

تمضير وتشخيص معقدات العناصر الانتقالية (Co⁺², Ni⁺², Cu⁺²)

مع ليكاندات أزو أزو ميثين جديدة

رسالة مقدمة إلى مجلس كلية العلوم – جامعة كربلاء وهي
جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

تقدم بها

مثنى ناهض علي

بكلوريوس علوم – ٢٠٠٦

إشراف

د. عبد الله محمد علي
أستاذ مساعد

د. صالح مهدي حداوي
أستاذ

٢٠٠٩ م

١٤٣٠ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَأَمَّا مَنْ آمَنَ وَعَمِلَ
صَالِحاً فَلَهُ جِزَاءً الْحَسَنَى
وَسَنَقُولُ لَهُ مِنْ أَمْرِنَا يُسْراً
صدق الله العلي العظيم

سورة الكهف- الآية (88)

إقرار المشرفين

نقر بان إعداد هذه الرسالة جرى بإشرافنا في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء اللاعضوية).

التوقيع	التوقيع
المشرف: د. عبد الله محمد علي	المشرف: د. صالح مهدي حداوي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد	المرتبة العلمية: أستاذ
التاريخ: 2009 / /	التاريخ: 2009 / /

إقرار رئيس القسم ورئيس لجنة الدراسات العليا

بناء على التوصيات المقدمة من المشرفين أشرح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع
الاسم: د. علاء فراك حسين
المرتبة العلمية: أستاذ
التاريخ: 2009/ /

اقرار المقوم اللغوي

أشهد ان تقويم رسالة الماجستير الموسومة (تحضير وتشخيص معقدات العناصر
الأنقالية مع ليكاندات آزو آزو ميثين جديدة) لغوياً
قد جرى (Cu⁺², Ni⁺², Co⁺²) - متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء
اللاعضوية

التوقيع:

الاسم: د. سلام موجد خلخال
العنوان: جامعة كربلاء/ كلية التربية
التاريخ: / / 2009م

اقرار المقوم العلمي

أشهد ان تقويم رسالة الماجستير الموسومة (تحضير وتشخيص معقدات العناصر
الانتقالية مع ليكاندات أزو آزو ميثين جديدة) علمياً
قد جرى (Cu⁺², Ni⁺², Co⁺²) - متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء
اللاعضوية.

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. خالد جواد العادلي
العنوان: جامعة القادسية/ كلية العلوم
التاريخ: / / 2009م

اقرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه بعد أطلاعنا على محتويات الرسالة المقدمة من قبل الطالب (مثنى ناهض علي) والموسومة (تحضير وتشخيص معقدات العناصر الأنتقالية $(Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2})$ مع ليكاندات أزو أزوميثين جديدة) وبعد مناقشتنا العلنية للطالب فيما يتعلق بمحتويات الرسالة وما حولها ووجدنا أن الرسالة جديدة بالقبول لنيل درجة ماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير (امتياز).

رئيس اللجنة

التوقيع:

الأسم: د. علاء فراك حسين

المرتبة العلمية: استاذ

التاريخ: 2009/ /

عضو اللجنة

التوقيع:

الأسم: د. جعفر حسين علي

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: 2009 / /

عضو اللجنة

التوقيع:

الأسم: د. أحمد ثابت نعمان

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: 2009 / /

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الأسم: د. عبدالله محمد علي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2009 / /

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الأسم: د. صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2009 / /

مصادقة عمادة كلية العلوم

أصادق على ماجاء في إقرار اللجنة اعلاه

التوقيع:

الأسم: د. عامر عبد الأمير محمد علي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2009/ /

الإهداء

- إلى من لم تسمَ أمراًه قبلها بأم أبيها فاطمة الزهراء (عليها السلام)..... أفتخاراً
إلى من بدمه غير مجرى التاريخ الحسين الشهيد (عليه السلام)..... أعتزازاً
إلى جبل الصبر بطلّة كربلاء زينب الكبرى (عليها السلام)..... مواساةً
إلى بقية الله في الأرض الإمام المهدي (عجل الله تعالى فرجه)..... منتظراً
إلى وطني النازف منذ أطف إلى اليوم العراق..... وفاءً
إلى من أناروا طريقي بالعلم والمعرفة أساتيذي..... شاكراً
إلى من بدعائهم تذلل المصاعب في طريقي أبي وأمي..... حباً وحناناً
إلى أخوتي وأخواتي وكل من يسأل عني..... أهدي ثواب عملي هذا

شكر وتقدير

إلهي تصاعَرَ عِنْدَ تَعَاظُمِ الْإِنِّكَ شُكْرِي، وَتَضَاعَلَ فِي جُنْبِ إِكْرَامِكَ إِيَّايَ ثَنَائِي وَنَشْرِي، جَلَّتْني نِعْمَتُكَ مِنْ أُنُورِ الْإِيمَانِ حُلُلاً، وَضَرَبَتْ عَلَيَّ لَطَائِفَ بَرَكَ مِنْ الْعِزِّ كِلَالاً، وَقَلَّدَتْني مِنْكَ قَلَائِدَ لِأَثَلٍ، وَطَوَّقَتْني أَطْوِاقاً لِأَثَلٍ، فَالْأُوْكَ جَمَةٌ ضَعُفَ لِسانِي عَنْ إِحْصَائِها، وَنَعْمَاؤُكَ كَثِيرَةٌ قَصُرَ فَهْمِي عَنْ إِدْرَاكِها.

وبعد الثناء الجميل على الله (سبحانه وتعالى) لايسعني إلا أن أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى رموز الأبوه والحنان أساتيدي الكرام الدكتور عبدالله محمد علي والدكتور صالح مهدي حداوي لما أبدياه لي من مساعده في التغلب على الصعوبات التي واجهتني عبرمده إنجاز بحثي واسأل الله العلي التقدير أن يمن عليهم بالصحة والعافية وطول العمر.

ولا يفوتني أن أتوجه شكري وتقديري الخالصين إلى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء لإتاحة الفرصة لي لإتمام دراستي.

وأتوجه بالشكر والتقدير إلى أستاذي العزيز الدكتور عاشور حمود والدكتور عيسى عمران والدكتور منير عبد العال على تقديمهم لي بعض التوجيهات العلمية.

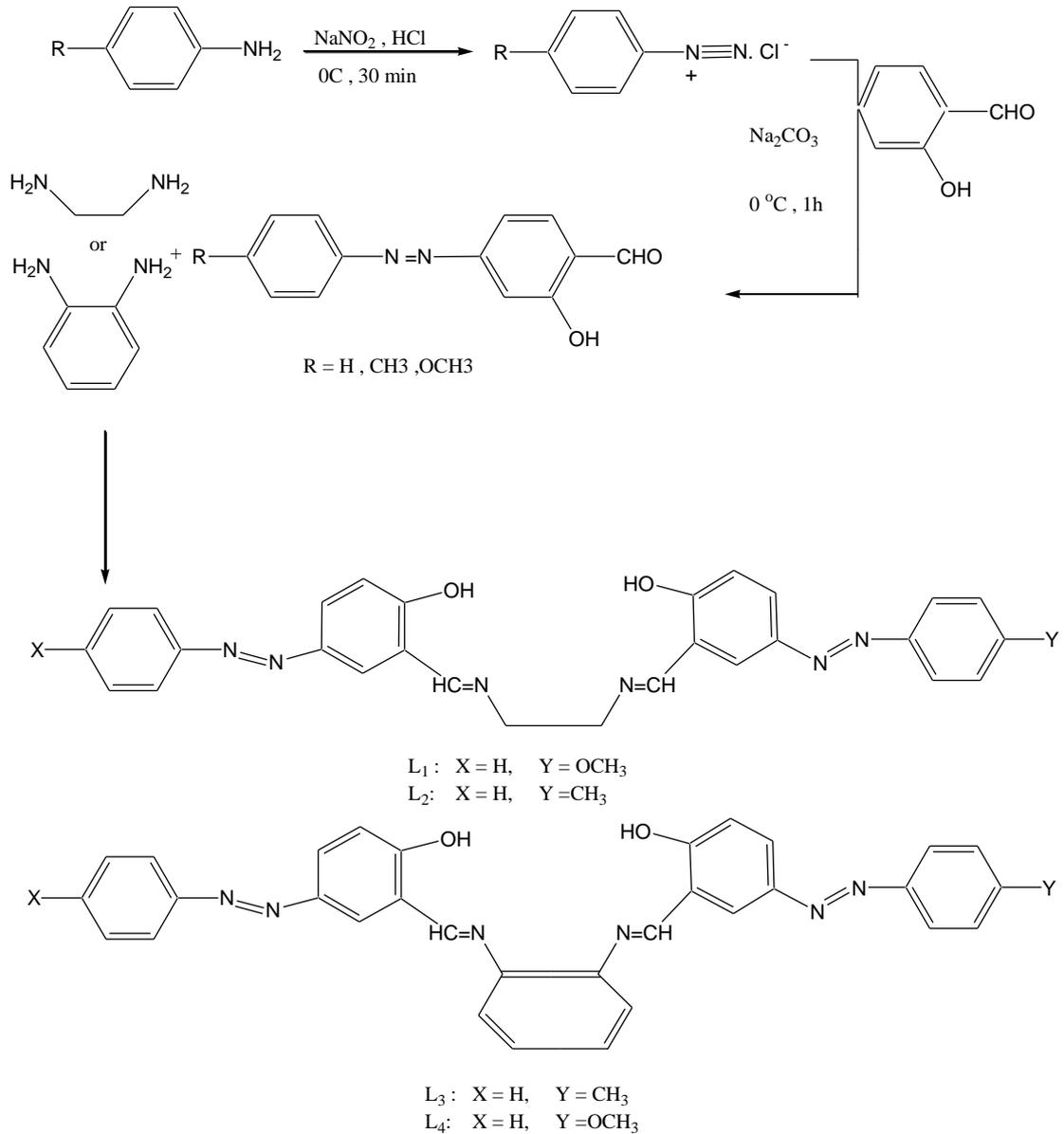
ولا أنسى أن أتوجه بوافر شكري وتقديري إلى الأستاذ حيدر حميد الحميداوي والست لى مجيد لما قدماه لي من مساعدة وتوجيه.

وأقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ صالح في قسم الكيمياء/ جامعة بابل لمساعدته لي في إجراء بعض التحاليل اللازمة للبحث.

وأخيراً لايسعني إلا أن أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الصديق العزيز أمير محمد علي لمساعدته لي في طباعة الرسالة وترتيبها.

الخلاصة

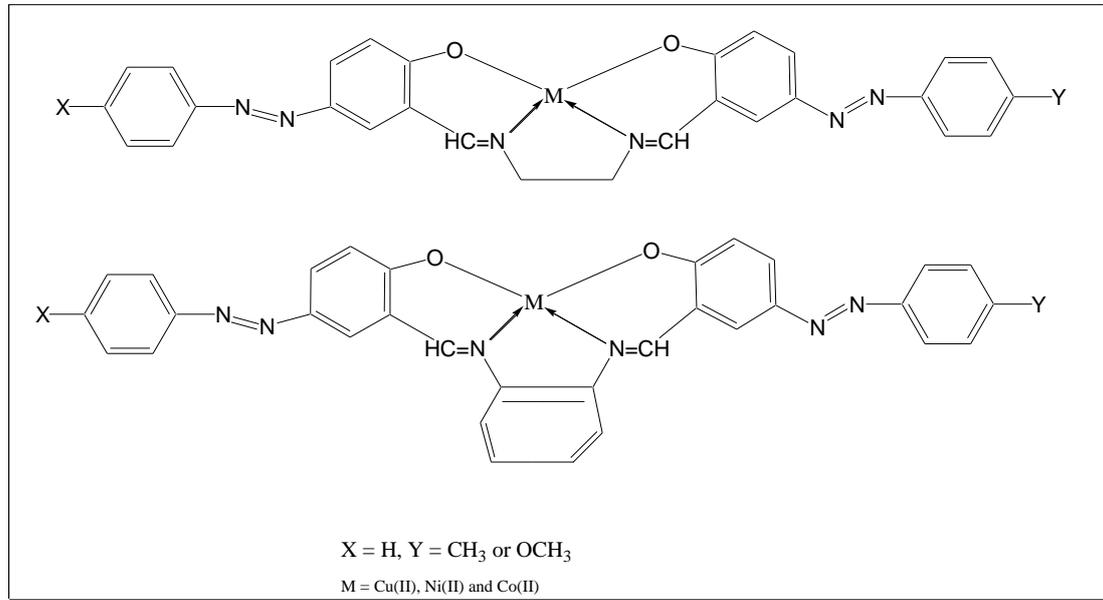
تم في بحثنا هذا تحضير ليكاندات أزو أزوميثين (Azo azomethene ligands) غير متماثلة (dis symitrical) رباعية السن (N_2O_2). حضرت الليكاندات هذه من تفاعل التكثيف بين مشتقات للسلسلديهايد المحتوية على مجموعة الأزو ومركبات ثنائية الأمين (o-phenylen diamine , ethelen diamine). وحضرت مشتقات السلسلديهايد المحتوية على مجموعة الأزو من تفاعل الأزواج بين ملح الدايزونيوم العائد لأحد الأمينات الأولية وأحد مشتقات البنزلديهايد بوسط قاعدي كما هو موضح في المخطط في أدناه.



لقد تم تشخيص الليكاندات المحضرة بواسطة الطرق الطيفية كطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المرئية والتحليل العنصري الدقيق (C.H.N) وقياس درجة الانصهار. كما تم تحضير سلسلة من المعقدات لهذه الليكاندات مع بعض أيونات الفلزات الانتقالية ، وهي النحاس(II) والنيكل(II) والكوبلت(II).

تم تحديد نسبة الفلز: ليكاند لهذه المعقدات بواسطة طريقة النسب المولية. وشخصت هذه المعقدات باستخدام الطرق الطيفية المذكورة في أعلاه فضلاً على قياس طيف الامتصاص الذري (Atomic absorption) وقياسات التوصيلة المولارية والحساسية المغناطيسية. أظهرت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء فقدان بروتوني الليكاند عند تناسق هذه الليكاندات مع الفلزات المدروسة.

كما تنبأت نتائج الأشعة فوق البنفسجية – المرئية بالشكل الهندسي المتوقع وبينت أنها تتخذ الشكل المربع المستوي (sugar planer) للمعقدات المحضرة جميعها. كذلك عززت نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية الشكل المقترح للمعقدات المحضرة كما هو مبين بالأشكال في أدناه.



وبينت قياسات التوصيلة الكهربائية باستخدام DMSO و Et-OH بوصفها مذيبات أن المعقدات المحضرة غير أيونية وهذا يدعم الشكل المقترح في أعلاه. وتمت دراسة الخصائص الفيزيائية وثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة وقد بينت النتائج أن ثوابت الاستقرار تزداد بزيادة القوة الدافعة للمجاميع المعوضة. وأيضاً بينت نتائج الدراسة الفيزيائية في ضوء حساب الدوال الترموديناميكية (ΔH , ΔS) و (ΔG) أن تفاعل التعقيد باعث للحرارة ويحصل بصورة تلقائية.

فهرست المحتويات

الصفحة	الموضوع	ت
الفصل الأول / المقدمة		
1	مقدمة عامة	1.1
2	مركبات الأزو	2.1
5	طرائق تحضير مركبات الأزو وبعض فوائدها	3.1
9	قواعد شف	4.1
10	تحضير قواعد شف وكيميائها الفراغية	5.1
12	بعض فوائد قواعد شف ومعقداتها الفلزية	6.1
17	مركبات الأزو أروميثين وطرق تحضيرها	7.1
20	بعض إستعمالات ليكاندات الأزو أروميثين ومعقداتها الفلزية	8.1
24	بعض المعلمات الفيزيائية لليكاندات الأزو أروميثين ومعقداتها الفلزية	9.1
الفصل الثاني / الجزء العملي		
30	المواد الكيميائية المستعملة	1.2
31	الأجهزة المستعملة	2.2
33	طرائق تحضير الليكاندات	3.2
33	تحضير مركبات الأزو سلسلديهايد	1.3.2
34	تحضير قواعد شف	2.3.2
37	تحضير محاليل أملاح الفلزات	4.2
37	تحضير محاليل الليكاندات	5.2
37	تحضير محاليل القياس الطيفي لتعيين منحنيات المعايرة للمعقدات الفلزية	6.2
38	تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة	7.2
38	طريقة حساب ثابت الأستقرارية	8.2
39	تحضير المعقدات الفلزية	9.2
39	تحضير معقدات الليكاند L_1	1.9.2
40	تحضير معقدات الليكاند L_2	2.9.2
41	تحضير معقدات الليكاند L_3	3.9.2
42	تحضير معقدات الليكاند L_4	4.9.2
43	حساب الدوال الترموديناميكية	10.2

الصفحة	الموضوع	ت
الفصل الثالث / النتائج والمناقشة		
46	أختيار الأملاح الفلزية	1.3
46	أختيار التراكيز الفضلى	2.3
48	منحنيات المعايرة القياسية	3.3
52	تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة	4.3
59	دراسة أستقرارية محاليل المعقدات	5.3
61	دراسة تأثير درجة الحرارة على تفاعل (فلز - ليكاند) وإيجاد الدوال الترموديناميكية	6.3
64	تحضير المعقدات الصلبة	7.3
64	التحليل الدقيق للعناصر	8.3
66	قياسات التوصيلية المولارية	9.3
69	قياسات الحساسية المغناطيسية	10.3
70	الأطياف الألكترونية	11.3
70	أطياف معقدات النحاس (II)	1.11.3
71	أطياف معقدات النيكل (II)	2.11.3
71	أطياف معقدات الكوبلت (II)	3.11.3
78	أطياف الأشعة تحت الحمراء	12.3
87	الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات	13.3
89	الأستنتاجات	
90	التوصيات	
91	المصادر	

فهرست الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ت
30	المواد الكيماوية المستعملة	1-2
44	الخصائص الفيزيائية لليكاندات المحضرة والمعقدات الفلزية	2-2
49	الامتصاص للتراكيز المختارة لمحاليل مزج أيونات العناصر قيد الدراسة مع ليكاندات (L ₁)، (L ₂)، (L ₃) و (L ₄)	1-3
53	قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات الكليتيية المقابلة للنسبة المولية عند الطول الموجي الأعظم وبتركيز (1X10 ⁻⁴) مولاري لكل من الأيون الفلزي والليكاند (L ₁)	2-3
53	قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات الكليتيية المقابلة للنسبة المولية عند الطول الموجي الأعظم وبتركيز (1X10 ⁻⁴) مولاري لكل من الأيون الفلزي والليكاند (L ₂)	3-3
54	قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات الكليتيية المقابلة للنسبة المولية عند الطول الموجي الأعظم وبتركيز (1X10 ⁻⁴) مولاري لكل من الأيون الفلزي والليكاند (L ₃)	4-3
54	قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات الكليتيية المقابلة للنسبة المولية عند الطول الموجي الأعظم وبتركيز (1X10 ⁻⁴) مولاري لكل من الأيون الفلزي والليكاند (L ₄)	5-3
60	ثابت استقرار المعقدات الكليتيية للأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاندات (L ₁)، (L ₂)، (L ₃) و (L ₄)	6-3
63	ثابت سرعة التفاعل والدوال الترموديناميكية لبعض المعقدات الكليتيية المعنية بالدراسة	7-3
65	نتائج التحليل الدقيق للعناصر وحساب نسبة الفلز لكل من الليكاندات ومعقداتها الكليتيية مع الأيونات الفلزية	8-3
67	قيم التوصيلة الكهربائية المولارية عند التركيز (1X10 ⁻⁴) مولاري لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة	9-3
68	قيم التوصيلة المولارية لمحاليل معقدات ليكاندات الأزو آزوميثين في الأيثانول وثنائي مثيل أكسيد الكبريت بتركيز (1X10 ⁻⁴) مولاري وفي درجة حرارة المختبر	10-3
72	الأطياف لألكترونية والقياسات المغناطيسية لمعقدات النحاس والنيكل والكوبلت الثنائية مع الليكاندات (L ₁)، (L ₂)، (L ₃) و (L ₄)	11-3
80	قيم ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء بوحدة سم ⁻¹ لليكاندات (L ₁)، (L ₂)، (L ₃) و (L ₄) ومعقداتها	12-3

فهرست الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ت
46	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمحلول الليكاند (L_1) في مذيب الأيثانول	1-3
47	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمحلول الليكاند (L_2) في مذيب الأيثانول	2-3
47	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمحلول الليكاند (L_3) في مذيب الأيثانول	3-3
47	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمحلول الليكاند (L_4) في مذيب الأيثانول	4-3
50	العلاقة الخطية بين الأمتصاصية والتراكيز المختارة لكل ايون فلزي مع الليكاند L_1	5-3
50	العلاقة الخطية بين الأمتصاصية والتراكيز المختارة لكل ايون فلزي مع الليكاند L_2	6-3
51	العلاقة الخطية بين الأمتصاصية والتراكيز المختارة لكل ايون فلزي مع الليكاند L_3	7-3
51	العلاقة الخطية بين الأمتصاصية والتراكيز المختارة لكل ايون فلزي مع الليكاند L_4	8-3
55	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات المعنية بالبحث مع الليكاند L_1	9-3
56	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات المعنية بالبحث مع الليكاند L_2	10-3
57	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات المعنية بالبحث مع الليكاند L_3	11-3
58	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات المعنية بالبحث مع الليكاند L_4	12-3
74	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد CuL_1	13-3
74	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد NiL_1	14-3
74	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد CoL_1	15-3
75	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد CuL_2	16-3
75	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد NiL_2	17-3
75	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد CoL_2	18-3
76	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد CuL_3	19-3
76	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد NiL_3	20-3
76	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد CoL_3	21-3
77	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد CuL_4	22-3
77	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد NiL_4	23-3
77	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد CoL_4	24-3
81	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_1	25-3
81	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_2	26-3
81	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_3	27-3
82	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_4	28-3
82	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CuL_1	29-3
82	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد NiL_1	30-3
83	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CoL_1	31-3

83	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CuL_2	32-3
83	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد NiL_2	33-3
84	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CoL_2	34-3
84	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CuL_3	35-3
84	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد NiL_3	36-3
85	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CoL_3	37-3
85	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CuL_4	38-3
85	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد NiL_4	39-3
86	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد CoL_4	40-3
88	الأشكال التركيبية المقترحة للمعقدات المحضرة	41-3

قائمة المختصرات

Abbreviation	Systematic name
NABA	2-(2-naphthol azo) benzoic acid
5-Br-PADP	2-(5-Bromo-2-pyridyl azo)-5-di ethyl ether
IACA	1,8- dihydroxy- (2- imidazol azo)- naphthalin- 3,6- dislfunelic acid
α - MAN	1-(2-pyrimidylazo)-2-naphathol
6- MBTAMB	1-[(6-methoxy-2-thiazolyl)azo]-4-methoxy phenol
TA	5-[3-(1,2,4-trizolylazo)]-2,4-di hydroxyl benzaldehyde
P- NTAZOXS	7-(4-nitro phenyl azo)-8-hydroxy quinoline
TAN	1-(2-thiazolylazo)-2- naphathol
NAAPH	1-(4-antipyrnaylazo)-2- naphathol
PAP	[(para taloylamino) phenyl azo]
PAR	4-(2-pyridylazo) resorcinol
aby	2,2 [\] -azo dipyridyl
PSB	Poly Schiff base
DMSO	Dimethyl Sulfoxide
DMF	Dimethyl Formamide
L1	N,N [\] -Ethylene mono-5-[(phenyl azo) salicylidine imine]mono 5-[(4-methoxy phenyl azo)salicylidine imine]
L2	N,N [\] -Ethylene mono-5-[(phenyl azo)salicylidine imine]mono 5-[(4-methyl phenyl azo)salicylidine imine]
L3	N,N [\] -Phenylen mono-5-[(phenyl azo)salicylidine imine]mono 5-[(4-methyl phenyl azo)salicylidine imine]
L4	N,N [\] -Phenylen mono-5-[(phenyl azo)salicylidine imine]mono 5-[(4-metoxyl phenyl azo)salicylidine imine]

الفصل الأول Introduction

Introduction

1. المقدمة

General introduction

1.1. مقدمه عامة

حضيت الكيمياء التناسقية باهتمام الكثير من الباحثين في حقل الكيمياء عبر النصف الثاني من القرن المنصرم لتطورها السريع في الجوانب العملية المتمثلة في تحضير المركبات المعقدة فضلاً على إسهامها في معرفة تراكيب هذه المعقدات. تطلق تسمية المركبات التناسقية (Coordination compounds) أو المعقدات الفلزية (Metal complexes) على المركبات التي تحتوي على ايون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الايونات أو الجزيئات العضوية أو غير العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأصر تسمى ليكاندات⁽¹⁾. يعتبر المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ من أوائل المركبات التناسقية المحضرة من قبل العالم فيرنر (Werner) والذي يعد بحق الرائد في هذا المضمار. وقد أصبحت كيمياء التناسق موضع اهتمام وبحث مستمرين منذ تحضير المركب المشار إليه في سنة 1798. وقد أدت هذه المعقدات دوراً مهماً ومتنامياً في مجالات مختلفة في الصناعة⁽²⁾ والزراعة⁽³⁾ والطب⁽⁴⁾ إذ تم اختبارها وأثبتت جدواها في هذه المجالات.

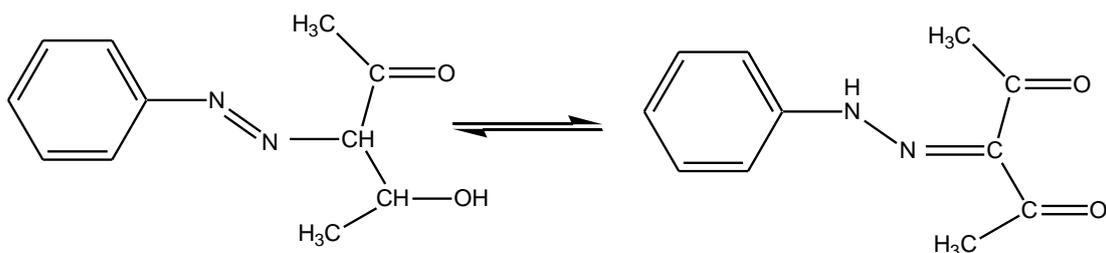
إن تكوين المعقدات الفلزية هي ظاهرة عامة لا تقتصر على العناصر الانتقالية⁽⁵⁾ وإنما تشمل العناصر الممثلة⁽⁶⁾ أيضاً. ولكلا النوعين من الفلزات يجب توفر أوريبتالات فارغة ذات طاقة واطئة أو معتدلة تماثل تلك الاوريبتالات الموجودة في الذرات المانحة والتي تدخل في تركيب الليكاند، ومن بين الكم الكبير من الليكاندات العضوية عدت مركبات الازو (azo compounds) وقواعد شف (Schiff bases) ومركبات الأزوميثين (azo azomethen compounds) من المركبات المهمة وذلك لامتلاكها القابلية في تكوين الكثير من المعقدات الفلزية مع العناصر الفلزية عامة والانتقالية منها خاصة.

الفصل الأول Introduction

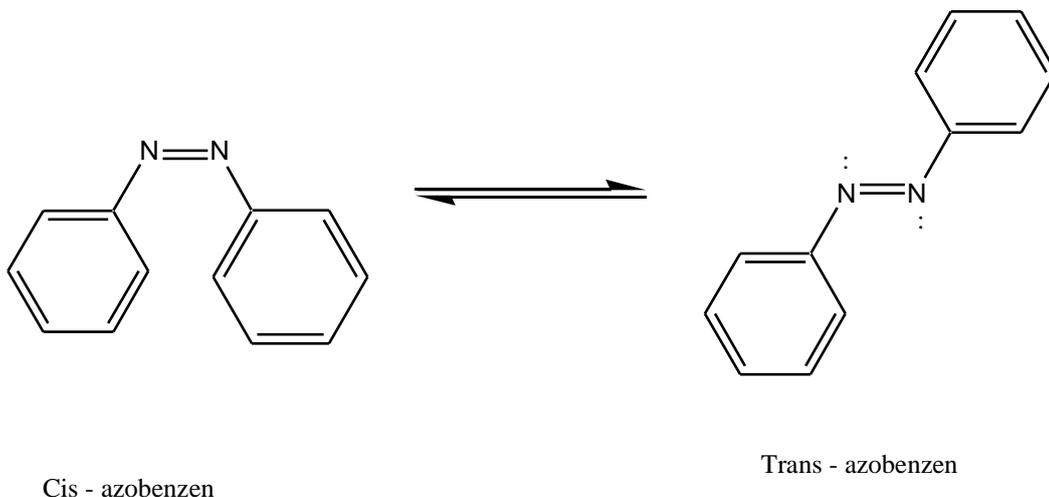
azo compound

2.1. مركبات الأزو

يحتوي هذا النوع من المركبات على مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) ، إذ تربط هذه المجموعة على طرفيها مجاميع متشابهة أو متباينة التراكيب الكيماوية ، وعموماً امتاز هذا النوع من المركبات بألوانه الزاهية وأيضاً تشتق تسمية هذه المركبات بالاعتماد على المجاميع المرتبطة بطرفي مجموعته الأزو المذكورة آنفاً. وتطلق تسمية مركبات الأزو الأليفاتية على تلك المركبات الحاوية على مجاميع اليقاتية (R-N=N-H) ويعد هذا النوع من الليكاندات ومعقداتها الفلزية قليلة الانتشار مقارنة بمركبات الأزو الأروماتية والتي سيرد ذكرها لاحقاً ويعزى السبب في ذلك إلى تفككها السريع إلى النتروجين والهيدروكربون⁽⁷⁾ يستثنى من ذلك تلك المركبات الحاوية على مجموعته اليقاتية تظهر صفات توتومرية كما في مركبات الأزو المحضرة للمركب استايل اسيتون⁽⁸⁾ وكما بينته الصيغة التركيبية الآتية.



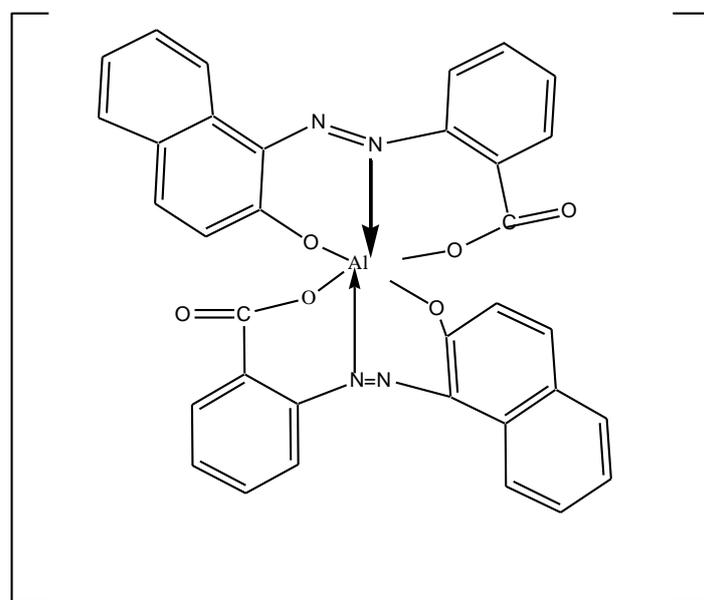
وفي حالة ارتباط مجاميع أروماتية بطرفي مجموعته الأزو الجسرية تسمى الليكاندات الناتجة بمركبات الأزو الأروماتية ، ومن أبسط الأمثلة على هذا النوع من الليكاندات مركب الأزو بنزين ذو الصيغ الموضحة في أدناه.



الفصل الأول Introduction

يصنف المركب المذكور تحت مسمى ليكاندات الأزو الاروماتية متجانسة الحلقة وذلك لعدم احتواء الحلقات الأروماتية على ذرات مغايرة (هجين) مثل النتروجين أو الأوكسجين أو الكبريت وتعد هذه المركبات بوصفها ليكاندات ضعيفة⁽⁹⁾ وذلك على حساب مجموعته الأزو هي المركز الوحيد للتناسق . وعندما تكون هذه المجموعة جزءاً من حلقة كليتيه فأنها تضي استقراراً على المعقد المتكون، إذ تشغل مجموعة الأزو أحد مراكز التناسق لتكوين الحلقة. أما مواقع التناسق الأخرى في الحلقة أو الحلقات الكليتيه فهي مجاميع مكونة للأملاح لها القابلية على فقدان البروتون مثل (-OH , -SH , -CO₂H) أو مجاميع متعادلة تحتوي على ذرات ذات مزدوجات الكترونية غير أصرية مثل (-NH₂, -NO) وغيرها.

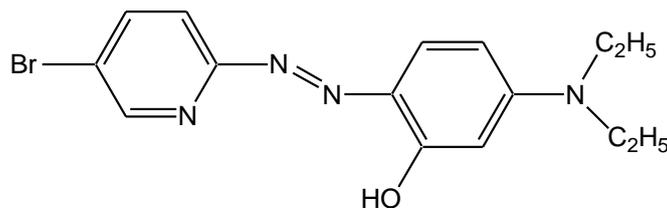
كما بينت الدراسة⁽¹⁰⁾ أهمية اختيار نوع المعوضات ولاسيما الموقع أورثو للحلقة أو الحلقات المرتبطة على جانبي مجموعته الأزو وذلك لأشتراكها بعملية التناسق الحاصلة بين الليكاند والأيون الفلزي وتأثيرها على نوع الحلقات الكليتيه المتكونة ، خماسية أو سداسية الأضلاع مندغمة من عدمها وعندما تفقد هذه المجاميع بروتونها في أثناء التناسق تعمل على اختزال شحنة المعقد المتكون كما في حالة معقد الألمنيوم (III)⁽⁶⁾ مع الليكاند 2- (2- نفتول أزو) حامض البنزويك (NABA) ونوضح في أدناه الصيغة التركيبية لارتباط الأيون المذكور مع هذا الليكاند.



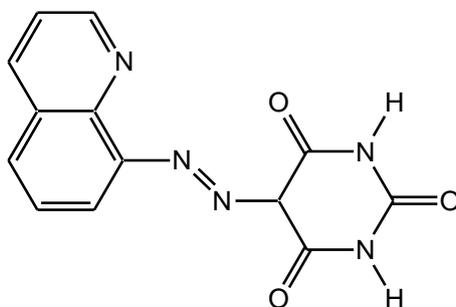
نلاحظ من الصيغة التركيبية في أعلاه ارتباط الأيون الفلزي مع ذرتي أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل فضلا على ارتباطه مع إحدى ذرتي نيتروجين مجموعة الأزو مما يؤدي إلى تكوين حلقتين مندغمتين تضيفان الأستقرارية على المعقد المتكون .

الفصل الأول Introduction

أما ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة التي تحتوي على حلقات غير متجانسة تقع على إحدى طرفي مجموعته الأزو الجسريه⁽¹¹⁾ أو كليهما⁽¹²⁾ وهي الأكثر شيوعا واستعمالا من ليكاندات الأزو متجانسة الحلقة السالفة الذكر. وتعد هذه المركبات حديثه العهد نسبياً وتختلف تسميتها باختلاف الحلقات غير المتجانسة المرتبطة بمجموعه الأزو إذ تحتوي هذه الحلقة على ذرة نيتروجين مغايره كما في البيريدين والكوينولين وتسمى المركبات عندئذ بمركبات البريدل أزو⁽¹³⁾ والكوينوليل أزو⁽¹⁴⁾. ونوضح في أدناه الصيغ التركيبية لبعض من المركبات المذكورة.

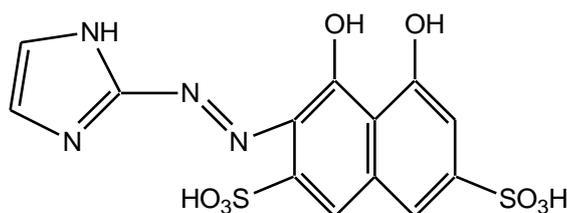


2-5-برومو-2-بيريديل أزو-5-ثنائي أمينو أثيل فينول (5-Br-PADAP)

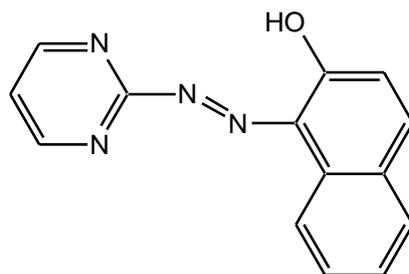


5- (كوينوليل - 8 - أزو) بيريميدين - 6,4,2 - تريون

أما إذا احتوت الحلقة غير المتجانسة على ذرتي نيتروجين مغايرتين كما في الحلقة الخماسية للأמידازول أو السداسية للبريميدين فتسمى مركباتها بالأميدازوليل أزو⁽¹⁵⁾ أو البريميديل أزو⁽¹⁶⁾ نذكر منها على سبيل المثال .

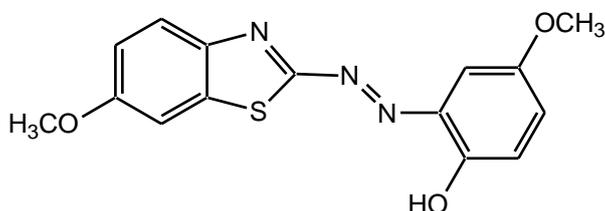


8,1-ثنائي هيدروكسي - (2- أميدازوليل أزو)-نفثالين- 6,3 - ثنائي حامض السلفونيك (IACA)



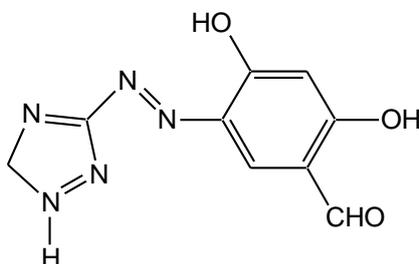
1-(2-بيرميديل أزو)-2-نفثول (MAN - α)

هناك نوع ثالث من ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة التي تضم حلقتها الخماسية النيتروجين والكبريت بوصفهما ذرتين مغايرتين وتطلق تسميه الثيازوليل أزو⁽¹⁷⁾ على هكذا أنواع من المركبات وتوضح الصيغة الأتية مثالا لما سبق ذكره.



1- [(6-ميثوكسي-2-ثيازوليل) أزو] -4-ميثوكسي فينول (6-MBTAMB).

وقد تضم الحلقة غير المتجانسة أكثر من ذرتين مغايرتين كما في مركب الترايازوليل أزو⁽¹⁸⁾ ذي الصيغة المبينة في أدناه.



5- (3- (4,2,1-ترايازوليل أزو)) -4,2-ثنائي هيدروكسي بنزليهايد (TA)

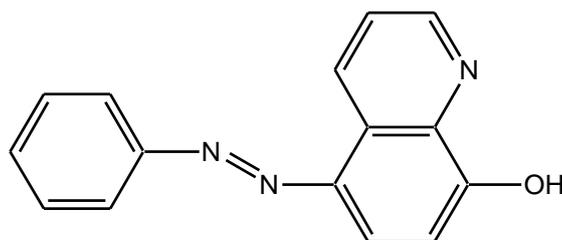
من كل مما تقدم نلاحظ أن ذرة النيتروجين المغايرة في الحلقة غير متجانسة تشكل أهمية بالغة لكونها تمثل أحد مواقع التناسق لليكاند مع الأيونات الفلزية.

3.1. طرائق تحضير ليكاندات الأزو وبعض فوائدها

لقد بذل الباحثون جهدا كبيرا لتحضير هذا النوع من الليكاندات لأهميتها وتطبيقاتها الواسعة⁽⁷⁾. وفي ضوء التصفح في الأدبيات تبين أن هناك العديد من طرق التحضير المشاعة نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر طريقة التحضير التقليدية⁽¹⁹⁾ لملح الدايزونيوم الناتج من أزوتة الأمين الأروماتي يعقبها ازدواج هذا الملح مع مكونه الأزواج التي تمثل في الغالب حلقة

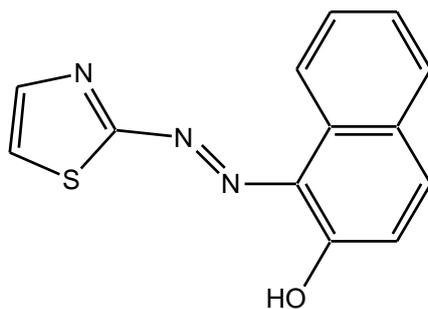
الفصل الأول Introduction

فينول أوأمين أروماتي أو مشتقاتهما المختلفة وكذلك قد ينضم تحت هذا العنوان تلك المركبات الحاوية على ذرة كربون تحتوي على ذرة هيدروجين قابلة للاستبدال كما في الأسيتايل أسيتون أو الأميدازول ومشتقاته في المواقع 4,5 من الحلقة المذكورة. كما بينت الأدبيات فشل الطريقة التقليدية في أزوتة كل من 2- أمينو بيريدين و 2- أمينو أميدازول ومشتقاتها المختلفة ويمكن اللجوء إلى طرق أخرى منها تفاعل التكتيف بين هذه الامينات والنايتروزوبنزين⁽²⁰⁾ أو أمرار غاز ثنائي أكسيد الكربون على مزيج من ملح ديازوات الصوديوم لهذه الأمينات⁽¹⁵⁾ أو مشتقاتها مع الفينولات المذابة في الكحول الأثيري. يختلف السلوك الفيزيائي والكيميائي لهذا النوع من الليكاندات باختلاف المعوضات على الحلقات المتجانسة أو غير المتجانسة وعموما تتصف بحالتها الصلبة وألوانها الغامقة وهي شحيحة الذوبان في الماء عدا تلك الليكاندات التي تضم في تركيبها مجاميع حامضية مثل مجموعته الكربوكسيل والسلفونيل وغيرهما. إستعملت ليكاندات الأزو سواء المتجانسة منها أم غير المتجانسة في مجالات شتى. وقد أعطت نتائج مهمة في مجال الكيمياء التحليلية استغلت صفة اللون السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها مع الايونات الفلزية في محاليلها المائية والعضوية. لقد بينت الدراسة⁽²¹⁾ الحساسية والأنقائية العاليتين للكاشف 7- (4- نيتروفينيل أزو) -8- هيدروكسي كوينولين (p-NIZOXS) أتجاه ايون الخارصين (II) لذا تم استعماله في تقدير الايون المذكور في المستحضرات الصيدلانية وسبائك الخارصين/ نحاس عند الدالة الحامضية ($p^H = 9.2$) وبمدى من التراكيز تراوح بين (0.05 - 1.0) مايكروغرام / لتر . وتبين الصيغة التركيبية الشكل الفراغي لليكاند.



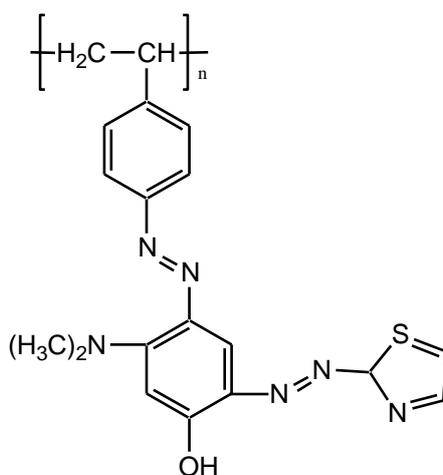
P- NIAZOXS

وفي دراسة أخرى⁽²²⁾ تم استعمال الليكاند 1- (2- ثيازوليل أزو) -2- نفثول (TAN) في كشف وتقدير عناصر الأتربة النادرة (La , Pr , Tb , Ho , Lu) في الأنسجة الحيوية لنماذج من كبد الفئران بعد حقنها بهذه العناصر ولقد بينت الدراسة أن الكاشف المذكور ذو حساسية توازي مثيلاتها من كواشف البريديل أزو مثل (5- Br- PADAP) ونبين في أدناه صيغة الليكاند المستعملة.



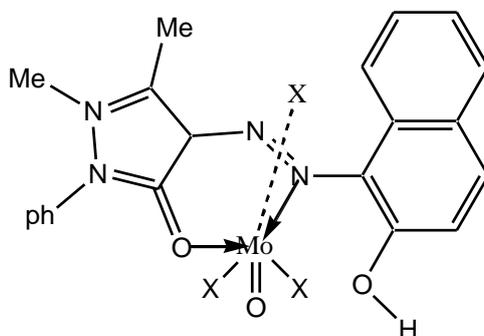
TAN

وبينت الدراسة⁽²³⁾ تم تحضير بوليمر كلابي يحتوي على الليكاند 2- (2- ثيازوليل أزو) - ثنائي مثيل أمينو فينول والمبينة صيغته في أدناه.



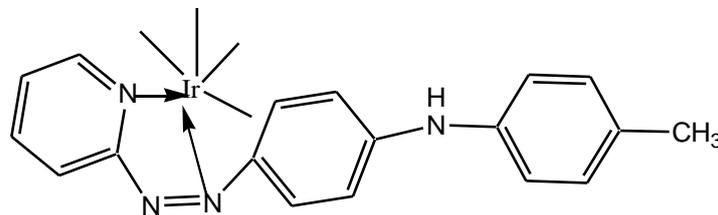
XAD - 16 - TAM

وقد أستعمل هذا المركب لدراسة السلوك الأمتزازي لأيونات الزركونيوم (V) والهافنيوم (IV) واليورانيوم (VI) المتواجد في الوقود وماء البحر وقد استرجعت وفصلت انتقائياً بطريقة العمود والوجبات. كما أستغل هذا النوع من الليكاندات في تحضير الكم المتميز من المعقدات الفلزية نذكر بعض الأمثلة عليها إذ تم تحضير معقدات الموليبدنيوم (V) مع الليكاند 1- 4- أنتيبايرنايل أزو) - 2- نفتول⁽²⁴⁾ (NAAPH). وتوضح الصيغة الآتية المعقد المحضر.

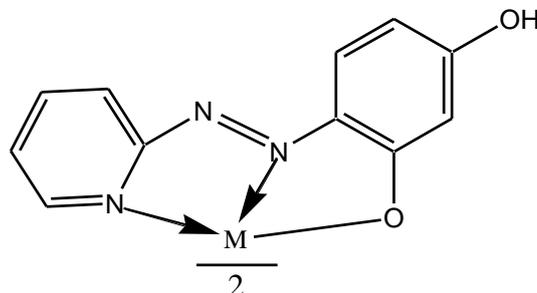


الفصل الأول Introduction

وفي دراسة حديثه⁽²⁵⁾ حضرت معقدات لعنصر الأريديوم مع ليكاند الأزو غير المتجانسة [بارا تلويل أمينو) فنيل أزو] بريددين (pap) وقد وجد أن المعقد المحضر يمتلك صفات أوكسو - أختزالية وتبين الصيغة الآتية الهيئة الفراغية للمعقد.

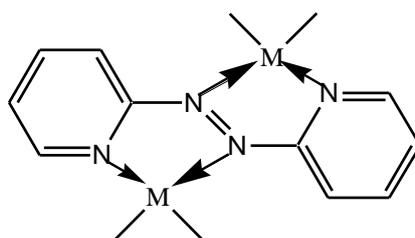


أما الليكاند 4 (2- بريدل أزو) ريزورسينول (PAR) والذي يعد من أشهر ليكاندات الأزو غير المتجانسة على الإطلاق في مجالات الكيمياء التحليلية واللاعضوية والحياتية⁽⁹⁾ إذ أشارت دراسة حديثة⁽²⁶⁾ إلى تحضير مجموعه من معقداته مع بعض الأيونات الفلزية ذات الصيغة الآتية.



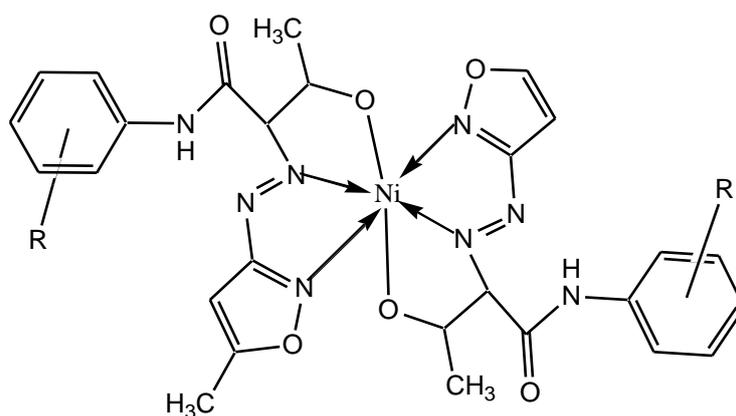
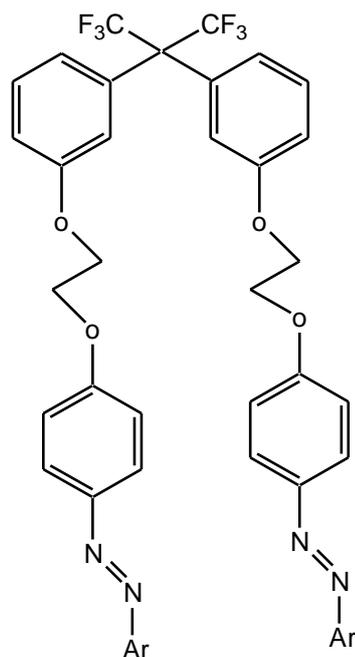
M = Mn(II) , Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , and Cd(II)

وقد تسلك بعض ليكاندات الأزو الثنائية الحلقة غير المتجانسة (Bis hetro cyclicazo ligand) بوصفها ليكاندات جسرية⁽²⁷⁾ للربط بين أيونين فلزيين كما في معقدات الروثينيوم والأوسميوم مع الليكاند 2,2 - أزو بس بريددين (aby) وكما موضح في الصيغة في أدناه.



M = Ru or Os

أما في مجال البصرييات الفيزيائية فقد بينت الدراسة⁽²⁸⁾ أن مركبات الأزو المشتقة من سداسي فلوريد أزوبروبايلدين تمتلك فعالية مميزة في هذا المضمار. كما أوضحت دراسة أخرى⁽²⁹⁾ أن لمعقدات بعض من هذه المركبات الفعالية المذكورة نفسها ونبين في أدناه الصيغ التركيبية لما سبق ذكره في هذا المجال .



R = H , P-OCH3 , and O-CH3

Schiff bases

4.1. قواعد شف

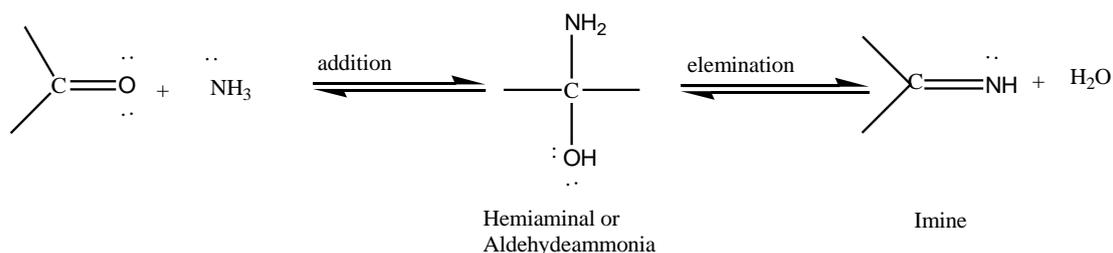
تطلق تسميه قواعد شف على المركبات الحاوية على مجموعه الإيمين^(31,30) (Imine) أو ما أصطلح على تسميتها بمجموعه الأزوميثين ($C = N-$) وهي ناتج ارتباط ذرة الكربون بأصرة مزدوجة مع ذرة النايتروجين. حضر هذا النوع من المركبات العضوية لأول مرة من قبل العالم الألماني شف⁽³⁰⁾ وذلك من تفاعل التكتيف البسيط بين الألدعهايدات أو الكيتونات (الأليفاتية أو الأروماتية) مع الأمينات الأليفاتية أو الأروماتية أو مع الحوامض الأمينية. يمثل التركيب ($R^+ R^- C = N - R$) الصيغة العامة لهذا النوع من المركبات وقد سميت بالأنيلات (anils) والبنزانيلات (benzanils) عندما تمثل (R) حلقة بنزين معوضة أو غير معوضة في

الفصل الأول Introduction

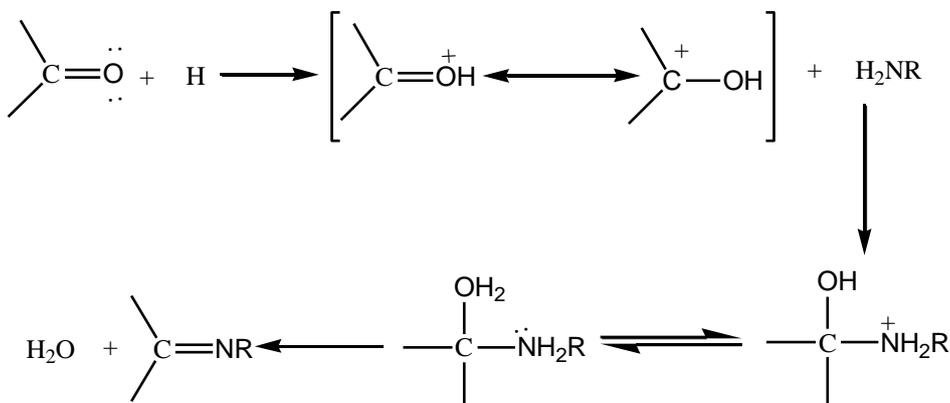
حين تمثل كل من ($R^=$, R^-) مجموعه أليفاتية أو أروماتية أو ذرة هيدروجين كذلك سميت قواعد شف المشتقة من تكاثف الكيتونات مع الأمينات الأولية بالكتيمينات (Ketimines) في حين عرفت المركبات المشتقة من تكاثف الألديهيدات مع الأمينات بالألديمينات (Aldimines) كما سميت نواتج تكاثف هيدرازيدات الحوامض المناسبة مع الكيتونات أو الألديهيدات في مذيبات ملائمة بالهيدرازونات⁽³²⁾ (Hydrazone).

5.1. تحضير قواعد شف وكيميائها الفراغية

يمكن تحضير قواعد شف عن طريق التقطير الأرجاعي بتفاعل كميات مولية متكافئة من الألديهيدات 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 ولمده من الزمن⁽³¹⁾. يعرف ناتج أضافه الأمونيا أو الأمينات الأولية إلى مجموعه الكربونيل ب(Hemiaminals) أو مايسمى (Aldehydeammonias) الذي يتفكك بدوره إلى الأمين أو قاعدة شف⁽³³⁾.

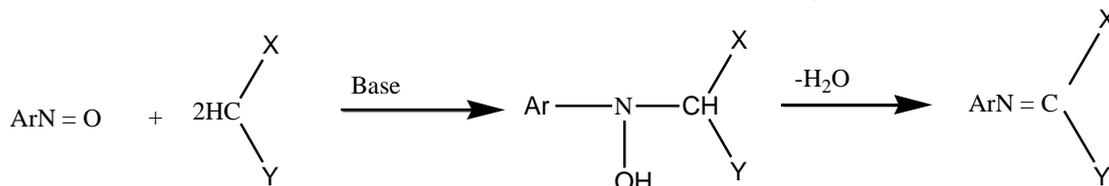


يحضر هذا التفاعل بأضافة حامض وذلك لبرتة أوكسجين مجموعه الكربونيل⁽³⁴⁾ لغرض تيسير الهجوم النيوكليوفيلي من المزدوج الالكتروني لذرة نيتروجين الأمين الأولي. وتوضح الميكانيكية الآتية ماتم أيراده.



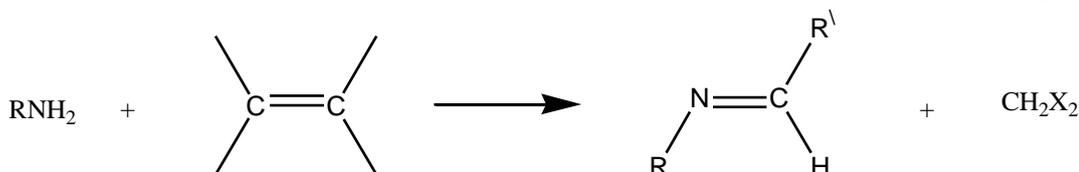
الفصل الأول Introduction

كذلك تم تحضير قواعد شف في وسط قاعدي (31) من تفاعل تكثيف مركبات النتروزو مع تلك المركبات الحاوية على مجموعة مثلين فعالة مثل أسترات المألونيك والبيتا ثنائي الكيتون. وقد استعملت قواعد مختلفة لهذا الغرض منها على سبيل المثال (البيريدين أو هيدروكسيد الصوديوم أو كربوناته). ونوضح في أدناه سير التفاعل.

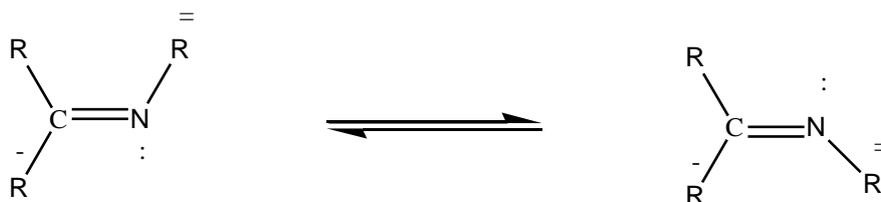


X and Y = Electron with drawing group

كما حضرت بعض قواعد شف من تفاعل الأمينات الأولية مع الألكينات ثنائية الهاليد التوأمية (35) وفي أدناه معادلة سير التفاعل المذكور.



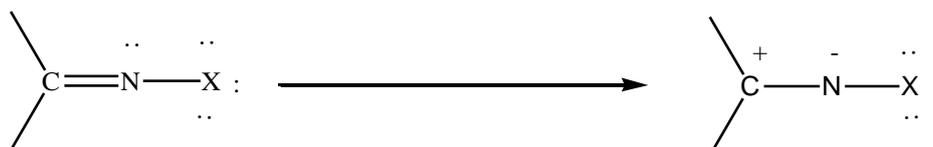
وهناك طرائق أخرى لتحضير قواعد شف منها تفاعل الألددهايدات الأروماتية مع النيترو أرينات بوجود غاز أحادي أكسيد الكربون في درجات حرارة وضغط عاليين (36). أو تفاعل الأمينات الأولية مع الأستلينات في الظروف نفسها من حرارة وضغط بوجود خلايا بعض عناصر الزمرة (IIB) من الجدول الدوري (37). يعزى السبب في ظهور شبيهان هندسيان (38) لقواعد شف إلى التوزيع الفراغي حول الأصرة المزدوجة لمجموعة الأمين (الأزوميثين) فإذا كانت المجموعة المعوضة على ذرة الكربون ذات الأسبقية الأعلى على ذات الجانب للمجموعة المعوضة على ذرة النيتروجين سمي بالشبه (syn) وإذا كان على المعاكس لها كان الشبه (Anti) ويعتمد استقرار احدهما في علاقته بالآخر على المجاميع المرتبطة مع كل من ذرتي الكربون والنيتروجين (33).



R= methy , R= ethyl , R= phenyl

الفصل الأول Introduction

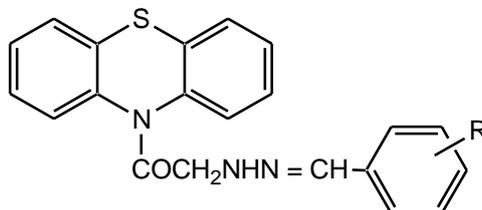
لقد أثبت الباحثين (Curtin and Hausser)⁽³⁹⁾ وجود هذين الايزومرين كما اشار الى صعوبة فصلهما ويعود السبب إلى حرية الدوران حول الأصرة المزدوجة (C=N) إذ تغلب صفة الأصرة المفردة على المزدوجة بسبب الاختلاف في السالبية الكهربائية بين ذرتي النيتروجين والكاربون نتيجة الاستقطاب. أما إذا ارتبطت ذرة النيتروجين بذرة ذات سالبية عالية تحتوي على أزواج الكترونية غير مشاركة مثل (N - Cl) و (N - Br) عندها يمكن فصل الشبيهين المذكورين ونورد في أدناه الصيغ الفراغية لما تم إيضاحه.



X = Chloro or Bromo

6.1. بعض فوائد قواعد شف ومعداتها الفلزية

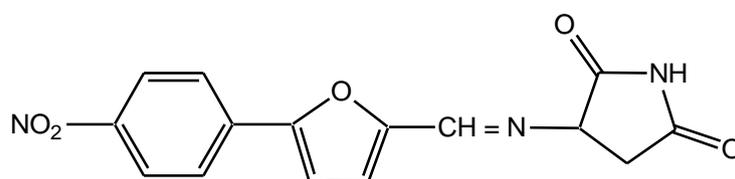
أستعمل هذا النوع من المركبات في مجالات الكيمياء والصناعة والطب وذلك لاحتوائها على مجموعة الأيمين ذات التأثير الواضح في النشاط الأنزيمي للأنظمة الحيوية. لذا تم تحضير عدد كبير منها ودراسة فعاليتها البايولوجية نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر الآتي.



(1)

بينت الدراسة⁽⁴⁰⁾ أن للمركب (1) فعالية اتجاه الأوعية القلبية (cardio vascular activity)

في حين أستعمل المركب (2) مرخياً لعضلات الجسم⁽⁴¹⁾

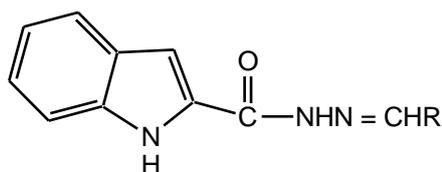


(2)

وفي دراسة أخرى أثبت الباحث (Fahmy)⁽⁴²⁾ وجماعته أن للمركب (3) فعالية ضد

المايكروبات (antimicrobial).

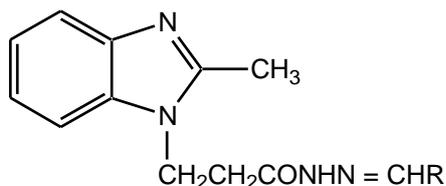
Introduction الفصل الأول



(3)

R= phenyl , p- methoxy phenyl or thiazole

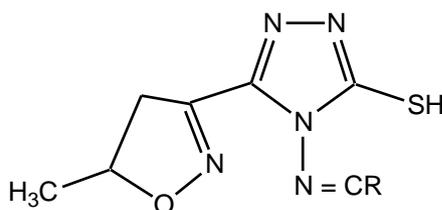
كما أثبت الباحث (masry)⁽⁴³⁾ وجماعته أملاك المركب (4) فعاليه ضد السرطان (anticancer)



(4)

R = m - Chloro phenyl or thiazol

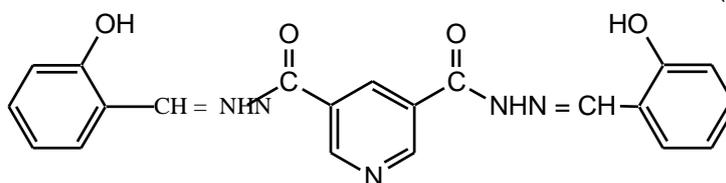
أما المركب (5) فقد أتصف بفعالیه ضد البكتريا⁽⁴⁴⁾ (S.aureus, E. coli and ps.) (Aeruginesa)



(5)

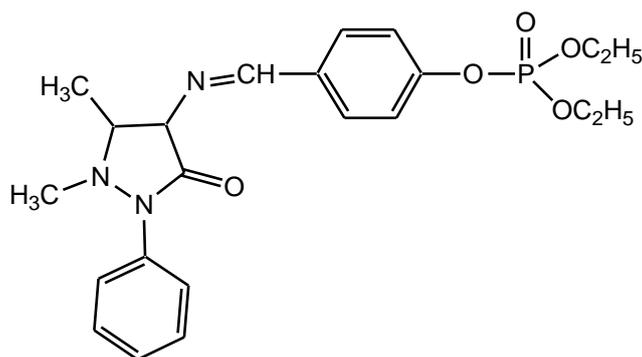
R = P- chlorophenyl or 4 - (CH₃)₂N - C₆H₄

كما حضر (lozytska)⁽⁴⁵⁾ وجماعته مشتقات قواعد شف للبريدین فأثبتت فعاليتها ضد الأنفلونزا مثالها المركب (6)



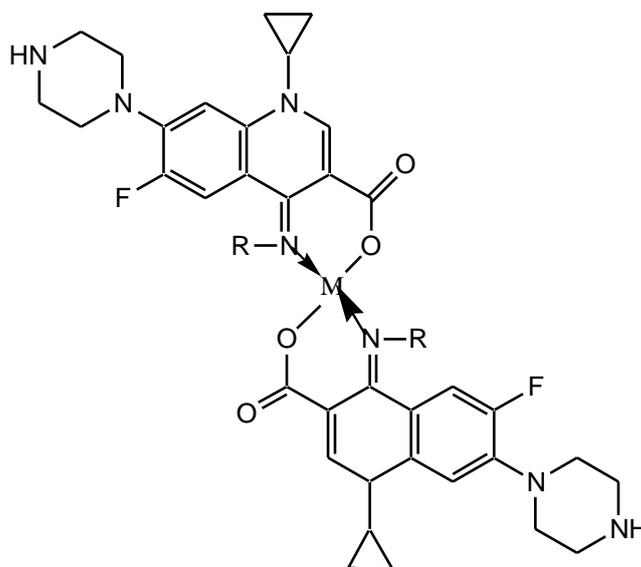
(6)

وفي دراسه لاحقة حضر (pandey)⁽⁴⁶⁾ وجماعته مجموعة من قواعد شف المشتقة من المركب 4- أمينوأنتيبايرين الحاوية على الفسفور وقد أثبتت فعاليتها ضد الفطريات (antifungal) منها المركب (7).



(7)

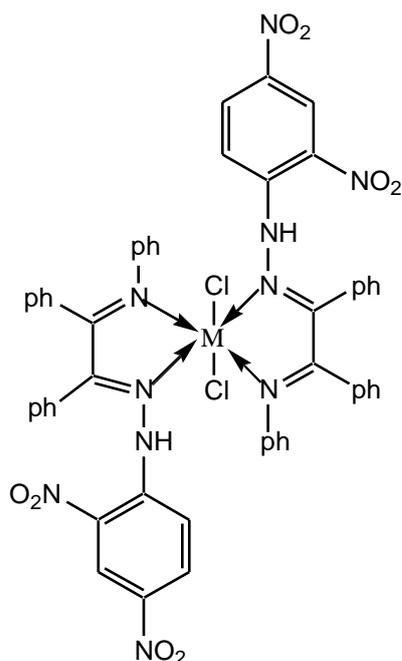
حضي هذا النوع من الليكاندات باهتمام الكثير من الباحثين ولقد ثبت أن لبعض منها تأثيراً حيوياً يفوق تأثير قاعدة شف المكونة للمعد. لقد أشار (Imran)⁽⁴⁷⁾ وجماعته في دراستهم إلى أن معقدات كل من النحاس والنيكل والكوبلت والخاصين ثنائية الشحنة مع قواعد شف المشتقة من العقار (Ciprofloxacin) أكثر فعالية من الليكاندات الداخلة في تكوين المعقدات وتبين في أدناه الصيغة العامة للمعقدات المذكورة.



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

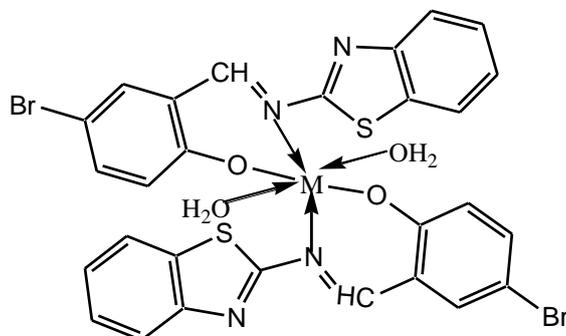
R = C₆H₄Cl , C₆H₄NO₂

تمتلك مركبات البنزل أحادية الفينيل هيدرازون ومعقداتها الفلزية نشاطاً في المجال الحيوي واستناداً إلى هذه الحقيقة فقد حضر (Ramaz)⁽⁴⁸⁾ وجماعته معقدات العناصر سالفة الذكر أعلاه مع ليكاند قاعدة شف المشتقة من البنزل و 4,2 - ثنائي نيتروفنيل هيدرازون وقد اتخذت المعقدات الشكل الفراغي الآتي



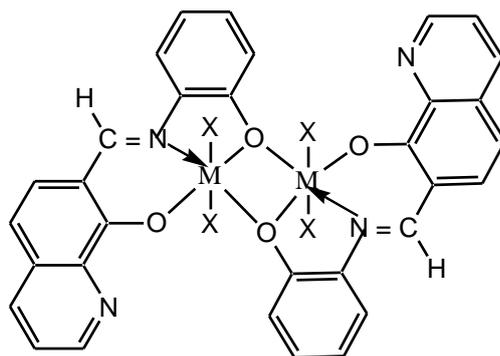
M = Co (II) , Ni (II) , Cu (II) and Zn (II)

وفي دراسة أخرى تمكن الباحثين (Saydam and Alkan)⁽⁴⁹⁾ من تحضير ليكاند جديد ناتج من تكاثف مشتق السلسلديهايد مع 2 - أمينو بنزوثيرازول وبعض من معقداته الفلزية لأيونات كل من الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ وقد اتخذت هذه المعقدات الشكل الثماني السطوح كهيئة فراغية. ونوضح في أدناه الأشكال المذكورة.



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

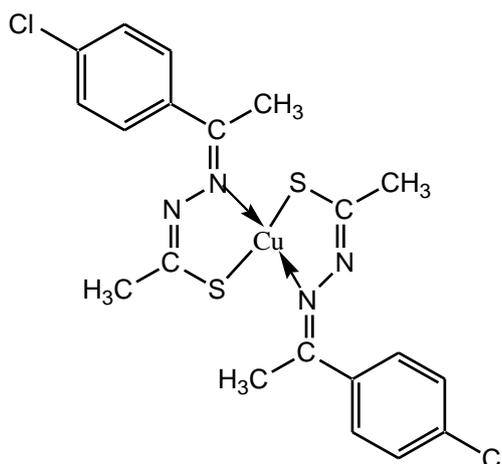
وقد تسلك بعض قواعد شف كليكاندات جسرية يمكنها الربط بين أيونين فلزيين كما بينته دراسة (El- Sonbati and El-Bindary)⁽⁵⁰⁾ في تحضير ليكاند من تفاعل 7 - فورمايل - 8 - هيدروكسي كوينولين مع 2 - أمينوبريديين وتوضح الصيغة الآتية الهيئة الفراغية للمعقدات المحضرة.



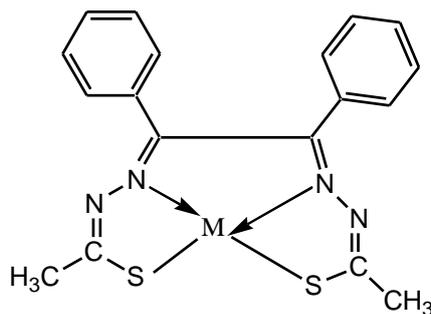
M = Cu (II) or VO₂ X = aniline

M = Mn(II) , Fe(II) , Co(II) or Ni (II) X = OH₂

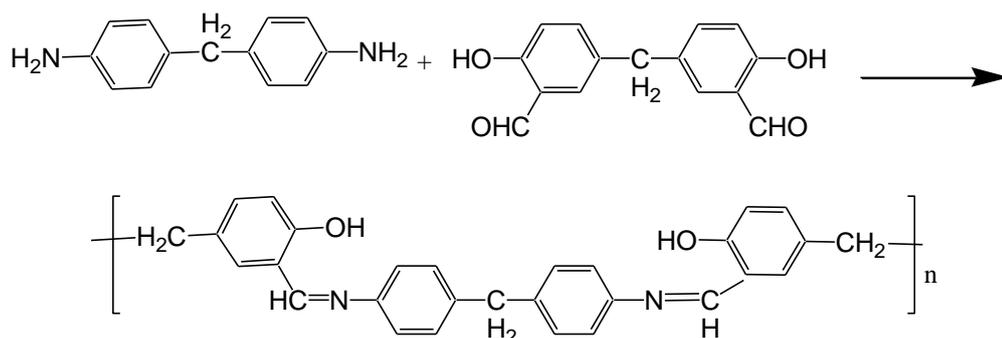
أما في جانب الكيمياء التحليلية فقد أستغل هذا النوع من الليكاند وأستعمل ككواشف للتقدير والكشف عن الكميات الضئيلة من الأيونات الفلزية. لقد تمكن (Lokhand)⁽⁵¹⁾ وجماعته من تقدير أيون النحاس (II) باستعمال الكاشف 4 - كلورو ثايوسميكاربازون وبنسبة مولية فلز : ليكاند بلغت (2:1) عند دالة حامضية تراوحت بين (p^H = 7.5 – 8.5) وتبين الهيئة الفراغية التالية صيغة المعقد المتكون .



وفي دراسة لاحقة تمكن (Reddy)⁽⁵²⁾ وجماعته من تقدير الأيون السالف الذكر باستعمال الكاشف بنزل ثنائي ثايوسميكاربازون بطريقة الاستخلاص بالمذيب باستعمال الكلوروفورم عند مدى واسع من الدالة الحامضية تتراوح بين (p^H = 1.0 – 7.0) وبنسبة مولية (1:1) وتبين الصيغة التالية الهيئة الفراغية للمعقد المتكون.



فضلا عن ذلك تم استعمال بعضا من قواعد شف في مجال الصناعة كمثبطات للتآكل⁽⁵³⁾ ولاسيما تلك المحتوية على مجموعه بارا - أمينو فنيل أمين كما تم تحضير العديد من البوليمرات التكتيفية منها على سبيل المثال البوليمر الناتج⁽⁵⁴⁾ من تفاعل 4,4 - ثنائي أمينو ثنائي فنيل ميثان و 5,5 - مثلين ثنائي سلسلايدهايد كما حضرت معقدات فلزية لهذا البوليمر مع كل من أيونات المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والكادميوم ثنائية الشحنة الموجبة وقد تبين أن هذه المعقدات تظهر صفات المواد شبه الموصلة ونورد أدناه الصيغة التركيبية للبوليمر المحضر .

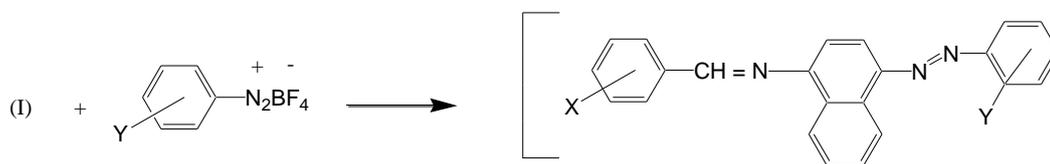
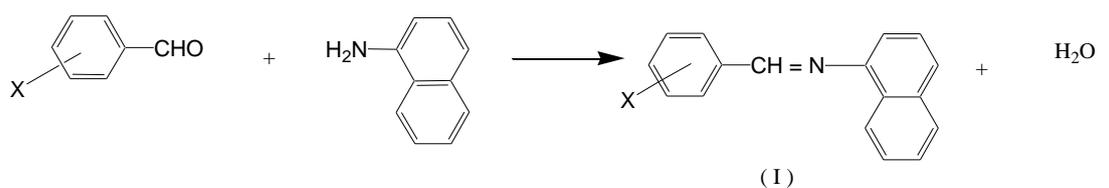


(PSB) = poly schiff base

7.1. مركبات الأزو أزوميثين وطرق تحضيرها

تطلق هذه التسمية على قواعد شف والتي تضم في تركيبها ضمنا مجموعة الأزو الجسرية. يعتبر هذا النوع من المركبات حديثة العهد نسبياً فيما إذا ما قورنت بمركبات الأزو وقواعد شف⁽⁵⁵⁾ هناك طريقتان عامتان لتحضير المركبات المذكورة تتضمن الأولى منها تحضير قاعدة شف من تفاعل التكتيف بين مجموعتي الكربونيل والأمين يعقبها إضافة ملح الديازونيوم الى قاعدة شف في مذيب مناسب للحصول على صبغات الأزو أزوميثين . يعتبر كل من (Sziman , Messmer)⁽⁵⁶⁾ من الرواد الأوائل في هذا المضمار . وقد أشارت دراسة⁽⁵⁷⁾ إلى تحضير عدداً كبيراً من أصباغ الأزو أزوميثين باتباع الطريقة المذكورة ونوضح أدناه بعض الصيغ التركيبية للمركبات المحضرة.

الفصل الأول Introduction



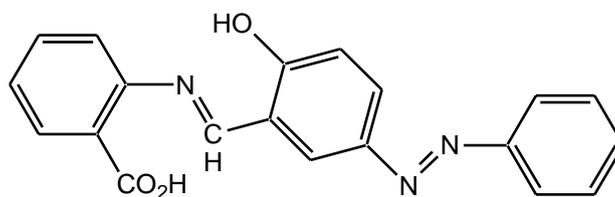
X = H , y = p - NO₂ , O - Cl

x = p - Cl , y = p - NO₂ , O - Cl

X = m - NO₂ , Y = P - NO₂

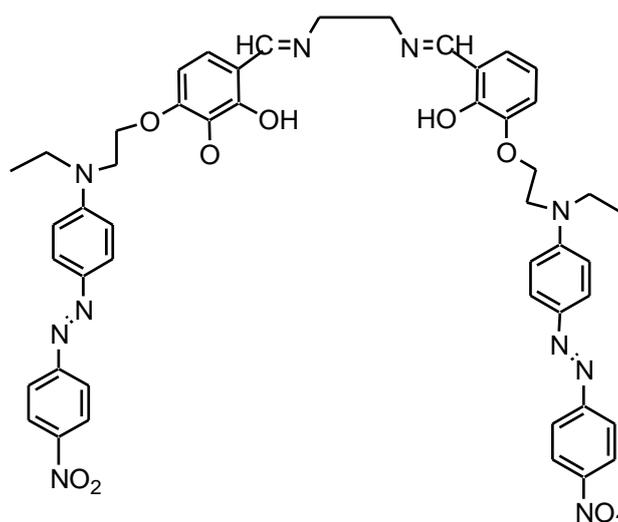
X = P - NO₂ , Y = O - Clatc

أما الطريقة الثانية فهي تبدأ بتحضير ملح الديازونيوم للحلقة المتجانسة أو غير المتجانسة يعقبها أزواج الملح المذكور مع إحدى مكونات التكثيف اللازمة لتحضير قاعدة شف مكونة الأمين أو الكاربونيل، وتتباين أنواع المركبات الناتجة تبعاً لمجاميع الأزوميثين (الإيمين) الناتجة وكما سيرد بيانه. فقد تمكن (Refat)⁽⁵⁸⁾ وجماعته من تحضير ليكاند مشتقة من حامض الأنثرانيليك وذلك بتفاعله مع المركب 5 - فنيل أزو سلسلديهايد وكما موضح في الصيغة التالية.

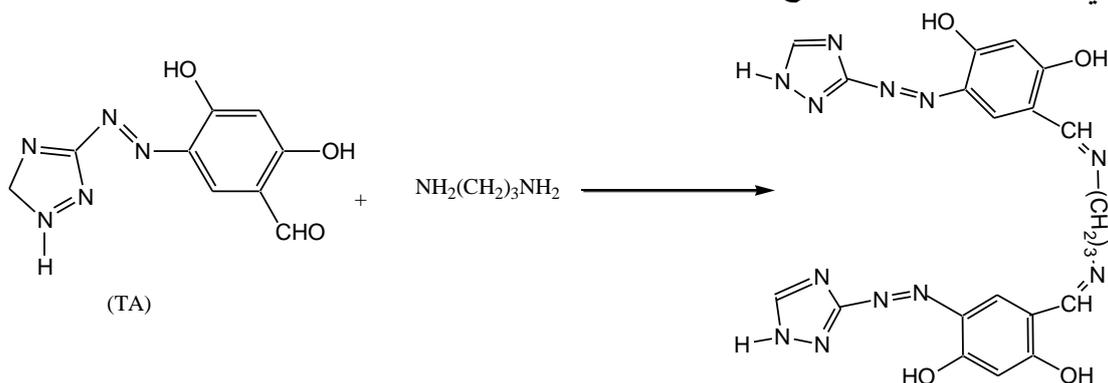


2 - (3- فنيل أزو - 2 - هيدروكسي بنزليدين أمينو) حامض البنزويك.

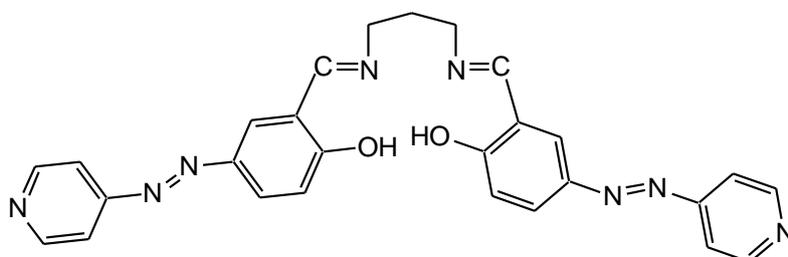
يتضح أن مجموعة الأزو قد اتصلت بمكونة الكاربونيل بصورة مباشرة. وفي دراسة أخرى حديثة تمكن (Neves)⁽⁵⁹⁾ وجماعته من تحضير ليكاند أزو لقاعدة شف لا ترتبط فيها مجموعة الفينيل أزو مع حلقة الكاربونيل بصورة مباشرة وكما موضح في الصيغة التالية.



كما حضرت معقداتها لكل من أيونات النيكل والنحاس الثنائي والفناديوم الرباعي التكافؤ. كذلك حضرت ليكاندات الأزو لقواعد شف تضمنت حلقات غير متجانسة مثالها الليكاند المشتق من تفاعل مركب الأزو سالف الذكر (TA)⁽¹⁸⁾ مع 3,1 - ثنائي أمينو بروبان ونوضح في أدناه سير التفاعل والنتائج



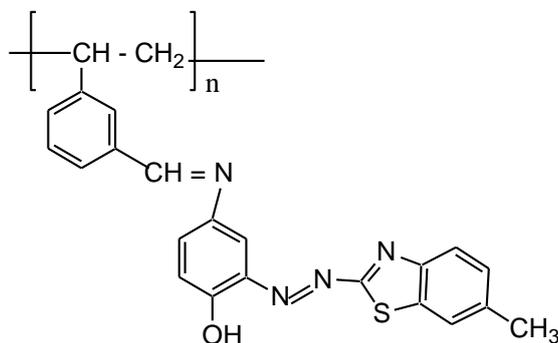
وقد حضر (Pucci)⁽⁶⁰⁾ وجماعته المركب 5 - (4 - بريدل أزو) سلسلديهايد وقد حضرت قاعدة شف متناظرة من تفاعل مركب الأزو المذكور مع البروبيلين ثنائي الأمين وكما توضحه الصيغة الأتية.



وقد ترتبط مجموعة الأزو بمجموعة الأمين المكونة لقاعدة شف. وتمكن (Lemos)⁽⁶¹⁾ وجماعته من تحضير قاعدة شف بوليمرية (PSB) وذلك من تفاعل تكثيف بين ليكاند الأزو الغير متجانسة الحلقة 2-[2-(6-مethyl-2-بنزوثيرازوليل أزو)]-4-أمينو فينول مع

الفصل الأول Introduction

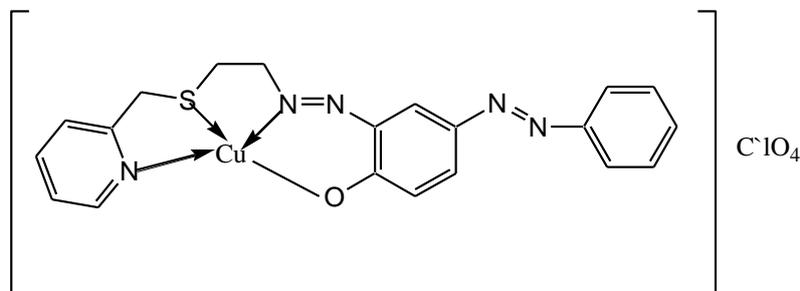
الأميرلايت XAD-2 بوجود كلوريد المثلين وثلاثي كلوريد الألمنيوم اللامائي والأسيتون. ونبين في أدناه صيغة البوليمر المذكور.



XAD - 2 / Me - BTAP

8.1. بعض استعمالات ليكاندات الأزو أزوميثين ومعقداتها الفلزية

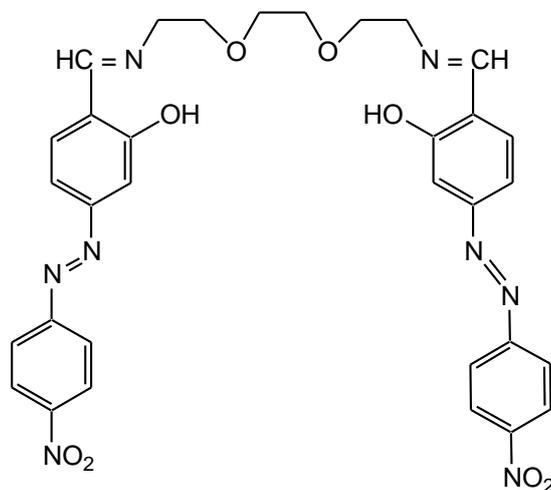
يستعمل هذا النوع من المركبات في مجالات شتى صناعية وحياتية وفي حقل الكيمياء التحليلية و يعزى السبب في ذلك لاحتواء هذه المركبات على مجموعتي الأزو والأمين نوات الفعالية العالية تجاه الأيونات الفلزية كونهما تمتلكان أزواج الكترونية غير أصرية على ذرة النيتروجين الداخلة في تركيب المجموعتين المذكورتين. فقد بينت الدراسة⁽¹⁸⁾ إمكانية استخدام الليكاند (TAAP) للتقدير الطيفي لكميات نزرة من أيون الكوبلت(II) كذلك بينت الدراسة إمكانية أمتزاز المعقد المحضر على سطوح كل من البنتونايت والكائوناييت وحساب بعض القيم الفيزيائية مثل (ΔG) من خلال حساب ثابت الاستقرار للمعقد المذكور . كما حضر (Daueshvar)⁽⁶²⁾ وجماعته ليكاند أزو لقاعدة شف مشتقة من أمينو ثايو أثير حلقة البريديين وهي من الليكاندات غير المتماثلة (dissymmetric) رباعية المخلب كذلك تم تحضير معقد النحاس (II) مع الليكاند المذكور وقد بينت النتائج بأن الشكل الفراغي للمعقد مربع مستوي وكما تبينه الصيغة أدناه.



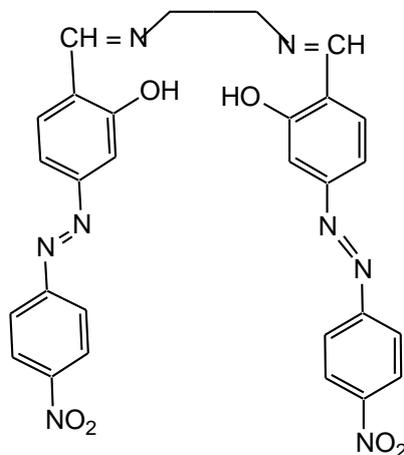
أما (Mashhdizadeh)⁽⁶³⁾ وجماعته فقد حضر ليكاند متماثلة (symmetric) أمكن استخدامها في تحضير قطب انتقائي جديد لأيون الفضة الأحادي وقد تم تقدير الأيون المذكور

الفصل الأول Introduction

في نماذج من المياه والأفلام المشعة لهذا الأيون كما بينت الدراسة أن نتائج التقدير كانت أفضل من نتائج التقدير المستحصلة باستعمال طيف الامتصاص الذري. ونبين في الأتي صيغة الليكاند الفراغية.

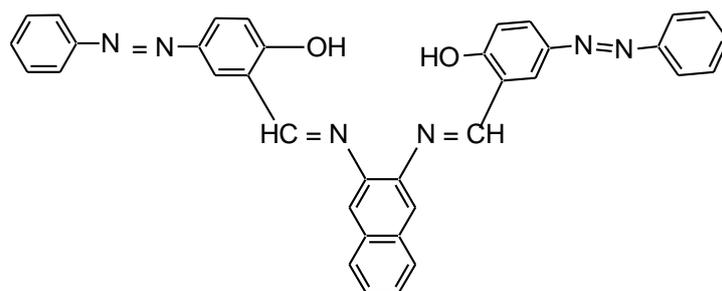


وفي دراسة أخرى قام بها الباحث ذاته المذكور في أعلاه⁽⁶⁴⁾ تمكن من خلالها تحضير قطب انتقائي حساس لأيون الزئبق (II) يمكن استعماله في تقدير الأيون المذكور في الأوساط المائية فضلاً عن إمكانية استعماله كقطب كاشف عن ذات الأيون في التسخيمات المجهادية وفي أدناه الصيغة الفراغية لليكاند المستعمل .



كذلك حضر الباحث (Abbaspour)⁽⁶⁵⁾ قطب غشاء أنتقائي لأيون الألمنيوم (III) ذو سرعة إستجابة بلغت (10) ثانية وفي مدى من الدالة الحامضية تراوحت بين (p^H = 2.9 – 5.0) كذلك بينت نتائج البحث في إمكانية استخدام القطب المحضر كقطب كاشف عن الأيون قيد الدراسة في التسخيمات المجهادية ونبين في أدناه الصيغة الفراغية لليكاند المستعملة في صناعه القطب المذكور .

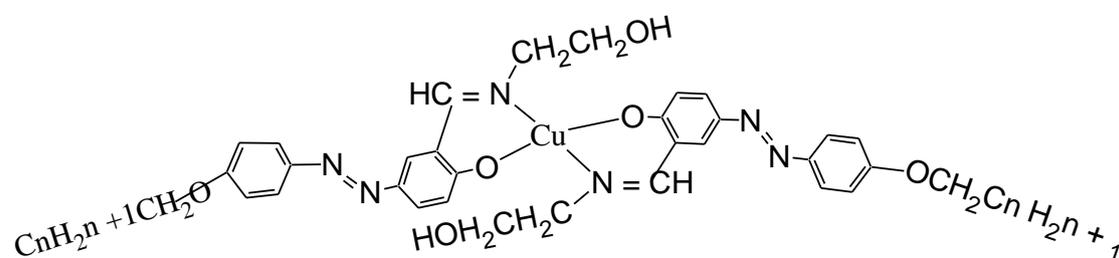
الفصل الأول Introduction



بس(5- فنيل أزو سالسليدهايد)-3,2- نغثالين ثنائي الأمين

أما في مجال كيمياء البلورات السائلة فقد بينت الدراسات⁽⁶⁶⁾ امتلاك بعض قواعد شف الحاوية على مجاميع الأزو الجسرية للصفات البلورية السائلة. كذلك شاركتها معقداتها الفلزية هذه الخصيصة فقد أشارت الدراسات⁽⁶⁷⁾ بأن معقدات كل من النحاس (II) والنيكل (II) والفناديوم(II) مع ليكاندات أزو لقواعد شف مشتقه من السلسلديهايد وبعض الأمينات لتكوين ليكاندات ثنائية أو رباعية المخلب .

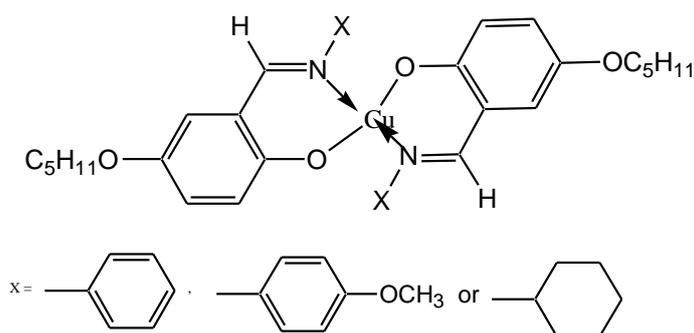
أما (Rezvani)⁽⁶⁸⁾ وجماعته فقد تمكن في دراسته الحديثة من تحضير ليكاندات أزو أزوميثين نتجت عن تفاعل تكثيف 5- ((4- الكوكسي فنيل) أزو) سلسلديهايد مع الأيثانول أمين وقد تم الحصول على ليكاندات ثنائية المخلب وقد جرى تحضير معقداتها لأيون النحاس(II) كما بينت الدراسة أن جميع المعقدات المشار إليها تمتلك صفة بلورية سائلة للطور الأسمكتي (S_c). ونبين في أدناه الصيغة التركيبية لليكاند ومعقداتها .



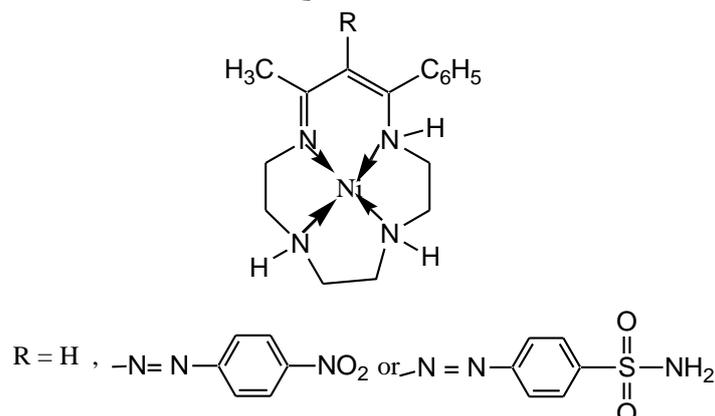
n = 9 , 11 , 13

وفي دراسة حديثة أخرى تمكن (Najati)⁽⁶⁹⁾ وجماعته من تحضير مجموعة معقدات لأيون النحاس الثنائي مع ليكاندات أزو قاعدة شف ثنائية المخلب مشتقة من 5- (4- بنتايل أوكسي فنيل أزو) - سلسلديهايد وقد شخصت الليكاندات ومعقداتها وعلى حد سواء باستعمال تقنيات طيف الكتلة وطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي وأطياف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية - المرئية فضلا عن دراسة التحاليل الحرارية والتي بينت بوضوح الثبات الحراري للمركبات المحضرة وقد أعزى السبب لوجود مجموعة الأزو الجسرية التي عرفت بثباتها الحراري، وتبين الصيغة الأتية الهيئة الفراغية لليكاندات ومعقداتها المحضرة.

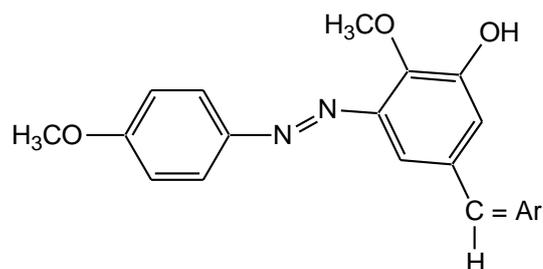
الفصل الأول Introduction



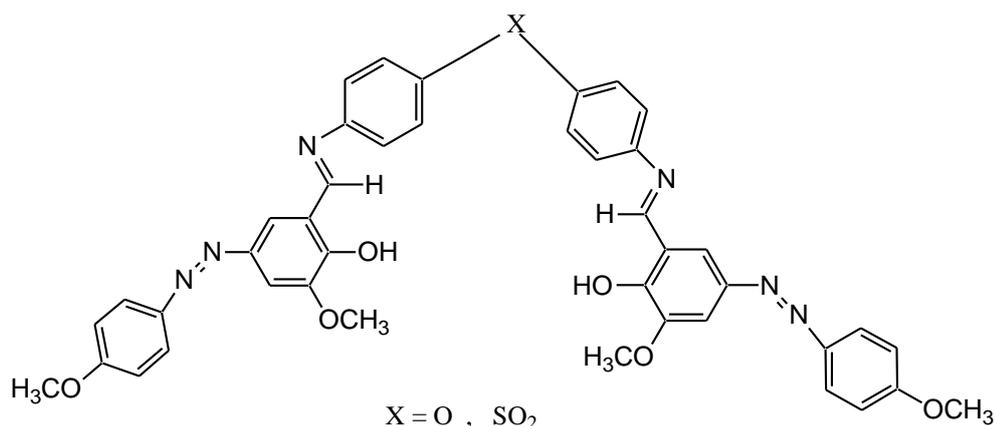
وتلعب هذه المركبات دورا مهما في الأنظمة البايولوجية⁽⁷⁰⁾ كما تبين أن المعقدات الفلزية لهكذا أنواع من المركبات لها دورها المميز في صناعه الأصباغ⁽⁷¹⁾ لبعض من هذه الأسباب أشارت الدراسة التي قام بها (Singh)⁽⁷²⁾ وجماعته إلى تحضير معقدات النيكل (II) لليكاندات حلقات عيانية تحتوي على مجموعة الأزو الجسرية فضلا عن احتوائها على أصرة الأزوميثين. كما بينت دراسة الكيمياء الكهربائية لهذا المعقد تأثير مجموعة النيترو المعوضة على حلقة الفينيل المتصلة بمجموعة الأزو. وتبين الصيغة التالية الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة.



كذلك حضر (Jarrahpour)⁽⁷³⁾ وجماعته مجموعة من مركبات الأزو لقواعد شف والتي تحتوي على حلقة الفانلين ذات التأثير الحيوي المعروف بعد ربط الحلقة المذكورة مع ملح الديازونيوم الناتج من أزوتة الباراسيتامول (باراسيتامول) أعقبها مفاعلة مركب الأزو للفانلين مع مجموعة من الأمينات الأروماتية للحصول على قواعد شف المبتغاة. كذلك بينت الدراسة أن الفعالية البايولوجية لبعض من هذه المركبات قد نافست مثيلاتها للأمبسلين (Ampiciline) والستربتوماسين (Streptomycin) مع البكتريا (*S. aureus*) و (*B. subtilis*) وتبين الصيغ الأتية المركبات المحضرة.

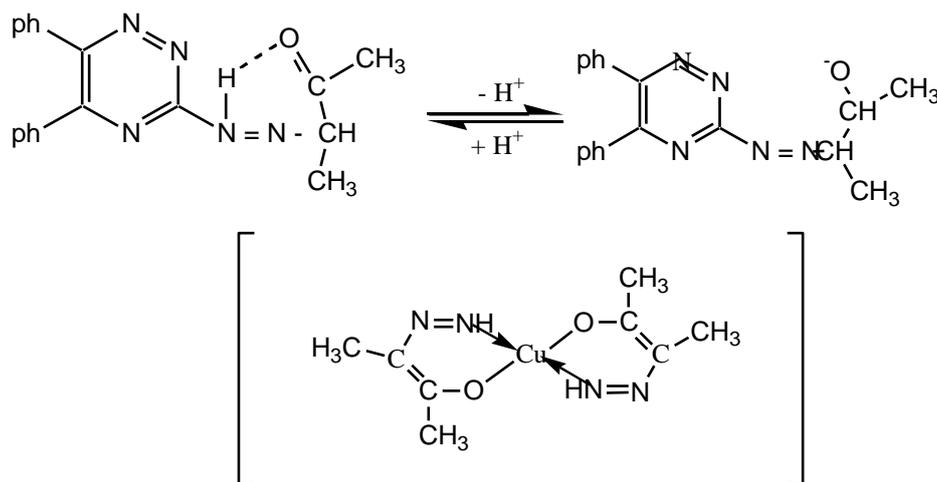


Ar = C₆H₅, C₆H₅CH₂, m - OHC₆H₄, m - CH₃C₆H₄, O - CH₃C₆H₄etc

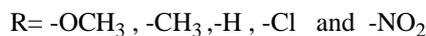
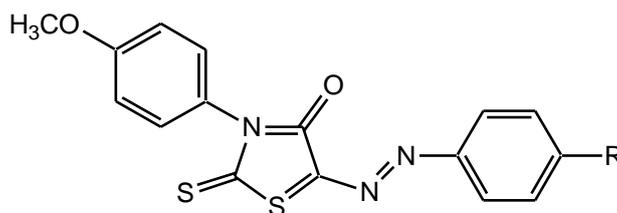


9.1. بعض المعلمات الفيزيائية لليكاندات الأزو آزوميثين ومعداتها الفلزية

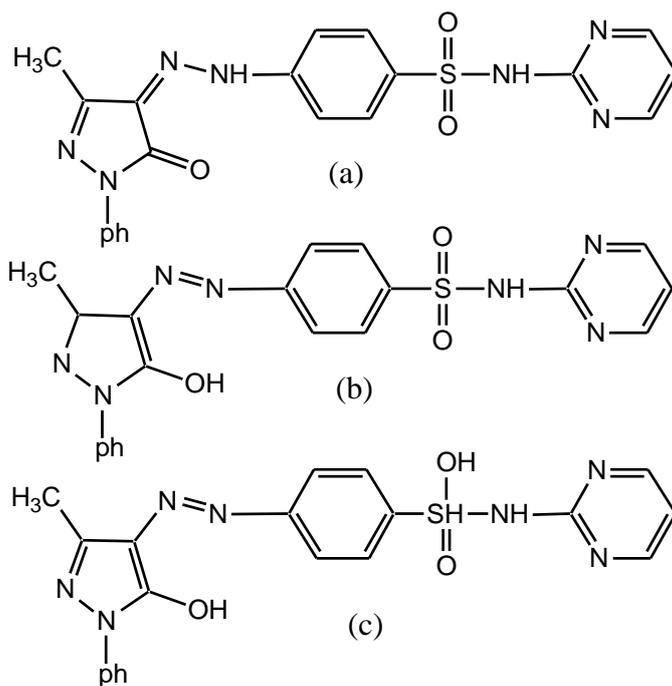
تعطي بعض القيم الترموديناميكية مع تحليلها أهمية بالغة في الحصول على معلومات ضرورية لصفات الأصرة المتكونة بين الأيون الفلزي والليكاند. فقد تبين أن المعقدات الفلزية لليكاندات الحاوية على ذرات مانحة من نوع (N,O) تكون في الغالب ذات استقرارية أعلى من معدقات الأيونات نفسها مع ليكاندات ذوات ذرات واهبة من نوع (O,O) أو (N,N)⁽⁷⁴⁾. نظراً لما تتميز به الحلقات غير المتجانسة وخصوصاً حلقة 1,2,4- تريازين من صفات كمضادات حيوية ومضادات فيروسية⁽⁷⁵⁾ فقد قام (Mashaly)⁽⁷⁶⁾ بتحضير قاعدة شف جديدة لأمين أحد مشتقات الحلقة غير المتجانسة المذكورة مع ألفا ثنائي الكيتون. وقد تم الحصول على بعض القيم الترموديناميكية مثل (ΔH , ΔS , و ΔG) وهي قيم لمعدقات الليكاند المشار إليها في أعلاه مع أيونات كل من الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) وذلك باستغلال أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية وفي أدناه الصيغة التركيبية لليكاند المحضرة ومعداتها مع النحاس الثنائي.



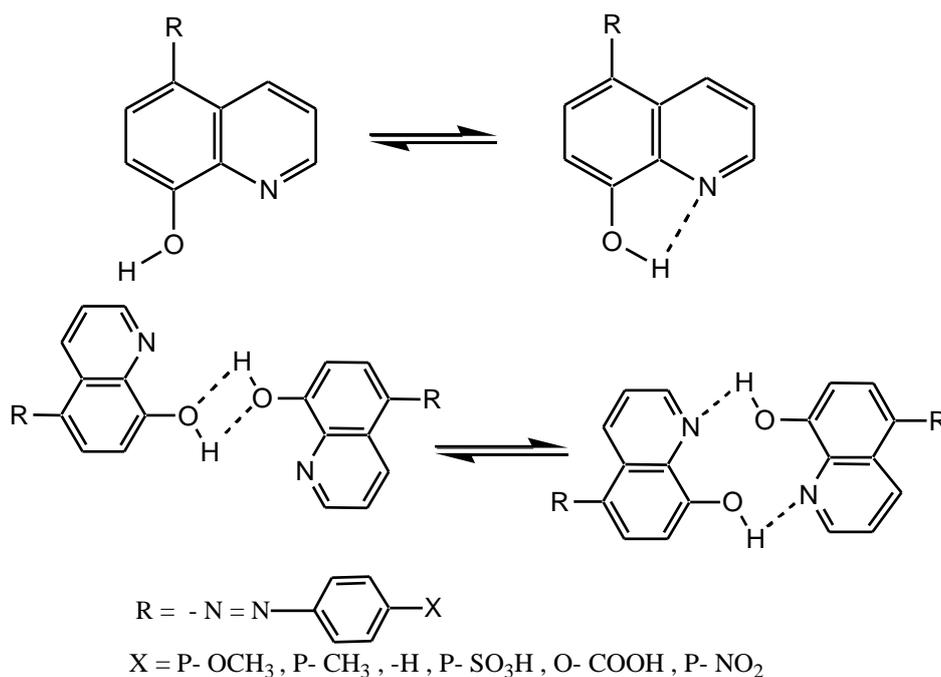
كما بينت بحوث أخرى⁽⁷⁷⁾ في الحقل البايولوجي أن دراسة صيغ التآصل الناشئة بين الأيونات الفلزية ومجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو نسبة لمجموعة الأرو الجسرية قد أتخذت أنموذجاً ملائماً لذلك التأثير الناشئ بين (الأيون الفلزي - الأنزيم). ونتيجة تمسكهم بهذه الحقيقة حضرَ (Alsarawy)⁽⁷⁸⁾ وجماعته ليكاندات أزو جديدة لحلقة الرودانيين غير المتجانسة هي 3- (4- ميثوكسي مثل) -5- أزو رودانيين مع بعض من معقداته لأيونات المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية ومن خلال هذه الدراسة تم الحصول على ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات كما درس تأثير درجة الحرارة على ثوابت التكوين ومن ثم الحصول على المعلمات الترموديناميكية (ΔH , ΔS , ΔG) ومناقشة النتائج المستحصلة. ونبين في أدناه الصيغة التركيبية لهذه الليكاندات.



وفي دراسة أخرى لاحقه تمكن فيها الباحث⁽⁷⁹⁾ (Fouda) من تحضير ليكاند أزو غير متجانس الحلقة وذلك بازدواج ملح الدايزونيوم للمادة (سلفاديازين) ذات الأثر الطبي مع (البايروزولون) ذو الفعالية البايولوجية⁽⁸⁰⁾، وجرى تحضير معقدات فلزية لأيونات المشار إليها أعلاه مضافاً لمعقدات اللانثانيوم (III) والهافنيوم (III) واليورانيوم (VI) والزوركونيوم (VI). وقد تم الحصول من خلال هذه الدراسة على قيم ثوابت التفكك وثوابت التكوين في درجات حرارية مختلفة يضاف إليها اشتقاق القيم الترموديناميكية ومناقشة النتائج المستحصلة وبالأستناد إلى ماتم الحصول عليه من نتائج فقد تم اقتراح الصيغ التوتيرية الآتية لهذا الليكاند.

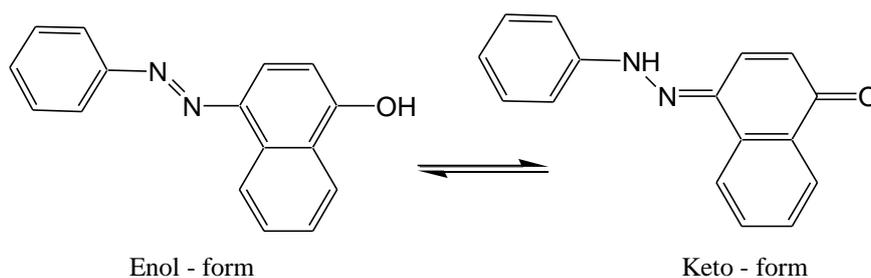


عرفت جزيئه 8- هيدروكسي كوينولين وبعض من مشتقاتها بفعاليتها العلاجية⁽⁸¹⁾. كما أن مركبات الأزو المشتقة من هذه الجزيئة حازت على مساحة واسعة في مجال الكيمياء التحليلية⁽⁸²⁾. لذا كان لازماً على المشتغل في هذه الحقول معرفة ثوابت التفكك البروتوني لمجموعة الهيدروكسيل للجزيئة المذكورة. بينت الدراسة التي قام بها (Khedr)⁽⁸³⁾ قيم ثوابت التفكك لمجموعة من ليكاندات الأزو المشتقة من الأوكسجين من خلال حساب الثوابت المشار إليها. للأواصر الهيدروجينية البينية والضمنية المتكونة فضلاً عن حساب ثوابت تكوين المعقدات لليكاندات المحضرة مع مجموعة من الأيونات الفلزية لعناصر مختارة من اللانثانيدات والأكتينيدات مضافاً إلى حساب القيم الترموديناميكية (ΔG و ΔH , ΔS) للمعقدات قيد الدراسة في درجات حرارية مختلفة ونوضح أدناه الصيغ التوتيرية التي تتخذها الليكاندات.



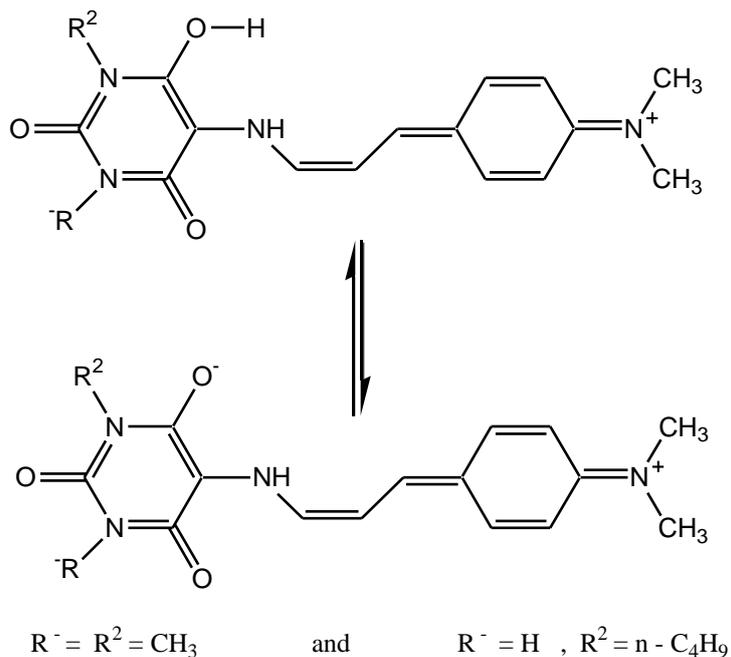
تلعب الصيغ التوتومريه الكيتو - أينوليه دوراً مهماً في المركبات العضوية خصوصاً منها تلك المستعملة في مجال المتحسسات الضوئية⁽⁸⁴⁾ ويلعب انتقال البروتون الداخلي دوراً مهماً في هذه الظاهرة . ومن المعروف إن ظاهره الانتقال هذه تتأثر كثيراً بنوع المذيب المستخدم ودرجه الحرارة ونوع المعوضات الموجودة على الحلقات الاروماتية الداخلة في تركيب المركب وكما بينته الدراسات التي قام بها (Joshi)⁽⁸⁵⁾ وجماعته حيث أفادة الدراسات أن نسبة المركب في صيغته الأينولية تزداد بزيادة درجات الحرارة في المذيبات اللاقطبيه وقد تم أثبات ذلك من خلال القيم الترموديناميكية المستحصلة.

ونظرا لان تقنية طيف الكتلة تستبعد المذيبات حينما يراد تشخيص ودراسة هكذا حالات لذا أشارت الدراسة التي قام بها (Nedeltcheva)⁽⁸⁶⁾ وجماعته بجلاء عند دراسة أطياف الكتلة لمركبات الأزو نفثول أن نسبة الصيغة الأينولية هي الأعلى فيما إذا قورنت بالصيغة الكيتونية وقد أتضح ذلك جلياً من خلال مسار التفكك للمركب المذكور. وبيانات الوفرة النسبية المستحصلة من الدراسة ونوضح أدناه الصيغتين المذكورتين أعلاه.



الفصل الأول Introduction

وفي دراسة حديثة قام بها (Bolz)⁽⁸⁷⁾ حضر من خلالها مجموعة من قواعد شف المشتقة من 5-أمينو حامض الباريتيورك مع بارا نيترو وبارا -N,N-ثنائي مثيل أمينوسينماليديهايد تبين من خلال دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي والكربون (13) والأشعة تحت الحمراء أن هذه القواعد تتواجد فقط بصيغتها الأيونية وفي أدناه مثال على ذلك.



الهدف من البحث

يهدف البحث لتحضير معقدات النحاس والكوبلت والنيكل ثنائيي الشحنة مع ليكاندات (الأزو- أزوميثين) الجديدة من نوع N_2O_2 . حيث تم في بحثنا هذا تحضير المعقدات الصلبة مع هذه الليكاندات ودراسة طبيعة التناسق بين هذه الليكاندات والفلزات المذكورة أعلاه واقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات المحضرة من خلال إيجاد نسبة الفلز:ليكاند بطريقة النسبة المولية وتشخيص المعقدات أعلاه باستخدام التقنيات الطيفية منها الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (uv-visible) والأشعة تحت الحمراء (IR) والتحليل العنصري (C.H.N) وأطياف الامتصاص الذري اللهبى والتوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية. فضلاً عن ذلك تضمن البحث دراسة السلوك الفيزيائي والاستقرار الحراري لهذه المعقدات واستخراج الدوال الترموديناميكية المعروفة $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$.

Experimental Part

2. الجزء العملي

أستعمل الماء المقطر لغسل جميع الأدوات الزجاجية وتم تجفيفها قبل الاستعمال.

Using Material

1.2. المواد الكيماوية المستعملة

تم استعمال مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة ومن مناشئ مختلفة، ويبين الجدول المواد المستعملة في البحث والشركات المجهزة لها.

جدول (1-2): المواد الكيماوية المستعملة

Substance	Formula	Company	Purity %
Aniline	C ₆ H ₇ N	B.D.H	98
P-Toluidine	C ₇ H ₉ N	B.D.H	99
4-Methoxy Aniline	C ₇ H ₈ NO	Aldrich	99
Ethylene diamine	C ₂ H ₈ N ₂	B.D.H	99
O-Phenylene diamine	C ₆ H ₉ N ₂	B.D.H	97
Salicyldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	Fluka	99
Sodium hydroxid	NaOH	B.D.H	98
Sodium carbonate	Na ₂ CO ₃	B.D.H	98
Sodium nitrite	NaNO ₂	Merck	99
Cobalte(II) chloride hexa hydrate	CoCl ₂ .6H ₂ O	Merck	99
Nickel (II) chloride hexa hydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	Merck	98
Copper (II) chloride hexa hydrate	CuCl ₂ .2H ₂ O	Riedel-dehaen	99
Hydrochloric acid	HCl	B.D.H	(2N)
Glacial acetic acid	CH ₃ COOH	B.D.H	99.5
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	G.C.C	99.9
Di methyl sulfoxid	C ₂ H ₆ SO	Merck	99.5
Silver nitrate	AgNO ₃	B.D.H	99.9

2.2. الأجهزة المستعملة

Apparats

1. الميزان الكهربائي

Electric Balance

تم ضبط الأوزان المطلوبة من المواد المستعملة في تحضير المركبات بواسطة الميزان الكهربائي الحساس ذو المراتب العشرية الأربعة من نوع .

.BL ،Sartorius 2105

2. جهاز قياس درجات الانصهار

Melting Point Measurements

قيست درجات الانصهار للمركبات المحضرة باستعمال جهاز قياس درجه الانصهار الكهرو حراري من نوع.

.Stuart Melting points apparatus

3. مسخن كهربائي

te StirrerHotpla

أستخدم في إجراء التفاعلات جهاز مسخن كهربائي من نوع.

.Labtech Daihan Labtechco., LTD

4. جهاز قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

(UV- visible) Measurements

سجلت أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمحاليل المركبات قيد الدراسة (الليكاندات ومعقداتها الفلزية) في مذيب الإيثانول باستخدام خليه من الكوارتز بمسار طولي (1سم).

UV- visible Spectro photometer (Shemadzu- UV- 1700)

5. مطيف أطيف الأشعة تحت الحمراء

Infrared Spectra Measurements

سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها الفلزية وذلك من تحضير نماذج للقياس على شكل أقراص بروميد البوتاسيوم (KBr) بدلالة العدد الموجي باستعمال الجهاز.

Test scan Shimadzu FTIR 8000 Series.

6. جهاز قياس التحليل العنصري

Elemental Analysis (C.H.N)

تم تعيين نسب العناصر الكربون، الهيدروجين والنيتروجين (C.H.N) لليكاندات وبعض من معقداتها الفلزية باستعمال الجهاز.

E.A.300, Euro-Vector, Italy, 2003

7. تقدير نسبة الفلز **Determination of Metal Percentage**

تم تقدير تراكيز الأيونات الفلزية في معقداتها المحضرة باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهي باستعمال الجهاز.

(Shimadzu8- AA- 6300) Atomic Absorption Spectrophotometer.

8. التوصيلية الكهربائية المولارية **Molar Conductivity Measurements**

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكليزية المحضرة في مذبي الإيثانول وثنائي مثيل أوكسيد الكبريت باستعمال الجهاز.

Digital Conductivitymeter

9. القياسات المغناطيسية **Magnetic Measurements**

تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكليزية الصلبة باستعمال الجهاز.

Magnetic Susceptibility Balance, Johnson Matthey

Preparation of Ligands

3.2. طرائق تحضير الليكاندات

تم تحضير الليكاندات بطريقتين رئيسيتين هما:

1.3.2. الخطوة الأولى/ تحضير مركبات الأزو سلسلديهايد

A. تحضير المركب 5- (فنييل أزو) -2- هيدروكسي بنزلديهايد (R₁)

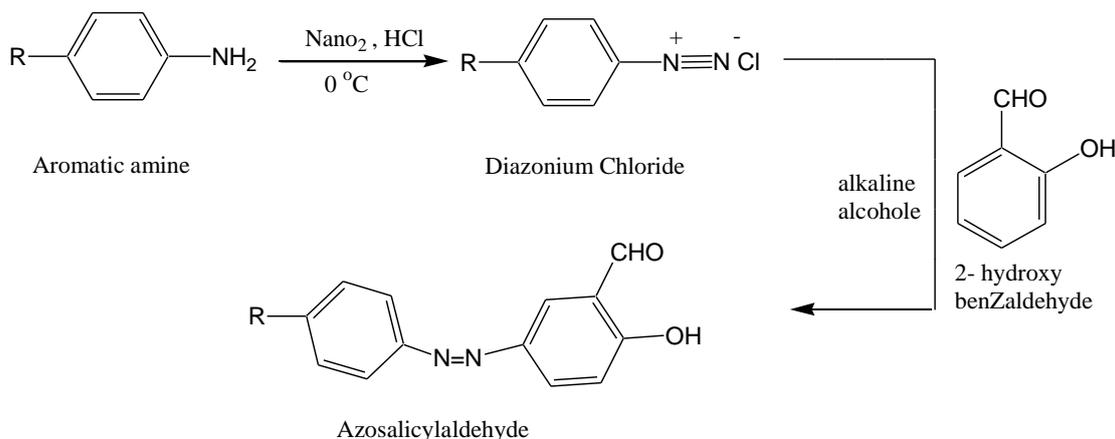
أذيب (0.92gm, 0.01mol) من الأنلين في مزيج مكون من (15مل) من (11مولاري) حامض الهيدروكلوريك و(50مل) ماء مقطر. برد المزيج إلى درجة (5°C-) وأضيف له محلول (0.69gm, 0.01mol) من نترتيت الصوديوم المذاب في (25مل) ماء مقطر قطرة فقطرة مع التحريك المستمر مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (0°C). وبعد إتمام الإضافة ترك المحلول ليستقر لمدة (15) دقيقة لإتمام عملية الأزوته. بعدها أضيف محلول ملح الديازونيوم الناتج قطرة قطرة مع التحريك المستمر إلى محلول (1.22gm, 0.01mol) من 2- هيدروكسي بنزلديهايد (السلسلديهايد) المذاب في مزيج مكون من (100) من الكحول الأيثيلي و (25) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) و(25) (كاربونات الصوديوم 10%) . لوحظ اصطباج المحلول باللون الأصفر ، ترك المحلول بعد إتمام الإضافة الى اليوم التالي. أضيف حامض الهيدروكلوريك المخفف (0.01عيارى) لتعديل الدالة الحامضية للمحلول حتى الوصول إلى (pH= 6.0). ترك الراسب ليركد. رشح الراسب الأصفر وجرى غسله بالماء المقطر للتخلص من ملح كلوريد الصوديوم وتم الكشف عنه باستعمال محلول نترات الفضة. ثم ترك الراسب ليحجف في الهواء. أعيدت بلورت صبغة الأزو من الإيثانول ثم جففت باستعمال الفرن الكهربائي عند درجة حرارة (60) ولمدة (8ساعات). وقد أدرجت نسبة الناتج ودرجة انصهاره وبعض من خصائصه الفيزيائية في جدول (2-2).

B. تحضير المركب 5- (4- مئيل فنييل أزو) -2- هيدروكسي بنزلديهايد (R₂)

تم تحضير المركب المشار إليه أعلاه من أزوته (1.07gm, 0.01mol) من الباراكسولدين باستعمال ذات الطريقة المذكورة لأزوته الأنلين يتبعها ازدواج ملح الديازونيوم الناتج مع محلول كحولي قاعدي لـ (1.22gm, 0.01mol) من السلسلديهايد ، ثم جمع الراسب بعد تنقيته وإعادة بلورته من الإيثانول وتجفيفه. وقد أدرجت بعض من خصائصه الفيزيائية في الجدول (2-2).

C. تحضير المركب 5- (4- ميثوكسي فنييل أزو)- 2- هيدروكسي بنزليدهايد (R₃)

حضر مركب الأزو المذكور أعلاه من أزوتة (1.23gm, 0.01mol) من الباراميثوكسي أنلين وباتباع الخطوات نفسها المذكورة في اعلاه أعقبها ازدواج ملح الديازونيوم الناتج مع محلول كحولي قاعدي لـ (1.22gm, 0.01mol) من مشتق البنزليدهايد. وقد جرى جمعه وتجفيفه وإعادة بلورته من الإيثانول وقد أدرجت بعض خصائصه الفيزيائية في الجدول (2-2). وتوضح المعادلات الآتية سير التفاعل العام .



R= -H, -CH₃ or -OCH₃

2.3.2. الخطوة الثانية/ تحضير قواعد شف

A. تحضير المركب

N,N'-Ethylene mono-5-[(phenyl azo) salicylidine imine]mono 5-[(4-methoxy phenyl azo)salicylidine imine] L₁

حضر الليكاند (L₁) من إذابة (0.226gm, 0.001mol) من المركب (R₁) و (0.256gm, 0.001mole) من المركب (R₃) في (20مل) من الإيثانول المطلق أعقبها إضافة (0.06gm, 0.001mole) من محلول الأتلين ثنائي الأمين المذاب في (20مل) من المذيب نفسه المذكور متبوعة بإضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي للمزيج. ثم تسخين المزيج حراريا (Reflux) لمدة ساعتين ، ترك المزيج ليبرد فلو حظ ظهور راسب أصفر اللون رشح وجفف وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق . جفف في درجة حرارة (60) لمدة (6ساعات) باستخدام الفرن الكهربائي وقد أدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية له في جدول (2-2).

B. تحضير المركب

N,N¹-Ethylene mono-5-[(phenyl azo)salicylidine imine]mono 5-[(4-methyl phenyl azo)salicylidine imine] L₂

تم تحضير الليكاند (L₂) من إذابة (0.226gm, 0.001mol) من المركب (R₁) و (0.24gm, 0.001mol) من المركب (R₂) في (30مل) من الإيثانول المطلق ثم إضافة محلول مركبي الأزو المذكورين إلى (0.06gm, 0.001mole) من محلول الأتلين ثنائي الأمين المذاب في (20مل) من الإيثانول المطلق أعقبها إضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي وجرى تصعيد المزيج حراريا لمدة ساعتين ، ترك المزيج ليستقر لوحظ ظهور راسب أصفر اللون رشح وجفف وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق. جفف في درجة حرارة (60) لمدة (6ساعات) باستخدام الفرن الكهربائي. وتم أدراج نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية له في جدول (2-2).

C. تحضير المركب

N,N¹-Phenylene mono-5-[(phenyl azo)salicylidine imine]mono 5-[(4-methyl phenyl azo)salicylidine imine] L₃

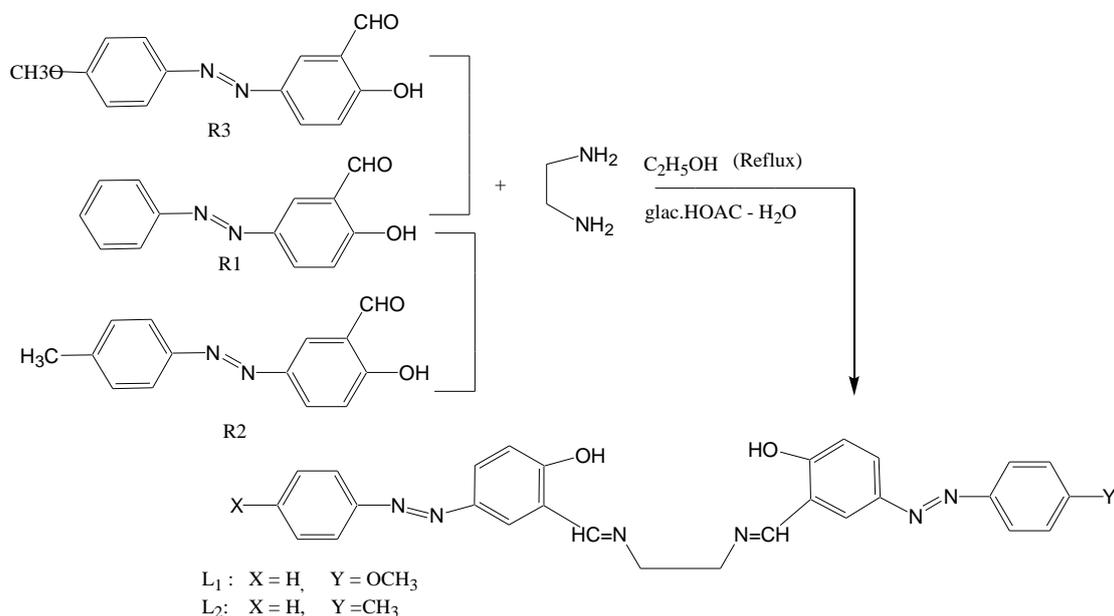
تم تحضير الليكاند (L₃) من إذابة (0.226gm, 0.001mol) من المركب (R₁) و (0.24gm, 0.001mol) من المركب (R₃) في (30مل) من الإيثانول المطلق أضيف هذا المحلول إلى محلول (0.108gm, 0.001mole) من الأورثوفنلين ثنائي الأمين المذاب في (20مل) من الإيثانول المطلق ثم أضيفت ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي وجرى تصعيد المحلول النهائي حراريا لمدة ساعتين، ترك المحلول ليبرد لوحظ ظهور راسب برتقالي غامق اللون رشح وجفف وأعيدت بلورته من الإيثانول. جفف الراسب في الفرن الكهربائي عند درجة (60) لمدة (6 ساعات). تم أدراج نسبة المنتج وبعض صفاته الفيزيائية في الجدول (2-2).

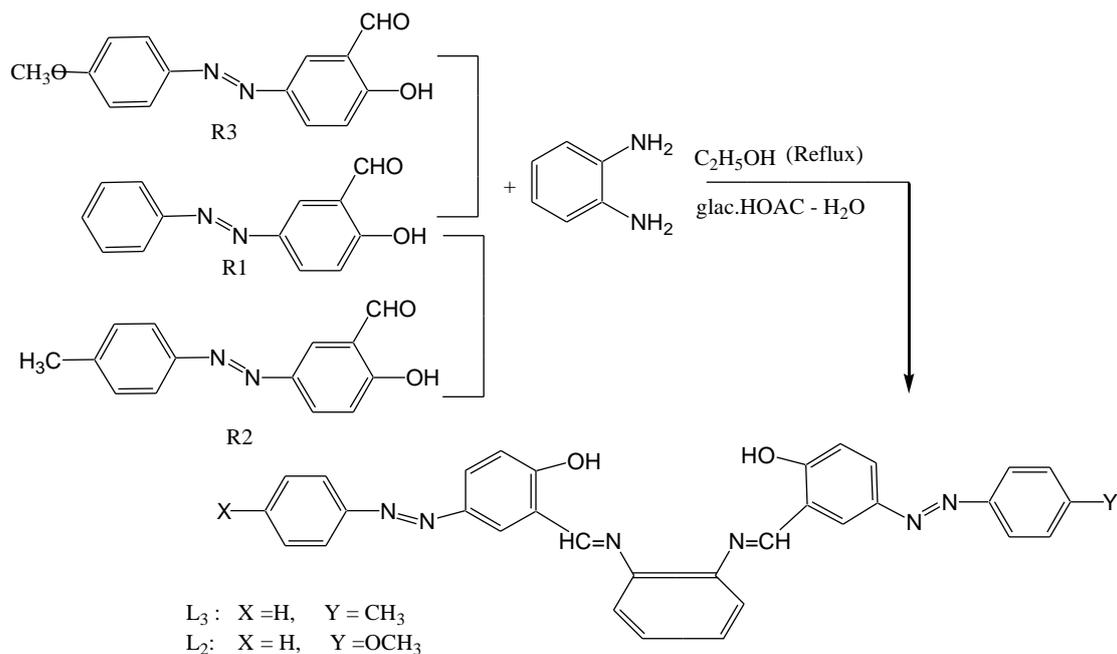
D. تحضير المركب

**N,N^1 -Phenylene mono-5-[(phenyl azo)salicylidine imine]mono
5-[(4-metoxyl phenyl azo)salicylidine imine] L_4**

حضرت الليكاند (L_4) من إذابة (0.226gm, 0.001mol) من المركب (R_1) (0.256gm, 0.001mol) و من المركب (R_2) في (30مل) من الإيثانول المطلق أعقبها إضافة المحلول الناتج إلى محلول (0.108gm, 0.001mole) من الأورثوفنلين ثنائي الأمين المذاب في (20مل) من الإيثانول المطلق مع إضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي . وجرى تصعيد المحلول حراريا لمدة ساعتين، ترك المحلول ليبرد لوحظ ظهور راسب برتقالي غامق اللون. رشح الراسب وجفف وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق. وقد جفف الراسب باستعمال الفرن الكهربائي عند درجة (60) لمدة (6 ساعة). وتم أدراج نسبة المنتج وبعض من صفاته الفيزيائية في الجدول (2-2).

وتوضح المعادلات الآتية سير تفاعل التكتيف لتحضير الليكاندات.





4.2. تحضير محاليل أملاح الفلزات Preparation of metal salts solution

تم تحضير المحاليل المرجعية لأملاح الأيونات الفلزية لكل من الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) بتركيز (0.01 مولاري) لكل منها وذلك من إذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي من الأملاح المذكورة في الفقرة (1:2) أنفاً، في الكحول الأثيري المطلق. وقد حضرت تراكيز مختلفة تراوحت بين (9×10^{-3} - 1×10^{-5} مولاري) لكل أيون فلزي بعد إجراء التخفيف اللازم في المذيب المذكور من المحلول المرجع.

5.2. تحضير محاليل الليكاندات Preparation of ligand solution

حضرت محاليل كل من ليكاندات الأزو أروميتين (L_1)، (L_2)، (L_3) و (L_4) وبتركيز (0.01 مولاري) لكل ليكاند وذلك من إذابة الوزن اللازم من الليكاندات العضوية الصلبة المحضرة في الفقرة (2.3.2) من هذا الفصل في الإيثانول المطلق كما حضرت تراكيز مخففة لهذه الليكاندات مماثلة في تركيزها لتلك التراكيز المذكورة للأيونات الفلزية والمذكورة في الفقرة (4.2) بعد إجراء التخفيف المطلوب من المحاليل المرجعية.

6.2. تحضير محاليل القياس الطيفي لتعيين منحنيات المعايرة للمعقدات الفلزية

Preparation of standard solution to determine calibration curves of metal complexes

لغرض إجراء القياس الطيفي لجميع محاليل المعقدات الكليتيية للأيونات الفلزية موضوع الدراسة فقد تم مزج محلول ملح كل أيون فلزي مع مايقابله من الحجم والتركيز نفسه من محلول

الفصل الثاني Experimental Part

الليكاند ، وقد تم الحصول على منحنيات المعايرة القياسية لمحاليل المعقدات من رسم الخطوط البيانية بين التركيز على الأحداثي السيني والامتصاص على الأحداثي الصادي .

7.2. تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة

Determination of the proposed structures of the complexes.

استعملت طريقة النسبة المولية لتعيين الصيغة المحتملة للمعقدات الفلزية موضوع الدراسة مع الليكاندات العضوية. إذ تم حساب نسبة (فلز: ليكاند) وذلك من قياس الامتصاص لمجموعة من المحاليل مزيج الفلز والليكاند عند التركيز (1×10^{-4} مولا ري) لكاتنا المكونتين والمحضرتين في الفقرتين (4.2) و(5.2) سالفتي الذكر ، لقد احتوت هذه المحاليل على كمية ثابتة من مكونة الأيون الفلزي مع كميات متزايدة ومتناسبة من مكونة محلول الليكاند ، فقد تم مزج (1.0) مل من محلول ملح كل أيون فلزي بالتركيز المذكور أعلاه مع حجوم متغيرة من محلول الليكاند تراوحت بين (2.0 - 0.25) مل من نفس التركيز من الليكاند وبفارق (0.25 مل) بين محلول وآخر، ومن رسم الخطوط البيانية بين نسبة تركيز الليكاند والفلز على الأحداثي السيني والامتصاص على الأحداثي الصادي و تم الحصول على النسبة المولية لمحاليل المعقدات.

8.2. طريقة حساب ثابت الأستقرارية Calculation of stability constant

تم حساب ثابت الأستقراريه لتكوين المعقدات حسب الخطوات الآتية:

1- حضرت محاليل كل من الليكاند والفلز باستخدام الإيثانول المطلق كمذيب بتركيز (1×10^{-4}) مولاري لكل منهما.

2- تم تثبيت امتصاص كل من الليكاند والفلز لأجل عدم حصول تداخل بينهما وبين امتصاص المعقد المتكون بعد المزج لأن المعقد المتكون يمتص بطول موجي مختلف عن كل من الفلز والليكاند.

3- تم تثبيت المطياف عند أفضل قيمة يمتص فيها المعقد (λ_{max}) ومزج حجوم ونسب مولية من محاليل كل من الفلز والليكاند وطبقا لطريقة النسب المولية يتم تثبيت حجم الفلز وتغيير حجم الليكاند وحصول على نتائج من يمكن من خلالها أستخراج (α) حسب القانون الآتي:

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

حيث أن:

α = درجة تفكك المعقد.

A_s = قيمة الامتصاص للمعقد في محلول (فلز:ليكاند) وعند النسبة المولية.

A_m = قيمة الامتصاص عند إضافة زيادة من الليكاند حيث يكون فيها التداخل بين الفلز والليكاند أعلى ما يمكن.

وبعد إيجاد (α) يمكن إيجاد ثابت الاستقرار (β) من القانون الآتي:

$$\beta = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 C}$$

9.2. تحضير المعقدات الفلزية Preparation of metal complexes

1.9.2. تحضير معقدات الليكاند L_1

A. تحضير معقد النحاس (II) مع الليكاند L_1

تم تحضير المعقد (CuL_1) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.170gm, 0.001mole) من كلوريد النحاس (II) المائي المذاب في (25 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.506gm, 0.001) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (30) دقيقة ، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب أخضر. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي . أدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

B. تحضير معقد النيكل (II) مع الليكاند L_1

تم تحضير المعقد (NiL_1) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.237gm, 0.001mole) من كلوريد النيكل (II) المائي المذاب في (25 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.506gm, 0.001) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (30) دقيقة ، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب برتقالي. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي . وقد أدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

C. تحضير معقد الكوبلت(II) مع الليكاند L_1

تم تحضير المعقد (CoL_1) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.237gm, 0.001mole) من كلوريد الكوبلت (II) المذاب في (25 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.506gm, 0.001) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. سخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (30) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب بني. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

2.9.2. تحضير معقدات الليكاند L_2

A. تحضير معقد النحاس(II) مع الليكاند L_2

حضر المعقد (CuL_2) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.170gm, 0.001mole) من كلوريد النحاس (II) المذاب في (25 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.490gm, 0.001) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (30) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب أخضر. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

B. تحضير معقد النيكل(II) مع الليكاند L_2

حضر المعقد (NiL_2) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.237gm, 0.001mole) من كلوريد النيكل (II) المذاب في (25 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.490gm, 0.001) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (30) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب برتقالي. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

C. تحضير معقد الكوبلت(II) مع الليكاند L₂

حضر المعقد (CoL₂) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.237gm, 0.001mole) من كلوريد الكوبلت (II) المذاب في (25 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.490gm, 0.001) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (30) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب بني. رشح هذا الراسب وجفف الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على معقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

3.9.2. تحضير معقدات الليكاند L₃

A. تحضير معقد النحاس(II) مع الليكاند L₃

حضر المعقد (CuL₃) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.170gm, 0.001mol) من كلوريد النحاس (II) المذاب في (20 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.538gm, 0.001mol) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (50) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب بني. رشح هذا الراسب وجرى تجفيفه في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

B. تحضير معقد النيكل(II) مع الليكاند L₃

حضر المعقد (NiL₃) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.237gm, 0.001mol) من كلوريد النيكل (II) المذاب في (20 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.538gm, 0.001mol) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وجرى تسخين المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (50) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب أحمر. رشح هذا الراسب وترك ليحفظ في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

C. تحضير معقد الكوبلت(II) مع الليكاند L₃

حضر المعقد (CoL₃) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.237gm, 0.001mol) من كلوريد الكوبلت (II) المذاب في (20 مل) من الإيثانول

الفصل الثاني Experimental Part

المطلق إلى (0.538gm, 0.001mol) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. سخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (50) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب بني غامق. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

4.9.2. تحضير معقدات الليكاند L₄

A. تحضير معقد النحاس (II) مع الليكاند L₄

حضر المعقد (CuL₄) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.170gm, 0.001mol) من كلوريد النحاس (II) المذاب في (20 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.554gm, 0.001mol) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (50) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب بني. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

B. تحضير معقد النيكل (II) مع الليكاند L₄

حضر المعقد (NiL₄) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.237gm, 0.001mol) من كلوريد النيكل (II) المذاب في (20 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.554gm, 0.001mol) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. وسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (50) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب أحمر. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي. وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

C. تحضير معقد الكوبلت مع الليكاند L₄

حضر المعقد (CoL₄) بنسبة مولية (1:1) وذلك من إضافة (0.237gm, 0.001mol) من كلوريد الكوبلت (II) المذاب في (20 مل) من الإيثانول المطلق إلى (0.554gm, 0.001mol) من الليكاند المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المطلق. سخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (50) دقيقة، ثم ترك ليبرد بعدها لوحظ تكون راسب بني غامق. رشح هذا الراسب وجفف في الهواء وأعيدت بلورته من الإيثانول

الفصل الثاني Experimental Part

المطلق للحصول على المعقد بشكله النقي . وأدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقد في جدول (2-2).

10.2. حساب الدوال الترموديناميكية

Calculation of thermodynamic parameter.

لحساب الدوال الترموديناميكية لتفاعل (فلز - ليكاند) تم استخدام جهاز UV-visible من نوع (Centra-5) لتقدير التركيز المتبقي للفلز بعد مرور زمن معين وعند درجة حرارة معينة حيث تم دراسة هذا التفاعل عند درجتَي الحرارة (293.15K و 303.15K) وعند النسبة المولية المعينة (1:1). وبعد إيجاد التركيز المتبقي تم إيجاد ثابت سرعة التفاعل باستخدام القانون الآتي:

$$K = \frac{1}{ta} \left(\frac{x}{a-x} \right) \dots \dots \dots (1)$$

وبعد إيجاد ثابت سرعة التفاعل (K) عند درجات حراريه مختلفة تم إيجاد التغير في الأنثاليبي (ΔH) بتطبيق القانون الآتي :

$$\dots \dots \dots (2) \text{Log} \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

وتم إيجاد التغير في الطاقة الحرة (ΔG) بتطبيق القانون التالي:

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \dots \dots \dots (3)$$

حيث أن:

K_{eq} = ثابت سرعة التفاعل عند حالة الاتزان (عند ثبوت التفاعل).

وبعد إيجاد (ΔG , ΔH) تمكنا من إيجاد التغير في الأنثروبي (ΔS) بتطبيق القانون التالي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (4)$$

جدول (2-2): يوضح الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة والمعقدات الفلزية

الرمز	الصيغة الجزيئية	درجة الأنصهار C°	وقت التفاعل دقيقة	اللون	نسبة المنتوج %
R ₁	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂	118-120	150	Yellow	83
R ₂	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	122-124	150	Yellow	85
R ₃	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	126-128	150	Yellow	81
L ₁	C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₃	235-237	120	Yellow	80
L ₂	C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₂	215-218	120	Yellow	82
L ₃	C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₂	225-227	120	Dark orange	85
L ₄	C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₃	238-240	120	Dark orange	83
CuL ₁	[(C ₂₉ H ₂₄ N ₆ O ₃)Cu]	340-342	30	Green	75
NiL ₁	[(C ₂₉ H ₂₄ N ₆ O ₃)Ni]	332-335	30	Orange	72
CoL ₁	[(C ₂₉ H ₂₄ N ₆ O ₃)Co]	315-317	30	Brown	70

CuL ₂	[(C ₂₉ H ₂₄ N ₆ O ₂)Cu]	344-346	30	Green	74
NiL ₂	[(C ₂₉ H ₂₄ N ₆ O ₂)Ni]	330-332	30	Orange	73
CoL ₂	[(C ₂₉ H ₂₄ N ₆ O ₂)Co]	318-320	30	Brown	71
CuL ₃	[(C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O ₂)Cu]	344-346	50	Brown	76
NiL ₃	[(C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O ₂)Ni]	337-339	50	Red	72
CoL ₃	[(C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O ₂)Co]	326-328	50	Dark brown	73
CuL ₄	[(C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O ₃)Cu]	341-343	50	Brown	77
NiL ₄	[(C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O ₃)Ni]	336-338	50	Red	74
CoL ₄	[(C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O ₃)Co]	320-322	50	Dark brown	72

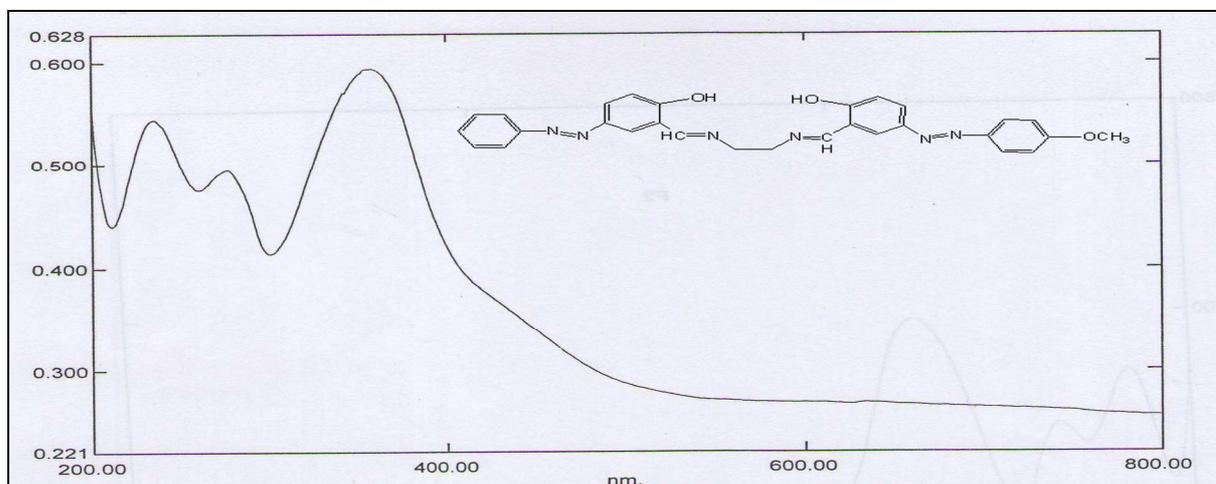
1.3. اختيار الأملاح الفلزية .

حضرت محاليل الأيونات الفلزية ومحاليل معقداتها مع الليكاندات العضوية من أملاح كلوريداتها العالية النقاوة وقد تم اختيار الأيون السالب المذكور وترجيحه على الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والكبريتات تحاشيا لحدوث التداخلات الطيفية⁽⁸⁸⁾. كذلك لوحظ خلو هذه المحاليل من الدقائق العالقة أو الرواسب عند إجراء القياسات الطيفية درءاً للأخطاء الناتجة من تشتت الضوء أو امتصاصه.

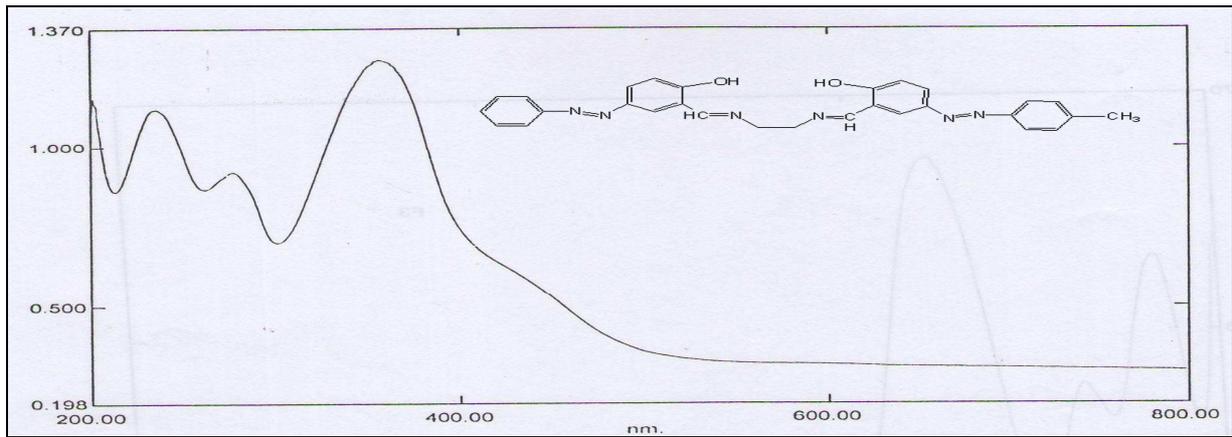
2.3. اختيار التراكيز الفضلى.

يعزى السبب في اختيار التراكيز الفضلى لكل من الليكاند والأيون الفلزي لأثرها البالغ في إظهار ألوان معقداتها بشكل واضح عند اصطبغ المعقد بلون معين كما يظهر أثرها جليا في مدى مطاوعة هذه التراكيز لقانون بير- لامبرت.

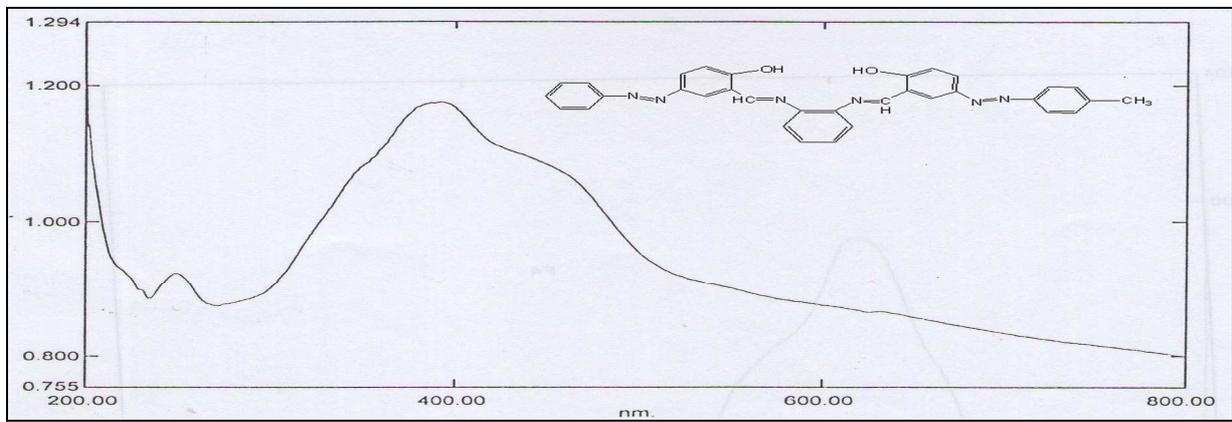
أظهرت أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاندات في مذيب الإيثانول قمة امتصاص عند الترددات (349 - 391) نانومتر أعزيت إلى انتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) فيما تعود حزم الامتصاص عند الترددات الواطئه (234 - 276) نانومتر إلى الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$)⁽⁸⁹⁾. وتبين الأشكال (3-1) إلى (3-4) أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاندات المذكورة.



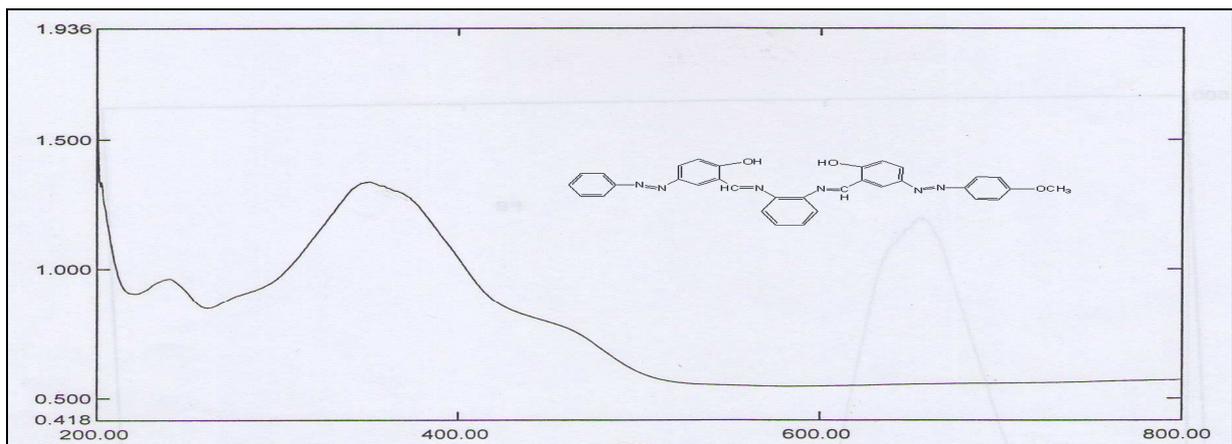
شكل (3-1): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحلول الليكاند (L1) في مذيب الإيثانول



شكل (٢-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحلول الليكاند (L₂) في مذيب الإيثانول



شكل (٣-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحلول الليكاند (L₃) في مذيب الإيثانول



شكل (٤-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحلول الليكاند (L₄) في مذيب الإيثانول

وعند مزج محاليل الأيونات الفلزية المعنية بالبحث مع محاليل الليكاندات المذكورة كل على انفراد لوحظ تغير لوني واضح فقد اصطبغت محاليل المزج هذه بألوان مختلفة كالأخضر والأحمر والبنّي مقارنة باللون الأصفر الباهت ولجميع الليكاندات وقد أظهرت أطيافها إزاحة لقمم الامتصاص نحو ترددات أوطأ. أن اختلاف ألوان المحاليل لكل من الأيونات الفلزية والليكاندات قبل وبعد المزج يعتبر دليلاً على حصول عملية التناسق يضاف إلى ذلك ظهور حزم الامتصاص لمحاليل المزج في مواقع مختلفة عن تلك العائدة لليكاند قد يعطي دليلاً مضافاً إلى تكوين المعقدات⁽⁹⁰⁾.

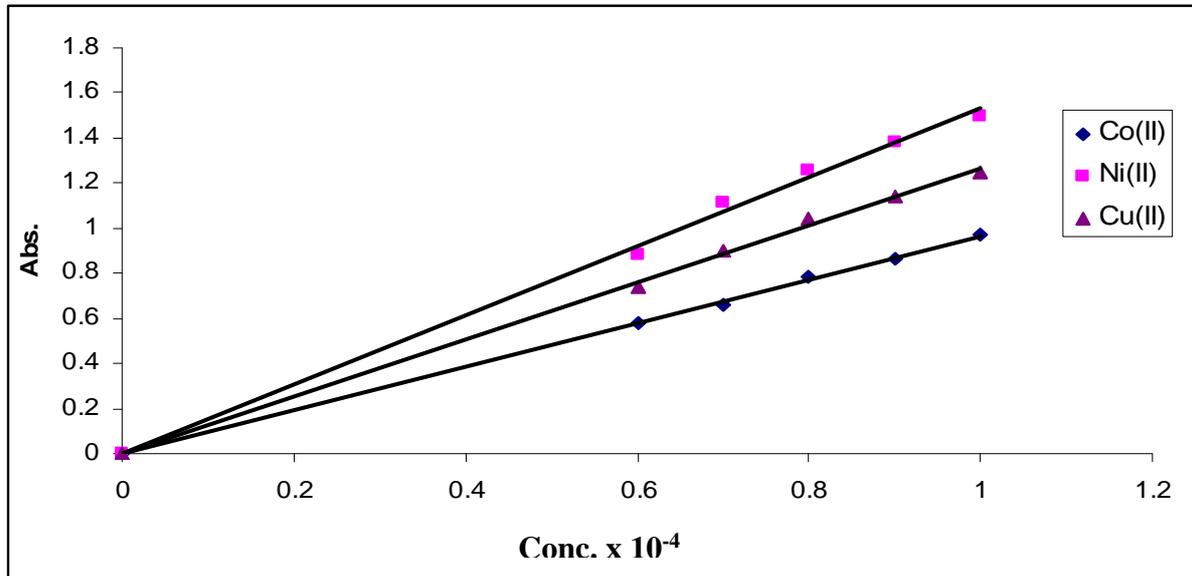
٣,٣. منحنيات المعايرة القياسية.

تمت دراسة مدى من التراكيز تراوحت (5×10^{-4} - 1×10^{-5}) مولاري لمحاليل مزج الأيونات الفلزية مع جميع الليكاندات المعنية بالبحث وكان الهدف من وراء ذلك تعيين التراكيز المطاوعة لقانون بير- لامبرت والتي يتم من خلالها بناء منحنيات معايرة قياسية، وقد بينت الدراسة عدم صلاحية محاليل المزج ذات التراكيز العالية والتي تجاوزت (1×10^{-4}) مولاري وذلك لظهور رواسب عند مزج محلولي الليكاند والأيون الفلزي مما يعيق عملية القياس. أو عدم مطاوعة هذه التراكيز لقانون بير- لامبرت حتى عند خلوها من العوالق والرواسب. كما تم استثناء التراكيز الأوطأ من (4×10^{-5}) مولاري وذلك لامتصاصاتها الواطئة وضعف الحزمة الدالة على تكوين المعقد بالرغم من كونها تطاوع قانون بير - لامبرت . ويوضح الجدول (٣-١) التراكيز المختارة والتي تم العمل بها والامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل أيون فلزي في حين توضح الأشكال (٣-٥) إلى (٣-٨) العلاقة الخطية لمنحنيات المعايرة القياسية للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزية مع كل من الليكاندات (L_1) ، (L_2) ، (L_3) و (L_4) .

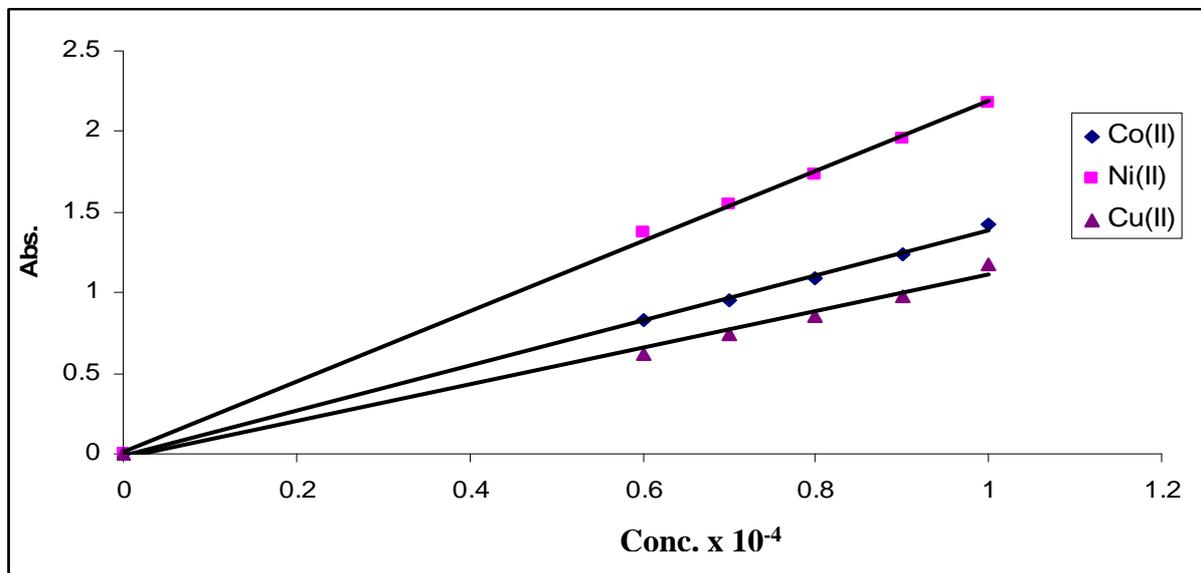
جدول (٣-١): الامتصاص للتراكيز المختارة لمحاليل مزج أيونات العناصر قيد الدراسة

مع الليكاندات (L₁) ، (L₂) ، (L₃) و (L₄)

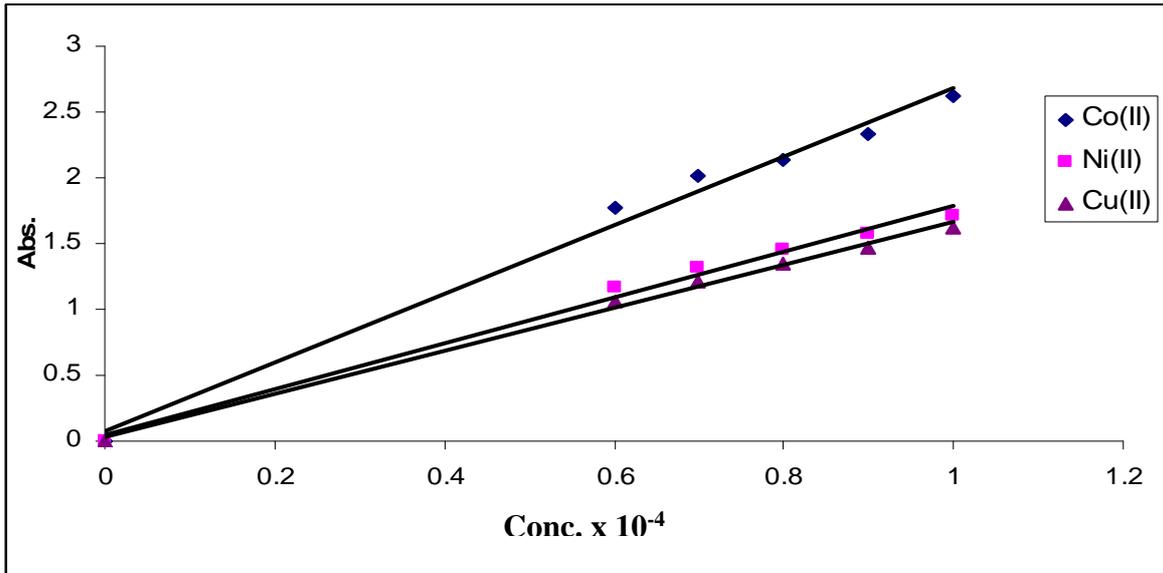
Metal ion With (L ₁)	Abs/Molar con. × 10 ⁻⁴				
	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Co(II)	0.58	0.66	0.78	0.86	0.97
Ni(II)	0.88	1.11	1.26	1.38	1.50
Cu(II)	0.74	0.90	1.04	1.14	1.25
Metal ion With (L ₂)					
Co(II)	0.83	0.95	1.09	1.24	1.42
Ni(II)	1.37	1.55	1.73	1.95	2.18
Cu(II)	0.62	0.74	0.86	0.98	1.18
Metal ion With (L ₃)					
Co(II)	1.78	2.02	2.14	2.34	2.62
Ni(II)	1.17	1.32	1.46	1.58	1.71
Cu(II)	1.06	1.21	1.35	1.47	1.62
Metal ion With (L ₄)					
Co(II)	1.40	1.58	1.74	1.90	2.11
Ni(II)	0.86	0.97	1.08	1.19	1.33
Cu(II)	0.94	1.06	1.24	1.38	1.52



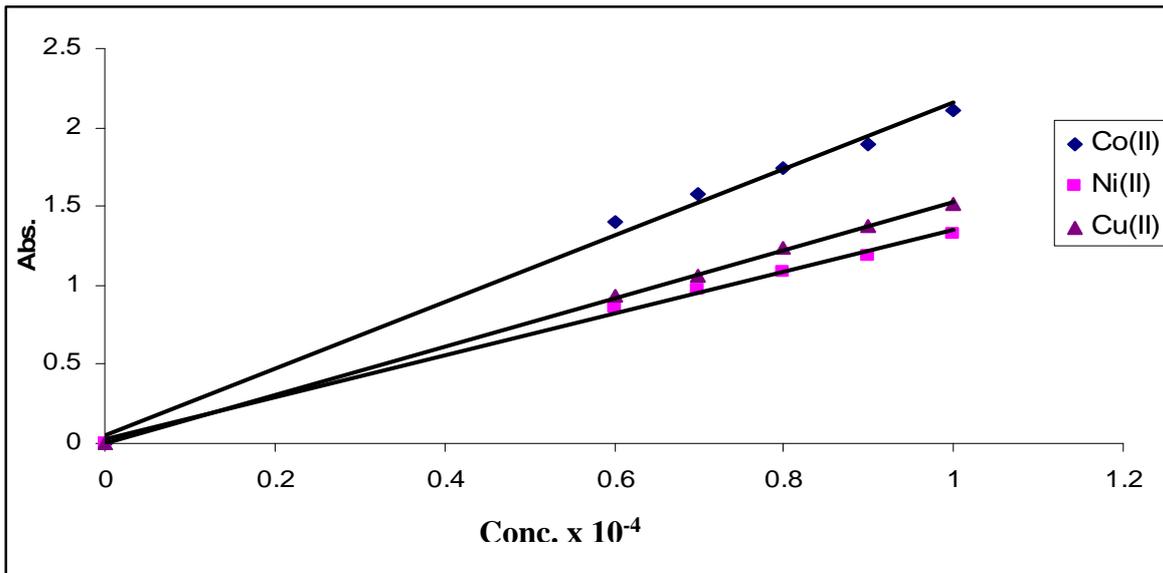
شكل (٥-٣): منحنى المعايرة للأيونات (Cu, Ni, Co) مع (L₁)



شكل (٦-٣): منحنى المعايرة للأيونات (Cu, Ni, Co) مع (L₂)



شكل (٧-٣): منحنى المعايرة للأيونات (Cu, Ni, Co) مع (L₃)



شكل (٨-٣): منحنى المعايرة للأيونات (Cu, Ni, Co) مع (L₄)

٣, ٤. تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة

تستعمل أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لإيجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات سيما إذا اصطبغت محاليلها بألوان مميزه لها قمم امتصاص واضحة.

هناك العديد من الطرائق المستعملة⁽⁹¹⁾ التي من خلالها يمكن أيجاد تكافؤية المعقدات ومن هذه الطرائق طريقة التغيرات المستمرة (Continuous variation method) والمقدمة من قبل (Job) ، وتبقى طريقة النسبة المولية (Mole ratio method) هي الأكثر شيوعا واستخداما في تحديد صيغ المعقدات الذائبة⁽⁹²⁾ وقد امتازت هذه الطريقة ببساطتها إذ تم فيها قياس الامتصاص لسلسلة من المحاليل الحاوية على كميات متغيرة من تركيز الليكاند مع ثبوت تركيز الأيون الفلزي عند أعظم طول موجي. وقد تم رسم العلاقة بين الامتصاص على المحور الصادي ونسبة (الليكاند : الفلز) لمحاليل المزج المتمثل بالمحور السيني بعدها رسمت الخطوط المستقيمة حتى تقاطعت وقد عدت نقاط التقاطع هذه هي النسبة المولية لكل أيون فلزي في معقده. وتبين الجداول (٣-٢) إلى (٣-٥) النتائج المستحصلة لهذه الدراسة فيما توضح الأشكال (٣-٩) ولغاية (٣-١٢) رسم هذه النتائج. لقد بينت النتائج بشكل واضح أن النسبة المولية اللازمة لتحضير هذه المعقدات هي (١:١) ولجميع الأيونات الفلزية موضوع البحث مع ليكاندات الأزو أزوميثين المشتقة من السلسلديهايد. وقد انفقت نتائجنا هذه مع ما وردت في الأدبيات^(٦٢) سيما تلك المعقدات المحضرة لهكذا أنواع من الليكاندات العضوية. كما تم متابعة زيادة الشدة اللونية لمحاليل المعقدات في أثناء مزجها وقد اتضح بشكل جلي ازدياد شدة ألوان هذه المحاليل بالقرب من نقاط التقاطع الدالة على النسبة المولية.

جدو (٢-٣) قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات الكلتيية المقابلة للنسبة المولية عند الطو الموي الأعظم وبتركيز ابات للأيون الفلزي و تركيز متغير لليكاند (L₁)

M : L	Absorbance		
	Cu (II)	Ni(II)	Co(II)
1:0.25	0.63	0.66	0.36
1:0.50	0.90	1.28	0.64
1:0.75	1.13	1.44	0.79
1:1	1.25	1.50	0.97
1:1.25	1.26	1.53	1.09
1:1.50	1.27	1.54	1.11
1:1.75	1.28	1.55	1.12
1:2	1.29	1.55	1.13

جدو (٣-٣) قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات الكلتيية المقابلة للنسبة المولية عند الطو الموي الأعظم وبتركيز ابات للأيون الفلزي و تركيز متغير لليكاند (L₂)

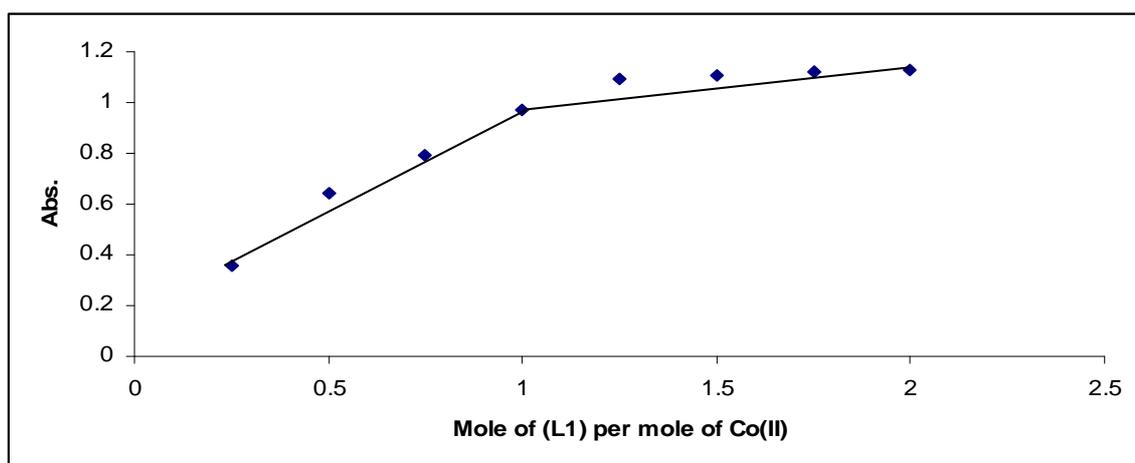
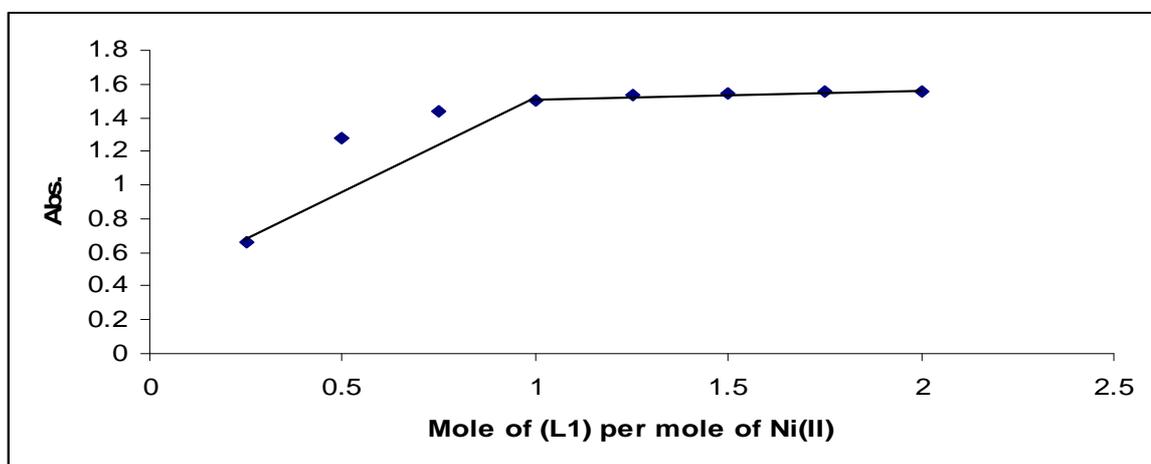
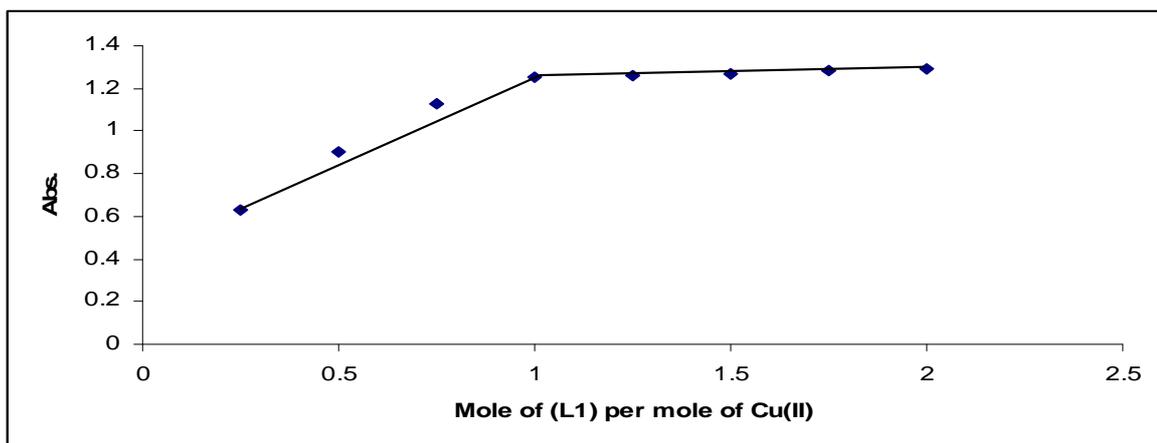
M : L	Absorbance		
	Cu (II)	Ni(II)	Co(II)
1:0.25	0.57	0.55	0.73
1:0.50	0.78	1.35	1.12
1:0.75	1.02	1.94	1.23
1:1	1.18	2.18	1.42
1:1.25	1.25	2.35	1.50
1:1.50	1.28	2.39	1.55
1:1.75	1.33	2.48	1.64
1:2	1.36	2.59	1.70

جدو (3-4): قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات الكلتيية المقابلة للنسبة المولية عند الطو الموي الأعظم وبتركيز ابات للأيون الفلزي و تركيز متغير لليكاند (L₃)

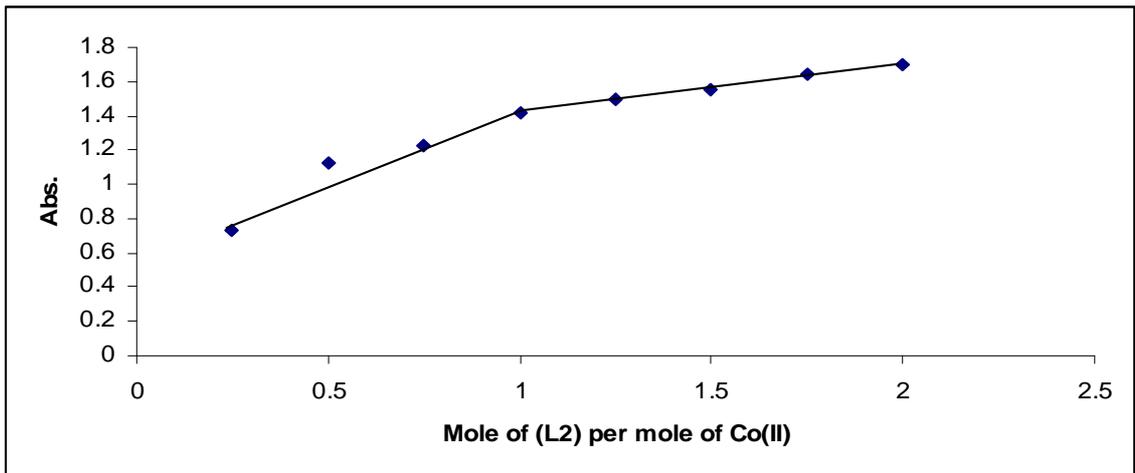
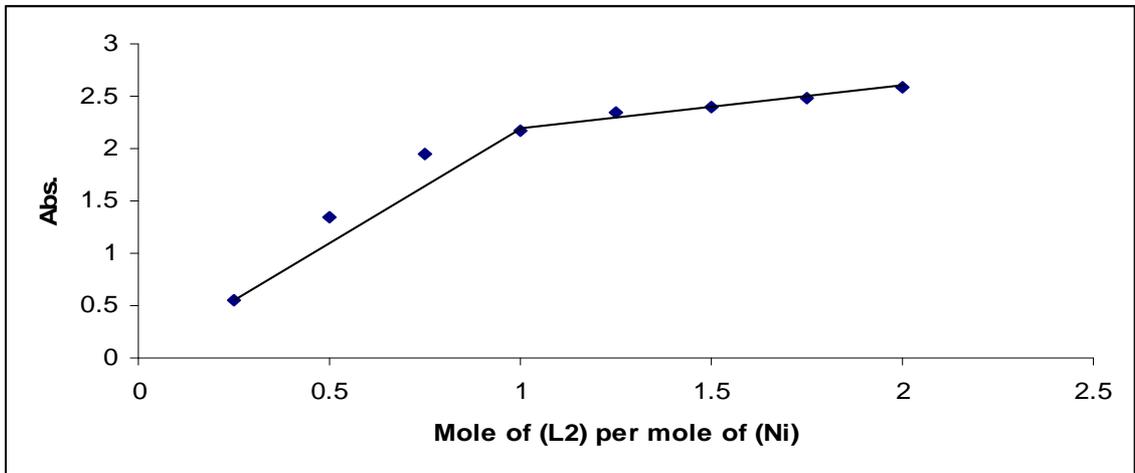
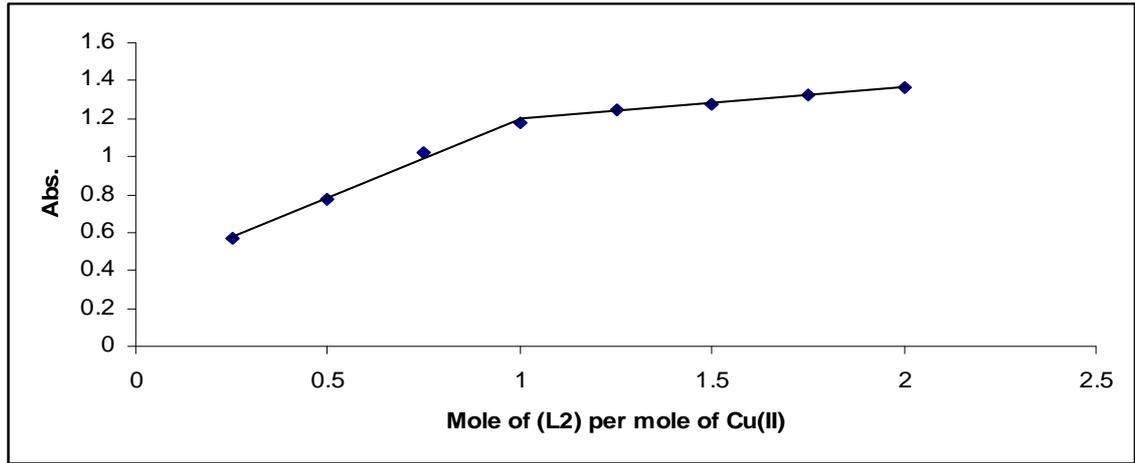
M : L	Absorbance		
	Cu (II)	Ni(II)	Co(II)
1:0.25	1.02	1.11	0.69
1:0.50	1.21	1.32	1.58
1:0.75	1.43	1.53	2.14
1:1	1.62	1.71	2.62
1:1.25	1.66	1.77	2.97
1:1.50	1.70	1.83	3.30
1:1.75	1.73	1.88	3.60
1:2	1.75	1.92	4.10

جدو (3-5): قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات الكلتيية المقابلة للنسبة المولية عند الطو الموي الأعظم وبتركيز ابات للأيون الفلزي و تركيز متغير لليكاند (L₄)

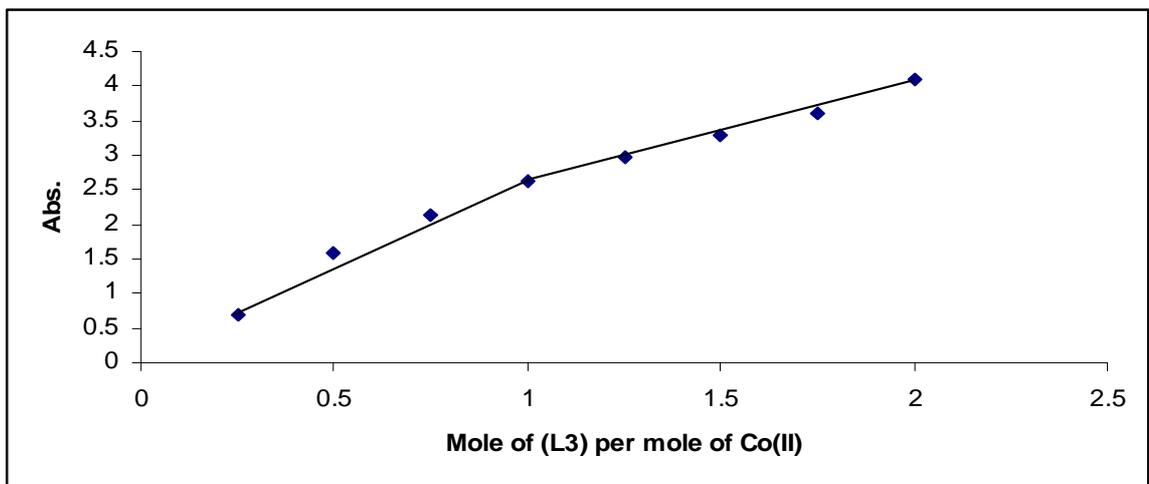
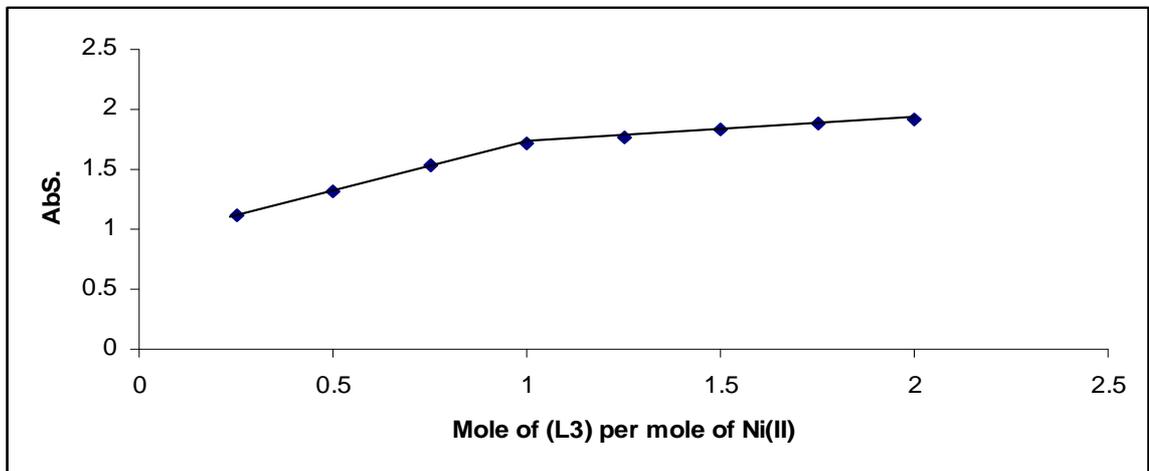
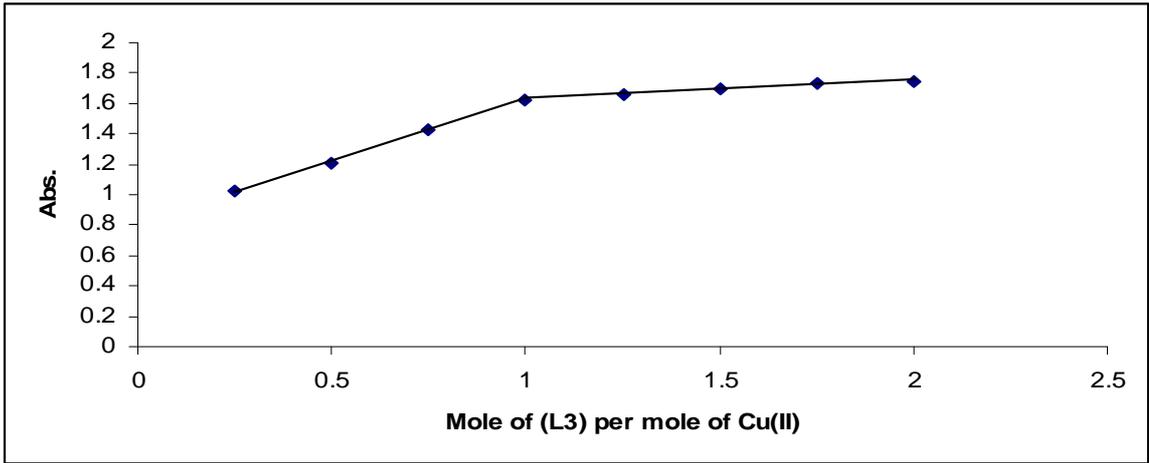
M : L	Absorbance		
	Cu (II)	Ni(II)	Co(II)
1:0.25	0.59	0.56	0.68
1:0.50	0.24	0.84	1.09
1:0.75	1.20	1.12	1.61
1:1	1.52	1.31	2.11
1:1.25	1.68	1.43	2.33
1:1.50	1.79	1.51	2.51
1:1.75	1.87	1.62	2.73
1:2	1.93	1.70	2.82



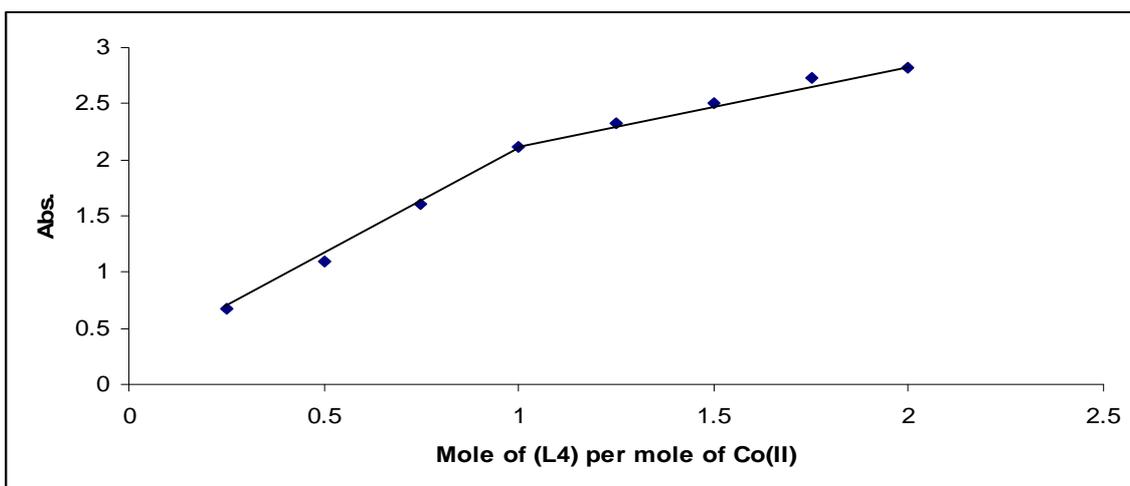
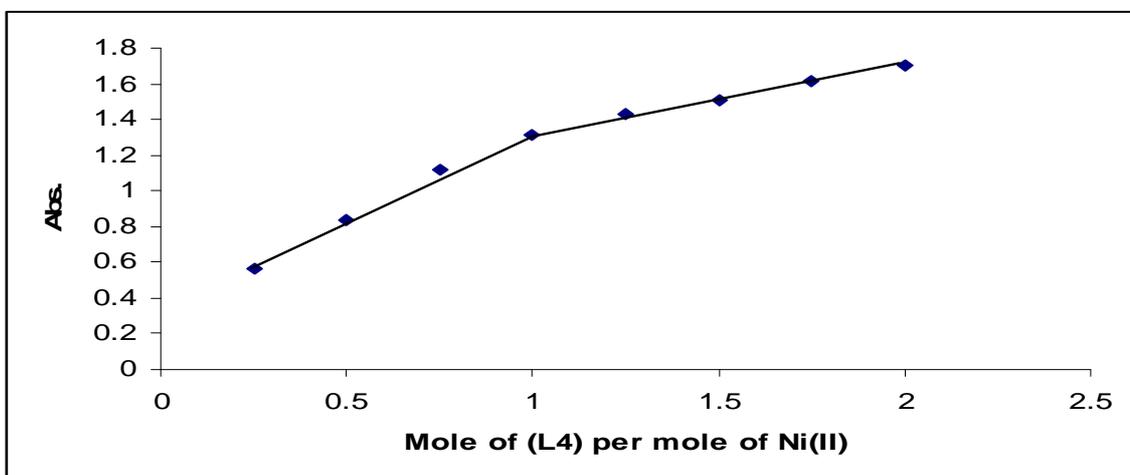
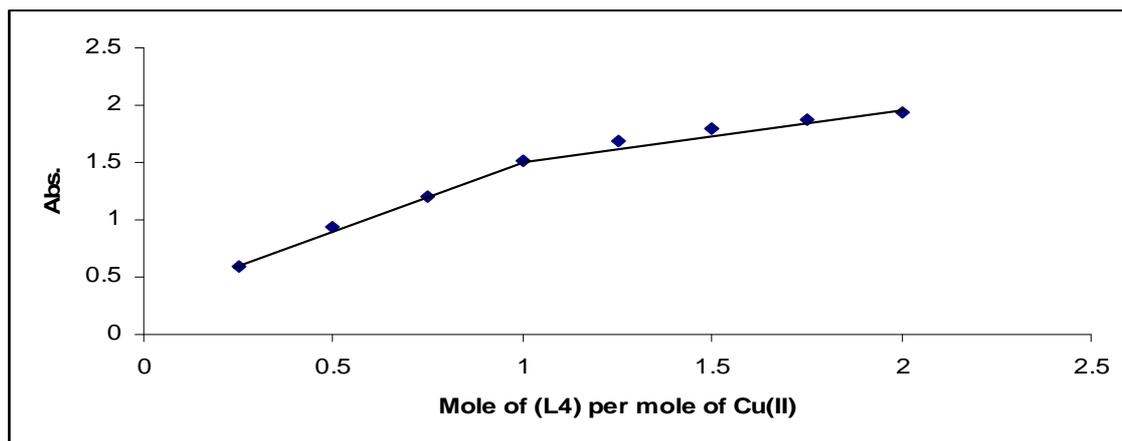
الشكل (٣-٩): منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات الفلزية (Cu, Ni, Co) مع الليكاند (L1)



الشكل (10-3): منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات الفلزية (Cu, Ni, Co) مع الليكاند (L₂)



الشكل (١١-٣): منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات الفلزية (Cu, Ni, Co) مع الليكاند (L3)



الشكل (٣-١): منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات الفلزية (Cu, Ni, Co) مع الليكاند (L4)

Stability study of complexes

٥,٣ . دراسة إستقرارية محاليل المعقدات

colutions

تم استخدام أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية في حساب ثوابت الاستقرار للمعقدات المعنية في دراستنا هذه في محاليلها ولاسيما وقد أصطبغت هذه المحاليل بألوان واضحة ومميزة ذوات قيم امتصاص في المنطقة المرئية من الطيف. وقد تم أستغلال قيم الامتصاص المستحصلة من حسابات النسب المولية للمعقدات الكليئية ، والتي تم مناقشتها في الفقرة (٤.٣) من هذا الفصل وقد حسبت هذه الثوابت وفقا للمعادلات⁽⁹³⁾ الآتية.

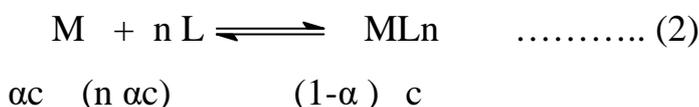


حيث يمثل كل من

M = الأيون الفلزي

L = الليكاند

n = النسبة المولية (عدد الليكاندات المرتبطة بالأيون الفلزي)



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

عندما n = ١ فإن قيمة β هي

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

ثم حساب قيم (β) التي مثلت ثابت التكوين (أو ثابت الاستقرار) للمعقدات الكليئية من المعادلة (4) بعد حساب قيمة (α) والتي تمثل ثابت التفكك والتي سبق تعريفها في الجزء العملي. وقد أدرجت قيم الامتصاصية (A_s) و (A_m) وكذلك قيم كل من (α) و (β) و (Logβ) في جدول (٦-٣).

جدو (٦-٣) : وابت استقرار المعقدات الكليتيية للأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاندات (L₁)، (L₂)، (L₃) و (L₄) عند التركيز (1×10⁻⁴) ودرجة حرارة (25 ± ١)

Complexes	A _s	A _m	α	β	logβ
CuL ₁	1.25	1.29	0.0310	1.0083 x 10 ⁷	7.00
NiL ₁	1.50	1.55	0.0322	9.341 x 10 ⁶	6.98
CoL ₁	0.97	1.13	0.1416	4.292 x 10 ⁵	5.63
CuL ₂	1.18	1.36	0.1323	4.958 x 10 ⁵	5.69
NiL ₂	2.18	2.59	0.1583	3.360 x 10 ⁵	5.52
CoL ₂	1.42	1.70	0.1647	3.082 x 10 ⁵	5.48
CuL ₃	1.62	1.75	0.0743	1.6769 x 10 ⁶	6.22
NiL ₃	1.71	1.92	0.1093	7.446 x 10 ⁵	5.87
CoL ₃	2.62	4.10	0.3609	4.909 x 10 ⁴	4.69
CuL ₄	1.52	1.93	0.2124	1.746 x 10 ⁵	5.24
NiL ₄	1.31	1.70	0.2294	1.464 x 10 ⁵	5.16

CoL ₄	2.11	2.82	0.2517	1.180 x 10 ⁵	5.07
------------------	------	------	--------	-------------------------	------

بينت النتائج المستحصلة أن قيم (β) لمعقدات الليكاند (L_1) التي تحتوي على مجموعة (OCH_3 -) هي الأكثر استقراراً مقارنة بتلك المعقدات المحضرة لليكاند (L_2) الحاوية على مجموعة ($-CH_3$) وقد يعزى السبب في ذلك إلى ظاهرة الدفع الإلكتروني لمجموعة ($-OCH_3$) مقارنة بمجموعة المثلث المذكور مما سيؤدي بالنتيجة إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين لمجموعة الأزوميثين والتي تؤدي بدورها إلى زيادة العطاء الإلكتروني للذرة المذكورة إلى الأيون الفلزي عند تكوينها للمعقدات الكليتيية .

كذلك بينت الدراسة أن ثوابت التكوين لمعقدات الليكاندات المشتقة لمركب الأثلين ثنائي الأمين هي الأعلى فيما إذا قورنت بمعقدات الليكاندات المشتقة من الأثلين ثنائي الأمين

٣.٦. دراسة تأثير درجة الحرارة على تفاعل (فلز - ليكاند) وإيجاد الدوال الترموديناميكية

استكمالاً لدراسة المعقدات الكليتيية لأيونات كل من الكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية التكافؤ مع ليكاندات الأزوميثين المشتقة من مركبات الأزو سلسلديهايد فقد تم دراسة أطيف محاليل مزج كل أيون فلزي من الأيونات المشار إليها أعلاه مع محاليل الليكاندات سالفة الذكر وكل على حده لغرض الحصول على بعض المعلومات الترموديناميكية .

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على تفاعل التعقيد (Complexation reaction) الناتج من اتحاد ليكاندات الأزو المحضرة مع أملاح فلزات كل من النحاس (II) والنيكل (II) والكوبلت (II) عند درجتى الحرارة (283.15 K , 293.15 K) حيث لوحظ أن لتغير درجة الحرارة تأثير مباشر وواضح على قيم ثابت سرعة التفاعل (K) حيث أظهرت قيم (K) انخفاضاً كبيراً بارتفاع درجة الحرارة. وباستخدام القوانين (١) و (٢) و (٣) و (٤) تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية . ويوضح الجدول (٣-٧) قيم كل من (ΔS ، ΔH و ΔG) منه نستنتج مايلي:

١- قيم سالبة لـ ΔG لعموم معقدات الليكاندات المحضرة وهذا يشير إلى حدوث تفاعل التعقيد الذي يحدث تلقائياً .

٢- قيم سالبة لـ ΔH لعموم معقدات الليكاندات المحضرة وهذا يشير إلى أن تفاعل التعقيد هو تفاعل باعث للحرارة ويفضل أن يتم في درجات حرارة منخفضة .

ومن خلال دراسة استقرارية المعقدات المحضرة تبين أنها تعتمد على طبيعة الترابط بين الليكاندات (قواعد لويس) والأيون الفلزي (حامض لويس) ولوحظ أن زيادة قاعدية الليكاند يؤدي إلى زيادة استقرارية المعقد حيث تزداد قاعدية الليكاند بزيادة الكثافة الإلكترونية على الذرة المانحة. بسبب تأثير المجاميع المعوضة

على الليكاند مما يؤثر على أستقرارية المعقد المتكون حيث أن زيادة دفع الالكترونات من قبل المجاميع المعوضة يزيد من كثافة الالكترونات على الذرة المانحة. ولهذا نلاحظ أن معقدات L_1 تكون عالية الاستقرار وهي أكثر استقرار من معقدات L_2 والعائدة للأيون الفلزّي نفسه لأنه المجموعه المعوضة في L_1 هي $(-OCH_3)$ وهي مجموعة دافعة أكثر من مجموعة $(-CH_3)$ الموجودة في L_2 . وللسبب نفسه تكون معقدات L_4 أكثر استقراراً من معقدات L_3 وهذا ما أكدته الدراسة^(٩٤) ماعدا المعقد NiL_4 نلاحظ حصل شذوذ في نتيجة هذا المعقد. ويدعم ذلك قيم (ΔS) حيث تكون لمعقدات (L_4, L_1) قيم أكثر ايجابية من قيم معقدات الليكاندات (L_3, L_2) العائدة للأيون الفلزّي نفسه. ونلاحظ كذلك بأن قيمة (ΔS) لمعقدات الليكاند (L_1) تكون أعلى ايجابية من معقدات الليكاند (L_4) و (ΔS) لمعقدات الليكاند (L_2) تكون أعلى ايجابية من معقدات الليكاند (L_3) . أي أن (ΔS) لمعقدات الليكاندات المحتوية على الأثلين ثنائي أمين، تكون أعلى ايجابية من معقدات الليكاندات المحتوية على الأرتوفنلين داي أمين والسبب في ذلك يعود الى الرنين بين المزدوج الالكتروني على ذرة النتروجين وحلقة البنزين الذي يقلل من الكثافة الألكترونية على الذرة المانحة، وهذا بدوره يقلل من فعالية الليكاند وقد أكدته النتائج الموضحة في الجدول (٧-٣) ومن خلال النتائج المستحصلة يمكننا الأستنتاج بأن أستقرارية المعقدات مع الليكاندات تزداد بالترتيب L_1 ($L_4 > L_3$, $L_2 >$) العائدة للأيون الفلزّي نفسه أما أستقرارية معقدات الأيونات الفلزّية العائدة لليكاند نفسه تزداد بالترتيب $(Cu^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2})$ وقد إتفقت نتائجنا هذه مع ماورد في الدراسة^(٩٥). كذلك فإن النتائج المشار إليها تتفق مع الترتيب الوارد لسلسلة أرفنك – ويليامز^(٩٦). ومن الجدير بالذكر ان الاستقراريه العاليه لمعقدات النحاس تعزى الى تأثير جان – تيلر (Jahn – Teller effect)^(٩٧).

جدو (٧-٣): يوضح وابت سرعة التفاعل والدوا الشرموديناميكية لبعض المعقدات الكلتيية المعنية بالدراسة

Complexes	T/K	K	ΔG KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔS KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹
CuL ₁	283.15	590.14	-16.50	-61.90	-0.16
	293.15	240.32	-9.80		-0.17
CuL ₂	283.15	570.92	-8.47	-107.29	-0.34
	293.15	120.30	-8.57		-0.33
CuL ₃	283.15	523.80	-8.20	-150.47	-0.50
	293.15	59.00	-7.20		-0.48
CuL ₄	283.15	564.80	-9.09	-60.47	-0.18
	293.15	234.90	-8.64		-0.17
NiL ₁	283.15	484.24	-11.90	-74.91	-0.22
	293.15	163.00	-9.50		-0.22
NiL ₂	283.15	440.76	-10.60	-169.83	-0.56
	293.15	37.36	-8.70		-0.54
NiL ₃	283.15	423.16	-8.90	-191.24	-0.64
	293.15	26.40	-8.50		-0.62
NiL ₄	283.15	463.3	-11.60	-89.52	-0.27
	293.15	126.3	-10.30		-0.27

Preparation of solid complexes

٧,٣. تحضير المعقدات الصلبة

تم اعتماد خلاصة نتائج ما توصلنا إليه من تركيز ونسبة مولية فضلى، في تحضير المعقدات الكليئية الصلبة للأيونات الفلزية المعنية بالدراسة، مع ليكاندات الأزو أروميئين المشتقة من السلسلديهايد، وتم ذلك بمزج المحلول الكحولي، لكل ليكاند على حده، مع ملح الفلز المذاب في الإيثانول المطلق، وقد بلغت النسبة المولية (١:١) لجميع الأيونات الفلزية. وعموما فقد جرى تسخين محاليل المزج لإتمام التفاعل كما لوحظ ظهور الرواسب في أثناء مزج المحاليل وعند تسخينها أو بعد التبريد، تركت لإتمام الترسيب، وجرى ترسيبها وإعادة بلورتها من المذيب المذكور.

اصطبغت المعقدات المحضرة بألوانها الخضراء أو البنية غامقة كانت أو باهته كما بينت إستقراريتها العالية تجاه الظروف المحيطة كما اتصفت بقابلية ذوبانها في الكثير من المذيبات العضوية غير القطبية والقليلة القطبية وشحة ذوبانها في الماء.

تم تشخيص المعقدات الصلبة والمحضرة في دراستنا هذه بوساطة التقنيات المختلفة والمتاحة كالتحليل الدقيق للعناصر وحساب نسبة الأيون الفلزي باستخدام تقنية أطيف الامتصاص الذري اللهي لبعض من المعقدات المحضرة. كما تم الكشف عن أيون الكلوريد في المعقدات. كذلك سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية – المرئية. ولغرض استكمال الدراسة واقتراح الأشكال الفراغية فقد درست الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولية لمحاليل هذه المعقدات.

Elemental analysis (C. H. N)

٨,٣. التحليل الدقيق للعناصر

استعملت هذه التقنية لتشخيص المركبات الكيماوية المحضرة من ليكاندات ومعقداتها الفلزية وقد حسبت نسب العناصر (الكربون و الهيدروجين و النروجين). كما حسبت تراكيز العناصر لبعض من المعقدات الكليئية وبيين الجدول (٣-٨) نتائج التحاليل المذكورة في أعلاه. ولدى مقارنة القيم المستحصلة عمليا مع تلك المحسوبة نظريا لوحظ التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المضافة من الليكاند إلى الأيون الفلزي (النسبة المولية) التي تؤكد صحة قياساتنا الطيفية والمذكورة في الفقرة (٣-٤) من هذا الفصل. الأمر الذي ينتهي بها إلى صحة الصيغ المقترحة لهذه المعقدات.

جدو □ (٨:٣): نتائج التحليل الدقيق للعناصر وحساب نسبة الفلز لكل من الليكاندات ومعقداتها الكليتيية مع الأيونات الفلزية.

Compound	C%	H%	N%	Metal%
	Cal.	Cal.	Cal.	Cal.
	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)
$C_{29}H_{26}N_6O_3$	68.77 (69.54)	5.13 (5.12)	16.60 (16.56)	
$C_{29}H_{26}N_6O_2$	71.02 (72.00)	5.30 (5.26)	17.14 (17.12)	
$C_{33}H_{26}N_6O_2$	73.60 (74.55)	4.83 (4.81)	15.61 (15.56)	
$C_{33}H_{26}N_6O_3$	71.48 (72.32)	4.69 (4.61)	15.16 (15.12)	
$(C_{29}H_{26}N_6O_3)Cu$	61.31 (62.15)	4.22 (4.20)	14.80 (14.77)	11.19 (10.65)
$(C_{29}H_{26}N_6O_3)Ni$	61.84 (62.73)	4.26 (4.23)	14.92 (14.88)	10.43 (10.05)
$(C_{29}H_{26}N_6O_3)Co$	61.81 (62.65)	4.26 (4.25)	14.92 (14.90)	10.46 (10.42)
$(C_{29}H_{26}N_6O_2) Cu$	63.09 (64.01)	4.35 (4.33)	15.23 (15.19)	11.52 (12.10)
$(C_{29}H_{26}N_6O_2) Ni$	63.65 (64.28)	4.39 (4.36)	15.36 (15.31)	10.73 (10.18)
$(C_{29}H_{26}N_6O_2) Co$	63.62 (64.35)	4.38 (4.34)	15.35 (15.28)	10.77 (10.36)
$(C_{33}H_{26}N_6O_2) Cu$	66.05	4.00	14.01	10.59

	(66.90)	(3.98)	(13.97)	(11.42)
(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₂) Ni	66.58 (67.15)	4.03 (4.00)	14.12 (14.09)	9.86 (10.27)
(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₂) Co	66.56 (67.25)	4.03 (4.01)	14.11 (14.06)	9.90 (10.35)
(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₃) Cu	64.33 (65.05)	3.89 (3.85)	13.64 (13.59)	10.32 (9.95)
(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₃) Ni	64.84 (65.45)	3.92 (3.90)	13.75 (13.71)	9.61 (9.12)
(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₃) Co	64.81 (65.32)	٣,٩٢ (٨٩)	13.74 (13.68)	9.64 (9.21)

ملاحظة: القيم ما بين الأقواس تمثل القيم العملية

Molar conductivity measurement

9.3 قياسات التوصيلة المولارية

تعتبر التوصيلة الكهربائية إحدى الوسائل البسيطة المهمة لمعرفة الصيغ الأيونية للمركبات في محاليلها^(٩٨). وتتناسب درجة التوصيلة الكهربائية طردياً مع الفصائل المشحونة في المحلول^(٩٩) فهي تأخذ القيم الواطئة التي قد تقارب الصفر عند عدم امتلاك المعقد للصفة الأيونية. وتستخدم في الغالب المذيبات العضوية مثل سيانيد الميثيل (Methyl cyanide) والنتروميثان (Nitro methane) وثنائي ميثيل فورمايد (DMF) وثنائي ميثيل أو كسيد الكبريت (DMSO) وغيرها. وذلك لامتلاكها ثابت عزل عال ولزوجة واطئة^(١٠٠). فيما يستبعد الماء بوصفه مذيباً في عملية قياس التوصيل المولاري للمركبات التناسقية وذلك لصعوبة ذوبان هذه المركبات في المذيب المذكور أحياناً أو تفكك هذه المعقدات في أحيان أخرى. ويوضح الجدول (٣-٩) قيم التوصيلة المولارية لألكتروليتات متعددة في مذيبات مختلفة^(٩٨).

جدول (٩:٣): قيم التوصيلة الكهربائية المولارية عند التركيز (1×10^{-3}) مولاري لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة

Solvent	Non-Electrolyte	Electrolyte Type			
		1:1	١:٢	١:٣	١:٤
Water	0.0	١٢٠	240	360	480
Ethanol	0-20	35-45	70-90	120	١٦٠
Nitro Methane	0-20	75-95	150-180	220-260	290-330
Methyl Cyanide	0-30	120-160	220-300	340-420	500
DMF	0-30	65-90	130-170	200-240	٣٠٠
DMSO	0-20	30-40	70-80	-	-

تم قياس التوصيلة المولارية لمحاليل المعقدات الكلتيية الصلبة للأيونات المعنية بالدراسة مع ليكاندات الأزو أزوميثين السالفة الذكر وبتراكيز (1×10^{-4}) مولاري لكل معقد في مذبي الإيثانول وثنائي مثيل أو كسيد الكبريت وفي درجة حرارة المختبر وقد أدرجت نتائج القياسات في الجدول (٣-١٠) وقد بينت النتائج انعدام الصفة الأيونية لهذه المعقدات. وقد اتفقت نتائجنا هذه مع ما ورد في الأدبيات^(١١) لمعقدات خالية من الصفة الأيونية. مما يشير لارتباط الليكاندات بشكلها الأيوني ثنائي الشحنة السالبة بعد فقدانها لبروتوني مجموعتي الهيدروكسيل الموقفي أورثو وحلقة السلسلة السلسلية.

جدول (٣-١٠): قيم التوصيلة المولارية لمحاليل معقدات ليكاندات الأزو آزوميثين في الإيثانول و نائي مثيل أوكسيد الكبريت بتركيز (1×10^{-4}) مولاري وفي درجة حرارة المختبر

No	Complexes	Λ_m (S.mol ⁻¹ .cm ²)	
		In(EtOH)	In(DMSO)
1.	(C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₃)Cu	2.28	4.67
2.	(C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₃)Ni	3.72	5.43
3.	(C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₃)Co	3.5	5.12
4.	(C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₂) Cu	2.66	4.27
5.	(C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₂) Ni	4.30	5.56
6.	(C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₂) Co	3.24	4.69
7.	(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₂) Cu	3.11	5.32
8.	(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₂) Ni	4.15	6.15
9.	(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₂) Co	3.50	5.43
10.	(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₃) Cu	2.84	4.86
11.	(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₃) Ni	3.78	5.62
12.	(C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₃) Co	3.35	5.75

لقد تم التأكد من عدم وجود أيونات الكلوريد كأيونات مرافقة وذلك بإضافة محلول نترات الفضة المذابة في الماء المقطر إلى محاليل المعقدات الكلتيية في مذيب الإيثانول المطلق وقد لوحظ بقاء محلول المعقد رائقا وعدم ظهور أي راسب أو تعكر من جراء إضافة محلول النترات المشار إليه مما يشير إلى عدم وجود أيون الكلوريد.

10.3. قياسات الحساسية المغناطيسية

Magnetic Susceptibility Measurements

تعد قياسات الحساسية المغناطيسية وسيلة بسيطة ومهمة ويمكن من خلالها التوصل إلى الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات الفلزية^(١٠٢،١٠٣)، كونها توفر معلومات ضرورية عن حالة الأكسدة والترتيب الإلكتروني فضلاً عن عدد الإلكترونات المنفردة للأيون الفلزي في معقده. يعتبر المركب التناسقي بارامغناطيسي عند احتواء ذرته أو أيونه المركزي على إلكترونات منفردة. أما إذا احتوت هذه الذرة أو الأيون على إلكترونات مزدوجة إتصف المعقد بالدايا مغناطيسية. وتجدر الإشارة أن صفة البارامغناطيسية لاتتأثر بالذرات أو الجزيئات ذات الصفات الدايا مغناطيسية كجزيئات المذيب أو الليكاندات المحيطة بالذرة المركزية. سيما إذا كانت هذه الليكاندات كبيرة الحجم كونها مواد مخففة مغناطيسياً. أما الدايا مغناطيسية فأنها نتاج تأثير الحث المغناطيسي (Inductive effect) مجال الخارجي المؤثر في القيمة الألكترونية، ولهذا يجب إجراء التصحيح اللازم ضمن الجزيئة^(١٠٤) بإستعمال جداول باسكال. وفي دراستنا هذه تم إجراء قياسات المعيارية المغناطيسية للمعقدات الصلبة استكمالاً للمعلومات التي تفيدنا في اقتراح الصيغ التركيبية لهذه المعقدات. وقد جرت القياسات في درجة حرارة (٢٩٨) مطلقة وجرى حساب قيم العزم المغناطيسي (eff.) وفق المعادلات الآتية.

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{XATB.M}.....(1)$$

$$XA = Xm + D.....(2)$$

$$Xm = Xg \times Mwt.....(3)$$

أذ تمثل كل من
 T = درجة الحرارة المطلقة
 XA = الحساسية الذرية
 Xm = الحساسية المولارية
 Xg = الحساسية الغرامية (الوزنية)
 D = معامل التصحيح الدايمغناطيسي
 μ_{eff} = العزم المغناطيسي الفعال
 Mwt = الوزن الجزيئي الغرامي
 B.M = وحدة العزم المغناطيسي (بور مغناطون)

يبين الجدول (٣-١١) النتائج المستحصلة وقد تبين منها مايتي:

أظهرت قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) مع الليكاندات الأربعة والتي تراوحت بين (2.76 – 3.58) بور مغناطون أن هذه المعقدات قد تتخذ الأشكال المربعة المستوية ونحن نتفق في نتائجنا هذه مع ماجاء في الأدبيات^(١٠٥) بشأن قيم المعيارية المغناطيسية لمعقدات الكوبلت الثنائي المربعة المستوية.

أما معقدات النيكل (II) مع الليكاندات الأزو أزو ميثين المذكورة سابقاً فقد أظهرت قيماً للعزم المغناطيسي مقارنة للصفر أو الصفر في بعض الأحيان. الأمر الذي يؤكد صفة الدايمغناطيسية لهذه المعقدات. وتتفق هذه القيم مع نتائج معقدات النيكل (II) المربعة المستوية^(١٠٦).

كما بينت نتائج الحساسية المغناطيسية لمعقدات النحاس (II) لليكاندات الأربعة عزماً مغناطيسياً مقداره (1.51 – 1.67) بور مغناطون. إن القيم المشار إليها تدل بوضوح على وجود الصفة المغناطيسية الناتجة عن وجود إلكترون منفرد لأيون النحاس(II) في معقداته. كما تشير إلى أن المعقدات الكليتيية الأربعة تتخذ الشكل المربع المستوي⁽¹⁰⁷⁾.

Electronic spectra

١١,٣. الأطياف الألكترونية

بسبب الألوان التي تظهرها معقدات العناصر الانتقالية^(109,108) نلاحظ ظهور امتصاصات لهذه المعقدات عند أطوال موجية معينة في المنطقة المرئية من الطيف وترافق هذه الامتصاصات امتصاصات أخرى في المنطقة تحت الحمراء القريبة وفوق البنفسجية القريبة للمنطقة المرئية. ونتيجة التطور الحاصل في النظريات الناجحة التي تفسر الخصائص التي ترتبط بمركبات الفلزات الحاوية على أوربيتالات (d) ممتلئ جزئياً ، وفي الوقت الحاضر أصبح قياس الطيف المرئي جزءاً مهماً في تشخيص المعقدات وتعزى الامتصاصات في الأطياف الألكترونية الى الأنواع الأتية:

١-أطياف ترتبط أساساً بالليكاند وتعرف بطيف الليكاند.

٢-أطياف تتضمن انتقالات إلكترونية ما بين الفلز والليكاند وتسمى بأطياف نقل الشحنة (Charge transfer).

٣-أطياف ترتبط أساساً بالفلز الذي يتأثر بوجود الليكاند وتدعى اطياف $d - d$.

٤-أطياف ترتبط بالأيون المرتبط بالأيون المعقد.

سجلت الأطياف الألكترونية لمحاليل المعقدات الكليتيية ضمن المدى (٢٠٠-٨٠٠) نانومتر وباستخدام الإيثانول كمذيب . وفيما يأتي مناقشة التراكيب المتوقعة للمعقدات المحضرة اعتماداً على نتائج قياسات الأطياف الألكترونية.

١١,٣.١. معقدات النحاس (II)

تتخذ معقدات النحاس(II) الرباعية التناسق الشكل المربع المستوي بسبب التشوه الحاصل لوجود الإلكترون التاسع في أوربيتال (d) ويتضمن هذا التشوه استطالة الأصرتين الموجودتين في المحور العمودي وقصر الأواصر الأربعة الباقية.

Results and Discussion.....الفصل الثالث

أظهرت أطياف معقدات النحاس(II) رباعية التناسق ذات الشكل المربع المستوي نوعين من الانتقالات⁽¹¹⁰⁾ (${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$) و (${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$) حيث تظهر الحزم التابعة لهذه الانتقالات في المنطقة المحصورة بين (12000 – 16000) سم⁻¹.

أظهرت جميع المعقدات المحضرة مع جميع الليكاندات أنتقالات تراوحت بين (620 – 660) نانومتر (15151-16129) سم⁻¹ وهذا يشير إلى أن جميع هذه المعقدات إتخذت الشكل المربع المستوي.

٣, ١١, ٢ - معقدات النيكل (II)

تنقسم أوربيتالات (d) الخمسة المنحلة لأيون النيكل (II) في المربع المستوي تحت تأثير المجال البلوري لذا فإن الطيف الألكتروني لهذه المعقدات يحتوي على حزمتي امتصاص تظهر عند (15000 – 23000) سم⁻¹ و (23000 – 27000) سم⁻¹ (^{112,111}) وتعود هذه الحزم الى الانتقالات الألكترونية .



أظهرت قياسات الطيف الألكتروني لجميع المعقدات المدروسة حزم امتصاص عند (390 – 460) نانومتر (22222-925641) سم⁻¹ وهذا يشير الى أن جميع معقدات النيكل (II) تأخذ الشكل المربع المستوي.

٣, ١١, ٣ - معقدات الكوبلت (II)

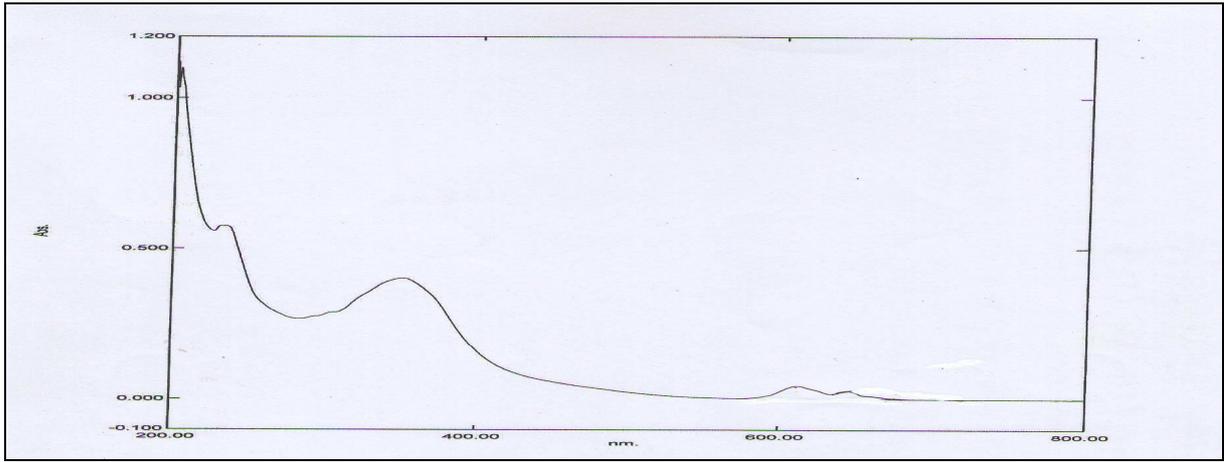
تظهر معقدات الكوبلت (II) واطئة البرم ذات الشكل المربع المستوي ثلاث حزم امتصاص مميزة هذا ماجاءت به الأدبيات^(١١٣,١١٤) حيث تظهر هذه الحزم عند الترددات (4500 – 4900) سم⁻¹ و (7000 – 7500) سم⁻¹ والثالثة عند (17500 – 18000) سم⁻¹ وهي تعود الى الانتقالات (${}^2E_g \longrightarrow {}^2A_{1g}$) و (${}^2E_g \longrightarrow {}^2A_{1g}$) و (${}^2E_g \longrightarrow {}^2E_g$) على التوالي.

أظهرت معقدات الكوبلت المحضرة في هذه الدراسة حزم امتصاص عند الترددات (540 – 580) نانومتر (17241 – 18518) سم⁻¹ وقد توافق هذه الحزم الشكل المربع المستوي لمعقدات الكوبلت. وتبين الأشكال من (٣-١٣) إلى (٣-٢٤) الأطياف الألكترونية لمعقدات الكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية التكافؤ ويبين الجدول (٣-١١) نتائج قياسات الأطياف الألكترونية والحساسية المغناطيسية والأشكال الفراغية المقترحة.

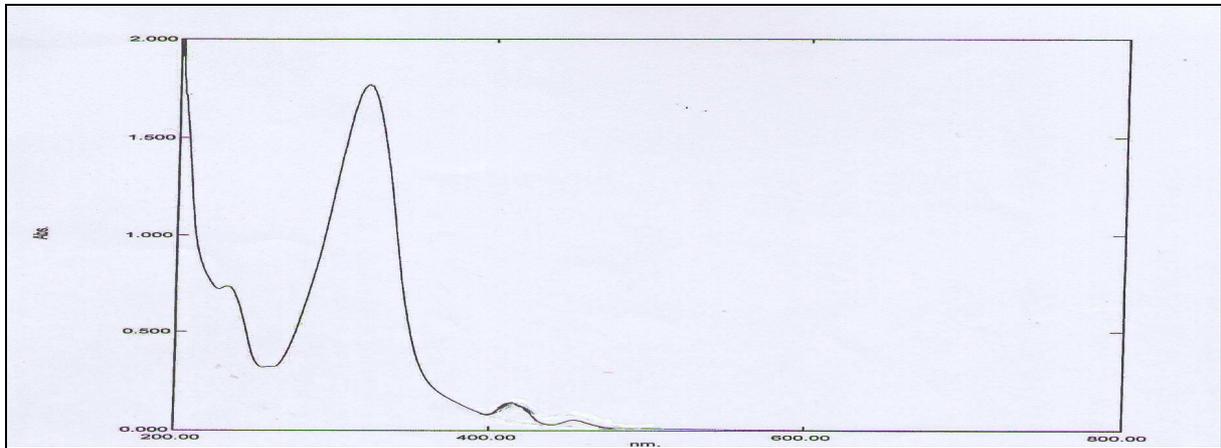
جدو (١١-٣): الأطياف الالكترونية والقياسات المغناطيسية لمعقدات النحاس والنيكل والكوبلت الثنائية مع الليكاندات (L₁, L₂, L₃, L₄)

No	Complex	Assignment	Absorption bands(cm-1)	μ_{eff} (B.M)	Proposed structure
١	CuL1	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$ ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$	١٥٦٢٥ ١١٦٣٩٣	1.59	S.p
٢	NiL1	${}^1A_{1g}(F) \longrightarrow {}^1A_{2g}$ ${}^1A_{1g}(F) \longrightarrow {}^1B_{1g}$	٢١٩٧٨ ٢٣٨٠٩	0.00	S.p
٣	CoL1	${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ ${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2T_{1g}$	١٦٩٤٩ ١٧٥٤٣	2.76	S.p
٤	CuL2	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$	١٥١٥١ ١٦٠٠٠	1.63	S.p
٥	NiL2	${}^1A_{1g}(F) \longrightarrow {}^1B_{1g}$ ${}^1A_{1g}(F) \longrightarrow {}^1A_{2g}$	٢٠٨٣٣ ٢٢٧٢٧	0.50	S.p
٦	CoL2	${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2T_{1g}$ ${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$	١٧٣٩١ ١٨٣٤٨	2.99	S.p
٧	CuL3	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$	١٤٧٠٥ ١٥٨٧٣	1.67	S.p
٨	NiL3	${}^1A_{1g}(F) \longrightarrow {}^1B_{1g}$ ${}^1A_{1g}(F) \longrightarrow {}^1A_{2g}$	٢٣٢٥٥ ٢٥٦٤١	0.00	S.p

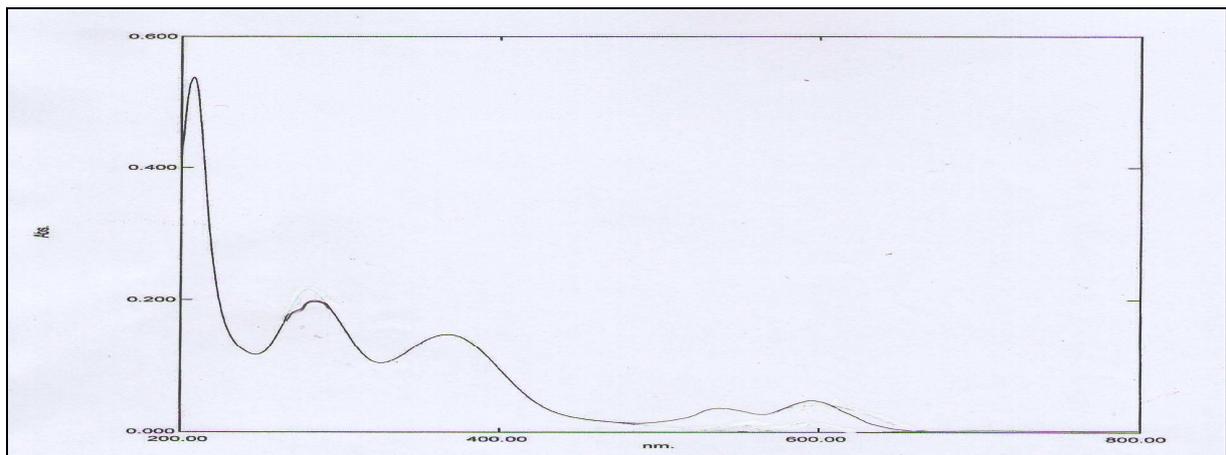
٩	CoL3	${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2T_{1g}$ ${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$	١٧٠٩٤ ١٨٣٤٨	3.51	S.p
١٠	CuL4	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$	١٥٦٢٥ ١٦٦٦٠	1.67	S.p
١١	NiL4	${}^1A_{1g}(F) \longrightarrow {}^1B_{1g}$ ${}^1A_{1g}(F) \longrightarrow {}^1A_{2g}$	٢٢٢٢٢ ٢٣٨٠٩	0.00	S.p
١٢	CoL4	${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2T_{1g}$ ${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$	١٧٢٤١ ١٨١٨١	3.58	S.p



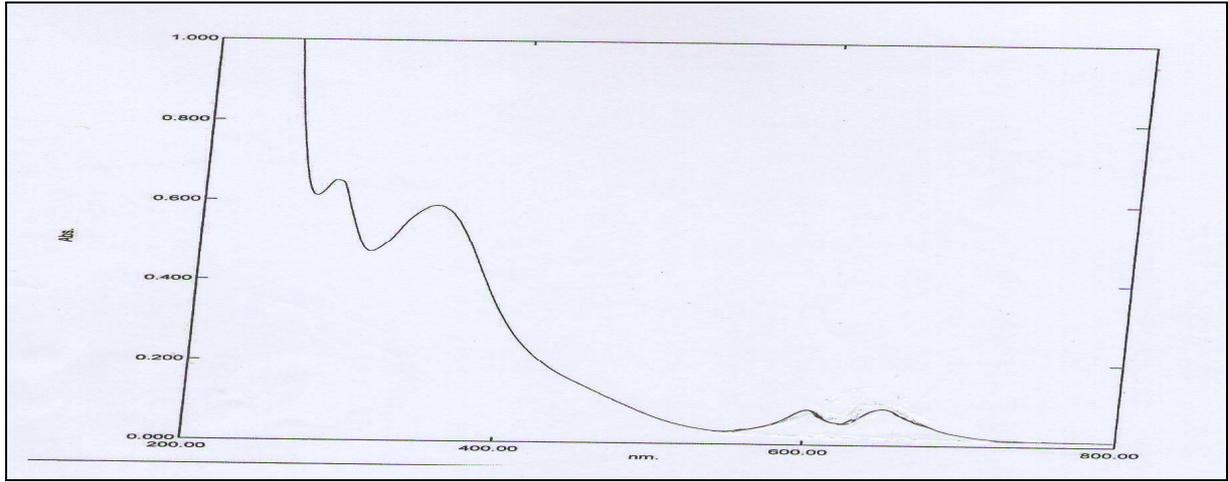
شكل (٣-١٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[CuL_1]$



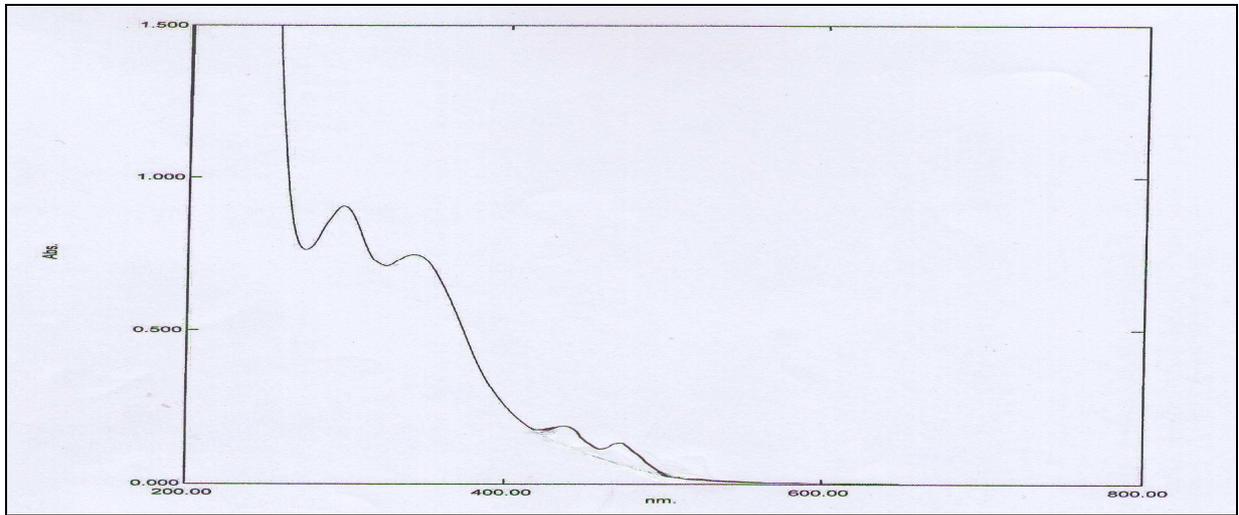
شكل (٣-١٤) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[NiL_1]$



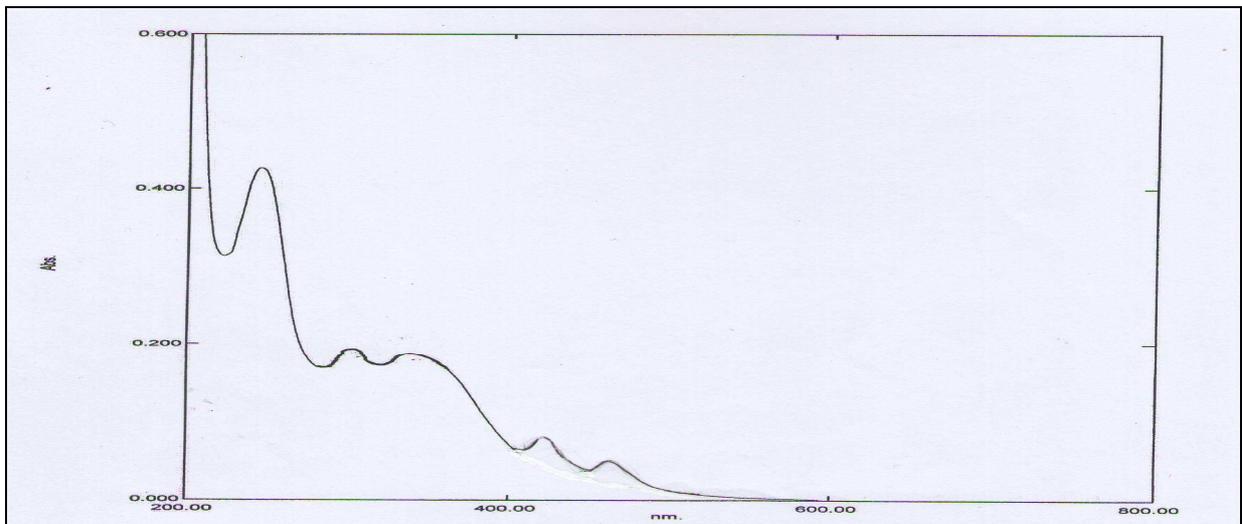
شكل (٣-١٥) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[CoL_1]$



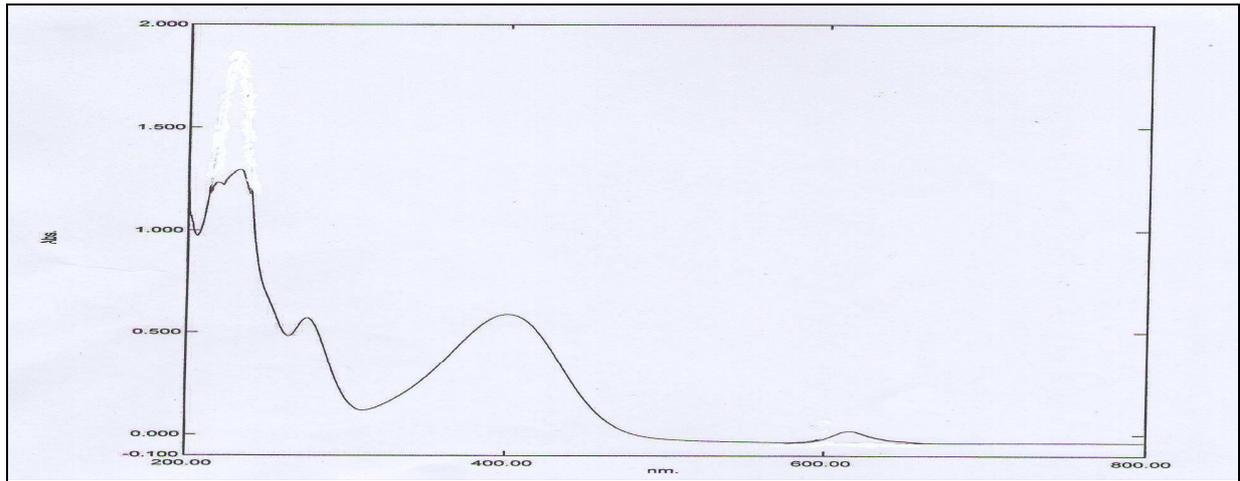
شكل (١٦-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[CuL_2]$



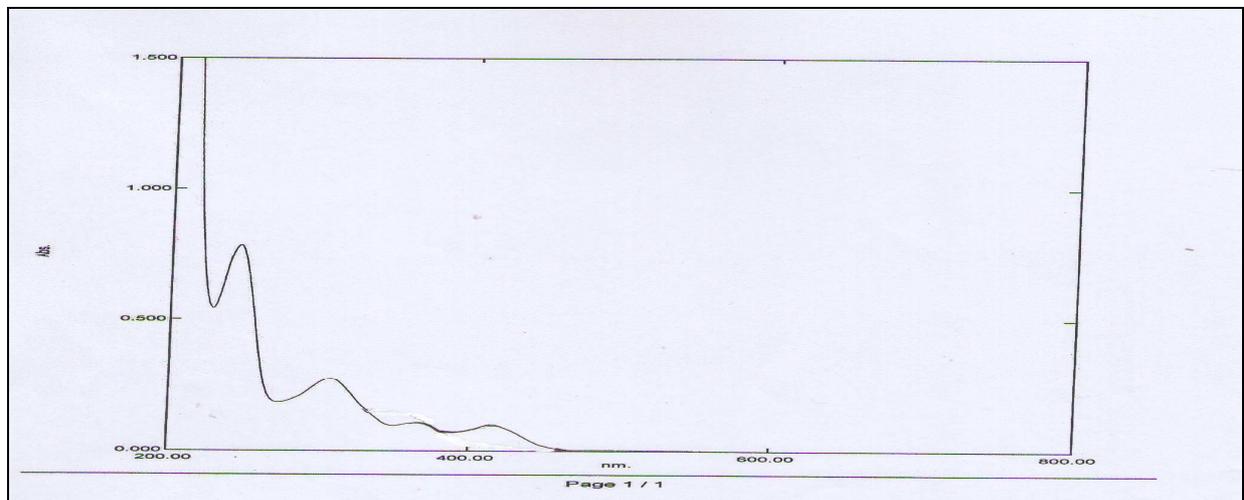
شكل (١٧-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[NiL_2]$



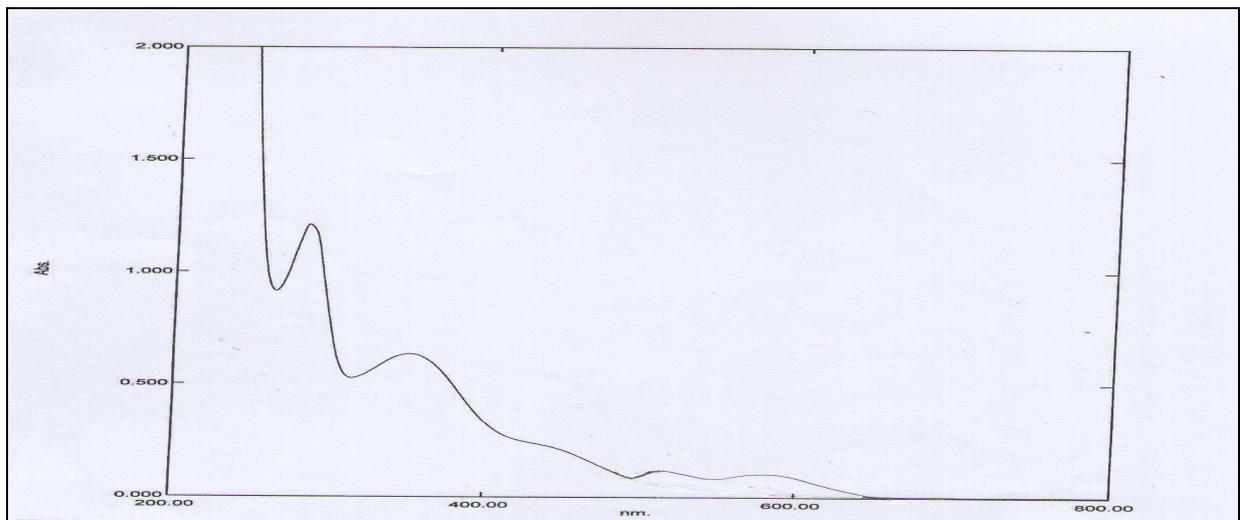
شكل (١٨-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[CoL_2]$



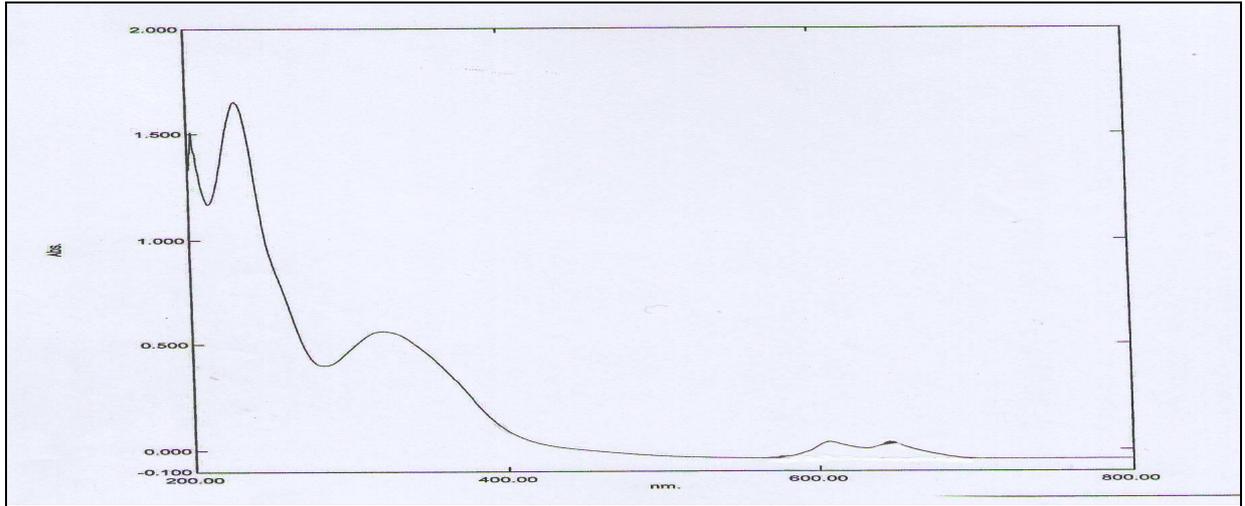
شكل (١٩-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[CuL_3]$



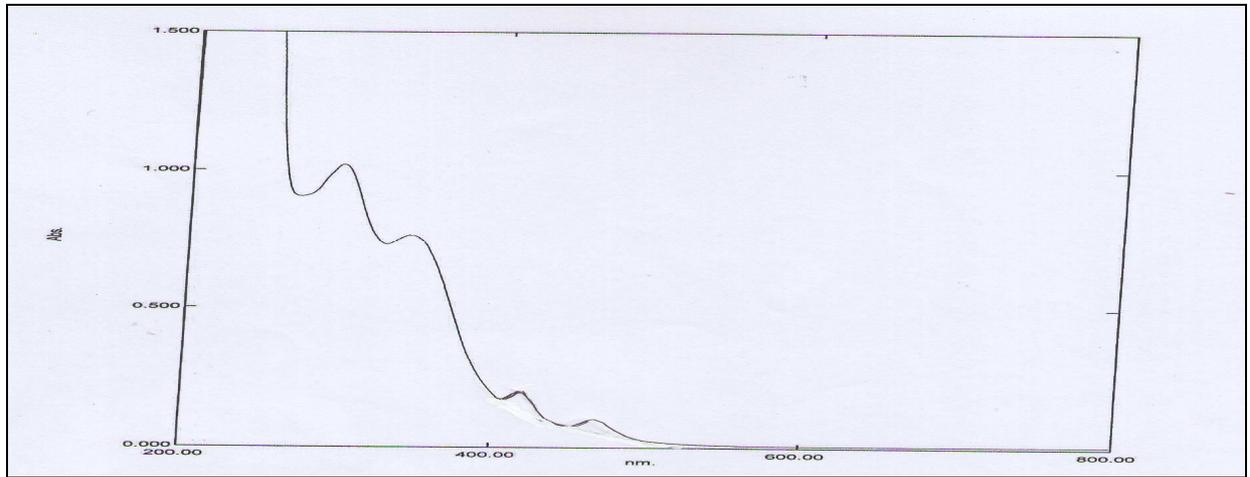
شكل (٢٠-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[NiL_3]$



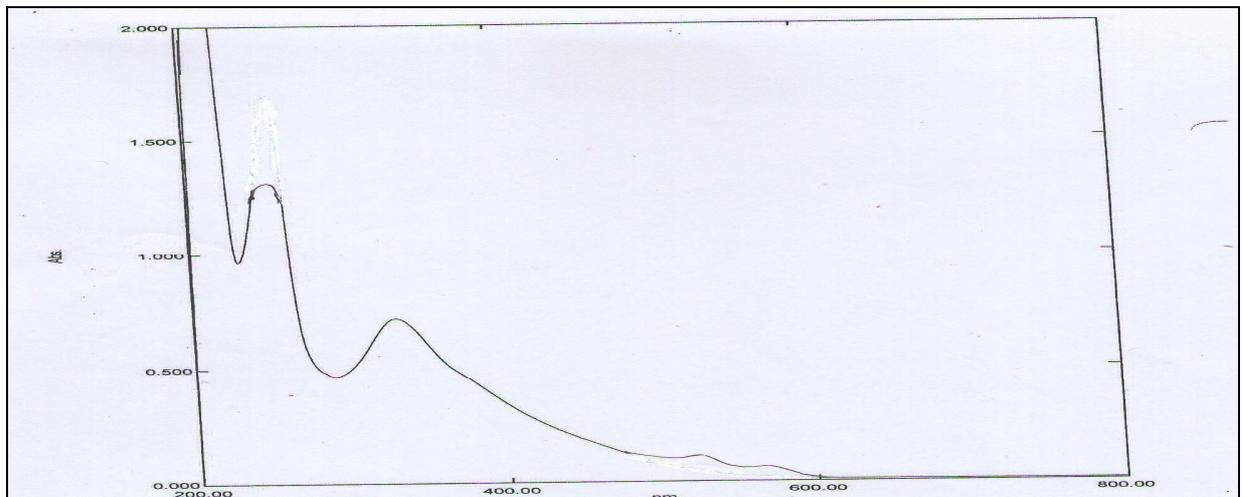
شكل (٢١-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[CoL_3]$



شكل (٢٢-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[CuL_4]$



شكل (٢٣-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[NiL_4]$



شكل (٢٤-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[CoL_4]$

Infrared

١,٢,٣. أطيف الأشعة تحت الحمراء

Spectra

تعتبر أطيف الأشعة تحت الحمراء إحدى وسائل التشخيص الطيفية لليكاندات العضوية ومعقداتها الفلزية ويعتمد ظهور مواقع الحزم على المجاميع الفعالة وطبيعتها في المركب. درست الليكاندات العضوية ومعقداتها الكليتيية المحضرة بوساطة أطيف الأشعة تحت الحمراء وعلى شكل أقراص بروميد البوتاسيوم (KBr disk) وضمن المدى (٤٠٠ - ٤٠٠٠) سم^{-١}.

بين المسح الأدبي قلة الدراسات في هذا المجال ويعزى السبب إلى قلة مركبات الأزو أزوميثين المحضرة مقارنة بغيرها من المركبات العضوية. كذلك تبرز المشكلة في صعوبة تفسير أطيف الليكاندات ومعقداتها الكليتيية وعلى حد سواء وذلك لحصول التداخلات الكثيرة الحاصلة بين الحزم العائدة إلى الحلقات الأروماتية المرتبطة بمجموعتي الأزو الجسرية والأزو ميثين. وعند تفحصنا لأطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات (L₁)، (L₂)، (L₃) و (L₄) ومعقداتها مع الأيونات موضوع البحث لوحظ ظهور حزم امتصاص مميزة لمجاميع عدة نذكر منها (O-H) و (C-H) و (C=N) و (N=N) وغيرها.

لقد تم تحديد مواقع الحزم لليكاندات ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات بشأن الجزيئات المكونة لليكاند. إذ تم تشخيص حزم الامتصاص لليكاندات العضوية الأشكال من (٣-25) إلى (٣-28) وملاحظة التغيرات الحاصلة لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر هذه الليكاندات مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات والموضحة أطيفها في الأشكال (٣-29) إلى (٣-40).

لقد أظهرت أطيف هذه المعقدات تشابهاً فيما بينها ولكنها تختلف عن أطيف الليكاندات وقد يعزى هذا التشابه إلى وجود ذات التأثيرات على اهتزازات الليكاندات^(١١٥) ولغرض متابعة التغيرات الحاصلة على هذه الحزم فقد قسمت كل من هذه الأطيف إلى منطقتين.

١. المنطقة المحصورة بين (٤٠٠٠-١٧٠٠) سم^{-١}

أظهرت أطيف ليكاندات الأزو أزوميثين والمحضرة في هذه الدراسة حزم امتصاص ضعيفة وعريضة ضمن المنطقة المحصورة (٣٤٥٠-٣٤٣٠) سم^{-١} من الطيف تعود إلى الاهتزاز المطي لأصرة (O-H) ν لمجموعة الهيدروكسيل للحلقة المتجانسة^(١١٦) والتي ترتبط بأصرة هيدروجينية ضمنية مع ذرة النيتروجين لمجموعة الأزوميثين. إن ظهور أو غياب هذه الحزمة مقرون بقوة الأصره المشار إليها ولدى مقارنة أطيف الليكاندات المذكورة مع أطيف معقداتها لوحظ تغير في موقع وشدة هذه الحزمة مما قد يشير إلى دخول ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل في عملية التناسق بعد فقدانها لبروتونها^(١١٧).

كما أظهرت أطيف الليكاندات حزم امتصاص ضعيفة الشدة عند الترددات (٢٩٦٠-٢٩٢٠) سم^{-١} تعود إلى التذبذب الأمتطاطي لأصرة (C-H) ν ^(١١٦) الأليفاتية والأروماتية على التوالي ولدى ملاحظة أطيف المعقدات

الكليتيية لم يلحظ أي تغير ذو شأن بالموقع والشدة لترددات المجموعة المذكورة مما يشير الى عدم اشتراكها في عملية التناسق.

٢. المنطقة المحصورة بين (١٧٠٠-٤٠٠) سم^{-١}

تمتاز هذه المنطقة بأهميتها كونها تضم معظم حزم الامتصاص الخاصة بالمجاميع الفعالة بالليكاندات كمجاميع (C=N) و (N=N) و (C=C) و (M - N) و (M - O) وغيرها ، والتي غالباً ماتتأثر وتعاني من تغيرات جراء عملية التناسق مع الأيون الفلزي.

لقد لوحظ إزاحة لبعض حزم الامتصاص سواء نحو ترددات أعلى أو أوطأ. أو حدوث تغيرات في الشكل والشدة لبعض من حزم الامتصاص قد يعزى سببها إلى حصول التناسق بين الذرات المانحة في الليكاندات والأيونات الفلزية (118,119) ولدى متابعة التغيرات الحاصلة على الأطياف يمكن إيجازها كالآتي.

أظهرت أطياف الليكاندات حزم امتصاص قوية الشدة ضمن المدى (١٦٤٠ - ١٦٢٠) سم^{-١} من الطيف وتعود هذه الحزم إلى ترددات اهتزاز الأصرة $\nu(C=N)$ (120) وعند مقارنة هذه الأطياف مع أطياف المعقدات الكليتيية لوحظ انزياح هذه الحزم نحو ترددات أوطأ بمقدار (٦٠-١٥) سم^{-١} وقد يعزى ذلك الى حدوث اللاموقعية لألكترولونات الفلز ونشوء ظاهرة التآصر الرجوعي مما يؤدي إلى تغير رتبة الأصرة $\nu(C=N)$ (121,122)

كما أظهرت أطياف الليكاندات وجود حزم امتصاص ضعيفة الشدة عند المدى (١٤٩٠ - ١٤٨٠) سم^{-١} تعزى الى اهتزاز مجموعة الأزو الجسرية $\nu(N=N)$ (123). ولم يلحظ أي تغير في موقع هذه المجموعة في أطياف المعقدات الفلزية مما يشير الى عدم اشتراكها في عملية التناسق.

كذلك أظهرت أطياف الليكاندات حزم امتصاص متوسطة الشدة عند الترددات (١٤٢٠-١٣٥٥) سم^{-١} تعود إلى تردد انحناء مجموعة (O - H) وقد أزيحت بمقدار (٦٠-١٥) سم^{-١} في أطياف المعقدات الفلزية لهذه الليكاندات مما يشير بوضوح لحصول عملية التناسق لأوكسجين هذه المجموعة مع الأيون الفلزي .

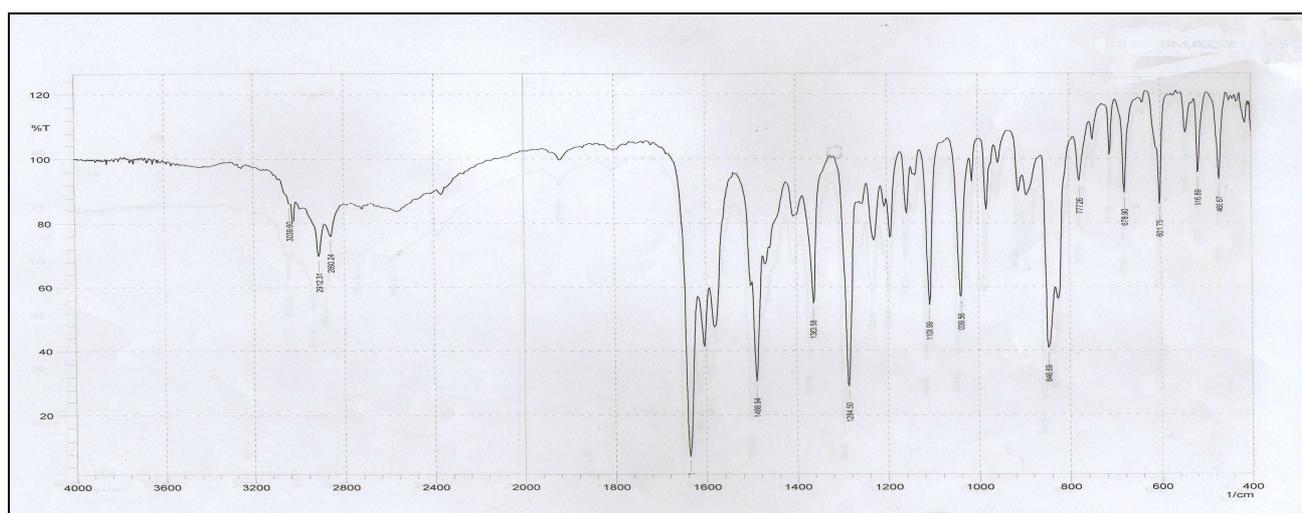
كما أظهرت أطياف المعقدات الكليتيية حزم امتصاص ضعيفة الشدة عند الترددات (٦٠٠-٤٨٠) سم^{-١} وقد أعزيت هذه الحزم إلى اهتزازات المط للأواصر $\nu(M - N)$ و $\nu(M - O)$ على التوالي (124,125).

ويبين الجدول (٣-١٢) التغيرات التي تم التطرق إليها . إن هذه التغيرات قد تكون دليلاً يضاف إلى ماسبق من أدلة في حصول عملية التناسق بين ليكاندات الأزو أروميئين والأيونات الفلزية المعنية بالدراسة.

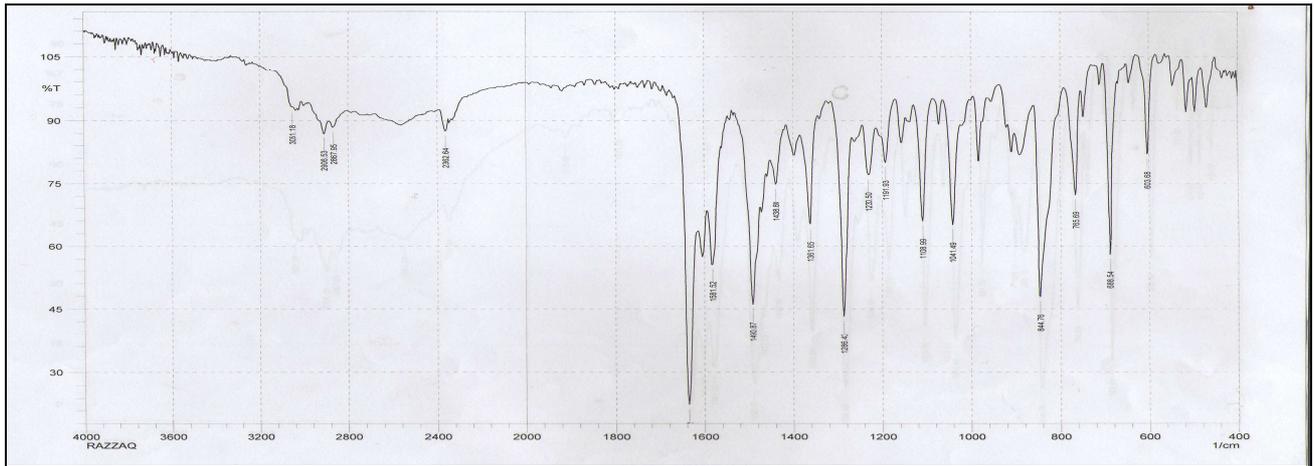
جدول (3-12): قيم ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدة سم⁻¹ لليكاندات المحضرة ومعقداتها

Compound	$\nu(\text{O} - \text{H})$	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aliphatic	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aromatic	$\nu(\text{C} = \text{N})$	$\nu(\text{N} = \text{N})$	$\nu(\text{C} - \text{O})$	$\nu(\text{M} - \text{N})$	$\nu(\text{M} - \text{O})$
L ₁	(3450)br	(2912)w	(3039)w	(1650)s	(1485)w	(1232)w		
CuL ₁	(3420)br	(2920)w	(3033)w	(1625)s	(1483)w	(1191)w	(516)w	(476)w
NiL ₁	(3440)br	(2906)w	(3020)w	(1605)s	(1485)w	(1200)w	(523)w	(415)w
CoL ₁	(3446)br	(2933)w	(3026)w	(1635)s	(1485)w	(1228)w	(497)w	(476)w
L ₂	(3420)br	(2906)w	(3051)w	(1640)s	(1490)w	(1230)w		
CuL ₂	(3400)br	(2905)w	(3030)w	(1610)s	(1492)w	(1280)w	(524)w	(472)w
NiL ₂	(3430)br	(2906)w	(3010)w	(1605)s	(1490)w	(1226)w	(501)w	(418)w
CoL ₂	(3410)br	(2906)w	(3010)w	(1605)s	(1491)w	(1240)w	(520)w	(415)w
L ₃	(3470)br	(2941)w	(3062)w	(1620)s	(1485)w	(1217)w		
CuL ₃	(3445)br	(2925)w	(3040)w	(1640)s	(1485)w	(1220)w	(520)w	(455)w
NiL ₃	(3465)br	(2995)w	(3010)w	(1610)s	(1482)w	(1228)w	(538)w	(453)w
CoL ₃	(3440)br	(2920)w	(3005)w	(1615)s	(1485)w	(1225)w	(503)w	(420)w
L ₄	(3450)br	(2920)w	(3064)w	(1630)s	(1481)w	(1217)w		
CuL ₄	(3420)br	(2921)w	(3024)w	(1610)s	(1476)w	(1195)w	(518)w	(418)w
NiL ₄	(3410)br	(2976)w	(3010)w	(1606)s	(1479)w	(1224)w	(536)w	(418)w
CoL ₄	(3469)br	(2930)w	(3035)w	(1612)s	(1478)w	(1209)w	(522)w	(476)w

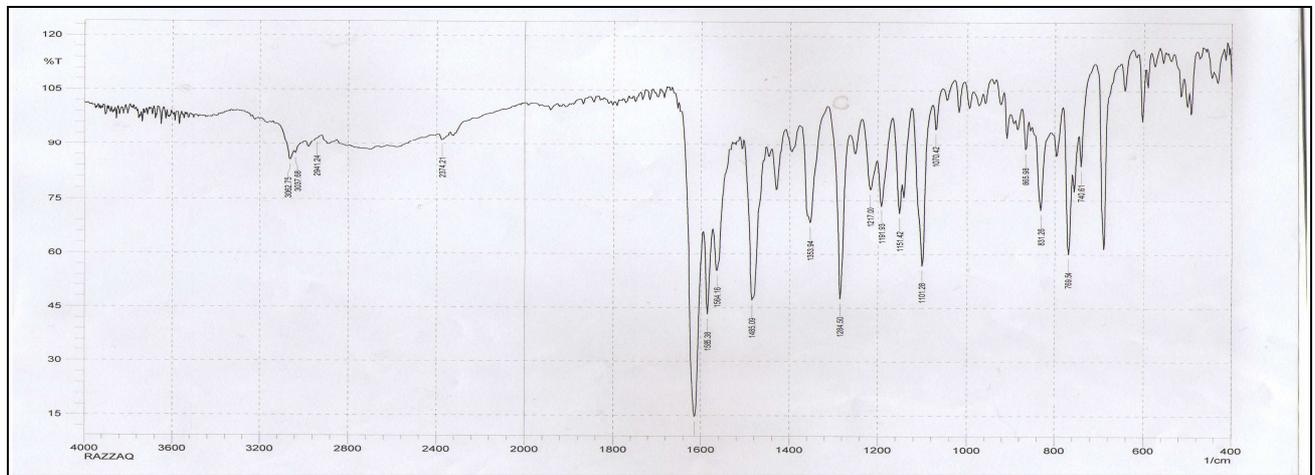
br = broad, S = strong, w = weak



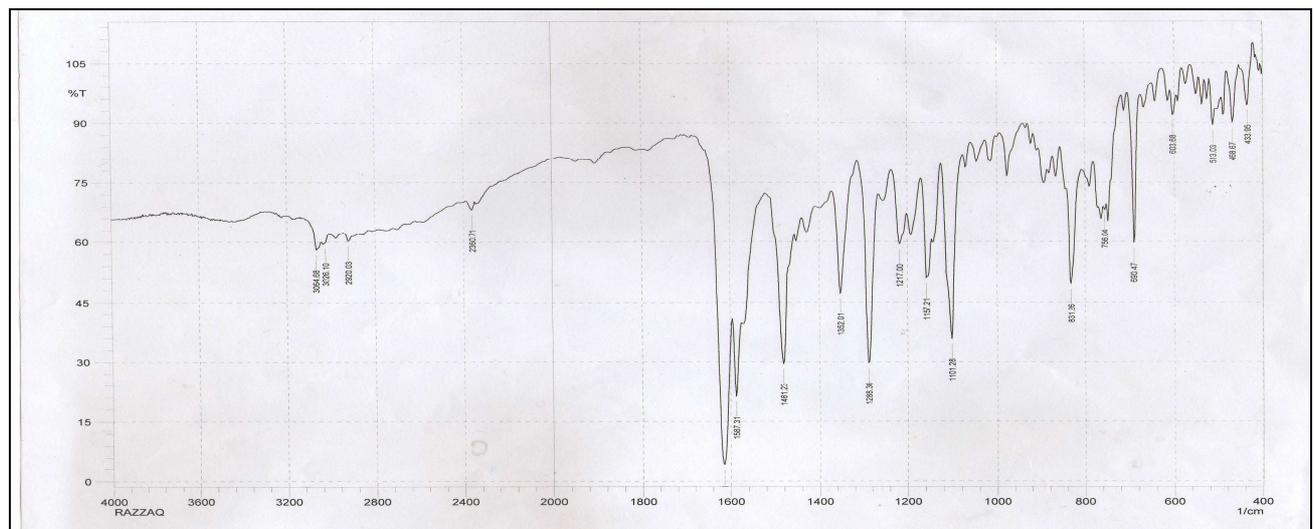
شكل (٣-٢٥): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L1)



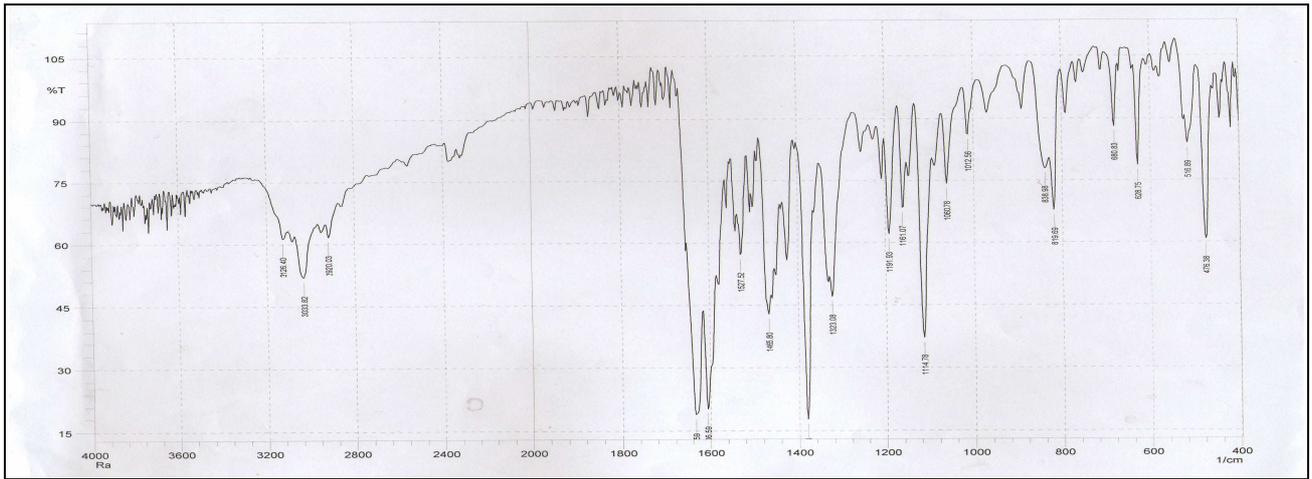
شكل (٣-٢٦): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L₂)



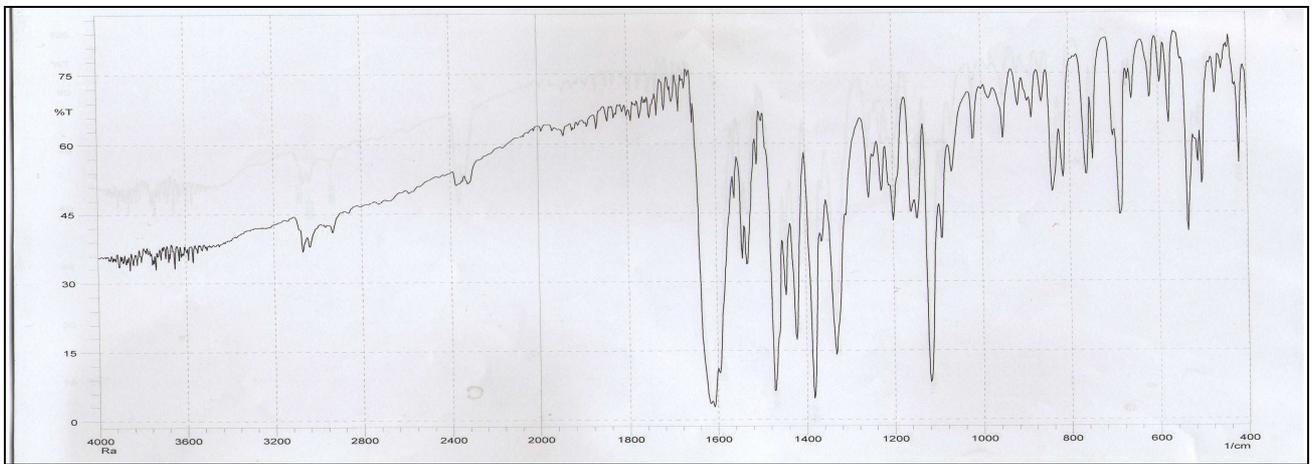
شكل (٣-٢٧): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L₃)



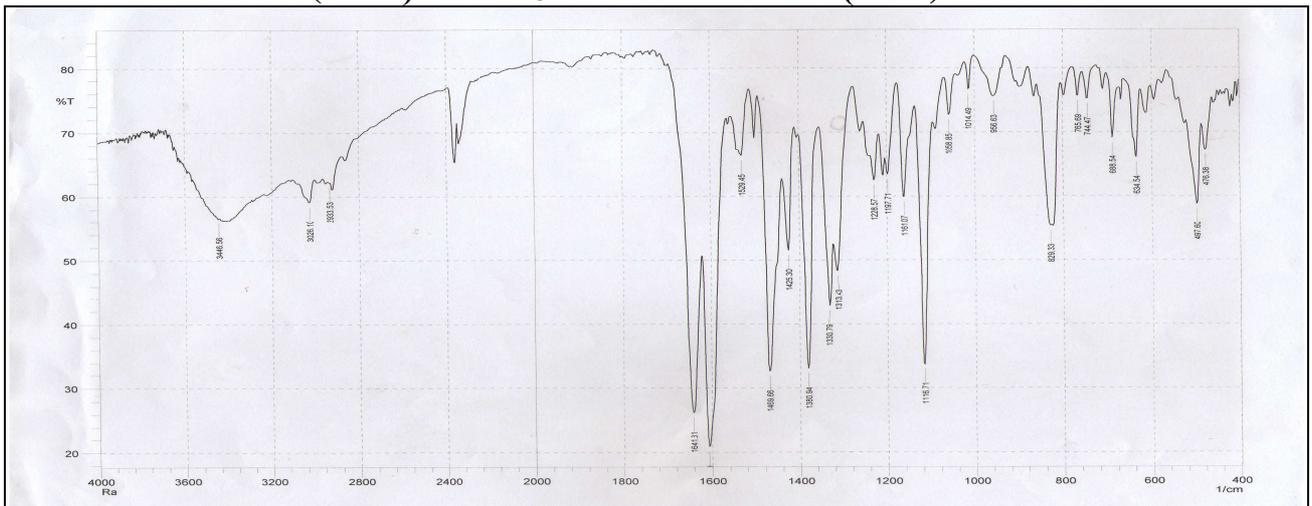
شكل (٣-٢٨): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L₄)



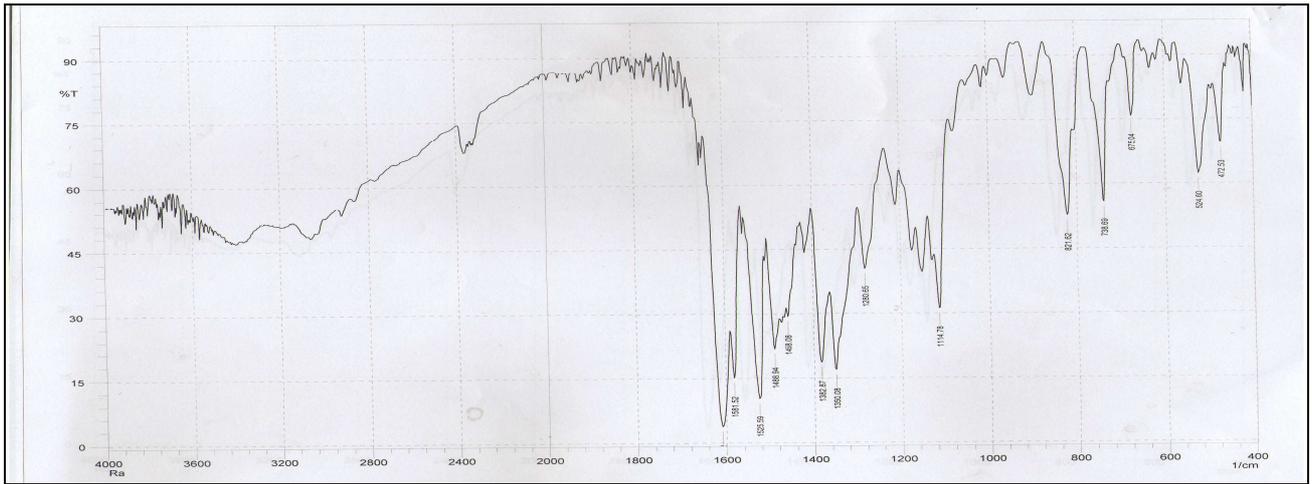
شكل (٣-٢٩): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL1)



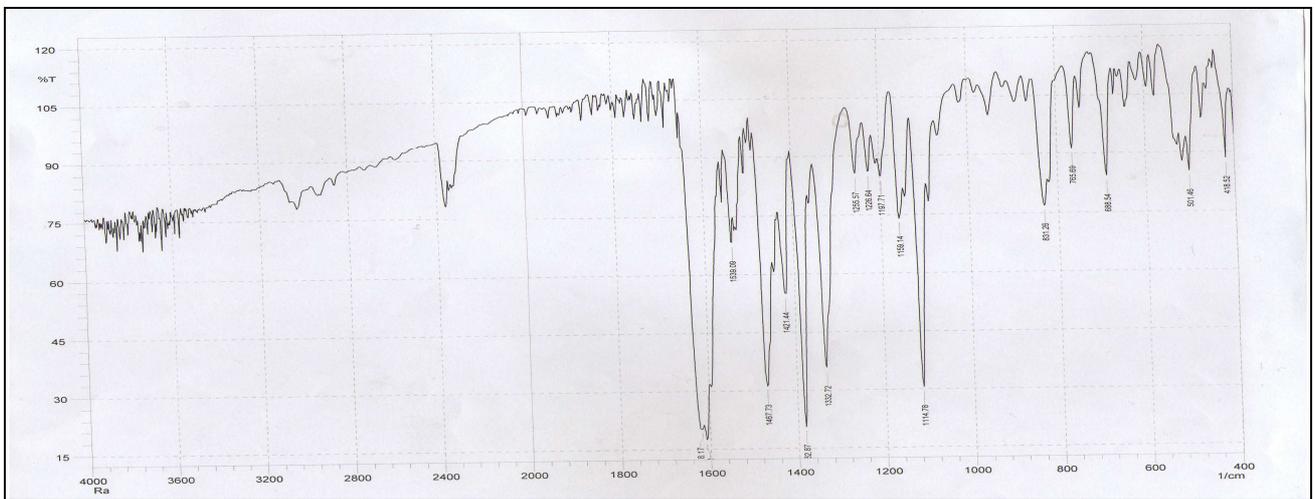
شكل (٣-٣٠): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL1)



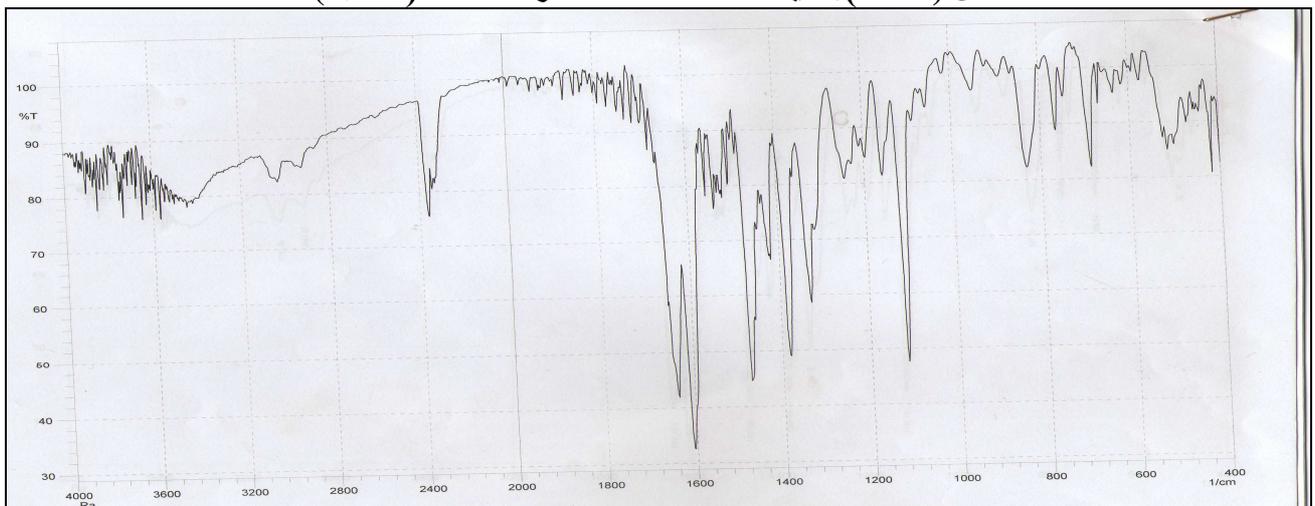
شكل (٣-٣١): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CoL1)



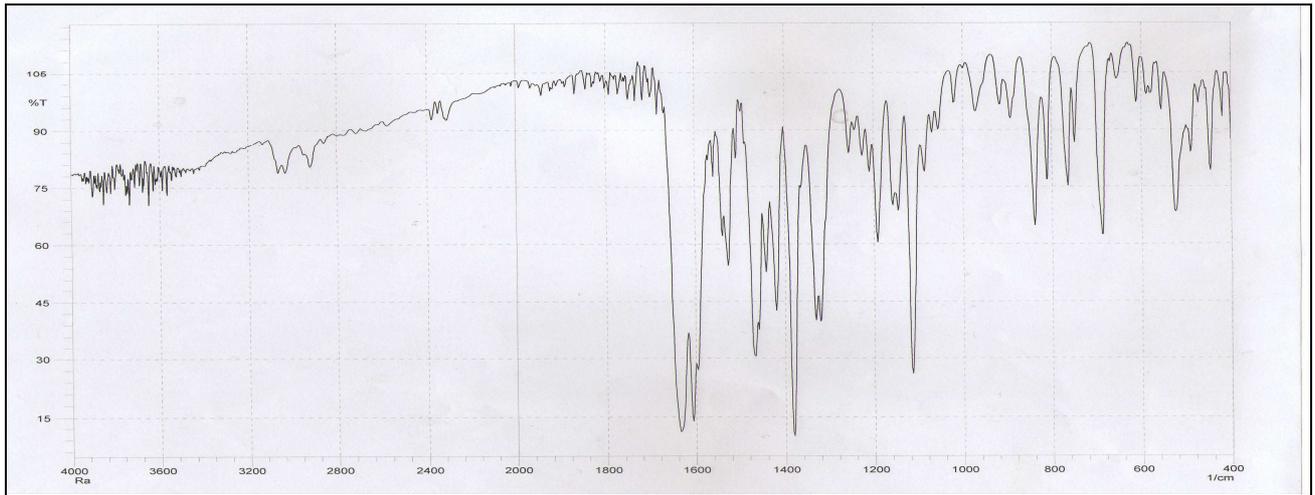
شكل (٣٢-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL2)



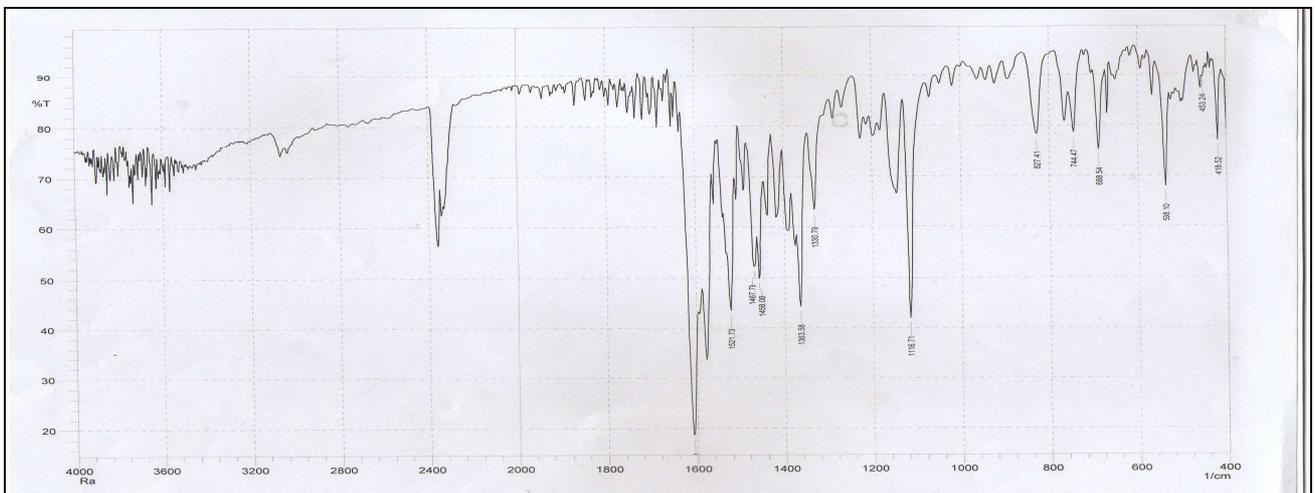
شكل (٣٣-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL2)



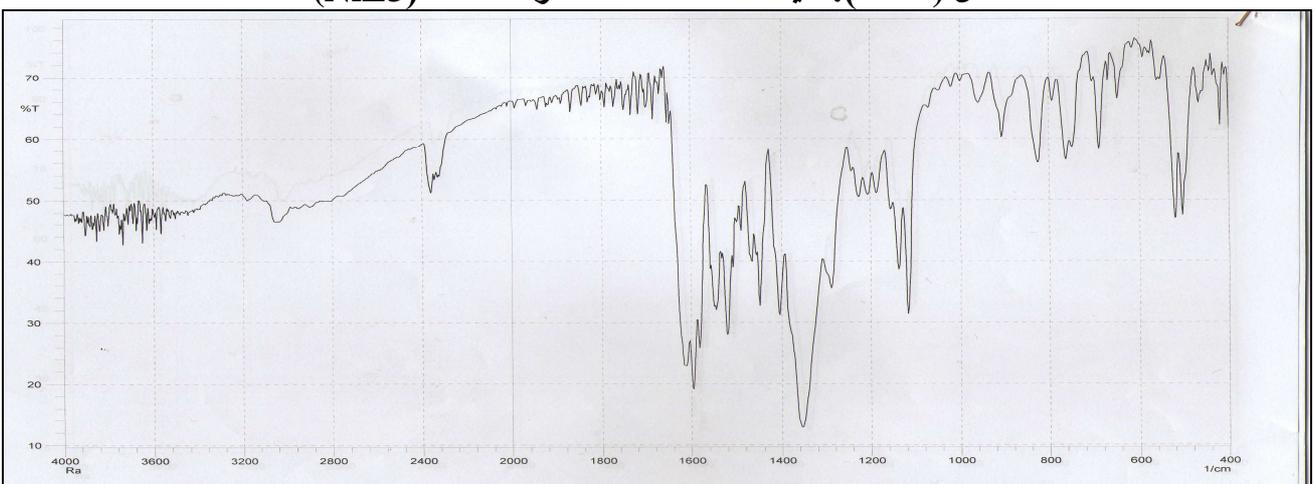
شكل (٣٤-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CoL2)



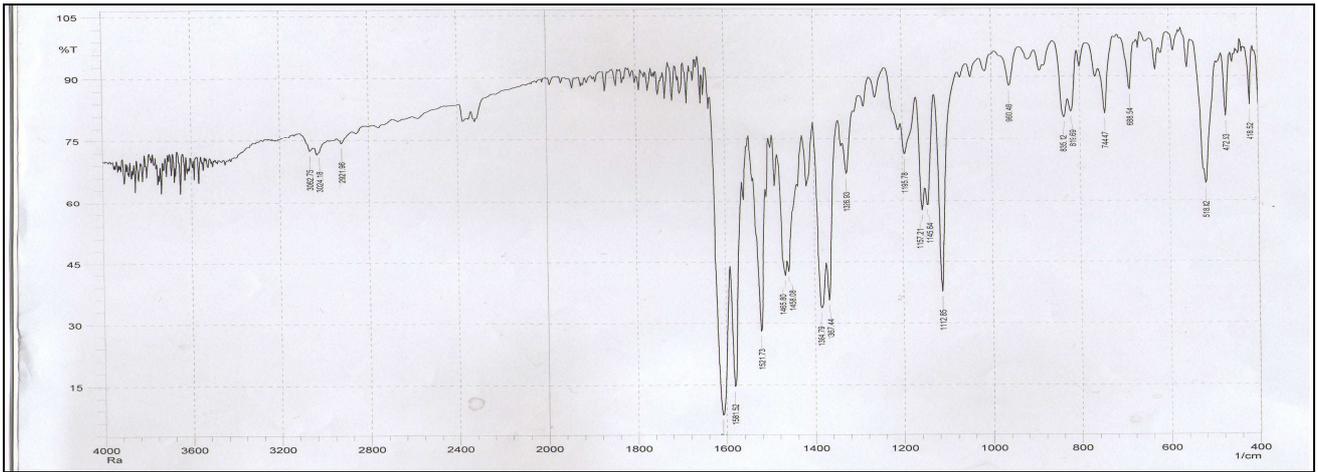
شكل (٣٥-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL3)



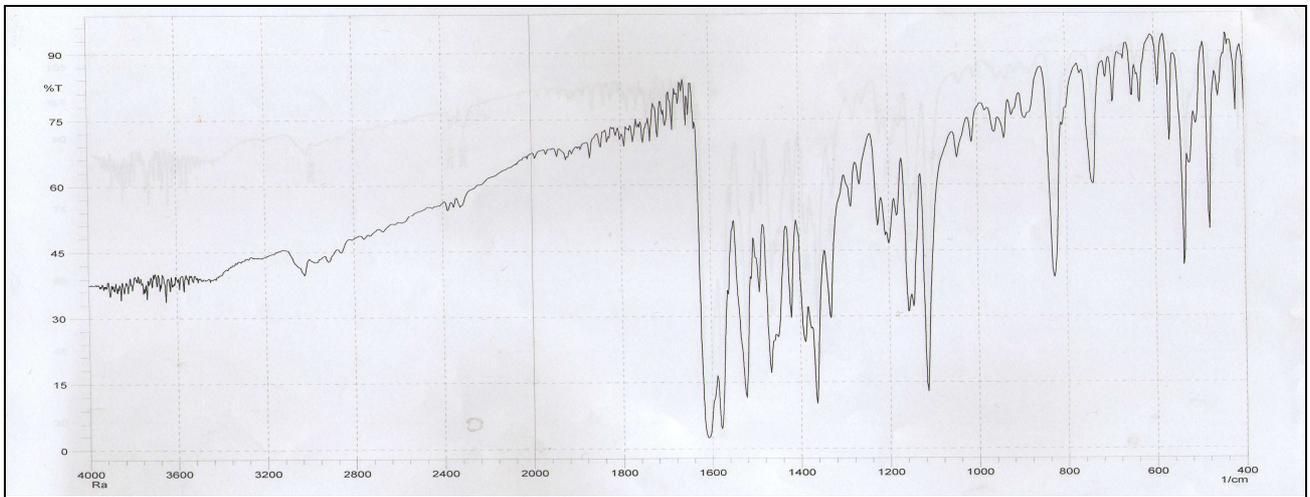
شكل (٣٦-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL3)



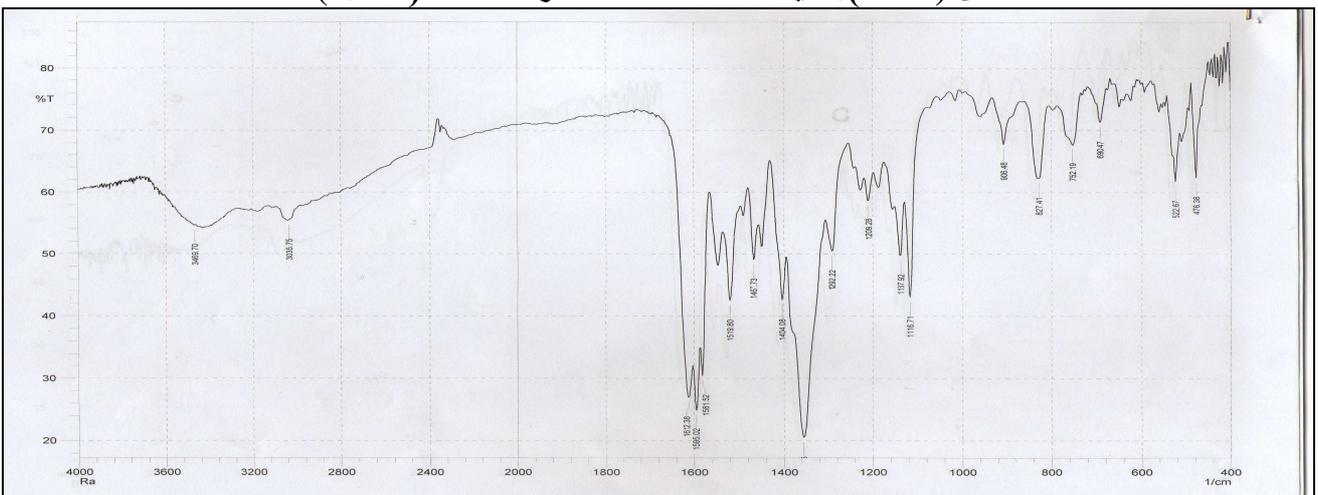
شكل (٣٧-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CoL3)



شكل (٣٨-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL4)



شكل (٣٩-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL4)



شكل (٤٠-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CoL4)

١٣,٣ . الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

Proposed Structural Formula of Complexes

تتخذ معقدات الليكاندات العضوية أشكالاً فراغية مختلفة منها المربع المستوي والرباعي السطوح وثمانى السطوح وغيرها.

ويعتمد طبيعة الشكل الفراغى للمعقد على عدة عوامل منها مراكز التناسق وطبيعة الليكاند وطبيعة المجاميع المعوضة على الليكاند وطبيعة الأيون الفلزى .

وبينت الدراسة⁽¹²⁶⁾ أن الأشكال الفراغية التي تتخذها معقدات بعض ليكاندات الأزو أزوميثين هي الأشكال المذكور أعلاه استنادا إلى نتائج القياسات الطيفية للمعقدات منها قياسات الأشعة فوق البنفسجية – المرئية وقياسات الأشعة تحت الحمراء والتحليل العنصرى وقياسات التوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية.

وفي دراستنا هذه ومن خلال نتائج التقنيات الطيفية المذكورة في أعلاه فقد تم اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات الفلزية لليكاندات (L_1 ، L_2 ، L_3 و L_4) وكما يأتي:

١. معقدات النحاس (II)

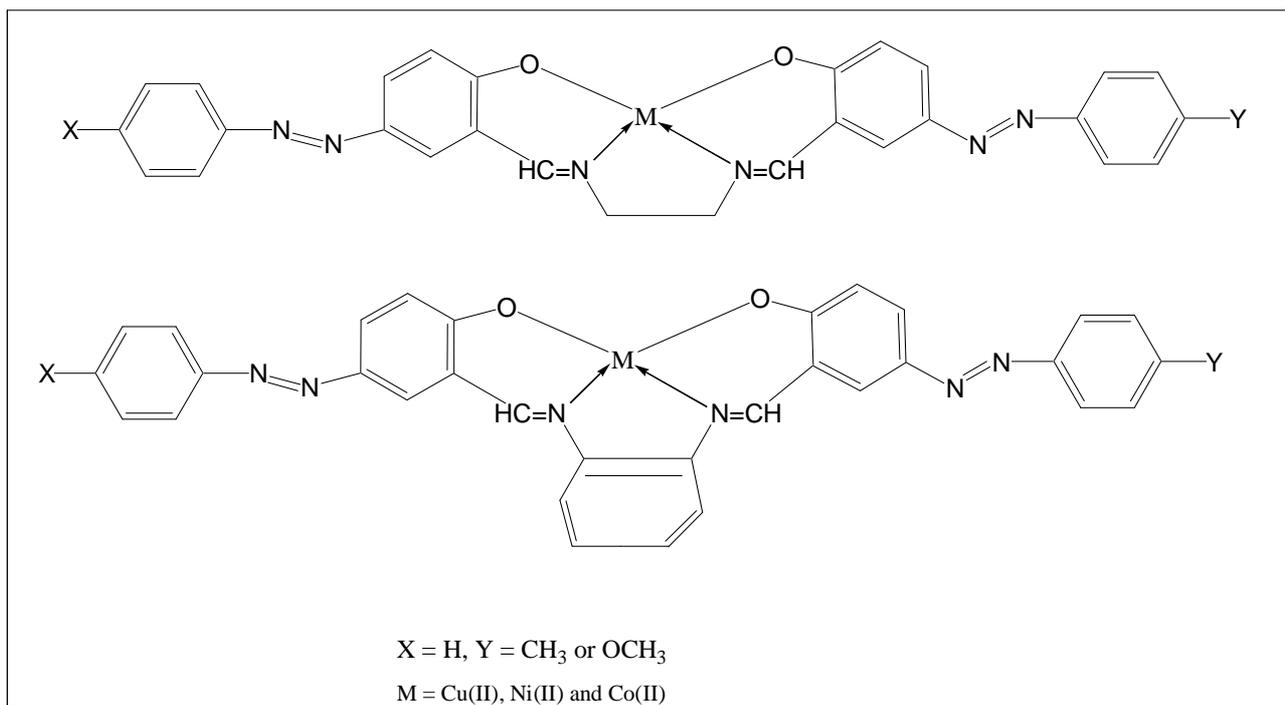
اتخذت المعقدات الكليتيية لأيون النحاس الثنائي التكافؤ مع جميع الليكاندات الشكل المربع المستوي . حيث ارتبطت جزيئة واحدة من الليكاند بعد فقدان بروتونين مع فلز النحاس بنسبة مولية (١:١). وبينت أطيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) فقدان بروتوني الليكاند وذلك بأختفاء حزمة أمتطاط (-O – H) في طيف المعقد التي ظهرت بوضوح في طيف الليكاند. وعززت أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية الشكل المقترح بظهور قمة امتصاص لمعقدات النحاس (II) عند (16129 – 15151) سم-١. وبينت نتائج الحساسية المغناطيسية أن قيمة العزوم المغناطيسية لمعقدات النحاس مع جميع الليكاندات عند المدى (1.51-1.67) وهذا يدعم الشكل المربع المستوي المقترح.

٢. معقدات النيكل (II)

بينت نتائج دراستنا أن المعقدات الكليتيية لأيون النيكل الثنائي تأخذ جزيئة ليكاند واحدة بواسطة طريقة النسبة المولية. وبينت نتائج أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات كذلك فقدان بروتوني الليكاند عند التناسق مع أيون النيكل (II) لمعادلة الشحنة. حيث نلاحظ أختفاء قمة أمتطاط (-O – H) الموجودة في الليكاند الحر. وبينت نتائج طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية ظهور قمة امتصاص لجميع معقدات أيون النيكل (II) عند المدى (25641 – 22222) سم-١ وتعود الى انتقالات الشكل المربع المستوي لمعقدات النيكل (II). وبينت نتائج الحساسية المغناطيسية بأن العزوم المغناطيسية لجميع معقدات النيكل (II) تكون صفر أو قريبة من الصفر وهذا يدعم الشكل المربع المستوي المقترح.

٣. معقدات الكوبلت (II)

من خلال نتائج النسبة المولية تبين أن نسبة الفلز- ليكاند هي (١:١) للمعقدات الكليتيية للكوبلت الثنائي مع جميع الليكاندات. وبينت نتائج أطيف الأشعة تحت الحمراء كذلك فقدان بروتوني الليكاند عند التناسق لمكافئة الشحنة وبينت نتائج قياس الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقدات الكوبلت ظهور قمة امتصاص عند (18518 – 17241) سم^{-١} وتعود هذه القيم إلى انتقالا الشكل المربع المستوي لمعقدات الكوبلت الثنائي. وتعزز الشكل المقترح كذلك من خلال نتائج الحساسية المغناطيسية حيث أظهرت هذه المعقدات عزوم مغناطيسية عند المدى (2.76-3.58) بورمغناطون وتعود هذه القيم إلى الشكل المربع المستوي لمعقدات الكوبلت الثنائية. ويبين الشكل (٣-٤١) الوضعية الفراغية المقترحة للمعقدات الكليتيية المحضرة في دراستنا هذه:



الشكل (٣-٤): الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المحضرة

Conclusions

الاستنتاجات

- من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث يمكن أن نستنتج الآتي :-
١. سهولة تحضير مركبات الأزو أزو ميثين بواسطة تفاعل الأزواج والتكثيف.
 ٢. لهذه المركبات قدرة عالية على التناسق والارتباط مع الأيونات الفلزية.
 ٣. سهولة تحضير المعقدات الكليتيية من هذه الليكاندات مع الأيونات الفلزية.
 ٤. بينت الدراسة بأن المعقدات الكليتيية مع هذه الليكاندات تتمتع باستقرارية عالية ويدعم ذلك درجات انصهارها العالية.
 ٥. تبين من نتائج التشخيص الطيفي والصيغ التركيبية المقترحة بأن هذه الليكاندات تسلك كليكاندات ثنائية السن مع جميع الأيونات الفلزية قيد الدراسة.
 ٦. بينت الدراسة كذلك بأن المعقدات الكليتيية العائدة لليكاندات التي تحتوي على مجامع معوضة دافعة للألكترونات تكون أعلى أستقرارية من معقدات الليكاندات التي تحتوي على مجامع معوضة ساحبة للألكترونات وتزداد الاستقرارية بزيادة القدرة الدافعة للمجموعة المعوضة.
 ٧. بينت نتائج حساب ثابت سرعة التفاعل بأن التفاعل من المرتبة الثانية.
 ٨. بينت نتائج حساب الدوال الثرموديناميكية بأن التفاعل تلقائي وباعث للحرارة.

Recommendation

التوصيات:

مما تقدم من استنتاجات يمكن الاقتراح والتوصية بما يلي :

١. استعمال هذه الليكاندات في التقدير الطيفي لكثير من أيونات العناصر الانتقالية وغير الانتقالية بسبب الألوان المميزة لهذه الليكاندات وقدرتها العالية على التناسق وتكوين المعقدات ولكن حساسيتها واطئة.
٢. يمكن استعمال هذه الليكاندات ومعقداتها في دراسة الفعالية البيولوجية لما لهذه الليكاندات ومعقداتها من فعالية بيولوجية عالية لاحتوائها على مجموعة الأزو والأزوميثين الفعالة بيولوجياً.
٣. يمكن استعمال هذه الليكاندات ومعقداتها في مجال البلورات السائلة (Liquid crystals).

References

1. G. W. Wilkinson, R. D. Gill and J. A. Mc. Cleverty, "**Comprehensive Coordination Chemistry**" , Vol. 2 (1987).
2. L . Zhang,Q. H. Liu, F. peng and M. Du; **polish J. Chem.**, 79,655(2005)
3. S. K. Kumar, P. S. Rao, L. Krishnaiah, B. Jayaraj and P. Chiranjecvi; **Anal. Sci.**, 20, 951 (2004).
4. A. papakyriakou, I. Bratsos and N. Katsaros; **J. Serb. Chem. Soc.** 68 (4-5) 337 (2003).
5. M. Sham Sipur, T. Pour Shaberi, A. Reza Karami and M. Hosseini; **Anal. Chim. Acta.**, 501, 55 (2004).
6. A. Lycka, D. Lustinec, J. Holecek, M. Nadvornik and M. Holcapek; **Dyes and Pigment.**, 50, 203 (2001).
7. S. Patel; **the Chemistry of Hydraza**, Azo and Azoxy Group, John Wiley and Sons, London, New york, Part(1), (1975).
8. M. S. Masoud, M. M. Osman, T. M. Salem and E. A. Khalil, **Indian. J. Chem.**,20A, 584 (1981).
9. J. Ching – Iliu and J. C. Bailar, JR., **Inorg. Chem. Acta**; 145, 181 (1988).
10. S. Shibata, M. Furukawa and K. Goto ; **Analytical. Chem. Acta**, 71, 85 (1974).
11. D. Das, B. G. Chand, J.S. Wu, T. –H. Lu and C. Sinha, **J. Molecular Structure.**, 842, 17 (2007).
12. T. Mathur, J. Dinda, P. Datta, G. Mustafa, T. –H. Lu and C. Sinha; **Polyhedron.**, 25, 2503(2006).
13. S. Oszwaldowski and M. Jarosz; **Anal. Chem. (warsaw).**, 42, 739 (1997).

References.....المصادر

14. R. Gup, E. Giziroglu and B. Kirkan; **Dyes and Pigment.**, 73, 40 (2007).
15. J.Vasic and V. Vasic; **Acta. Chem. Slov.**, 53, 36 (2006).
16. R. G. Anderson and G.Nickless; **Analyst.**, 93 (1968) 20.
17. A..M. Ali and L. A. Mohammed; **J. Kerbala University.**, 6, 87 (2008).
18. A. M. Khedr, M. Gaber, R. M. Issa, H.Erten; **Dyes and Pigments.**, 67,117 (2005).
20. L. Sahavisit and K. Hansongenern; **J. SCI. Technol.**, 27(Suppl.3), 751(2005).
21. M. D. G. Andardekorn, A. C. Ferreira, L. S. G. Teitxeira and A. C. S. Costa; **J. Braz. Chem. Soc.** , 10(1), 46 (1999).
22. Y. Sumi, M.T. Itoh, M. Yoshida and Y. Akama; **Histo. Chem. Cell-Biol.**, 112, 179 (1999).
23. Won Lee, Si-Eun Lee, Mi – Kyoung Kim, Chang – Heon Lee and Young – Sang Kim; **Bull. Korean Chem.**, 23 (8) , 1067(2002).
24. C. P. Prabhakaran and M. L. K. Nair; **Indian. J. Chem.**, 53A, 771(1996).
25. M. Panda, C. Das, C. H. Hung and S. G. Ami; **J. Chem. Sci.**, 119(1), 3(2007).
26. F. Karipcin and E.Kabalcilar; **Acta. Chem. Slov.**, 54, 242 (2007).
27. M. Helmann, S. Frantz, W. Kaim, J. Fiedlar and C. Dubac., **Inorganic Chemca Acta.**,359, 821(2006).
28. C. Z. Zhang, J. Zhu, H. Yang, C. Lu, G. Y. Lu and C. Lu; **Dyes and Pigments.**, 76, 765 (2008).
29. Z. Chen, Y. Wu, F. Huang, D. Gu and F. Gan; **Solid State Communication.**, 141, 1 (2007).
30. H. Shiff, **Ann.**, 131, 118 (1864).

References.....المصادر

31. S. Davagi and Y. Degani, "**The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond**" ,Ed. S. Patai John Wiley and Sons, Interscience, New York (1970).
32. A. K. Sen – Gupta and K. Gajela; **J. Ind. Chem. Soc.**, Lv III, 690 (1981).
33. J. March, "**Advanced Organg Chemistry**" , Reaction, Mechanisms and Structures, Megraw – Hill, International Book Co., Ed. John Wiley and Sons, New York, 816(1985).
34. L. P. Hammett, "**Physical Organg Chemistry**", Megraw – Hill Book Co., Inc., New York, 333(1970).
35. L. C. Rinzema, J. Stoffelsma and J. F. Areus, **Res. Trav. Chem.**, 78, 354 (1961).
36. F. Ragaini and S. Cenini; **J. Molecular Catalysis**, 144, 405(1999).
47. C. W. Kruse and R. F. Kleiuschmidt; **J. Am. Chem. Soc.**, 83, 213(1961).
38. A. Staab, F. Vogtle and A. Mannschreck; **Tetra. Lett.**,21, 697(1965).
39. D. Y. Curtin and J. W. Hausser ; **J. Am**,83, 3474(1961).
40. E. Ganpolate, M. Kaya and A. Yazici; **Russian J.Coord.Chem.**, 30, 87 (2004).
41. A. L. Sherwin, "**Ethosuximide: Clinical use and antiepileptic drugs**", 4th Ed., Ravan Press, New Yourk (1995).
42. H. H. Fahmy, E. A. M. M. Kassem, W. A. M. Abdou and S. A. Mahmoud; **Egypt J. Pharm. Sci.**,38, 1, 13(1997).
43. A. H. El-Masry, H. Fahmy and S. H. Abdel Waheb; **Molecule**, 5, 1429(2000).
44. P. Hui, L. Zhang, Z. Zhang, Q. Wang and F. Wang; **J. Chinese Chem.Soc.**, 47, 535(2000).
45. R. Lozytska, D. Kryzhanovsky, , A. Mazepa and V. Gorodniuk; **ARKIVOK (Xiv)**, 118 (2004).

References.....المصادر

46. O. P. Pandey, S. K. Sengupta and A. Dwivedi; **EJEAFCh**, 4(2), 886 (2005).
47. M. Imran, J. Iqbal, S. Iqbal and N. Ijaz; **Turk. J. Biol.**, 31, 67 (2007).
48. N. Raman, S. Ravichandran and C. Thangaraja; **J. Chem. Sci.**, 116(4), 215 (2004).
49. S. Saydan and C. Alkan; **Polish. J. Chem.**, 75, 29 (2001).
50. A. Z. Al-Sonbati and A. A. El-Bindary; **Polish. J. Chem.**, 74, 621 (2000).
51. R. S. Lokhande, S.V. Poman, and H.R. Kapadi; **Asian. J. Chem.**, 13(3), 1222 (2001).
52. B. K. Reddy, J. R. Kumar, K.J. Reddy, L. S. Sarma and A. V. Reddy; **Analytical Science.**, 19, 423 (2003).
53. J. H. Omer; **Surface Coating and Technology**, 29, 141 (1986).
54. M. A. Mousat and A. M. Summan; **Radiat. Phys. Chem.**, 33(2), 169 (1989).
55. M. Kand, F. Galil, L. Abdelwahab and A. Osman; **J. Fur Praktische Chemie.**, 313, 1011 (1971).
56. V. A. Messmer, O. Sziman; **Angew Chem.**, 79, 237 (1967).
57. I. E. Gumrukcuoglu; **Turk. J. Chem.**, 23, 67 (1999).
58. M. S. Refat, I. M. El-Deen, H. K. Ibrahim and S. El-ghool; **Spectrochimica Acta Part A.**, 65, 1208, (2006).
59. U. M. Neves, L. D. Boni, Z. Ye, X. R. Bu and C. R. Mendonca; **Chemical Physics Letters.**, 441, 221 (2007).
60. D. Pucci, A. Bllusci, A. Grispieni, M. Ghedini and M. L. Deda; **Inorganic Chemica Acta.**, 357, 495 (2004).
61. V. A. Lemos, G. T. David and L. N. Santos; **J. Braz. Chem. Soc.**, 17(4), 697 (2006).
62. N. Daneshvar, A. A. Entezami, A. A. Khandar and L. A. Saghatforoush; **Polyhedron.**, 22, 1437 (2003).

63. M. H. Mashhadizadeh, A. Mostafavi, H. Allah- Abadi and I. Sheikhshoai; **Sensors and Actuators B.**, 113, 930 (2006).
64. M. H. Moshhadizadeh and I. Sheikhshoai; **Talanta.**, 60, 73(2003).
65. A. Abbas pour, A. R. Esmailbeig, A. A. Jarrahpour, B. Khajeh and R. Kia; **Talanta.**, 58, 397 (2002).
66. P. K. Sudhadevi Anthar janam, V. A. Mallia and S. Das; **Chem. Mater.**, 14, 2687 (2002).
67. Z. Rezvani, A. R. Abbasi, K. Nejati and S. M. Seyedah madian., **Polyhedron.**, 24, 1467 (2005).
68. Z. Rezvani, B. Divband, A. R. Abbasi and K. Nejati; **Polyhedron.**, 25, 1915 (2006).
69. K. Nejati, Z. Rezvani and B. Massoumi; **Dyes and Pigments.**, 75, 653(2007).
70. Brookers and Croucher P. D; **J. Chem. Soc.**, Chem. Commun. 1493, 2075 (1995).
71. D. H. Busch; **Rec. Chem. Prog.**, 25, 107 (1964).
72. R. Singh, S. Kumar and A. Bhattacharya; **Proc. Indian Acad Sci. (Chem. Sci.)**, 112(6), 601(2000).
73. A. A. Jarrahpour, M. Motamedifar, K. Pakshiv, N. Hadi and M. Zarei; **Molecules.**, 9, 815 (2004).
74. K. Son and Y. Fukuda; **“Inorganic Thermochromism” (Inorganic Chemistry Concept)**, Vol. 10. Sprenger, Heidelberg (1987).
75. P. W. Heilman, R. D. Geilman, A. J. Scozzie, R. J. Wayner, M. J. Gullo and S. Z. Aryan; **J. Pharm. Sci.**, 69, 282 (1980).
76. M. Mashaly, H. A. Bayoummi and A. Taha; **Chem. Peaper.**, 53(5), 299 (1999).
77. D. E. Fenton and A. J. Sykes; **“Advances in Inorganic and Bioorganig Mechanisms, Acadmic”** Press. London., Vol. 2. (1983).

References.....المصادر

78. A. A. AL-Sarawy, A. A. EL-Bindary, A. Z. EL-Sonbati and T. Y. Omar; **Chem.Pap.**, 59(4), 261 (2005).
79. A. S. Fouda , A. A. AL-Sarawy, and E. E. EL-Katori; **Chem.Pap.**, 60 (1) (2006).
80. R. H. Willey and p. Willey ., “**Pyrazolones, Pyrazoli- dones and Derivatives**”. Wiley, New York, (1964).
81. M. Albrecht, K. Witt, R. Frohlich and O. Kataeva **Tetrahedron.**, 58, 56 (2002).
82. A. A. EL-Bindary, A. Z. EL-Sonbati; **Spectroscoplett.**, 32, 881(1999).
83. A. M. Khedr, A. A. EL-Bindary and a. m. Abd EL-Gawad; **Chem. Pap.**, 59(5), 336 (2005).
84. P.Gordon, P.Gregory, “**Organig Chemistry in colour**”, Springar-Verlag Berline, (1983).
85. H. Joshi, F. S. Kamounah, C. Gooijer, G. vanderzwan, and L. Antonov; **J. Photochem. Photobiol.**, 152A, 183; (c) L.(2002).
86. D. Nedeltcheva, B. Damyanova and S. Popov; **J. Molecular Structure.**, 749, 36 (2005).
87. I. Bolz, C. May and S. Spange; **Arkivoc.**, (iii), 60 (2007).
88. F. Kai; **Anal. Acta.**, 44,129 (1969).
89. W. Kemp "**Organic Spectroscopy**" 2nd Ed (1987).
90. T. Ch. Huang, F. Li, Y. Cheng, M. Zhang and H. Yang; "**Dyes and Pigments**"., 76, 775 (2008).
91. J.M.Bosque-Sendra, E.A.Lopez and A.M.Garcia; **Anal. Sci.**, 19, 1431 (2003).
92. J.E. Wungi "**Instrumental Methods of Chemical Analysis**"., Megraw-Hill, (1985).
93. T.S. Al-Ghabsha and M.Q. Al-Abachi; "**Fundamantals of Analytical Chemistry**"., p.346, (1986).

References.....المصادر

94. A. A. Al-Sarwary, A.A.El-bindary, A.Z.El-sonbati and T.Y.Omer., **Chem. Pap**; 59,261(2005).
95. V.D.Athawale and S.S.Nerkar., **Monatsh. Chem.**; 131,267 (2000).
96. H.M.Irving and R.J.P.Williams., **J. Chem. Soc**; 3192 (1953).
97. F. A. Cotton and G. Wilkinson ; “**Advanced inorganic chemistry**”
3rd edn (New Delhi: Eastrem., 1985).
98. D.A. Skooge "**Fundamantals of Analytical Chemistry**", 5th .Ed.,
New York, 87, 24411 (1988).
99. Y.R. Hikmat, **Ph.D. Thesis**, Mousl univ. (1999).
100. R.D. Feltham and R.G. Hayter; **J.Amer. Chem. Soc.**, 82, 4587
(1964).
101. B. Singh, R. N. Sing and R. C. Aggarwal; **Polyhedron.**, 4, 401,
(1985).
102. R.L.Garline and A.J.Van Duyneveldt., "**Magnatic properties
of Transition Matel**"; New York (1977).
103. F.E.Manns and D.J.Machin., "**Magnatism and Transition
Matel complexes**", Chompan and Hall; London (1973).
104. K.Burger, "**coordination chemistry Expermental Methods**",
London, Bull, Worth's and Co.(publishers) I.td., (1973).
105. B.B. Kaul and K.B. Pandeya, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 40, 1035,
(1989).
106. R.C. Aggarwal, N. Singh and S. Singh, **Polyhedron**, 4, 343, (1985).
107. M. Paulaniadavar and C. Natarjan, **Aust. J. Chem.**, 33, 737 (1980).
108. D. Sutton, "**Electronic Spectra of Transition Metal Complexes**",
McGraw-Hill, (London), 1, 12, (1968).
109. E.Al-Mukhtar and I.A. Mustafa "**Inorganic and Coordination
Chemistry**", Arabic Version, 611, (1988).
110. B. N. Figgis, "**Introduction to Ligand Fields**", Interscience;
316,(1966).

References.....المصادر

111. C.K. Jorgensen, "**Inorganic Complexes**", 1st Ed., 138, (1962).
112. C.E. Manoussakis and C.A. Bolos, **Inorg. Chim. Acta**, 108, 215, (1985).
113. Y. Nishida and S. Kida. **Inorg. Nucl. Chem. Lett.**, 7, 325, (1971).
114. Y. Nishida and S. Kida, **Coord. Chem. Rev.**, 27, 275, (1979).
115. D. Betteridge and P. Jhon; **Analyst.**, 98, 377, (1977).
116. M. Silverstien and G. C. Bassler; "**Spectrometric Identification of Organic Compound**" 4th Edition., J. Wiley and Sons, (1981).
117. G. G. Mohamed; **Spectrochim, Acta., part A**, 57, 411, (2001).
118. M. Mikuraya, T. Sasaki, A. Anjiki, S. Ikemoe and T. Tokh; **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 65, 334, (1992).
119. H. Koksai, M. Tumer and S. Seria; **Synth. React, Inorg. Met. Org. Chem.**, 26, 1577, (1996).
120. S. Chandra, Singh and V.P. Tyagi; **Inorg. Met. Org. Chem.**, 31(10), 1759, (2001).
121. K. Nakamoto; "**Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compound**" 4th Ed, J. Wiley and Sons., New York, (1996).
122. R. K. Agarwal, S. Prasad N. Gahlot. **Turk. J. Chem.**, 28, 415, (2004).
123. J. D. Ingle and S. R. Gouch; **Spectrochemical analysis.**, Engle Wood Cliffs, New York. Prentic. Hall. Inc. (1988).
124. G. G. Mohamed, M. A. Zayed and N. E. A. El-Gamel., **Spectrochim, Acta., part A**, 58, 3167, (2002).
125. Z. M. Zaki; **Spectrochim. Acta, Part A.**, 56, 1917, (2000).
126. B. K. Salman; M.Sc. Theses., Baghdad Univ. (2008).

قائمة المختصرات

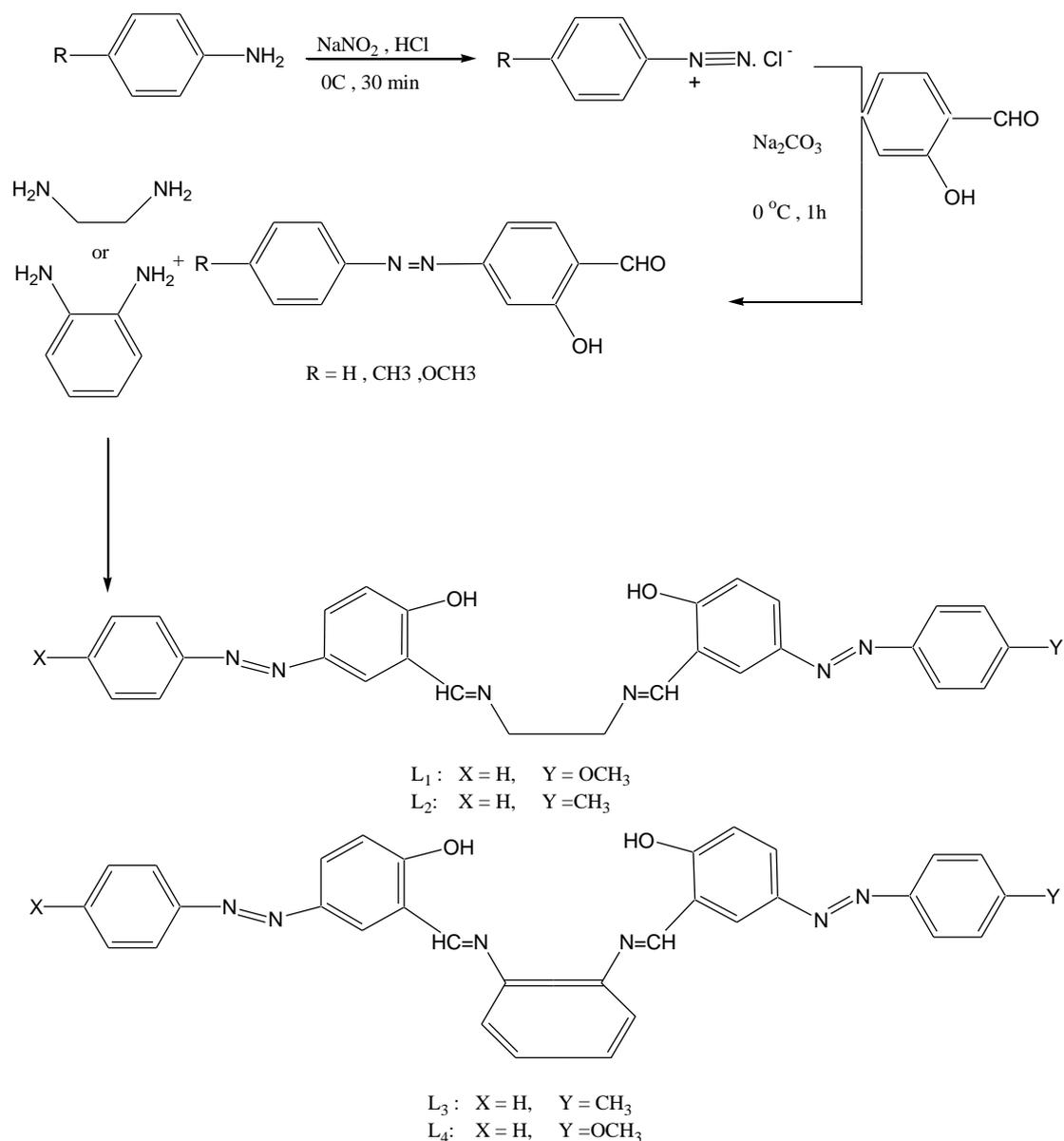
مصطلح المركب	أسم المركب
NABA	2-(2- نفثول أزو) حامض البنزويك
5-Br-PADP	2- (5- برومو - 2- بيرديل أزو) - 5 - ثنائي أثيل فينول
IACA	1,8- ثنائي هيدروكسي - (2- أميدازول أزو) - نفتالين - 3,6- ثنائي حامض السلفونيك
α - MAN	1- (2- بيرميديل أزو) - 2- نفثول
6- MBTAMB	1- (6- ميثوكسي - 2- ثيازوليل) أزو - 4- ميثوكسي فينول
TA	5- (3- (4,2,1- ترايازوليل أزو) - 4,2- ثنائي هيدروكسي بنزليدهايد
P- NTAZOXS	7- (4- نيتروفنيل أزو) - 8- هيدروكسي كوينولين
TAN	1- (2- ثيازوليل أزو) - 2- نفثول
NAAPH	1- (4- أنتيبايرنايل أزو) - 2- نفثول
PAP	(بارا تلويل أمينو) فنيل أزو
PAR	4- (2- بيريديل أزو) ريزورسينول
aby	2,2- أزو ثنائي بردين
PSB	قاعدة شف بولمرية
DMSO	ثنائي مثل أوكسيد الكبريت
DMF	ثنائي مثل فورمايد
R1	5- (فنيل أزو) - 2- هيدروكسي بنزليدهايد
R2	5- (4- مثيل فنيل أزو) - 2- هيدروكسي بنزليدهايد
R3	5- (4- ميثوكسي فنيل أزو) - 2- هيدروكسي بنزليدهايد
L1	N^1, N - أثلين - 5- (فنيل أزو) سالسلدين إمين) - 5- ((4- ميثوكسي فنيل أزو) سالسلدين إمين
L2	N^1, N - أثلين - 5- (فنيل أزو) سالسلدين إمين) - 5- ((4- مثيل فنيل أزو) سالسلدين إمين
L3	N^1, N - فنلين - 5- (فنيل أزو) سالسلدين إمين) - 5- ((4- مثيل فنيل أزو) سالسلدين إمين
L4	N^1, N - فنلين - 5- (فنيل أزو) سالسلدين إمين) - 5- ((4- ميثوكسي فنيل أزو) سالسلدين إمين
α	درجة التفكك
β	ثابت الأستقرارية

Abstracte

The study in this thesis include preparation tetradentate azo azomethen ligands type (N_2O_2).

This ligands preparation from condensation reaction between salicylaldehyde derivative containing azo group and diamino compound (o-phenylen diamine, ethylene diamine).

Salicylaldehyde derivative containing azo group has been preparation from coupling reaction between diazonium salt of primary amine and benzaldehyd derivative in base media, showing in schem.



This ligands has been identified by the many spectral methods such as floual transform Infra red (FTIR), Ultra violet – visible (Uv – vis.), elemental analysis and melting point measurement.

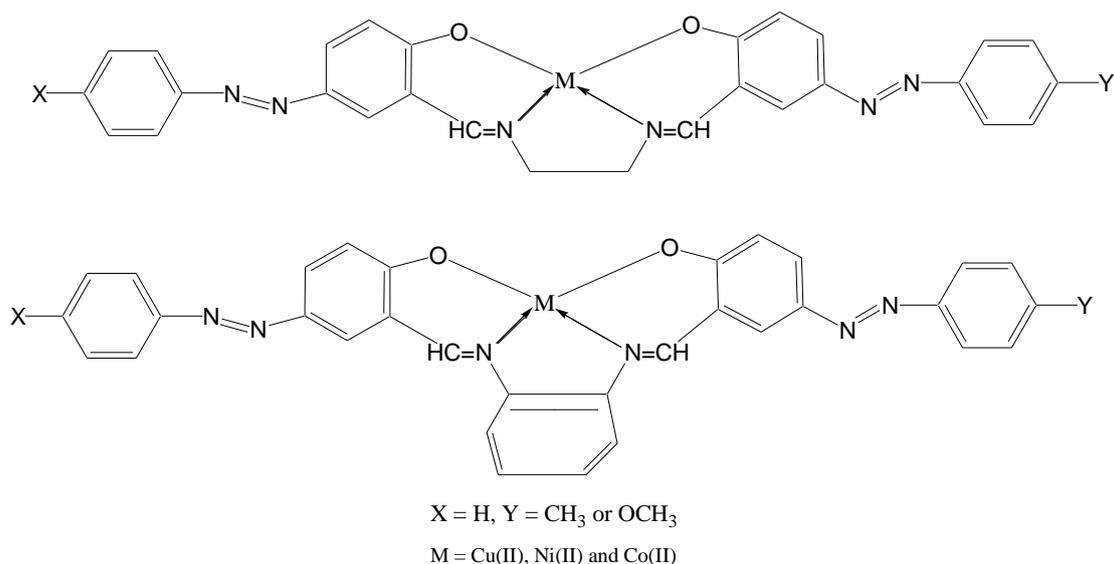
Tetra chelate complexes of above ligands with Cu(II), Ni(II) and Co(II) were prepared.

The (matel : ligand) (M:L) molar ratio measured by molar ratio method, and the result ratio was (1:1) for the all ion complexes.

These complexes were characterized by above spectral method in addition to atomic absorption spectra, molar conductivity measurement and magnetic susceptibility.

The I.R spectral data show dprotonated ligands and coordenated with matel ion and som changes in the bands shapes and density with those of the free ligands.

The Uv-vis. and magnetic susceptibility resulte showed the proposed geometrical shapes were squar planner configuration for all complexes with all ligand.



From the physical propreties and calculation of thermodenamics parameter explain this reaction was exothermic and spontinous.

Preparation and Characterization of Transition Metal Complexes (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2}) With New azoazomethen Ligands

Athesis Supmitted to the Conucil of The college of Science / University of Kerbala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master degree of Scince in Chemistry

By
Muthana Nahdh Asi
B. Sc. Chem. 2006
Supervised

DR.
Salah.M. Hadawi

DR.
Abid Allah.M.ALI

2009 A.D.

1430 A.H.