sup>.

$$\Delta G = -RT \ln K_{st.} \dots \dots \dots (6 - 2) \quad \text{حيث أن :-}$$

**R** : ثابت الغازات وقيمه 8.314 J/mol.K

**T** : درجة الحرارة المطلقة ( $237.15 + T^\circ C$ )

## Chapter Two : Experimental Part الفصل الثاني : الجزء العملي

أما التغير في المحتوى الحراري الأنتالبي ( $\Delta H$ ) فتم حسابه باستخدام معادلة فانن هوف Vant Hoff يرسم العلاقة بين لو غاريتم ثابت التوازن مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة  $1/T$  الذي يمثل ميل العلاقة الخطية للمقدار  $(-\Delta H/2.303R)$  ومنه يتم حساب قيمة ( $\Delta H$ ).

$$\text{Slope} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \dots \dots \dots (7 - 2)$$

أما التغير في الانتروبي ( $\Delta S$ ) فيتم حسابها من خلال المعادلة التالية:-

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots \dots \dots (8 - 2)$$

### Preparation of solid complexes 9.2- تحضير المعقدات الصلبة

حضرت المعقدات الفلزية الصلبة بعد تثبيت الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها من تركيز الليكاند ونسب مولية عند الدالة الحامضية الافضل لكل معقد وحسب ما توفر في الأدبيات العلمية<sup>(104,103)</sup>.

#### 1.9.2- تحضير معقد الكوبلت (II) مع الليكاند ( $L_1$ ) [Co(C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

حضر معقد الكوبلت بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.002 mol , 0.718 g) من الليكاند ( $L_1$ ) المذاب في (40 mL) من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 mol , 0.238 g) من كلوريد الكوبلت سداسي الماء ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) المذاب في (20 mL) من المحلول المنظم الافضل (pH=10) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد فتغير اللون في لحظة المزج وسخن بدرجة حرارة (60-70) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب ذي لون بني غامق وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق الساخن وكانت نسبة الناتج 71.4 %.

#### 2.9.2- تحضير معقد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_1$ ) [Ni(C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

حضر معقد النيكل بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.002 mol , 0.718 g) من الليكاند ( $L_1$ ) المذاب في (40 mL) من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 mol , 0.237 g) من كلوريد النيكل سداسي الماء ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) المذاب في (20 mL) من المحلول المنظم الافضل (pH=9) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد فتغير اللون في لحظة المزج وسخن بدرجة حرارة (60-70) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب ذي لون أحمر غامق وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق الساخن وكانت نسبة الناتج 69.3 %.

**3.9.2- تحضير معقد النحاس (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>) [Cu(C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

حضر معقد النحاس بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.002 mol , 0.718 g) من الليكاند (L<sub>1</sub>) المذاب في (40 mL) من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 mol , 0.17 g) من كلوريد النحاس ثنائي الماء (CuCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) المذاب في (20 mL) من المحلول المنظم الافضل (pH=9) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد فتغير اللون في لحظة المزج وسخن بدرجة حرارة (60-70) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب ذي لون أسود وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق الساخن وكانت نسبة الناتج 73.2 %.

**4.9.2- تحضير معقد البلاديوم (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>) [Pd(C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

حضر معقد البلاديوم بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.002 mol , 0.718 g) من الليكاند (L<sub>1</sub>) المذاب في (40 mL) من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 mol , 0.341 g) من بس أسيتو نتريل البلاديوم ثنائي كلورايد ([Pd(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>) المذاب في (20 mL) من المحلول المنظم الافضل (pH=10) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد فتغير اللون في لحظة المزج وسخن بدرجة حرارة (60-70) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب ذي لون أحمر غامق وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق الساخن وكانت نسبة الناتج 74.9 %.

**5.9.2- تحضير معقد البلاتين (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>) [Pt(C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

حضر معقد البلاتين بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.002 mol , 0.718 g) من الليكاند (L<sub>1</sub>) المذاب في (40 mL) من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 mol, 0.4181 g) من البوتاسيوم رباعي كلوريد البلاتين (K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]) المذاب في (20 mL) من المحلول المنظم الافضل (pH=9) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد فتغير اللون في لحظة المزج وسخن بدرجة حرارة (60-70) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب ذي لون أخضر مزرق وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق الساخن وكانت نسبة الناتج 78.3 %.

**6.9.2- تحضير معقد النيكل (II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>) [Ni(C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

حضر معقد النيكل بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.002 mol , 0.792 g) من الليكاند (L<sub>2</sub>) المذاب في (40 mL) من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 mol , 0.237 g) من كلوريد النيكل سداسي الماء (NiCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O) المذاب في (20 mL) من المحلول المنظم الافضل (pH=8) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد فتغير اللون في لحظة المزج وسخن

## Chapter Two : Experimental Part الفصل الثاني : الجزء العملي

بدرجة حرارة (60-70) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب ذي لون أرجواني وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق الساخن وكانت نسبة الناتج 79.7 %.

### 7.9.2- تحضير معقد الزنك (II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>) [Zn(C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

حضر معقد الزنك بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.792 g , 0.002 mol) من الليكاند (L<sub>2</sub>) المذاب في (40 mL) من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.219 g , 0.001mol) من ثنائي خلات الزنك ثنائي الماء ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn. 2H<sub>2</sub>O)) المذاب في (20 mL) من المحلول المنظم الافضل (pH=8) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد فتغير اللون في لحظة المزج وسخن بدرجة حرارة (60-70) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب ذي لون جوزي غامق وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق الساخن وكانت نسبة الناتج 84.6 %.

### 10.2- دراسة ذوبانية الليكاندين ومعقداتهما The solvent of ligands and complexes study

تم دراسة الذوبانية الليكاندين ومعقداتهما الصلبة المحضرة بمجموعة من مذيبات عضوية قطبية بروتونية مثل (الإيثانول والماء والميثانول)، ومذيبات عضوية قطبية غير بروتونية مثل (الاسيتون وثنائي مثيل فورم أمايد (DMF) وكلوروفوم وثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO)) وذلك بأخذ (0.01g) من رواسب الليكاندين ومعقداتهما الصلبة المحضرة وأذابتها في (5 mL) من المذيبات العضوية عند درجة حرارة المختبر وملاحظة ذوبانيتها<sup>(105)</sup>.

### 11.2- دراسة التوصيلية المولارية Molar conductivity study

حضرت محاليل المعقدات الصلبة المحضرة بتركيز (1x10<sup>-3</sup>M) وبدرجة حرارة المختبر (25) م في مذيب الإيثانول وقيست التوصيلية المولارية في جهاز التوصيلية الكهربائية المولارية<sup>(106)</sup>.

### 12.2- دراسة الحساسية المغناطيسية Magnetic sensitivity study

أجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية الصلبة عند درجة حرارة المختبر (25) م بأستعمال طريقة فاراداي (Faraday method) حيث يتم الحصول على الحساسية الغرامية (الوزنية) (X<sub>g</sub>) من الجهاز بالقياس العملي للنموذج الصلب، للحصول على قيم الحساسية الذرية (X<sub>A</sub>) تم حسابها من خلال الاعتماد على ثوابت باسكال وبذلك تم حساب قيمة العزم المغناطيسي المؤثر (μ<sub>eff</sub>) طبقا للعلاقات التالية:-

$$X_M = X_g \times M. wt \quad \dots \dots \dots (9 - 2)$$

$$D = (-M. wt/2) \times 10^{-6} \quad \dots \dots \dots (10 - 2)$$

$$X_A = X_M - D \quad \dots \dots \dots (11 - 2)$$

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{X_A \cdot T} \quad B. M \quad \dots \dots \dots (12 - 2)$$

حيث أن :-

$\mu_{eff}$  : العزم المغناطيسي الفعال

$X_A$  : الحساسية المغناطيسية الذرية

$D$  : معامل التصحيح الدايمغناطيسي.

$X_g$  : الحساسية المغناطيسية الغرامية (الوزنية)

$X_M$  : الحساسية المغناطيسية المولارية

$T$  : درجة الحرارة المطلقة

$B. M$  : وحدة العزم المغناطيسي ( بورمغنتون )

### 13.2- قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندين ومعداتها الصلبة

تم قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندين ومعداتها الصلبة بأستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء بأستعمال قرص من بروميد البوتاسيوم كحامل للنموذج وذي نقاوة عالية ضمن التردد  $(400 - 4000 \text{ cm}^{-1})$ .

### 14.2- قياس أطياف الرنين النووي المغناطيسي لليكاندين ومعداتها الصلبة $^1\text{H-NMR}$

الغرض من قياس  $(^1\text{H-NMR})$  هو تعيين الصيغة التركيبية لليكاندين ومعداتها الصلبة وأعطاء معلومات مفصلة عن بنية الجزيئات وذلك عن طريق معرفة بنية البروتونات الموجودة في الليكاندين ومعداتها الصلبة.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Chapter Three

Results and

Discussion

### 1.3- تمهيد

تعتبر كيمياء العناصر الانتقالية حقلا واسعا من الناحية التطبيقية وبخاصة لمعقدات هذين الليكاندين نظرا لاحتواء هذه المعقدات المحضرة على ذرات الاوكسجين والنتروجين والتي تعتبر من الذرات المغايرة المؤهلة للارتباط مع مختلف العناصر الانتقالية<sup>(107)</sup> ولهذا السبب تركز اهتمامنا الكبير على مركبات الازو الاروماتية تحديدا فحضر وشخص نوع من مركبات الازو العضوية الجديدة والتي استخدمت كليكاندات كلتيية كالليكاند ( $L_1$ ) فتمت معاملته مع الايونات الفلزية المنتخبة ( $Ni(II)$  و  $Co(II)$  و  $Cu(II)$  و  $Pd(II)$  و  $Pt(II)$  و الليكاند ( $L_2$ ) الذي تمت معاملته مع ايوني الفلزين المنتخبين ( $Ni(II)$  و  $Zn(II)$ ).

الليكاندان المحضران ( $L_1$ ) و ( $L_2$ ) تمت تنقيتهما من خلال إعادة بلورتهما بالايثانول المطلق الساخن وكذلك تنقيتهما بأستخدام بتروليوم أيثر، حيث أن الليكاندين المحضرين يمتازان بقابليتهما على الذوبان في المذيبات العضوية مثل الاسيتون و DMF و DMSO وعدم الذوبان في الماء، وتمتاز محاليل المعقدات المحضرة لليكاندين بالاستقرارية العالية مع الايثانول نسبة الى محاليلها المحضرة مع المذيبات العضوية الاخرى. تم تشخيص الليكاندين المحضرين ( $L_1$ ) و ( $L_2$ ) بأستخدام تقنيات الاطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية Uv-Visble والأشعة تحت الحمراء FT-IR والطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي  $^1H-NMR$  فضلا عن التحليل الدقيق للعناصر C.H.N، في حين تم تشخيص معقداتهما الفلزية المحضرة من خلال تقنية الامتصاص الذري اللهبى لتقدير نسبة العناصر في المعقدات وأطياف الأشعة Uv-Visble والأشعة FT-IR وطيف  $^1H-NMR$ ، وتحديد نسبة (الفلز: الليكاند) بأستخدام طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة وكذلك قياس الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية لتلك المعقدات وسيتم أدراج نتائج هذه الفحوصات لليكاندين المحضرين ومعقداتهما الفلزية المحضرة في هذا الفصل.

### 2.3- الاطياف الالكترونية لليكاندين Electeon Spectra of the ligands

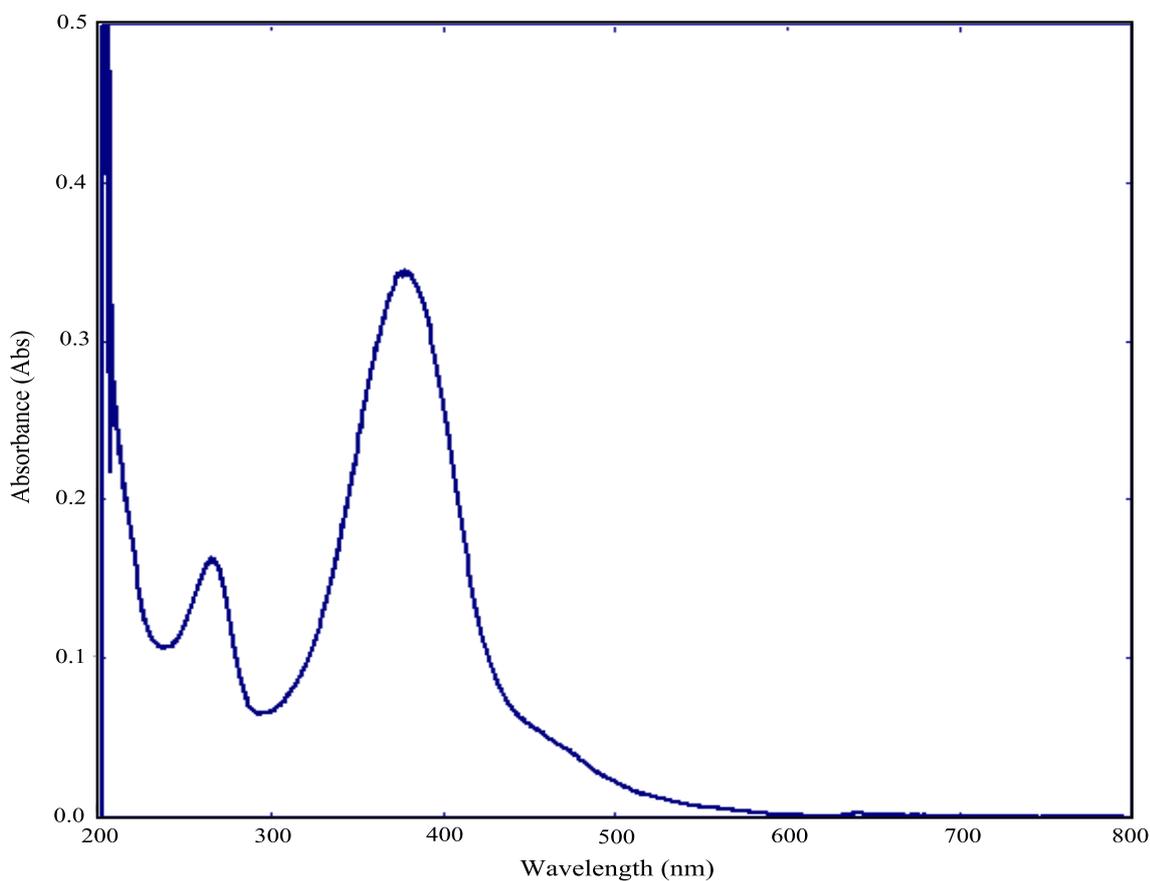
تم إجراء المسح الطيفي لمحلول الليكاندين ( $L_1$ ) و ( $L_2$ ) المحضرين بتركيز ( $1 \times 10^{-4}$ ) بأستخدام تقنية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وبأستعمال مذيب الايثانول كمحلول مرجع حزم أمتصاص عند أطوال موجية (377 nm) لليكاند ( $L_1$ ) و (409 nm) لليكاند ( $L_2$ ) تعود للانتقال ( $n \rightarrow \pi^*$ ) لاحتوائها على أوامر مزدوجة للمركبات الغير مشبعة، وفي الأطوال الموجية (265 nm) لليكاند ( $L_1$ ) و (245nm) لليكاند ( $L_2$ ) تعود للانتقال ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) للحلقات الاروماتية وأتصالها بمجموعة

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

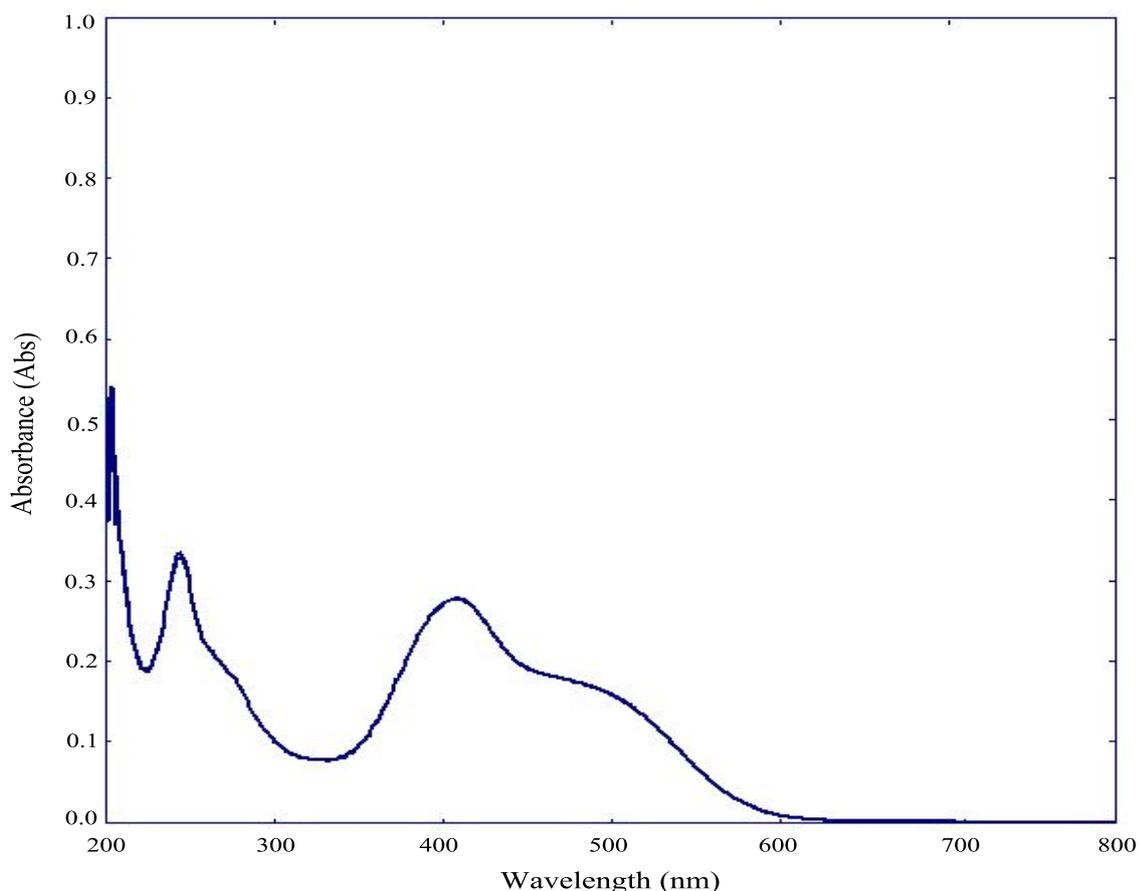
الازو<sup>(109,108)</sup> وكما موضح في الشكلين (1-3) و(2-3) وحزم الامتصاص لليكاندين موضحة في جدول (1-3).

جدول (1-3) الانتقالات الالكترونية لليكاندين (L<sub>1</sub>) و(L<sub>2</sub>)

NO.	Molecular formula of ligand	$\lambda_{max}$ (nm)	Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Transition type
1	(L <sub>1</sub> ) C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	377	26525	$n \rightarrow \pi^*$
		265	37735	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	(L <sub>2</sub> ) C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	409	24449	$n \rightarrow \pi^*$
		245	40816	$\pi \rightarrow \pi^*$



شكل (1-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند (L<sub>1</sub>)



شكل (2-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند ( $L_2$ )

### Metal Salts Selection

### 3.3- اختيار أملاح الفلزات

لتحضير محاليل معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاندين ( $L_1$ ) و ( $L_2$ ) تم اختيار أملاح الفلزات على درجة عالية من النقاوة، وتم اختيار أملاح الكلوريدات دون غيرها وذلك لمنع حدوث التداخلات الطيفية ولم يتم اختيار الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والكبريتات والبروميديات<sup>(110)</sup>، وأتضح أن الليكاند ( $L_1$ ) يتفاعل مع الأيونات الفلزية  $Co(II)$  و  $Ni(II)$  و  $Cu(II)$  و  $Pd(II)$  و  $Pt(II)$ ، والليكاند ( $L_2$ ) يتفاعل مع الأيونات الفلزية  $Ni(II)$  و  $Zn(II)$ ، فوجد أن هذه الأيونات تعطي ألواناً مميزة عند تفاعلها مع الليكاندين المحضرين وحسب الظروف الفضلى التجريبية (الدالة الحامضية والتركيز والزمن والحرارة) لدراستها وتقديرها طيفياً<sup>(111)</sup>.

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

### 4.3- أطياف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات الليكاندات المحضرة

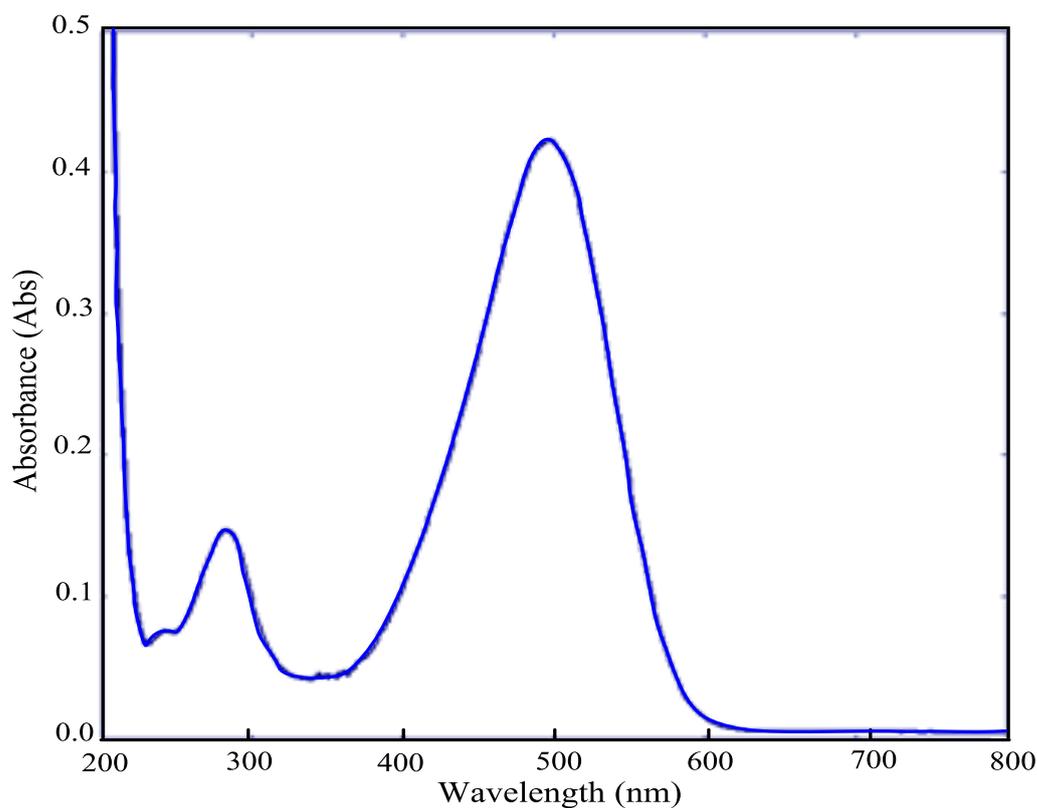
#### 1.4.3- أطياف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات أيونات

#### Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)

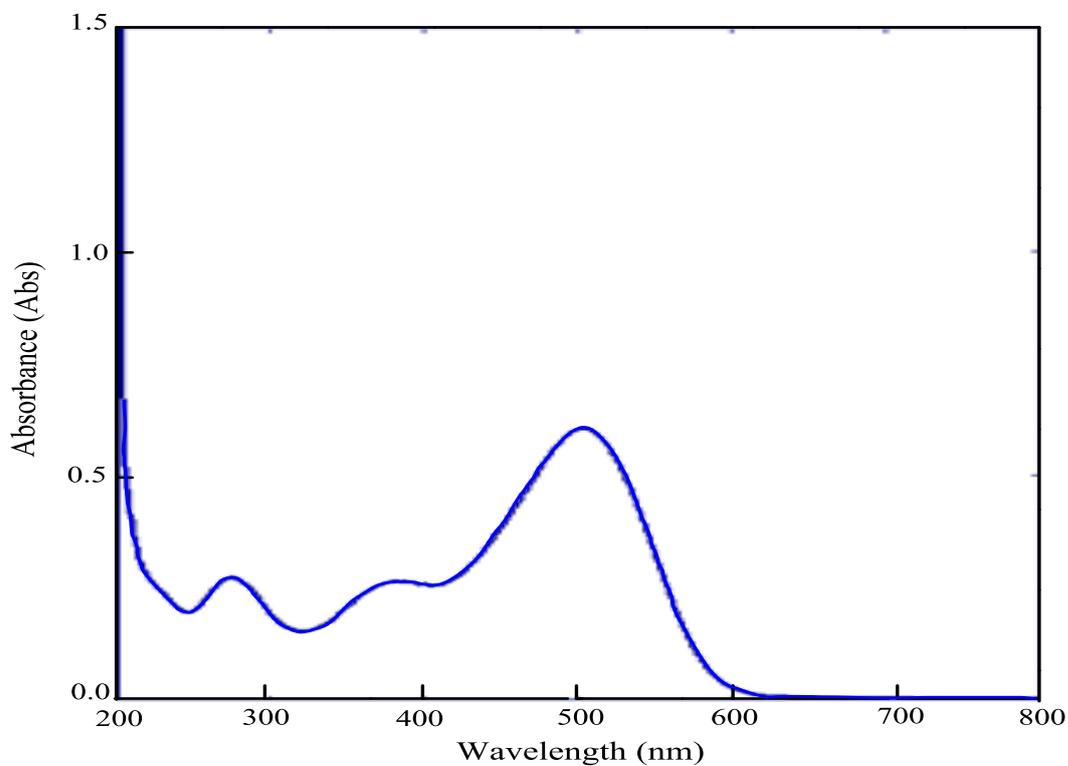
أجريت عملية مقارنة لطيف الليكاند (L<sub>1</sub>) المحضر مع طيف المعقدات المحضرة من تفاعله مع الأيونات الفلزية Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) كلا على أنفراد بالتركيز (1×10<sup>-5</sup>) وملاحظة الفرق بين طيف أمتصاص الليكاند مع طيف إمتصاص المعقدات حيث لوحظ هنالك فرق بين اللون والطول الموجي الاعظم (λ<sub>max</sub>) لكل معقد محضر، وأن طيف المعقدات عاني عملية أنزياح أحمر نحو طول موجي أعلى وكذلك وجود عملية تناسق بين الليكاند (L<sub>1</sub>) والايونات الفلزية Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) لتكوين المعقدات وكما موضحة في الاشكال (3-3) و(4-3) و(5-3) و(6-3) و(7-3)، ويمثل الجدول (2-3) الانتقالات الالكترونية للمعقدات المحضرة، لم تظهر الانتقالات (d→d) حسب قواعد الاختيار عند الانتقال من مدار واطى الى مدار عالي يكون محافظاً على نفس البرم ويكون الانتقال من أوربيتال الى أوربيتال مماثل له من نوع (d) لهذا يكون الانتقال غير مسموح (112).

#### الجدول (2-3) الانتقالات الالكترونية للمعقدات المحضرة مع الليكاند (L<sub>1</sub>)

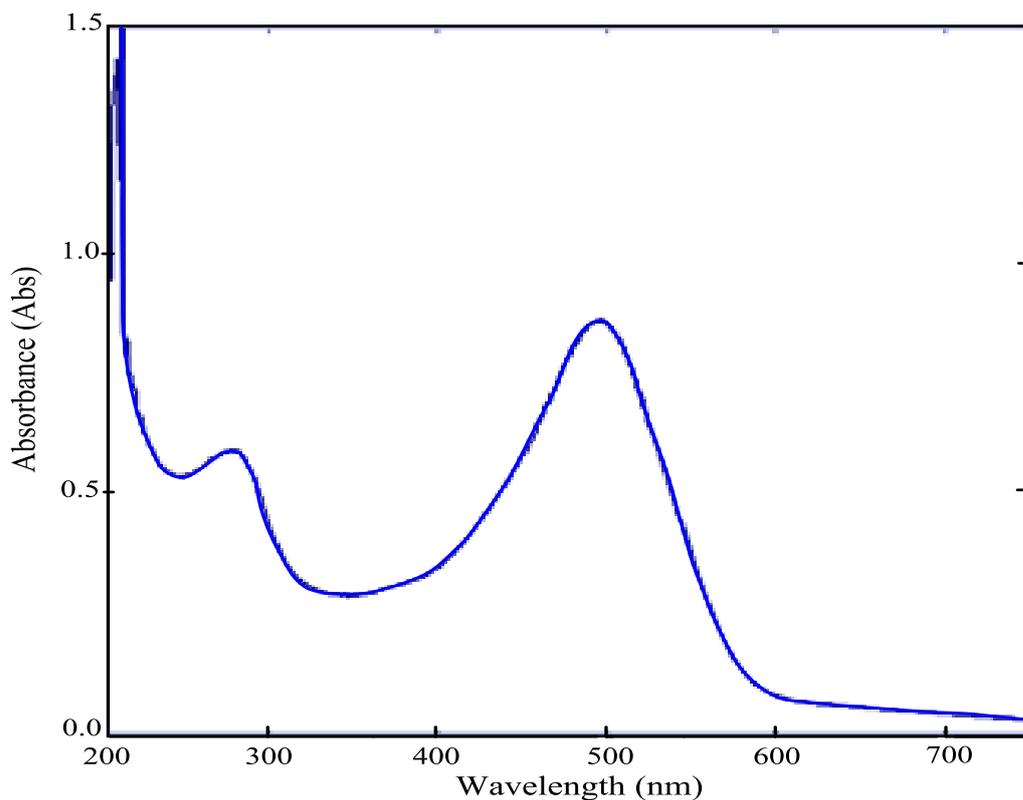
NO.	L <sub>1</sub>				Transition type
	Metal ion Complex	(λ <sub>max</sub> ) of metal	(λ <sub>max</sub> ) of ligand	Wave number of metal (cm <sup>-1</sup> )	
1	Co(II)	499 287	377 265	20040 34843	CT π → π*
2	Ni(II)	511 276	377 265	19569 36232	CT π → π*
3	Cu(II)	508 283	377 265	19685 35336	CT π → π*
4	Pd(II)	495 276	377 265	20202 36232	CT π → π*
5	Pt(II)	501 284	377 265	19960 35211	CT π → π*



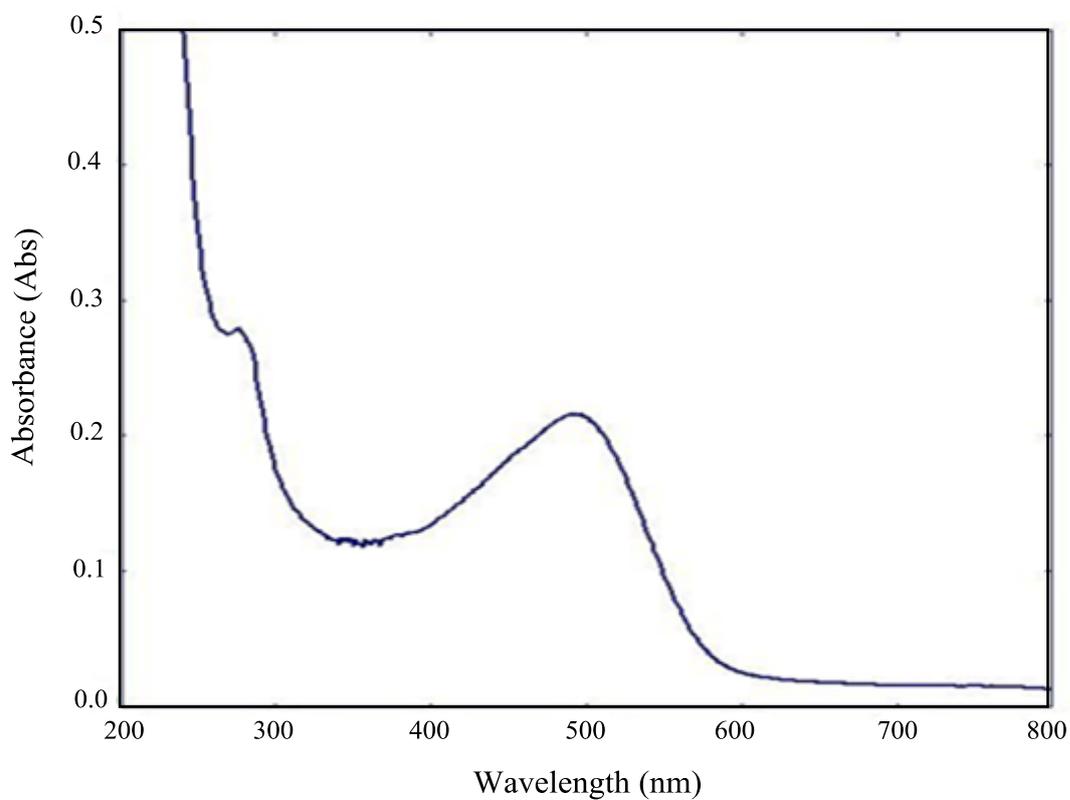
الشكل (3-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد أيون الكوبلت (II) مع الليكاند ( $L_1$ )



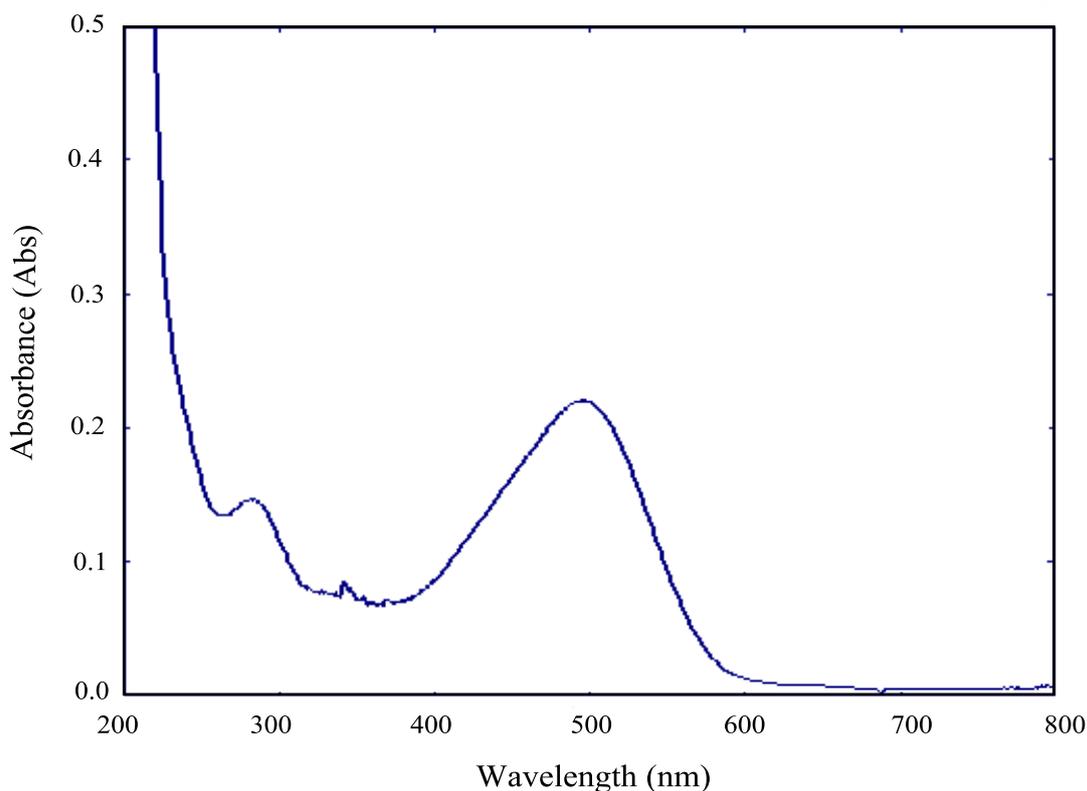
الشكل (4-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد أيون النيكل (II) مع الليكاند ( $L_1$ )



الشكل (5-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد أيون النحاس (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (6-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد أيون البلاديوم (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



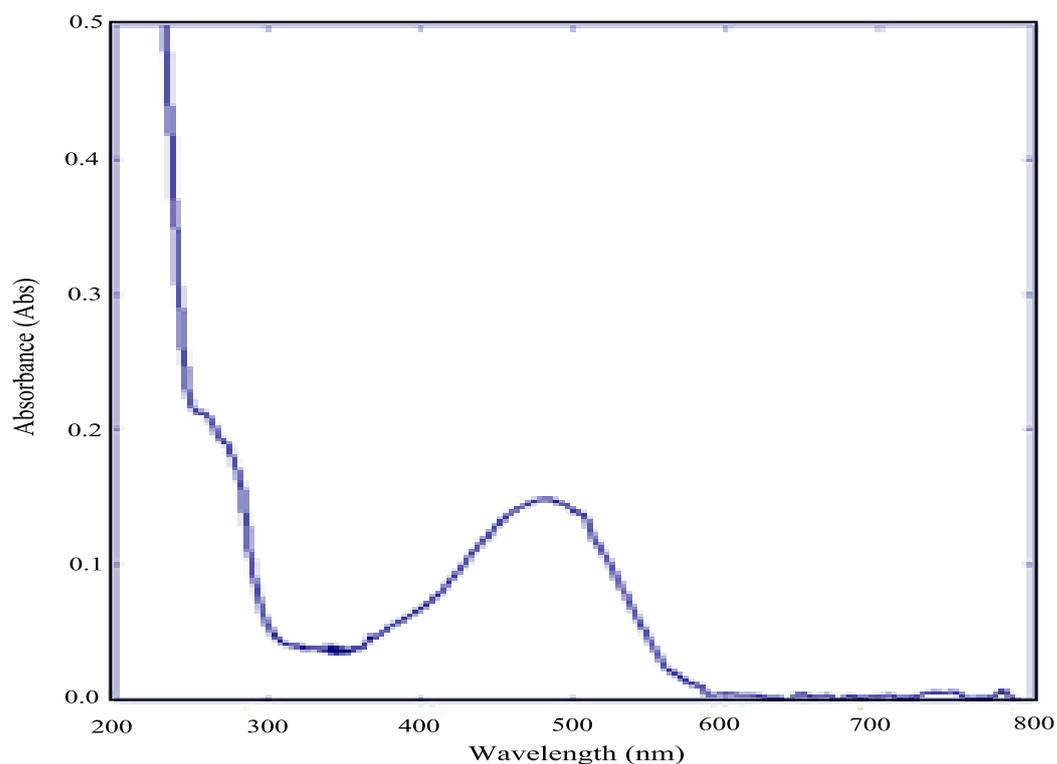
الشكل (3-7) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد أيون البلاتين (II) مع الليكاند ( $L_1$ )

### 2.4.3- أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد أيوني Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند ( $L_2$ )

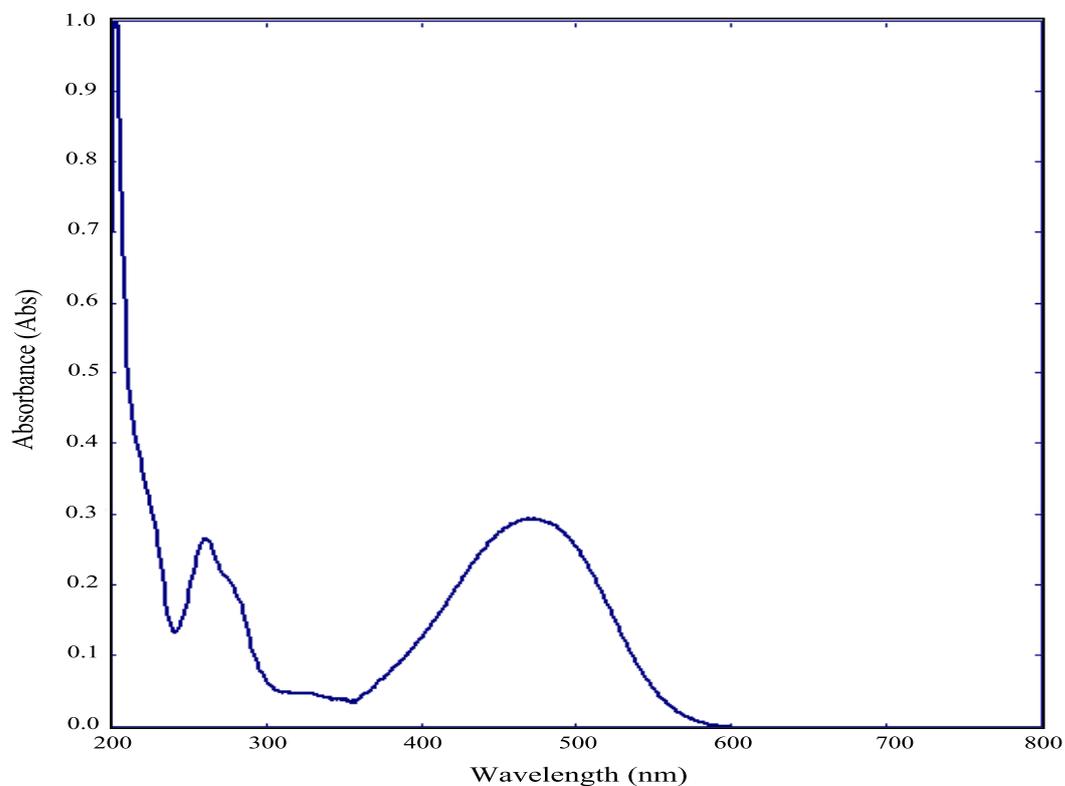
أجريت عملية مقارنة طيفية لليكاند ( $L_2$ ) مع معقد أيوني Ni(II) و Zn(II) فوجد أن المعقدين المحضرين تمتلكان أطوالاً موجية للامتصاص الأعظم بالنسبة لمعقد النيكل عند طول موجي (505 nm) ومعقد الزنك عند طول موجي (478 nm)<sup>(113)</sup> ويوضح الجدول (3-3) قيم الأطوال الموجية والانتقالات الإلكترونية للمعقدين المحضرين، ويمثل الشكلان (3-8) و(3-9) عملية طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقدات أيونات النيكل والزنك مع الليكاند ( $L_2$ ) على التوالي.

الجدول (3-3) الانتقالات الإلكترونية للمعقدات المحضرة مع الليكاند ( $L_2$ )

NO.	$L_2$				
	Metal ion Complex	( $\lambda_{max}$ ) of metal	( $\lambda_{max}$ ) of ligand	Wave number ( $cm^{-1}$ )	Transition type
1	Ni(II)	505	409	19802	CT
		260	245	38462	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	Zn(II)	478	409	20921	CT
		261	245	38314	$\pi \rightarrow \pi^*$



الشكل (8-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد أيون النيكل (II) مع الليكاند ( $L_2$ )



الشكل (9-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد أيون الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )

### 5.3- دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعقدات Optimum Condition Study

أن الغاية من دراسة هذه الظروف هو لمعرفة الظروف الأفضل لتحضير المعقدات الصلبة والذائبة، ومن هذه الظروف هي ( الدالة الحامضية، تأثير تركيز الليكاند، تأثير الزمن و تأثير درجة الحرارة ) وكذلك تحديد نسبة (الفلز:الليكاند) ودراسة أستقرارية المعقدات المحضرة<sup>(111)</sup>.

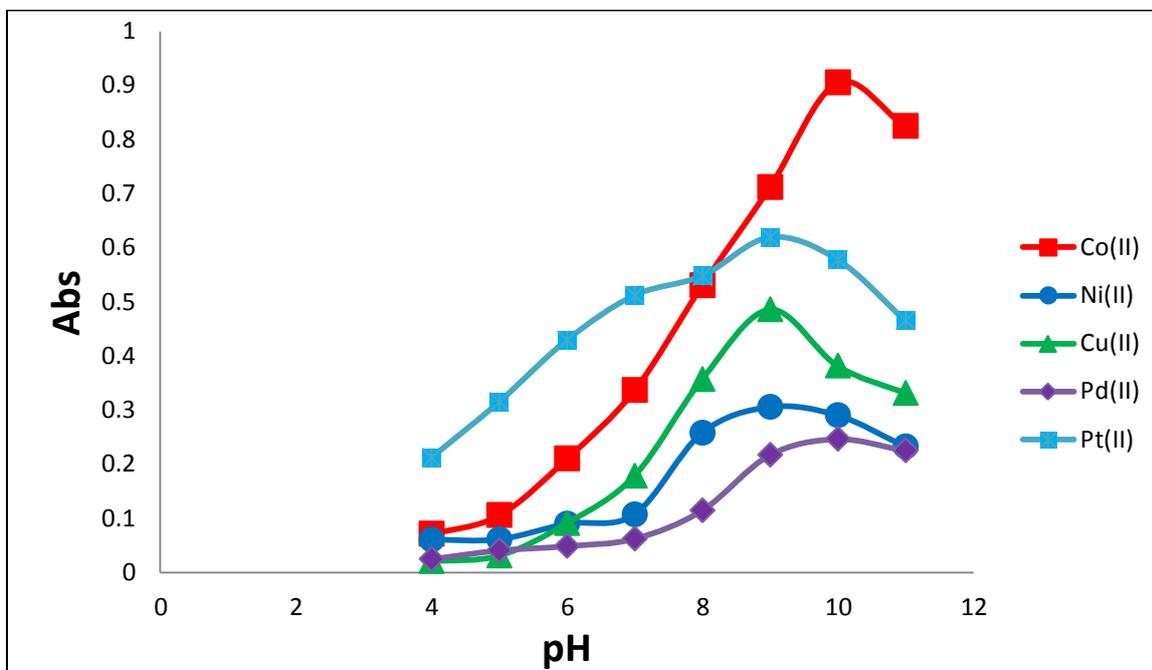
#### 1.5.3- دراسة تأثير الدالة الحامضية The pH effect study

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية وذلك من خلال أختيار مدى واسع من الدوال الحامضية تتراوح ما بين (pH=4-11) بفارق درجة واحدة وقيست الامتصاصية لجميع المعقدات المحضرة وبدوال حامضية مختلفة عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ ) وبتركيز ( $1 \times 10^{-4}$  M)، فلو حظ أن الامتصاصية تزداد عند زيادة الدالة الحامضية للمعقد المحضر حتى تبلغ ذروتها ثم بعد ذلك تقل الامتصاصية للمعقدات المحضرة عند زيادة الدالة الحامضية بشكل كبير حيث وجد أن الشدة اللونية تقل بسبب حدوث عملية ترسيب لايونات العناصر أو عدم أستقرارية المعقدات للايونات المتكونة<sup>(114)</sup>، وتمثل أعلى أمتصاصية للمعقدات المحضرة بالدالة الحامضية الأفضل للفلزات الثنائية. الجدول (3-4) يوضح نتائج امتصاص المعقدات في دوال حامضية مختلفة، ويمثل الشكل (3-10) تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات عند تفاعل أيونات الفلزات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند ( $L_1$ )، والشكل (3-11) يمثل تأثير الدوال الحامضية على المعقدات عند تفاعل أيوني الفلزين Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند ( $L_2$ ).

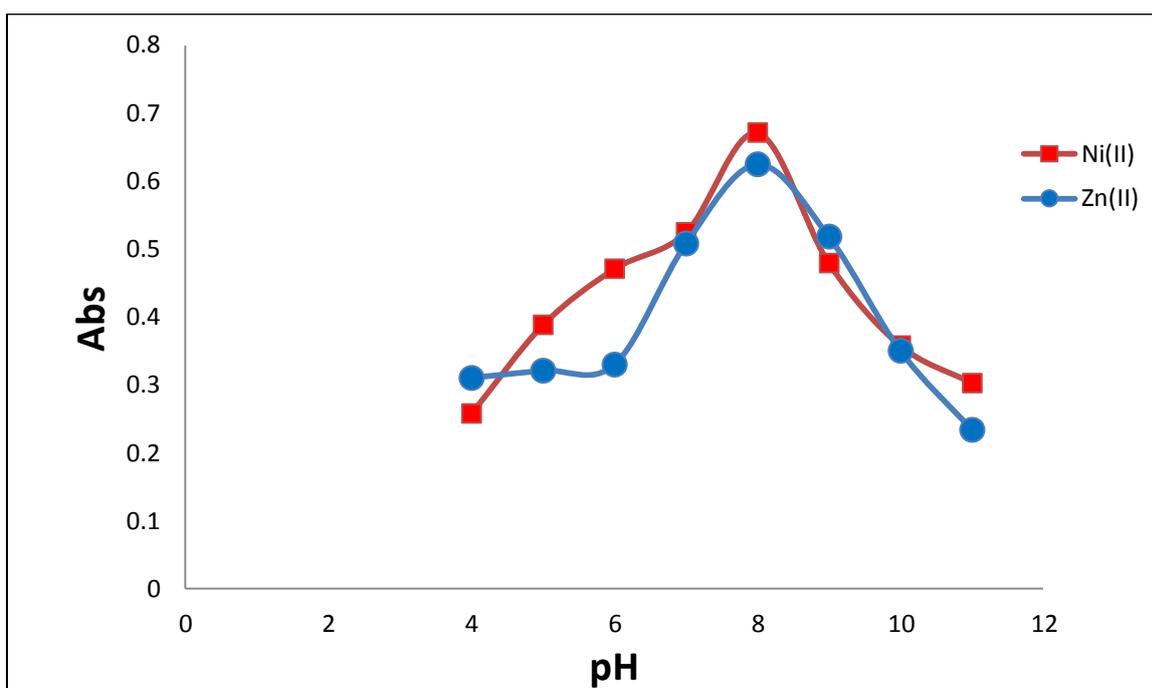
جدول (3-4) تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات عند أطوال موجية للامتصاص الأعظم ( $\lambda_{max}$ )

Metal ion Complex	pH/Abs								
	4	5	6	7	8	9	10	11	
$L_1$	Co(II)	0.0721	0.1066	0.2112	0.3375	0.5311	0.7125	0.9061	0.8255
	Ni(II)	0.0611	0.0618	0.0905	0.1077	0.2585	0.3064	0.2911	0.2333
	Cu(II)	0.0112	0.0214	0.0317	0.1791	0.3376	0.3895	0.3527	0.2461
	Pd(II)	0.0254	0.0413	0.0493	0.0629	0.1152	0.2178	0.2472	0.2259
	Pt(II)	0.2123	0.3152	0.4294	0.5121	0.5481	0.6194	0.5783	0.4659

L <sub>2</sub>	Ni(II)	0.2582	0.3886	0.4711	0.5247	0.6714	0.4795	0.3581	0.3029
	Zn(II)	0.3104	0.3211	0.3301	0.5082	0.6247	0.5184	0.3504	0.2341



شكل (3-10) تأثير الدوال الحامضية على تكوين معقدات الايونات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



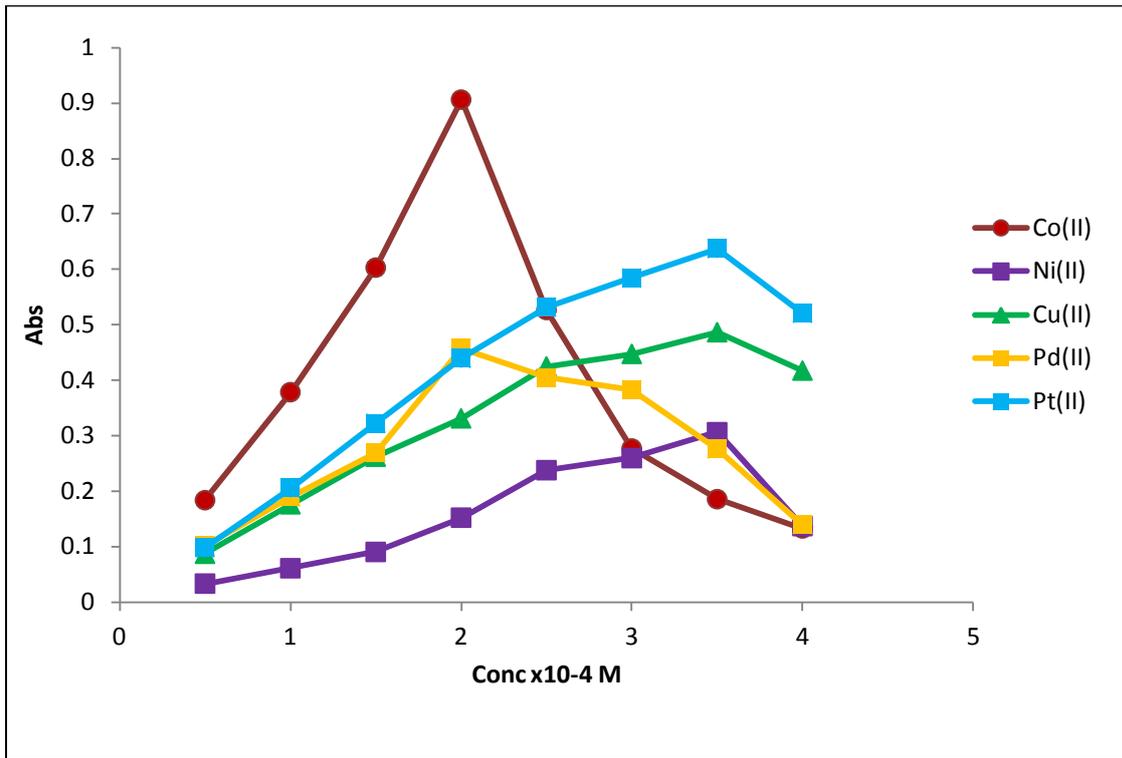
شكل (3-11) تأثير الدوال الحامضية على تكوين معقدي أيوني Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>)

### 2.5.3- دراسة تأثير تركيز الليكاند The effect of ligand Concentration Study

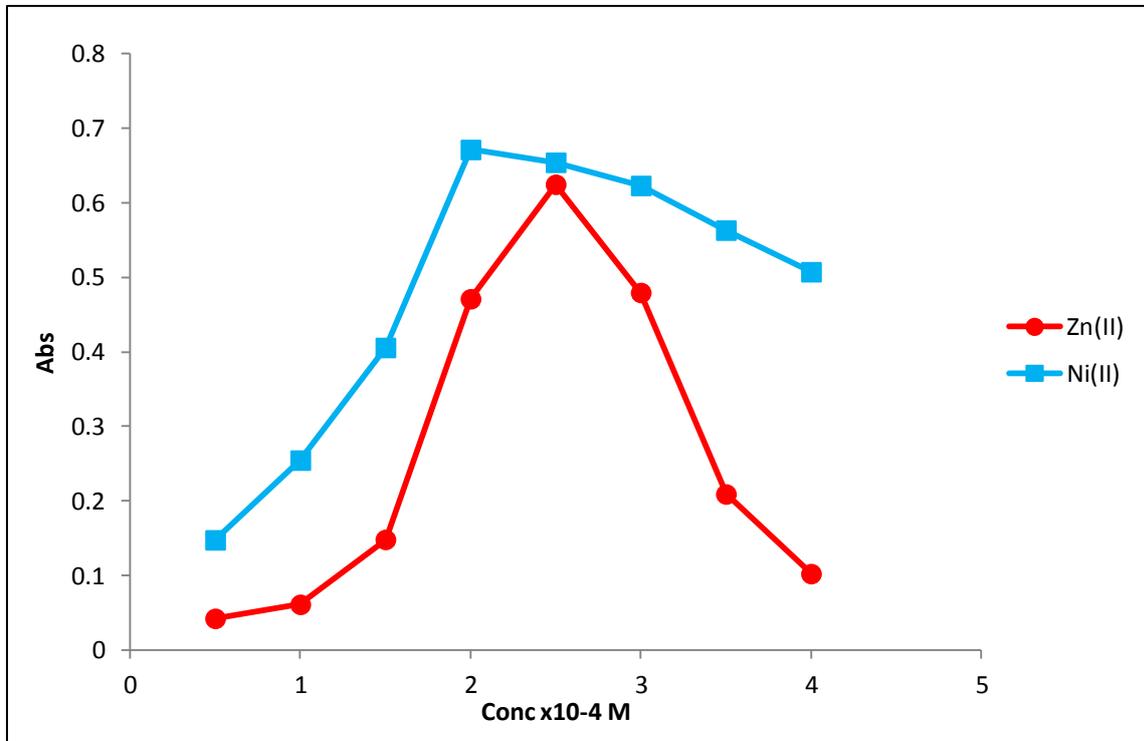
الغرض من هذه الدراسة هو معرفة التركيز الأفضل لليكاند للتفاعل مع الايونات الفلزية عند تكوين المعقدات حيث حضرت سلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من تركيز الليكاند مع ثبوت تراكيز الأيونات الفلزية وقيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند أطوال موجية للامتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ ) للفلزات الأيونية، فلو حظ أن الامتصاصية تبلغ ذروتها عند التركيز ( $2 \times 10^{-4}$  M) لمعدي الكوبلت والبلاديوم، في حين تبلغ ذروتها عند التركيز ( $3.5 \times 10^{-4}$  M) لمعقدات النيكل والنحاس والبلاتين مع ليكاند ( $L_1$ )، وتبلغ الامتصاصية ذروتها عند التركيز ( $2 \times 10^{-4}$  M) لمعقد النيكل و ( $2.5 \times 10^{-4}$  M) لمعقد الزنك مع ليكاند ( $L_2$ )، ويمكن توضيح قيم الامتصاصيات للمعقدات في الجدول (5-3) ويوضح الشكل (3-12) تأثير تركيز الليكاند ( $L_1$ ) على معقدات الايونات الفلزية Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) ، والشكل (3-13) يمثل تأثير تركيز الليكاند ( $L_2$ ) على معقدات الايونات الفلزية Ni(II) و Zn(II). فلو حظ من الاشكال أن الامتصاصية تبدأ بالتناقص عند زيادة تركيز الليكاند ويعود السبب في ذلك الى حصول أمتلاء أو أكتفاء المجال التناسقي للايون الفلزي مع الليكاند<sup>(115)</sup>.

جدول (5-3) تأثير تركيز الليكاند على أمتصاصية المعقدات المحضرة للايونات الفلزية (II)

تركيز الليكاند $10^{-4}$ M	امتصاص المعقدات عند الأطوال الموجية للامتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ )						
	معقدات الليكاند $L_1$					معقدات الليكاند $L_2$	
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)	Zn(II)
0.5	0.1838	0.0334	0.0984	0.1019	0.0984	0.1477	0.0424
1.0	0.3786	0.0611	0.2058	0.1899	0.2058	0.2547	0.1483
1.5	0.6032	0.0905	0.3222	0.2696	0.3222	0.4058	0.2361
2.0	0.9061	0.1523	0.4396	0.4576	0.4396	0.6714	0.4711
2.5	0.5267	0.2379	0.5320	0.4047	0.532	0.6542	0.6247
3.0	0.2770	0.2597	0.5844	0.3829	0.5844	0.6231	0.4795
3.5	0.1856	0.3064	0.6375	0.2763	0.6375	0.5632	0.2092
4.0	0.1329	0.1371	0.5209	0.1399	0.5209	0.5074	0.1024



الشكل (12-3) تأثير تركيز الليكاند ( $L_1$ ) على تكوين معقدات الأيونات Pt(II) و Pd(II) و Cu(II) و Ni(II) و Co(II)



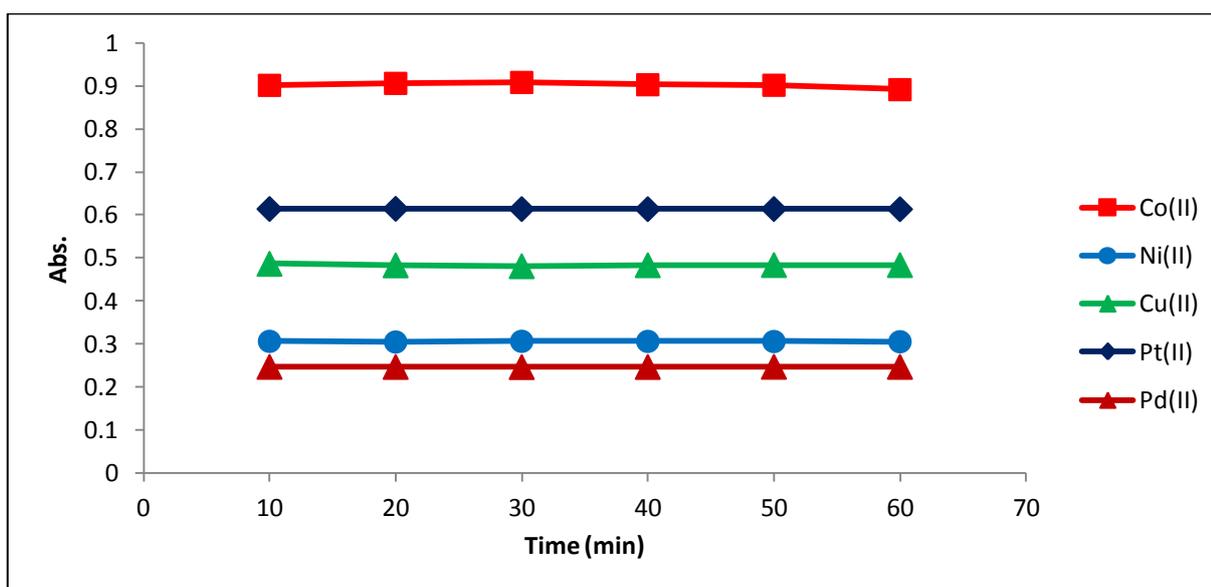
الشكل (13-3) تأثير تركيز الليكاند ( $L_2$ ) على تكوين معقدي أيوني Zn(II) و Ni(II)

### 3.5.3- دراسة تأثير المدة الزمنية The effect of Time Study

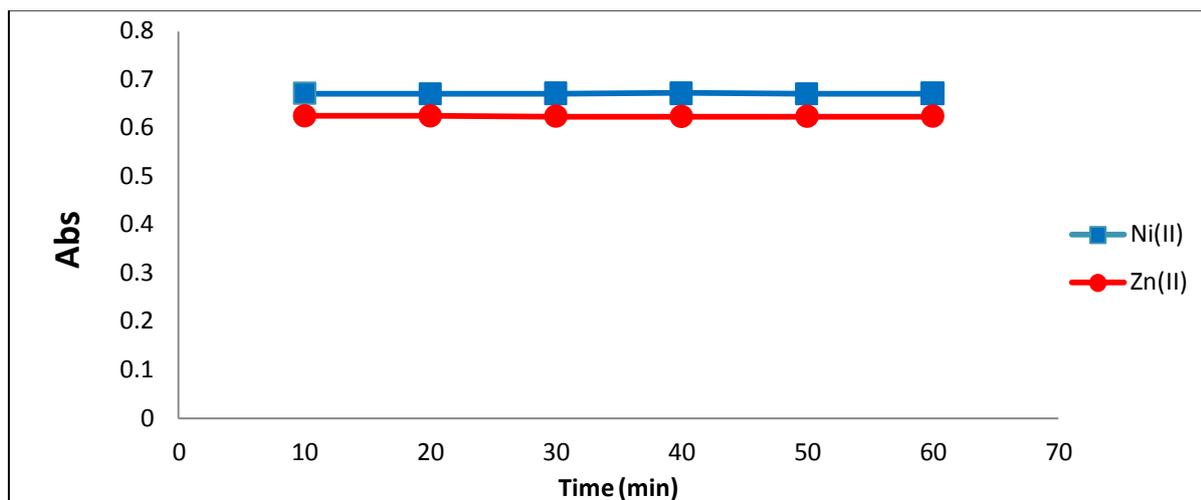
الغرض من هذه الدراسة هو معرفة مدى إستقرارية المعقدات المتكونة ضمن المدة الزمنية المحددة (10-60min) وكما موضح في جدول (6-3) والشكلين (14-3) و (15-3) لليكاندين ( $L_1$ ) و ( $L_2$ ) على التوالي، حيث تبين من الشكلين أن المعقدات المحضرة والتي قيست الأمتصاصيتها عند أطوال موجية للأمتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ ) تبقى ثابتة خلال المدة الزمنية المحددة وهذا يدل على أن المعقدات المحضرة تبقى ثابتة خلال مدد زمنية أطول وتكون ذات أستقرارية وثبوتية عالية<sup>(116,117)</sup>.

جدول (6-3) تأثير المدة الزمنية على أستقرارية المعقدات

Time min	أمتصاص المعقدات عند الأطوال الموجية للأمتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ )						
	معقدات الليكاند $L_1$					معقدات الليكاند $L_2$	
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)	Zn(II)
10	0.9019	0.3064	0.4867	0.2471	0.6143	0.6714	0.6247
20	0.9065	0.3049	0.4832	0.2469	0.6147	0.6712	0.6246
30	0.9086	0.3065	0.4812	0.2465	0.6141	0.6719	0.6241
40	0.9033	0.3063	0.4835	0.2468	0.6139	0.6721	0.6235
50	0.9021	0.306	0.4839	0.2472	0.6142	0.6717	0.6238
60	0.8919	0.3055	0.4838	0.247	0.6138	0.672	0.6241



شكل (14-3) تأثير الزمن على تكوين المعقدات لليكاند ( $L_1$ )

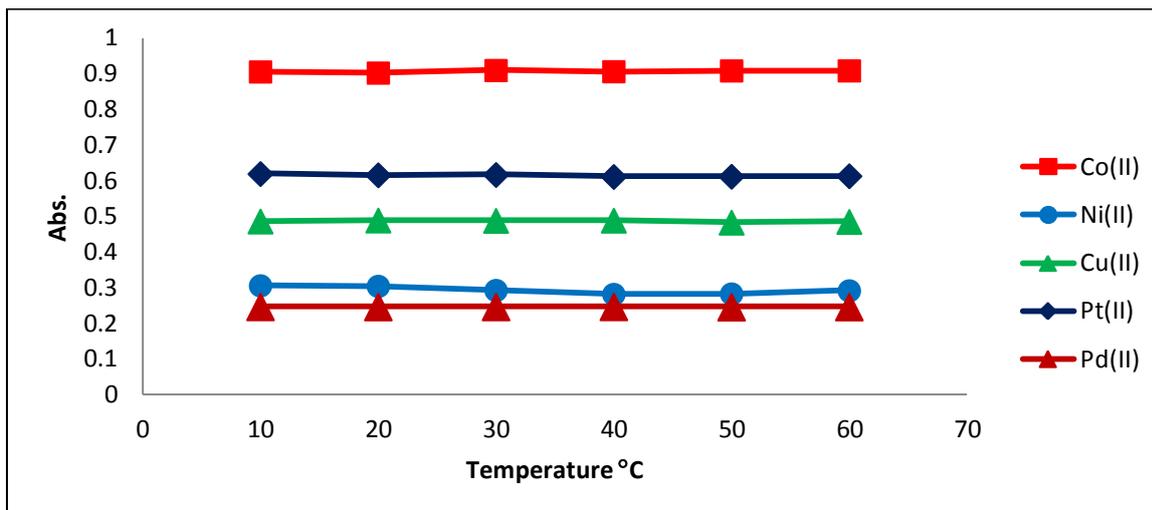
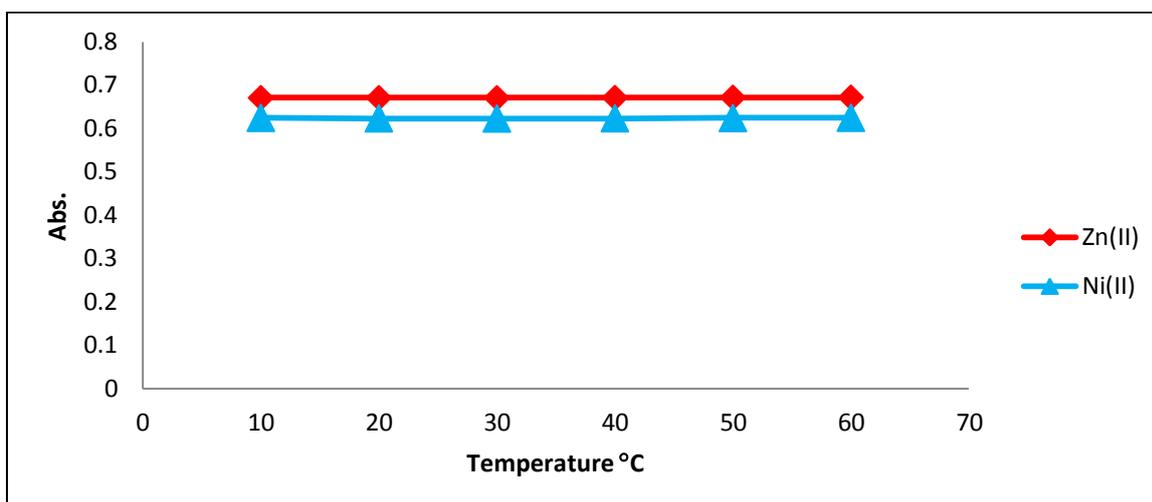
شكل (3-15) تأثير الزمن على تكوين المعقدات لليكاند (L<sub>2</sub>)

### 4.5.3- دراسة تأثير درجة الحرارة The effect of Temperature Study

الغرض من هذه الدراسة هو معرفة مدى إستقرارية المعقدات المحضرة اتجاه درجات حرارة محددة، إذا أظهرت النتائج أن المعقدات المحضرة تكون ذات إستقرارية عالية وشدة لونية أفضل عند درجتي حرارة (10°C و 25°C) ولكن عند زيادة درجة الحرارة تدريجياً تبدأ الامتصاصية بالتناقص بشكل طفيف لحين الوصول الى درجة حراره (60°C) حيث لوحظ أن الامتصاصية تكون أقل من البداية ويعود السبب في ذلك أن إستقرارية المعقدات تقل عند زيادة درجة الحرارة أو تفكك المعقدات عند درجات حرارة عالية<sup>(118)</sup>. وكما موضح في الجدول (3-7) والشكلين (3-16) و(3-17).

جدول (3-7) تأثير درجة الحرارة على أستقرارية المعقدات

Temperature T/ °C	أمتصاص المعقدات عند الأطوال الموجية للامتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ )						
	معقدات الليكاند L <sub>1</sub>					معقدات الليكاند L <sub>2</sub>	
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)	Zn(II)
10	0.9061	0.3064	0.4867	0.2472	0.6198	0.6708	0.6247
20	0.9029	0.3049	0.4895	0.2469	0.6162	0.6708	0.6235
30	0.9101	0.2933	0.4885	0.2471	0.6172	0.6706	0.6231
40	0.9068	0.2822	0.4891	0.2473	0.6116	0.6711	0.6238
50	0.9089	0.2835	0.4835	0.2464	0.6123	0.6717	0.6242
60	0.9091	0.2923	0.4855	0.2468	0.6136	0.6719	0.6249

شكل (3-16) تأثير درجة الحرارة على أستقرارية المعقدات لليكاند (L<sub>1</sub>)شكل (3-17) تأثير درجة الحرارة على أستقرارية المعقدات لليكاند (L<sub>2</sub>)

### 5.5.3- دراسة تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات

#### The effect of the addition order on the complexes formation study

اعتمدت دراسة تأثير ترتيب الاضافة على أربع طرائق للاضافة، وكما موضح في الجدولين (8-3) و(9-3) إذ تبين من نتائج الامتصاصية أن الترتيب الاول هو الأفضل في عملية الاضافة إذ أعطي إمتصاصية أفضل من الطرائق الاخرى ويعود السبب في ذلك الى حصول عملية تنافس للأيونات السالبة للحامض والقاعدة عند الارتباط مع الأيون الفلزي وهذا يؤدي الى إنخفاض في قيم الامتصاص حسب ما تشير إليه الدراسات الاخرى (120,119).

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

جدول (8-3) تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات مع الليكاند ( $L_1$ )

Sequence of number	Sequence of addition	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pd(II)	Pt(II)
1	M+ $L_1$ +pH	0.9061	0.3064	0.4867	0.4576	0.6081
2	$L_1$ +M+pH	0.8949	0.2873	0.4677	0.4253	0.6074
3	M+pH+ $L_1$	0.8022	0.1235	0.3626	0.4176	0.6056
4	$L_1$ +pH+M	0.7714	0.1015	0.2514	0.4108	0.6028

M : الايون الفلزي (II)،  $L_1$  : الليكاند الاول، pH : الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد

جدول (9-3) تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات مع الليكاند ( $L_2$ )

Sequence of number	Sequence of addition	Ni(II)	Zn(II)
1	M+ $L_2$ +pH	0.6714	0.6246
2	$L_2$ +M+pH	0.6701	0.6225
3	M+pH+ $L_2$	0.6687	0.6211
4	$L_2$ +pH+M	0.6645	0.6202

M : الايون الفلزي (II) ،  $L_2$  : الليكاند الثاني ، pH : الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد

### 6.5.3- تحديد نسبة الفلز : الليكاند Metal : Ligand Ratio Determination

تعتبر هذه الدراسة مهمة في تحديد نسبة (الفلز:الليكاند)، حيث تم إيجاد نسبة الأيون الفلزي الى الليكاند للمعقدات المحضرة في المحلول باستعمال طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة<sup>(100)</sup>، وبينت النتائج أن جميع المعقدات المحضرة تكون نسبة (الفلز:الليكاند) هي (2:1).

### 1.6.5.3- طريقة النسب المولية Mole ratio method

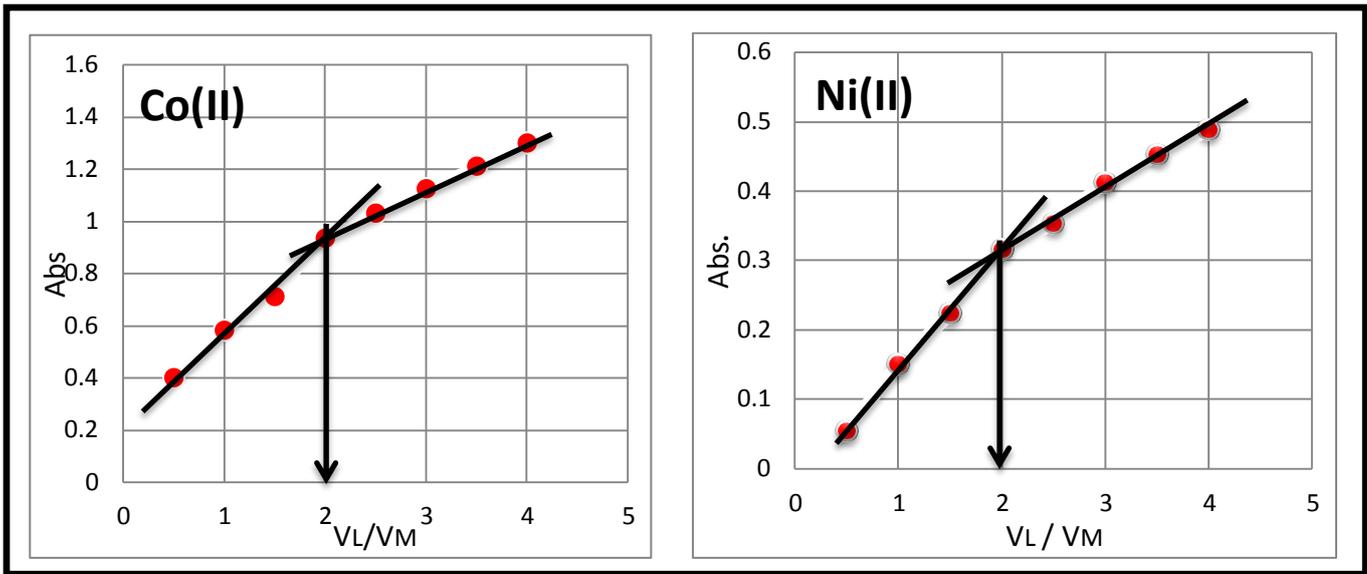
تم تعيين نسبة (الفلز: الليكاند) للمعقدات المحضرة باستخدام طريقة النسب المولية والتي تعتبر من الطرق المهمة التي تساعد الباحث على إيجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات، حيث حضرت

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

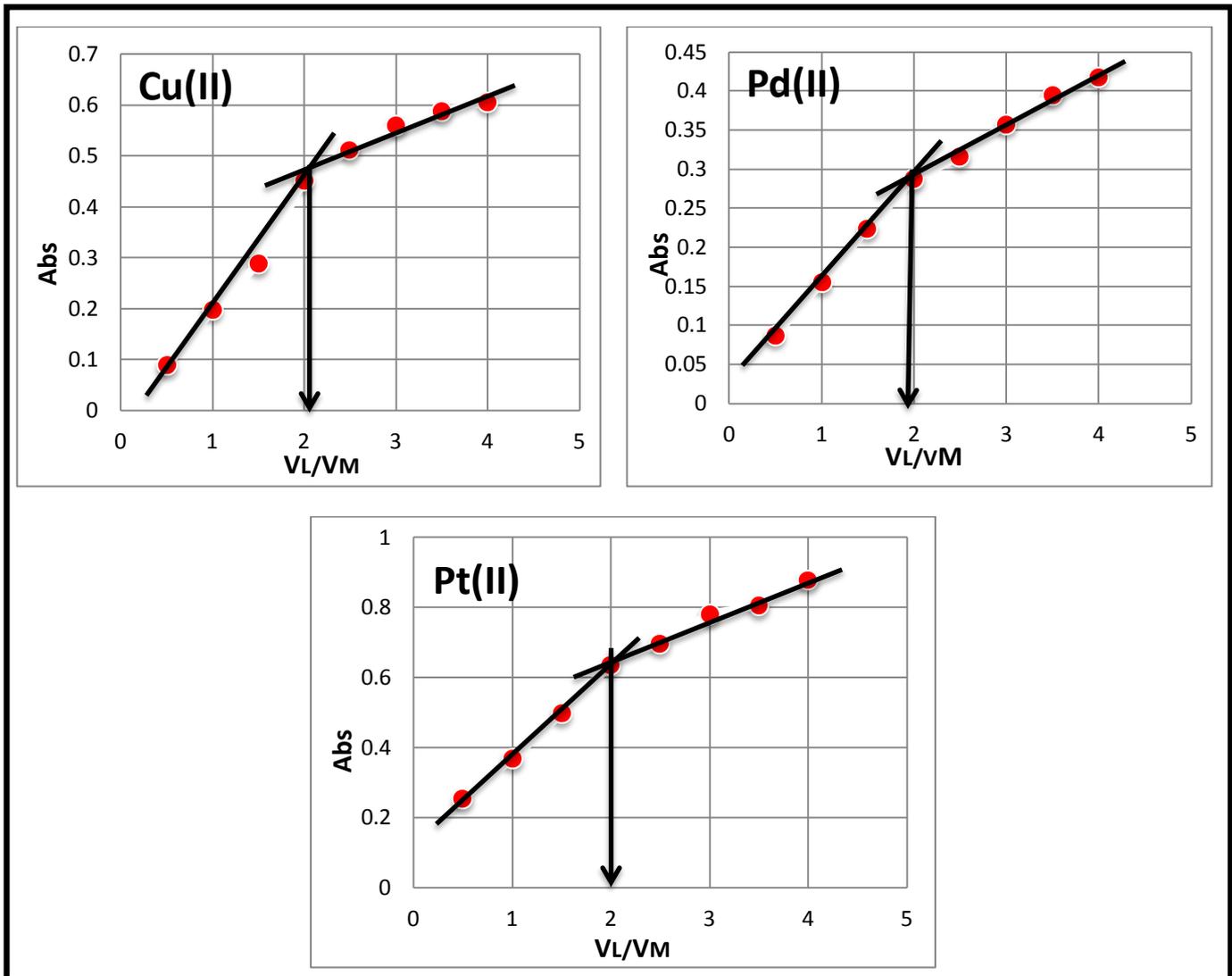
سلسلة من المحاليل لمعدّات الليكاندين ذات كميات ثابتة من تراكيز الفلزات وكميات متغيرة من تراكيز الليكاندين وبأستعمال أطيف الأشعة Uv-Visble ظهرت قمم امتصاص واضحة ومميزة لمحاليل هذه المعدّات، موضحة في الجدول (3-10) ومن خلال النتائج تبين أن النسب المولية لجميع المعدّات المحضرة تكون ذات صيغ (2:1) (فلز : الليكاند)<sup>(121)</sup>، ويوضح الشكلان (3-18) و(3-19) المنحنيات البيانية التي تم الحصول عليها لمحاليل أيونات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)، والشكل (3-20) لمحاليل أيونات Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>).

جدول (3-10) النسب المولية للمعدّات الكيليتية [M:L] عند أطوال موجية للامتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ )

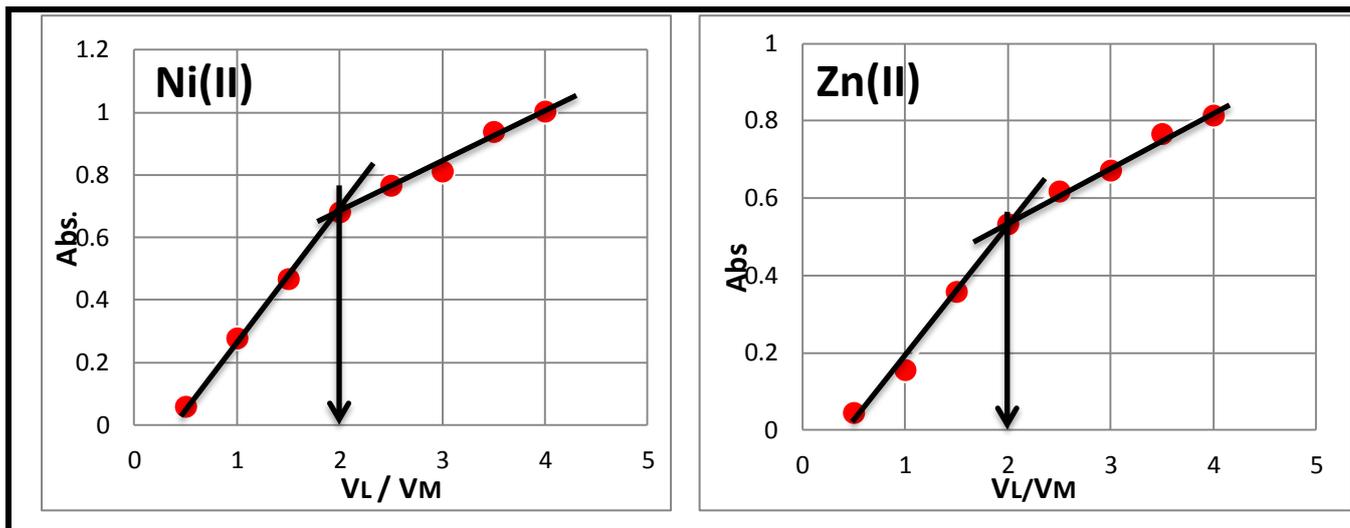
M : L ml:ml	أمتصاص المعدّات عند أطوال موجية للامتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ )						
	معدّات الليكاند L <sub>1</sub>					معدّات الليكاند L <sub>2</sub>	
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)	Zn(II)
1 : 0.5	0.4015	0.0531	0.0894	0.0867	0.2542	0.0603	0.0457
1 : 1.0	0.5832	0.1505	0.1988	0.1553	0.3672	0.2788	0.1566
1 : 1.5	0.7123	0.2233	0.2892	0.2239	0.4973	0.4683	0.3588
1 : 2.0	0.9361	0.3164	0.4519	0.2872	0.6375	0.6819	0.5336
1 : 2.5	1.0321	0.3532	0.5124	0.3163	0.6978	0.7669	0.6184
1 : 3.0	1.1259	0.4126	0.5604	0.3582	0.7818	0.8124	0.6724
1 : 3.5	1.2123	0.4531	0.5886	0.3953	0.8042	0.9389	0.7669
1 : 4.0	1.3011	0.4885	0.607	0.4177	0.8795	1.0038	0.8146



الشكل (3-18) النسب المولية لمعدّات أيوني Co(II) و Ni(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (3-19) النسب المولية لمعدّات الايونات Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (3-20) النسب المولية لمعدّات أيوني Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند ( $L_2$ )

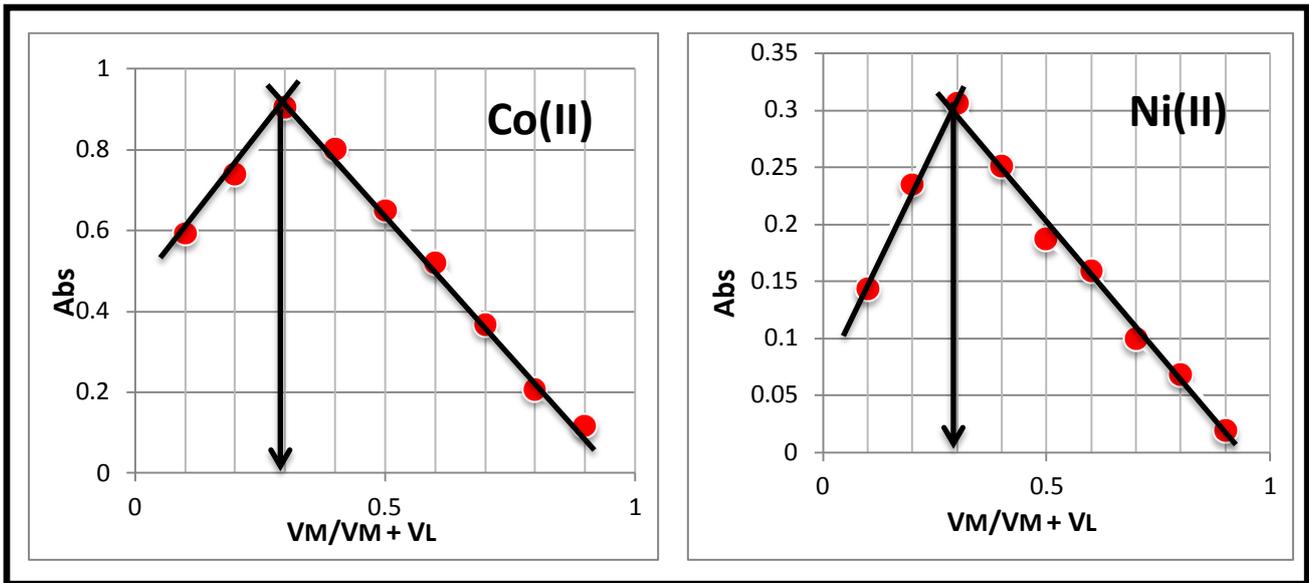
### 2.6.5.2- طريقة التغيرات المستمرة (جوب)

#### Method of the continuous changes (Job)

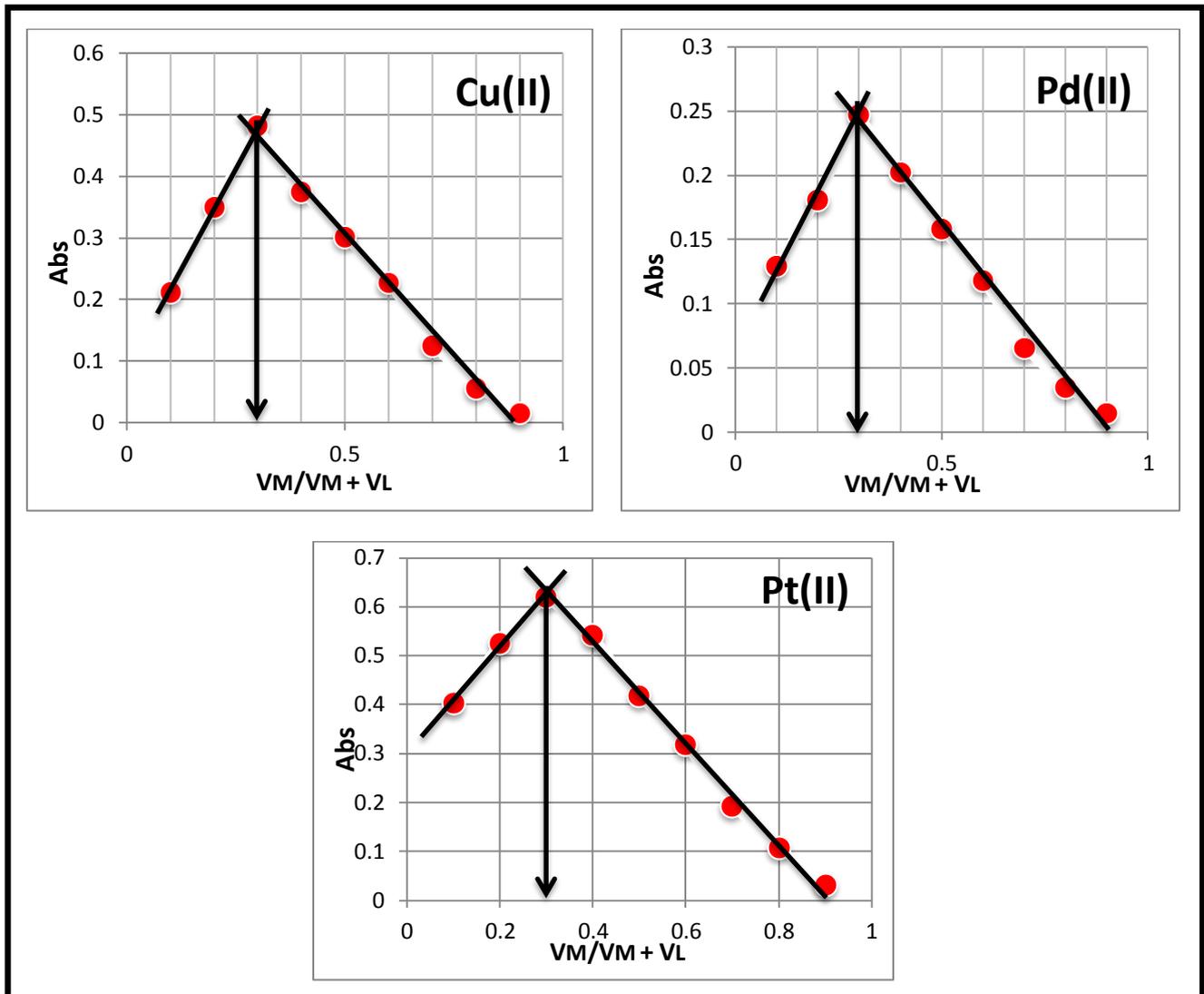
تضمنت هذه الطريقة أخذ مجموعة من القناني الحجمية وضعت فيها حجوم مختلفة من محلول الايون الفلزي ومحلول الليكاند وأكمال الحجم للعلامة وقياس الامتصاصية للمحاليل. أظهرت النتائج أن النسب المولية لجميع المعقدات المحضرة (الفلز: الليكاند) تكون ذات صيغ (2:1)، والموضحة في الجدول (11-3) والاشكال (21-3) و(22-3) و(23-3).

جدول (11-3) التغيرات المستمرة للمعدّات الكيليتية [M:L] عند أطوال موجية للامتصاص الاعظم ( $\lambda_{max}$ )

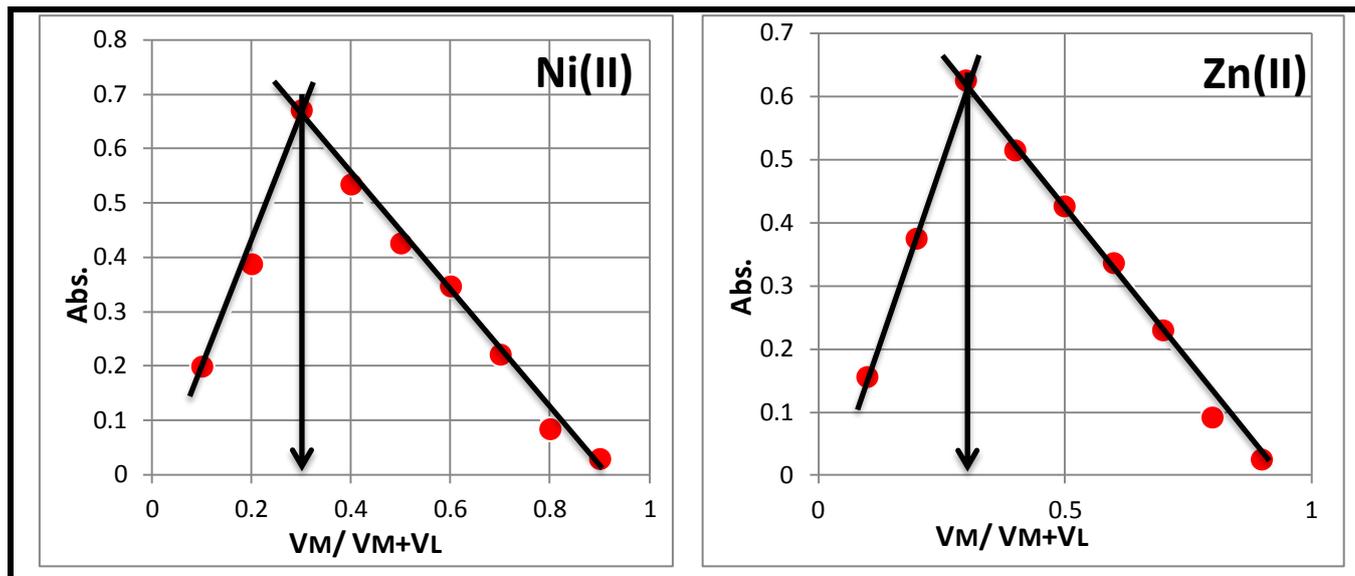
M : L ml:ml	$L_1$ معدّات الليكاند					$L_2$ معدّات الليكاند	
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)	Zn(II)
0.5 : 4.5	0.5931	0.1437	0.2117	0.1291	0.4022	0.1996	0.1562
1.0 : 4.0	0.7405	0.2353	0.3505	0.1805	0.5256	0.3881	0.3751
1.5 : 3.5	0.9061	0.3064	0.4822	0.2472	0.6198	0.6714	0.6256
2.0 : 3.0	0.8015	0.2513	0.3756	0.2022	0.5406	0.5348	0.5148
2.5 : 2.5	0.6491	0.1872	0.3017	0.1585	0.4186	0.4263	0.4263
3.0 : 2.0	0.5198	0.1592	0.2278	0.1186	0.3171	0.3473	0.3365
3.5 : 1.5	0.3678	0.0996	0.1261	0.0657	0.1931	0.2216	0.2301
4.0 : 1.0	0.2061	0.0684	0.0561	0.0355	0.1085	0.0844	0.0921
4.5 : 0.5	0.1161	0.0189	0.0161	0.0148	0.0319	0.0296	0.0256



الشكل (21-3) التغيرات المستمرة لمعدتات أيوني Co(II) و Ni(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (22-3) التغيرات المستمرة لمعدتات الايونات Cu(II) و Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (23-3) التغيرات المستمرة لمعقدات أيوني Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>)

### Calibration Curve Study

### 7.5.3- دراسة منحنى المعايرة

تعتبر طريقة منحنى المعايرة من الطرق المهمة للظروف الفضلى حيث تستخدم هذه الطريقة لتحديد مدى التراكيز التي تطاوع قانون بير-لامبرت لمحاليل الايونات الفلزية (II) مع الليكاندين المحضرين، حيث تم تحضير سلسلة من محاليل المعقدات ذات كميات متغيرة من تراكيز الايونات وكميات ثابتة من تراكيز الليكاندين وبأستعمال أطيف الأشعة Uv-Visble أظهرت النتائج قمع أمتصاص خارج حدود القياس ولهذا أن التراكيز التي تطاوع قانون بير-لامبرت ضمن المدى :-

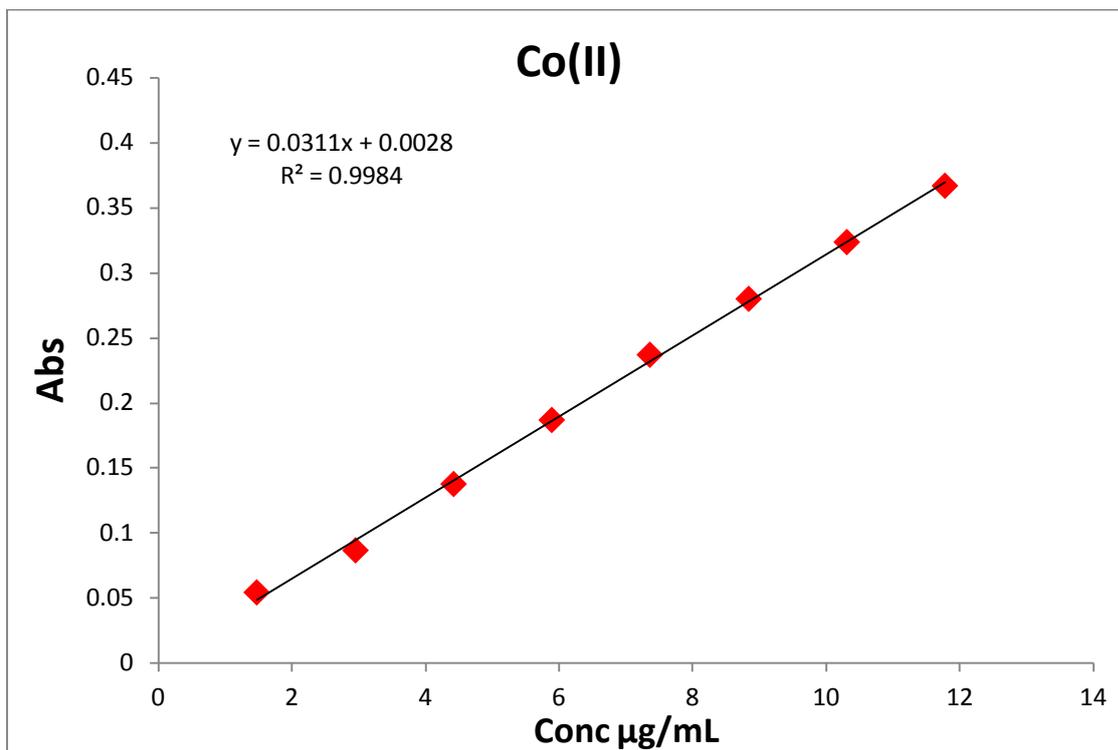
•Co(II) بالنسبة لأيون (1.47-11.78  $\mu\text{g/ml}$ ) أي ما يعادل ( $0.25 \times 10^{-4}$ - $2.0 \times 10^{-4}$ M)  
 و(1.47-11.74  $\mu\text{g/ml}$ ) بالنسبة لأيون Ni(II)، و(1.59-12.71  $\mu\text{g/ml}$ ) بالنسبة لأيون Cu(II)،  
 و(2.66-21.28  $\mu\text{g/ml}$ ) بالنسبة لأيون Pd(II)، و(4.88-39.02  $\mu\text{g/ml}$ ) بالنسبة لأيون Pt(II)  
 مع الليكاند (L<sub>1</sub>)، و(1.63-13.08  $\mu\text{g/ml}$ ) بالنسبة لأيون Zn(II)، و(1.47-11.74  $\mu\text{g/ml}$ ) بالنسبة  
 لأيون Ni(II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>).

وتمثل الاشكال (24-3) و(25-3) و(26-3) و(27-3) و(28-3) و(29-3) و(30-3) منحنيات المعايرة التي تم حساب معامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط بالاعتماد على نتائجها<sup>(122)</sup>.

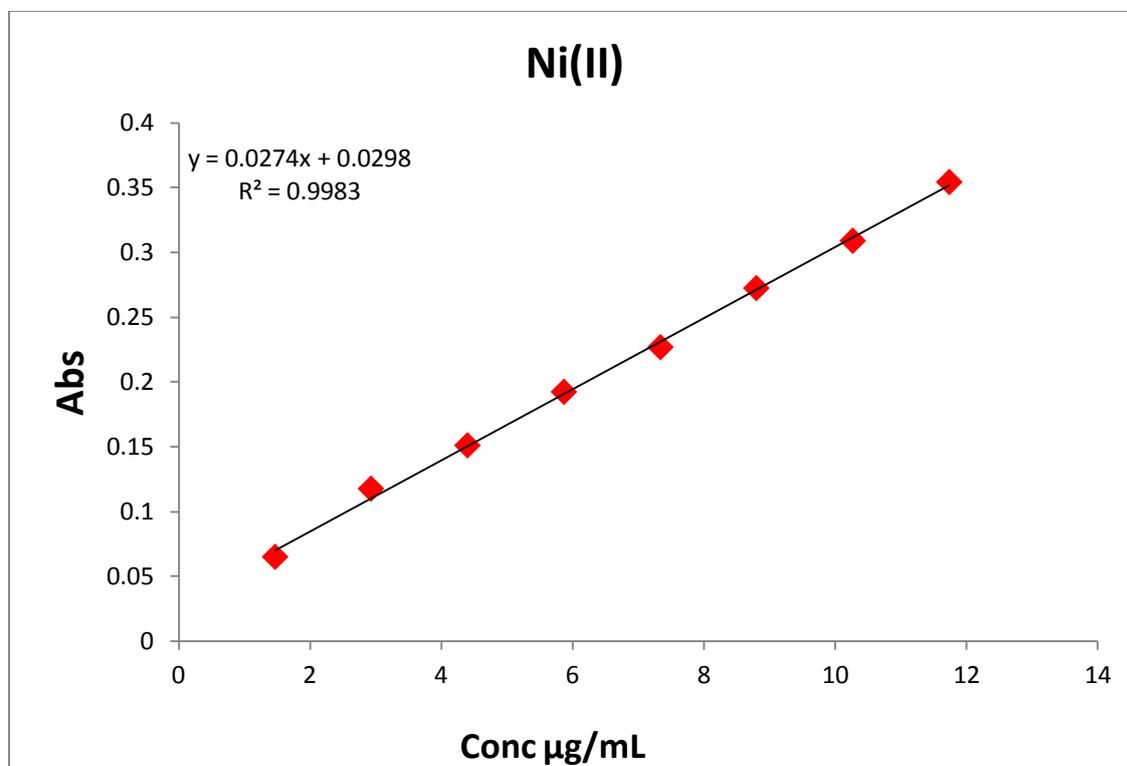
نستنتج من خلال الجدول (12-3) أن الايونات الفلزية تمتص بشدة مع الليكاندين في المناطق المرئية وهذا يؤدي الى إمكانية تقدير عناصر الفلزات بتراكيز واطئة جداً، أما

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

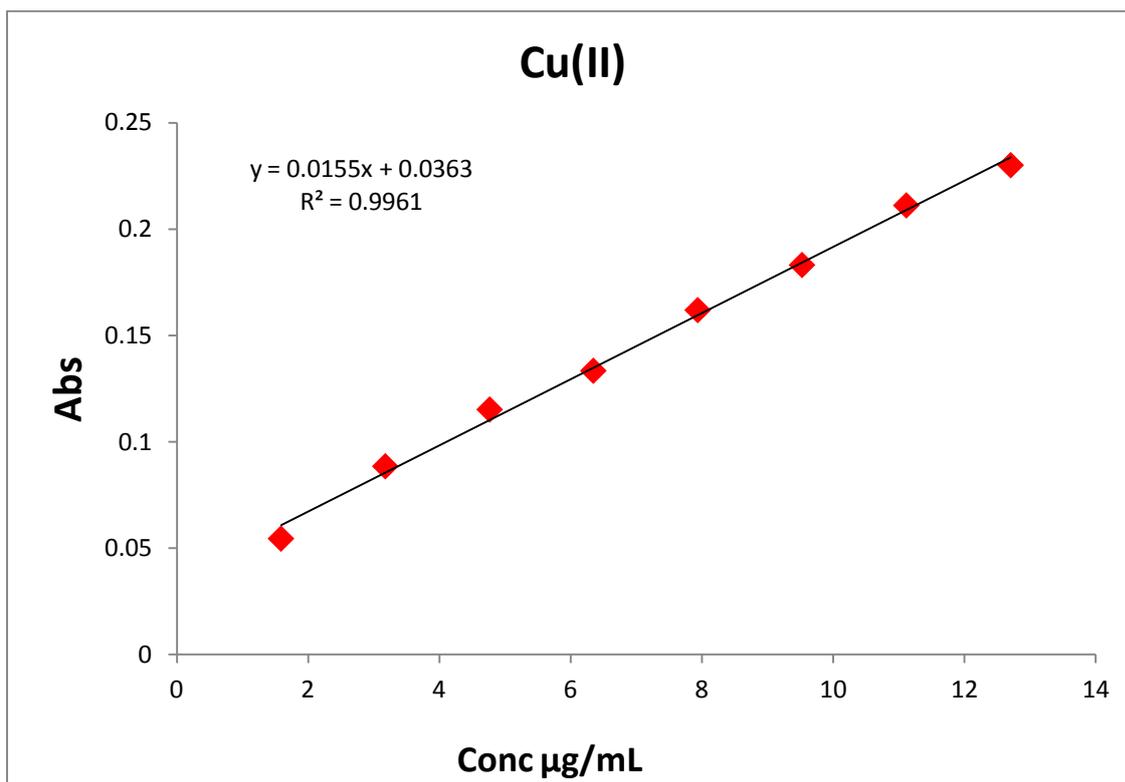
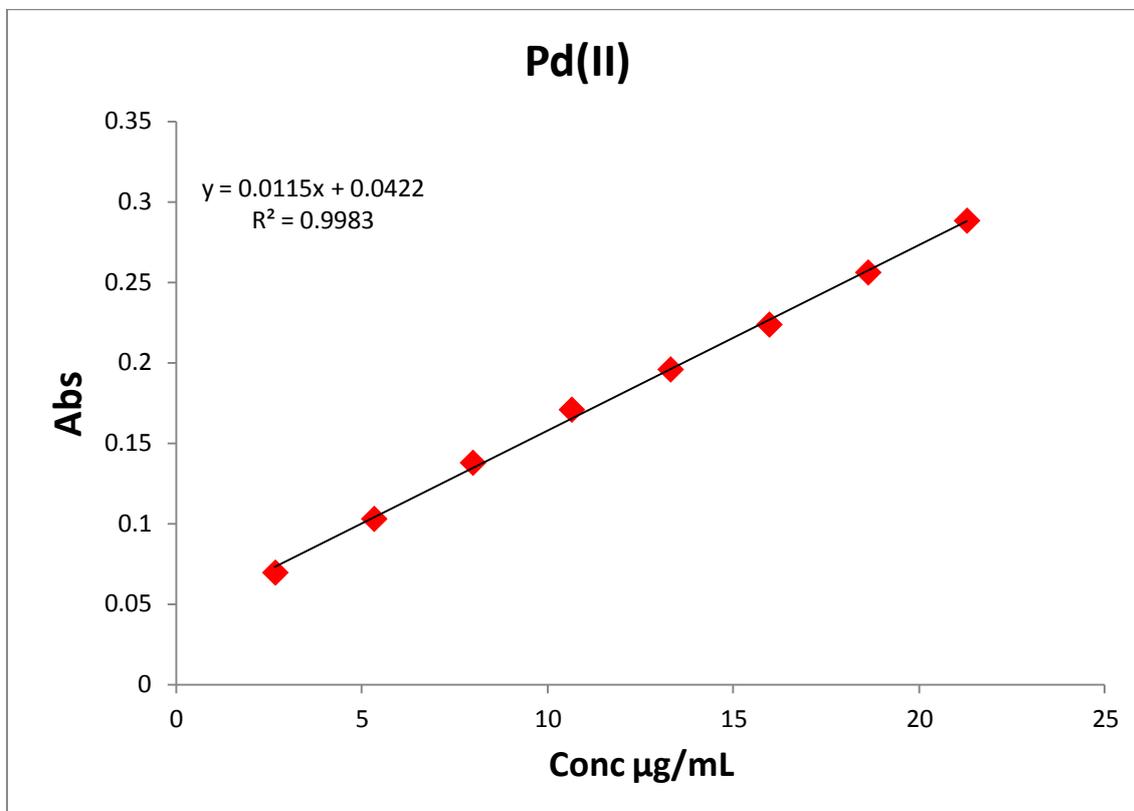
سبب الانحراف السالب عند التراكيز العالية فهو بسبب تكثف جزيئات المعقد مع بعضها (123).

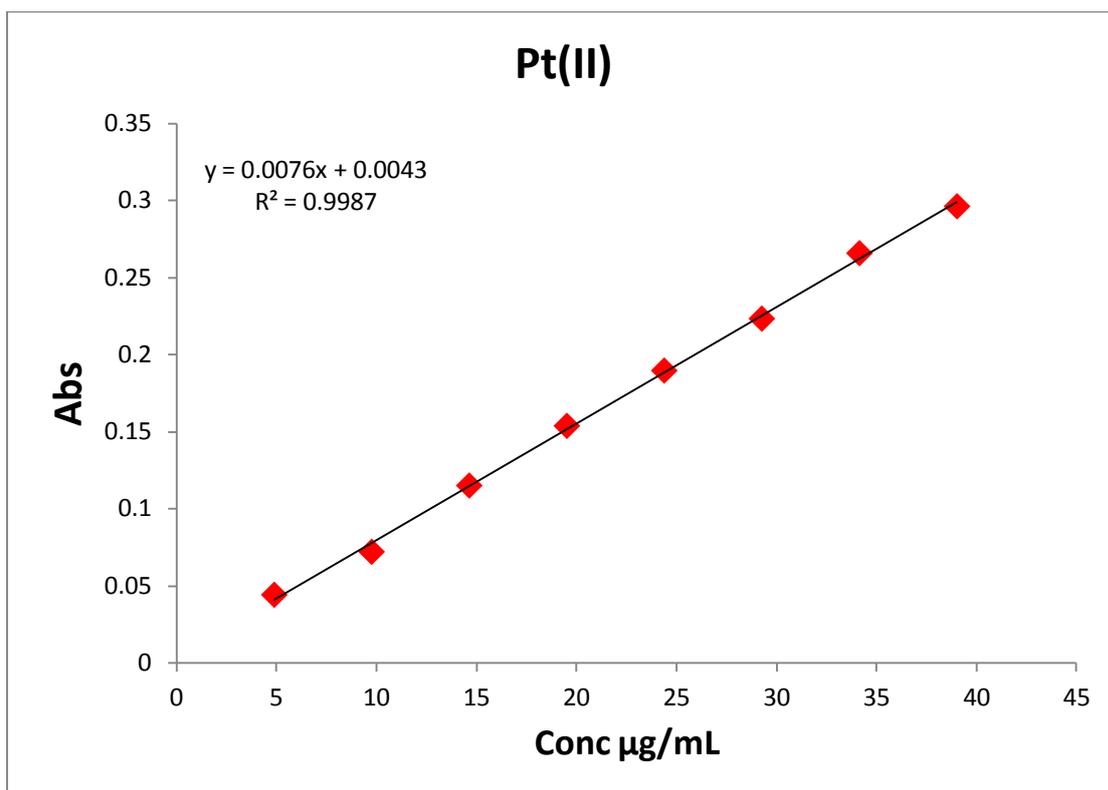
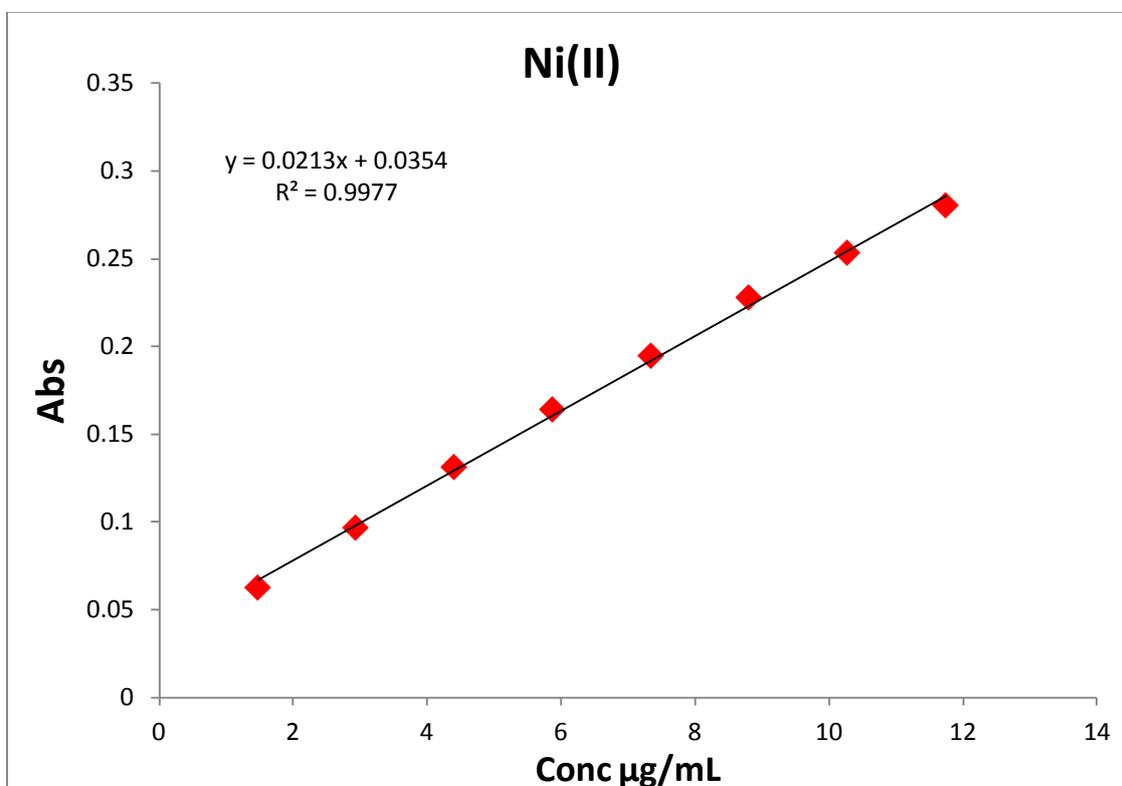


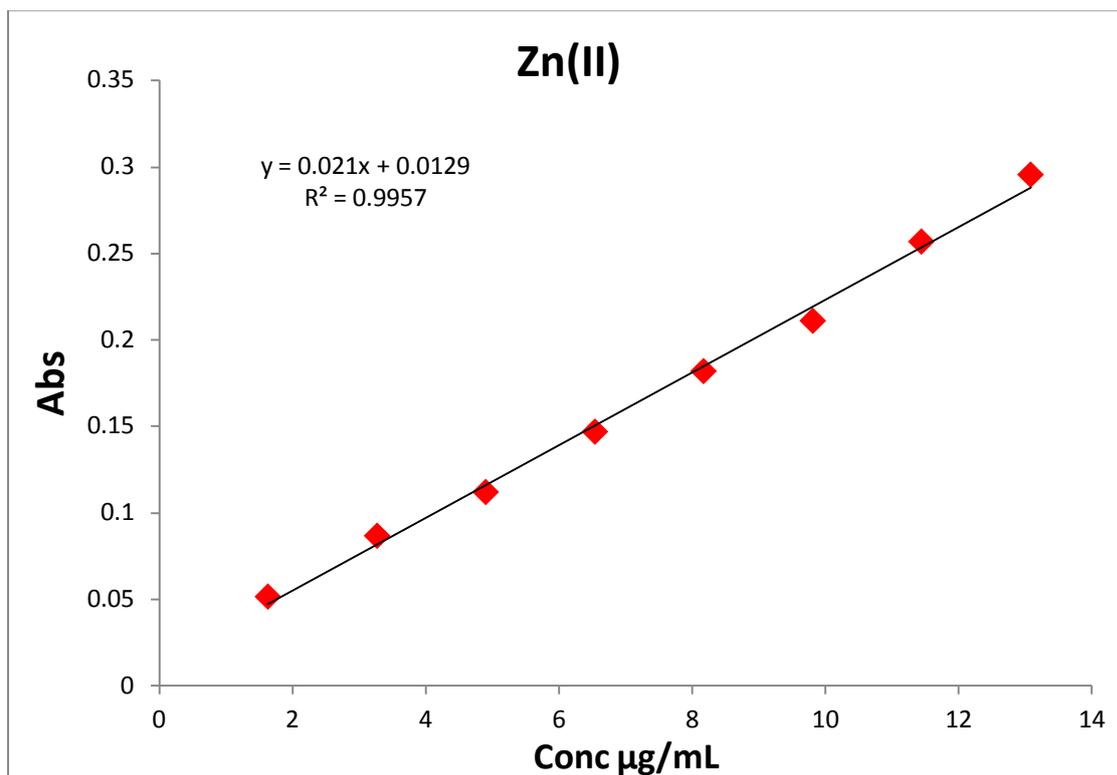
الشكل (24-3) منحنى المعايرة لمعقد الكوبلت (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (25-3) منحنى المعايرة لمعقد النيكل (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)

الشكل (26-3) منحنى المعايرة لمعقد النحاس (II) مع الليكاند ( $L_1$ )الشكل (27-3) منحنى المعايرة لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند ( $L_1$ )

الشكل (28-3) منحنى المعايرة لمعقد البلاتين (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)الشكل (29-3) منحنى المعايرة لمعقد النيكل (II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>)



الشكل (30-3) منحنى المعايرة لمعقد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )

جدول (12-3) قيم معامل الامتصاص المولاري ومطواعة قانون بير-لامبرت ومعامل الارتباط لمعقدات الفلزات

Complexes	مطاووعته لقانون بير-لامبرت µg/mL	معامل الامتصاص المولاري L/mol.cm	معادلة الخط المستقيم	الميل	معامل الارتباط	
$L_1$	Co(II)	1.47 – 11.78	$2.172 \times 10^3$	$Y=0.0311x+0.0028$	0.0311	0.9984
	Ni(II)	1.47 – 11.74	$2.592 \times 10^3$	$Y=0.0274x+0.0298$	0.0274	0.9983
	Cu(II)	1.59 – 12.71	$2.188 \times 10^3$	$Y=0.0155x+0.0363$	0.0155	0.9961
	Pd(II)	2.66 – 21.28	$2.772 \times 10^3$	$Y=0.0115x+0.0422$	0.0115	0.9982
	Pt(II)	4.88 – 39.02	$1.768 \times 10^3$	$Y=0.0076x+0.0043$	0.0076	0.9987
$L_2$	Ni(II)	1.47 – 11.74	$2.496 \times 10^3$	$Y=0.0213x+0.0354$	0.0213	0.9977
	Zn(II)	1.63 – 13.08	$2.056 \times 10^3$	$Y=0.021x+0.0129$	0.021	0.9957

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

### 8.5.3- حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة

الغرض من هذه الدراسة هو حساب ثابت أستقرارية المعقدات المحضرة ودرجة تفككها وتعتمد هذه الطريقة على نتائج النسب المولية للمعقدات المحضرة، إذ تم حساب الثوابت الاستقرارية للمعقدات من خلال المعادلات المذكور في الفقرة (8.8.2) في الفصل الثاني والنتائج موضحة في جدول (3-13)، ويظهر من خلالها أن المعقدات المحضرة تكون ذات أستقرارية حسب سلسلة ارفنج-ويليمز (Pt>Pd>Zn>Cu>Ni>Co) وهذا يعزز استخدام الكواشف لتقدير العناصر طيفيا<sup>(125,124)</sup>.

جدول (3-13) قيم درجات وثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة

Metal ion complex	As Valus	Am Valus	$\alpha$	$K_{st}$ L/mol	$K_{inst}$ mol/L	Log $K_{st}$ .	
L <sub>1</sub>	Co(II)	0.9361	1.2123	0.2278	$16.33 \times 10^8$	$0.061 \times 10^{-8}$	9.213
	Ni(II)	0.3164	0.4126	0.2332	$15.12 \times 10^8$	$0.066 \times 10^{-8}$	9.179
	Cu(II)	0.4519	0.5604	0.1936	$27.78 \times 10^8$	$0.036 \times 10^{-8}$	9.444
	Pd(II)	0.2872	0.3582	0.1982	$25.74 \times 10^8$	$0.039 \times 10^{-8}$	9.411
	Pt(II)	0.6375	0.7818	0.1846	$32.41 \times 10^8$	$0.031 \times 10^{-8}$	9.511
L <sub>2</sub>	Ni(II)	0.6819	0.8124	0.1606	$50.66 \times 10^8$	$0.019 \times 10^{-8}$	9.705
	Zn(II)	0.5336	0.6724	0.2064	$22.56 \times 10^8$	$0.044 \times 10^{-8}$	9.353

### 9.5.3- حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S$ , $\Delta H$ , $\Delta G$ ) لتكوين المعقدات

تعتبر دراسة الدوال الترموديناميكية للمعقدات المتكونة هو لمعرفة تأثير درجات الحرارة على تلقائية حصول التفاعل وعلى المحتوى الحراري للتفاعل من خلال حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ) حيث حسبت من خلال المعادلات المذكورة في الفقرة (9.8.2) في الفصل الثاني

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

وكما موضح في الجداول (14-3) و (15-3) وكذلك الاشكال (31-3) و(32-3) و(33-3) و(34-3) و(35-3) و(36-3) و(37-3).

وتبين النتائج في الجداول أن المعقدات المحضرة لها قيم موجبة من الانثالبي ( $\Delta H$ ) وهذا يدل على أن المعقدات المحضرة تكون ذات تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic) وهذا بسبب الترابط القوي بين الأيونات الفلزية والليكاندين، وقيم الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) سالبة هذا يدل على أن التفاعلات تكون تلقائية<sup>(127,126)</sup>. في حين نلاحظ أن الانتروبي ( $\Delta S$ ) تكون ذات قيم موجبة ومعروف أن الانتروبي هو مقياس لعشوائية التفاعل وظهور أصناف جديدة في محيط التفاعل وكلما كانت قيم الانتروبي موجب زادت من عشوائية التفاعل وهذا يدفع بالتفاعل لأنه يكون تلقائياً أي باتجاه تكوين المعقدات، وعندما تكون الاشارات مختلفة بين الانثالبي ( $\Delta H$ ) والانتروبي ( $\Delta S$ ) فإن الطاقة الحرة تأخذ إشارة الانثالبي ( $\Delta H$ ) بغض النظر عن درجات الحرارة وهذا يدل على درجات الحرارة لا تؤثر على التفاعلات لكن النتائج تبين أن الاشارات بين ( $\Delta H$ ) و( $\Delta S$ ) تكون واحدة (موجبة) لذلك فإن التفاعل يعتمد بصورة عامة على درجات الحرارة فهي التي تتحكم بتلقائية التفاعل أو غير تلقائيته<sup>(128)</sup>.

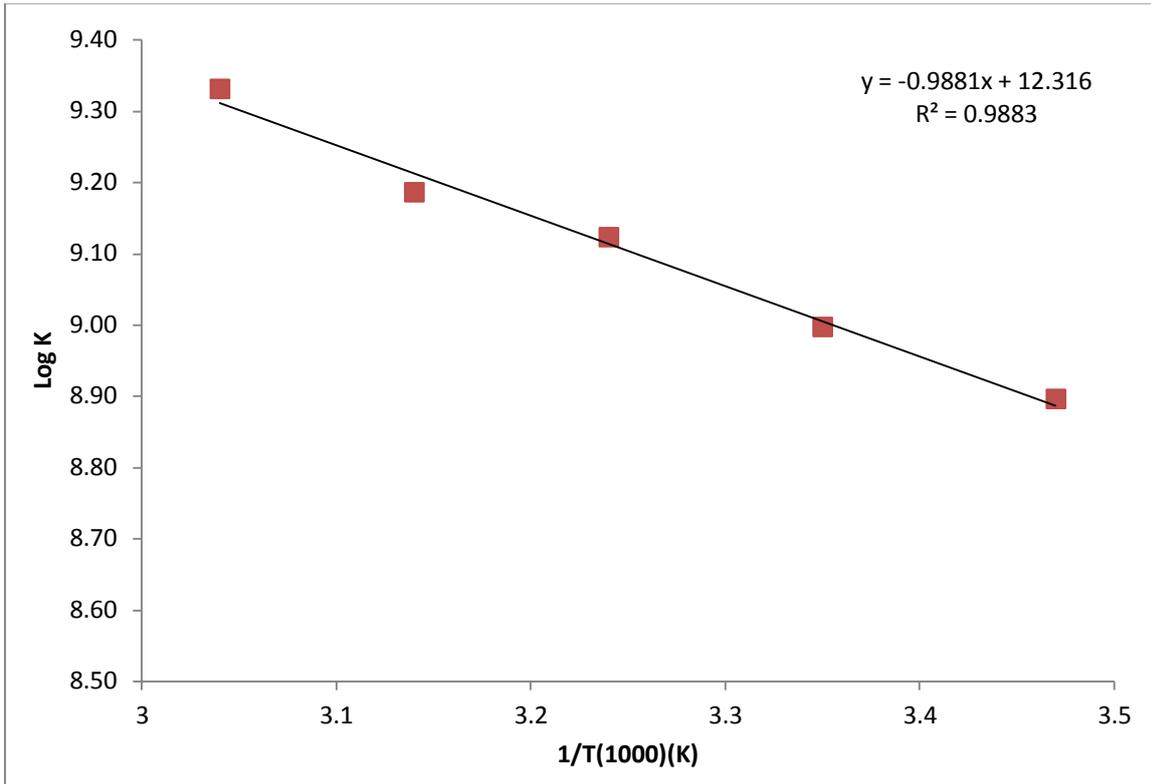
جدول (14-3) قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار للمعقدات Cu(II) و Ni(II) و Co(II) و Pd(II) و Pt(II) في درجات حرارية مختلفة

Metal ion complex	T(K)	$\frac{1}{T(K^{-1})} \times 10^3$	log K	$-\Delta G$ Kj. mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ Kj. mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>	
L <sub>1</sub>	Co(II)	288	3.47	8.896	49.071	0.0189	170.4
		298	3.35	8.997	51.352		172.4
		308	3.24	9.123	53.791		174.7
		318	3.14	9.186	56.556		177.9
		328	3.04	9.331	58.618		178.8
	Ni(II)	288	3.47	10.608	58.488	0.0157	203.1
		298	3.35	10.683	60.944		204.6
		308	3.24	10.786	63.597		206.5
		318	3.14	10.866	66.147		208.1
		328	3.04	10.957	68.8		209.8
	Cu(II)	288	3.47	10.148	55.949	0.0294	194.4
		298	3.35	10.319	58.867		197.6
		308	3.24	10.447	61.597		200.1
		318	3.14	10.627	64.693		203.5
		328	3.04	10.818	67.927		207.2

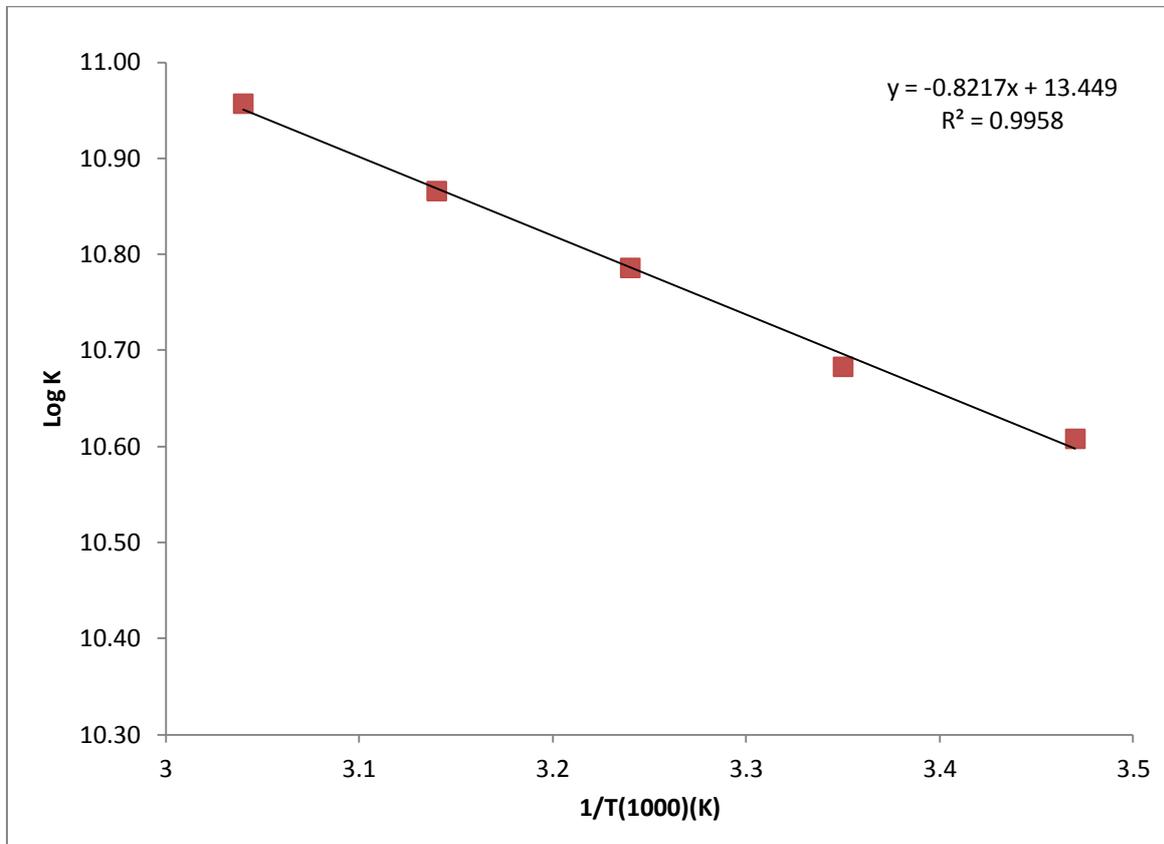
L <sub>1</sub>	Pd(II)	288	3.47	9.861	54.370	0.0086	188.8
		298	3.35	9.917	56.564		189.8
		308	3.24	9.96	58.729		190.7
		318	3.14	10.012	60.952		191.7
		328	3.04	10.054	63.131		192.5
	Pt(II)	288	3.47	10.456	57.647	0.0179	200.2
		298	3.35	10.537	60.111		201.7
		308	3.24	10.643	62.275		202.2
		318	3.14	10.759	65.496		206.0
		328	3.04	10.847	68.112		207.7

جدول (3-15) قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرارية لمعقدي Ni(II) و Zn(II) في درجات حرارية مختلفة

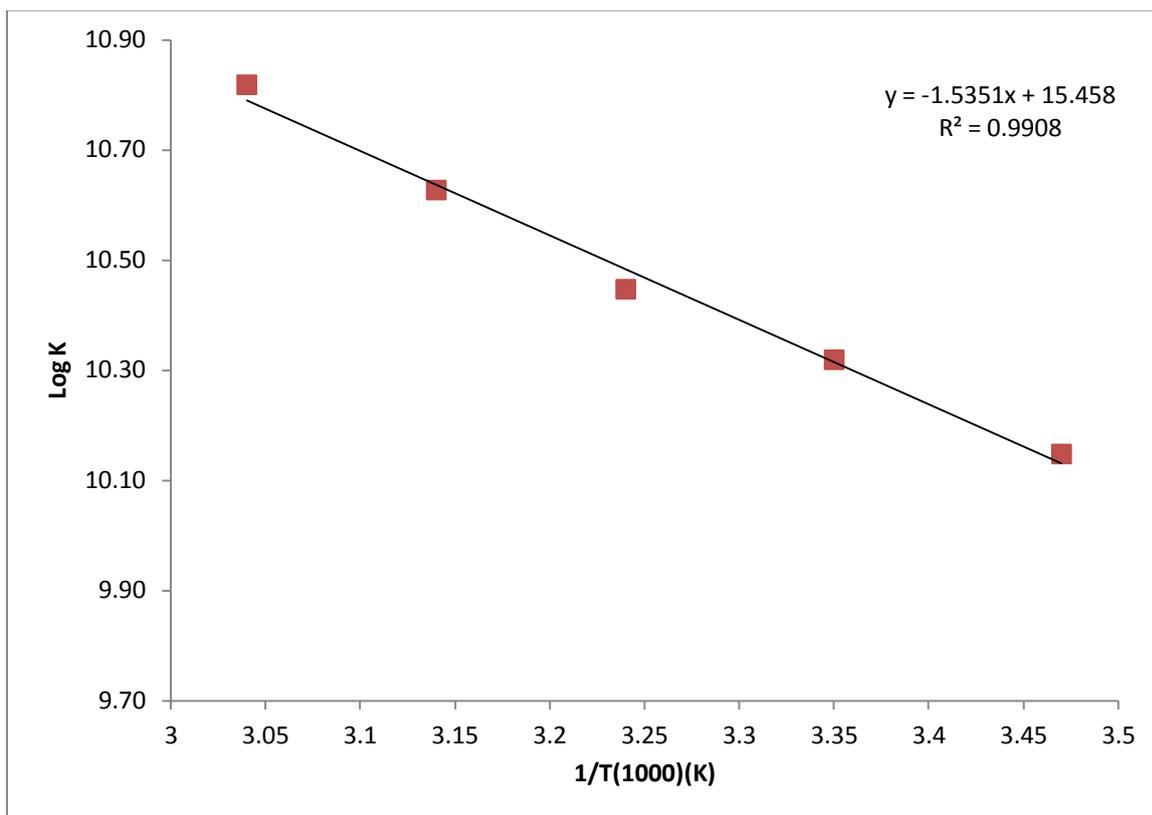
Metal ion complex	T(K)	$\frac{1}{T(K^{-1})} \times 10^3$	log K	$-\Delta G$ Kj. mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ Kj. mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>	
L <sub>2</sub>	Ni(II)	288	3.47	11.705	64.532	0.0182	224.1
		298	3.35	11.838	67.534		226.7
		308	3.24	11.929	70.336		228.4
		318	3.14	12.032	73.246		230.4
		328	3.04	12.117	76.084		232.1
	Zn(II)	288	3.47	11.344	62.593	0.027	217.4
		298	3.35	11.543	65.851		221.1
		308	3.24	11.673	68.827		223.5
		318	3.14	11.811	71.902		226.2
		328	3.04	11.965	75.132		229.1



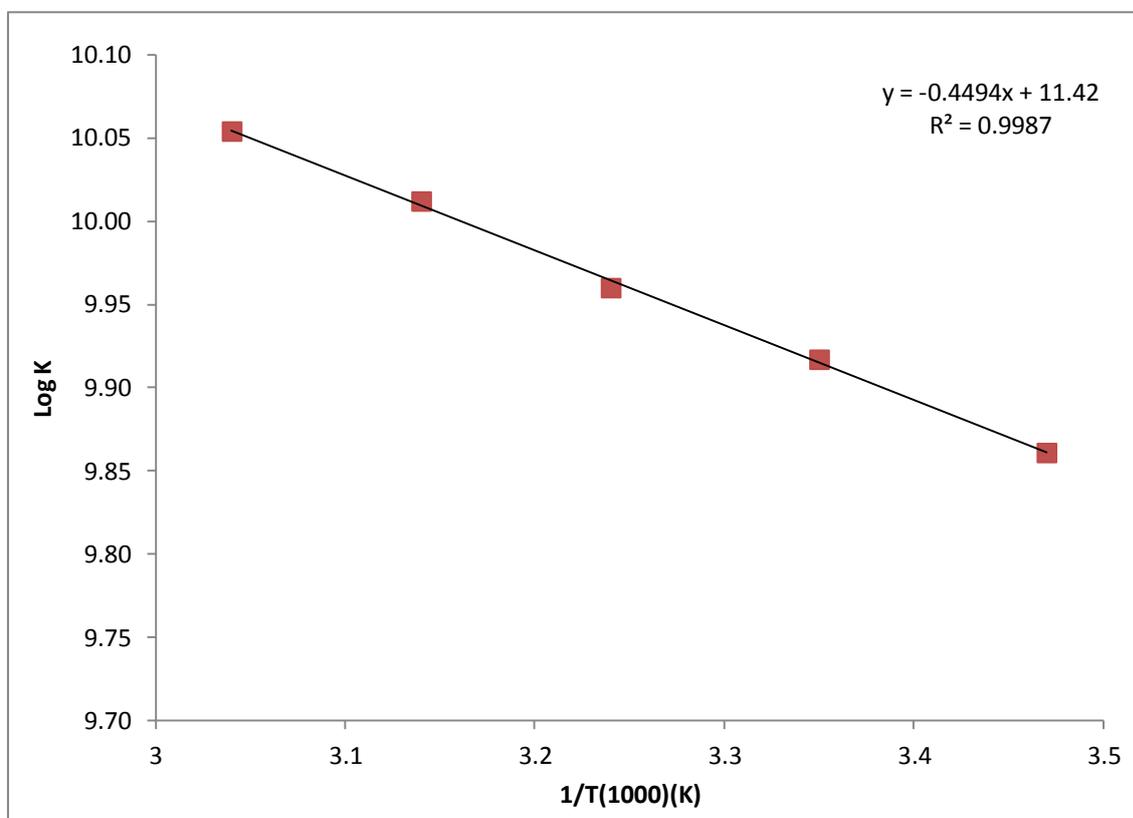
الشكل (31-3) العلاقة بين Log K و 1/T لمعدن الكوبلت (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



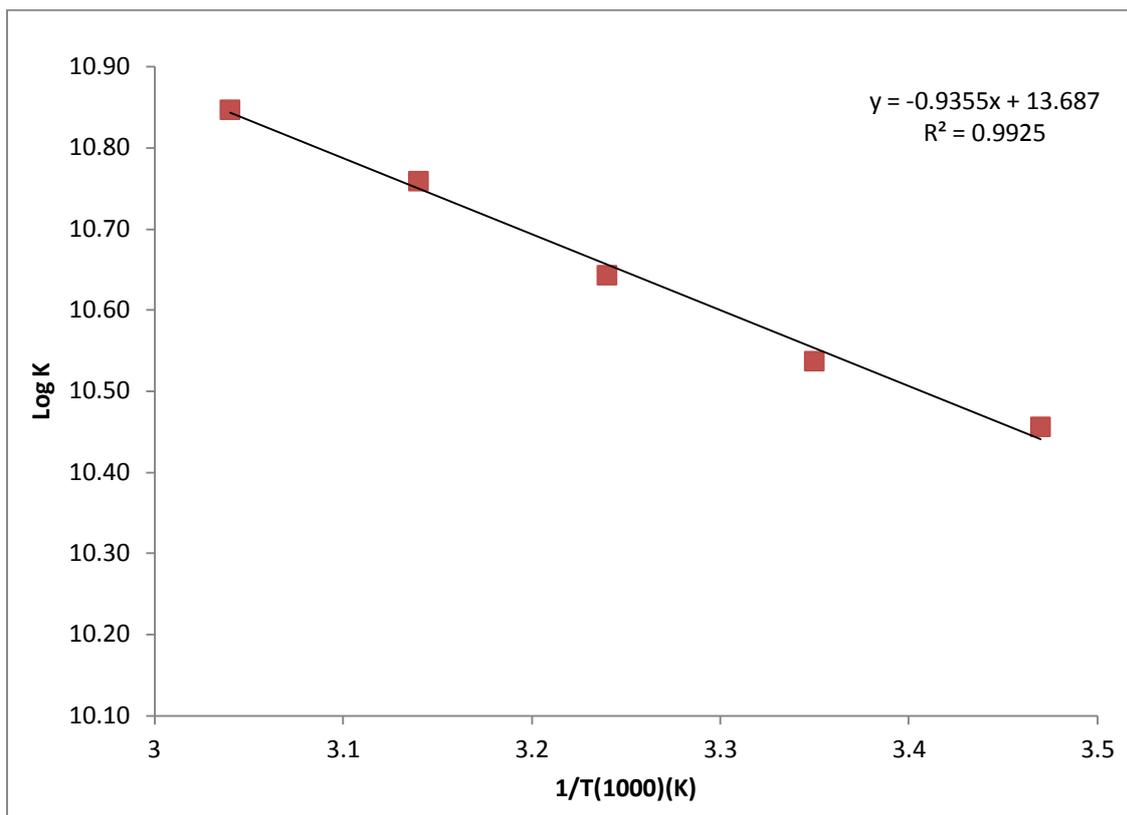
الشكل (32-3) العلاقة بين Log K و 1/T لمعدن النيكل (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



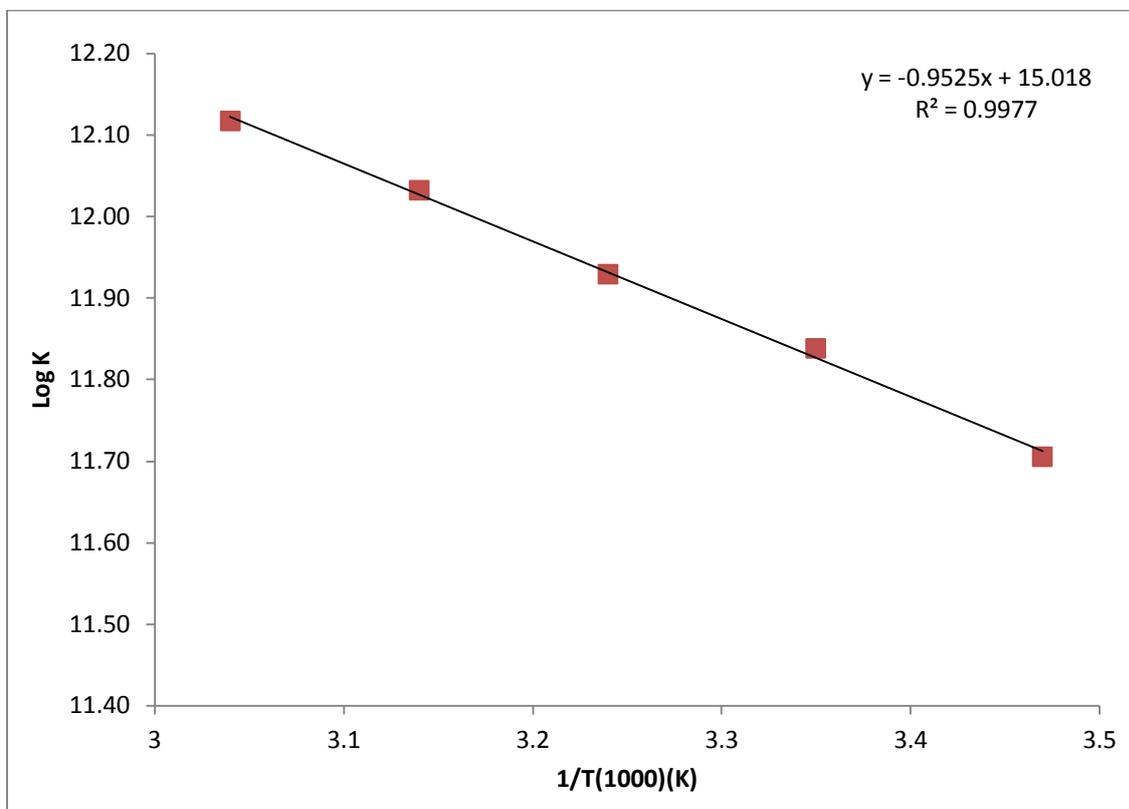
الشكل (33-3) العلاقة بين Log K و 1/T لمعقد النحاس (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



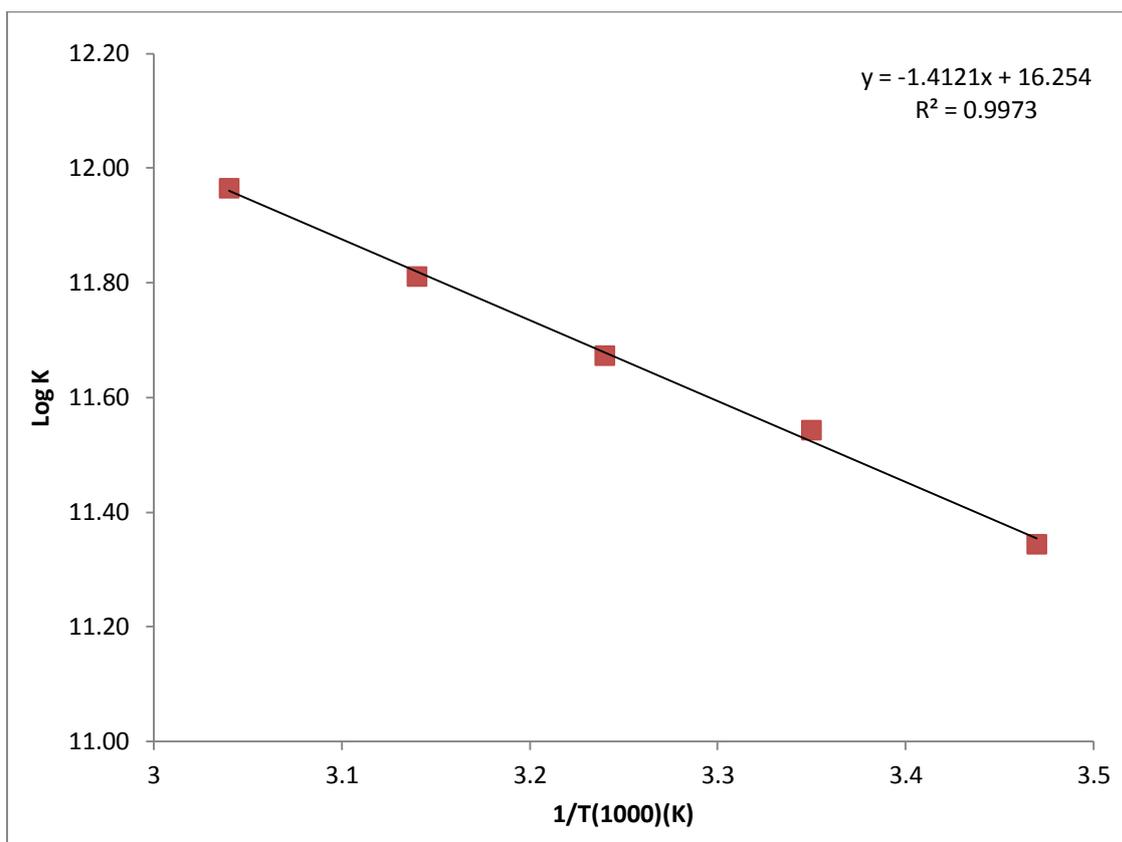
الشكل (34-3) العلاقة بين Log K و 1/T لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (35-3) العلاقة بين Log K و  $1/T$  لمعقد البلاتين (II) مع الليكاند ( $L_1$ )



الشكل (36-3) العلاقة بين Log K و  $1/T$  لمعقد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_2$ )



الشكل (37-3) العلاقة بين Log K و 1/T لمعقد الزنك (II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>)

### Preparation of Solid Complexes

### 6.3- تحضير المعقدات الصلبة

تم تحضير المعقدات بعد تثبيت الظروف الفضلى والحصول على نتائج من التراكيز وبالاعتماد على نتائج النسب المولية والتغيرات المستمرة وذلك بأذابة أملاح كلوريدات الأيونات الفلزية بالمحلول المنظم للدالة الحامضية الفضلى لكل معقد محضر وأذابة الليكاند بالكحول الايثيلي المطلق، فيتم إضافة محلول كحولي لليكاند الى محاليل كلوريدات الفلزية المذابة بالمحاليل الدارئة الفضلى وبالنسب المولية التي تم تحديدها لكل أيون فلزي وبعد ذلك يتم تسخين المزيج عند درجة حرارة بحدود (60-70) م° لمدة ساعة وبعد تكوين راسب رشح وجفف وتم إعادة بلورته بالكحول الايثيلي المطلق الساخن، وتبين أن المعقدات المحضرة تكون ذات أستقرارية عالية تجاه الضوء والهواء ولها ألوان مميزة لكل معقد محضر وتم تشخيص المعقدات المحضرة بالتقنيات (FT-IR و <sup>1</sup>H-NMR) والامتصاص الذري اللهبي كما تم الاستعانة بحسابات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية لاقتراح الاشكال الفراغية لهذه المعقدات، ويبين الجدول (3-16) الصيغ الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة المحضرة.

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

جدول (16-3) الصيغ الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة المحضرة

Complexes	Color	Yield %	$\lambda_{\max}$
$[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Dark brown	71.4 %	499
$[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Dark red	69.3 %	511
$[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Black	73.2 %	508
$[\text{Pd}(\text{L}_1)_2].4\text{H}_2\text{O}$	Dark red	74.96 %	495
$[\text{Pt}(\text{L}_1)_2].4\text{H}_2\text{O}$	Blue green	78.25 %	500
$[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Purple	79.72 %	505
$[\text{Zn}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Dark nutty	84.55 %	478

حيث أن  $\text{L}_2=(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)$  ،  $\text{L}_1=(\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2)$

### 7.3- ذوبانية المعقدات الصلبة Solubility of Solid Complexes

دراسة ذوبانية الليكاندين ومعقداتهما الصلبة في العديد من المذيبات القطبية النتائج مدرجة في

الجدول (17-3).

جدول (17-3) يوضح ذوبانية الليكاندين ومعقداتهما الصلبة في مذيبات مختلفة

Compounds	Solvents						
	Water	Methanol	Ethanol	DMF	DMSO	Acetone	Chloroform
$\text{L}_1$	—	×	+	+	+	+	×
$[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	+	+	+	+	+	+
$[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	×	+	+	+	+	+
$[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	×	+	+	+	×	×
$[\text{Pd}(\text{L}_1)_2].4\text{H}_2\text{O}$	—	×	+	+	+	+	×
$[\text{Pt}(\text{L}_1)_2].4\text{H}_2\text{O}$	—	—	+	+	+	+	×
$\text{L}_2$	—	×	+	+	+	+	×
$[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	×	+	+	+	+	+
$[\text{Zn}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	×	+	+	+	+	+

(—) غير ذائب ، (+) أذابة تامة ، (×) أذابة جزئية

حيث أن  $\text{L}_2=(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)$  ،  $\text{L}_1=(\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2)$

8.3- التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) لليكاندين والامتصاص الذري اللهبى لمعقداتهما

C.H.N Elemental Analysis of Ligands and The Atomic Absorption of Complexes

أستخدمت تقنية تحليل العناصر (C.H.N) لتشخيص الليكاندين المحضرين والامتصاص الذري اللهبى لتشخيص معقداتهما الصلبة، وتم أدراج النتائج في الجدول (3-18) وعند مقارنة النتائج المستحصل عليها عمليا مع النتائج المحسوبة نظريا وجد أن التقارب كبير مما يؤكد صحة النسب المضافة من (فلز:ليكاند) وهذا يدعم صحة الصيغ المقترحة لهذه المعقدات.

جدول (3-18) نتائج التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) لليكاندين والامتصاص الذري اللهبى لمعقداتهما

Ligands	Molecular formula (M.wt)	% Exp.(Cal.)		
		% C	% H	% N
L <sub>1</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (359)	74 (73.54)	5.8 (5.85)	11.69 (11.69)
L <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (396)	66.54 (72.73)	4.51 (5.05)	12.14 (14.14)
Complexes	Molecular formula (M.wt)	% M Exp.(Cal.)		
[Co(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Co (810.93)	8.13 (7.27)		
[Ni(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Ni (810.69)	8.00 (7.24)		
[Cu(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu (815.55)	7.08 (7.79)		
[Pd(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]. 4H <sub>2</sub> O	C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Pd (894.42)	11.67 (11.89)		
[Pt(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]. 4H <sub>2</sub> O	C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Pt (983.08)	16.47 (19.84)		
[Ni(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Ni (884.69)	6.44 (6.63)		
[Zn(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Zn (891.38)	7.25 (7.33)		

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

### Molar Conductivity Measurements 9.3- قياسات التوصيلية المولارية

تعتبر التوصيلية المولارية من الطرائق المهمة لمعرفة تأين المعقد في المحلول وفي الحالة الصلبة، وتستعمل هذه الطريقة للمحاليل بشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغ الايونية للمركب في المحلول وفي الحالة الصلبة<sup>(106)</sup>، فكلما كان عدد الايونات التي يحررها المعقد في المحلول أكثر كلما كانت درجة موصليته الكهربائية أكبر، والمعقد الذي لا يتأين له توصيلية كهربائية واطئة جدا يمكن أهملها، وكثيراً ما تستخدم المذيبات العضوية مثل (الايثانول المطلق والنيتروميثان و DMSO و DMF) وذلك لإمتلاكها ثابت عزل عال ولزوجة واطئة<sup>(129)</sup>، أما الماء فلا يمكن استخدامه كمذيب في قياسات التوصيلية المولارية وذلك لصعوبة تحلل المعقدات الكليتيية في الماء أو لصعوبة ذوبانها، ويوضح الجدول (19-3) قيم التوصيلية المولارية لأنواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة<sup>(130)</sup>.

جدول (19-3) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ( $\Lambda_m$ ) بوحدة ( $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) في مذيبات مختلفة ولأنواع مختلفة من الالكتروليتات.

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

ودرس التوصيلية المولارية لجميع المعقدات المحضرة في درجة حرارة المختبر وقيست بتركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) في مذيب الايثانول المطلق وذلك لمعرفة وجود الايونات السالبة داخل الكرة التناسقية (غير الكتروليتية) أو خارج الكرة التناسقية (الكتروليتية)، وعند الحصول على النتائج في الجدول (20-3) ومقارنتها مع الجداول القياسية تبين أن جميع المعقدات المحضرة تكون غير

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

الالكترولينية. وتم التأكد على عدم وجود أيونات الكلوريد خارج الكرة التناسقية بإضافة محلول نترات الفضة الى محاليل المعقدات إذ لوحظ عدم تعكر المحلول أو حصول راسب أبيض وهذا يتفق مع النتائج التي تم توقعها في اقتراح الاشكال الفراغية لتلك المعقدات<sup>(131)</sup>.

جدول (3-20) قيم التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة في مذيب الايثانول

Metal ion	معقدات الليكاند L <sub>1</sub>					معقدات الليكاند L <sub>2</sub>	
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)	Zn(II)
Λm (Ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) in Ethanol	46.9	25.5	42.3	23.7	28.2	35.8	24.8

### 10.3- قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic Sensitivity Measurements

تعد قياسات الحساسية المغناطيسية من التقنيات الخاصة بالالكترونات المنفردة فتعتبر من النتائج المكملة في تشخيص المعقدات من أجل الوصول الى اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات<sup>(132)</sup>، وكذلك تعطي الحساسية المغناطيسية معلومات عن المركب من ناحية التركيب الالكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الانتقالية. عند احتواء الذرة المركزية على إلكترون منفرد أو أكثر فالمعقد سيعطي خواصا بارامغناطيسية وفي حال عدم احتواء الذرة المركزية على الكترونات منفردة سيؤدي الى ظهور خواص الدايا مغناطيسية للمعقد قيد الدراسة<sup>(133)</sup>، وتحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة الحركة الاوربيتالية والحركة البرمية فالمعقدات تكون ذات برم عال أو واطئ ويسمى بالعزم المغناطيسي النظري كما في العلاقة الآتية:-

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \dots \dots \dots (1-3)$$

حيث أن:-

S = عدد كم البرم الكلي      L = عدد كم الزخم الزاوي الاوربيتالي الكلي

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية عندما تكون قيمة (L=0) لذلك يمكن كتابة المعادلة (1-3) بالصيغة التالية:-

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \quad B.M \dots \dots \dots (2-3)$$

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

عندما ( $S = \frac{n}{2}$ ) فإن العلاقة تكتب بالشكل الآتي:-

$$\mu_S = \sqrt{n(n + 2)} \quad \text{B. M} \dots \dots \dots (3 - 3)$$

$n =$  عدد الالكترونات المفردة للذرة المركزية

وتم حساب العزم المغناطيسية المؤثر ( $\mu_{\text{eff}}$ ) للمعقدات الفلزية المحضرة عند درجة (298 °K) بعد تصحيح الدايمغناطيسية للذرات في الجزيئات والايونات الفلزية بأستخدام قيم (ثوابت باسكال) وفقا للمعادلات الآتية:-

$$X_M = X_g \times M. wt \quad \dots \dots \dots (4 - 3)$$

$$X_A = X_M - D \quad \dots \dots \dots (5 - 3)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{X_A \cdot T} \quad \text{B. M} \dots \dots \dots (6 - 3)$$

حيث أن :-

$\mu_{\text{eff}}$  : العزم المغناطيسي الفعال  $X_A$  : الحساسية المغناطيسية الذرية

$X_g$  : الحساسية المغناطيسية الغرامية (الوزنية)  $X_M$  : الحساسية المغناطيسية المولارية

$T$  : درجة الحرارة المطلقة  $\text{B. M}$  : وحدة العزم المغناطيسي ( بورمغناطون )

$D$  : معامل التصحيح الدايمغناطيسي.

وسنتناول طريقة حساب العزم المغناطيسي المؤثر ( $\mu_{\text{eff}}$ ) لمعقد الكوبلت (II)، وبنفس الطريقة تم حساب العزم المغناطيسي للمعقدات الاخرى، والقيم موضحة في الجدول (3-21):-

Co(II)-Complex

$$X_M = X_g \times M. wt = 0.124 \times 10^{-4} \times 810.93 = 10.056 \times 10^{-3}$$

$$X_A = X_M - D$$

حساب معامل التصحيح لمعقد الكوبلت (II) :

$$H = 44 \times -2.93 \times 10^{-6} = -128.92 \times 10^{-6}$$

$$C = 44 \times -6 \times 10^{-6} = -264 \times 10^{-6}$$

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

$$C_{\text{ring}} = 36 \times -0.24 \times 10^{-6} = -8.64 \times 10^{-6}$$

$$N = 6 \times -5.57 \times 10^{-6} = -33.42 \times 10^{-6}$$

$$O = 6 \times -4.61 \times 10^{-6} = -27.66 \times 10^{-6}$$

$$N=C = 2 \times 8.15 \times 10^{-6} = 16.3 \times 10^{-6}$$

$$N=N = 2 \times 1.8 \times 10^{-6} = 3.6 \times 10^{-6}$$

$$C=C = 18 \times 5.5 \times 10^{-6} = 99 \times 10^{-6}$$

$$Co^{+2} = -12.8 \times 10^{-6}$$

$$D = -356.54 \times 10^{-6} \quad \text{(II) وبعد جمع القيم نحصل على معامل التصحيح لمعقد الكوبلت}$$

$$X_A = X_M - D = 10.056 \times 10^{-3} + 356.54 \times 10^{-6} = 10.41 \times 10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A \cdot T} = 2.828 \sqrt{10.41 \times 10^{-3} \times 298}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 4.98 \text{ B.M}$$

حساب القيمة النظرية لمعقد الكوبلت (II)

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(3+2)} = 3.87 \text{ B.M}$$

تعلل الزيادة في القيمة العملية الى وجود مساهمة أوربتالية أضافة الى البرمية في زيادة قيمة العزم المغناطيسي الناتج من معادلة رقم (1-3)<sup>(134)</sup>.

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad \dots \dots \dots (1-3)$$

جدول (21-3) قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات

Complexes	الحساسية الغرامية $X_g$	الحساسية المولارية $X_M$	معامل التصحيح الدايامغناطيسية $D$	الحساسية الذرية $X_A$	العزم المغناطيسي المؤثر ( $\mu_{\text{eff}}$ )(B.M)
[Co(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	$0.124 \times 10^{-4}$	$10.056 \times 10^{-3}$	$-356.54 \times 10^{-6}$	$10.41 \times 10^{-3}$	4.98
[Ni(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	$0.069 \times 10^{-4}$	$5.594 \times 10^{-3}$	$-356.54 \times 10^{-6}$	$5.951 \times 10^{-3}$	3.76
[Cu(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	$0.013 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$-356.54 \times 10^{-6}$	$1.416 \times 10^{-3}$	1.84
[Pd(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	0.00	---	---	---	Di
[Pt(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	0.00	---	---	---	Di
[Ni(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	$0.052 \times 10^{-4}$	$4.6 \times 10^{-3}$	$-372.68 \times 10^{-6}$	$4.973 \times 10^{-3}$	3.44
[Zn(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.00	---	---	---	Di

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

وتبين النتائج الموضحة في الجدول (3-21) أن العزم المغناطيسي المؤثر لمعقد الكوبلت (II) مع الليكاند ( $L_1$ ) يكون ذا صفات بارامغناطيسية وذلك بسبب وجود ثلاثة إلكترونات منفردة في أوربيتال (3d) وهذا يتفق مع قيم العزوم لمعقدات الكوبلت (II) ذات شكل هندسية ثماني السطوح ذي التهجين ( $sp^3d^2$ ) وهو معقد أوربيتال خارجي وظهرت القيمة العملية أكثر لوجود مساهمة أوربتالية في قيمة العزم المغناطيسي<sup>(135)</sup>، وكذلك أظهر العزم المغناطيسي المؤثر لمعقد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_1$ ) صفات بارامغناطيسية بسبب وجود إلكترونين منفردين في أوربيتال (3d) وهذه القيم مشابهة لمعقد النيكل (II) ذي شكل هندسي ثماني السطوح ذي التهجين ( $sp^3d^2$ )<sup>(136)</sup>. أن قيمة العزم المغناطيسي المؤثرة لمعقد النحاس (II) الموضحة في الجدول (3-21) تدل على أن هذا المعقد له صفات بارامغناطيسية تعود لوجود إلكترون واحد منفرد في الغلاف (3d) لذلك يكون الشكل الهندسي للمعقد هو ثماني السطوح المشوه (Z-in أو Z-out) ذي التهجين ( $sp^3d^2$ ) وهو معقد أوربيتال خارجي<sup>(137,138)</sup>، في حين أظهرت العزوم المغناطيسية لمعقدات البلاديوم والبلاتين (II) مع الليكاند ( $L_1$ ) صفات ديامغناطيسية وهذه القيم مشابهة لمعقدات البلاديوم والبلاتين (II) ذات أشكال هندسية مربع مستوي ذي التهجين ( $dsp^2$ )<sup>(139)</sup>. أما العزم المغناطيسي لمعقد النيكل (II) مع الليكاند ( $L_2$ ) ذي الصفات بارامغناطيسية لوجود إلكترونين منفردين في أوربيتال (3d) وتتخذ شكل هندسي ثماني السطوح وتهجين ( $sp^3d^2$ )<sup>(140)</sup>، في حين تكون الحساسية المغناطيسية لمعقد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ ) ديامغناطيسية والشكل الهندسي ثماني السطوح ذي تهجين ( $sp^3d^2$ ) وذلك لعدم وجود إلكترونات منفردة في أوربيتال (3d)<sup>(141)</sup>.

### 11.3- أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

أن الغاية من دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء هو تشخيص مواقع الحزم للمعقدات الفلزية والليكاندين المحضرين بالاعتماد على ما توافر في الأدبيات<sup>(142,143)</sup> حول مواقع حزم مجموعة شف الجسرية (-C=N-) وملاحظة التغيرات الحاصلة لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الليكاندين من الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات.

#### 1.11.3- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_1$ ) ومعقداته

شخص الليكاند الحر (HPIEPAMP) عن طريق تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) له والموضح في الشكل (3-38) ومقارنته بأطياف (FT-IR) للمعقدات الفلزية. لوحظ من الأشكال (39-3) و(40-3) و(41-3) و(42-3) و(43-3) أن الحزم في أطياف المعقدات الفلزية قد عانت من

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

تغيرات ملحوظة في الشدة والموقع عند مقارنتها مع حزم الليكاند الحر ( $L_1$ ) لكنها تتشابه مع بعضها في معظم الاحيان ويعود السبب لهذه التشابه الى وجود نفس التأثيرات على أهنزاز المجاميع الفعالة لليكاند، بالاضافة الى ذلك حدوث أزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم ويعود ذلك الى حدوث تناسق وتكوين المعقدات التناسقية. أظهر الليكاند حزمة أمتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند تردد ( $3339 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى أهنزازات الامتصاصية للأصرة  $\nu(\text{OH})$  لمجموعة الهيدروكسيل في الليكاند الحر، في حين ظهرت حزم الامتصاص للمعقدات  $\text{Co(II)}$  و  $\text{Ni(II)}$  و  $\text{Cu(II)}$  و  $\text{Pd(II)}$  و  $\text{Pt(II)}$  مع الليكاند ( $L_1$ ) العائدة لمجموعة  $\nu(\text{OH})$  بترددات أعلى وبتغير في الموقع والشدة لجميع المعقدات دلالة على حدوث تأصر عن طريق مجموعة الهيدروكسيل بعد أن تفقد بروتونها<sup>(144)</sup>. أظهر الطيف حزم امتصاص عند التردد ( $659 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $419 \text{ cm}^{-1}$ ) العائدة لمط الاصرة  $\nu(\text{M-N})$  و  $\nu(\text{M-O})$  على التوالي<sup>(145)</sup> وقد لوحظ أن هذه الترددات تظهر في منطقة التردد الواطئ من أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات ولم نجد هذه الترددات في طيف الليكاند الحر<sup>(146)</sup>، وأظهر طيف الأشعة تحت الحمراء أن الليكاند ( $L_1$ ) يسلك سلوك ليكاند ثنائي السن حيث يتناسق عند منطقتين ذرة الاوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية وذرة النتروجين لمجموعة الأزوميثين ليعطي حلقة خماسية كليتية حيث تزيد من أستقرارية المعقدات الفلزية المتكونة.

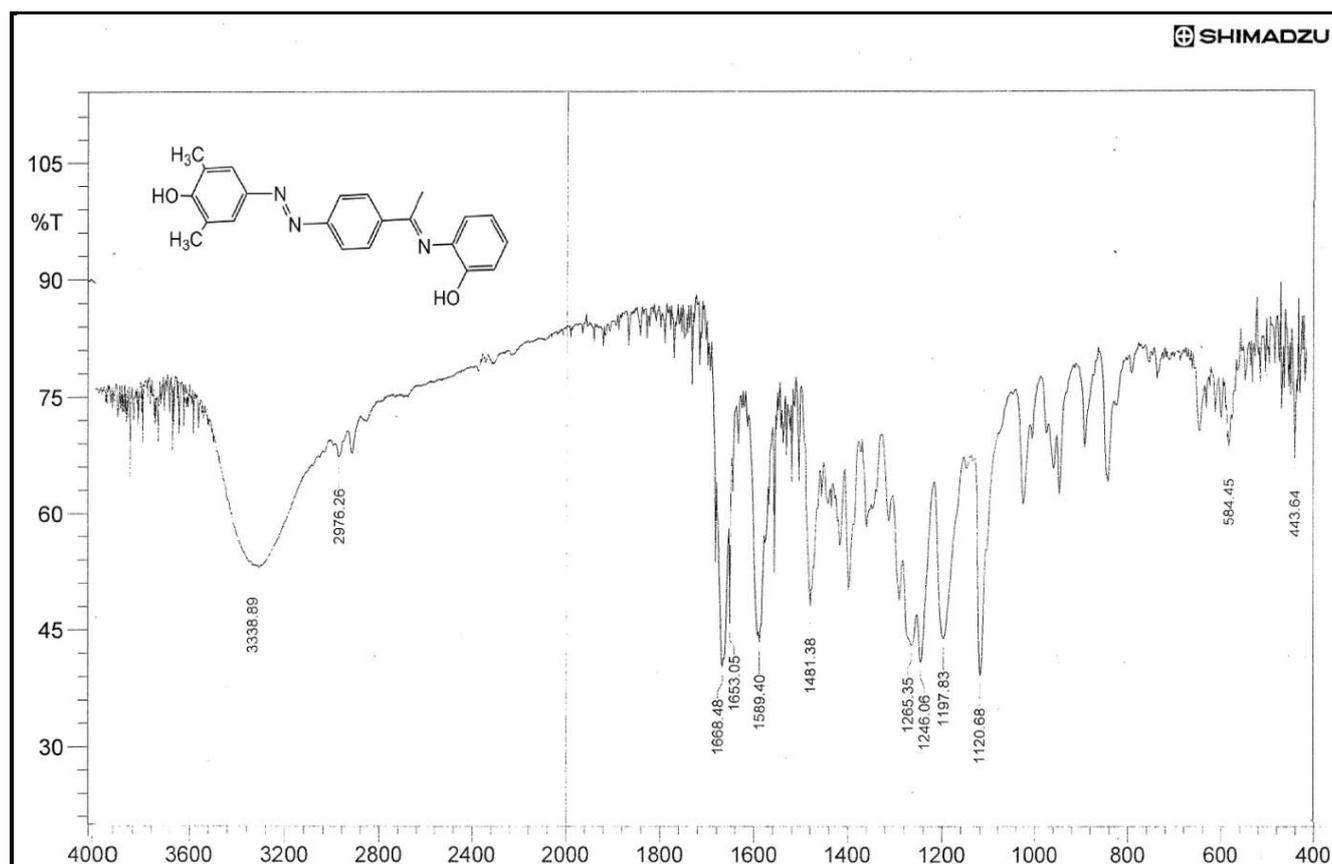
تعتبر منطقة الطيف المحصورة بين ( $400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) من المناطق المهمة جدا في طيف الأشعة تحت الحمراء إذ تضم حزم أمتصاص للمجاميع الفعالة عند تفسير الليكاند والمعقدات الفلزية منها مجاميع  $\nu(\text{N=N})$  و  $\nu(\text{C=N})$  و  $\nu(\text{C=C})$  والمجاميع الفعالة الاخرى، حيث أظهر الليكاند ( $L_1$ ) طيف صبغة الأزو للحلقة المتجانسة حزم امتصاص عند تردد ( $1668 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود للأصرة  $\nu(\text{C=N})$  لمجموعة الأزوميثين، وقد لوحظ أن هذه الحزم قد عانت من تغيرات في الشكل والشدة والموقع لجميع المعقدات الفلزية عند حدوث عملية التناسق بين الليكاند والايونات المعنية بالدراسة<sup>(148,147)</sup>، يوضح الجدول (3-22) ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_1$ ) ومعقداته الفلزية.

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

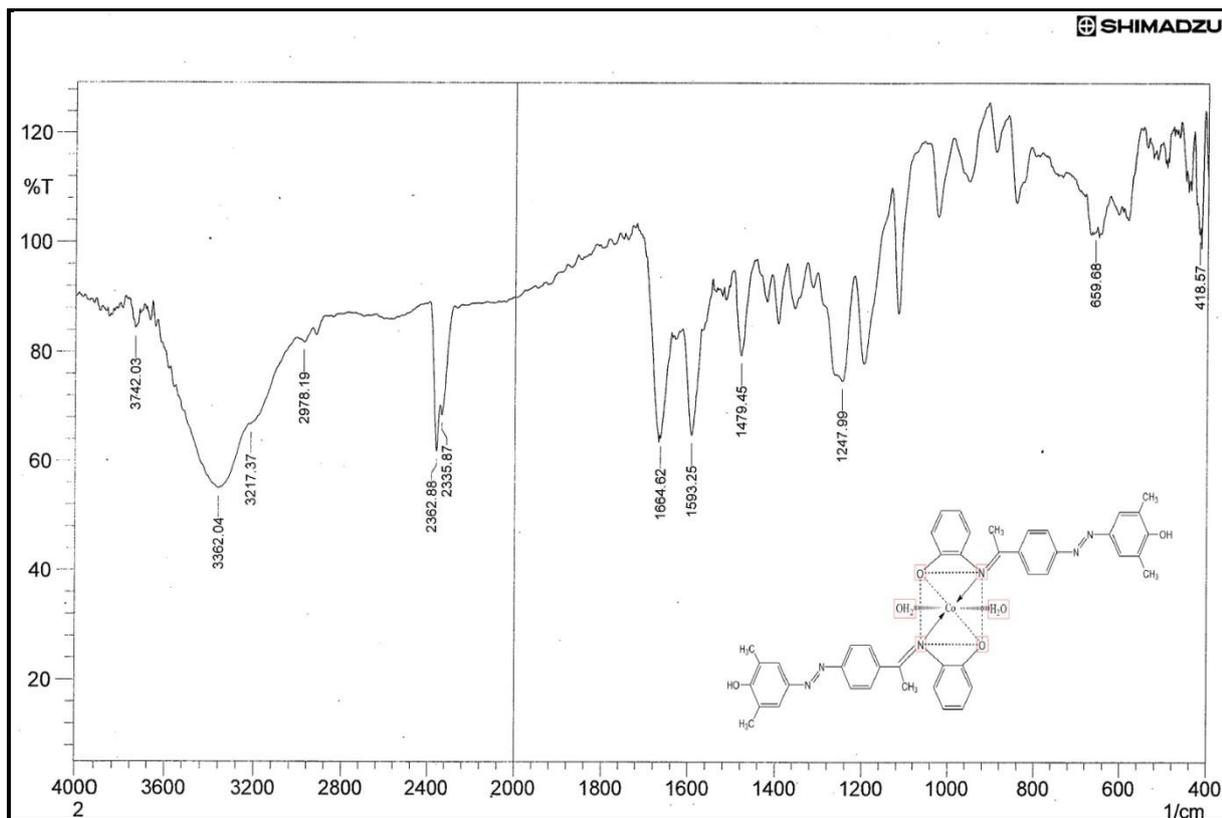
جدول (22-3) ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء (cm<sup>-1</sup>) لليكاند (L<sub>1</sub>) ومعقداته الفلزية

No.	Compound	$\nu$ (O-H)	$\nu$ (C=C)	$\nu$ (N=N)	$\nu$ (C=N)	$\nu$ (M-O)	$\nu$ (M-N)
1	L <sub>1</sub> = (C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	(3339)s	(1589)s	(1481)m	(1668)s	---	---
2	[Co(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	(3362)s	(1593)s	(1479)m	(1665)s	(419)m	(659)w
3	[Ni(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	(3358)s	(1591)s	(1479)m	(1664)s	(419)m	(649)w
4	[Cu(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	(3144)s	(1597)s	(1474)m	(1680)s	(495)m	(651)w
5	[Pd(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	(3275)s	(1591)s	(1481)m	(1668)s	(465)m	(650)w
6	[Pt(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	(3180)s	(1593)s	(1479)m	(1664)s	(495)m	(651)w

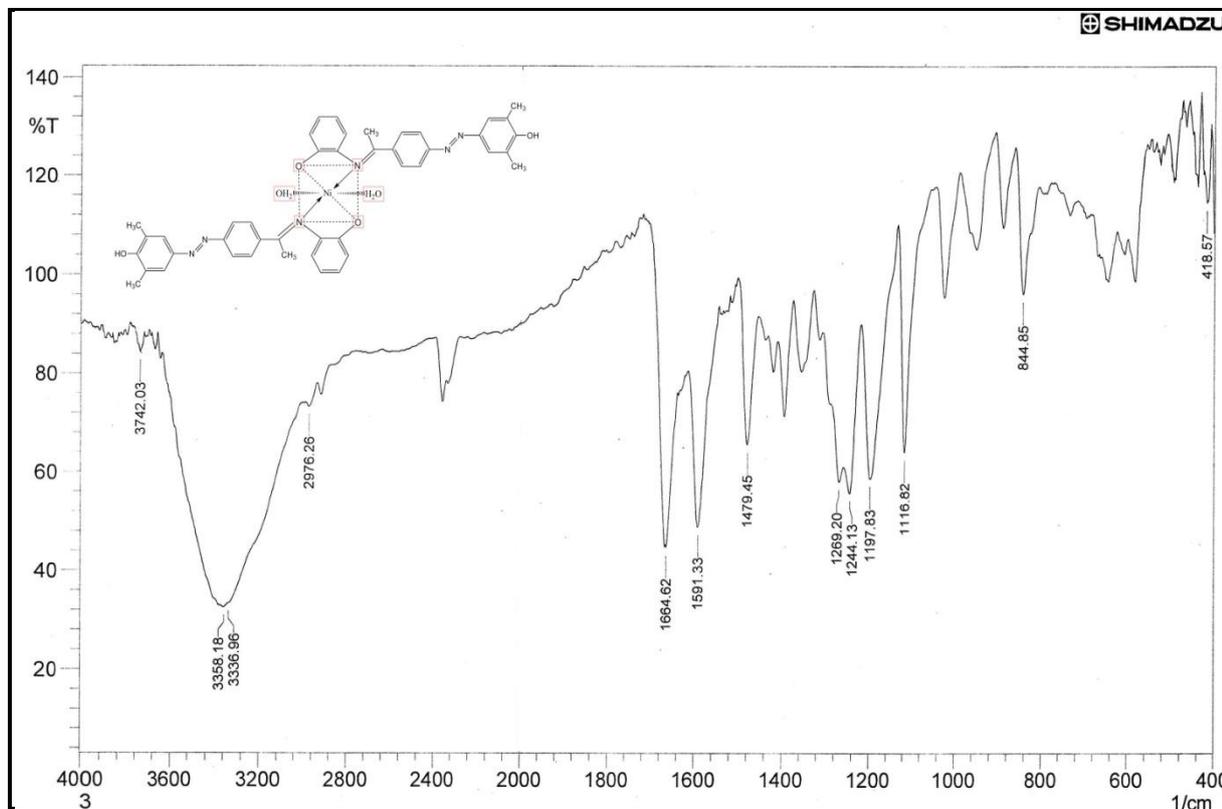
(S= strong; m = medium; w = weak; vw = very weak)



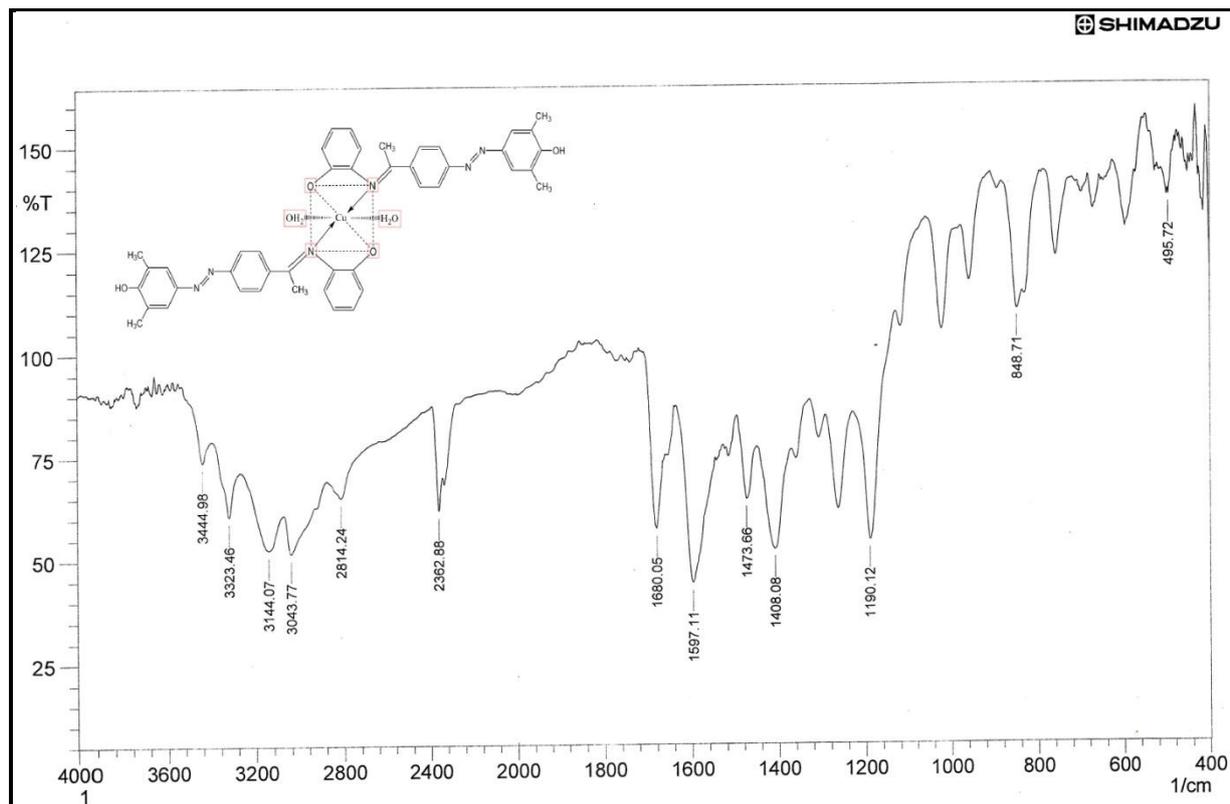
الشكل (38-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>1</sub>)



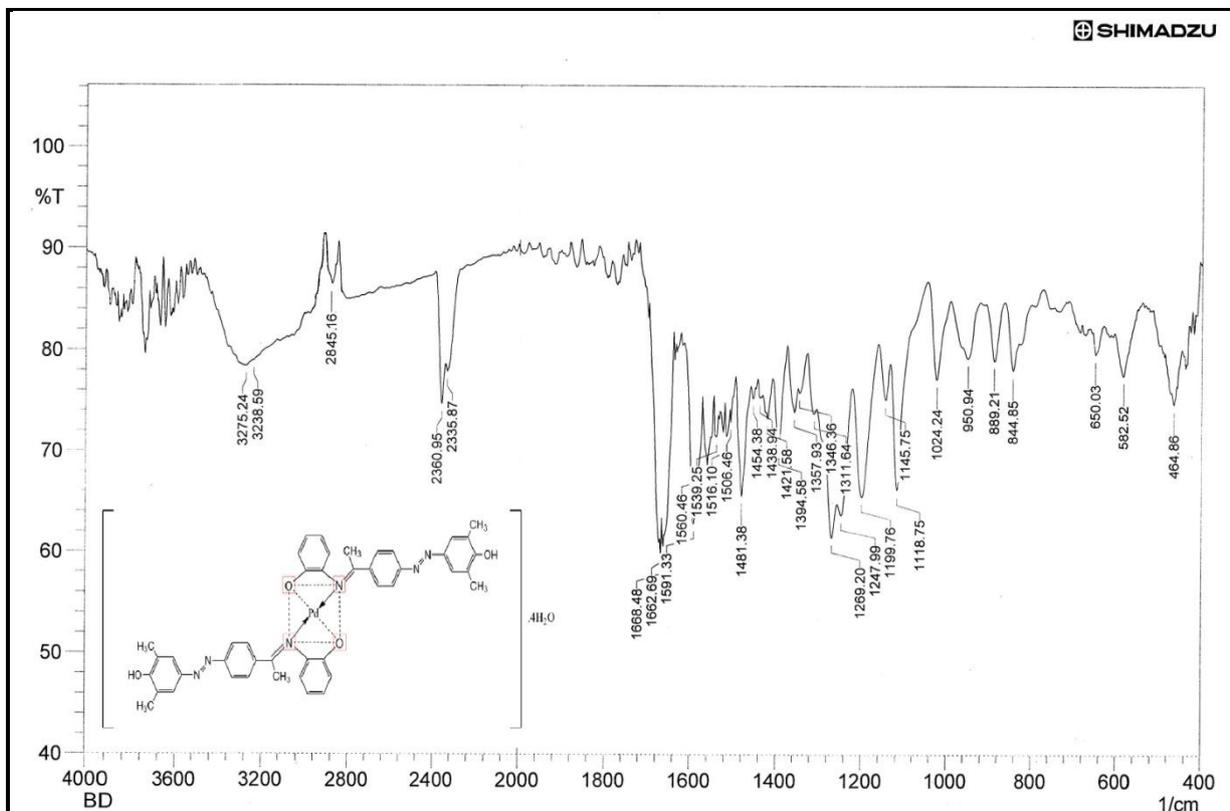
الشكل (39-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



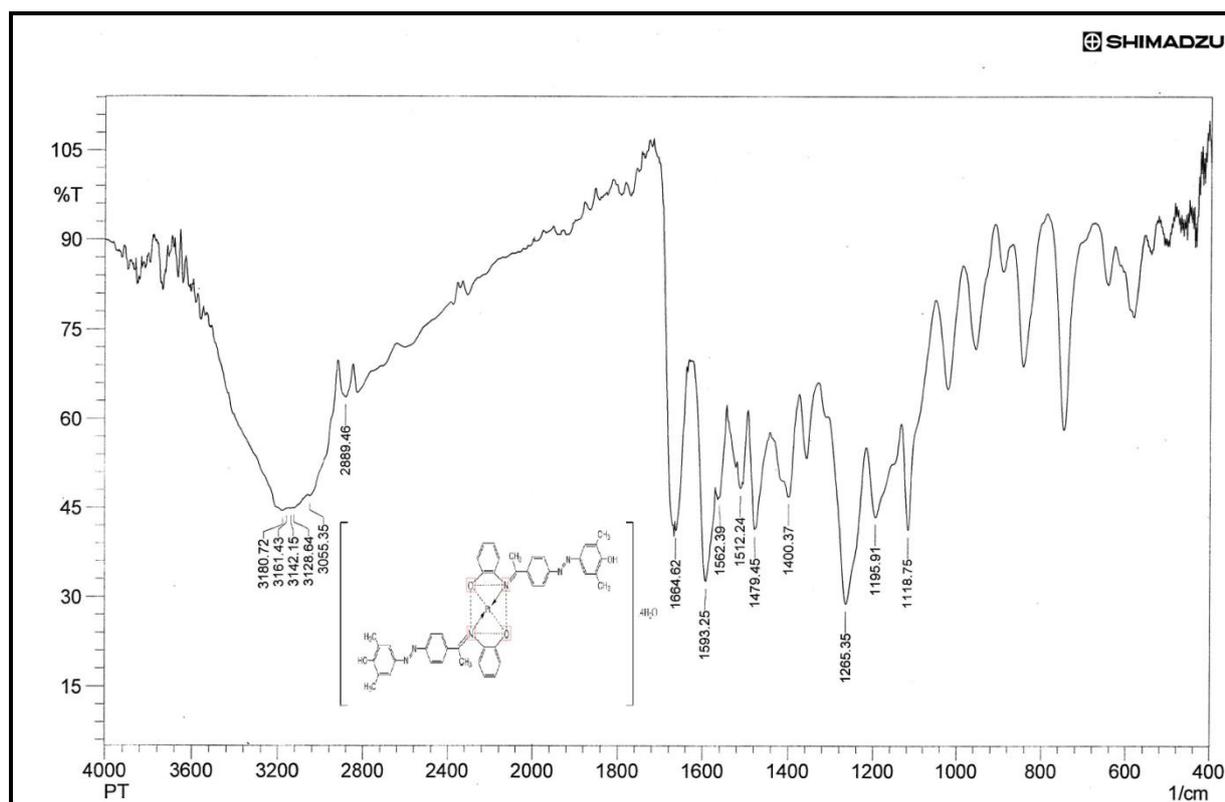
الشكل (40-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (3-41) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (3-42) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (3-43) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد البلائين (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)

### 2.11.3- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>2</sub>) ومعقيه

شخص الليكاند الحر (L<sub>2</sub>) عن طريق تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) له والموضح في الشكل (3-44) ومقارنته بأطياف (FT-IR) للمعقدين الفلزيين والموضحين بالشكلين (3-45) و(3-46) إذ وجد أن حزم أطياف المعقدات الفلزية قد عانت من تغيرات ملحوظة في الشدة والموقع عند مقارنتها مع حزم الليكاند الحر (L<sub>2</sub>) ووجد أيضا تشابه أطياف المعقدات مع بعضها في معظم الاحيان ويعود السبب لهذه التشابه الى وجود نفس التأثيرات على اهتزاز المجاميع الفعالة لليكاند، بالاضافة الى ذلك حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم وذلك بسبب حدوث تناسق وتكوين المعقدات التناسقية. أظهر الليكاند حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند تردد (3281 cm<sup>-1</sup>) تعود الى اهتزازات الامتصاصية للأصرة ν(OH) لمجموعة الهيدروكسيل في الليكاند الحر، في حين ظهرت حزم الامتصاص للمعقدين Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>) العائدة لمجموعة ν(OH) بترددات أعلى وبتغير في الموقع والشدة لجميع المعقدات دلالة على ذلك حدوث تاصر عن طريق مجموعة الهيدروكسيل بعد أن تفقد بروتونها<sup>(144)</sup>.

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

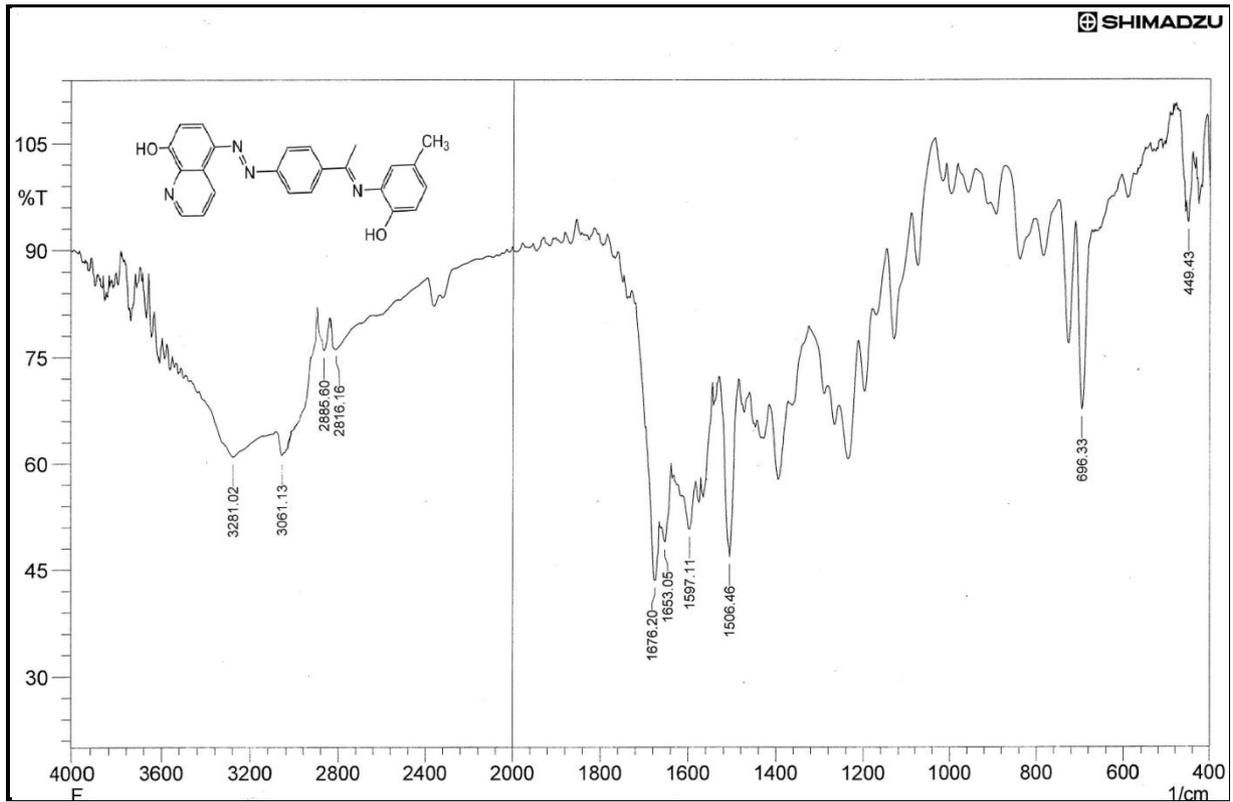
أظهر الطيف حزم امتصاص عند مدى التردد ( $623 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $499 \text{ cm}^{-1}$ ) العائدة لمط الاصرة  $\nu(\text{M-N})$  و  $\nu(\text{M-O})$  على التوالي<sup>(145)</sup> وقد لوحظ أن هذه الترددات تظهر في منطقة التردد الواطئ من أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات ولم نلاحظ هذه الترددات في طيف الليكاند الحر<sup>(146)</sup>، ويبين طيف الأشعة تحت الحمراء أن الليكاند ( $L_2$ ) يرتبط بالفلز من خلال عملية التناسق عند منطقتي ذرة الاوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية وذرة النتروجين لمجموعة الأزوميثين لذلك يسلك الليكاند ( $L_2$ ) سلوك ليكاند ثنائي السن فيعطي حلقة خماسية كليثية تزيد من استقرارية المعقدات الفلزية المتكونة.

منطقة الطيف الممتدة بين ( $400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) تعتبر من المناطق المهمة جدا في طيف الأشعة تحت الحمراء فتضم حزم امتصاص للمجاميع الفعالة عند تفسير الليكاند والمعدقات الفلزية منها مجاميع  $\nu(\text{N=N})$  و  $\nu(\text{C=N})$  و  $\nu(\text{C=C})$  والمجاميع الفعالة الاخرى، فأظهر الليكاند ( $L_2$ ) حزم تردد مجموعة الازو للحلقة المتجانسة عند ( $1676 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود للأصرة  $\nu(\text{C=N})$  لمجموعة الأزوميثين، وقد لوحظ أن هذه الحزمة قد عانت من تغيرات في الشكل والشدة والموقع لجميع المعقدات الفلزية عند حدوث عملية التناسق بين الليكاند والايونات المعنية بالدراسة<sup>(147,148)</sup>، ويوضح الجدول (23-3) ترددات أطيايف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_2$ ) ومعقدي الفلزين.

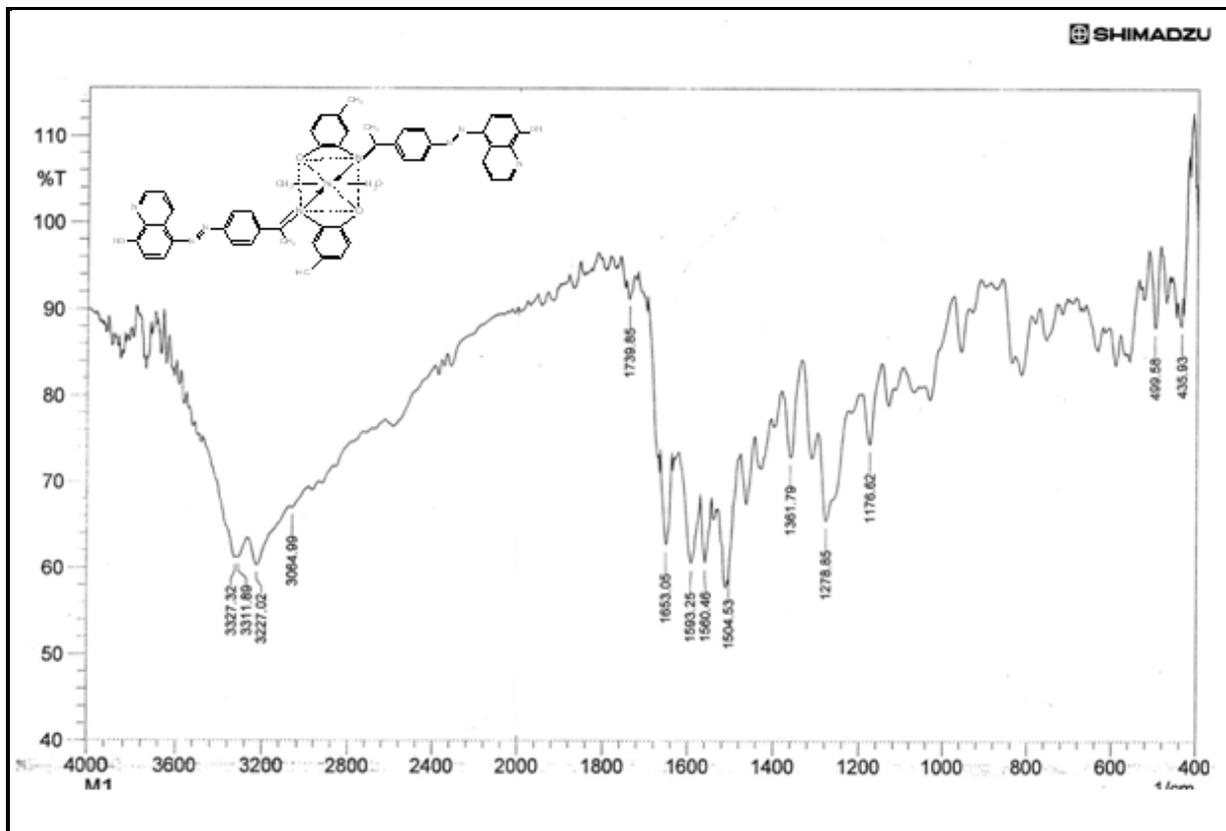
جدول (23-3) ترددات أطيايف الأشعة تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لليكاند ( $L_2$ ) ومعقديه الفلزين

No.	Compound	$\nu$ (O-H)	$\nu$ (C=C)	$\nu$ (N=N)	$\nu$ (C=N)	$\nu$ (M-O)	$\nu$ (M-N)
1	$L_2 = (\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)$	(3281)s	(1597)s	(1506)m	(1676)s	---	---
2	$[\text{Ni}(L_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	(3327)s	(1593)s	(1504)m	(1653)s	(499)m	(623)w
3	$[\text{Zn}(L_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	(3302)s	(1589)s	(1506)m	(1668)s	(466)m	(623)w

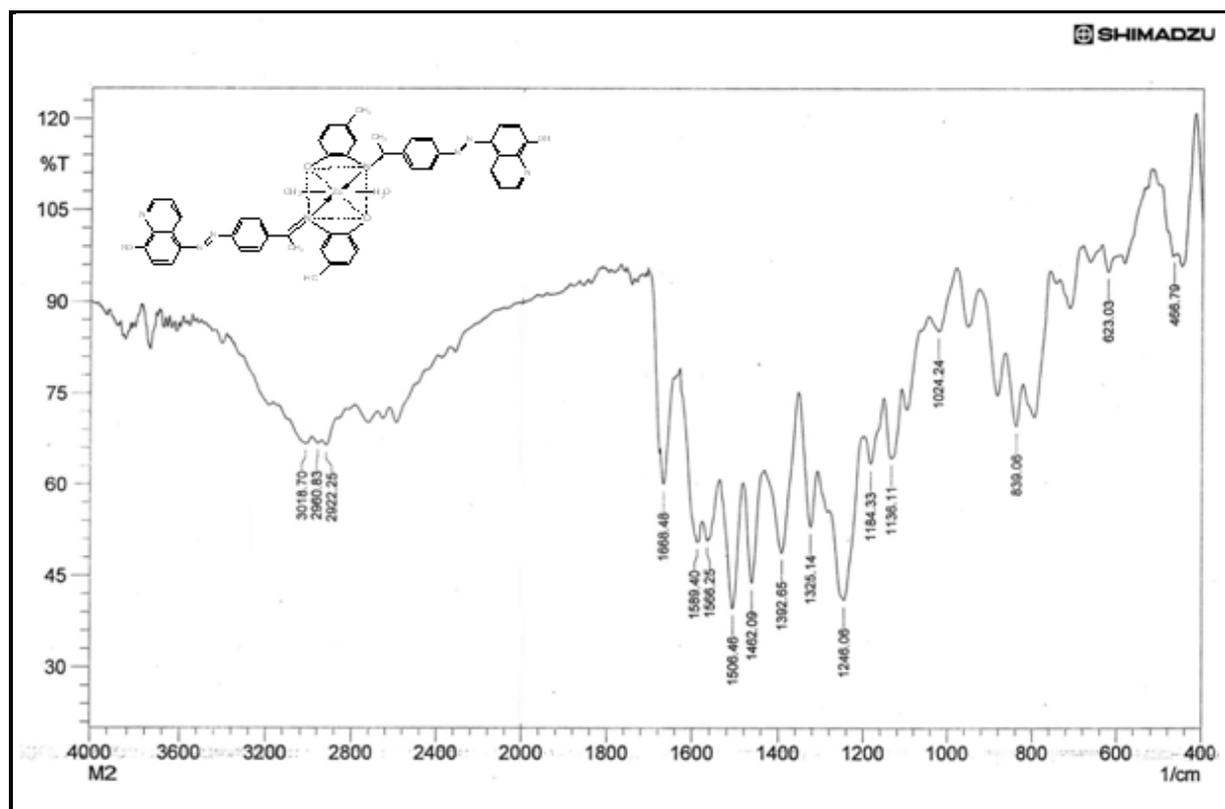
(S= strong; m = medium; w = weak; vw = very weak)



الشكل (3-44) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>2</sub>)



الشكل (3-45) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>)



الشكل (3-46) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )

### 12.3- أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H-NMR}$ )

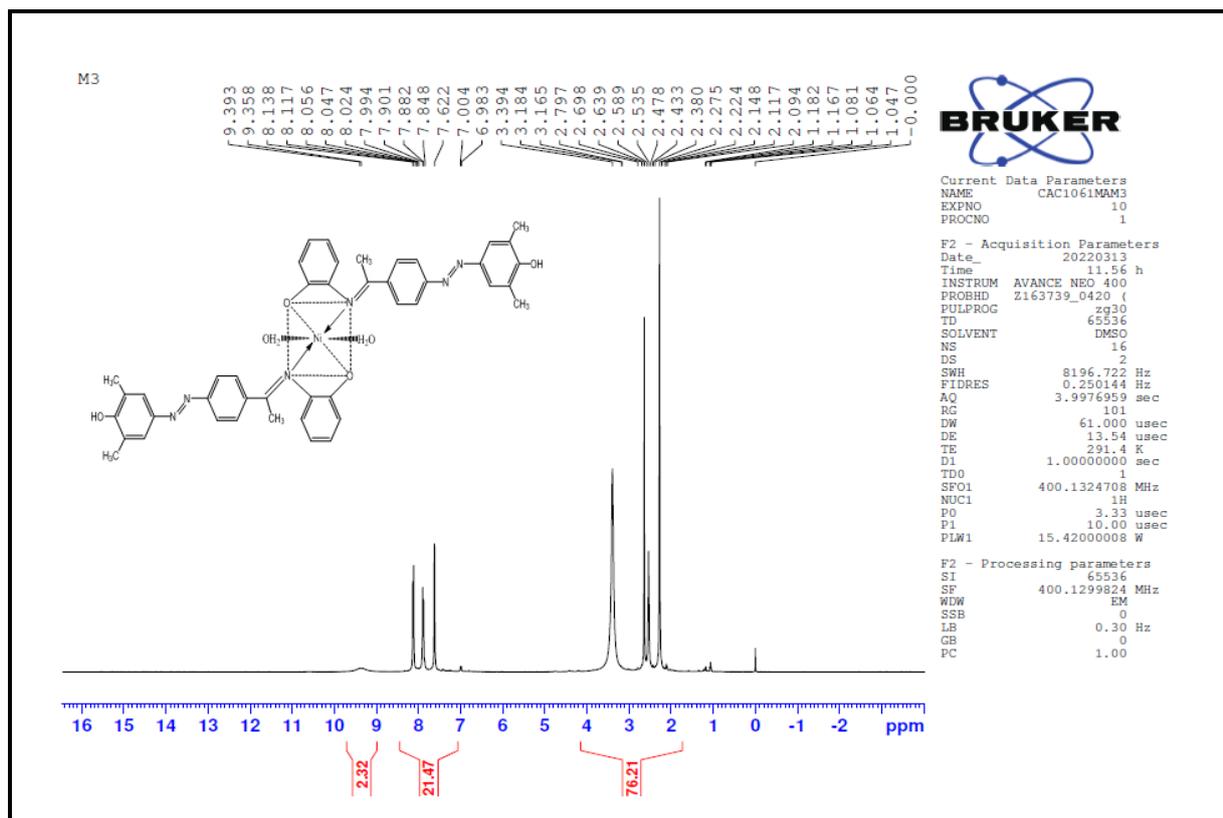
يعد طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي واحدا من أهم الطرق المتاحة لتشخيص المركبات في الكيمياء العضوية إذ تقدم هذه التقنية معلومات عن التركيب الجزيئي لذرات الهيدروجين بالكيمياء العضوية من خلال التوصل الى تركيب المواد وكذلك تقدم معلومات مهمة عن البنية الجزيئية من خلال فحص الخواص المغناطيسية لذرات الهيدروجين داخل الجزيئات<sup>(150,149)</sup>.

#### 1.12.3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند ( $L_1$ )

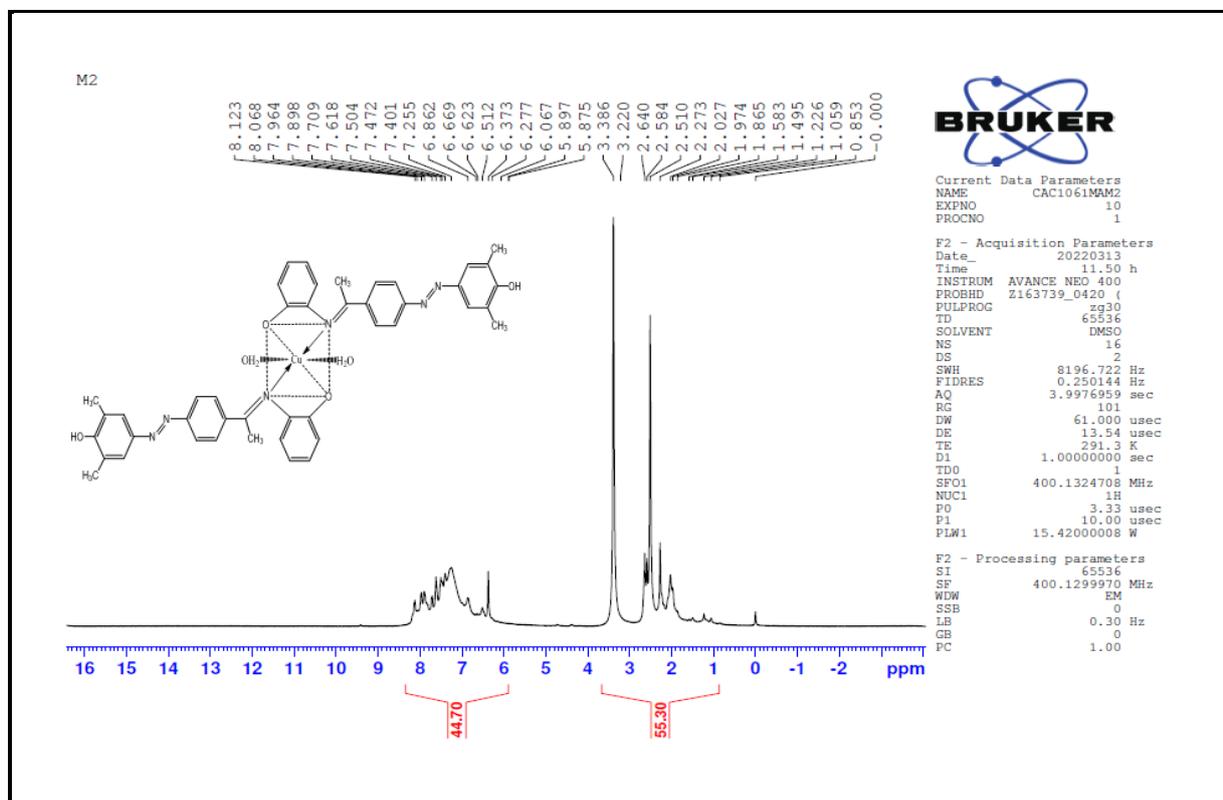
أظهر طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H-NMR}$ ) لليكاند ( $L_1$ ) حزمة أحادية عند الازاحة الكيميائية (2.12 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة الميثيل ( $\text{CH}_3$ ) المتصلة بمجموعة الازوميثين، في حين ظهرت حزمة أحادية عند الازاحة الكيميائية (2.35 ppm) وهي تعود الى بروتونات مجموعة الميثيل ( $\text{CH}_3$ ) المتصلة بالحلقة الاروماتية وكذلك ظهور حزم قابل للتغير عند أزاحتين (4-7 ppm) تعود الى بروتون مجموعة الهيدروكسيل (OH) للحلقة الاروماتية<sup>(145)</sup>، أما الحزم العديدة ما بين (6.35-8.1 ppm) فهي تعود الى بروتونات الحلقات الاروماتية والازاحة الكيميائية



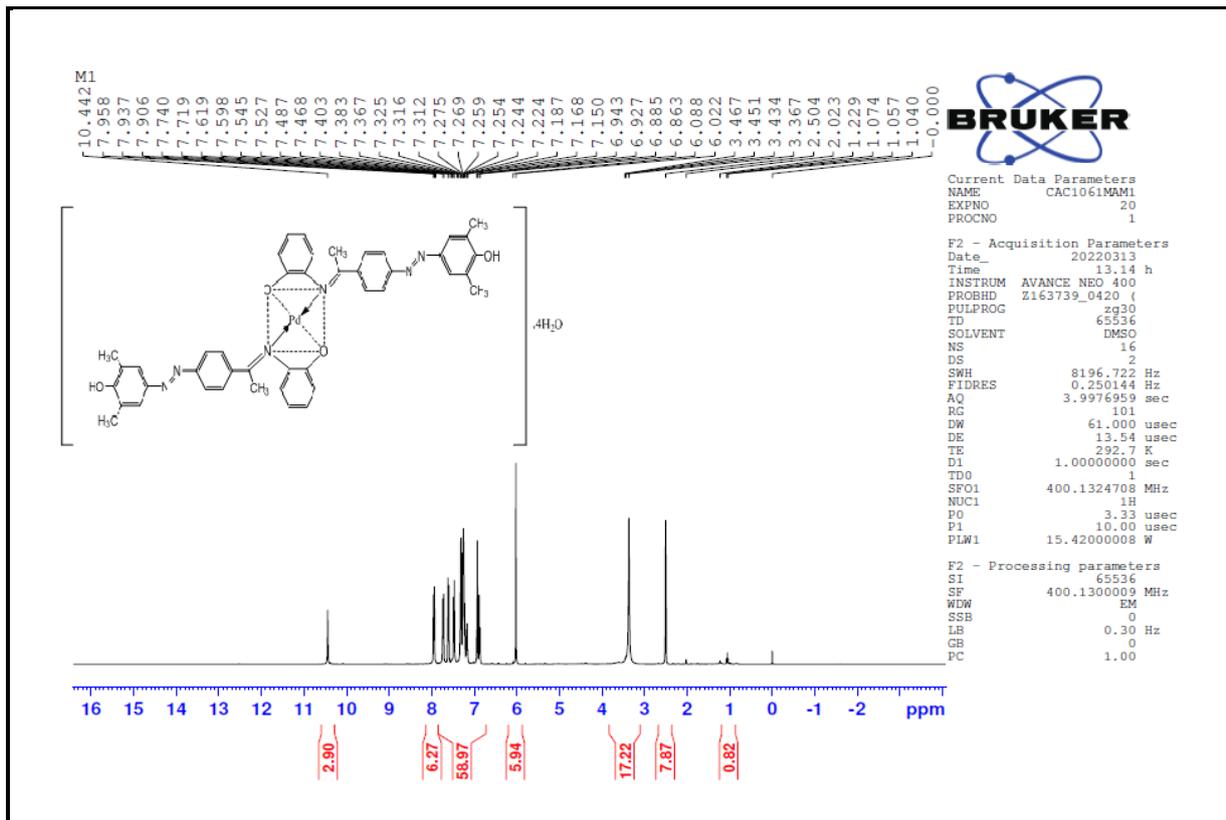




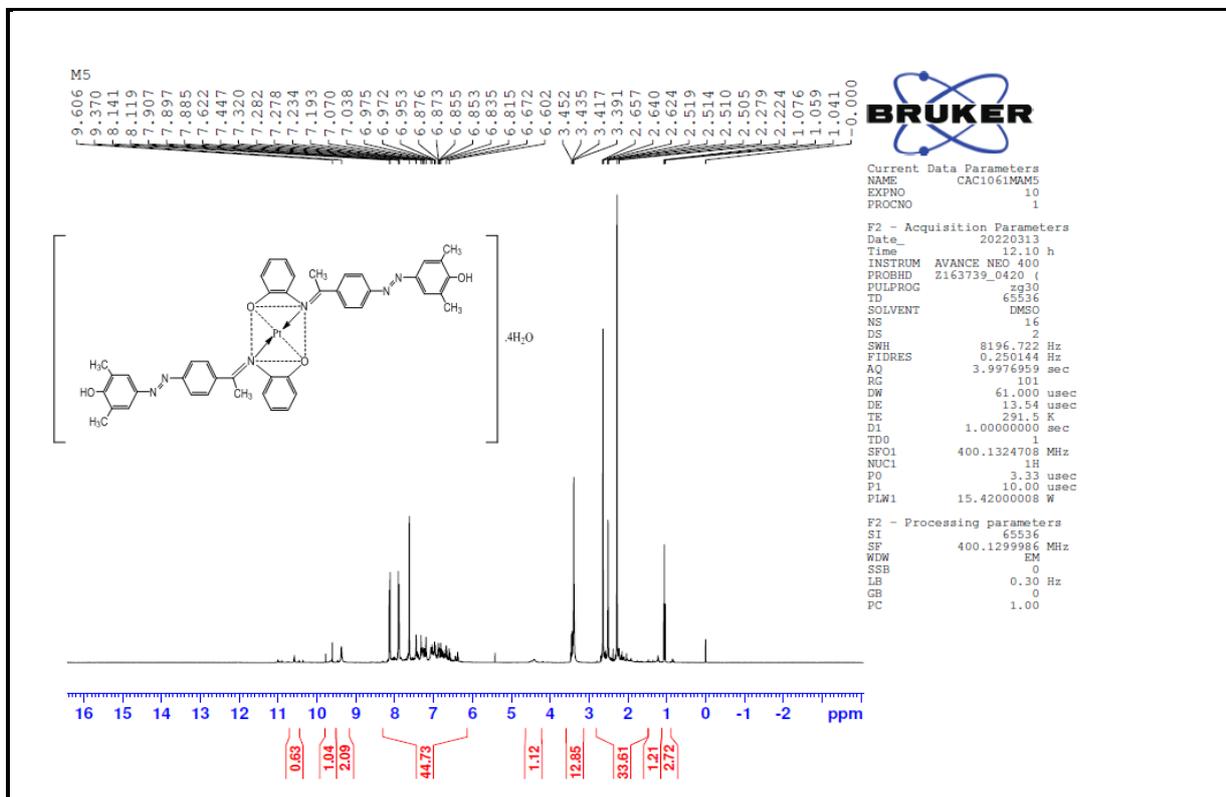
الشكل (3-49) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النيكل (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (3-50) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النحاس (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)



الشكل (3-51) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتينيوم (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)

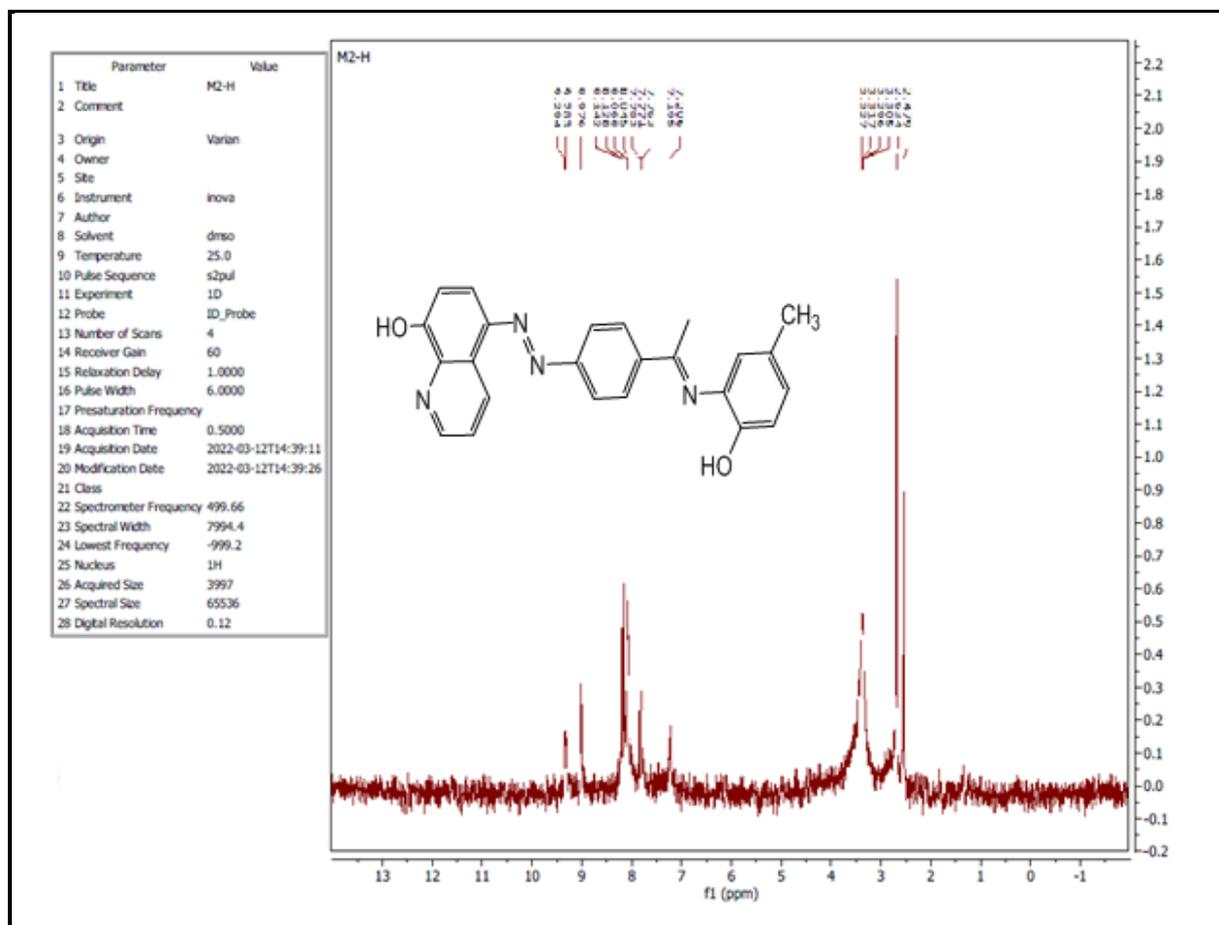


الشكل (3-52) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتينيوم (II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)

## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

### 3.12.3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (L<sub>2</sub>)

أظهر طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>H-NMR) لليكاند (L<sub>2</sub>) حزمة أحادية عند الازاحة الكيميائية (3.3 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة المثيل (CH<sub>3</sub>) المتصلة بمجموعة الازوميثين، وكذلك ظهور حزمة أحادية عند الازاحة الكيميائية (2.63 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة المثيل (CH<sub>3</sub>) المتصلة بالحلقة الاروماتية في حين أظهر حزماً قابلة للتغير عند أزاحتين (4-7 ppm) تعود الى بروتون مجموعة الهيدروكسيل (OH) للحلقة الاروماتية<sup>(146)</sup>، أما الحزم العديدة ما بين (7.75-8.14 ppm) فهي تعود الى بروتونات الحلقات الاروماتية والازاحة الكيميائية (2.48 ppm) تعود الى المذيب (DMSO-d<sup>6</sup>)<sup>(151)</sup>، ويمثل الشكل (3-53) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (L<sub>2</sub>).

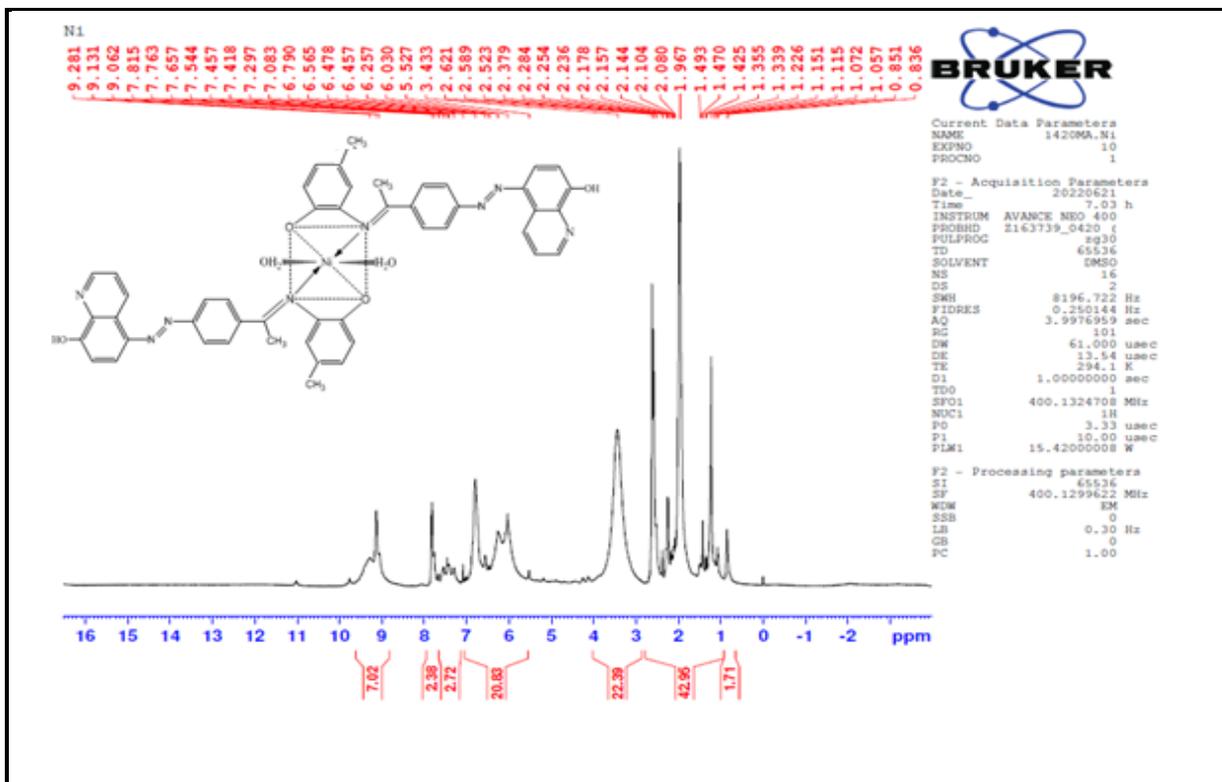


الشكل (3-53) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (L<sub>2</sub>)

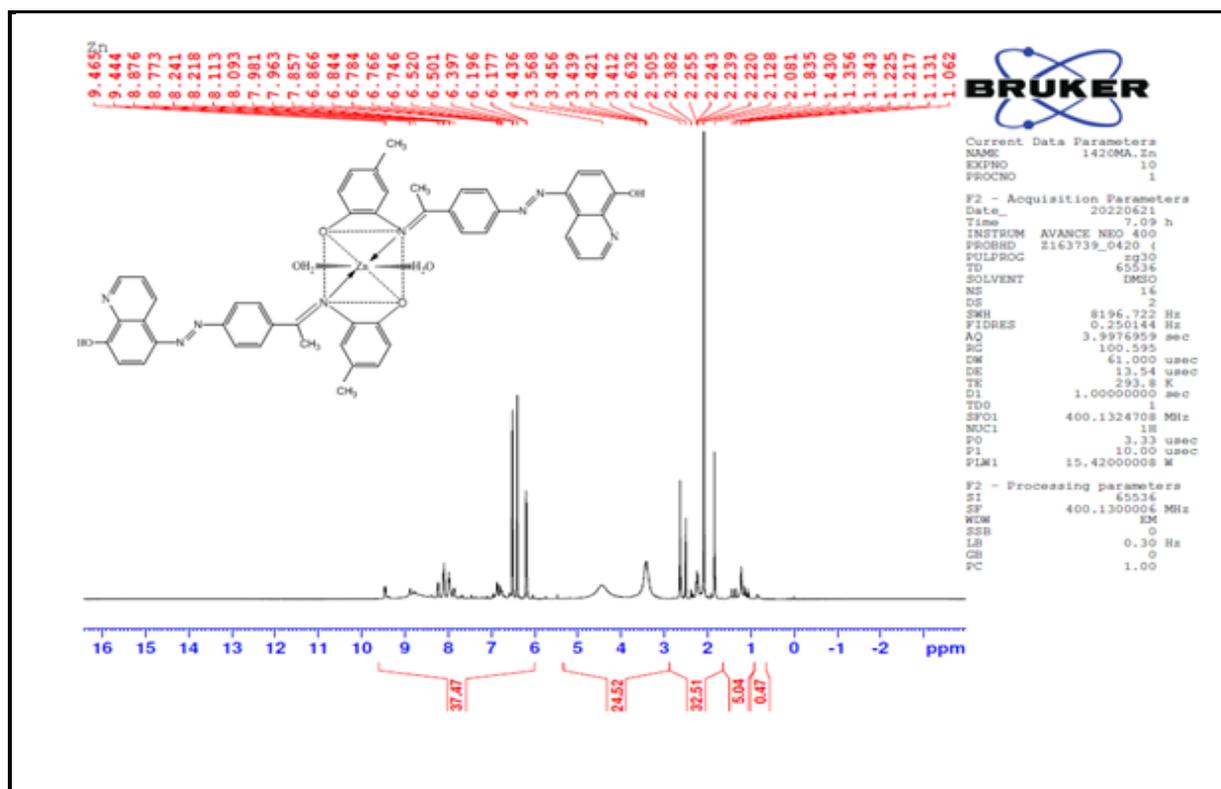
## Chapter Three : Results & Discussion الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

### 4.12.3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدي Zn(II) و Ni(II)

عند دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H-NMR}$ ) لمعدي Zn(II) و Ni(II) باستخدام ( $\text{DMSO-d}^6$ ) و (TMS) كمذيب لوحظ عدم ظهور حزمة بروتون مجموعة الهيدروكسي (OH) عند مقارنتها مع طيف اليكاند ( $\text{L}_2$ ) وهذا يدل على إشتراك ذرة الاوكسجين لحلقة الفينيل في عملية التناسق بعد فقدان بروتونها وتكوين معقدات<sup>(145)</sup>، في حين ظهرت حزمة أحادية عند الازاحة الكيميائية (1.97 ppm) لمعد النيكل و(2.13 ppm) لمعد الزنك تعودان الى بروتونات مجموعة المثل ( $\text{CH}_3$ ) المتصلة بمجموعة الازوميثين، وأظهر حزمة أحادية عند الازاحة الكيميائية (2.18 ppm) لمعد النيكل و(2.38 ppm) لمعد الزنك تمثلان بروتونات مجموعة المثل ( $\text{CH}_3$ ) المتصلة بالحلقة الاروماتية، وكذلك ظهور حزم عديدة لبوتونات الحلقة الاروماتية الممتدة بين أزاحات الكيميائية (6.03-7.82 ppm) لمعد النيكل و(6.17-8.11 ppm) لمعد الزنك وأيضاً ظهور حزمة أحادية عند الازاحة الكيميائية (2.5 ppm) لجميع المعقدات تعود الى المذيب ( $\text{DMSO-d}^6$ )<sup>(151)</sup> وظهر حزمة أخرى أحادية عريضة عند الازاحة الكيميائية (3.5ppm) دلالة على وجود رطوبة بسبب استخدام المذيب ( $\text{DMSO-d}^6$ )، ويمثل الشكلان (3-54) و(3-55)، طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدي Zn(II) و Ni(II) .



الشكل (3-54) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعد النيكل (II) مع الليكاند ( $\text{L}_2$ )



الشكل (3-55) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الزنك (II) مع الليكاند ( $L_2$ )

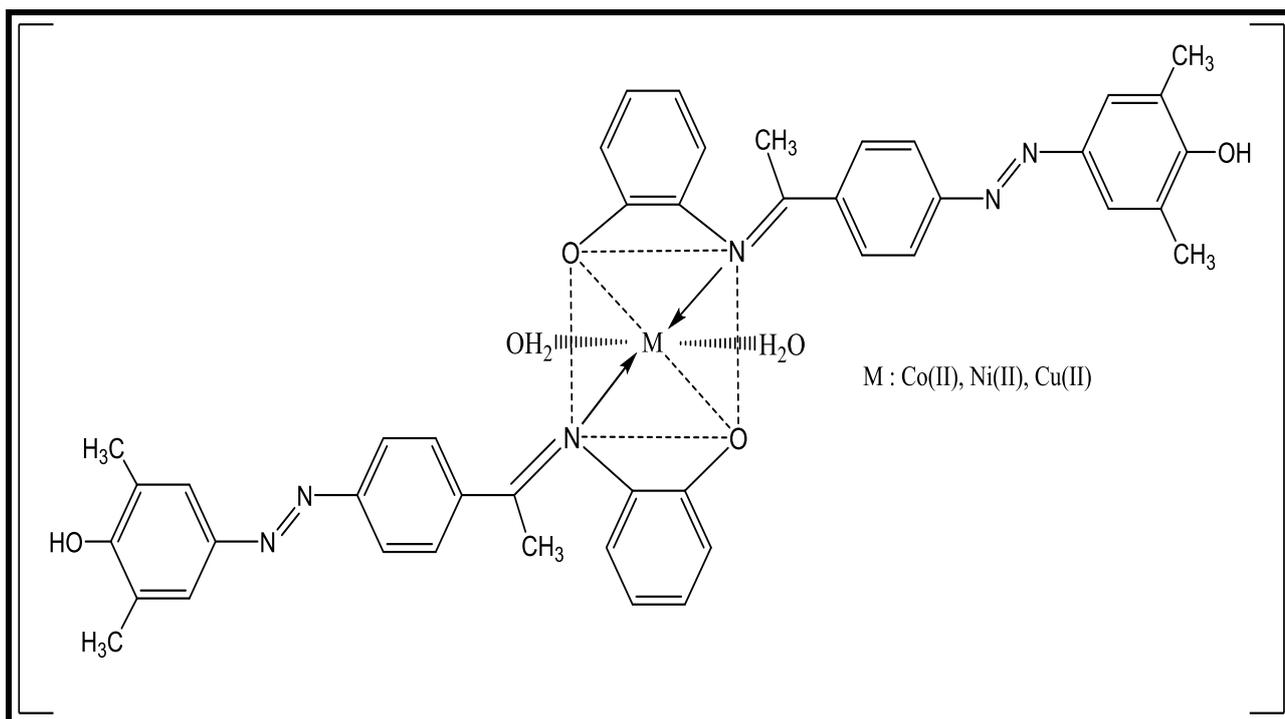
### 13.3- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات Proposed Structural Formula of Complexes

بالاعتماد على النتائج التي تم التوصل إليها وكذلك ماورد في الأدبيات حول مواقع التناسق المتاحة لليكاندين ( $L_1$ ) و ( $L_2$ ) فضلا عن طبيعة الايونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقدات، نستنتج أن الليكاندين يسلكان سلوكاً ثنائي السن من خلال موقعين للتناسق هما ذرة الاوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل للحلقة الاروماتية بعد فقدان البروتون وكذلك ذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين حيث يشكلان حلقة خماسية كليتيه مع الايون الفلزي<sup>(153,152)</sup>، وحسب النتائج الطيفية والتحليلية أقترح شكلان فراغيان هما ثماني السطوح ومربع المستوي ومما يعزز من صحة هذه النتائج هو قياسات التوصيلية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر C.H.N ونسبة العناصر الفلزية في المعقدات والحساسية المغناطيسية للمعقدات. ويمكن توضيح الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات كما يأتي:-

### 1.13.3- الأشكال الفراغية المقترحة لمعقدات الليكاند (L<sub>1</sub>)

#### 1- المعقدات ذوات الصيغة [M(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

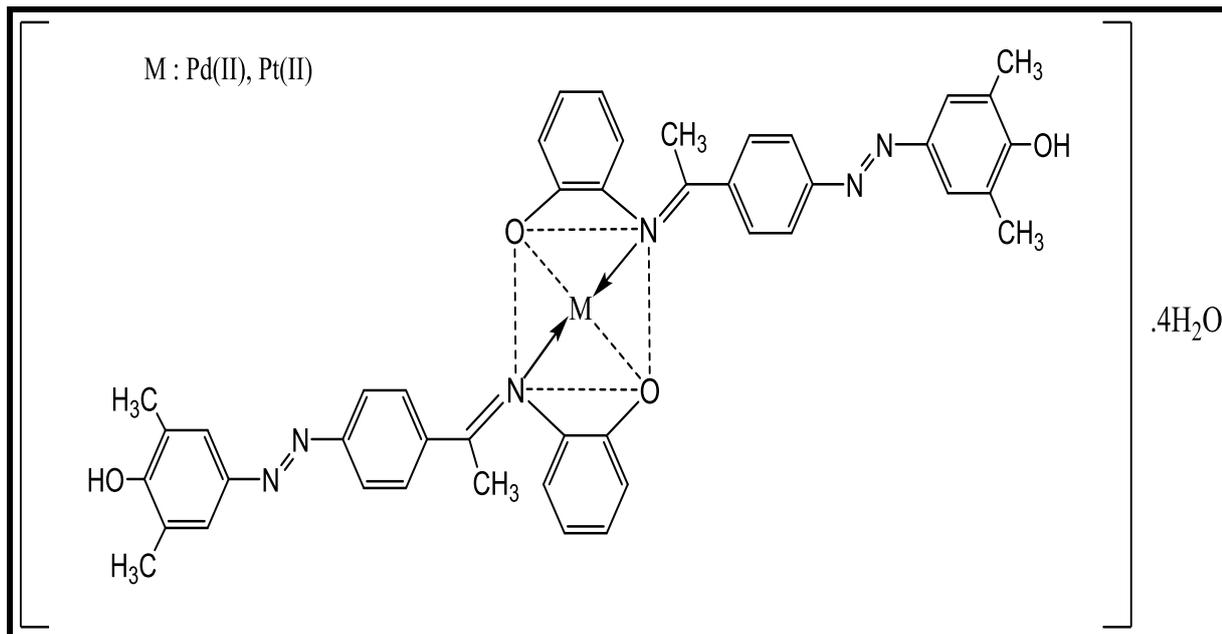
من خلال النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة جرى اقتراح شكل ثماني السطوح المشوه ذي تهجين (sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>) لمعقدات الكوبلت والنيكل والنحاس مع الليكاند (L<sub>1</sub>) وكما موضح في الشكل (56-3).



الشكل (56-3) التركيب المقترح لمعقدات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)

#### 2- المعقدات ذوات الصيغة [M(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]. 4H<sub>2</sub>O

من خلال النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة جرى اقتراح شكل مربع مستوي ذي تهجين (dsp<sup>2</sup>) لمعقدات البلاديوم والبلاتين مع الليكاند (L<sub>1</sub>) وكما موضح في الشكل (57-3).



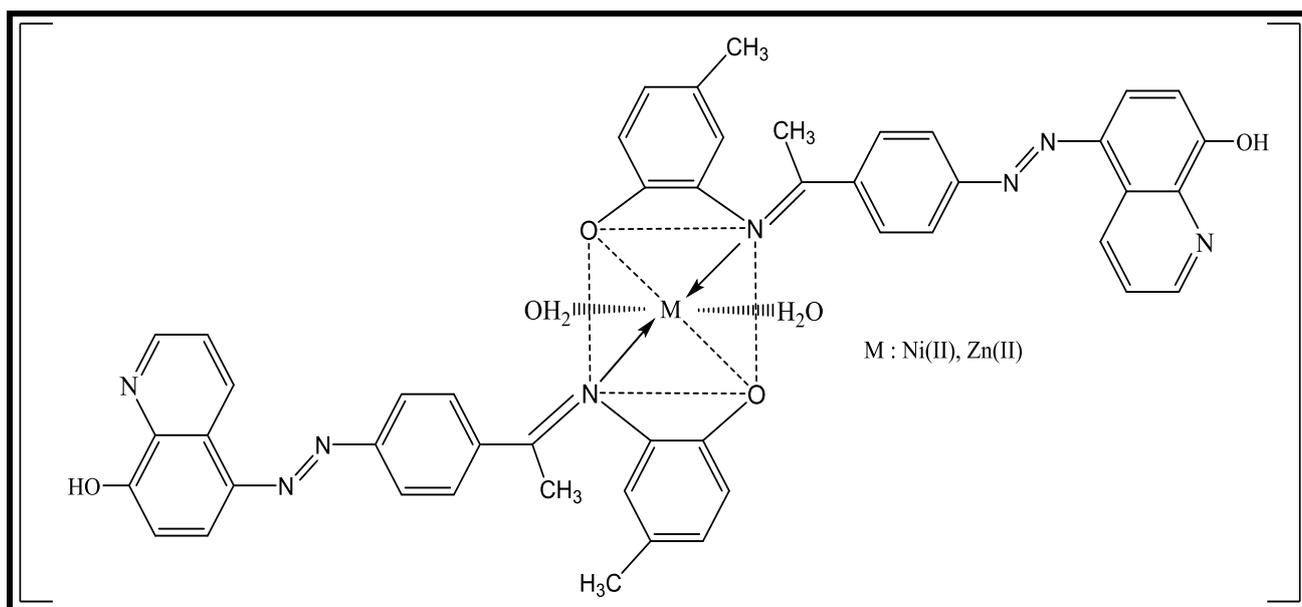
الشكل (57-3) التركيب المقترح لمعقد Pd(II) و Pt(II) مع الليكاند (L<sub>1</sub>)

### 2.13.3- الأشكال الفراغية المقترحة لمعقدات الليكاند (L<sub>2</sub>)

#### المعقدات ذوات الصيغة [M(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

من خلال النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة جرى اقتراح شكل ثماني السطوح المشوه

ذي التهجين (sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>) لمعقدات النيكل والزنك مع الليكاند (L<sub>2</sub>) وكما موضح في الشكل (58-3).



الشكل (58-3) التركيب المقترح لمعقد Ni(II) و Zn(II) مع الليكاند (L<sub>2</sub>)

## Conclusions

## الاستنتاجات

من خلال النتائج الطيفية والتحليلية لليكاندين ومعداتها الفلزية التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة نستنتج ما يأتي:-

- 1 - تبين أن الليكاندين المحضرين هما من نوع ليكاندات ثنائية السن تكون حلقات كلينية مع الايونات الفلزية قيد الدراسة، وتكون ذات استقرارية عالية تجاه الهواء والضوء والرطوبة.
- 2 - بينت طريقتا النسب المولية والتغيرات المستمرة (طريقة جوب) أن جميع المعقدات المحضرة تكون نسبة (فلز:ليكاند) فيها هي (2:1).
- 3 - تبين من الدراسة التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة بأن جميعها تكون غير مشحونة.
- 4 - من خلال دراسة الظروف الفضلى لتحضير معقدات الليكاندين أن أفضل دالة حامضية تكون في وسط قاعدي.
- 5 - أظهرت قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة ذات درجة عالية من الاستقرار.
- 6 - أثبتت نتائج حساب الثوابت الثرموديناميكية ومن خلال قيم ثابت الاستقرار (K) عند درجات حرارة مختلفة أن قيم ( $\Delta H$ ) تكون موجبة أي تفاعل ماص للحرارة لجميع المعقدات المحضرة، وقيم ( $\Delta S$ ) تكون موجبة وهذا يدل على زيادة عشوائية التفاعل، والقيم السالبة لـ ( $\Delta G$ ) تدل على أن التفاعلات تكون تلقائية لجميع المعقدات المحضرة.
- 7 - بعد تحديد طرائق تحضير المعقدات من الدالة الحامضية والتركيز الليكاند وزمن استقرارية المعقدات وتأثير درجة الحرارة والنسب المولية أصبح من السهل تحضيرها ودراستها.
- 8 - تم اقتراح أشكال بعض المعقدات أستنادا الى التحليل الدقيق العناصر C.H.N والامتصاص الذري اللهبي والحساسية المغناطيسية والدراسات الطيفية الاولى بأنها ثمانية السطوح والبعض الاخر مربع مستوي.

## Recommendations

## التوصيات

بناء على ما تقدم من النتائج لهذه الدراسة يمكن اقتراح عدد من التوصيات لجعل الدراسة أكثر تكاملاً وكما يأتي:-

- 1 - دراسة إمكانية تحضير ليكاندات جديدة تكون مشابهة لليكاندين ( $L_1$ ) و ( $L_2$ ) المحضرين تحتوي على ذرات واهبة متعددة ومختلفة تشترك في التناسق مع الايونات الفلزية كليكاندات ثلاثية أو رباعية المخلب.
- 2 - دراسة إمكانية استخدام الليكاندين في استخلاص أكثر لايونات العناصر الانتقالية وغير الانتقالية في أوساط مختلفة وذلك لقدرتهما على تكوين معقدات ملونة.
- 3 - دراسة الفعالية البيولوجية لهذه المعقدات.
- 4 - إمكانية استخدام الليكاندين المحضرين في صناعات مختلفة من الاصباغ وذلك لامتلاكهما ألواناً مميزة وثباتيه عالية تجاه الضوء والحرارة والرطوبة.

المصادر

References

1. E. W. Tomczak and Ł. Gorecki, CHEMIK, 66(12), 1298- 1307, (2012).
2. J.E .House, Inorganic Chemistry, 575-583, (2008).
3. N. E. Borisova, M. D. Reshetova, and Y. A. Ustynyuk, Chem. Rev., 107(1), 46–79, (2007).
4. E. Ispir, Dyes and Pigments, 82(1), 13–19, (2009).
5. I.K. Kareem, F.Y. Waddai, G.J. Abbas, Journal of pharmaceutical Sciences and Research, 11(1), 119-124, (2019).
6. G. A. Lawrance, Introduction to coordination chemistry. John Wiley and Sons, (2013).
7. A. M. Jabbar and A. AL-Obaidi, Int. J. Res. Stud. Biosci., 3(5), 1–8, (2015).
8. A. Miroslav, M. Vilkova and J. Bednarcik, Inorganica Chimica Acta, 515, 120064, (2021).
9. A. V Gaenko, A. Devarajan, L. Gagliardi, R. Lindh, and G. Orlandi, Theor. Chem. Acc., 118(1), 271–279, (2007).
10. R. W. Layer, B. F. Goodrich, Chem. Rev., 63(5), 489-510, (1963).
11. S. Doyagi and Y. Degani, “The Chem. of the Carbon-Nitrogen Double Bond” Wiley-Interscience, New York, 2(64), (1970).
12. G. Reddelien and H. Danilof, Chem. Abst. , 16, 1671, (1922).
13. X. Li , C. Bi , Y. Fan , X. Meng and L. Cui, Inorg. Chem. Comm. , 50, 35 – 41, (2014).
14. P. Li, M. Niu, M. Hong, S. Ch. Aeng and J. Dou , J. Inorg. Biochem., 137, 101-108, (2014).
15. S. Bondock, A. E.-G. Tarhoni, and A. A. Fadda, Arkivoc, 113–156, (2006).
16. P. A. Vigato, S. Tamburini and L. Bertolo, Coord. Chem. Rev. , 251(11-12), 1311-1492, (2007).
17. C. Parkanyi and D. Schmidt, J. Hetro. Chem., 37, (2002).

- 18.M. J. Mosa, J. H. Abdulameer, and L. S. Mahdi, J. G. pharma Technology, 10(9). 281-290, (2017).
- 19.H. U. Abdullahi, N. A. Mukhtar, G. Y. Ali, and A. N. Panda, J. Comp. and Theor. Chem., 7(1), 100- 106, (2019).
- 20.J. SHORTER, "Physical Organic Chemistry," Chem. Hist. Rev. Recent Lit., (2005).
- 21.S. M. Al-Barody, J. Struct. Chem., 59(1), 53–63, (2018).
- 22.F. Ragaini and S. Cenini, J. Mol. Catal. A Chem., 144(3), 405–410, (1999).
- 23.C. W. Kruse and R. F. Kleiuschmidt; J. Am. Chem. Soc., 83(1), 213-216, (1961).
- 24.S. Davagi and Y. Degani, "The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond" ,Ed. S. Patai John Wiley and Sons, Interscience, New York (1970).
- 25.N. E. Borisova, M. D. Reshetova, and Y. A. Ustynyuk, Chemical Reviews, 107(1), 46–79, (2007).
- 26.E. Ispir, Dyes and Pigments, 82(1), 13–19, (2009).
- 27.K. Cai, H. He, Y.Chang, W. Xu, Green and Sustainable Chemistry, 4(3), 111-119, (2014).
- 28.N. K. Agnihotri ; S. Rathani ; V. K. Singh and H. B. Singh ; Anal. Sci., 20(6), 955-959, (2004).
- 29.C.T .Keerthi Kumar, J. Keshavayya, T. Rajesh and S. K. Peethambar, International. J. of Pharmacy and Sci., 5(1), 296–301, (2013).
- 30.F. Heshmatpour, S. Rayati, M. A.Hajiabbas, P. Abdolalian, and B. Neumüller, Polyhedron, 31(1), 443–450 (2012).
- 31.S.Uruş, M.Dolaz, and M.Tümer, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., 20, 706–713, (2010).

- 32.M. Yang, I. Soroka, and M. Jonsson, *Radiat. Phys. Chem.*, 130, 1–4, (2017).
- 33.K. J. AL- Adilee and H. K. Kyhoiesh, *J. Molec. Struct.*, 1137, 160–178, (2017).
- 34.N. M. Abood Al-Saadi and M.Sc. Thesis., University of Baghdad, (2008).
35. A. Trostchansky, H. Rubbo, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1-7, (2016).
36. H. Motiei, A. Jafari and R. Naderali, *Optics and Laser Technology*, 88, 68-74, (2016).
- 37.Z. J. M. Al-Khafaji ; M. Sc. Thesis., Unversity of Kufa, (2013).
- 38.M. F. Ali, B. M. El Ali, and J. G. Speight, *Handbook of industrial chemistry: organic chemicals*. McGraw-Hill Education, 353-355, (2005).
- 39.D. Sardar, P. Datta, R. Saha, P. Raghavaiah, and C. Sinha, *Journal of Organometallic Chemistry*, 732, 109-115, (2013).
- 40.Per-Olof Astrand , keld L. Bak , Stephan P.A. Sauer , *Chemical Physics Letters* 343(1-2), 171-177, (2001).
41. A. Lycka, D. Lustinec, J. Holecek, M. Nadvornik and M. Holcapek, *Dyes and Pigment.*, 50, 203 (2001).
- 42.N. Koukabi, S. Otokesh, and A. Amoozadeh, *Dyes and Pigments*, 124, 12-17, (2016).
- 43.A. Trostchansky, H. Rubbo, *Archives of Biochemistry and Biophysics.*, (2016), 1-7.
- 44.A. A. Al-hassani, A. H. Al-Khafagy and A. M. Ali, *World Journal of Pharmaceutical Research*, 3(10), 218-231, (2014).
- 45.E. Hofer and W. Wong. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001(12), 3163-3173, (2001).
- 46.Das, B. G. Chand, J. S. Wu, T. -H. Lu, and C. Sinha; *J. Molecular Structure*, 842(1-3), 17-23, (2007).
- 47.T. Mathur, V. Ray, B. Baruri and C. Sinha; *J. Coord. Chem.*, 58(5), 399-407, (2005).

- 48.K. J. Al-adile and B. A. Hatem, J. Adv. Chem., 11(3), 3412-3425, (2015).
- 49.K. L. Mutafichiev; Turk. J. Chem., 27, 619-626, (2003).
- 50.N. M. Abood Al-Saadi , M.Sc. Thesis. ,University of Baghdad, (2008).
- 51.Q. Jinjing, T. Bingtao, J. Benzhi, X. Yuanji and Z. Shufen, Dyes and Pigments, 136, 63-69, (2017).
- 52.H. Valizadeh, A. Shomali, S. Nourshargh and R. Mohammad-Rezaei, Dyes and Pigments, 113, 522-528(2015).
53. N. Koukabi and others, Dyes and Pigments, 1-21, (2015).
- 54.M. Mastrogiovanni, A. Trostchansky and H. Rubbo, Arch. Biochem. Biophys., 679, 108190, (2020).
- 55.H. A. Kadhim, B. H. Al-Humeidawi, and M. K. Medhlom, ARPN Journal of Engineering App. Sci., 13(13), 4204-4217, (2018).
- 56.H. Motiei, A. Jafari and R. Naderali, Optics and Laser Technology, 88, 68-74, (2017).
- 57.N. Sharma, R. Prakash and K. Chaturved, Scientific Reviews and Chemical Communication, 2(2), 108-114, (2012).
- 58.H. Oyama, A. Ohashi and H. Watarai, Analytical Sciences, 20(11), 1543-1547, (2004).
59. K. J. Al-Adile and S. A. Atyha, Asian Journal of Chemitry, 30(2), 280-292, (2018).
60. E. Raafid, M. A. Al-Da`amy, and S. H. Kadhim. Indones. J. Chem., 20(5), 1080-1091, (2020).
- 61.S. M. Mahdi and A. K. Ismail, J. Pharm. Sci. and Res., 10(9), 2175–2178, (2018).
- 62.A. Farhan, Journal of University of Babylon for Pure and Applied Sciences, 27(3), 406-419, (2019).

63. A. A. Nayif, M. A. Alamy and S. H. Kadhim, *International Journal of Drug Delivery Technology*, 12(2), 522-527, (2022).
64. S. M. Mahai and A. M. Ali, *Iraqi National Journal of Chemistry*, 15(2), 214-236, (2015).
65. A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, de Gruyter, Berlin, New York, (2007).
66. P. Enghag, *Encyclopedia of the elements: technical data-history-processing-applications*. John Wiley & Sons, (2008).
67. J. R. Davis, *Nickel, cobalt, and their alloys*. ASM international, (2000).
68. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Elsevier, (2012).
69. F. Rutley, *Rutley's elements of mineralogy*. Springer Science and Business Media, (2012).
70. H. Remy, *Lehrbuch der anorganischen Chemie: Band II*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig, (1959).
71. G. Wilke, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 27(1), 185–206, (1988).
72. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Elsevier, (2012).
73. H. Shiozawa et al., *Sci. Rep.*, 5(1), 1–9, (2015).
74. R. H. Petrucci, W. S. Harwood, and F. G. Herring, *General chemistry: principles and modern applications*, 1. Prentice Hall, (2002).
75. C. Nye, G. H. Neupane, and S. Quillinan, *Idaho National Lab.(INL)*, Idaho Falls, ID (United States), (2019).
76. B. Kote, R. Baranowski, A. Rybak; *Polish J. Envir. stu.*, 9(5), 429-431, (2000).

77. Murry and Dawson ; " Structural and Comparative Inorganic Chemistry "., Translated by M.N.Al-Zkoom University of Basrah, 392-396, (1982).
78. M. Rehman et al., Environ. Sci. Pollut. Res., 26(18), 18003–18016, (2019).
79. R. Trammell, K. Rajabimoghadam, and I. Garcia-Bosch, Chem. Rev., 119(4), 2954–3031, (2019).
80. C. P. Thornton, Met. mines Stud. Archaeometall., 123–135, (2007).
81. L. Gao, M. Ma, Y. Shu, and Y. Wei, J. Netw. Comput. Appl., 41, 37–46, (2014).
82. Z. E. M. Ebnouf, Sudan University of Science and Technology, (2019).
83. N. Bhandari et al., Pediatrics, 121(5), e1279–e1285, (2008).
84. R. Aggarwal, J. Sentz, and M. A. Miller, Pediatrics, 119(6), 1120–1130, (2007).
85. S. Sharma, “Preparation and Characterization of Customized Adsorbents for the Recovery of Palladium from Spent Catalysts and Industrial Wastes.” (2016).
86. J. Emsley, Nature’s building blocks: an AZ guide to the elements. Oxford University Press, (2011).
87. J. Kielhorn, C. Melber, D. Keller, and I. Mangelsdorf, Int. J. Hyg. Environ. Health, 205(6), 417–432, (2002).
88. J. C. Wataha and C. T. Hanks, J. Oral Rehabil., 23(5), 309–320, (1996).
89. Y. Han, H. V. Huynh, and G. K. Tan, Organometallics, 26(18), 4612–4617, (2007).
90. A. Shokrollahi and M. Gohari, J. Taibah Univ. Sci., 11( 4), 540–547, (2017).
91. M. E. Weeks, Discovery of the Elements, (1968).

- 92.D. Heiserman, Exploring chemical elements and their compounds. McGraw-Hill, (1991).
- 93.A. J. M. Xavier, M. Thakur and J. M. Marie, J. Chem. Pharm. Res., 4(2), 986-990, (2012).
- 94.S. Patal; "The Chemistry of Hydrazo , Azo and Azoxy Group", John Wiley, and Sons., London, Newyork, 1, (1975).
- 95.C. L. Dunn and D. D. Pandya, The Chemistry and Bacteriology of Public Health, 45(3), 1-9, (2013).
- 96.C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, In Inorganic Chemistry, Pearson Education Limited , 3, (2008).
- 97.F. B. Hokins, R. Robson and H. Schaap, J. Inorg. Nucl.Chem. Letters, 8 (25), (1972).
98. K. J. AL-Adile, A .K. Abass and A. M. Taher, Journal of Molecular Structure, 1105(6), 378-397, (2016).
- 99.A. J. Jarad, D. T. AL-Heetomi Hokins, and R. A. Hashim, Chem. Master Res., 7(8), 17-32, (2015).
- 100.J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, and D. B.Collum, Angewandte Chem. International Edition, 52(46), 11993-12013, (2013).
- 101.W. O. Obonga, E. O. Omeje, P. F. Uzor and M. O. Ugwu, Tropical J. of pharm.Res, 10(6), 817-823, (2011).
- 102.Al-Haidari-Abdul and M. Abdul Hamid, Primary Chemical Analysis, Baghdad, Baghdad University Press, 174, 167-168, (1997).
- 103.S. K. Mahapatra and B.B. Pujar, Transition metal chem. 8, 202-2013, (1983).
- 104.M. Kurahashi, Bull. Chem. Soc. Japn, 47(8), 2067-2072, (1974).
- 105.H. J. Mohammed, j. al-qadisiyah p. sci., 13(1), 1-9, (2008).

- 106.Z. Mohammed and A. A. Ali, *International J. Current Rese*, 5(12), 3705-3710, (2013).
- 107.S. Zhang, S. Wang, Y. wen and K. Jiao., *Molecules*, 8(12), 866-872, (2003).
- 108.K. El-Baradie, R.El-Shakwy, H.El-Ghamry and K.Sakai, *Spes. Chem. Acta*, 121(18), (2014).
- 109.S. H. Kadhim, I. Q. Abd-Alla, and T. J. Hashim, *Int. J. Chem. Sci.*, 15(1), 107-114, (2017).
- 110.K.T. Savjani, A. K. Gajjar, and J. K. Savjani, *I. S. R. N. Pharm*, 195727, 1-10, (2012).
- 111.M. S. Masoud, A. E. Ali, S. SHaggag, and N. M. Naser, *Spectro Chimica Acta*, 120, 505-511, (2014).
- 112.R. K. Ahmed, M. Sc. Thesis University of Baghdad, (2003).
- 113.M. B.Halli, K.Mallikarjun, and S.Sadu Suryakant, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(3), 1797-1804, (2015).
- 114.A. Frak, H. Hamedawy and S.Yaser, *Kerbala University Scientific Journal*, 7(2), 1-9, (2009).
- 115.A. A. AL-Khafagi, M. S. Mashkooor and M. K. Kahlol, *Sys Rev Pharm*, 11(12), 1655-1660, (2020).
- 116.E. H. Zimam and R. A. Khadir, *Oriental Journal of Chemistery*, 34(1), 217- 228, (2018).
- 117.A. Mohammed and S. H. Kadhum , M.S.C. Thesis University of Babil, (2020).
- 118.N. Abdulhasan, M.S.C Thesis University of Babil, (2002).
- 119.A. A. Mohammed, A. F. Hussain and E. Esam, *Kufa Journal of Chemistry Science*, 9, 1-14, (2014).
- 120.A. F. Hussain, *Natinal Journal of Chemistry*, 27, 377-391, (2007).
- 121.J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge and D. B. Collum, *Angew. Chem Int. Ed.*, 52(46), 11998-12013, (2013).

- 122.Z. Marczenko, "Spectrophotometric Determination of Elements" John Wiley and Sons , Inc., Warsaw, 3, (1976).
- 123.Q. Lin, P. Chen, J. Liu, Y. P. Fu, Y. M. Zhang and T.B.Wei, *Trakia Journal of Science*, 98(11), 100-105, (2013).
- 124.A. B. Wadekar and D. T. Tayade , *Int. J. Pharmacy Pharm. Res.*, 6(4), 684-688, (2016).
- 125.A. Frak, S. M. Hadawy and R. A. Gzaa, *Nati J. University of Karbala*, 11(3), 220-231, (2013).
- 126.A. Kianfar and I. Abroshan , *Chem. Sci. Trans.*, 2(1), 17-24, (2013).
- 127.A.Yaseen, *Baghdad Science Journal*, 8(4), 996-1004, (2011).
- 128.S. Abdulameer, S. Mahdi and A. Hammoud, M.S.C Thesis. Karbala University, (2014).
- 129.S. Thawarkar, N. D. Khupse and A. Kumar, *Phys. Chem. Chem.Phys.*, 17, 475-482, (2015).
- 130.K. J. AL-Adilee and D. Y. Fanfon, *J. Chem. Chem. Eng*, 6(1016), 1028, (2012).
- 131.S. Chandra, M. Tyagi and K. Sharma, *J. Iran. Chem. Soc.*, 6(2), 310–316, (2009).
- 132.C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, In *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, 3, (2008).
- 133.N. M. Shavaleev, F. Kessler, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *Inorganica Chim. Acta*, 407, 261–268, (2013).
- 134.A. F. Holleman and E. Wiberg, *Inorganic chemistry*, Academic Press, Berlin, 483, (2001).
- 135.M. A. Al- Soodani, M. Sc., Thesis, Al- Mustansirya university, Baghdad, Iraq, (2006).
- 136.S. Chandra, M. Tyagi and K. Sharma. *J. Iran. Chem. Soc.*, 6(2), 310 -316, (2009).

- 137.G.Valamary and R. Subbalaksmi , Indian J. Applied Rease., 3, 43-48, (2013).
- 138.C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, In Inorganic Chemistry, Pearson Education Limited, 3, (2008).
- 139.I. Khan, A. Ibrar, and N. Abbas, Eur. J. Med. Chem., 63, 854–868, (2013).
- 140.K. Al-Adilee and H. A. K. Kyhoiesh, “J. Mol. Struct., 1137, 160–178, (2017).
- 141.A. Mostafa, N. El-Ghossein, G. B. Cieslinski, and H. S. Bazzi, J. Mol. Struct., 1054, 199–208, (2013).
- 142.K. J. Ali, A. M. Ali and R. K. Mihsun, Babylon University for pure and Applied Sci., 15(3), 10-26, (2008).
- 143.K. J. AL-Adilee, H. A. Habeeb and M. N. Dawood , Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci., 7(4), 2882- 2905, (2016).
- 144.A. H. Dawood, E. T. Kareem, and A. M. Madlool, Int J Chem, 4(6), 64–74, (2012).
- 145.M. S. Bashandy, F. A. Mohamed, M .M. El-Molla, M. B. Sheier and A. H. Bedair, Open J. Med. Chem., 6(1), 18-35, (2016).
- 146.K. J. AL-Adilee and H. M. Hesson, J. Chem. Pharm. Res., 7(8), 89-103, (2015).
- 147.K. J. Al-Adilee and H. K. Dakheel, Eurasian J. Anal. Chem., 13(5), 64, (2018).
- 148.B. Stuart, "Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications", 1<sup>st</sup> Edition, John Wily and Sons, New York, 95-105, (2004).
- 149.S. Demir, A. O. S. Glu, S. Guler, N. Dege and M. Sonmez, Journal of Molecules Structure, 1118(5), 316-324, (2016).
- 150.S. Baluja, S. Chanda, Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm., 45(2), 201-218 (2016).

- 151.J. S. Hadi and A. Abdul-Kadhim, Journal of Physics: Conference Series, 1294,(5), 52057, (2019).
- 152.K. H. Sugiyarto, C. Kusumawardani, and K. E. Wulandari, Indones. J. Chem., 18(4), 696-701, (2018).
- 153.A. N. Al-Shareefi, S. H. Kadhim, and W. A. Jawad, J. Applicable Chem., 2(3), 438-446, (2013).