

جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة كربلاء / كلية العلوم

تحضير وتشخيص ليكائدي أزور جديدين و معقداتهما مع ايونات
العناصر الفلزية

[Hg^{+2} و Cd^{+2} و Zn^{+2} و Cu^{+2} و Ni^{+2} و Co^{+2} و Fe^{+2} و Mn^{+2}]

ودراسة إمكانية استخدامها في التقدير الطيفي لهذه الايونات

رسالة مقدمة إلى

كلية العلوم / جامعة كربلاء

كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

رغد حسين علي

بإشراف

أ.م.د. عبد الله محمد علي

أ.د. علاء فراك حسين

م ٢٠١١

١٤٣٢ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

((مَرَبَّنَا لَا تُؤَاخِذْنَا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَخْطَأْنَا رَبَّنَا
وَلَا تَحْمِلْ عَلَيْنَا إَصْرًا كَمَا حَمَلْتَهُ عَلَى الَّذِينَ
مِنْ قَبْلِنَا رَبَّنَا وَلَا تَحْمِلْنَا مَا لَا طَاقَةَ لَنَا بِهِ وَاعْفُ عَنَّا
وَاعْفِرْ لَنَا وَارْحَمْنَا أَنْتَ مَوْلَانَا فَانصُرْنَا
عَلَى الْقَوْمِ الْكَافِرِينَ))

بِسْمِ اللَّهِ
الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

سورة البقرة : آية (٢٨٦)

الإهداء

إلى باب الله الذي منه يؤتى ***** صاحب الزمان عجل الله فرجه

إلى من يحمل كل الطيبة والعراقة ***** والدي العزيز

إلى من تحجل نفسي من دموع عينيها ***** أمي الحنونة

إلى من أزاحوا عني ضباب الجهل بنور العلم ***** أساتذتي الكرام

إلى زخر الأيام والسنين ***** إخوتي وأخواتي الأعزاء

إلى من أعترف بمساعدتهم ***** زميلاتي وزملائي الأعزاء

الشكر والامتنان

احمد الله الذي بنعمته تم الصالحات واشكره على فضله حتى يرضى والصلاة والسلام على النبي
الأمي الذي علم البشرية أبجدية الحياة وحث على العلم والتعلم وعلى آله وصحبه أجمعين .
لا يسعني وأنا أنهي الكلمات الأخيرة من كتابة رسالتي هذه إلا أن أتوجه بجزيل الشكر إلى من
كانا مثلاً علمياً يحتذى به وعوناً لي طيلة فترة البحث على تذليل الصعاب وتخطي العقبات بقلب واسع وبرؤية
العالم المتواضع وأعني أستاذي الدكتور علاء فراك حسين والدكتور عبد الله محمد علي .
وأقدم بشكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم والى منتسبي قسم الكيمياء واخص المهندسة
الكيميائية نرينب فاضل والكيميائي سعد ياسر والى أساتذتي الأفاضل لما قدموه من تسهيلات لإنجاز
البحث . وأود أن اعبر عن امتناني الجزيل إلى م . تدريسي مشى ناهض لما قدمه من مساعده مشكوراً .
ومن الوفاء أن أقدم بشكري الجزيل إلى من تقيأت بظلمها وعشت بنضهما إلى من أنار طريقي معلمي
الأول ونبراس دربي والدي الحبيب والى نبغ الحنان المتدفق الذي لا ينضب ساهرة الليالي والدتي الحبيبة والى
إخوتي وأخواتي وأنرواجهن فلهم مني باقة ورمرد معطرة ومنزينة بالاعتراف بالجميل الكبير الذي قدموه
لي . واشكر جميع زميلاتي وزملائي في الحياة الدراسية والى كل من مد لي يد العون والمساعدة مهما
صغرت فلهم مني الشكر والامتنان .

فأسأل الله أن يجزيهم عني خير الجزاء

والله ولي التوفيق

الباحثة

الخلاصة

تضمن البحث تحضير ليكاندين جديدين 2- [(4-كاربوكسي مثيلين فنيل) أزو] -5,4- ثنائي فنيل اميدازول و 2- [(3-كاربوكسي -4-هيدروكسي فنيل) أزو] -5,4- ثنائي فنيل اميدازول 2-[(4-Carboxy methylene phenyl) azo]-4,5-diphenylimidazole (CMPAI) and 2-[(3-Carboxy-4-hydroxyphenyl)azo]-4,5-diphenylimidazole (CHPAI).

وذلك من ازدواج ملحي الديازونيوم للمركبين الأمينين ٤-امينو فنيل حامض ألكليك ٥-امينو حامض السلسليك مع المركب ٤,٥- ثنائي فنيل اميدازول في المحيط القاعدي وكل على انفراد وتم تحضير ستة عشر معقداً "مخليبا" جديداً" لهذين الليكاندين مع ايونات (Mn (II) و Fe (II) و Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) .

شخص الليكاندان بواسطة تقنية التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) وأطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية و أطياف الأشعة تحت الحمراء . استخدمت تقنيات مختلفة في تشخيص المعقدات , منها تقنية التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) لبعض منها وأطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية فقد أظهرت محاليلها في الإيثانول إزاحة حمراء (نسبة لمحلول الليكاند) لوحظت في المنطقة المرئية ولجميع المعقدات المحضرة .

كما درست أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقدات وعند مقارنتها مع أطياف الليكاندين أعطت تغيرات واضحة إذ أظهرت هذه الأطياف حزمًا جديدة لم تكن موجودة أصلاً في أطياف الليكاندان تعزى إلى ارتباط الايونات الفلزية مع الذرات المانحة في الليكاندين فيما عانت حزم أخرى من تغييرات واضحة في الشكل والشدة والموقع ، الأمر الذي يدل على حصول عملية التناسق بين الايونات الفلزية موضوع الدراسة و الليكاندين .

تم دراسة الظروف الفضلى لتقدير الايونات موضوع الدراسة منها تأثير الدالة حامضية حيث تم تقدير هذه الايونات ولمدى واسع من الدوال الحامضية وقد بينت هذه الدراسة إن أفضل دالة حامضية لتحضير المعقدات هي ضمن المدى (pH=10-6) كذلك درست المعقدات المحضرة بأزمان مختلفة لبيان مدى استقراريتها ووجد إن أفضل زمن لتحضير المعقدات ضمن المدى (٢٥-١٠) دقيقة كما درست المعقدات المحضرة وبدرجات حرارية مختلفة وحُسبت ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لهذه المعقدات باستخدام التقنية المشار إليها في أعلاه .

وكذلك تم تحديد منحنيات المعايرة القياسية ووجد إن التراكيز (50µg/10mL-10µg/10mL) ولجميع المعقدات المحضرة تخضع لقانون لامبرت - بير .
أما دراسة التوصيلية المولارية فقد بينت انعدام الصفة الأيونية للمعقدات المحضرة في بحثنا هذا ، وأجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية وقد تبين منها انعدام الصفة المغناطيسية لمعقدات ايونات الخارصين (II) الكادميوم (II) والزنبق (II) في حين أثبتت هذه القياسات وجود صفة البارامغناطيسية لمعقدات النحاس (II) والنيكل (II) و الكوبلت (II) والحديد (II) و المنغنيز (II) .

ومن خلال النتائج التي تم التوصل إليها تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المخلبية التي تبين من خلالها أن ليكاندي الأزو يسلكان كليكاندات ثنائية السن . إذ تم التناسق عن طريق ذرة نيتروجين الحلقة غير المتجانسة و نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة الأمر الذي أدى إلى تكوين معقدات مخلبية اتخذت الشكل ثماني السطوح في جميع المعقدات .

قائمة المحتويات

الرقم	الموضوع	الصفحة
	الخلاصة	I
	قائمة المحتويات	III
	قائمة الأشكال	V
	قائمة الجداول	VI
	قائمة الرموز والمختصرات	VII
١.	الفصل الأول - المقدمة -	١
1.1	أصباغ الأزو	٢
٢,١	تفاعلات أملاح الديازونيوم	٥
٣,١	تأثير المجاميع المعوضة في مركبات الأزو	٦
٤,١	العوامل المؤثرة في تناسق ليكاندات الأزو	٧
٥,١	ليكاندات الاميدازول و الأزو اميدازول	٩
٦,١	كيمياء العناصر الفلزية موضوع الدراسة	١٤
٧,١	معقدات العناصر الفلزية موضوع الدراسة	١٥
٨,١	الدراسات الطيفية	١٨
٩,١	علاقة ثوابت الاستقرار بالعوامل الترموديناميكية	٢٠
	الهدف من البحث	٢٤
٢.	الفصل الثاني - الجزء العملي -	٢٥
١,٢	المواد الكيميائية المستخدمة	٢٥
٢,٢	الأجهزة المستخدمة	٢٥
٣,٢	تحضير المادة الأولية ٥,٤ - ثنائي فنيل اميدازول	٢٧
١,٣,٢	تحضير الليكاند 4,5-diphenyl imidazole 2-[(4-Carboxy methylene phenyl) azo]-	٢٧
٢,٣,٢	تحضير الليكاند 4,5-diphenyl imidazole 2-[(3-Carboxy -4- hydroxyl phenyl) azo]-	٢٨
٣,٣,٢	تحضير المعقدات	٢٨
٤,٢	دراسة ذوبانية المعقدات	٢٩
٥,٢	تحديد الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لمحاليل مزج الايونات الفلزية موضوع الدراسة و الليكاندين	٢٩
٦,٢	دراسة طيفية لليكاندين المحضرين ومعقداتهما	٢٩
٧,٢	تحضير المحاليل القياسية	٣٠
٨,٢	تحديد الظروف الفضلى لتقدير الايونات	٣١
٩,٢	بناء منحنيات المعايرة	٣٣
١٠,٢	دراسة تكافؤية المعقدات	٣٦
١١,٢	حساب الدوال الترموديناميكية	٣٧

٣٨	قياس التوصيلية المولارية	١٢,٢
٣٨	قياسات الحساسية المغناطيسية	١٣,٢
٣٩	تعيين شحنة المعقدات	١٤,٢
٣٩	الضبط	١٥,٢
٤٠	الفصل الثالث - النتائج والمناقشة-	3.
٤٠	تحضير الليكاندات العضوية الجديدة	١,٣
٤٠	تحضير المادة الأولية ٥,٤ - ثنائي فنييل اميدازول	١,١,٣
٤٠	تحضير الليكاندين 2-[(4-Carboxy methylene phenyl) azo]- 4,5-diphenyl imidazole and 2-[(3-Carboxy-4-hydroxy phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole	٢,١,٣
٤١	تشخيص الليكاندين	٢,٣
٤١	تقنية التحليل الكمي الدقيق للعناصر	١,٢,٣
٤١	أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية	٢,٢,٣
٤٣	أطياف الأشعة تحت الحمراء	٣,٢,٣
٤٥	تحضير المعقدات وتشخيصها	٣,٣
٤٥	تقنية التحليل الكمي الدقيق للعناصر	١,٣,٣
٤٧	قياسات الأطياف الالكترونية	٢,٣,٣
٥٣	أطياف الأشعة تحت الحمراء	٣,٣,٣
٦٠	القياسات المغناطيسية	٤,٣,٣
٦٣	دراسة الظروف الفضلى للمعقدات	٤,٣
٦٣	تأثير الدالة الحامضية	١,٤,٣
٦٤	تأثير الزمن (استقرارية المعقدات)	٢,٤,٣
٦٥	تأثير درجة الحرارة	٣,٤,٣
٦٦	منحنيات المعايرة القياسية	٥,٣
٦٩	دراسة تكافؤية المعقدات	٦,٣
٧١	حساب ثابت الاستقرار	٧,٣
٧٣	حساب الدوال الترموديناميكية لتكوين المعقدات	٨,٣
٧٨	تعيين شحنة المعقدات	٩,٣
٧٩	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	١٠,٣
٨٠	الضبط	١١,٣
٨١	حساب حساسية الطريقة الطيفية في تقدير الايونات الفلزية موضوع الدراسة	١٢,٣
٨٢	الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات	١٣,٣
٨٤	الاستنتاجات	
٨٥	التوصيات	
٨٦	الملاحق	
٨٨	المصادر	

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
٢٣	الشكل يوضح العلاقة الخطية بين $\ln K$ مقابل $1/T$	١-١
٤٢	الشكل يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحلول الليكاند (CMPAI)	1-3
٤٣	الشكل يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحلول الليكاند (CHPAI)	2-3
٤٤	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية ٤,٥- ثنائي فنيل اميدازول	3-3
٤٤	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء ((CMPAI)	4-3
٤٥	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (CHPAI)	5-3
٥٣	الشكل يوضح أطراف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) ومعقداتهما الفلزية	6-3
٦٠	الشكل يوضح أطراف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية و الليكاندين المشتقة منها ومعقداتهما الكيليتية	7-3
٦٧	الشكل يوضح منحنيات المعايرة لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CMPAI)	8-3
٦٨	الشكل يوضح منحنيات المعايرة لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CHPAI)	9-3
٧٠	الشكل يوضح منحنيات النسبة المولية لتعيين نسبة (الفلز:الليكاند) لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CMPAI) عند (λ_{max}) لكل ايون فلزي	10-3
٧١	الشكل يوضح منحنيات النسبة المولية لتعيين نسبة (الفلز:الليكاند) لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CHPAI) عند (λ_{max}) لكل ايون فلزي	11-3
٧٦	الشكل يوضح ايزوثيرمات فانت هوف للمعقدات المتكونة بين الايونات الفلزية و الليكاند (CMPAI)	12-3
٧٧	الشكل يوضح ايزوثيرمات فانت هوف للمعقدات المتكونة بين الايونات الفلزية و الليكاند (CHPAI)	13-3
٨٣	الشكل يوضح الشكل الهندسي المقترح للمعقدات	١٤-٣

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
1-3	يظهر الخصائص الفيزيائية للمادة الأولية و الليكاندين والمعقدات المحضرة	٤٦
2-3	يظهر ذوبانية الليكاندين المحضرين ومعقداتهما في مذيبات مختلفة القطبية	٤٧
3-3	يظهر قيم λ_{max} (nm) و ν_{max} (cm^{-1}) والانتقالات الالكترونية للمعقدات المحضرة	٥٠
4-3	يظهر قيم μ_{eff} و λ_{max} و A_{max} وقيم الامتصاصية المولارية للمعقدات المحضرة في مذيب الايثانول المطلق بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$)	٥١
5-3	يظهر بعض الحزم المهمة في أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندين ومعقداتهما	٥٥
6-3	يظهر الامتصاص لمحاليل معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) في دوال حامضية مختلفة عند (λ_{max}).	٦٤
7-3	يظهر تأثير الزمن في الامتصاص لمحاليل مزج الأيونات الفلزية مع الليكاندان (CMPAI) و (CHPAI)	٦٥
8-3	يظهر تأثير درجة الحرارة على معقدات الليكاندين	٦٦
9-3	يظهر ثوابت الاستقرار للمعقدات الكيليتية للأيونات الفلزية موضوع الدراسة مع الليكاندين (CMPAI) و (CHPAI)	٧٢
10-3	يظهر قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاند (CMPAI)	٧٤
11-3	يظهر قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاند (CHPAI)	٧٥
12-3	يظهر قيم الامتصاص للمعقدات المحضرة قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب)	٧٨
13-3	يظهر قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لأنواع مختلفة من الالكتروليتات في عدد من المذيبات عند تركيز ($1 \times 10^{-3} M$) عند درجة ($25^\circ C$).	٧٩
14-3	يظهر قيم التوصيلية المولارية (Λ_m) لمحاليل معقدات الليكاندين في الإيثانول في ($1 \times 10^{-3} M$)	٨٠
15-3	يوضح نتائج الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي وحد الكشف لجميع المعقدات	٨١

قائمة الرموز و المختصرات

الرمز أو المختصر	المعنى
CMPAI	2-[(4-Carboxy methylene phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole
CHPAI	2-[(3-Carboxy -4- hydroxyl phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole
Abs.	Absorbance
L	Ligand
ΔH	Enthalpy
ΔG	Free energy
ΔS	Entropy
BAN	Benzeneazo- β -naphtol
DNPAI	2-(2,4-Dinitro phenyl azo)-4,5- diphenyl imidazole
PAR	4-(2-pyridyl azo) resorcinol

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

Introduction

١. المقدمة

تختلف المركبات المعقدة فيما بينها كثيرا" من حيث طبيعتها و استقراريتها. ولهذا السبب لم يتفق الكيميائيون على تعريف بسيط لهذا المصطلح . واستنادا" إلى نظرية سيدويك ولوري Sedgwick and Lowry يمكن للأصرة التناسقية (وبالتالي المركب المعقد) أن تتكون بين أي ذرة أو ايون يستطيع أن يتقبل زوجا" من الالكترونات (المستقبل) accepter وأي ذرة أو ايون يستطيع أن يوفر أو يجهز هذا الزوج من الالكترونات (الواهب) donor. والذرة الواهبة قد تمثل جزءا" من جزيئة متعادلة مثل [CO أو H₂O أو NH₃] أو جزءا" من ايون سالب مثل [CN⁻ أو CO⁻³ أو NH₂CH₂COO⁻] أو جزءا" من ايون موجب . غالبا" ما يتحد المستقبل مع عدد من الذرات الواهبة، متشابهة كانت أم مختلفة، لتكون معقدا" مشحونا" بشحنة سالبة أو موجبة أو يكون متعادل الشحنة . وقد صنفت المركبات المعقدة من قبل ويرنر Werner إلى الأصناف التالية

١- مركبات التعويض أو المركبات الاختراقية Penetration compounds .

٢- مركبات الإضافة Addition compounds .

إن استقرارية المركبات المعقدة ومدى المشاركة الالكترونية بين الواهب والمستقبل , وطبيعة الأصرة , وعدد الذرات الواهبة , تعتمد على عوامل كثيرة لا يمكن تحديدها بعلاقة مباشرة مع نوع الأصرة فقط . ومن بين العوامل المهمة الشحنة الموجودة على الذرة الواهبة , وطبيعة المركب المعقد الناتج من حيث كونه ايونا" موجبا" أو سالبا" أو جزيئة متعادلة (1).

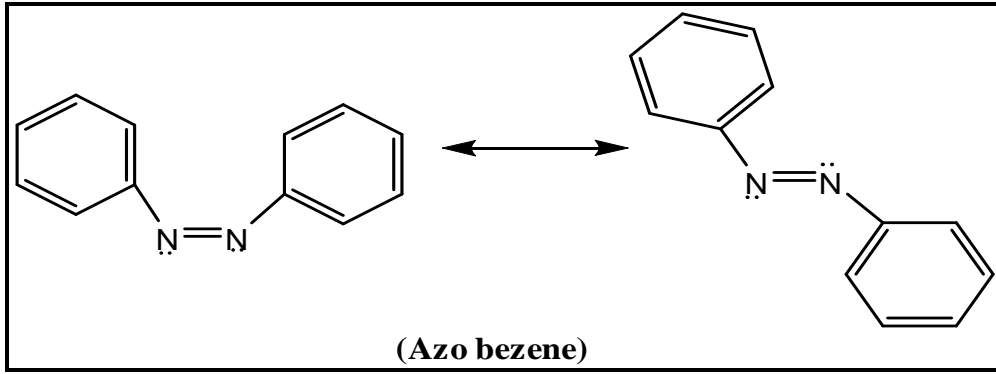
تتميز الليكاندات العضوية باحتوائها على مجاميع فعالة ذات ذرات واهبة تسلك قواعد لويس ومن أهم هذه المجاميع (-NH₂ , -N=O , =C=S , -N=N-) وغيرها إضافة إلى احتوائها في بعض الأحيان على مجاميع لها تأثيرها في زيادة الشدة اللونية لهذه الليكاندات ومعقداتها على حد سواء , منها (-OH, -SH, -CH₃, -Cl, -Br) وغيرها وتسمى بالمجاميع المطورة للون. وتعمل على زيادة ذوبانية هذه المركبات ومعقداتها الفلزية وزيادة حساسية مثل هذه الأنواع من الليكاندات عند الاستعمال في مجال الكيمياء التحليلية (2).

وقد بينت دراسات سابقة (3) إن أصباغ الأزو تملك قصب السبق في المجال المذكور أعلاه لثباتها العالي وسرعة تفاعلها مع اغلب عناصر الجدول الدوري ولاسيما الايونات الفلزية الانتقالية منها والممثلة على حد سواء , لذا جذب هذا النوع من الليكاندات العضوية اهتمام الكثير من الباحثين (4,5) لما تتمتع به من المزايا المذكورة.

Azo dyes

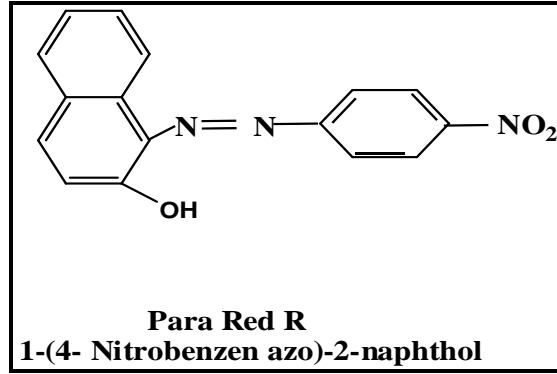
1, 1 - أصباغ الأزو

تعد أصباغ الأزو من أهم أنواع الأصباغ المعروفة، فقد تم اكتشافها وتسميتها عام 1860 من قبل Greiss⁽⁶⁾ فقد شَخَّص وجود ذرتي نيتروجين مرتبطتين معاً بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة. تعملان كمجموعة جسرية تربط على طرفيها بين مجموعتين اليقاتية وتسمى حينئذ بأصباغ الأزو الاليفاتية وهي قليلة الانتشار والاستعمال بسبب تفككها السريع إلى نيتروجين و هيدروكربون⁽⁷⁾ أو تربط بين مجموعتين أروماتيتين وتدعى حينئذ بأصباغ الأزو الأروماتية وهذا النوع هو الأكثر أهمية وانتشاراً".
وقد اكتسب هذا النوع من أصباغ الأزو استقرارية عالية بسبب وجود الأصرة المزدوجة التي أدت إلى ظهور صيغتي السيز و الترانس لهذه المركبات .
ويعد مركب الأزو بنزين (Azo benzene) من أبسط مركبات الأزو الأروماتية، الذي يمتلك الوضعيتين الهندسيتين (cis and trans) المذكورتين .

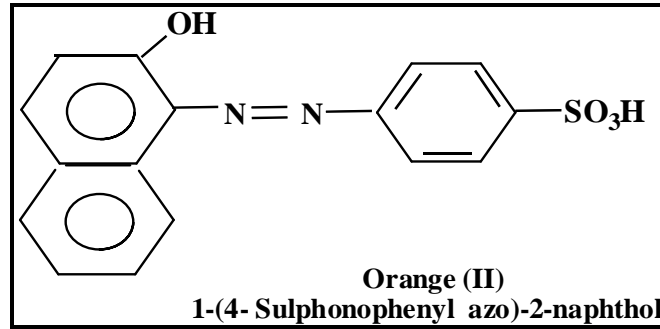
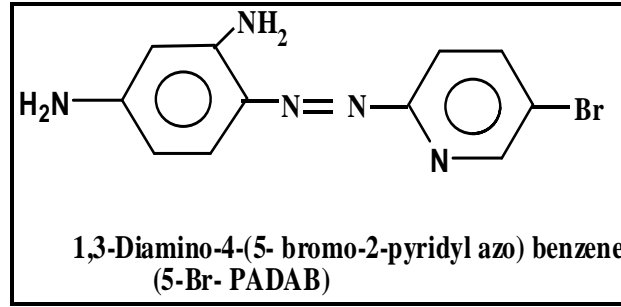


تشتمل أصباغ الأزو⁽⁸⁾ على أنواع عدة منها: القاعدية (Basic)، والمباشرة (Direct)، والأحواض (Vat)، والفعالة (Reactive)، والكبريتية (Sulphuric)، والمثبتة (Mordant)، والحامضية (Acidic)، والمنتشرة (Dispersion)، والتأكسدية (Oxidative) إضافة إلى الأصباغ المعدنية و الصبغات (Mineral and Pigments)⁽⁹⁾ .
ازدادت أهمية مركبات الأزو في الأونة الأخيرة بسبب استعمالها الواسع للأغراض التحليلية وقابليتها على تكوين معقدات مع العديد من الأيونات الفلزية⁽¹⁰⁾، يمكن أن تستعمل هذه المركبات على شكل محاليل كما يمكن عزلها واستعمالها كمادة صلبة نقية⁽¹¹⁾.
وقد تم تشخيص ثلاثة أصناف من مركبات الأزو⁽¹²⁾ :-

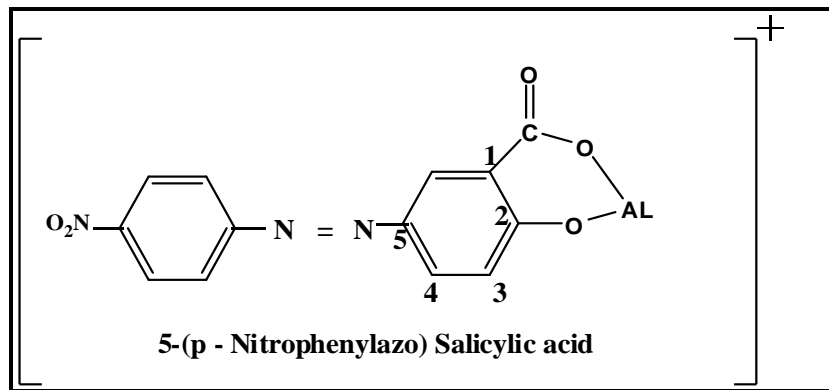
الصنف الأول: - يتضمن المركبات التي استعملت ك- (Ingrain dyes) أي تستعمل لصبغ الألياف مثل صبغة Para Red R.



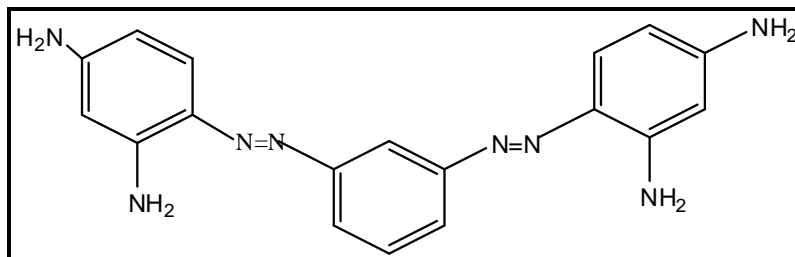
الصف الثاني:- يتضمن مركبات الأزو الحاوية على مجموعة الأمين أو حامض السلفونيك والتي تمتص من قبل الألياف في المحاليل المائية مثل صبغتي (5- Br- PADAB) و Orange(II)



الصف الثالث:- وهو الصف الأكثر أهمية ويتضمن مركبات الأزو الحاوية على مجاميع قادرة على تكوين مركبات مخلبية عند تناسقها مع الأيونات الفلزية أي إنها تستعمل ك- Mordant dyes مثل Alizarin yellow R الذي يكون معقداً " كيليتيا" مع الألمنيوم والكروم وذلك عن طريق ارتباطه مع مجموعة الفينول (بعد فقدانها للبروتون) ومجموعة الكاربوكسيل



اكتشف أول نوع من أصباغ ثنائية الأزو عام (١٨٦٢) عندما استطاع Martius من تحضير صبغة Bismarck Brown⁽¹⁴⁾.

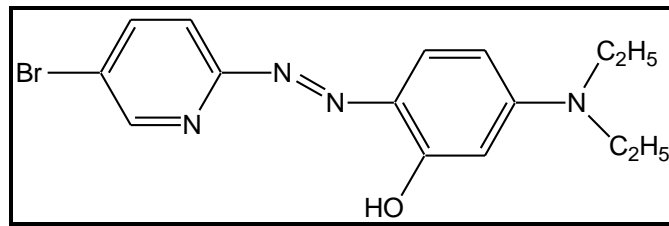


Bismarck Brown

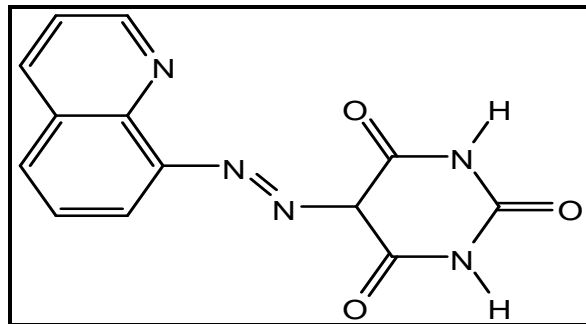
تقسم أصباغ الأزو اعتماداً على عدد مجاميع الأزو إلى أحادية الأزو [monoazo] وثنائية الأزو [diazo] ومتعددة الأزو [polyazo]⁽¹⁵⁾.

وتصنف مركبات الأزو بحسب نوع الحلقات المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو إلى مركبات الأزو متجانسة الحلقة (Homocyclic azo compounds) إذ يحتوي هذا الصنف من المركبات على حلقات اروماتية خالية من الذرات الهجينة (O, S, N) ضمن الحلقة ولكنها قد تحتوي على مجاميع معوضة فعالة ترتبط بالحلقة مثل [-COOH, -SH, -OH, -NH₂] ومركبات الأزو غير متجانسة الحلقة (Heterocyclic azo compounds) التي تحتوي على حلقات غير متجانسة تقع على إحدى طرفي مجموعة الأزو الجسرية⁽¹⁶⁾ أو كليهما⁽¹⁷⁾.

وتعد هذه المركبات حديثة العهد نسبياً وتختلف تسميتها باختلاف الحلقات غير المتجانسة المرتبطة بمجموعة الأزو إذ تحتوي هذه الحلقة على ذرة نيتروجين مغايرة كما في البيريدين و الكوينولين وتسمى المركبات عندئذ بمركبات البريديل أزو⁽¹⁸⁾ والكوينوليل أزو⁽¹⁹⁾. ونوضح في ما يأتي الصيغ التركيبية لعدد من المركبات المذكورة.



(5-Br-PADAP) ثنائي إيثيل أمينو فينول (5-N,N-2-بيريديل أزو)-



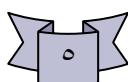
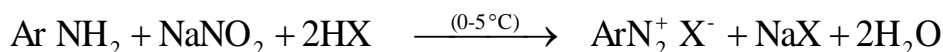
(كوينوليل-8-أزو) بيريميدين - 6,4,2- ترايون

تتفاعل أصباغ الأزو غير متجانسة الحلقة مع الأيونات الفلزية لتكوين حلقات كيليتية مستقرة ، وذلك لوجود ذرة النروجين الهجينة في الحلقة غير المتجانسة التي تشكل احد مواقع تناسق الليكاند مع الأيون الفلزي، عندها تميل هذه الليكاندات لإشغال موقعي التناسق بدلاً من موقع تناسق واحد، وأكثر المعقدات استقرارية تلك المحتوية على حلقات كيليتية خماسية وسداسية⁽²⁰⁾. وأبسط تفسير للإستقرارية المتزايدة من التأثير الكيليتي هو في حالة كسر إحدى أصرتي (فلز - ليكاند) تبقى الأصرة الثانية (فلز- ليكاند) قريبة من الفلز إلى أن يتم إصلاح الأصرة المكسورة وهذه الظاهرة غير موجودة ما بين الفلز و الليكاندات غير الكيليتية⁽²¹⁾.

2.1- تفاعلات أملاح الديازونيوم

Reaction of Diazonium salts

تتكون أملاح الديازونيوم من تفاعل الأمين الأولي الاروماتي وحامض النتروز ويتم ذلك بمعاملة نترت الصوديوم مع محلول الأمين الاروماتي بحامض معدني في درجة (0- 5 °C) ويسمى هذا التفاعل بالازوته (الدسترة) (diazatization) ويمكن تمثيله بالمعادلة الآتية^(2٧) :



يعد هذا التفاعل من التفاعلات الباعثة للحرارة فيما يُعد ناتجه ذو البنية الجزيئية $(Ar - N = N)^+ X^-$ ملح لقاعدة هيدروكسيد الديازونيوم القوية $(Ar - N = N)^+ OH^-$ (23) وتكون جميع المواد المتفاعلة والناتجة في حالتها الأيونية في المحلول المائي (24) وتضفي صيغ الرنين استقرارية لايون فنيل الديازونيوم الموجب إذ تنتشر الشحنة الموجبة بين ذرتي النتروجين. يسلك ايون الديازونيوم دور الكتروليفيل (ضعيف نسبياً) , لذلك يجب إن تكون قاعدة الازدواج (Coupling component) منشطة الحلقة بمجموعة مثل $[-N(CH_3)_2, -NH_2, -OH]$ وعادة يحدث الإحلال في موقع بارا ويؤدي هذا التفاعل إلى ازدواج تكون نتيجته ظهور مركبات ملونة تدعى مركبات الأزو. وتعتمد ألوان مركبات الأزو على المجموعات الوظيفية الموجودة في الجزئ , وكثير منها يستخدم في صنع أصباغ الأزو . ويحتوي جزئ أي صبغة أزو على مجموعة وظيفية أو أكثر تتقرر بوجود بعضها طبيعة اللون وشدته , إضافة إلى إن هناك مجموعات تساعد في التحام الصبغة بالنسيج (25).

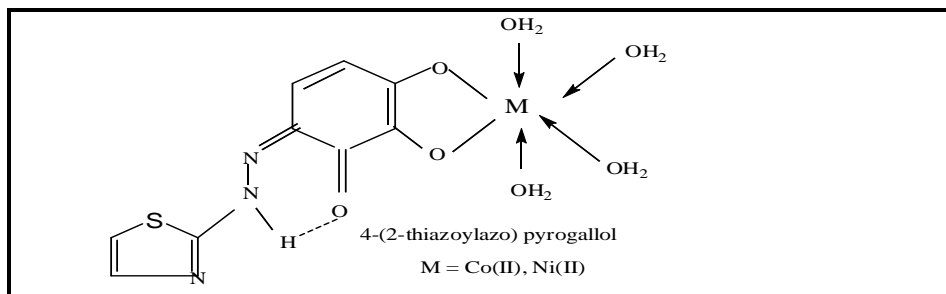
3.1- تأثير المجاميع المعوضة على مركبات الأزو

Effect of substituted groups on the azo compounds

إن ليكاندات الأزو الأروماتية تتأثر كباقي الليكاندات العضوية بالمجاميع المعوضة على الحلقات الأروماتية المرتبطة بطرفي مجموعة الأزو الجسرية ، ويؤثر نوع المجموعة المعوضة وكذلك موقعها في نوع الليكاند ونوع الحلقة الكيليتية المتكونة عند ارتباطها بالفلز . ومن هذه المجاميع المعوضة الموجودة على ليكاندات الأزو مجاميع الـ $(-OH, -COOH, -SH, -NH_2, -NHR, -NO_2, -OCH_3, -CH_3, -Br, -Cl)$ وغيرها وتعد أصباغ الأزو ليكاندات ضعيفة عندما يكون التناسق عن طريق مجموعة الأزو فقط (26)، أما عندما تكون هذه المجموعة جزءاً من الحلقة الكيليتية فإنها تكون في النهاية معقدات مستقرة فضلاً عن وجود بعض المجاميع المعوضة على الحلقات الأروماتية حيث تتوزع هذه المجاميع على الحلقة في مواقع مختلفة، فمن الممكن أن تحتل مثلاً مجموعة الهيدروكسيل المعوضة كما هو الحال مع الليكاند (BAN) Benzeneazo-β-naphtol في الموقع أورثو أو قد تكون هناك مجموعتان معوضتان إحداهما في الموقع أورثو والأخرى في الموقع بارا كما في الليكاند PAR ومشتقاته، مضافاً إلى المجموعة المشار إليها، فقد وجد بان مجاميع حامضية أخرى مثل $(-SO_3H$ و $-CO_2H)$ هي الأكثر أهمية في عملية التناسق، لأنها تؤدي إلى تكوين حلقات خماسية أو سداسية أكثر استقراراً عن طريق فقدان البروتون المرتبط بهذه المعوضات الموجودة في الموقع أورثو.

وقد تسهم المعوضات في الموقع اورثو بشكل فعال في تثبيت المعقد من خلال تكوين الحلقات الكيليتية كأن تحتفظ المجموعة المعوضة ببروتونها ليقصر دورها في تكوين أوامر هيدروجينية ضمنية بين إحدى ذرتي نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية وبروتون المجموعة المعوضة وتوضح الصيغة التركيبية في أدناه معقدات Co(II) و Ni(II) مع الليكاند (27)

4-(2-Thiazolyazo) Pyrogallol



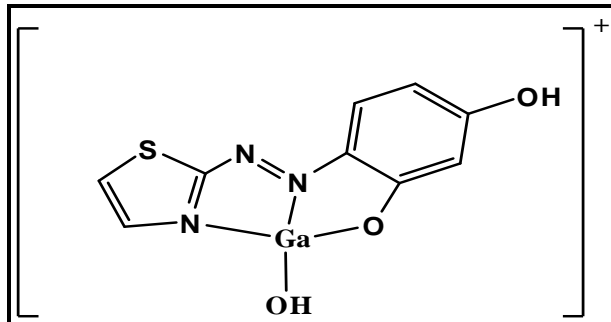
إضافة إلى إن التعويض على الحلقة غير المتجانسة قد يزيد من استقرارية المعقدات الناتجة بسبب زيادة قوة قاعدية الليكاند أو تعزيز خاصية التقبل فيها . ومن ناحية أخرى , قد يؤدي إلى خفض استقرارية المعقدات الناتجة بسبب خفض قاعدية الليكاند أو بسبب الإعاقة الفراغية التي تسببها المجموعة المعوضة (1).

4.1 - العوامل المؤثرة في تناسق ليكاندات الأزو

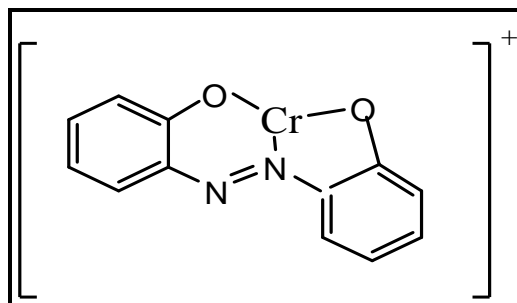
The factors affect of the Coordination Azo Ligands

تعتمد استقرارية المعقد المتكون من تفاعل ليكاندات الأزو مع الايونات الفلزية المختلفة على عدة عوامل (28, 29) منها ما يتعلق بطبيعة الايون الفلزي ويتعلق الآخر بطبيعة الليكاند المستخدم , حيث يؤثر حجم الايون الفلزي وشحنته بشكل كبير على استقرارية المعقد , التي تزداد بزيادة شحنة الايون ونقصان حجمه , إضافة إلى عوامل أخرى مثل الكهروسلبية وطاقة التأين , أما فيما يخص الليكاند العضوي فهذا يعتمد على مواقع ارتباطه بالايون الفلزي , إذ إن هذا التأثير يزداد بزيادة عدد الذرات الواهبة للالكترونات التي تترتب بحيث ترتبط مع الايون الفلزي المركزي مكونة حلقات خماسية أو سداسية , فكلما زاد عدد هذه الحلقات المتكونة في المعقد زادت ثباتيته , إضافة إلى عوامل أخرى مرتبطة بتركيب الليكاند من حيث (حجمه ونوع المجاميع المرتبطة به و قاعديته) كما يفضل أن تكون ذرة النتروجين الموجودة في الحلقة غير المتجانسة غير مبرتنة Deprotonated (30) وتوجد هذه الحالة عندما تكون الدالة الحامضية عالية نسبياً , فيما تمثل الظروف الاعتيادية عند استعمال هذه المركبات في التطبيقات التحليلية.

وتعتمد أنواع الحلقات الكيليتية المتكونة بين الايون الفلزّي و ليكاندات الأزو على نوع المعوضات في الموقع المذكور المتضمن الذرات الواهبة سالفة الذكر بعد فقدانها لبروتوناتها ولاسيما إذا كانت المعوضة من نوع الهيدروكسيل كما في المعقد أدناه (31) :



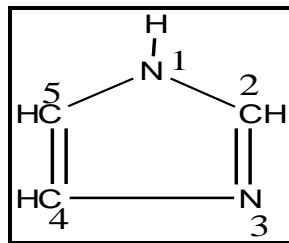
يبين الشكل أعلاه تكوين حلقتين خماسيتين ويمتلك هذا النوع من المعقدات الكيليتية استقرارية اقل من المعقدات التي تحتوي على حلقتين إحداهما خماسية والأخرى سداسية (32) كما في معقد الكروم ذي التركيب المبين أدناه (33) :



١, ٥ - ليكاندات الاميدازول و الأزو اميدازول

Imidazole and Azo Imidazole Ligands

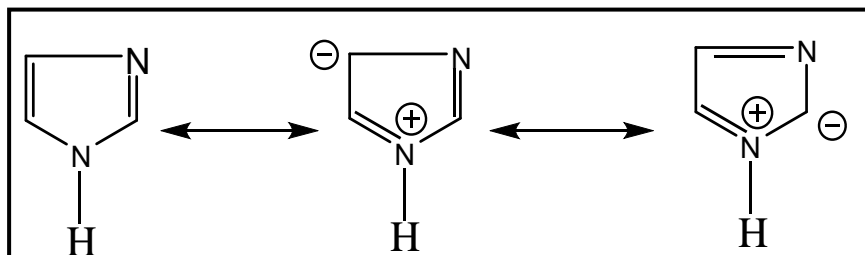
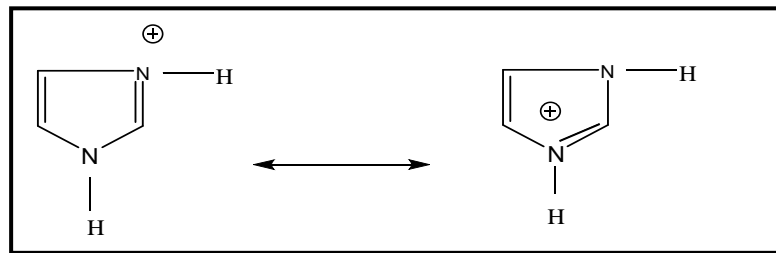
الاميدازول مادة صلبة متبلورة تذوب في الماء ودرجة انصهاره (90°C) (34).
 حَضَّرَ (Debus) الاميدازول أول مرة عام 1855 (35) من تفاعل الكلايوكسال مع الأمونيا
 حيث عزل بذلك مركب جديد اسماه كلايوكسالين ولا يستعمل هذا الاسم حالياً لأن
 الاميدازول هو المفضل. يطلق المصطلح اميدازول على الحلقة الخماسية غير المتجانسة
 التي تحتوي على مجموعة ايمينو إضافة إلى ذرة النتروجين الثانوية ، والتركيب التالي
 يظهر ترقيم حلقة الاميدازول



تعد المواقع (٢ و 4) هي المواقع الفعالة في حلقة الاميدازول ،ويحدث الهجوم
 الألكتروفي على هذين الموقعين ويتم ازدواج ملح الديازونيوم في الموقع رقم (2) في محلول
 قاعدي ضعيف ليعطي أصبغا" حمراء زاهية، وقد أوضحت التجارب الحركية بان الايون
 السالب للاميدازول هو الجزء النشط في عملية الازدواج .
 يعد الاميدازول من أصناف الأزولات، حيث يظهر الكثير من خصائص المركبات
 الأروماتية؛ إذ تمتلك ذرة نيتروجين الأزول في حلقة الاميدازول (N₃) مزدوجا" الكترونيا" لا
 يشترك في تثبيت الحلقة ولكنه مستعد للارتباط، حيث إن وجود هذا المزدوج الالكتروني هو الذي
 يعطي الاميدازول صفة السلوك القاعدي فضلاً عن امتلاكه بروتوناً" حامضيا" وبذلك يستطيع
 الاميدازول تكوين أملاح مع الأيونات الفلزية (36).

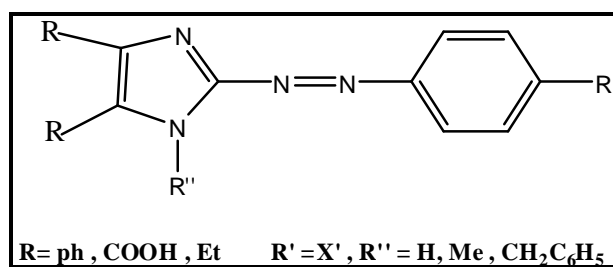
يملك الاميدازول مجاميع قابلة للتأين مثل (>N-H) ، وعلى هذا الأساس يمكن
 للاميدازول إن يتفاعل بشكله المتعادل أو المتأين ولهذا فإن الاميدازول في المحلول يمكن أن
 يتواجد على شكل حامض مقترن أو قاعدة مقترنة، وهذه الأشكال للاميدازول لها أهمية بايولوجية
 كبيرة في التفاعلات الأنزيمية (37).

وأهم الأشكال الرنينية للاميدازول هي :



كما بينت الأطياف الالكترونية للكثير من ليكاندات الأزو اميدازول في مذيبات عضوية مختلفة مثل الهكسان الحلقي وثنائي مثيل سلفوكسايد والكحول الايثيلي وجود ثلاث حزم امتصاص وقد شخّصت إلى الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) لكل من حلقتي الاميدازول والبنزين والانتقال ($n \rightarrow \pi^*$) الذي يعود إلى انتقال الشحنة الداخلي (38).

لقد حضرت سلسلة من ليكاندات الأزو اميدازول بإضافة ملح الديازونيوم إلى محلول كحولي للاميدازول في وسط قاعدي ضعيف ، كذلك تم تحضير العديد من ليكاندات الأزو اميدازول المعوض في الموقعين (٤, ٥) (39) والصيغة العامة لهذه الليكاندات هي

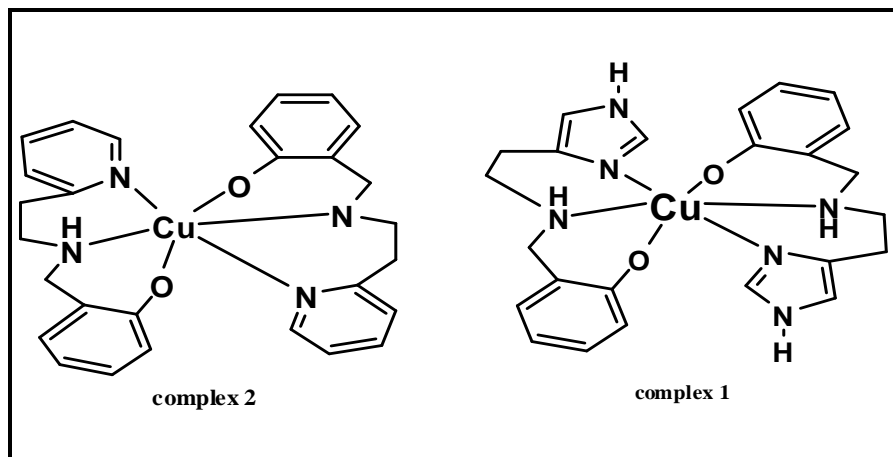
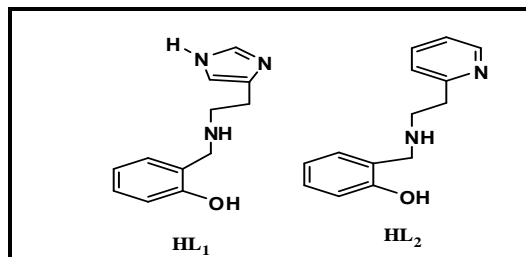


ولم يقتصر العمل على إزواج أملاح الديازونيوم لحلقات متجانسة مع الاميدازول أو مشتقاته، بل تم تحضير ليكاندات عضوية حاوية على حلقات غير متجانسة كالبريديين والكوينولين ترتبط بحلقة الاميدازول من خلال مجموعة الأزو الجسرية (40). وفي الوقت الذي اتسعت فيه تطبيقات ليكاندات البريديل أزو والثيازوليل أزو ومشتقاتها المختلفة، ولاسيما في مجال الكيمياء

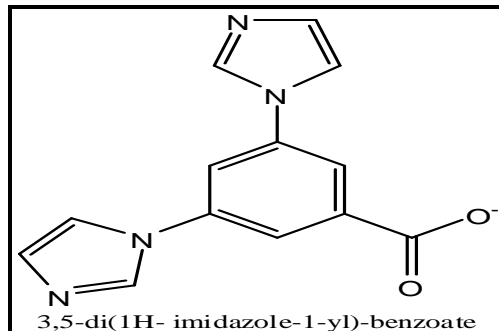
المقدمة Introduction

التحليلية نجد أن ليكاندات الأزو إמידازول ومشتقاتها لم تحظى بالقدر نفسه من البحث والتحري وذلك لقلّة ما حضّر من هذا النوع من الليكاندات على الرغم من أن الاميدازول قد عُرف منذ أكثر من (١٥٠) سنة. تدخل حلقة الاميدازول في تركيب العديد من الأنظمة الكيميائية والبايولوجية (٤١) كالهستدين, مما جلب الكثير من الباحثين لدراسة المركبات الحاوية على المركب المذكور وتنسيقه مع ايونات العناصر الفلزية مما يؤدي إلى تثبيط بعض الإنزيمات الحيوية داخل الخلية (٤٢). كما تدخل حلقة الاميدازول في تركيب حلقة البيورين نتيجة التحام الحلقة المذكورة مع البريميدين مضافاً إلى دخول الاميدازول في تركيب الأدينين والكوانين واللذين يعدان حجر الأساس لبناء شريط الـ (DNA) والـ (RNA) (٤٣). وقد وجد إن حلقة الاميدازول أثرها البالغ في علاج الكثير من الأورام (٤٤) عندما تنظم إلى تركيب المستحضرات والعقاقير الطبية. ولقد أشارت الدراسة (٤٥) إلى إمكانية استعمال مركبات الاميدازول ومعقداتها في تقنيات مختلفة زيادة على استعمالها المعروفة بوصفها كواشف عضوية مولدة للصبغة Chromogenic reagents.

في دراسة حديثة استطاع (Martins) (٤٦) وجماعته من تحضير ليكاندين جديدين هما [(2-hydroxibenzil)(HL₂), [(2-hydroxibenzil)(2-(imidazole-2-yl)amine) (HL₁) [(2-(pyridil-2-yl)amine)] وتكوين معقدات مع النحاس الثنائي ونورد في أدناه الأشكال الفراغية لليكاندين ومعقداتهما الفلزية



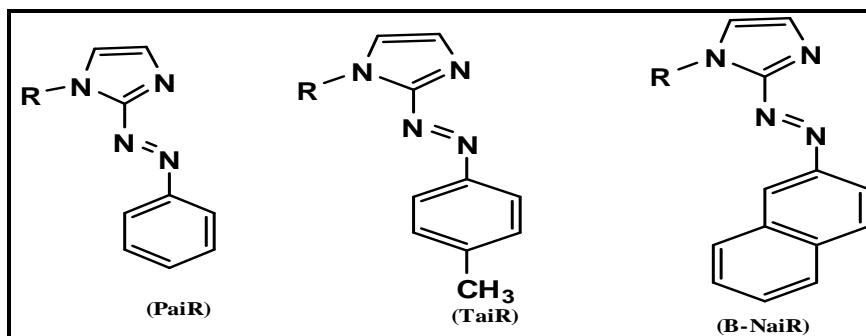
وفي دراسة حديثة أخرى تمكن (Zhi Su) (47) وجماعته من تحضير المركب 3,5-di(1H- imidazole-1-yl)-benzoate وتكوين معقد مع الكاديوم .



وحضر (Datta and Sinha) (48) عدداً من مركبات الأزو اميدازول منها

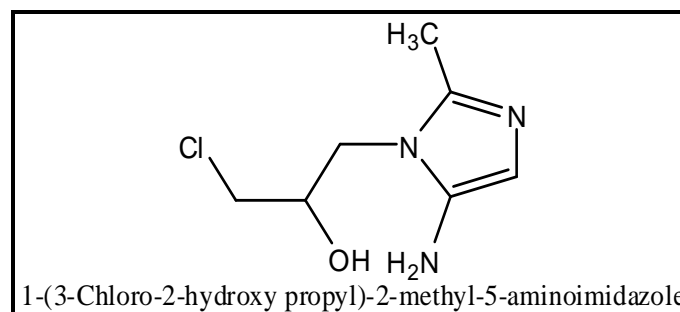
1-alkyl-2-(tolylazo) imidazole و 1-alkyl-2-(phenyl azo) imidazole (PaiR)
[R=CH₃, CH₂CH₃, CH₂Ph], 1-alkyl-2-(naphthyl-β-azo) (β-(NaiR) و (TaiR)

وكما توضحها الأشكال الآتية



وحضر (Sharma) (49) وجماعته المركب 1-(3-Chloro-2-hydroxy propyl)-2-

methyl-5-aminoimidazole كما مبين في الشكل الآتي

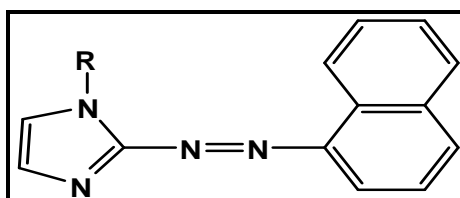


وحضر (Deshmukh) ⁽⁵⁰⁾ وجماعته المركب 2,3,4-trisubstituted-1,2-dihydro propyrimido-(1,2- α) benzimidazole .

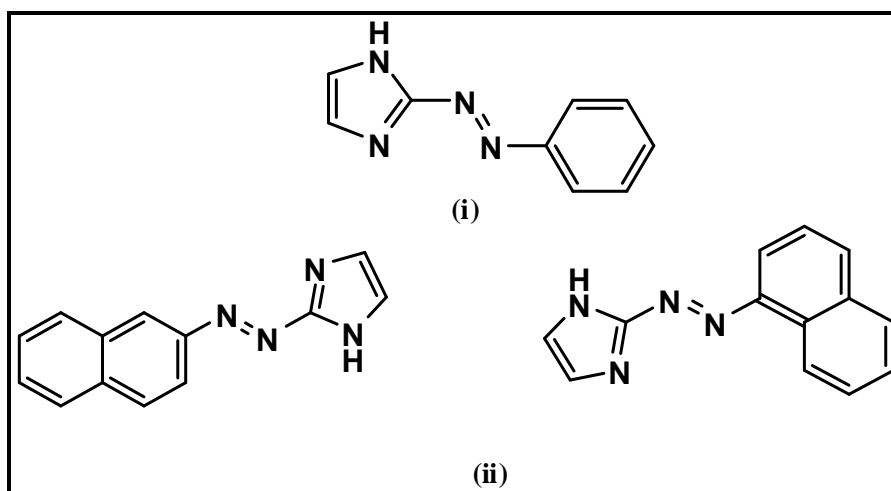
وفي دراسة أخرى حضر (Zhu) ⁽⁵¹⁾ وجماعته مركبا "جديدا" من مركبات الأزو اميدازول 1,1-bis[(2-phenylazo)imidazole-1-yl] methane . فيما حضر (Pratihari) ⁽⁵²⁾ وجماعته المركب arylazoimidazole مع معقده لايون البلاديوم.

أما (Bhuna) ⁽⁵³⁾ وجماعته فقد قاموا بتحضير المركب 2-(Naphthyl- α -azo) imidazole وتم كذلك تحضير معقده مع ايون المنغنيز الثنائي [Mn (α -NaiEt)₂(NCS)₂] .
 α -NaiEt=1-ethyl-2-(Naphthyl- α -azo) imidazole

والشكل التالي يبين (α -NaiR)



كذلك حضر (Ghoah) ⁽⁵⁴⁾ وجماعته المركبين 1-alkyl-2-(α -Naphthyl azo)imidazole ورمزه (α -NaiR) و 1-alkyl-2-(β -Naphthylazo)imidazole ورمزه (β -NaiR) وتكوين معقداتهما مع البلاديوم ذوات الصيغة [pd(β -NaiR)]Cl₂ و [pd(α -NaiR)]Cl₂ . وفي دراسة أخرى ⁽⁵⁵⁾ تم تحضير المركبين (i) Phenylazoimidazole و (ii) Naphthylazoimidazole مع معقداتهما لايون البلاديوم ذوات الصيغة [pdLCl₂] والمبينة أشكالها أدناه



١, ٦ - كيمياء العناصر الفلزية موضوع الدراسة

Chemistry of metal under study

تمتلك عناصر المنغنيز و الحديد و الكوبلت و النيكل و النحاس الترتيب الالكتروني الخارجي $3d^{10} 4s^1, 3d^8 4s^2, 3d^7 4s^2, 3d^6 4s^2, 3d^5 4s^2$ على التوالي و تعد من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى و لهذه العناصر قابلية على تكوين مركبات فيها أوربيتالات (d) الخمسة مملوءة جزئياً في اغلب الأحيان ، و يغد استقرار مثل هذه الأغلفة الخارجية هو المسؤول بشكل أو بآخر عن الألوان المختلفة و الصفات البارامغناطيسية التي تظهرها كثير من مركبات هذه العناصر .
و هناك الكثير من العوامل التي تتحكم في استقرارية معقدات الفلزات الانتقالية نذكر منها (56)

أ- جهد تأين الذرات الفلزية .

ب- أنصاف الأقطار الأيونية لأيونات الفلزات.

ج- الترتيب الالكتروني لأيونات الفلزات.

د- طبيعة الأيونات السالبة أو الليكاندات المشتركة بالنسبة لاستقطابها و قدرتها لمنح أو اكتساب الكترولونات (pπ).

هـ- الكيمياء الفراغية.

و- طبيعة المذيب.

و من الصفات العامة لعناصر السلسلة المذكورة كثافتها العالية مقارنة مع كثافات عناصر الركن S في نفس الدورة. و يعزى ذلك للزيادة في الكتل النووية و الحجم الذرية الاوطأ الناتجة من كون الالكترونات الخارجية مسحوبة أكثر بواسطة الشحنة النووية المتزايدة. و عموماً فان هذه العناصر تتصف بدرجات انصهارها و غليانها العالية. و بسبب الازدياد في شحنة النواة , فان الالكترونات الخارجية لعناصر الركن d أشد ارتباطاً من عناصر الركن S السالفة الذكر ولها تخميناً طاقات تأين أولى أعلى . و مع ذلك فان طاقات تأين العناصر الانتقالية صغيرة نسبياً " , مما يتفق مع صفاتها الفلزية الملحوظة . كما تحتفظ هذه العناصر بالنمط العام لازدياد السالبية الكهربية عبر الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين , على رغم من إن العنصر الأخير في كل سلسلة يبدو استثنائياً" وله سالبية كهربية أوطأ بكثير من العنصر الذي يسبقه مباشرة . و لهذه العناصر حالات تاكسدية مختلفة إذ تتناقص استقرارية حالات التأكسد الأعلى التي يظهرها كل عنصر من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى عند المرور من اليسار إلى اليمين عبر السلسلة . فالمركبات التي تظهر فيها العناصر هذه الحالات التأكسدية تميل و بسرعة لمعاناة الاختزال , أي إنها عادة عوامل مؤكسدة . و كما هو عام في عناصر ذات أكثر من حالة تأكسد واحدة , فان

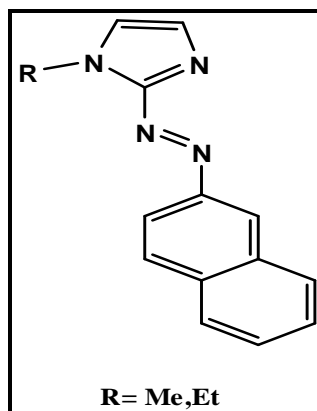
للحالات الاوطأ ميلا" اكبر لتكوين اوكسيدات قاعدية ومركبات على درجة عالية من الصفة الأيونية , بينما تميل حالات التأكسد الأعلى لتكوين اوكسيدات حامضية ومركبات ذوات صفة تساهمية كبيرة (57).

7.1 - معقدات العناصر الفلزية موضوع الدراسة

Complexes of metal under study

تمكن (Das)⁽⁵⁸⁾ وجماعته من تحضير معقد لايون المنغنيز الثنائي و الكادميوم الثنائي

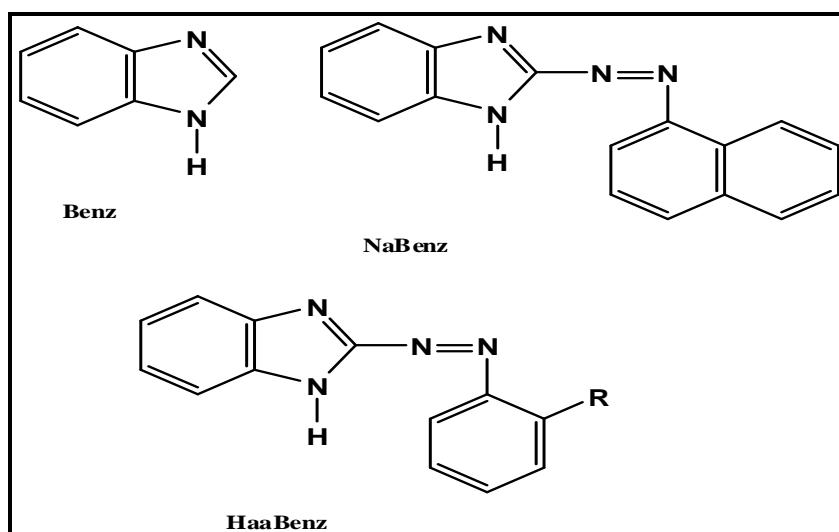
مع الليكاند 1-alkyl-2-(Naphthyl- α (or β)-azo)imidazole .



وحضر (Haggag)⁽⁵⁹⁾ معقد الزئبق الثنائي مع المركب (Benz) Benzimidazole

ومشتقاته α -NaBenz) benzimidazole (Naphthyl- α -azo) و 1H-2-

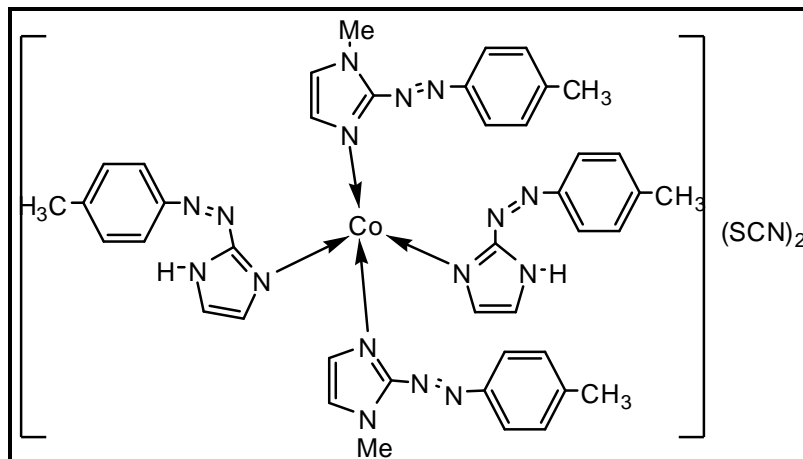
. R= H, CH₃ , (arylo) benzimidazole (HaaBenz)



المقدمة Introduction

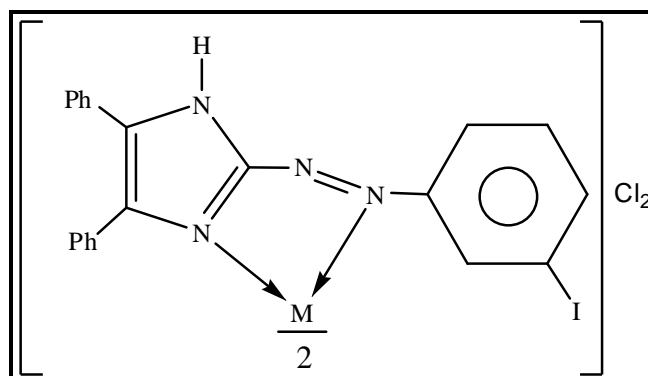
وحضرت كذلك معقدات كل من ايونات الكوبلت والنيكل الثنائية مع الليكاند (Biahna) (60) [1-(2-Benzoimidazolyl azo)-2-hydroxyl naphthoic acid] لتكوين معقدات سداسية التناسق ثمانية السطوح .

كذلك تم تحضير معقد رباعي السطوح لأيون الكوبلت (II) (61) مع أحد ليكاندات الأزو إמידازول وتبين من خلال نتائج طيف الأشعة السينية أن الليكاند يرتبط عن طريق ذرة النيتروجين (N_3) مفضلة التناسق الأحادي على التناسق الثنائي ونوضح في أدناه الصيغة الفراغية والاسم العلمي للمعقد المذكور.



Tetrakis-[1-Methyl-2(p-tolylazo)imidazole- N_3]thiocyanate

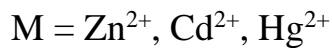
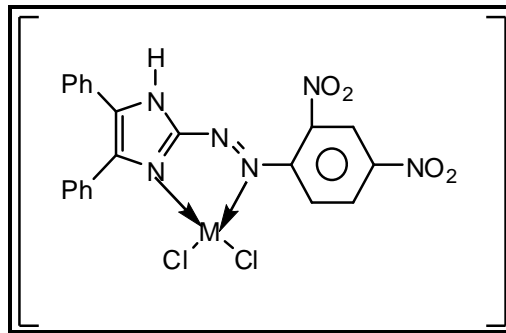
أشارت الدراسة (62) إلى تحضير معقدات لعدد من العناصر الانتقالية مع الليكاند ٢- [٣-ايودو فنييل(أزو)-٥,٤-ثنائي فنييل اميدازول تيين من خلالها ارتباط الليكاند عن طريق ذرتي النيتروجين المشار اليهما أعلاه لتسلك الليكاند كليكاند ثنائية المخلب. وتبين في أدناه الصيغة التركيبية لليكاند وبعض من معقداتها الفلزية.



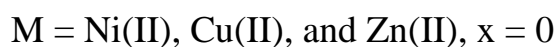
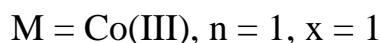
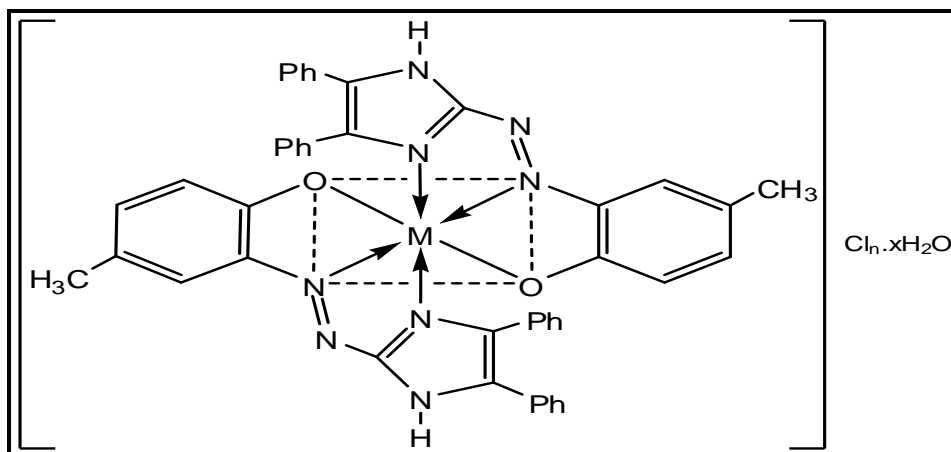
$M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$

المقدمة Introduction

وبينت الدراسة (63) أن وجود معوضات ساحبة للإلكترونات وفي الموقع أورثو على الحلقة المتجانسة لليكاند أزو من هذا النوع لم يمنعها من الارتباط كليكاند ثنائية المخلب لتكوين الحلقات الكيلينية مع عناصر المجموعة (IIB) من الجدول الدوري بالشكل الذي توضحه في الصيغة الآتية :-



وفي دراسة أخرى (64) تم تحضير الليكاند ٢-(١-٢-هيدروكسي-٥-مethyl فنيل)أزو-٤,٥-ثنائي فنيل إמידازول وجرى مفاعلتهما مع الأيونات الثنائية لكل من الكوبلت ، النيكل ، النحاس ، الخارصين ، الكاديوم ، و الزئبق وتبين من خلالها أن سلوك الليكاند ثلاثي المخلب لتكوين معقدات سداسية التناسق مع الأيونات المذكورة وكما مبين في الصيغة الآتية :-



اسـ تطاع Usray وجماعته^(٦٥) تحضير الليكاند
2-(Chloro benzene azo) imidazole-1-Ethyl (II) واستخدمه في تقدير ايون الحديد
طيفيا" عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (643nm) , ووجد إن قيمة الامتصاصية
المولارية للمعد المتكون مع الليكاند $(0.265 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$.

واسـ تعمل Mutaftchiev^(٦٦) الليكاند
1,3-Dimethyl-2[4-N(N,N-dimethyl amino) phenyl azo imidazolium
perchlorate لتقدير ايون المنغنيز (II) عند الطول الموجي (450nm) و (pH=٣) وكان مدى
التقدير (٠,١-٠,٥) جزء بالمليون , وحد كشف (٠,٠٣) جزء بالمليون وطبقت الطريقة لتقدير
الايون في النبات والأعشاب الطبية.

كذلك تم استخدام الليكاند 2-(1-Hydroxy-2-naphthyl azo)-4,5- diphenyl
imidazole في تقدير ايون الزئبق (II) طيفيا" عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم
(566nm) إذ كان مدى التقدير (٥-٦٠) جزءا" بالمليون و الامتصاصية المولارية
 $(1.6 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ ^(٦٧) .

وتم تحضير الليكاند 2-(4-Quinoldine azo)-4,5- diphenyl imidazole واستخدامه
في تقدير ايون الزئبق (II) طيفيا" عند الطول الموجي (515nm) إذ كان مدى التقدير
(٠,٩-٠,٣) جزء بالمليون و الامتصاصية المولارية $(0.36 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ ^(٦٨) .

واستطاع Mahmoud وجماعته^(٦٨) من تحضير عدد من ليكاندات الأزو إيميدازول ومنها
الليكاند 2-(2-Nitro benzene azo) -4,5- diphenyl imidazole إذ كان الطول الموجي
للامتصاص الأعظم لهذا الليكاند (432nm) والامتصاصية المولارية
 $(22.5 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ واستعمل في تقدير عدد من الايونات الفلزية.

وفي دراسة أخرى استطاعت Kadhim^(٦٩) تحضير الليكاند (DNPAI)
2-(2,4-Dinitro phenyl azo)-4,5- diphenyl imidazole واستعماله في تقدير
الزئبق (II) فضلا" عن ايونات الكاديوم و الخارصين الثنائية إذ كان الطول الموجي
للامتصاص الأعظم لمعد الزئبق (500nm) عند (pH=٧) و الامتصاصية المولارية
 $(1.40 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$.

وتمكن Ensafi وجماعته^(٧٠) من استعمال المركب 2-Mercapto benzimidazole في تقدير النحاس في بعض سبائك الألمنيوم إذ كان مدى التقدير (١٠-٠,٢) جزء بالمليون عند (pH=٥) أما قيمة الـ %R.S.D تساوي (٢,٨)٪ .

وفي دراسة حديثة العهد نسبيًا^(٧١) تم تحضير الليكاند 2-[4-(Carboxymethyl phenyl) azo]-4,5- diphenyl imidazole استخلاص كميات ضئيلة من النحاس باستخدام مذبب الكلوروفورم عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (497nm) و (pH=٦) وتطلبت الطريقة زمن رج مقداره ٢٥ دقيقة.

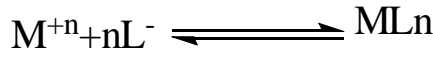
كذلك تم تقدير ايون الزئبق (II)^(٧٢) باستخدام الليكاند العضوي 2-(4-Quinaldineazo)-4,5-diphenylimidazole و الليكاند 1-(5-Methyl-4-imidazoleazo)-2-naphthal (515 nm) و (598 nm) على التوالي و امتصاصية مولارية مقدارها (0.36x10⁵ L.mole⁻¹.cm⁻¹) و (1.38x10⁵ L.mole⁻¹.cm⁻¹) على التوالي لكلا الليكاندين .

كما استخدم الليكاند 2-(3-Bromo phenyl azo)-4,5-diphenyl imidazole بعد ان حضره (Saad)⁽⁷³⁾ لأول مرة من التقدير الطيفي لايونات الخارصين و الكادميوم و الزئبق الثنائية في محاليلها المائية , وقد استخدم نفس الليكاند في التقدير الطيفي للكوبلت في مصل دم الإنسان⁽⁷⁴⁾ عند الطول الموجي (٤٤٥ nm) وعند (pH=٥) حيث كان مدى التراكيز المقدره (6.5-0.1) جزء بالمليون وقيمة الامتصاصية المولارية (9359.47 L.mole⁻¹.cm⁻¹).

١, ٩ - علاقة ثوابت الاستقرار بالعوامل الترموديناميكية

The Relation between Stability Constants and Thermodynamic Parameters

يمكن التعبير عن كمية الترابط الذي يحدث في المحلول المحتوي على أكثر من صنف في حالة توازن بالاستقرار (stability) وكلما ازداد ذلك الترابط بين الأصناف المختلفة زادت الاستقرارية والثبات للمعدن الناتج. ويمكن وصف علاقة قوى تداخل الأيون الفلزي و ليكانده مع قوى تداخل الأيون الفلزي والمذيب بواسطة ما يسمى بثابت الاستقرار, فقد وجد أنه في المزيج المتفاعل للأيون الفلزي و الليكاند في حالة الاتزان وعند درجة حرارة معينة يكون ناتج فعاليات المواد الناتجة مقسوماً على ناتج فعاليات المواد المتفاعلة (75) مساوياً لقيمة ثابتة.



إذ أن:

$$\left[K = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} \right]$$

K : ثابت الاستقرار, a : الفعالية, M : الفلز

L : الليكاند, n : عدد المولات

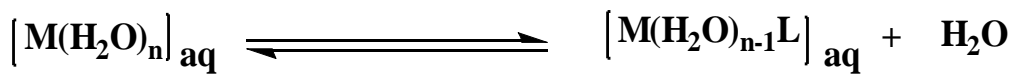
$$a = [C] \gamma$$

وفي المحاليل المخففة جداً يأخذ (γ) القيمة العددية (1) عندئذ يمكن تطبيق التركيز بدل الفعالية.

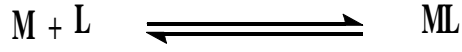
$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad \text{-----(1)}$$

فكلما ازدادت قيمة ثابت الاستقرارية ازداد تكوين (ML_n) في المحلول, إذ تتنافس جزيئات الليكاند في المحلول مع جزيئات المذيب على أيونات الفلزات التي نادراً ما توجد بصورة طليقة في المحاليل حيث تقوم جزيئات الليكاند باستبدال جزيئات المذيب بالتعاقب وتحل محلها وأن كل خطوة من هذه الخطوات محددة بثابت تكوين منفصل.

إن تناسق الأيون الفلزي في المحلول المائي مع الليكاندات يتضمن استبدال جزيئات الماء بجزيئات الليكاند، وأن الخطوة الأولى في استبدال جزيئات الماء (76) موضحة على النحو الآتي

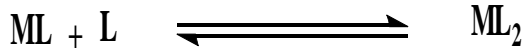


وللسهولة فإن هذه التوازنات تكتب عادة على كما يأتي :

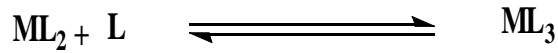


$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \text{-----}(2)$$

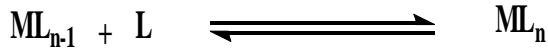
وفي التعويض أو الاستبدال التدريجي لجزيئات الماء الأخرى فان ثوابت الاستقرار يمكن أن تكتب كما يأتي :



$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \text{-----}(3)$$



$$K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \text{-----}(4)$$



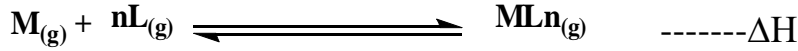
$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \text{-----}(5)$$

حيث أن k_1, k_2, k_3, \dots الخ هي ثوابت التكوين (الاستقرار) التدريجية للمعقدات ML, ML_2, ML_3, \dots الخ. ومن المعادلة (٥) يتم التعبير عن ثابت الاستقرار للتفاعل الكلي (K_n) والذي يمثل حاصل الثوابت التدريجية لمراحل تكوين المعقد

$$K_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n \text{-----}(6)$$

ولغرض معرفة قيم ثوابت الاستقرار لا بد من دراسة تراكيز النواعيات المختلفة الموجودة في مخاليط ذات ائزان واسع, تحتوي على الأيون الفلزّي و الليكاند بنسب مختلفة. ومن الضروري أيضاً تعيين عدد الخطوات في عملية الاتزان, أي العدد الممكن من الليكاندات التي ترتبط بكل ذرة فلز وغالباً ما يكون عدد التناسق غير مساوٍ لعدد الليكاندات المرتبطة بالفلز لأي مركب صلب من الممكن فصله, بينما في المحلول قد تزاح بعض الليكاندات بفعل المذيب (77).

هنالك عدة طرق يمكن من خلالها حساب ثوابت الاستقرار ولكن الطريقة الطيفية (Optical Method) التي تعتمد على الاختلاف باللون أو الاختلاف بامتصاص الأطياف بين الأيونات الفلزية الحرة والأيونات المعقدة هي الطريقة المتبعة في دراستنا هذه. يمكن الحصول على إنثالي عملية تكوين المعقد بالحالة الغازية من قياس طاقات الأواصر التناسقية المتكونة بين الفلز و الليكاندات.



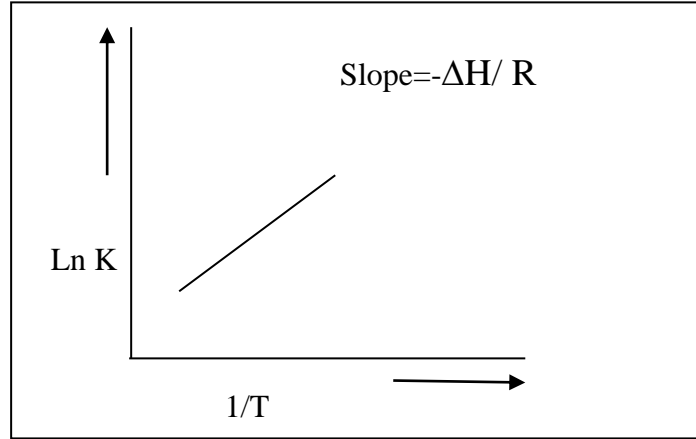
ومن المفيد حساب إنثالي العمليات المتعاقبة لتكون الأواصر في المركب المعقد ($\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3, \dots, \Delta H_n$) غير أنه لا تتوفر القيم الضرورية لحساب هذه الكميات بصورة مباشرة أو غير مباشرة, لذلك ينبغي استعمال نتائج أقل مثالية من نتائج التجارب في الحالة الغازية, وقد وجد إنثالي تفاعلات تكوين المعقد في المحلول الذي يعد الماء فيه الوسط المذيب في أغلب الأحيان, إذ أمكن حساب إنثالي هذه التفاعلات من الفرق بطاقات الأصرة ($M-OH_2$) و ($M-L$) أضافه إلى إنه يشتمل على طاقات التمذوب (Solvation Energies) للأيون المعقد و الليكاند التي يمكن حسابها في بعض الحالات (78).

وعملياً نستنتج إنثالي التفاعلات المشتملة على الإضافة المتعاقبة لليكاندات إلى الأيون الفلزي المركزي من قياس ثوابت الاتزان لهذه العمليات والتي تسمى بالإتزانات الفردية أو ثوابت التكوين (الاستقرار) المتعاقبة (Stepwise Formation Constants) ونتاج هذه الثوابت يمثل ثابت الاستقرار الكلي (K_n Overall Formation Constant) المذكور سلفاً (79).

إن التغير في التركيز أو الضغط أو الحجم من الممكن أن يؤثر على موقع التوازن إلا إنه لا يؤثر على قيمة ثابت التوازن, لذا فالعامل الوحيد الذي يؤثر على (K) هو درجة الحرارة, وبذلك يتضح إن هذا الثابت لا يعتمد على التركيب في حالة التوازن (78) ويرتبط بتغير الطاقة الحرة بالمعادلة التالية

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{-----}(7)$$

وطبقاً لمعادلة فانت هوف يتم تقدير ΔH من ميل المنحني ($\text{slope} = -\Delta H/R$) الناتج من رسم $\ln K$ مقابل $1/T$ كما مبين في الشكل الآتي



الشكل (١-١) العلاقة الخطية بين Ln K مقابل 1/T

وهكذا فمن الممكن الإفادة من هذه المعادلة في تعيين ΔH من معرفة قيم ثوابت التوازن عند درجتين حراريتين مختلفتين مع الأخذ بنظر الاعتبار أنه لا يمكن بقاء ΔH ثابتة على مدى واسع من درجات الحرارة لذا لا بد من مراعاة أن يكون الفرق في درجات الحرارة صغيراً. أما بالنسبة لقيمة ΔS فإنه يمكن تعيينها بالاعتماد على معادلة جيبس للطاقة الحرة Gibbs Free Energy والتي تجمع بين المتغيرات الترموديناميكية الثلاثة وهي التغير في الأنتروبي ΔS و الإنشالبي ΔH والطاقة الحرة ΔG ^(٨٠) وتكتب هذه المعادلة على النحو الآتي

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

الهدف من البحث

نظرا" لما تتمتع به ليكاندات الأزو من استعمالات في المجالات المختلفة الصناعية والزراعية والبايولوجية بالإضافة إلى الكيمياء التحليلية حيث يمكن تقدير الكثير من العناصر الانتقالية وغير الانتقالية باستخدام هذا النوع من المركبات فاتجهنا إلى إمكانية تحضير نوعين من الليكاندين الجديدين هما 2-[4-Carboxymethylenephenyl) azo]-4,5- diphenyl و 2-[3-Carboxy-4-hydroxy phenyl)azo]-4,5- (CMPAI) imidazole و (CHPAI)diphenyl imidazole مع معقداتهما للعناصر المنغنيز (II) والحديد (II) و الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والخاصين (II) و الكادميوم (II) والزرنيق (II) وتشخيصها ودراسة إمكانية استخدام هذين الليكاندين في التقدير الطيفي للأيونات المذكورة أنفا" بعد تثبيت الظروف الفضلى لتقديرها .

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental part

Experimental Chemicals

2. الجزء العملي 1.2- المواد الكيميائية المستخدمة

Substances	Formula	Company	Purity
Manganese(II) chloride tetrahydrate	MnCl ₂ .4H ₂ O	B.D.H	99.0%
Iron (II) chloride tetrahydrate	FeCl ₂ .4H ₂ O	B.D.H	96.0%
Cobalte(II) chloride hexahydrate	CoCl ₂ .6H ₂ O	B.D.H	97.0%
Nickel (II) chloride hexahydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	B.D.H	98.0%
Copper (II) chloride hexahydrate	CuCl ₂ .6H ₂ O	B.D.H	99.0%
Zinc (II) Chloride	ZnCl ₂	B.D.H	97.0%
Cadimium (II) Chloride	CdCl ₂	B.D.H	98.0%
Mercury (II) Chloride	HgCl ₂	B.D.H	99.5%
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	B.D.H	99.5%
Hexa methylene tetra amine	(CH ₂) ₆ N ₄	B.D.H	99.0%
Glacial acetic acid	CH ₃ COOH	GCC	99.6%
Sodium nitrite	NaNO ₂	FLUKA	98.0%
Benzil	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	B.D.H	99.0%
Ammonium acetate	CH ₃ COO(NH ₄)	GRIFFIM	99.8%
Ammonium hydroxide	NH ₄ OH	B.D.H	97.0%
Hydrochloric acid	HCl	B.D.H	% 37,0 w/w
Sodium hydroxid	NaOH	B.D.H	98.0%
4-Aminophenylacetic acide	C ₈ H ₉ NO ₂	B.D.H	97.0 %
5-Aminosalicylic acide	C ₇ H ₇ NO ₃	B.D.H	98.0 %
Silver nitrate	AgNO ₃	B.D.H	99.9%

Instruments

2.2- الأجهزة المستخدمة

استخدمت الأجهزة الآتية في القياسات الطيفية والفيزيائية للمركبات المحضرة :

Melting Point Measurement

1.2.2- جهاز قياس درجة الانصهار

غُيِّنت درجات الانصهار للمركبات المحضرة باستعمال جهاز قياس درجات الانصهار الكهروحراري نوع Stuart Melting Point Apparatus (England) .

2.2.2- جهاز قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء

Fourier Trans Infrared Spectra (FT.IR) Measurement

سُجِّلَت أطيف الأشعة تحت الحمراء باستعمال جهاز من نوع

FT-IR-8400S Shimadzu(Japan) .

وضمن المدى (4000-200 cm⁻¹) باستعمال أقراص من يوديد السيزيوم.

3.2.2- جهاز قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية

Ultraviolet–visible spectra (UV–Vis) Measurement

سُجّلت أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية باستعمال جهاز من نوع

UV-Visible Spectrophotometer-1800, Shimadzu,(Japan).

باستعمال الايثانول كمذيب وبتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام خلية من الكوارتز ذات مسار ضوئي طوله (1 cm) ضمن طول موجي (200-900 nm) .

4.2.2- جهاز قياس التوصيلية المولارية

Molar Conductivity Measurement

سُجّلت قيم التوصيلية المولارية باستعمال جهاز من نوع

Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab (Germany).

باستعمال الايثانول مذيباً وبتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) وبدرجة حرارة الغرفة.

5.2.2- جهاز قياس الدالة الحامضية

pH Meter

pH Meter ,PW 9421, Philips,(England) .

تم قياس الدالة الحامضية باستعمال جهاز

6.2.2- جهاز قياس الحساسية المغناطيسية

Magnetic Measurements

تم إجراء قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات باستعمال طريقة فراداي باستعمال جهاز من نوع

Magnetic Susceptibility Balance, Johnson Matthey.

7.2.2- ميزان حساس

Electric Balance

تم ضبط الأوزان المطلوبة من المواد المستعملة في تحضير المركبات بوساطة الميزان الكهربائي الحساس

BL 2105 Sartorius (Germany) .

ذي المراتب العشرية الأربعة نوع

٢, ٢, ٨- حمام مائي

Water Bath

BS-11 JEIO TECH (Korea) .

استخدم في إجراء التفاعلات حمام مائي نوع

٢, ٢, ٩- مسخن كهربائي

Hotplate with magnetic Stirrer

IKA RH Basic2 (Korea).

استخدم في إجراء التفاعلات جهاز مسخن كهربائي

٢, ٢, ١٠- جهاز التحليل الكمي الدقيق للعناصر

Elemental Analysis (C.H.N)

تم تعيين نسب العناصر الكربون و الهيدروجين و النتروجين (C.H.N) لليكاندان وبعض معقداتهما الفلزية

باستعمال جهاز نوع

GGG.WWW(49), (Italy) .

3.2- تحضير المادة الأولية 5,4-ثنائي فنيل اميدازول

Preparation of Starting Materials 4,5-Diphenyl imidazole

تم اعتماد طريقة تكاثف ألفا – ثنائي الكربونيل مع الأمونيا والالديهيد لتكوين مشتق الاميدازول⁽⁸¹⁾ ، وقد حضرت المادة الأولية بمفاعلة البنزل مع كل من سداسي مثيلين رباعي الأمين و خلات الامنيوم بوجود حامض ألكليك الثلجي للحصول على الناتج , أضيف (50mL) من حامض ألكليك الثلجي إلى مزيج مكون من (2.1 g, 0.01 mole) من البنزل و (2.1 g, 0,015 mole) من سداسي مثيلين رباعي أمين و(3.7 g, 0.07 mole) من خلات الامونيوم في دورق زجاجي سعة (100mL) وصعد المزيج لمدة ساعة واحدة مع التحريك المستمر, ثم نقل المحلول بعد تبريده إلى بيكر سعة (1L) وخفف بإضافة (400mL) من الماء المقطر وبعد إضافة هيدروكسيد الامونيوم ترسب مشتق الاميدازول رشح الراسب وغسل بالماء المقطر للتخلص من القاعدة الزائدة وجفف في الهواء وتمت إعادة بلورته من الايثانول والحصول على راسب ابيض جفف وقيست درجة انصهاره فكانت (229-230 °C) ونسبة الناتج (75%).

1.3.2- تحضير الليكاند 2-[(4-كاربوكسي مثيلين فنيل) آزو]-5,4-ثنائي فنيل اميدازول (CMPAI)

Preparation of the Ligand 2-[(4-Carboxy methylene phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole

حضر هذا الليكاند بإتباع الطريقة التي اقترحها الباحث شيباتا⁽⁸²⁾ مع بعض التغييرات وكما يلي تم إذابة (1.51 g, 0.01 mole) من المركب 4-امينو فنيل حامض ألكليك في مزيج مكون من (3mL) حامض الهيدروكلوريك المركز (11 M) و (25mL) ماء مقطر, رشح المحلول للتخلص من البقايا غير الذائبة وجرى تبريد المحلول حتى درجة (-5 °C) باستعمال حمام ثلجي ملحي , ثم أضيف محلول (0.7 g, 0.01 mole) من نتريت الصوديوم المذاب في (10mL) ماء مقطر بارد قطرة فقطرة مع التحريك المستمر ومراعاة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (-5 °C). أضيف محلول كلوريد الديازونيوم هذا قطرة فقطرة مع التحريك المستمر إلى محلول (2.20 g, 0.01 mole) من المركب 5,4-ثنائي فنيل اميدازول المذاب في مزيج (200mL) كحول ايثيلي و(100mL) (10%) محلول هيدروكسيد الصوديوم لوحظ تغير لون المحلول من الأصفر الباهت إلى البرتقالي المحمر ثم ترك المحلول بعد إتمام الإضافة إلى اليوم التالي ثم برد

المحلول وجرى تعديل الدالة الحامضية حتى (pH=6) باستخدام حامض الهيدروكلوريك بتركيز (0.5 M) مع مراعاة التبريد لوحظ تكون راسب برتقالي غسل عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من ملح كلوريد الصوديوم الناتج من التفاعل. جفف الراسب في الهواء وتم إعادة بلورته من الايثانول وكانت نسبة الناتج (65 %) ودرجة انصهاره (179-180 °C).

2.3.2- تحضير الليكاند 2-[(3-كاربوكسي-4-هيدروكسي فنيل) آزو]-4,5-ثنائي فنيل اميدازول (CHPAI)

Preparation of the Ligand 2-[(3-Carboxy -4- hydroxyl phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole

حضر هذا الليكاند بإتباع نفس أسلوب تحضير الليكاند (CMPAI) وذلك من ازدواج ملح الديازونيوم الناتج من ازوتة (1.53 g, 0.01 mol) من المركب 5-امينو حامض السلسليك والمحضر بذات الأسلوب المذكور في تحضير ملح الديازونيوم لمشتق حامض ألكليك والمشار إليه في الفقرة (١,٣,٢) وقد تم ازدواج ملح الديازونيوم الناتج مع مشتق الاميدازول وبنفس النسبة المولية المذكورة مع مراعاة أسلوب الإضافة والتبريد. ترك محلول الصبغة الى اليوم التالي. تم تعديل الدالة الحامضية لمحلول الازدواج للوصول الى (pH=6.0). رشح الراسب البرتقالي وغسل عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من كلوريد الصوديوم. جفف الناتج بالهواء وأعيد بلورته من الكحول الايثيلي للحصول على بلورات الليكاند بصورتها النقية. النسبة المئوية للناتج (5٥%) ودرجة انصهار (٢١٠ °C).

3.3.2- تحضير المعقدات

Preparation of Complexes

A- تحضير معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CMPAI)

تم تحضير المعقدات وذلك من إضافة (0.191 g, 0.002 mole) من الليكاند (CMPAI) المذاب في (15 mL) من الكحول الايثيلي بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى (0.237g, 0.126g, 0.197g 0.271g, 0.138g , 0.136g, 0.170g, 0.237g) (0.001mole) من كلوريدات الايونات (Mn^{+2} و Fe^{+2} و Co^{+2} و Ni^{+2} و Cu^{+2} و Zn^{+2} و Cd^{+2} و Hg^{+2}) على التوالي وكل على حده و المذابة في (15 mL) الماء المقطر لوحظ ظهور رواسب ذوات ألوان مختلفة برد المزيج ورشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر جفف وأعيدت بلورته من الايثانول.

B- تحضير معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CHPAI)

تم تحضير المعقدات بنفس الطريقة أعلاه كل على انفراد لكن بإضافة (0.002 g, 0.192 mole) من الليكاند (CHPAI) المذاب في (15mL) من الكحول الايثيلي وبنفس الخطوات جرى ترشيح رواسب المعقدات وغسلها وتجفيفها وإعادة بلورتها من الايثانول.

4.2 دراسة ذوبانية المعقدات Study of solubility Complexes

تم إجراء دراسة لمعرفة ذوبانية المعقدات المحضرة في بعض المذيبات غير القطبية و القطبية وهي رابع كلوريد الكربون و الايثانول و الهكسان و الايثر والبنزين وثنائي مثيل فورماميد وثنائي مثل أوكسيد سلفوكسايد والماء المقطر وذلك بأخذ (1mg) من المعقد الصلب في بيكر سعة (10 mL) وإضافة (2 mL) من المذيب في كل مرة.

٢, ٥ - تحديد الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لمحاليل مزج الايونات الفلزية موضوع الدراسة و الليكاندين

Determination of (λ_{max}) for mixed of metal ions with Ligands

Solution under study

تم تحضير محاليل من المعقدات الفلزية الصلبة بتركيز (1×10^{-3} M) في قناني حجمية سعة (10 mL) وحدد الطول الموجي للامتصاص الأعظم (λ_{max}) لمحاليل المعقدات كل على انفراد بإجراء مسح طيفي لها في مطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية وللمدى (200-800 nm) .

٢, ٦ - دراسة طيفية لليكاندين المحضرين ومعقداتهما

Spectral Study for prepared Ligands and their Complexes

شخص الليكاندان والمعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة باستخدام أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية - المرئية وجرى تسجيل أطياف ألد- (FT-IR) لهذه المعقدات على شكل أقراص في صلب يوديد السيزيوم (CsI) عند المدى ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$). كما أجريت قياسات أطياف (UV-Vis) لمحاليل المعقدات المحضرة والمذابة في الايثانول المطلق بتركيز (1×10^{-3} M) باستعمال خلايا الكوارتز ذات طول مسار ضوئي (1 cm).

٧, ٢ - تحضير المحاليل القياسية *Preparation of Standard Solutions*

A- تحضير المحاليل القياسية للأيونات الفلزية موضوع الدراسة

١- محلول ايون المنغنيز (II) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/1mL) (1.82×10^{-2} M) من إذابة (0.360g) من ملح كلوريد المنغنيز (II) رباعي الماء $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ في (100mL) ماء مقطر وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٢- محلول ايون الحديد (II) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/1mL) (1.79×10^{-2} M) من إذابة (0.228g) من ملح كلوريد الحديد (II) رباعي الماء $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ في (100mL) ماء مقطر وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٣- محلول ايون الكوبلت (II) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/1mL) (1.69×10^{-2} M) من إذابة (0.403g) من ملح كلوريد الكوبلت (II) سداسي ماء $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ في (100mL) ماء مقطر وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٤- محلول ايون النيكل (II) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/1mL) (1.70×10^{-2} M) من إذابة (0.405g) من ملح كلوريد النيكل (II) سداسي الماء $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ في (100mL) ماء مقطر وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٥- محلول ايون النحاس (II) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/1mL) (1.57×10^{-3} M) من إذابة (0.268g) من ملح كلوريد النحاس (II) سداسي الماء $CuCl_2 \cdot 6H_2O$ في (100mL) ماء مقطر وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٦- محلول ايون الخارصين (II) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/1mL) (1.52×10^{-2} M) من إذابة (0.208g) من ملح كلوريد الخارصين اللامائي (II) $ZnCl_2$ في (100mL) ماء مقطر وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٧- محلول ايون الكادميوم (II) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/1mL) (8.89×10^{-3} M) من إذابة (0.163g) من ملح كلوريد الكادميوم (II) $CdCl_2$ مع التحريك المستمر في (100mL) ماء مقطر وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٨- محلول ايون الزئبق (II) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/1mL) (4.98×10^{-3} M) من إذابة (0.135g) من ملح كلوريد الزئبق (II) $HgCl_2$ مع التحريك المستمر في (100mL) ماء مقطر وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

B- تحضير المحاليل القياسية لليكاندان

١- محلول الليكاند (CMPAI) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/ 1mL) (2.617×10^{-3} M) من إذابة (0.1g) من الليكاند والمحضر في الفقرة (1.3.2) من هذا الفصل في (100mL) من الايثانول ، وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٢- محلول الليكاند (CHPAI) القياسي

تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1mg/ 1mL) (2.604×10^{-3} M) من إذابة (0.1g) من الليكاند والمحضر في الفقرة (2.3.2) من هذا الفصل في (100mL) من الايثانول ، وحضرت منه التراكيز (1×10^{-6} M - 1×10^{-4} M) بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

٢, ٨- تحديد الظروف الفضلى لتقدير الايونات

Optimum Conditions from determination of ions

لغرض التوصل إلى الظروف التجريبية الفضلى لتقدير الايونات الفلزية موضوع الدراسة مع الليكاندين المحضرين تم دراسة تأثير العوامل التالية

The Effect of pH

1.7.2- تأثير الدالة الحامضية

A- أخذ (5mL) من محلول الايونات الفلزية (Mn^{+2} و Fe^{+2} و Co^{+2} و Ni^{+2} و Cu^{+2} و Zn^{+2} و Cd^{+2} و Hg^{+2}) بتركيز (3.64×10^{-4} M - 3.58×10^{-4} M - 3.39×10^{-4} M - 3.40×10^{-4} M - 3.14×10^{-4} M - 3.05×10^{-4} M - 1.77×10^{-4} M - 0.99×10^{-4} M) على

الجزء العملي.....Experimental part

التوالي ووضعت في قناني حجمية سعة (10 mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز $(2.617 \times 10^{-3} \text{ M})$. تم تعديل الدالة الحامضية عند قيم مختلفة تراوحت بين (11-1) باستعمال قطرات من حامض HCl (0.1M) أو/ و NaOH (0.1M) ثم أكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وسجل الامتصاص لكل معقد. B- أعيدت التجربة أعلاه في الفقرة (A) مع (2mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز $(2.604 \times 10^{-3} \text{ M})$ وبنفس الحجم والتركيز للأيونات الفلزية وسجل الامتصاص عند λ_{max} لكل معقد.

2.7.2- تأثير الزمن (استقرارية المعقدات)

Time effect on Stability of Complexes

A- لمعرفة تأثير عامل الزمن في استقرارية المعقدات أخذ (5mL) من محلول الأيونات الفلزية (Mn^{2+} و Fe^{2+} و Co^{2+} و Ni^{2+} و Cu^{2+} و Zn^{2+} و Cd^{2+} و Hg^{2+}) بتركيز $(3.14 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.40 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.39 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.58 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.64 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.05 \times 10^{-4} \text{ M} - 1.77 \times 10^{-4} \text{ M} - 0.99 \times 10^{-4} \text{ M})$ على التوالي ووضعت في قناني حجمية سعة (10 mL) و أضيف إلى كل من هذه المحاليل (1 mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز $(2.617 \times 10^{-3} \text{ M})$ وأكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة ثم قيس الامتصاص لهذه المحاليل عند λ_{max} للمعقد وعند مدد زمنية تراوحت من 10 دقائق إلى 24 ساعة. B- أعيدت التجربة أعلاه في الفقرة (A) مع (2mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز $(2.604 \times 10^{-3} \text{ M})$ وبنفس الحجم والتركيز من الأيونات الفلزية موضوع الدراسة وسجل الامتصاص عند λ_{max} لكل معقد.

Effect of temperature

3.7.2- تأثير درجة الحرارة

A- لبيان تأثير درجة الحرارة في استقرارية المعقدات المتكونة أخذ (5mL) من محلول الأيونات الفلزية (Mn^{2+} و Fe^{2+} و Co^{2+} و Ni^{2+} و Cu^{2+} و Zn^{2+} و Cd^{2+} و Hg^{2+}) بتركيز $(3.14 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.40 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.39 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.58 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.64 \times 10^{-4} \text{ M} - 3.05 \times 10^{-4} \text{ M} - 1.77 \times 10^{-4} \text{ M} - 0.99 \times 10^{-4} \text{ M})$ على التوالي ووضعت في قناني حجمية سعة (10 mL) و أضيف إلى كل من هذه المحاليل (1 mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز $(2.617 \times 10^{-3} \text{ M})$ وأكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة ثم وضعت هذه القناني في

الجزء العملي.....Experimental part

حمام مائي لمدة عشر دقائق ذي مدى من درجات الحرارة (15-65 °C) , ثم قيس الامتصاص لهذه المحاليل عند λ_{max} لكل معقد.

B- أعيدت التجربة أعلاه في الفقرة (A) مع (2mL) الليكاند (CHPAI) بتركيز $(2.604 \times 10^{-3} M)$ بنفس الحجم والتركيز من الايونات الفلزية موضوع الدراسة وسجل الامتصاص عند λ_{max} لكل معقد.

٩, ٢ - بناء منحنيات المعايرة Construction of Calibration Curves

١ - منحنى معايرة معقد المنغنيز (II)

بعد تحديد الظروف الفضلى لتقدير ايون المنغنيز (II). أخذت تراكيز مختلفة من محلول ايون المنغنيز (II) تراوحت بين $(18.20 \times 10^{-6} M - 91.02 \times 10^{-6} M)$ وضعت في قناني حجمية سعة (10mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز $(2.617 \times 10^{-3} M)$ ثم عدلت الدالة الحامضية إلى القيمة الفضلى التي تم التوصل إليها. أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة تركت المحاليل لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (426 nm) للمعقد. ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص (Abs.) وتركيز الايون للحصول على منحنى المعايرة.

أعيدت الطريقة نفسها أعلاه لإعداد منحنى معايرة لايون المنغنيز (II) مع (2mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز $(2.604 \times 10^{-3} M)$ وبطول موجي (462nm) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها.

٢ - منحنى معايرة معقد الحديد (II)

بعد تحديد الظروف الفضلى لتقدير أيون الحديد (II). أخذت تراكيز مختلفة من محلول ايون الحديد (II) تراوحت بين $(17.90 \times 10^{-6} M - 89.54 \times 10^{-6} M)$ وضعت في قناني حجمية سعة (10mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز $(2.617 \times 10^{-3} M)$ ثم عدلت الدالة الحامضية إلى القيمة الفضلى التي تم التوصل إليها. أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة تركت المحاليل لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص عند

الطول الموجي الأعظم (462nm) للمعقد. ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص (Abs.) وتركيز الايون للحصول على منحنى المعايرة.
أعيدت الطريقة نفسها أعلاه لإعداد منحنى معايرة أيون الحديد (II) مع (2mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز (2.604×10^{-3} M) عند طول موجي (471nm) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها.

٣ - منحنى معايرة معقد الكوبلت (II)

بعد تحديد الظروف الفضلى لتقدير ايون الكوبلت (II) . أخذت تراكيز مختلفة من محلول ايون الكوبلت (II) تراوحت بين (16.97×10^{-6} - 84.88×10^{-6} M) وضعت في قناني حجمية سعة (10mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز (2.617×10^{-3} M) ثم عدلت الدالة الحامضية إلى القيمة الفضلى التي تم التوصل إليها. أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة تركت المحاليل لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (464 nm) للمعقد. ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص (Abs.) وتركيز الايون للحصول على منحنى المعايرة.

وقد اعتمدت الطريقة ذاتها لإعداد منحنى معايرة ايون الكوبلت (II) مع (2mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز (2.604×10^{-3} M) وبطول موجي (527nm) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها.

٤ - منحنى معايرة معقد النيكل (II)

بعد تحديد الظروف الفضلى لتقدير ايون النيكل (II) . أخذت تراكيز مختلفة من محلول ايون النيكل (II) تراوحت بين (17.03×10^{-6} - 85.19×10^{-6} M) وضعت في قناني حجمية سعة (10mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز (2.617×10^{-3} M) ثم عدلت الدالة الحامضية إلى القيمة الفضلى التي تم التوصل إليها. أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة تركت المحاليل لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (478 nm) للمعقد. ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص (Abs.) وتركيز الايون للحصول على منحنى المعايرة.

وقد طبقت الطريقة نفسها أعلاه لإعداد منحنى معايرة ايون النيكل (II) مع (2mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز (2.604×10^{-3} M) وبطول موجي (507nm) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها.

٥ - منحنى معايرة معقد النحاس (II)

بعد تحديد الظروف الفضلى لتقدير ايون النحاس (II) . أخذت تراكيز مختلفة من محلول ايون النحاس (II) تراوحت بين (15.73×10^{-6} M - 78.69×10^{-6} M) وضعت في قناني حجمية سعة (10mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز (2.617×10^{-3} M) ثم عدلت الدالة الحامضية إلى القيمة الفضلى التي تم التوصل إليها.أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة تركت المحاليل لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (464 nm) للمعقد. ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص (Abs.) وتركيز الايون للحصول على منحنى المعايرة. أعيدت الطريقة ذاتها لإعداد منحنى معايرة ايون النحاس (II) مع (2mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز (2.604×10^{-3} M) وبطول موجي (517nm) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها.

٦ - منحنى معايرة معقد الخارصين (II)

بعد تحديد الظروف الفضلى لتقدير ايون الخارصين (II) . أخذت تراكيز مختلفة من محلول ايون الخارصين (II) تراوحت بين (15.28×10^{-6} M - 76.44×10^{-6} M) وضعت في قناني حجمية سعة (10mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1 mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز (2.617×10^{-3} M) ثم عدلت الدالة الحامضية إلى القيمة الفضلى التي تم التوصل إليها.أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة تركت المحاليل لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (431 nm) للمعقد. ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص (Abs.) وتركيز الايون للحصول على منحنى المعايرة. أعيدت الطريقة نفسها أعلاه لإعداد منحنى معايرة ايون الخارصين (II) مع (2 mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز (2.604×10^{-3} M) وبطول موجي (557nm) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها.

٧ - منحنى معايرة منحنى الكاديوم (II)

بعد تحديد الظروف الفضلى لتقدير ايون الكاديوم (II) . أخذت تراكيز مختلفة من محلول ايون الكاديوم (II) تراوحت بين (8.89×10^{-6} M - 44.47×10^{-6} M) وضعت في قناني حجمية سعة (10mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1 mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز (2.617×10^{-3} M) ثم عدلت الدالة الحامضية إلى القيمة الفضلى التي تم التوصل إليها.أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة تركت المحاليل لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص

الجزء العملي.....Experimental part

عند الطول الموجي الأعظم (465 nm) للمعقد. ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص (Abs.) وتركيز الايون للحصول على منحنى المعايرة.
تم إتباع الطريقة نفسها لإعداد منحنى معايرة ايون الكادميوم (II) مع (2 mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز (2.604×10^{-3} M) وبطول موجي (492 nm) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها.

1- منحنى معايرة معقد الزئبق (II)

بعد تحديد الظروف الفضلى لتقدير ايون الزئبق (II). أخذت تراكيز مختلفة من محلول ايون الزئبق (II) تراوحت بين (4.98×10^{-6} - 24.92×10^{-6} M) وضعت في قناني حجمية سعة (10mL) وأضيف إلى كل من هذه المحاليل (1 mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز (2.617×10^{-3} M) ثم عدلت الدالة الحامضية إلى القيمة الفضلى التي تم التوصل إليها. أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة تركت المحاليل لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (429 nm) للمعقد. ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص (Abs.) وتركيز الايون للحصول على منحنى المعايرة.

تم إتباع الطريقة نفسها لإعداد منحنى معايرة ايون الزئبق (II) مع (2 mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز (2.604×10^{-3} M) وبطول موجي (446 nm) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها.

2, 10 - دراسة تكافؤية المعقدات *Stoichiometry of the complexes*

من خلال هذه الدراسة تم إيجاد نسبة الايون الفلزي الى الليكاند للمعقد المتكون في المحلول باستعمال طريقة النسب المولية

2, 10, 1 - طريقة النسب المولية *Mole Ratio Method*

تم توظيف طريقة النسب المولية (Mole Ratio) لتعيين الصيغ المحتملة للمعقدات الفلزية موضوع الدراسة (Mn^{+2} و Fe^{+2} و Co^{+2} و Ni^{+2} و Cu^{+2} و Zn^{+2} و Cd^{+2} و Hg^{+2}) مع الليكاندين المحضرين (CHPAI) و (CMPAI). إذ تم حساب نسبة (L:M) (الفلز: الليكاند) وذلك من قياس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لمجموعة من المحاليل تحتوي على تركيز ثابت ومعلوم من الايون الفلزي بتركيز (1.00×10^{-4} M) مع تراكيز متزايدة

الجزء العملي.....Experimental part

ومتناسبة من محلول الليكاند تراوحت بين ($0.5 \times 10^{-4} - 3.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) ومن رسم العلاقة بين الامتصاص (Abs.) للمحاليل على المحور الصادي ونسبة تركيز الليكاند والفلز على المحور السيني يتم الحصول على النسبة المولية لمحاليل المعقدات.

١١, ٢ - حساب الدوال الترموديناميكية

Calculation of thermodynamic parameter

A- معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CMPAI)

١- أخذت قنيتان حجميتان سعة كل واحدة (١٠ mL) ووضع في القنينة الأولى (٤ mL) من أيون المنغنيز الثنائي بتركيز ($1.000 \times 10^{-4} \text{ M}$) ثم أضيف إليها (6 mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز ($2.000 \times 10^{-4} \text{ M}$) ثم وضع في القنينة الثانية (4 mL) من أيون المنغنيز الثنائي بتركيز ($1.000 \times 10^{-4} \text{ M}$) ثم أضيف إليها (٦ mL) من محلول الليكاند (CMPAI) بتركيز ($8.000 \times 10^{-4} \text{ M}$). ثم وضعت القنيتان في حمام مائي لمدة عشرة دقائق في مدى من درجات الحرارة بين ($20-40^\circ \text{C}$). بعدها قيس الامتصاص للمحاليل عند الطول الموجي الأعظم للمعقد عند كل درجة حرارية مقابل المحلول المقارن (Blank). وعبر عن قيمة الامتصاص بالنسبة للقنينة (١) ب A_s و بالنسبة للقنينة (٢) ب A_m .

٢- أعيدت التجربة أعلاه بنفس الحجم و التركيز للأيون والليكاند (CMPAI) مع الايونات الثنائية (الحديد و الكوبلت و النيكل و النحاس و الخارصين و الكاديوم و الزئبق).

B- معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CHPAI)

أعيدت التجارب في الفقرة (A) مع الليكاند (CHPAI) بنفس الحجم و التراكيز لكل من الايونات الفلزية والليكاند.

إذا كانت (α) درجة التفكك و (C) التركيز المولاري للمعقد المتكون تم إيجاد ثابت سرعة التفاعل باستخدام القانون الآتي

$$K = \frac{(1-\alpha) c}{(2\alpha c)^2 A c} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ويمكن حساب قيمة (α) من العلاقة الآتية

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots\dots\dots (2)$$

حيث أن:

A_s امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ، A_m امتصاص المعقد عند إضافة زيادة من الليكاند (أعظم امتصاص). وبعد أيجاد ثابت سرعة التفاعل (K) عند درجات حرارية مختلفة تم أيجاد التغير في الأنتالبي (ΔH) بعد استخراج الميل من الرسم البياني ما بين $\text{Log}K$ على المحور السني و $1/T$ على المحور الصادي وبتطبيق القانون الآتي

$$\Delta H = -2.302 R \times \text{slope} \dots\dots\dots (3)$$

وتم أيجاد التغير في الطاقة الحرة (ΔG) بتطبيق القانون الآتي

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \dots\dots\dots (4)$$

حيث:

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

وبعد أيجاد (ΔG , ΔH) تمكنا من أيجاد التغير في الأنتروبي (ΔS) بتطبيق القانون التالي

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (5)$$

12.2- قياس التوصيلية المولارية *Molar Conductivity Measurement*

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع في كل منها الأوزان المناسبة لتحضير تركيز ($1 \times 10^{-3} M$) من المعقدات الصلبة المحضرة، وأكمل الحجم بالايثانول لحد العلامة وتم قياس التوصيلية المولارية لكل محلول عند درجة حرارة المختبر.

13.2- قياسات الحساسية المغناطيسية *Magnetic Measurements*

قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات باستخدام طريقة فاراداي (Faraday Method) إذ يوضع النموذج المراد قياسه في إناء صغير من الزجاج الحراري (Pyrex) يتدلى من كفة ميزان حساس وسط قطبي مغناطيسي كهربائي قوي لقد تم الحصول على قيم الحساسية الغرامية



$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{X_A \cdot T} \quad B.M.$$

(X_g) وقد تم تحويل القيم المستحصلة الى الحساسية المولارية (X_m) ثم الحساسية الذرية (X_a) باستعمال علاقات خاصة بهذا الموضوع للحصول على قيم العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) على وفق القانون الآتي :

حيث

T : درجة الحرارة المطلقة.

14.2- تعيين شحنة المعقدات Determination Charge of Complexes

A- معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CMPAI)

١- تم تعيين شحنة معقد المنغنيز الثنائي بطريقة كروماتوغرافيا التبادل الأيوني باستعمال مبادل سالب نوع (Weak Base) وآخر موجب نوع (Strong Acid) إذ أجريت عملية تحضير المبادلات الأيونية بوضع المبادلات الأيونية في الماء المقطر لمدة (٤٨) ساعة مع أتباع العوامل الأخرى لتحضير المبادلات الأيونية مما أدى إلى انتفاخ حبيبات المبادلات الأيونية . ثم أخذت ساحتان قطر الواحدة منها (1cm) ووضع أسفلهما صوف زجاجي وتم ملء إحداهما بالمبادل الأيوني الموجب والأخرى بالمبادل الأيوني السالب وبارتفاع (4cm) لكلا المبادلين وبشكل رص محكم (عدم ترك مسافات بين حبيبات المبادل الأيوني) ثم أخذت قنينتان حجميتان سعتهما (25 mL) وضع في كل واحدة منها (5mL) من محلول ايون المنغنيز(II) بتركيز (3.64 x10⁻⁴ M) ثم أضيف لكل منها (1mL) من الليكاند (CMPAI) بتركيز (2.617 x10⁻⁴ M) وأكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر. سجل الامتصاص للمحلولين عند الطول الموجي الأعظم للأيون الفلزي مقابل المحلول المقارن (Blank). ثم سكبت إحداهما في العمود الذي يحوي مبادلاً "أيونيا" موجبا" وعلى خمس دفعات حجم كل دفعة (5mL) ثم قيس الامتصاص للمحلول عند الطول الموجي الأعظم مقابل المحلول المقارن (Blank) بعد مرور المحلول في المبادل الأيوني الموجب ، وأعيدت طريقة العمل ذاتها بالنسبة للمحلول الآخر مع المبادل الأيوني السالب.

٢- أعيدت التجربة ذاتها بالحجم بنفسه الحجم للأيونات الثنائية (Fe⁺² و Co⁺² و Ni⁺² و Cu⁺² و Zn⁺² و Cd⁺² و Hg⁺²) بتركيز (3.58x10⁻⁴ M -3.39x10⁻⁴ M -3.40x10⁻⁴ M و 3.14x10⁻⁴ M - 3.05x10⁻⁴ M -1.77x10⁻⁴ M -0.99x10⁻⁴ M) على التوالي مع نفس الحجم والتركيز من الليكاند (CMPAI) .

B- معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CHPAI)

أعيدت التجارب في الفقرة (A) مع (2mL) من الليكاند (CHPAI) بتركيز (2.604 x10⁻⁴ M) و بنفس الحجم و التراكيز من الايونات الفلزية.

Precision

٢, ١٥ - الضبط

عينت دقة الطريقة التحليلية بإيجاد الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (%R.S.D) لأربعة محاليل بالتركيز نفسه من كل ايون فلزي مع تثبيت الظروف الفضلى الخاصة بكل ايون بعدها تم قياس الامتصاص عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محلول المرجع المحضر تحت الظروف نفسها.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

الجزء الأول : تحضير وتشخيص ليكائدي الأزو الجديدين ومعقداتهما

Part One : Synthesis and Characterization of New two azo Ligands and their Complexes

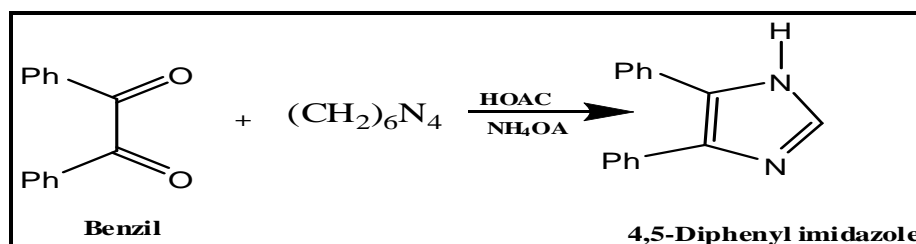
١,٣ - تحضير الليكائدات العضوية الجديدة

Synthesis of New Organic Ligands

١,١,٣ - تحضير المادة الأولية ٤,٥ - ثنائي فنيل اميدازول

Synthesis of Starting Material 4,5-Diphenyl imidazole

تم اعتماد طريقة تكاثف الكربونيل مع الأمونيا و الالديهيد^(٨٣) لتحضير مشتق الاميدازول (4,5-diphenyl imidazole) حيث يتفاعل البنزل (Benzil) وسداسي مثيلين رباعي الأمين Hexamethylenetetramine (HMTA) بوجود حامض ألكليك للحصول على الناتج وكما موضح في المعادلة التالية

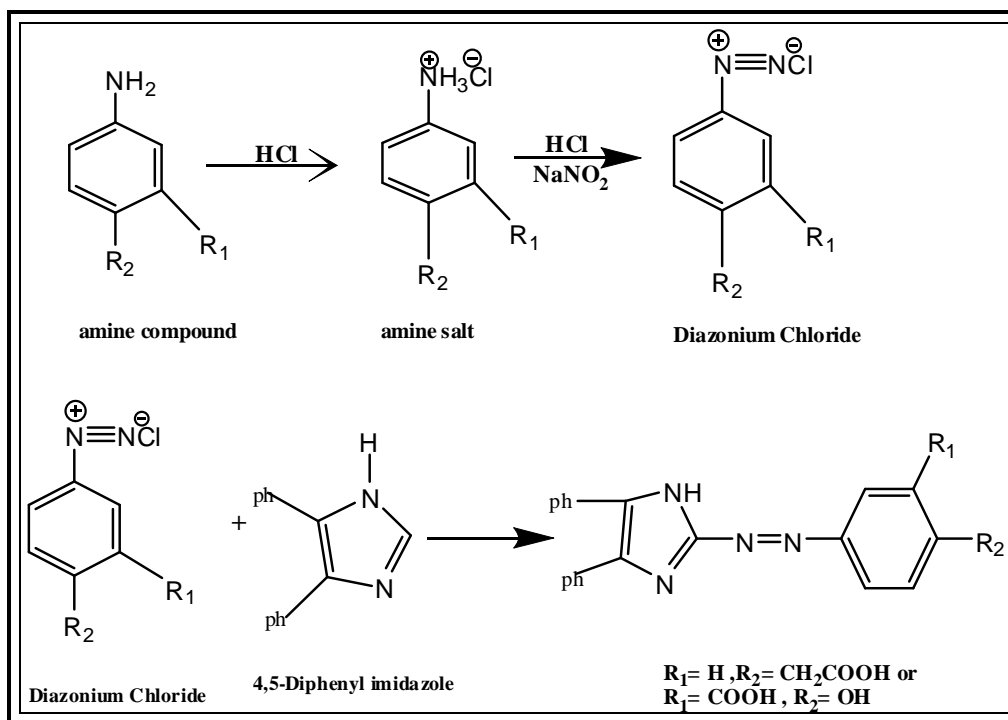


٢,١,٣ - تحضير الليكائدان 2-[(4-كاربوكسي مثيلين فنيل) أزو]-4,5-ثنائي فنيل اميدازول (CMPAI) و 2-[(3-كاربوكسي-4-هيدروكسي فنيل) أزو]-5,4-ثنائي فنيل اميدازول (CHPAI)

Synthesis of the Ligands 2-[(4-Carboxy methylene phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole (CMPAI) and 2-[(3-Carboxy-4-hydroxy phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole (CHPAI)

تم تحضير الليكائدين اعتماداً على حقيقة حدوث الهجوم الالكتروفيلي على حلقة الاميدازول عند الموقع (٢) , حيث يزدوج ملح الديازونيوم لكل مركب أميني على انفراد مع مشتق الاميدازول في محلول كحولي قاعدي لإنتاج صبغات أزو زاهية^(٨٤).

فقد اتبعت طريقة الباحث (Shibata) وجماعته^(٤) في تحضير ملح الديازونيوم للمركب الاميني بالطريقة التقليدية , أعقبها إضافة الملح المذكور إلى محلول كحولي قاعدي لمشتق الاميدازول للحصول على الليكاندين المذكورين أعلاه وكما هو موضح في المعادلات التالية



Characterisation of The

٢, ٣ - تشخيص الليكاندين

Ligands

تم تشخيص ليكاندي الأزو غير متجانستي الحلقة (CMPAI) و (CHPAI) والمحضرة في هذه الدراسة بالوسائل الطيفية والتحليلية المتاحة وكما سيرد في أدناه :

Elemental analysis (C.H.N)

١, ٢, ٣ - التحليل الكمي الدقيق للعناصر

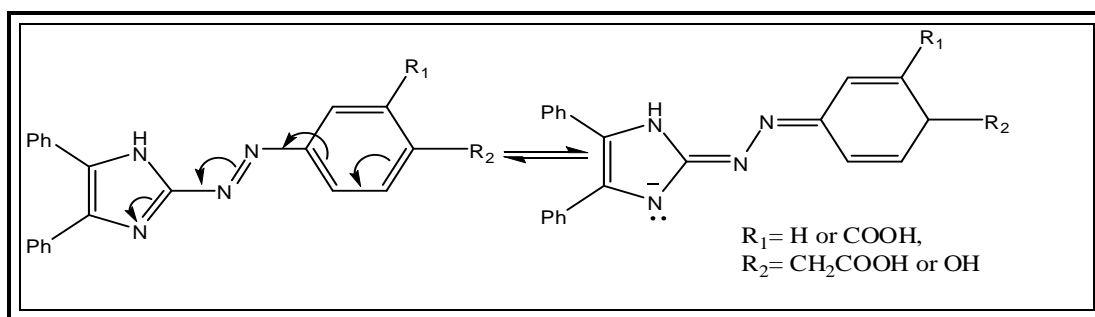
شخص ليكاندا الأزو غير متجانسي الحلقة (CMPAI) و (CHPAI) بواسطة تقنية التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) وقد أدرجت النتائج في الجدول (٣-١) . وعند مقارنة القيم المستحصلة عمليا مع تلك القيم المحسوبة نظريا لوحظ وجود تقارب كبير بينهما مما يؤكد صحة الصيغ الكيميائية المقترحة لهذين الليكاندين.

U.V-Visible

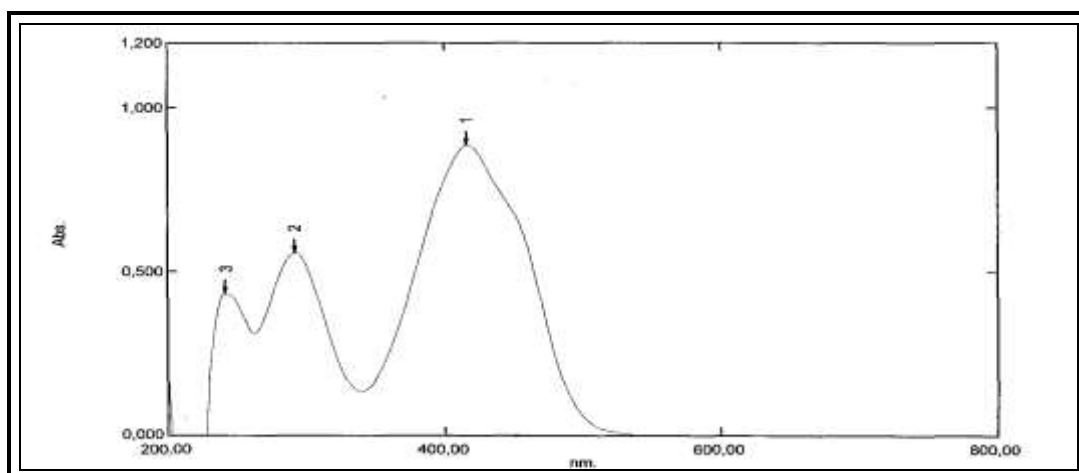
٢, ٢, ٣ - أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

Spectra

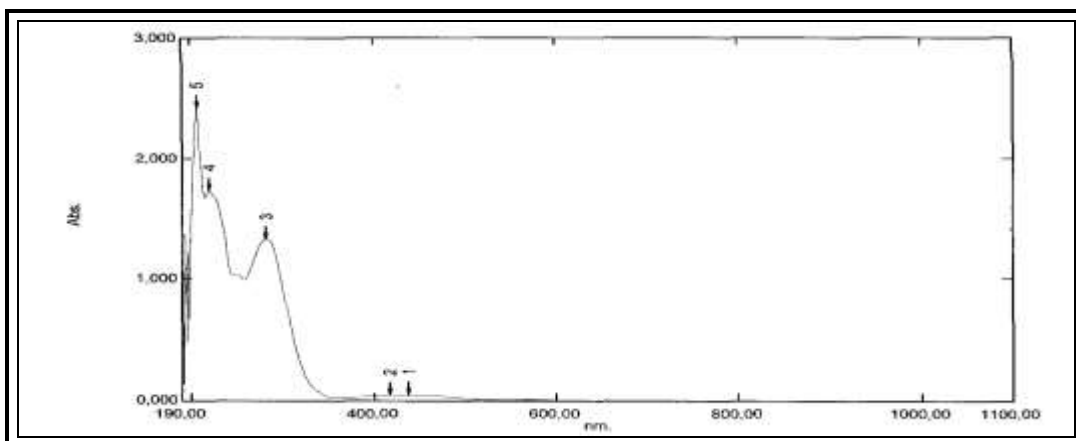
أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول الليكاندين في الايثانول المطلق كل على انفراد ثلاث حزم رئيسية (^{٨٥}) الأولى عند الطول الموجي (242nm) و (٢٢٠nm) لليكاند (CMPAI) و (CHPAI) على التوالي وقد عزى السبب إلى الانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) ل حلقة الاميدازول ، في حين تعود الحزمة الثانية ذات الطول الموجي (292 nm) و (٢٨٣nm) لليكاند (CMPAI) و (CHPAI) على التوالي إلى الانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) ل حلقة البنزين ، أما الحزمة الثالثة فقد ظهرت عند الطول الموجي (416 nm) و (٤١٨nm) لليكاند (CMPAI) و (CHPAI) على التوالي حيث تعود السبب لانتقال الشحنة الداخلي (Intramolecular charge transfer) ($n \rightarrow \pi^*$) ، والمعروف إن هذه الانتقالات تحدث من خلال حلقة البنزين إلى الحلقات الأخرى غير المتجانسة مروراً بمجموعة الأزو الجسرية .



وتتفق هذه النتائج مع ما ورد في الأدبيات (86، 87) بشأن مواقع الحزم المذكورة. إن اختلاف ألوان محاليل المعقدات عن ألوان محاليل كل من الليكاندين والأيونات الفلزية موضوع الدراسة وظهور حزم امتصاص جديدة ربما يدل على حصول عملية التناسق بين هذه الأيونات و الليكاندان (٨٨، ٨٩) المحضران وستتطرق إلى الظروف الفضلى التي تم تحديدها لتحضير المعقدات الكيليتية الفلزية الصلبة لكلا ليكاندي الأزو المحضرة. وتبين الأشكال (٣-١) و (٣-٢) أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاندين (CMPAI) و (CHPAI).



الشكل (1-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحللول الليكاند (CMPAI)



الشكل (2-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحللول الليكاند (CHPAI)

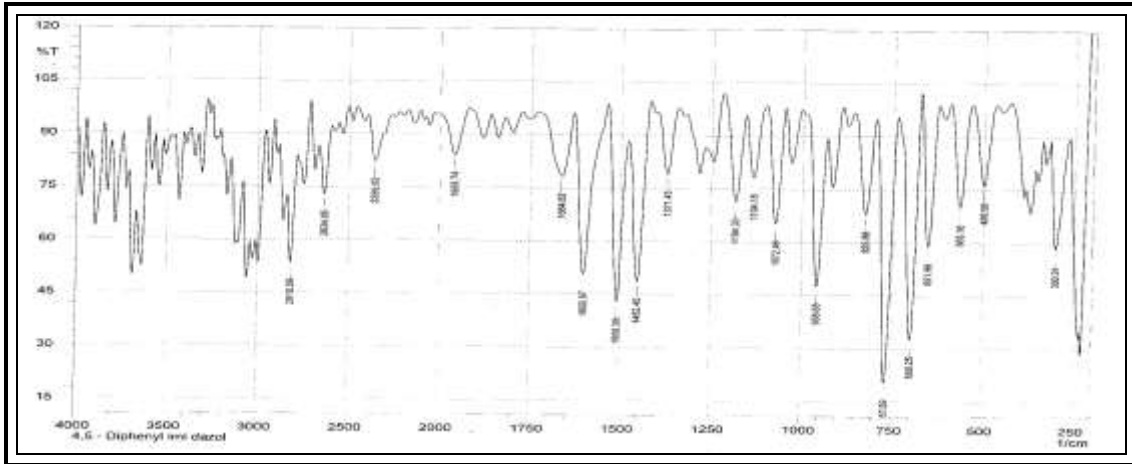
Infrared Spectra

٣، ٢، ٣ - أطياف الأشعة تحت الحمراء

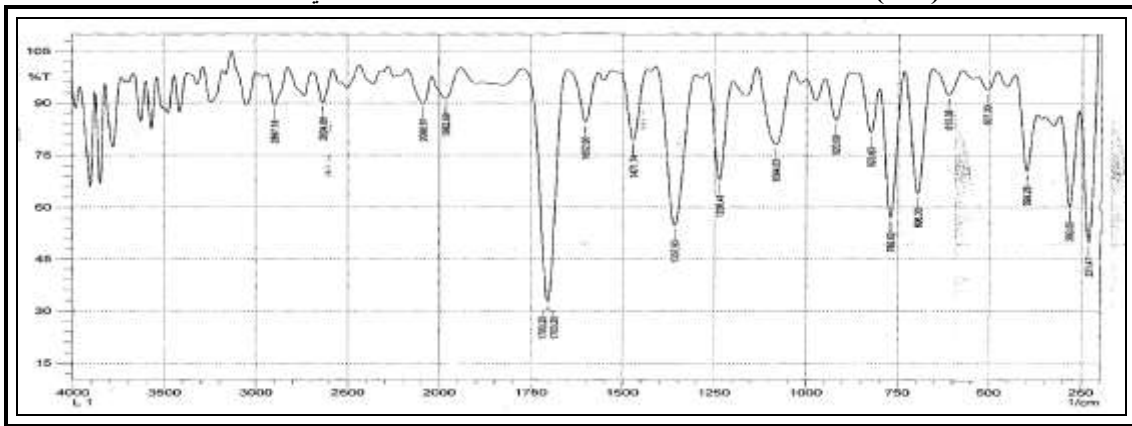
شُخص الليكاندان من خلال تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء لكل منهما ومقارنته بطيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية (4,5-Diphenyl imidazole) المستعملة في التحضير. كذلك شخصت المعقدات المحضرة بتتبع طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات وكما سيرد ذكرها لاحقاً ومقارنتها مع طيف الليكاندين ، إذ لوحظ انزياح بعض الحزم واختفاء بعضها مع ظهور حزم أخرى دلالة على تحضير الليكاندين من جهة وحصول التناسق بين الليكاندين والايونات الفلزية من جهة أخرى .

لقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (CMPAI) حزمة امتصاص عند العدد الموجي (3400 cm^{-1}) التي تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي للأصرة (N-H) ولوحظ عدم تغير هذه الحزمة مقارنة بطيف المادة الأولية (4,5-Diphenyl imidazole) , إن ظهور حزمة جديدة في طيف الليكاند (CMPAI) عند العدد الموجي (3220 cm^{-1}) تعزى إلى الاهتزاز الامتطاطي للأصرة (O-H) للمجموعة الكربوكسيلية, كما ظهرت حزمة امتصاص عند العدد الموجي (1600 cm^{-1}) تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي للأصرة (C=N) في المادة الأولية وقد أزيحت نحو تردد أعلى في الليكاند (CMPAI), ولدى مقارنة طيف المادة الأولية بطيف الليكاند لوحظ ظهور حزمة جديدة متوسطة الشدة عند العدد الموجي (1471 cm^{-1}) في الليكاند (CMPAI) تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة الأزو (N=N), وأظهر طيف الليكاند حزمة قوية الشدة عند العدد الموجي (1703 cm^{-1}) في الليكاند (CMPAI) تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي للأصرة (C=O) للمجموعة الكربوكسيل ولم يلحظ أي أثر لهذه الحزمة في طيف المادة الأولية.

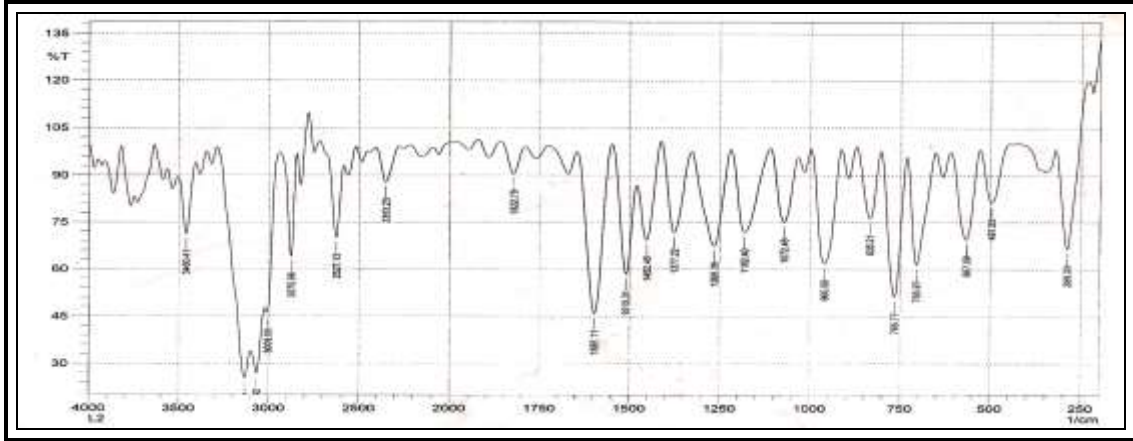
أما الليكاند (CHPAI) فقد اظهر حزمة امتصاص عند العدد الموجي (3400 cm^{-1}) والتي تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي للأصرة (N-H) ν ولدى مقارنتها بطيف المادة الأولية (4,5-Diphenyl imidazole) لم يلاحظ أي تغير في موقع وشدة الامتطاط للأصرة المذكورة, كما أظهر الطيف حزمة عريضة وقوية ضمن المدى ($3100 - 3250\text{ cm}^{-1}$) تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي للأصرة (O-H) ν الهيدروجينية الضمنية بين المجموعة الكربوكسيلية و الفينولية مقارنة بطيف المادة الأولية, أما حزمة الامتصاص عند العدد الموجي (1600 cm^{-1}) فقد عزيت إلى الاهتزاز الامتطاطي للأصرة (C=N) ν في المادة الأولية وقد أزيحت نحو تردد اقل في طيف الليكاند (CHPAI), وأظهر طيف الليكاند حزمة جديدة متوسطة الشدة عند العدد الموجي (1452 cm^{-1}) تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة الأزو الجسرية (N=N) ν , أن ظهور حزمة جديدة في طيف الليكاند عند العدد الموجي (1700 cm^{-1}) يعود إلى الاهتزاز الامتطاطي للأصرة (C=O) ν وقد غابت هذه الحزمة في طيف المادة الأولية .
وتبين الأشكال (3-3) ولغاية (3-5) أطيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية و الليكاندان المحضران



الشكل (3-3): طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية 4, 5-ثنائي فنيل اميدازول



الشكل (3-4): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (CPAI)



الشكل (٣-٥): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (CHPAI)

٣, ٣ - تحضير وتشخيص المعقدات الصلبة

Synthesis and Characterization of the Solid Complexes

حضرت المعقدات الكيليتية الصلبة من إضافة محلول الليكاند في الإيثانول المطلق إلى الأيونات الفلزية المذابة في محاليلها المائية وجرى تسخين المحاليل لإتمام التفاعل .
انصفت المعقدات الكيليتية المحضرة بألوان مغايرة للون الليكاند و استقراريتها العالية اتجاه الهواء والضوء , وعدم ذوبانها في الماء وذوبانها في بعض المذيبات العضوية مثل الإيثانول وثنائي مثيل سلفوكسايد وثنائي مثيل فورماميد وغيرها من المذيبات ويبين الجدول (٣-٢) نتائج اختبار الذوبانية. كما تم تشخيص ودراسة المعقدات الصلبة المحضرة بواسطة التقنيات المتاحة كالتحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) لبعض منها كما سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية – المرئية والحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية وسيتم إدراج هذه النتائج ومناقشتها تباعاً .

٣, ٣, ١ - التحليل الكمي الدقيق للعناصر

Elemental analysis

(C.H.N)

شخصت بعض المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة بواسطة تقنية التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) وقد أدرجت النتائج في الجدول (٣-١) . وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع تلك القيم المحسوبة نظرياً لوحظ وجود تقارب كبير بينهما مما يؤكد صحة الصيغ الكيميائية المقترحة لهذه المعقدات.

الجدول (١-٣) : بعض الخصائص الفيزيائية للمادة الأولية و الليكاندين ومعقداتها الفلزية

Compound	M.Wt	Colour	M.P. °C	Yield %	C% (نظري) (عملي)	H% (نظري) (عملي)	N% (نظري) (عملي)
4,5-Diphenyl imidazole	٢٢٠	White	229-230	75%	/	/	/
(CMPAI)	٣٨٢	Orange- Yellow	179-180	65%	(٧٢,٢٥) (٧١,٦٨)	(٤,٧١) (٤,٥٢)	(١٤,٦٥) (١٤,٤٧)
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٨٨٩,٩٣	Orange	180	67%	/	/	/
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٨٩٠,٨٤	Brown	209	52%	(٦١,٩٦) (٦١,٩٣)	(٤,٠٤) (٤,٠٦)	(١٢,٥٧) (١٢,٥٤)
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٨٩٣,٩٠	Yellow	219	64%	(٦١,٧٥) (٦١,٩٦)	(٤,٠٤) (٤,٠٨)	(١٢,٥٢) (١٢,٥٧)
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٨٩٣,٦٩	Orange	191	72%	/	/	/
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٨٩٨,٥٤	Deep Brown	180	60%	(٦١,٤٣) (٦١,٤٠)	(٤,٠٠) (٤,٠٨)	(١٢,٤٦) (١٢,٥٠)
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٩٠٠,٤٠	Deep Orange	198	66%	/	/	/
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٩٤٧,٤١	Orange	170	65%	/	/	/
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	١٠٣٥,٥ ٩	Yellow	209	64%	/	/	/
(CHPAI)	٣٨٤	Deep Orange	210	65%	(٦٨,٧٢) (٦٨,٤١)	(٤,٤٢) (٤,٠٥)	(١٤,٥٨) (١٤,٣١)
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٨٩٣,٩٣	Brown	222	64%	/	/	/
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٨٩٤,٨٤	Brown	298	68%	/	/	/
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	٨٩٧,٩٠	Violet	200	60%	/	/	/
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٨٩٧,٦٩	Brown	240	55%	(٥٨,٨١) (٥٨,٧٩)	(٣,٥٦) (٣,٢٥)	(١٢,٤٧) (١٢,٤١)
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٩٠٢,٥٤	Deep Violet	140	59%	/	/	/
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٩٠٤,٤٠	Violet	160	60%	(٥٨,٣٨) (٥٨,٢٧)	(٣,٣٥) (٣,٢٥)	(١٢,٣٨) (١٢,٢٩)
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٩٥١,٤١	Brown	192	98%	/	/	/
[Hg(CHPAI) ₂ Cl ₂]	١٠٣٩,٥ ٩	Brown	220	63%	(٥٠,٧٨) (٥٠,٦٦)	(٣,٠٧) (٣,٠١)	(١٠,٧٧) (١٠,٦٨)

جدول (٣-٢): ذوبانية الليكاندين المحضرين ومعقداتهما في مذيبات مختلفة القطبية

Compound	DMSO	DMF	EtOH	Water	Benzene	CCl ₄	Hexane	Ether
(CMPAI)	+	+	+	÷	÷	+	÷	÷
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	+	+	+	+
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	+	+	+	+
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	+	+	÷	+
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	+	÷	÷	+
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	÷	÷	÷	÷
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	+	+	+	+
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	+	+	+	+
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	+	+	+	+
(CHPAI)	+	+	+	+	+	+	+	+
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	-	-	-	-
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	÷	-	-	-
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	÷	÷	÷	÷
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	÷	÷	÷	÷
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	÷	-	÷	+
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	÷	-	-	+
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	÷	-	-	÷
[Hg(CHPAI) ₂ Cl ₂]	+	+	+	-	÷	-	-	-

(+) ذائب, (-) غير ذائب, (÷) ذائب جزئياً.

Electronic

٣, ٢ - قياسات الأطياف الالكترونية Spectra

يوفر قياس الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية معلومات كمية ووصفية عن المركبات العضوية و اللاعضوية و الكيمياء الحياتية (٩٠). إن معظم معقدات العناصر الانتقالية ملونة لذا فهي تُظهر إمتصاصات عند أطوال موجية معينة في المنطقة المرئية من الطيف (91)، ترافقها عادةً إمتصاصات أخرى في المنطقة تحت الحمراء القريبة وفوق البنفسجية المجاورة لها، إن سبب الاهتمام والتركيز على كيمياء معقدات العناصر الانتقالية يعود إلى التطور في النظريات الناجحة في تفسير الخواص التي ترتبط بمركبات الفلزات الحاوية على أوربيتالات (d) الممتلئة جزئياً . ويمكن أن تعزى الامتصاصات في الأطياف الالكترونية إلى الأنواع الآتية:

١- أطياف ترتبط أساساً بالليكاند وتعرف بطيف الليكاند.

- ٢- أطيف تتضمن انتقالات الكترونية ما بين الفلز و الليكاند وتسمى بأطيف نقل الشحنة.
- ٣- أطيف ترتبط أساسا بالفلز الذي يتأثر بوجود الليكاند وتدعى أطيف (d - d) .
- ٤- أطيف ترتبط بالايون المرتبط بالايون المعقد مثل طيف MnO_4^- .
- من أهم خواص معقدات نقل الشحنة (Charge transfer complexes) امتلاكها امتصاصية مولارية (ϵ) عالية جدا", الأمر الذي يجعل تحليلها سهلا" وبحساسية (Sensitivity) عالية^(٩٠). أظهرت أطيف المعقدات حزم امتصاص عريضة في منطقة فوق البنفسجية تعود إلى حزم انتقال الشحنة (Charge transfer) حيث تختفي خلف هذه الحزم الكثير من الحزم الأخرى وسنقتصر على تفسير الحزم الظاهرة وأنسائها إلى الانتقالات الالكترونية الخاصة بها.
- أطيف معقدات الليكاند (CMPAI) أظهر طيف معقد ايون المنغنيز الثنائي حزمة امتصاص عند (426 nm) (23474 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^6A_{1g} \rightarrow ^4E_g]$, وأظهر طيف معقد ايون الحديد الثنائي حزمة امتصاص عند (462 nm) (21645 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^5E_g \rightarrow ^6T_{2g}]$ حسب مخطط أوركل الأول لمعقدات ايون الحديد الثنائي سداسية التناسق , أما طيف معقد ايون الكوبلت الثنائي فقد أظهر حزمة امتصاص عند (464 nm) (21551 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(p)]$ أما الانتقال الالكتروني $[^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)]$ فيحتاج طاقة عالية لأنه يتطلب نقل إلكترونين من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة والانتقال الالكتروني $[^4T_{1g}(p) \rightarrow ^4T_{1g}(F)]$ كان خارج مدى الجهاز وهذه الانتقالات الثلاثة لمعقدات ايون الكوبلت الثنائي سداسي التناسق بحسب الطرف الأيمن لمخطط أوركل الثاني, وأظهر معقد النيكل الثنائي حزمة امتصاص عند (478 nm) (20920 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^3T_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)]$ أما الانتقال الالكتروني $[^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)]$ فقد اختفت حزمته خلف حزمة انتقال الشحنة (C.T.) والانتقال الالكتروني $[^3T_{1g}(p) \rightarrow ^3A_{2g}(F)]$ كان خارج مدى الجهاز وهذه الانتقالات الثلاثة لمعقدات ايون النيكل الثنائي سداسي التناسق بحسب الطرف الأيسر لمخطط أوركل الثاني , في حين أظهر معقد ايون النحاس الثنائي حزمة امتصاص عند (464 nm) (21551 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}]$ لمعقدات النحاس الثنائية سداسية التناسق بحسب مخطط أوركل الأول , أما معقدات ايونات الخارصين و الكادميوم و الزئبق الثنائية فقد أظهرت أطيفها حزم امتصاص عند (431nm) (23201 cm^{-1}) و (465 nm) (21505 cm^{-1}) و (429 nm) (23310 cm^{-1}) على التوالي تعود إلى انتقالات من نوع $[M \rightarrow L]$ من الفلز إلى الليكاند

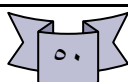
ونحن نتفق في نتائجنا هذه مع ما جاء في الأدبيات بخصوص الانتقالات الالكترونية السالفة الذكر^(٩١).

أما بخصوص أطيف معقدات الليكاند (CHPAI) فقد أظهر طيف معقد ايون المنغنيز الثنائي حزمة امتصاص عند (462 nm) (21645 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^6A_1g \rightarrow ^4Eg]$, وأظهر طيف معقد ايون الحديد الثنائي حزمة امتصاص عند (471nm) (21231 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^5Eg \rightarrow ^5T_2g]$ بحسب مخطط أوركل الأول لمعقدات ايون الحديد الثنائي سداسية التناسق, أما طيف معقد ايون الكوبلت الثنائي فقد أظهر حزمة امتصاص عند (527 nm) (18975 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[(^4T_1g(F) \rightarrow ^4T_2g(p))]$ أما الانتقال الالكتروني $[(^4T_1g(F) \rightarrow ^4A_2g(F))]$ فيحتاج طاقة عالية لأنه يتطلب نقل إلكترونين من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة والانتقال الالكتروني $[(^4T_1g(F) \rightarrow ^4T_1g(p))]$ كان خارج مدى الجهاز وهذه الانتقالات الثلاثة لمعقدات ايون الكوبلت الثنائي سداسي التناسق بحسب الطرف الأيمن مخطط أوركل الثاني, كما أظهر طيف معقد النيكل الثنائي حزمة امتصاص عند (507nm) (19723 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال $[(^3A_2g(F) \rightarrow ^3T_2g(F))]$ أما الانتقال الالكتروني $[(^3A_2g(F) \rightarrow ^3T_1g(F))]$ فقد اختلفت حزمته خلف حزمة انتقال الشحنة (C.T.) والانتقال الالكتروني $[(^3A_2g(F) \rightarrow ^3T_1g(p))]$ كان خارج مدى الجهاز وهذه الانتقالات الثلاثة لمعقدات ايون النيكل الثنائي سداسي التناسق حسب الطرف الأيسر لمخطط أوركل الثاني, في حين أظهر معقد ايون النحاس الثنائي حزمة امتصاص عند (517nm) (19342 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^2Eg \rightarrow ^2T_2g]$ لمعقدات النحاس الثنائية سداسية التناسق بحسب مخطط أوركل الأول أما معقدات ايونات الخارصدين و الكادميوم و الزئبق الثنائية فقد أظهرت أطيفها حزم امتصاص عند (557nm) (17953 cm^{-1}) و (492 nm) (20325 cm^{-1}) و (446 nm) (22421 cm^{-1}) على التوالي تعود إلى انتقالات من نوع $[M \rightarrow L]$ من الفلز إلى الليكاند . ونحن نتفق في نتائجنا هذه مع ما جاء في الأدبيات بخصوص الانتقالات الالكترونية السالفة الذكر⁽⁹¹⁾.

وبين الجدول (٣-٣) الانتقالات الالكترونية للمعقدات فيما أدرجت قيم λ_{max} و A_{max} و ϵ_{max} للمعقدات الكيلينية في محاليلها بمذيب الايثانول في الجدول (٣-٤). فيما تبين الأشكال (٣-٦) الأطيف الالكترونية للمعقدات المحضرة.

جدول (٣-٣) : قيم λ_{\max} (nm) و ν_{\max} (cm^{-1}) والانتقالات الالكترونية للمعقدات الكيليتية المحضرة

Complex	ν_{\max} (nm)	λ_{\max} (cm^{-1})	Assignment
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٢٦ ٢٩٣	٢٣٤٧٤ ٣٤١٢٩	${}^6A_{1g} \longrightarrow {}^4E_g$ C.T.
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٢	٢١٦٤٥	${}^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٤ ٢٩٣	٢١٥٥١ ٣٤١٢٩	$[(\nu) {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(p)]$ C.T.
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٧٨	٢٠٩٢٠	$[(\nu_1) 3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)]$
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٤	٢١٥٥١	${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٣١ ٢٩٤ ١٩٤	٢٣٢٠١ ٣٤٠١٣ ٥١٥٤٦	Red shift C.T. L.F.
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٥ ٢٩٦	٢١٥٠٥ ٣٣٧٨٣	Red shift C.T.
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٢٩ ٢٩٤	٢٣٣١٠ ٣٤٠١٣	Red shift C.T.
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٢ ٣٢٠ ٢٤٥	٢١٦٤٥ ٣١٢٥٠ ٤٠٨١٦	${}^6A_{1g} \longrightarrow {}^4E_g$ C.T. L.F.
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤٧١	٢١٢٣١	${}^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	٥٢٧ ٢٩٧ ٢٦٣	١٨٩٧٥ ٣٣٦٧٠ ٣٨٠٢٢	$[(\nu) {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(p)]$ C.T. C.T.
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٥٠٧ ٣٠٦	١٩٧٢٣ ٣٢٦٧٩	$[(\nu_1) 3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)]$ C.T.
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٥١٧ ٢٦٩	١٩٣٤٢ ٣٧١٧٤	${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$ C.T.
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٥٥٧ ٢٥٨	١٧٩٥٣ ٣٨٧٥٩	Red shift C.T.
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤٩٢ ٣١٥ ٢٤٥ ٢٢٢	٢٠٣٢٥ ٣١٧٤٦ ٤٠٨١٦ ٤٥٠٤٥	Red shift C.T. L.F. L.F.

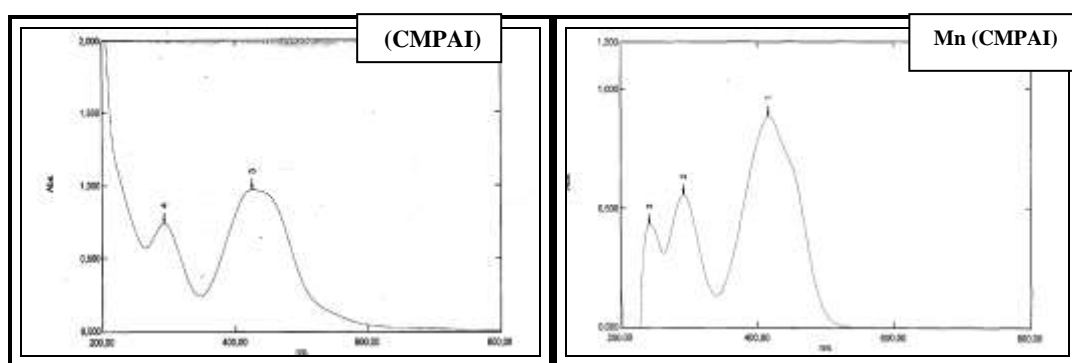


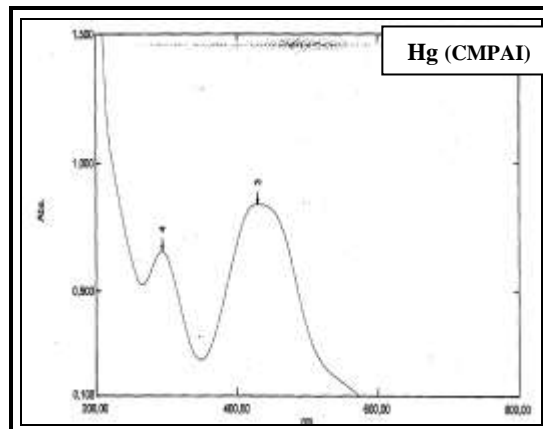
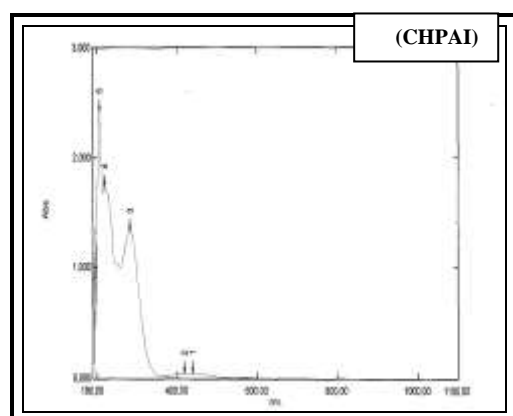
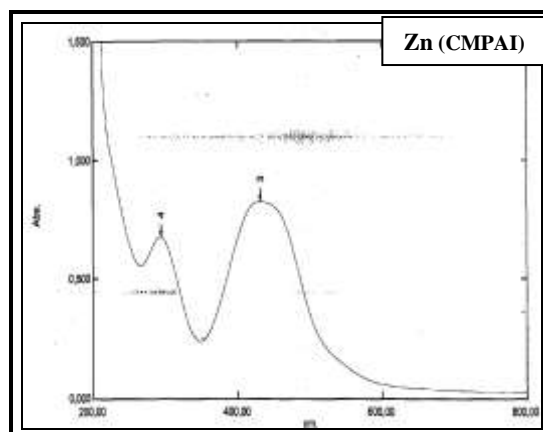
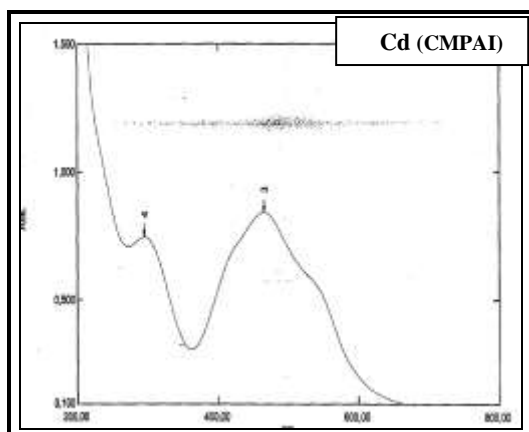
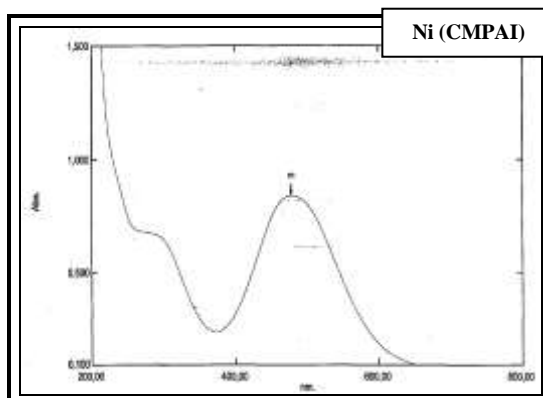
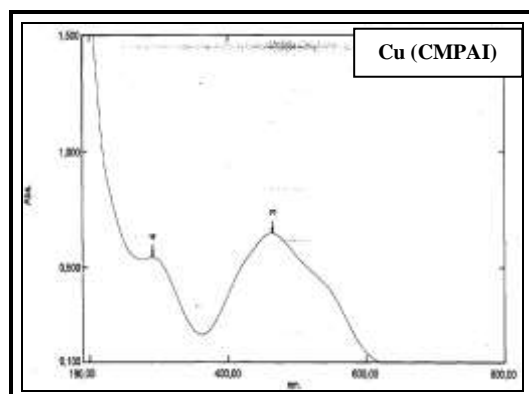
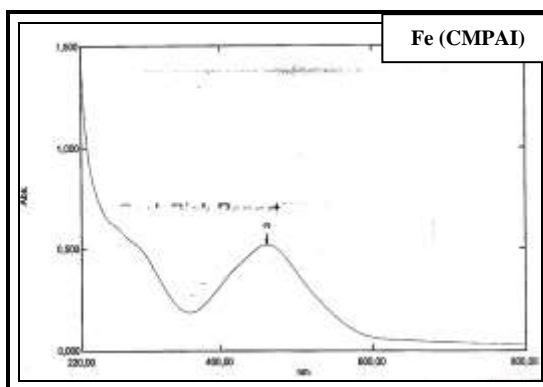
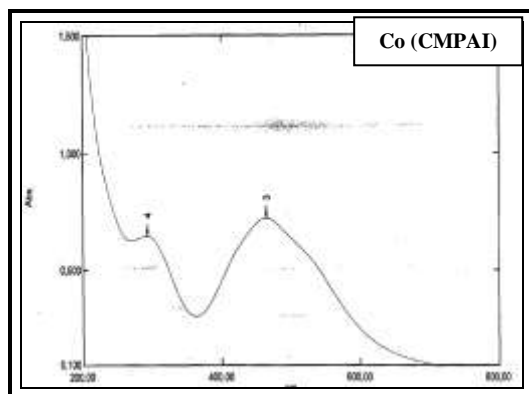
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤٤٦	٢٢٤٢١	Red shift
---	-----	-------	-----------

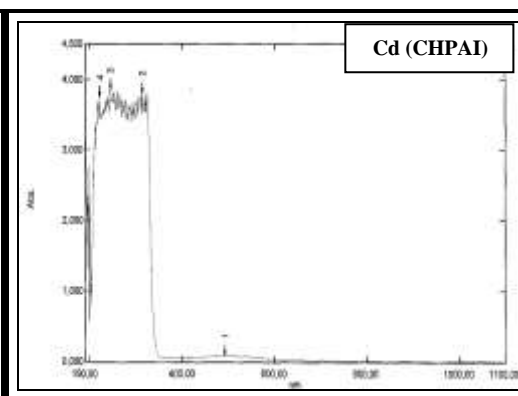
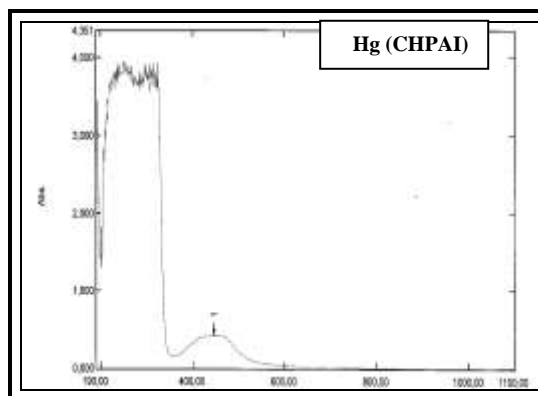
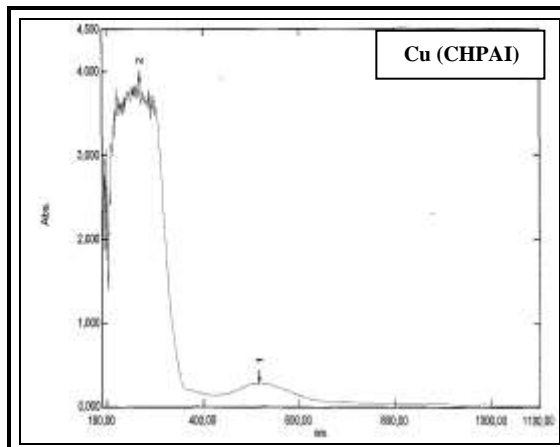
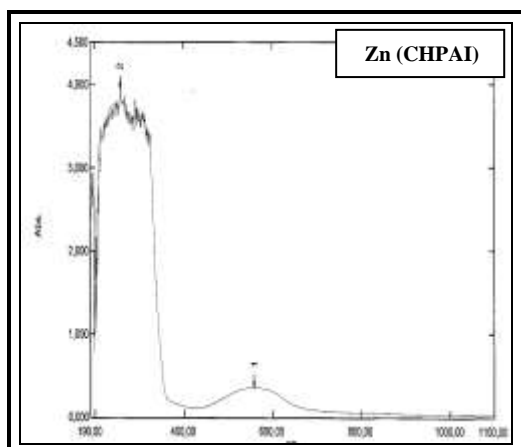
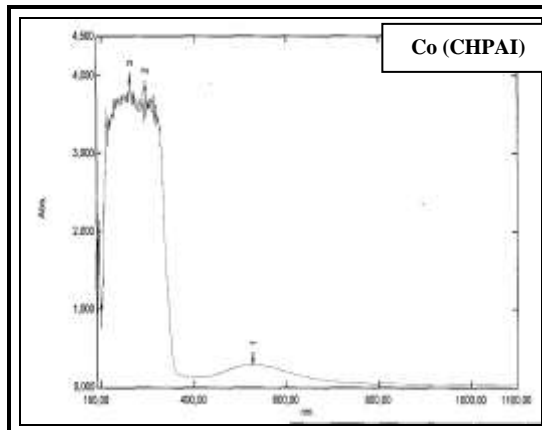
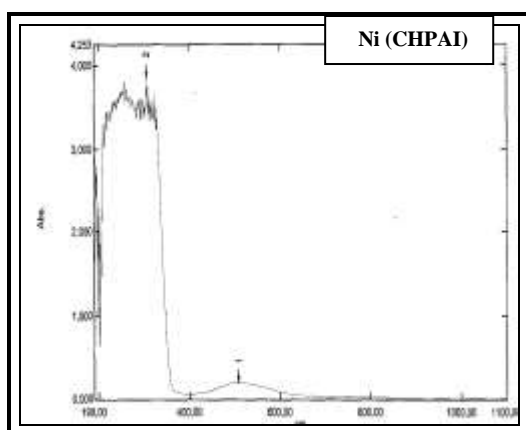
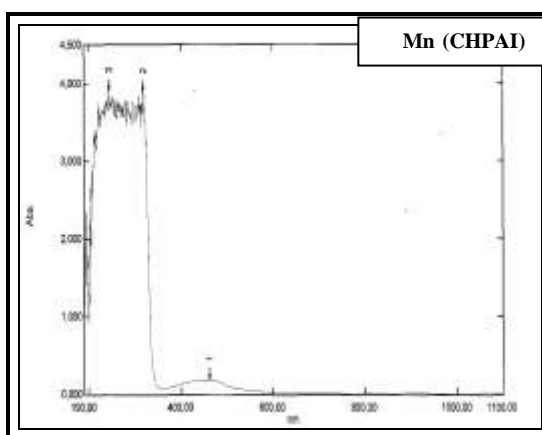
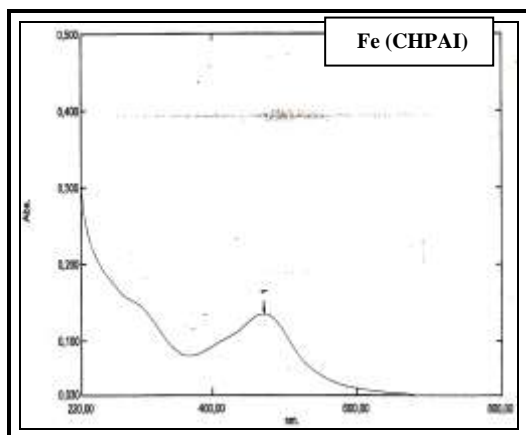
Complex	λ_{max} (nm)	A_{max}	ϵ_{max}	μ_{eff} .
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٢٦	٠,٩٦٩	٠,٩٦٩x10 ³	٥,٩٣
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٢	٠,٥١٩	٠,٥١٩x10 ³	٤,٩٦
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٤	٠,٧٢١	٠,٧٢١x10 ³	٤,٩٠
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٧٨	٠,٨٤٠	٠,٨٤٠x10 ³	٢,٩١
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٤	٠,٦٥٠	٠,٦٥٠x10 ³	١,٧٦
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٣١	٠,٨٢٣	٠,٨٢٣x10 ³	Dia
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٥	٠,٨٤١	٠,٨٤١x10 ³	Dia
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٤٢٩	٠,٨٣٩	٠,٨٣٩x10 ³	Dia
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤٦٢	٠,١٧٥	٠,١٧٥x10 ³	٥,٩٦
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤٧١	٠,١٣٥	٠,١٣٥x10 ³	٤,٩١
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	٥٢٧	٠,٢٧٩	٠,٢٧٩x10 ³	٤,٩٢
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٥٠٧	٠,١٨٥	٠,١٨٥x10 ³	٢,٩٤
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٥١٧	٠,٢٧١	٠,٢٧١x10 ³	١,٧٤
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٥٥٧	٠,٣٥٠	٠,٣٥٠x10 ³	Dia
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤٩٢	٠,٠٧٩	٠,٠٧٩x10 ³	Dia
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤٤٦	٠,٤١٨	٠,٤١٨x10 ³	Dia

جدول (٣-٤): يوضح قيم μ_{eff} و λ_{max} و A_{max} وقيم الامتصاصية المولارية للمعقدات المحضرة في مذيب

الايثانول المطلق بتركيز (1x10⁻³ M)







الشكل (٣-٦): أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) ومعداتها الفلزية

٣, ٣, ٣ - أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectra

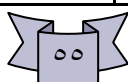
يوفر الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء معلومات مفيدة حول المجموعات الوظيفية والتراكيب الجزيئية للمركبات (تشخيص المركبات)^(٩٠). تتصف أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعدات ليكاندات الأزو بصعوبة تفسيرها ويعود السبب إلى التداخلات العديدة ولاسيما ضمن المدى ($1700 - 400 \text{ cm}^{-1}$) من الطيف لأن المنطقة المشار إليها تضم اغلب الحزم للمجاميع الفعالة لمثل هذه الأنواع من المركبات لأنها تضم حلقات غير متجانسة فضلاً عن أنواع الحلقات ومعضاتها المرتبطة على الجهة الثانية من مجموعة الأزو الجسرية^(٩٢).

لقد تم تحديد مواقع الحزم لليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) ومعداتها ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات^(٩٤,٩٣). إذ تم تشخيص حزم الامتصاص لليكاندين وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الليكاند مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات الكيليتية. تبدي معدت هذه العناصر تشابها فيما بينها في معظم الأحيان ، في حين أنها مختلفة تماما عن طيف الليكاند ويعود السبب لهذا التشابه إلى وجود نفس التأثيرات على اهتزاز المجاميع الفعالة لليكاند .

تبين الأشكال (٣-٧) أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندين ومعداتها التي أظهرت حزمة امتصاص تعود للأصرة (N-H) ν لحلقة الاميدازول عند (3400 cm^{-1}) ولم تعان هذه الحزمة أية تغيرات تذكر في أطياف المعقدات مما يدل على عدم ارتباط الايون الفلزي مع ذرة النيتروجين (N_1) لحلقة الاميدازول غير المتجانسة. أظهرت أطياف معدت الليكاند (CMPAI) إزاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C=N) ν لحلقة الاميدازول نحو تردد أوطأ وظهورها في المعقدات عند المدى ($1600-1595 \text{ cm}^{-1}$) عانت هذه الحزمة تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة ويعزى سبب هذا الاختلاف إلى مشاركة المزدوج الالكتروني غير الأصري لذرة نيتروجين حلقة الاميدازول (N_3) في عملية التناسق مع الايونات الفلزية، كما لوحظ وجود إزاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (N=N) ν وظهورها بحدود ($1462-1390 \text{ cm}^{-1}$) في أطياف المعقدات وقد عانت هذه الحزمة تغيراً ملحوظاً في الشكل والشدة والموقع في أطياف المعقدات الكيليتية مما يشير إلى اشتراك المزدوج الالكتروني لذرة نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية والبعيدة عن حلقة الاميدازول بعملية التناسق، وأظهرت أطياف المعقدات إزاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C-N) ν نحو تردد أوطأ واختفت في البعض الآخر مقارنة بطيف

الليكاند. أما الليكاند (CHPAI) فقد أظهرت أطياف معقداته إزاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة ν (C=N) نحو تردد أعلى وظهورها عند المدى ($1600-1099 \text{ cm}^{-1}$) عانت هذه الحزمة تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة ويعزى سبب هذا الاختلاف إلى مشاركة المزدوج الإلكتروني غير الأصري لذرة نيتروجين حلقة الاميدازول (N_3) في عملية التناسق مع الايونات المعنية بالدراسة، كما لوحظ إزاحة نحو تردد أوطأ لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة ν (N=N) وظهورها بحدود ($1450-1369 \text{ cm}^{-1}$) في أطياف المعقدات وقد عانت هذه الحزمة تغيراً ملحوظاً في الشكل والشدة والموقع في أطياف المعقدات الكيليتية مما يشير إلى إقحام المزدوج الإلكتروني لذرة النيتروجين لمجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة بعملية التناسق، كما أظهرت أطياف المعقدات إزاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة ν (C-N) نحو تردد أعلى مقارنة بطيف الليكاند. أظهر طيفاً الليكاندين حزمتي انحناء احدهما متوسطة والأخرى قوية الشدة عند الترددات ($769,696 \text{ cm}^{-1}$) تعزيان إلى وجود حلقتي الفينيل المرتبطين بالحلقة غير المتجانسة وعند مقارنة هذين الطيفين بأطياف معقداتهما الكيليتية لم يلحظ أي تغير في شكل وشدة هاتين الحزمتين. تؤكد هذه الإزادات إلى حصول التناسق بين الليكاندين والايونات الفلزية المعنية بالدراسة، وأظهرت أطياف جميع المعقدات حزم امتصاص

Compound	ν (N-H)	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (N=N)	ν (C-N)	ν (M-N)	ν (M-Cl)
4,5-diphenyl imidazole	3400 (m)	/	1600 (s)	/	(m) 1050	/	/
(CMPAI)	3400 (w)	3220	(m) 1602	1471 (m)	(m) 1084	/	/
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	3410 (w)	3219 (m)	(m) 1600	1462 (w)	(m) 1050	434 (w)	240 (w)
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	(w) 3400	3223 (m)	(m) 1600	1390 (w)	(m) 1066	443 (w)	220 (w)
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	(w) 3400	3217 (m)	(m) 1600	1469 (w)	1066 (m)	400 (w)	237 (w)
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	3400 (w)	3219 (m)	(m) 1600	1452 (w)	/	440 (w)	370 (w)
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	340 (w)	3220 (m)	(m)	1450 (w)	(w)	403 (w)	235 (w)



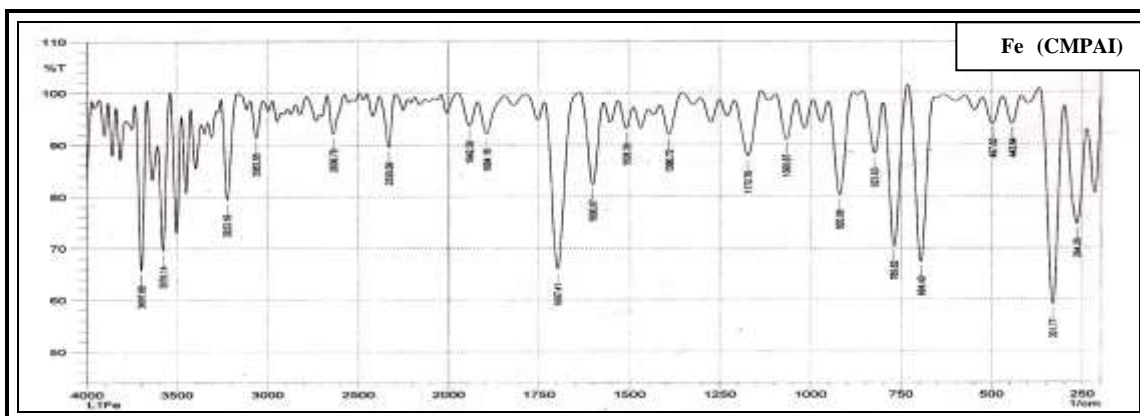
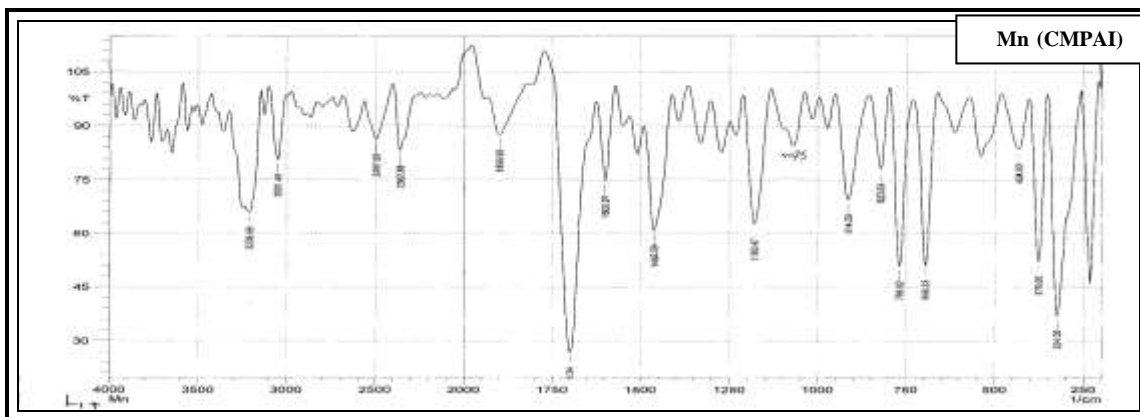
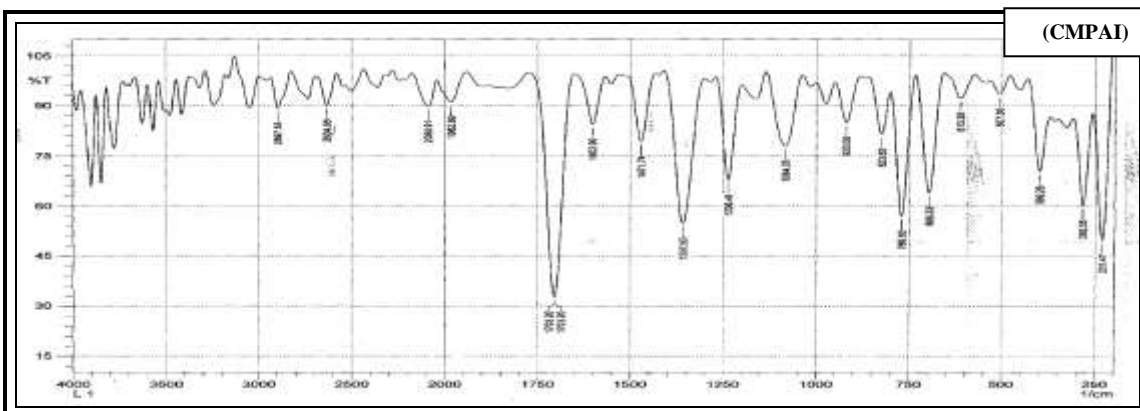
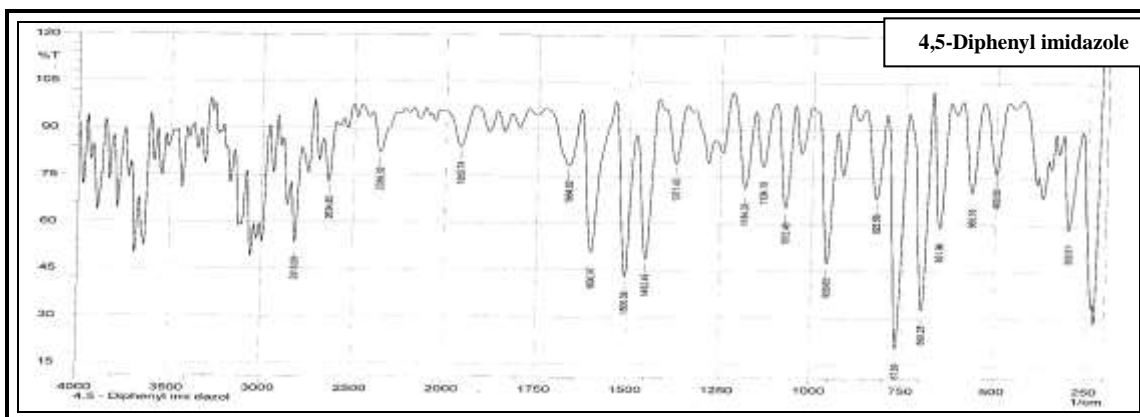
			١٥٩٩		١٠٥٠		
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٣٤١٠ (w)	٣٢٢٠ (m)	(m) ١٦٠٠	١٤٥٤ (w)	/	٤٠٠ (w)	٢٦٤ (w)
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٣٤١٠ (w)	٣٢٢٣ (m)	(m) ١٥٩٥	١٤٢٩ (w)	(w) ١٠٣٥	٤٢٠ (w)	٢٦٠ (w)
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	(w) ٣٤١٠	٣٢٦١ (m)	(m) ١٦٠٠	١٤٦٢ (w)	/	٤٣٧ (w)	٢٥٨ (w)
(CHPAI)	٣٤٠٠ (w)	(br.) ٣٢٠٠	(m) ١٥٩٧	١٤٥٢ (w)	١٠٤٠ (m)	/	/
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	(w) ٣٤٠٠	٣٢٠٠ (m)	(m) ١٦٠٠	١٣٦٩ (w)	١٠٧٢ (m)	٤٠٨ (w)	٣١٦ (w)
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٣٤١٧ (w)	٣٢٢٠ (m)	(m) ١٦٠٠	١٤٤٨ (w)	١٠٦٠ (w)	٤٠٠ (w)	٣١٦ (w)
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	(w) ٣٤٠٠	٣٢٠٣ (m)	(m) ١٦٠٠	١٤٥٠ (w)	١٠٥٠ (w)	٤٠٠ (w)	٣٢٢ (w)
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	(w) ٣٤٠٦	٣٢٠٠ (m)	(m) ١٥٩٩	١٤٤٦ (w)	١٠٧٦ (w)	٤٠٠ (w)	٣٢٩ (w)
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	(w) ٣٤٠٠	٣٢٠٠ (m)	(m) ١٦٠٠	١٤٤٠ (w)	١٠٧٨ (w)	٤٠٠ (w)	٣٤١ (w)
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	(w) ٣٤٠٦	٣٢٢٠ (m)	(m) ١٦٠٠	١٤٥٠ (w)	(m) ١٠٧٤	٤٩٧ (w)	٣٣٥ (w)
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٣٤٠٠ (w)	٣٢٢٠ (m)	(m) ١٥٩٩	١٤٤٢ (w)	(m) ١٠٦٨	٤٩٩ (w)	٣١٥ (w)
[Hg(CHPAI) ₂ Cl ₂]	٣٤٠٠ (w)	٣٢٠٠ (m)	(m) ١٥٩٩	١٤٤٦ (w)	(m) ١٠٧٢	٤٠٠ (w)	٣١٨ (w)

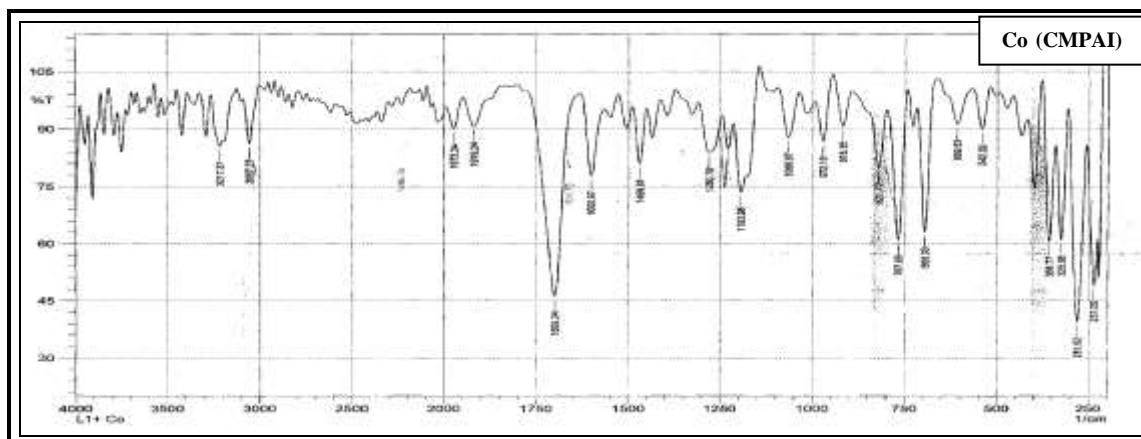
عند المدى ($٤٩٧-٤٠٠ \text{ cm}^{-1}$) تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة (M-N) ν بالإضافة إلى

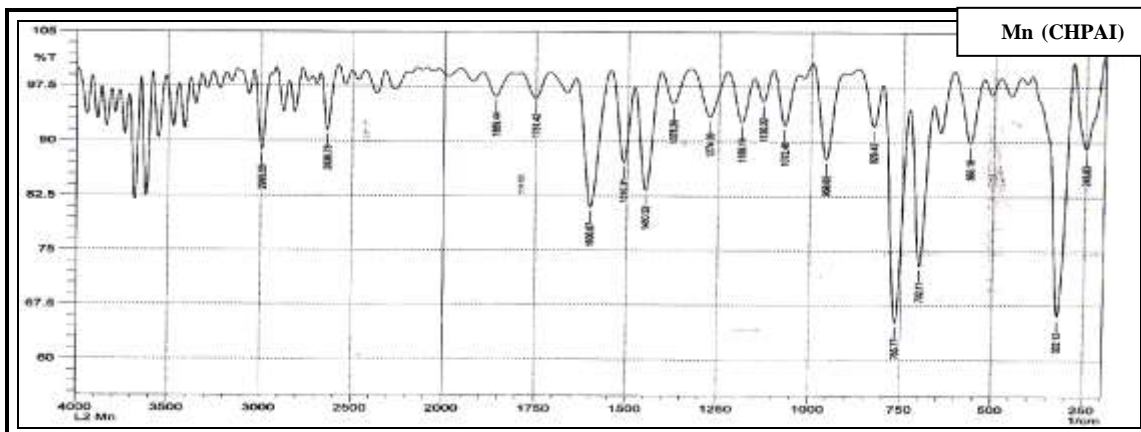
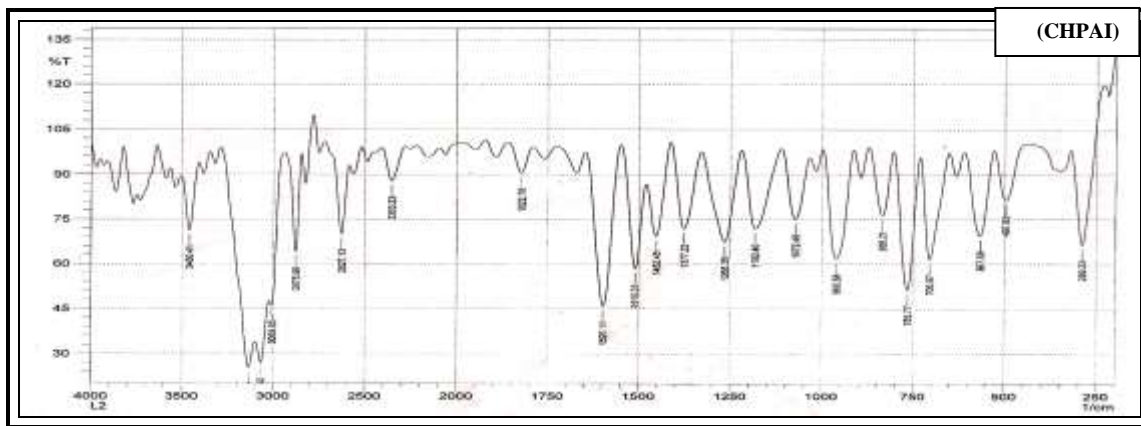
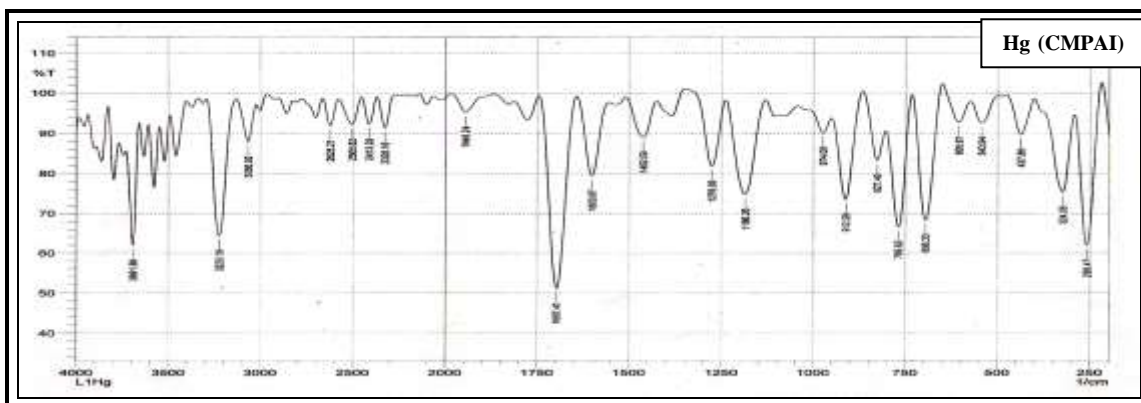
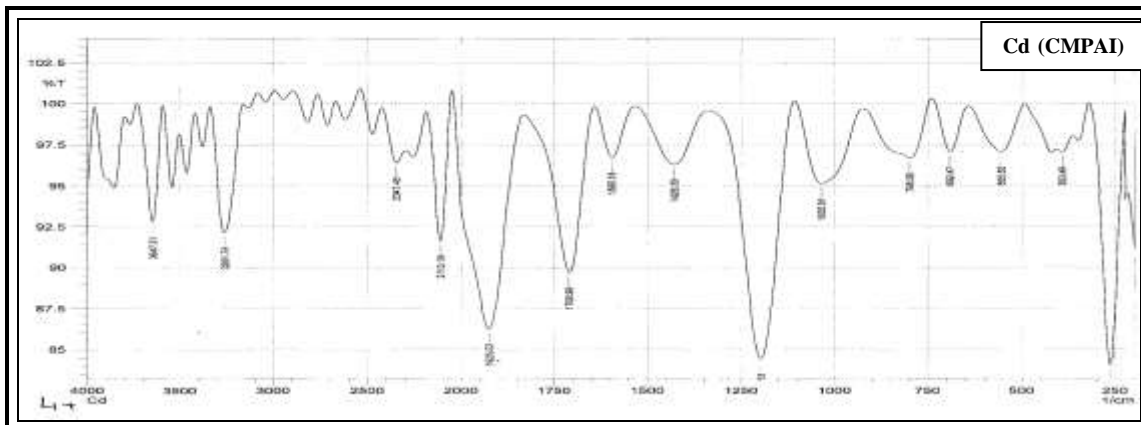
حزم امتصاص عند المدى ($٣٣٥-٢٢٠ \text{ cm}^{-1}$) تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة (M-Cl) ν .

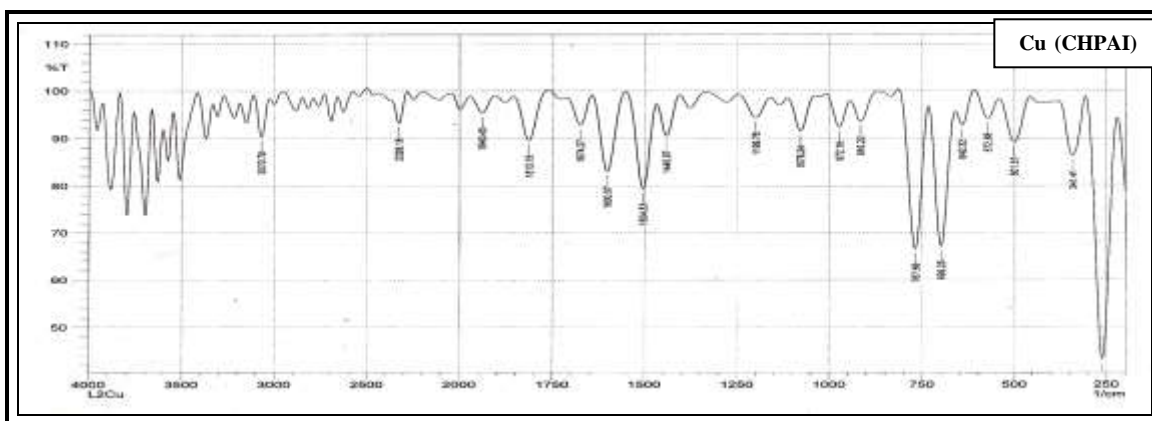
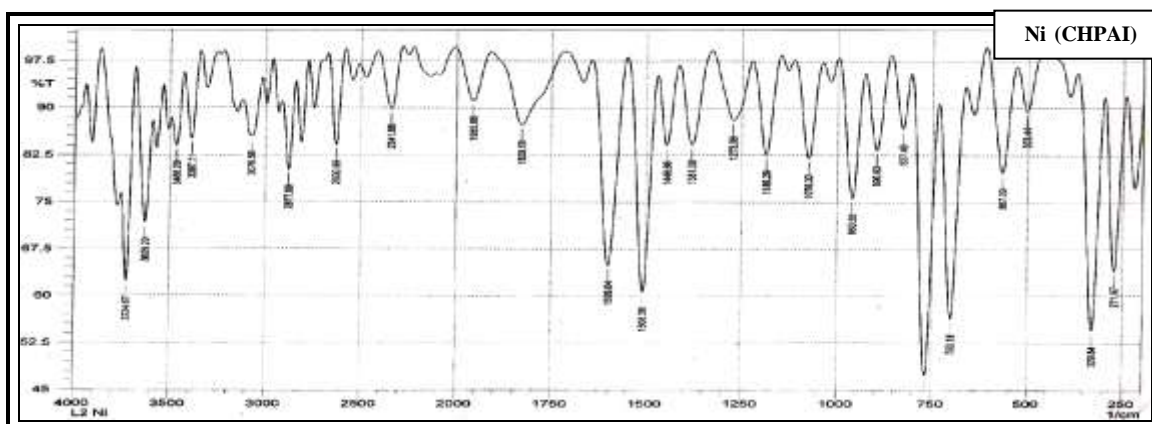
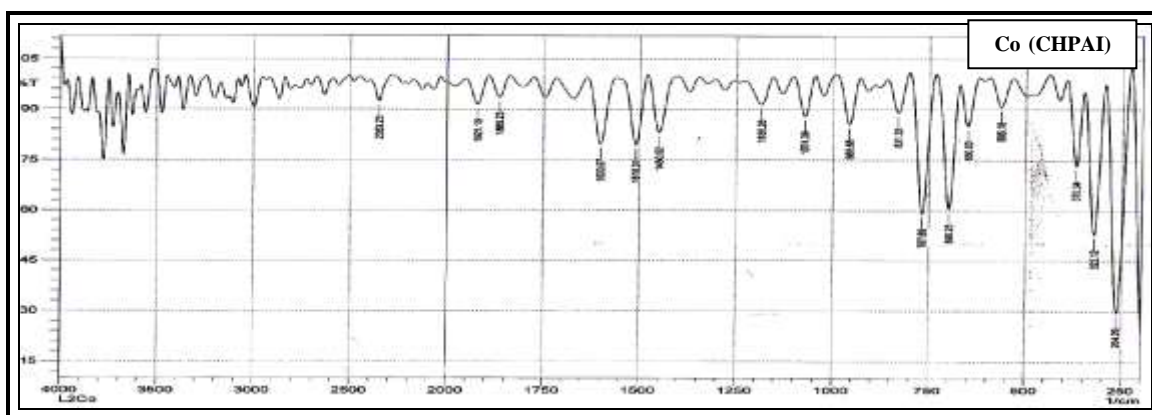
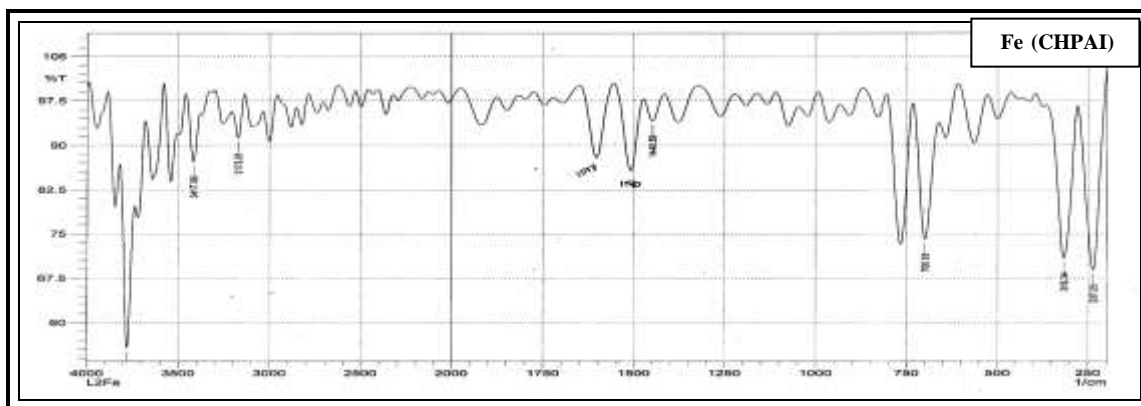
جدول (٥-٣): بعض الحزم المهمة في أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندين ومعقداتهما

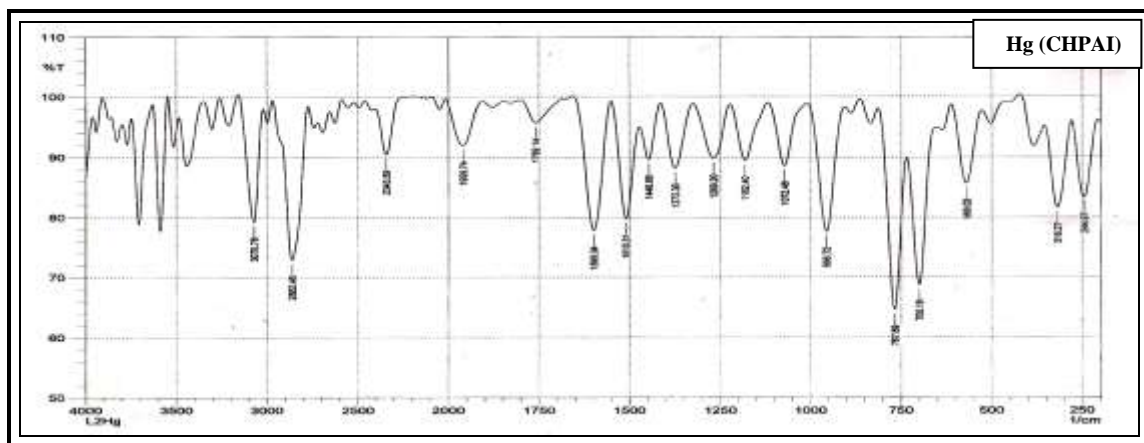
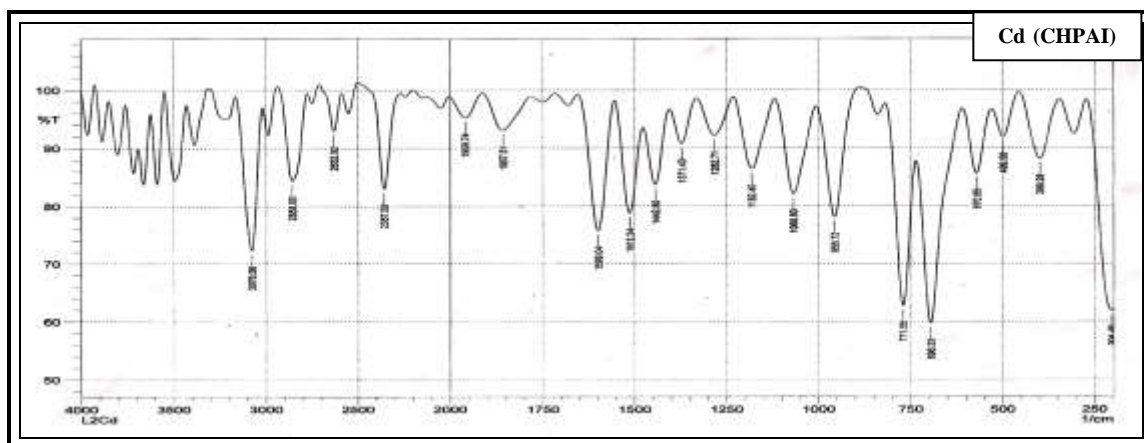
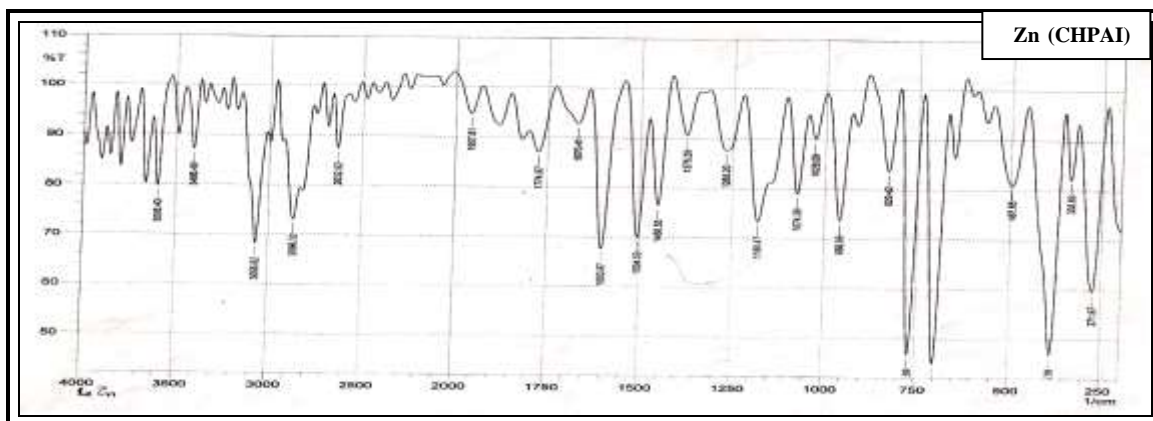
.broad= br. , middle = m, weak = w , strong = s











الأشكال (٣-٧): أطراف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية و الليكاندين المشتقة منها ومعداتها الكيليتية

Magnetic Measurements

٣, ٣, ٤ - القياسات المغناطيسية

تتأثر جميع المواد بالمجال المغناطيسي بدرجات متفاوتة , وتميل المركبات الخالية من الالكترونات المنفردة عند وضعها في مجال مغناطيسي غير منتظم لان تتحرك نحو الجزء الأضعف من المجال, وهي تنافر الخطوط المغناطيسية للقوة وتسمى بالمواد الدايمغناطيسية.

ولكن المواد التي تحتوي على الكترولونات منفردة لها تأثير معاكس، فهي تجذب الخطوط المغناطيسية للقوة وتميل لان تتحرك من الجزء الأضعف إلى الجزء الأقوى للمجال، وتسمى مثل هذه المواد بالمواد البارامغناطيسية. تمتلك أغلب أيونات الفلزات الانتقالية الكترولونات منفردة وتظهر صفات بارامغناطيسية . فضلاً عن ذلك، فإن العزم المغناطيسي يزداد بزيادة عدد الالكترولونات المفردة (٥٧).

إنّ للقياسات المغناطيسية دوراً هاماً في تشخيص التراكيب الفراغية للمعقدات الفلزية (٩٥،٩٦) تعطي معلومات عن الحالة التأكسدية والترتيب الالكتروني فضلاً عن عدد الالكترولونات المنفردة للأيون الفلزّي المشارك في تكوين المعقد . فتعيين عدد الالكترولونات المنفردة للأيون الفلزّي يفيد في معرفة حالة البرم الالكتروني للمعقد.

تم إجراء قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (٢٩٨) مطلقة ، وجرى تصحيح الدايمغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والأيونات الفلزّية والجزور اللاعضوية باستخدام الجداول (ثوابت باسكال) ، وتم حساب قيم العزم المغناطيسي الفعال (Effective Magnetic Moment) على وفق المعادلات الآتية :

$$X_m = X_g \times M.wt \dots \dots \dots (1)$$

$$X_A = X_m - D \dots \dots \dots (2)$$

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

حيث :

$$X_g = \text{الحساسية الغرامية (الوزنية)}$$

$$M.wt = \text{الوزن الجزيئي للمعقد}$$

$$X_m = \text{الحساسية المولارية}$$

$$D = \text{معامل التصحيح الدايمغناطيسية}$$

$$X_A = \text{الحساسية الذرية}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة}$$

$$B.M. = \text{وحدة العزم المغناطيسي (بورمغناطون)}$$

لقد بينت نتائج الدراسة لمعقدات الليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) مع الايونات الفلزّية موضوع الدراسة إن معقدي المنغنيز (II) لكلا الليكاندين يمتلكان عزم برم فقط (5.93B.M و 5.96) مما يشير بوضوح لوجود خمسة الكترولونات منفردة وعدم وجود مساهمة اوربتالية لجميع معقدات الايون المذكور الرباعية والثمانية السطوح عالية البرم وهو موافق لما

جاء في الأدبيات^(٩٧) مع الحالة المستقرة (S⁻) لمعدّات المنغنيز (II) ثمانية السطوح عالية البرم.

أما معدّات الحديد (II) مع الليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) فقد أظهرت عزمًا مغناطيسيًا مقدارها (4.96 B.M و 4.91) مما يشير بوضوح إلى لوجود المساهمة الأوربتالية مضافًا للعزم بصيغة البرم وهي تتوافق مع القيم الواردة في الأدبيات لمعدّات الحديد^(٩٨) ثمانية السطوح

وأظهر معدّات الكوبلت (II) مع الليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) قيمة عزم مغناطيسي (4.90 و 4.92) ويتفق هذا مع رمز الحالة الأرضية (T) لمعدّات ثمانية السطوح مع وجود المساهمة الأوربتالية لقيمة العزم المغناطيسي^(٩٨) وهي ضمن مدى معدّات ثمانية السطوح عالية البرم^(٩٩).

أما معدّات النيكل (II) لليكاندين المذكورين أعلاه فقد أعطت عزمًا مغناطيسيًا فعالة مقدارها (2.91 و 2.94) وتقع هذه القيم ضمن مدى عزم المعدّات ثمانية السطوح البالغة (2.83 B.M) وتعزى هذه الزيادة في القيمة العملية إلى الانحراف عن بنية ثمانية السطوح المنتظمة^(٩٩,٩٨).

لقد أظهرت القياسات المغناطيسية لمعدّتي النحاس (II) مع ليكاندي الأزو غير المتجانسة الحلقة عزمًا مغناطيسيًا قريبة جدًا من عزم البرم فقط وقد بلغت (1.76 و 1.74 B.M) مما يدل على عدم وجود مساهمة أوربتالية وبالتالي عدم وجود معدّ رباعي السطوح الذي تحدث به المساهمة الأوربتالية مما يشير بوضوح إلى أن معدّتي النحاس المذكورين ربما يتخذان الشكل ثماني السطوح^(١٠٠). أما معدّات المجموعة (IIB) الثنائية التكافؤ فقد بينت الدراسة عدم امتلاكها لأية صفة مغناطيسية وتتفق هذه النتائج مع ما جاء في الأدبيات وهي عدم وجود الكترونات منفردة في جميع هذه الأيونات لامتلاكها أوربتالات ممثلة كليًا. وقد أدرجت قيم المعيارية المغناطيسية في الجدول (٣-٤).

الجزء الثاني : دراسة إمكانية استخدام ليكاندي الأزو الجديدين في التقدير الطيفي
للايونات الفلزية موضوع الدراسة

*Part Two : Study of Use of New Azo Ligands in determination
spectral matel ions under study*

٣, ٤, - دراسة الظروف الفضلى للمعقدات

Study of the Optimum Conditions for Complexes

٣, ٤, ١- تأثير الدالة الحامضية

pH Effect

تكم أهمية الدالة الحامضية في إزاحة البروتونات أو تثبيتها على المجاميع الفعالة في الليكاندات العضوية. ولتحديد هذا العامل المهم تم اختيار مدى واسع من الدوال الحامضية تراوح بين (1-11) حيث حصل انخفاض في قيمة الامتصاص لمحلول المعقد عند الدوال الحامضية المنخفضة وقد يعزى ذلك إلى تكون ايون الازوليوم الموجب الناتج عن ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الالكتروني غير المتأصر لنتروجين حلقة الاميدازول مما يؤدي إلى تقليل فعالية الليكاندان للتفاعل مع الايونات الفلزية مما يؤدي الى نقصان في تركيز المعقد المتكون ، وقد اتضح بجلاء أن ارتفاع الدالة الحامضية يقلل من فرص تكوين الايون المذكور مما يتيح لليكاند الارتباط بالايونات الفلزية وقد تراوحت الدوال الحامضية الفضلى بين (٦-١٠) في حين انخفضت الدالة الحامضية بعد (١٠ = pH) وكما مبين في الجدول (٣-٦) .

جدول (٣-٦) : الامتصاص لمحاليل معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) في

دوال حامضية مختلفة عند (λ_{max})

pH	١	2	3	٤	٥	٦	٧	٨	٩	١٠	١١
Abs. of Mn(CMPAI)	٠,١٣٥	٠,١١١	٠,١٦٠	٠,١٨٦	٠,١١٨	٠,١٢٣	٠,١٩٥	٠,١٩٢	٠,٢١٧	٠,٢١٦	٠,٢١٥
Abs. of Fe (CMPAI)	٠,٢٣٦	٠,٢٤٩	٠,٢٤٠	٠,٢٣٢	٠,٢٣٨	٠,٢٥١	٠,٢٣١	٠,٢٣٦	٠,٢٤٢	٠,٢٤٢	٠,٢٤٠
Abs. of Co (CMPAI)	٠,١٧٥	٠,١٣٤	٠,١٨٩	٠,١٧٣	٠,١٥٥	٠,٢٥٢	٠,١٨٨	٠,٢٧٣	٠,٢٥٥	٠,٢٣٤	٠,٢٣٢
Abs. of Ni (CMPAI)	٠,٣٧٢	٠,٣٦٢	٠,٣٥١	٠,٣٨٧	٠,٣٦٠	٠,٣٨٩	٠,٣٧٣	٠,٣٥٨	٠,٣٥٧	٠,٣٥٧	٠,٣٥٥
Abs. of Cu (CMPAI)	٠,٣١٠	٠,٢٤٣	٠,٣١٧	٠,٣٧٢	٠,٣٨٥	٠,٢٩٤	٠,٣٨٨	٠,٣٧٦	٠,٣١٢	٠,٣٤٧	٠,٣٤٤
Abs. of Zn (CMPAI)	٠,١٩٤	٠,١١٧	٠,١٦٦	٠,١٠٥	٠,٢٠٤	٠,١٧٦	٠,١٨٨	٠,٢٠٥	٠,١٤٤	٠,٢٣٥	٠,٢٣٠
Abs. of Cd (CMPAI)	٠,١١٣	٠,٠٨٨	٠,١٠١	٠,٠٨٧	٠,١٢٠	٠,١١٠	٠,١٣٣	٠,٠٥٨	٠,١٥٧	٠,١٦٠	٠,١٥٥
Abs. of Hg (CMPAI)	٠,١٠٩	٠,١١٦	٠,٠٧٨	٠,١١٢	٠,١٢٤	٠,١٢٢	٠,١٢٨	٠,١٠٧	٠,١١٨	٠,١٢٩	٠,١٢٥
Abs. of Mn (CHPAI)	٠,٠٤٠	٠,٠٤٤	٠,٠٣٩	٠,٠٣٨	٠,٠٣٩	٠,٠٣٦	٠,٠٤٥	٠,٠٣٦	٠,٠٤٢	٠,٠٤٠	٠,٠٣٨
Abs. of Fe (CHPAI)	٠,٠٣٠	٠,٠٣٠	٠,٠٢٧	٠,٠٢٣	٠,٠٣٤	٠,٠٣٢	٠,٠٣٤	٠,٠٢٩	٠,٠٣٥	٠,٠٣٧	٠,٠٣٣
Abs. of Co (CHPAI)	٠,٠١١	٠,٠١٠	٠,٠١٢	٠,٠١٠	٠,٠١١	٠,٠١٠	٠,٠١٢	٠,٠١٣	٠,٠١١	٠,٠١٥	٠,٠١٣
Abs. of Ni (CHPAI)	٠,٠٣٥	٠,٠٣٦	٠,٠٣٦	٠,٠٣٨	٠,٠٣٩	٠,٠٣٤	٠,٠٣٤	٠,٠٣٦	٠,٠٣٦	٠,٠٤١	٠,٠٣٧
Abs. of Cu (CHPAI)	٠,٠٣٠	٠,٠٢٦	٠,٠٢٧	٠,٠٣٠	٠,٠٣٦	٠,٠٣٦	٠,٠٣٨	٠,٠٣٨	٠,٠٣٨	٠,٠٤٤	٠,٠٣٥
Abs. of Zn (CHPAI)	٠,٠٥٣	٠,٠٥٤	٠,٠٥٣	٠,٠٥٤	٠,٠٥٦	٠,٠٥٤	٠,٠٥٦	٠,٠٥٤	٠,٠٥٤	٠,٠٥٩	٠,٠٥٦
Abs. of Cd (CHPAI)	٠,٠٢١	٠,٠٢٢	٠,٠٢٣	٠,٠٢٣	٠,٠٢٥	٠,٠٢٥	٠,٠٢٥	٠,٠٢٤	٠,٠٢٦	٠,٠٢٥	٠,٠٢٤
Abs. of Hg (CHPAI)	٠,٠١٥	٠,٠١٧	٠,٠١٧	٠,٠١٨	٠,٠١٨	٠,٠٢١	٠,٠٢١	٠,٠٢٠	٠,٠٢١	٠,٠٢٤	٠,٠٢٢

Effect of Time

٣, ٤, ٢ - تأثير الزمن

يظهر تأثير الزمن في الحصول على المعقد بوصفه عاملاً مهماً بغية التوصل إلى الفسحة الزمنية التي يحافظ فيها المعقد على استقراريته ولا سيما للمشتغل في حقل الكيمياء التحليلية (١٠٢،١٠١،٤) ولبيان مدى استقرارية المعقدات المحضرة تمت دراستها عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل معقد عن طريق المتابعة في التغير الحاصل بالامتصاص لمحاليل المعقدات. فقد بينت الدراسة بقاء قيمة الامتصاص للمعقدات ثابتة تقريباً" إلى مدة زمنية تصل إلى (٢٤)

ساعة مما يدل على الاستقرارية العالية لهذه المعقدات وإمكانية تقديرها أنيا" . وقد أدرجت نتائج هذه الدراسة في الجدول (٧-٣) .

جدول (٧-٣) : تأثير الزمن في الامتصاص لمحاليل مزج الأيونات الفلزية مع الليكاندان (CMPAI) و (CHPAI)

time/min	١٠	٢٥	٥٥	٧٠	٨٥	١٠٠	١١٥	٢٤٠	١٣٢٥
Abs. of Mn(CMPAI)	٠,٢١٩	٠,٢١٧	٠,٢١٤	٠,٢١١	٠,٢٠٩	٠,٢٠٨	٠,٢٠٥	٠,٢٠٣	٠,٢٠١
Abs. of Fe (CMPAI)	٠,٢٥٤	٠,٢٥٢	٠,٢٥١	٠,٢٥٠	٠,٢٤٩	٠,٢٤٧	٠,٢٤٦	٠,٢٤٥	٠,٢٤٤
Abs. of Co(CMPAI)	0.270	٠,٢٧٢	٠,٢٧١	0.270	٠,٢٦٩	٠,٢٦٧	٠,٢٦٥	٠,٢٦٥	٠,٢٦٤
Abs. of Ni (CMPAI)	٠,٣٩٠	0.389	٠,٣٨٧	٠,٣٨٦	٠,٣٨٤	٠,٣٨٣	٠,٣٨٢	٠,٣٨١	٠,٣٨٠
Abs. of Cu(CMPAI)	٠,٣٨٨	٠,٣٨٧	٠,٣٨٥	٠,٣٨٤	٠,٣٨٣	٠,٣٨٢	٠,٣٨١	٠,٣٨٠	٠,٣٧٩
Abs. of Zn (CMPAI)	٠,٢٣٤	٠,٢٣٣	٠,٢٣٣	٠,٢٣٢	٠,٢٣٠	٠,٢٢٩	٠,٢٢٩	٠,٢٢٨	٠,٢٢٧
Abs. of Cd(CMPAI)	٠,١٦١	٠,١٦٠	٠,١٦٠	٠,١٥٩	٠,١٥٨	٠,١٥٧	٠,١٥٦	٠,١٥٦	٠,١٥٤
Abs. of Hg(CMPAI)	٠,١٢٨	٠,١٢٧	٠,١٢٥	٠,١٢٥	٠,١٢٣	٠,١٢٢	٠,١٢١	٠,١٢١	٠,١٢٠
Abs. of Mn (CHPAI)	٠,٠٤٧	٠,٠٤٥	٠,٠٤٦	٠,٠٤٤	٠,٠٤٠	٠,٠٣٨	٠,٠٣٨	٠,٠٣٦	٠,٠٣٤
Abs. of Fe (CHPAI)	٠,٠٣٨	٠,٠٣٦	٠,٠٣٥	٠,٠٣٤	٠,٠٣٢	٠,٠٣٢	٠,٠٣١	٠,٠٣١	٠,٠٣٠
Abs. of Co (CHPAI)	٠,٠١٨	٠,٠١٥	٠,٠١٤	٠,٠١٤	٠,٠١٣	٠,٠١٢	٠,٠١٢	٠,٠١١	٠,٠١٠
Abs. of Ni (CHPAI)	٠,٠٣٧	٠,٠٤٠	٠,٠٣٨	٠,٠٣٧	0.035	٠,٠٣٣	٠,٠٣٣	٠,٠٣٢	٠,٠٣١
Abs. of Cu (CHPAI)	٠,٠٤٣	٠,٠٤٢	٠,٠٤٠	٠,٠٣٩	٠,٠٣٨	٠,٠٣٦	٠,٠٣٥	٠,٠٣٥	٠,٠٣٣
Abs. of Zn (CHPAI)	٠,٠٥٨	٠,٠٥٧	٠,٠٥٥	٠,٠٥٥	٠,٠٥٤	٠,٠٥٢	٠,٠٥٢	٠,٠٥١	٠,٠٥٠
Abs. of Cd (CHPAI)	٠,٠٢٧	٠,٠٢٦	٠,٠٢٥	٠,٠٢٥	٠,٠٢٤	٠,٠٢٣	٠,٠٢٢	٠,٠٢١	٠,٠٢٠
Abs. of Hg (CHPAI)	٠,٠٢٥	٠,٠٢٦	٠,٠٢٣	٠,٠٢٣	٠,٠٢٢	٠,٠٢٢	٠,٠٢١	٠,٠٢١	٠,٠٢٠

Effect of Temperature

٣.4.3 - تأثير درجة الحرارة

يبين الجدول (٨-٣) تأثير درجة الحرارة على امتصاص محاليل المعقدات الفلزية ، وقد اتضح إن لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقدات الفلزية في محاليلها إضافة إلى إن تفاعل الليكاند (CMPAI) مع الايونات الفلزية هي تفاعلات باعثة للحرارة وهي تفضل الدرجات الحرارية المنخفضة . أما تفاعلات تكوين معقدات الليكاند الثاني (CHPAI) فهي ماصة للحرارة وهي تفضل الدرجات الحرارية العالية .

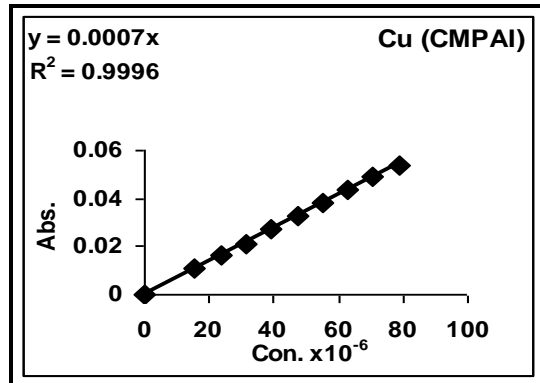
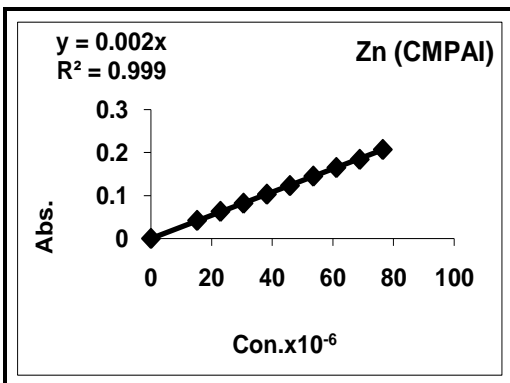
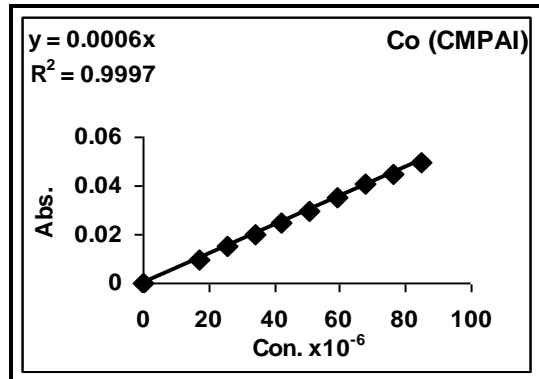
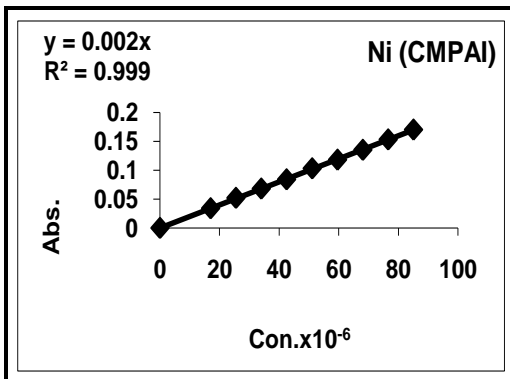
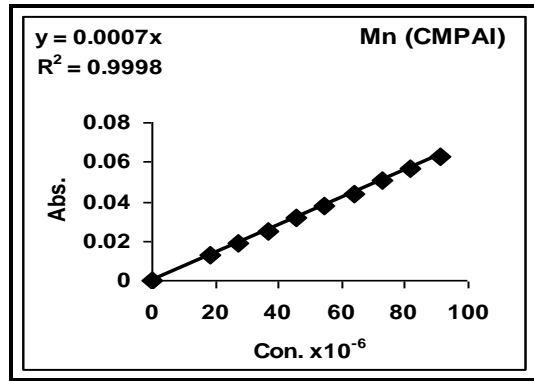
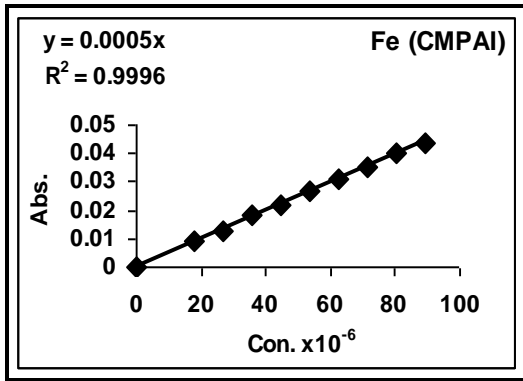
الجدول (٣-٨): تأثير درجة الحرارة على معقدات الليكاندين

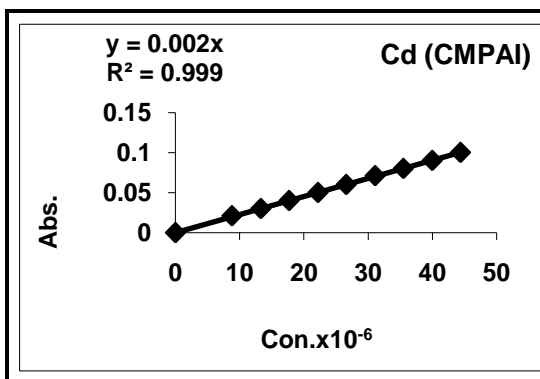
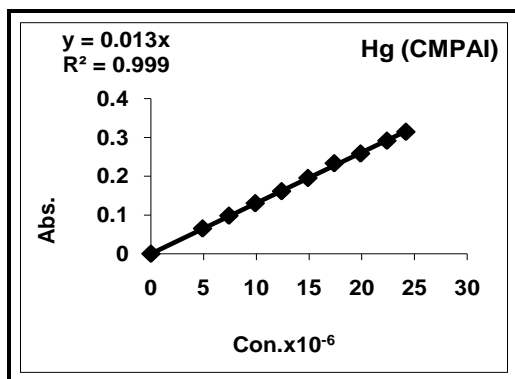
t °C	١٥	٢٠	٢٥	٣٥	٤٥	٥٥	٦٥
1/ T (K) x10 ⁻³	٣,٤٤	٣,٤١	٣,٣٥	٣,٢٤	٣,١٤	٣,٠٤	٢,٩٥
Abs. of Mn (CMPAI)	٠,٢٢٠	٠,٢١٨	٠,٢١٦	٠,٢١٤	٠,٢١١	٠,٢١٠	٠,٢٠٧
Abs. of Fe (CMPAI)	٠,٢٥٥	٠,٢٥٣	٠,٢٥٢	٠,٢٥٠	٠,٢٤٩	٠,٢٤٨	٠,٢٤٥
Abs. of Co (CMPAI)	٠,٢٧٦	٠,٢٧٣	٠,٢٧٢	٠,٢٧٠	٠,٢٦٩	٠,٢٦٧	٠,٢٦٥
Abs. of Ni (CMPAI)	٠,٣٩١	٠,٣٨٩	٠,٣٨٧	٠,٣٨٣	٠,٣٨٠	٠,٣٧٦	٠,٣٧٣
Abs. of Cu (CMPAI)	٠,٣٨٩	٠,٣٨٨	٠,٣٨٧	٠,٣٨٥	٠,٣٨٣	٠,٣٨٠	٠,٣٧٨
Abs. of Zn (CMPAI)	٠,٢٣٩	٠,٢٣٧	٠,٢٣٤	٠,٢٣٢	٠,٢٣٠	٠,٢٢٧	٠,٢٢٥
Abs. of Cd (CMPAI)	٠,١٦٤	٠,١٦٢	٠,١٦١	٠,١٥٦	٠,١٥٣	٠,١٥١	٠,١٤٨
Abs. of Hg (CMPAI)	٠,١٣٣	٠,١٣٠	٠,١٢٨	٠,١٢٤	٠,١٢٢	٠,١١٨	٠,١١٤
Abs. of Mn (CHPAI)	٠,٠٤٠	٠,٠٤١	٠,٠٤٤	٠,٠٤٦	٠,٠٤٧	٠,٠٤٨	٠,٠٤٩
Abs. of Fe (CHPAI)	٠,٠٣٤	٠,٠٣٧	٠,٠٣٩	٠,٠٤٥	٠,٠٥٠	٠,٠٥٥	٠,٠٥٩
Abs. of Co (CHPAI)	٠,٠١٢	٠,٠١٣	٠,٠١٤	٠,٠١٦	٠,٠١٨	٠,١٩٩	٠,٢٠١
Abs. of Ni (CHPAI)	٠,٠٣٦	٠,٠٣٨	٠,٠٤٠	٠,٠٤٣	٠,٠٤٤	٠,٠٤٧	٠,٠٤٩
Abs. of Cu (CHPAI)	٠,٠٣٧	٠,٠٤٠	٠,٠٤٥	٠,٠٤٧	٠,٠٤٩	٠,٠٥٠	٠,٠٥٢
Abs. of Zn (CHPAI)	٠,٠٥١	٠,٠٥٥	٠,٠٥٨	٠,٠٥٩	٠,٠٦٠	٠,٠٦٣	٠,٠٦٥
Abs. of Cd (CHPAI)	٠,٠٢٤	٠,٠٢٤	٠,٠٢٥	٠,٠٢٦	٠,٠٢٧	٠,٠٢٨	٠,٠٢٩
Abs. of Hg (CHPAI)	٠,٠٢٢	٠,٠٢٣	٠,٠٢٣	٠,٠٢٤	٠,٠٢٥	٠,٠٢٧	٠,٠٢٨

٥,٣ - منحنيات المعايرة القياسية Construction of Calibration Curves

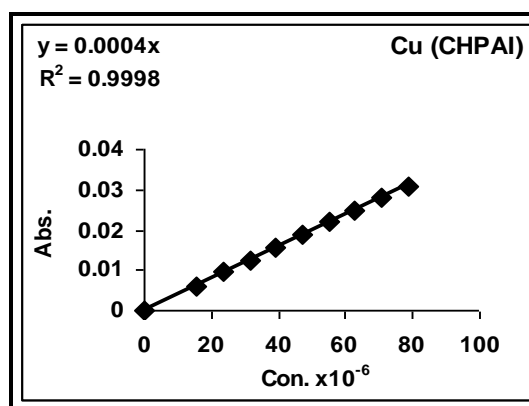
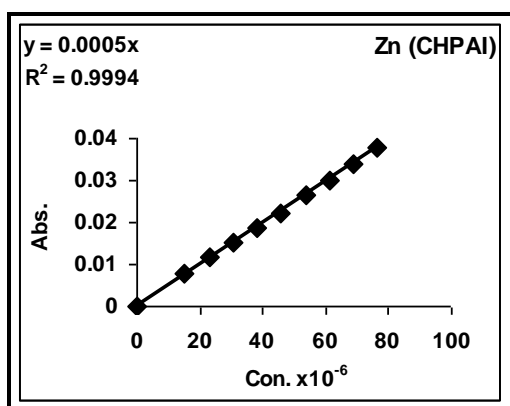
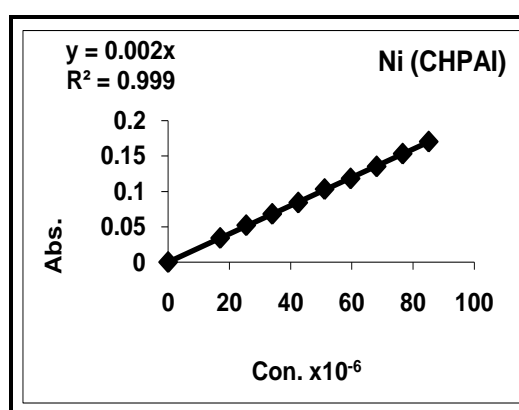
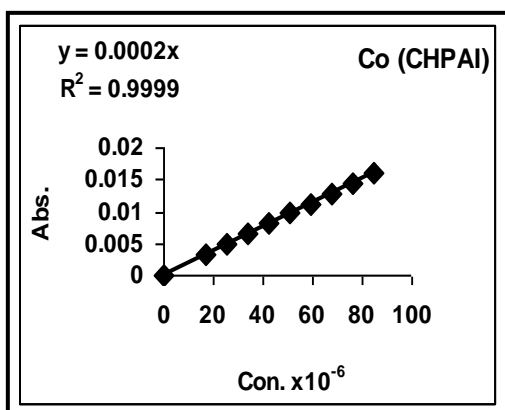
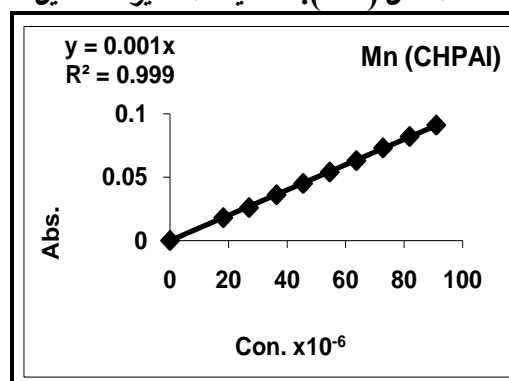
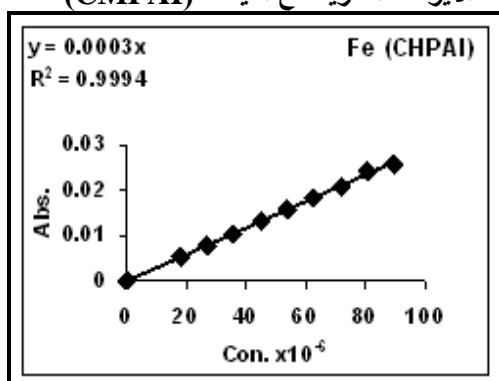
درست تراكيز عديدة لمحاليل خلط كل ايون فلزي من الايونات موضوع الدراسة مع الليكاندين لمعرفة التراكيز التي تخضع لقانون لامبرت بير تراوحت بين (91.0x 10⁻⁶-18.2 x 10⁻⁶M) من محلول ايون المنغنيز (II) و(89.5x10⁻⁶-17.9x10⁻⁶ M) من محلول ايون الحديد (II) و(85.1x10⁻⁶-17.0x10⁻⁶ M) و(84.8x10⁻⁶-16.9x10⁻⁶ M) من محلول ايون الكوبلت (II) و(78.6x10⁻⁶-15.7x10⁻⁶ M) من محلول ايون النحاس (II) و(76.4x10⁻⁶-15.2x10⁻⁶M) من محلول ايون الخارصين (II) و(44.4x10⁻⁶-8.8x10⁻⁶ M) من محلول ايون الزئبق (II) و(24.9x10⁻⁶-4.9x10⁻⁶ M) من محلول ايون الكادميوم (II) وقد تبين أن التراكيز المختارة تخضع لقانون لامبرت - بير وذلك لإعطائها امتصاصاً طيفياً

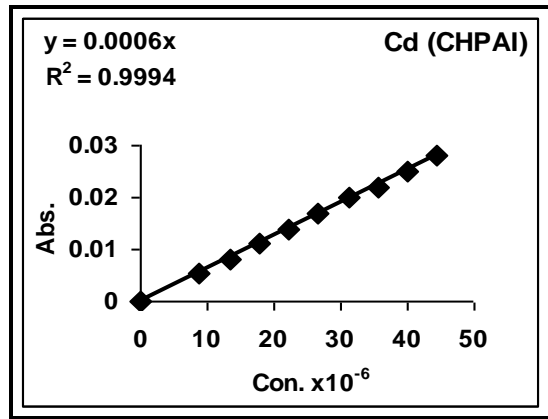
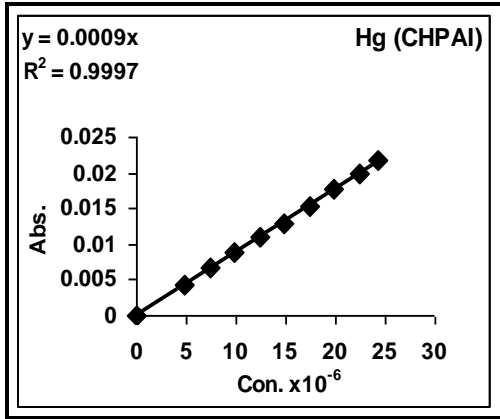
مقبولاً . ووجد إن الامتصاصية المولية للأيونات الفلزية (Mn^{+2} و Fe^{+2} و Co^{+2} و Ni^{+2} و Cu^{+2} و Zn^{+2} و Cd^{+2} و Hg^{+2}) هي (٧٠٣,١٤ و ٤٩١,٤٠ و ٥٨٩,٠٦ و ١٩٧٢,٢٩ و ٦٨٦,٣٤ و ٢٦٩٤,٩٢ و ٢٢٤٩,٢١ و ١٢٩٢,١٣) $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ على التوالي مع الليكاند (CHPAI) أما الامتصاصية المولية للأيونات الفلزية موضوع الدراسة مع الليكاند (CMPAI) فكانت (٩٨٨,٧٩ و ١٨٠,٩٢ و ٣١٥,٧٣ و ١٩٧,٢٢ و ٣٩٩,٠٨ و ٣٩٢,٤٦ و ٦٢٩,٧٧ و ٨٨٢,٨٢) $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ على التوالي وتوضح الأشكال (٣-٨) و (٣-٩) العلاقة الخطية لمنحنيات المعايرة لمحاليل الأيونات الفلزية مع الليكاندان المحضران .





الشكل (٨-٣): منحنيات المعايرة لمحاليل معدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CMPAI)



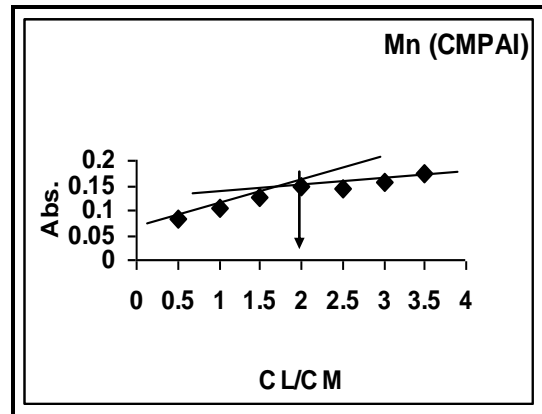
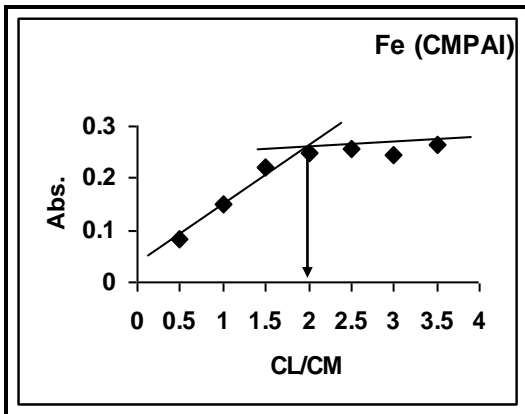


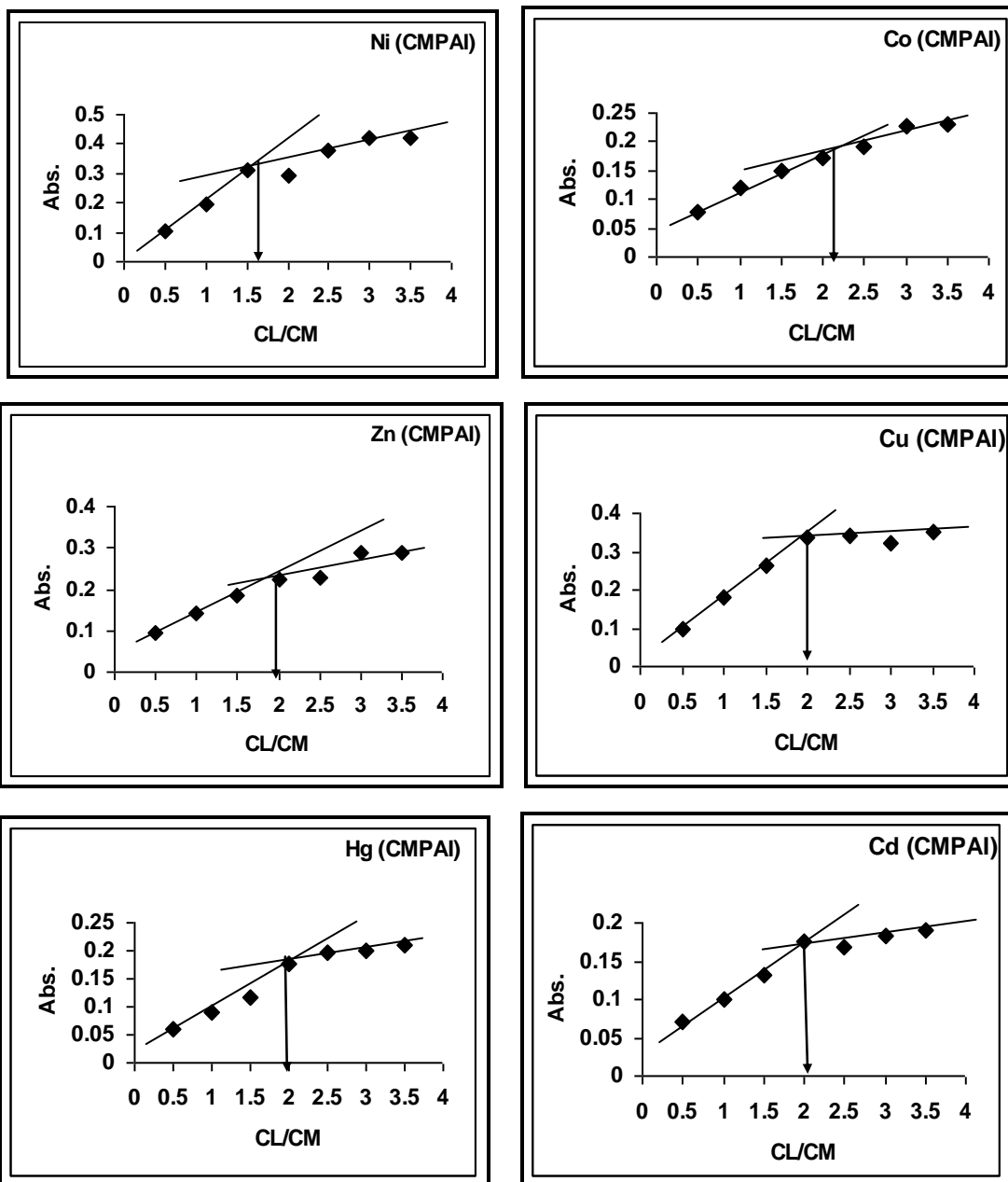
أشكال (٣-٩): منحنيات المعايرة لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CHPAI)

٣,٦- دراسة تكافؤية المعقدات *Stoichiometry of the complexes*

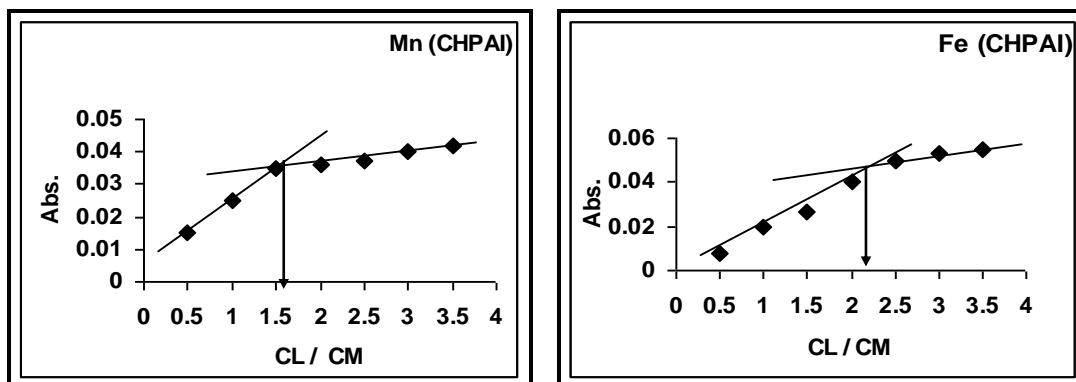
لايجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات تستعمل الطرائق الطيفية ولاسيما إذا كانت محاليل هذه المعقدات ملونة وتستخدم أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية بشكل واسع لهذا الغرض لما تظهره هذه المعقدات من قمم امتصاص واضحة ومميزة .

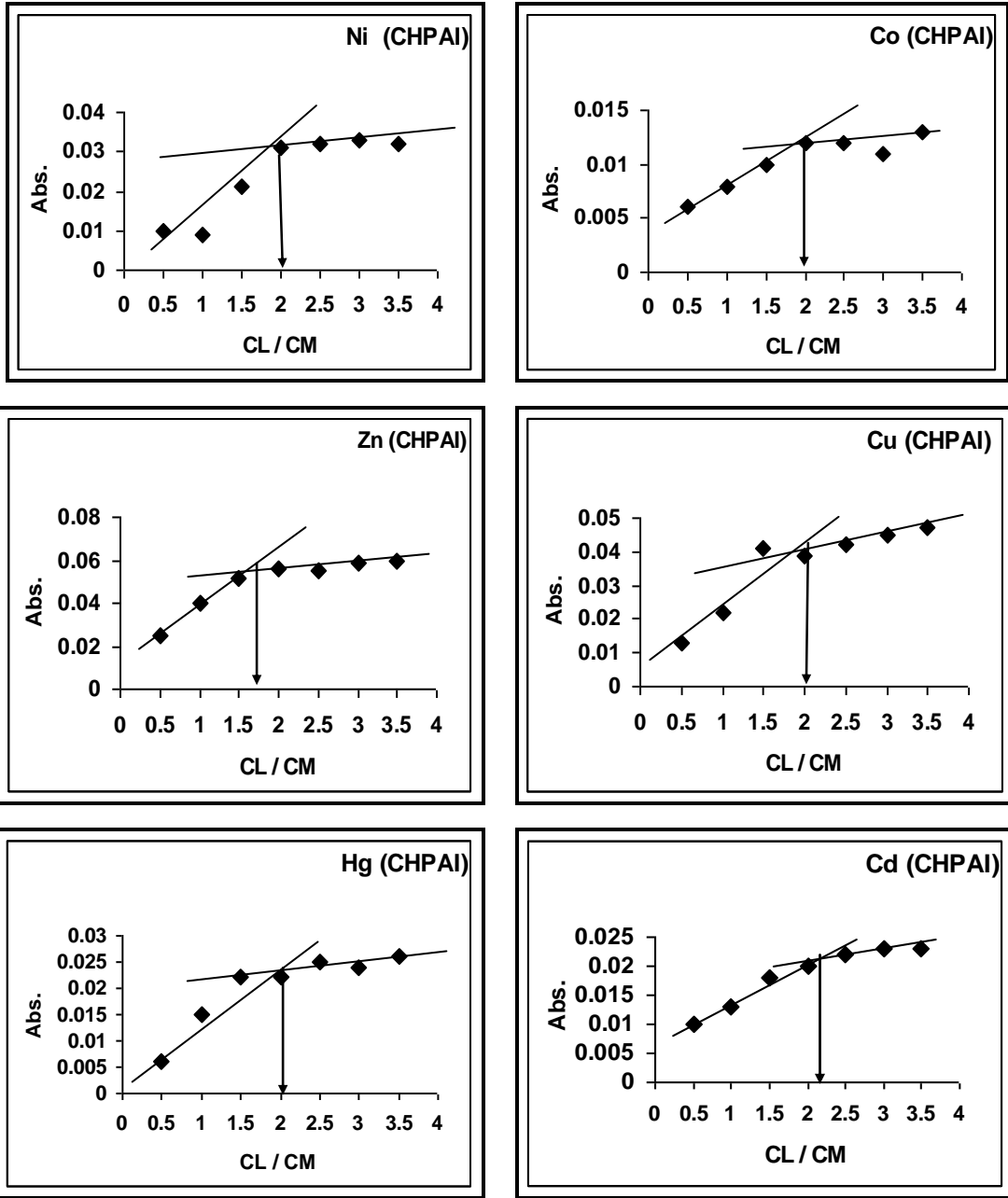
هناك العديد من الطرق التي تستعمل لغرض إيجاد تكافؤية المعقدات منها طريقة التغيرات المستمرة (103) , وطريقة النسب المولية وتعد الطريقة الأخيرة الأسهل والأكثر شيوعاً في تحديد صيغ معقدات ليكاندات الأزو (104) فضلاً عن تمييزها بالبساطة حيث يتم فيها قياس الامتصاص لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من إحدى المكونتين وهي مكونة الليكاند مع ثبوت المكون الآخر من المعقد وهو الأيون الفلزي وتسجل قيمة الامتصاص عند (λ_{max}) للمعقد حيث كانت النسبة المولية لجميع معقدات الايونات الفلزية هي (٢:١) (ليكاند : فلز) .





أشكل (١٠-٣): منحنيات النسبة المولية لتعيين نسبة (الفلز: الليكاند) لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CMPAI) عند (λ_{max}) لكل ايون فلزي





أشكال (٣-١): منحنيات النسبة المولية لتعيين نسبة (الفلز: الليكاند) لمحاليل معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (CHPAI) عند (λ_{max}) لكل ايون فلزي

٣، ٧ - حساب ثابت الاستقرارية Calculation of Stability Constant

لغرض معرفة ثوابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية المحضرة فقد تم استخدام المعادلات

الآتية (105):



حيث إن : M = الأيون الفلزي
L = الليكاند

$$K = \frac{[ML_2]}{[M^{+2}] [L]} \quad \dots \dots \dots (2)$$

إذا كانت (α) درجة التفكك و (C) التركيز المولاري للمعد المتكون، تكتب المعادلة (١) بالشكل الآتي

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

تم حساب قيم (K) التي تمثل ثابت التكوين (أو ثابت الاستقرار) للمعقدات الكيليتية من المعادلة (٣) بعد حساب قيمة (α) التي تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة (٤)

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad \dots \dots \dots (4)$$

حيث :

A_s = الامتصاص عند نقطة التكافؤ

A_m = الامتصاص الأعظم

C = تركيز المعد الذي يكافئ تركيز الملح الفلزي المستعمل والتركيز الأمثل لكل أيون فلزي .

وقد أدرجت قيم كل من A_s , A_m وكذلك قيم (α, K, Log K) في الجدول (٣-٩) .

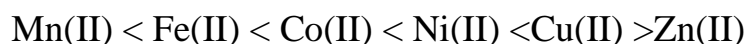
جدول (٣-٩): ثوابت الاستقرار للمعقدات الكيليتية للأيونات الفلزية موضوع الدراسة مع الليكاندين

(CMPAI) و (CHPAI) .

Complex	A_s	A_m	α	K
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,١٥	٠,١٧٣	٠,١٣٢	7.147 x10 ¹⁰
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٢٤	٠,٢٧	٠,١١١	14.640 x10 ¹⁰
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٢١	٠,٢٣	٠,٠٨٦	41.772 x10 ¹⁰
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٣١	٠,٣٣	٠,٠٦٠	181.327 x10 ¹⁰
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٣٣٨	٠,٣٥	٠,٠٣٤	1807.296 x10 ¹⁰
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٢١	٠,٢٢٩	٠,٠٨٢	50.670 x10 ¹⁰
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,١٧٥	٠,١٩	٠,١٠٥	18.366 x10 ¹⁰
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,١٨	٠,٢٠	٠,١	22. 50 x10 ¹⁰
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٤٢	٠,٠٣٦	٠,١٤٢	5.275 x10 ¹⁰
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٥٥	٠,٠٤٩	٠,١٠٩	15.760 x10 ¹⁰
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠١٣	٠,٠١٢	٠,٠٧٦٩	65.990 x10 ¹⁰
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٣٣	٠,٠٣٢	٠,٠٣٠	2993.827 x10 ¹⁰
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٤٢	٠,٠٤١	٠,٠٢٣٨	7608.729 x10 ¹⁰
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٦٠	٠,٠٥٦	٠,٠٦٦	132.059 x10 ¹⁰

[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٢٣	٠,٠٢٢	٠,٠٤٣	699.817 x10 ¹⁰
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٢٦	٠,٠٢٤	٠,٠٧٦	69.240 x10 ¹⁰

تبين النتائج المستحصلة من هذه الدراسة إن قيم K للمعقدات الكيليتية المحضرة تتفق مع النتائج العملية لسلسلة (أرفنج - وليامز) (Irving - Williams series of stability constant)، إذ تتدرج ثوابت تكوين معقدات الايونات الفلزية ثنائية الشحنة الموجبة بحسب الترتيب الآتي :-



٣, ٨- حساب الدوال الترموديناميكية [ΔG , ΔH , ΔS] لتكوين المعقدات

Calculation of Thermodynamic Parameter for formation complexes

إن التغير في قيم ثوابت الاستقرار مع درجات الحرارة يجعل عملية حساب الدوال الترموديناميكية (ΔS ، ΔH ، ΔG) أمراً يسيراً إذ يمكن حساب قيم الاتثالي ΔH من معادلة فانن هوف التكاملية التالية

$$\text{Ln K} = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{constant}$$

وطبقاً لهذه المعادلة، سنحصل على خط مستقيم ذي ميل يساوي لقيمة ($-\Delta H/R$) عند رسم العلاقة بين Ln K و $1/T$. لقد حسبنا قيم ΔH لكل المعقدات المدروسة باستخدام هذه الطريقة وبواسطة تطبيق طريقة المربعات الصغرى (Least Square Method) وباستخدام احد البرامج الجاهزة في الحاسبة الالكترونية (نظام Excel) وتمثل الأشكال (٣-١٣) و (٣-١٤) الرسوم التي حصل عليها بالطريقة المذكورة. وقد تم حساب طاقة جيبس الحرة باستخدام المعادلة التالية:

$$\Delta G = -RT \text{Ln K}$$

وعليه يمكن حساب التغير في الانتروبي ΔS من العلاقة بين ΔG و ΔH و ΔS والمتمثلة بـ:

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

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

يتضمن الجدولان (٣-١٠) و (٣-١١) قيم الدوال الترموديناميكية المحسوبة من قيم K عند درجات حرارية مختلفة تتراوح ضمن المدى (٢٠-٤٥ °C). من خلال القيم التي تم الحصول

عليها يتبين إن جميع تفاعلات تكوين المعقدات مع الليكاند الأول (CMPAI) تفاعلات باعثة للحرارة ($\Delta H -$) إما المعقدات مع الليكاند الثاني (CHPAI) فهي ماصة للحرارة ($\Delta H +$). إن انخفاض درجة الحرارة تسبب زيادة ثوابت استقرارية المعقدات مع الليكاند الأول في حين يؤدي انخفاض درجة الحرارة إلى نقصان في ثوابت استقرارية المعقدات مع الليكاند الثاني. وتبين قيم ΔH زيادة استقرارية المعقدات بارتفاع قيم الدالة المذكورة. كذلك يظهر إن عملية التناسق هنا تلقائية وذلك من خلال القيم السالبة الكبيرة للطاقة الحرة (ΔG)، لأن المعقد الأكثر استقراراً يكون تفاعل تحضيره أكثر تلقائية وبذلك يحتاج إلى وقت اقل لكي يكتمل تكونه. وكما معروف إن الانتروبي هي مقياس للعشوائية نظرياً فإن ΔS يجب إن تكون موجبة لان القيم العالية لـ ΔS تؤدي إلى دفع التفاعل باتجاه النواتج وتكوين المعقد.

الجدول (٣-١٠): قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الليكاند (CMPAI)

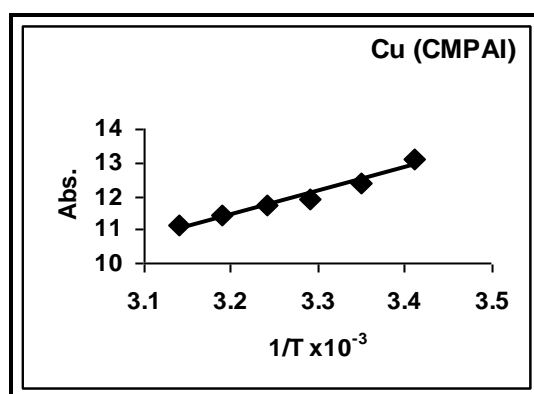
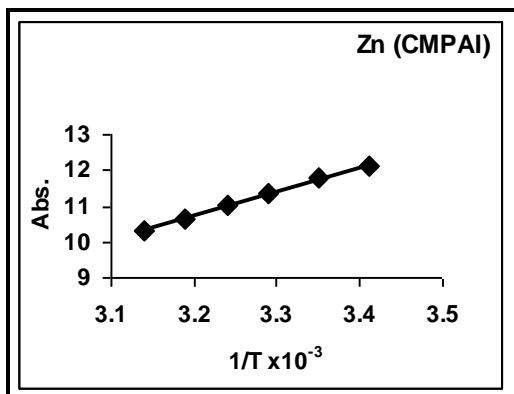
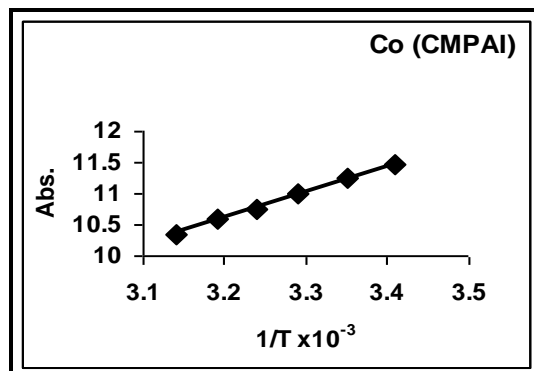
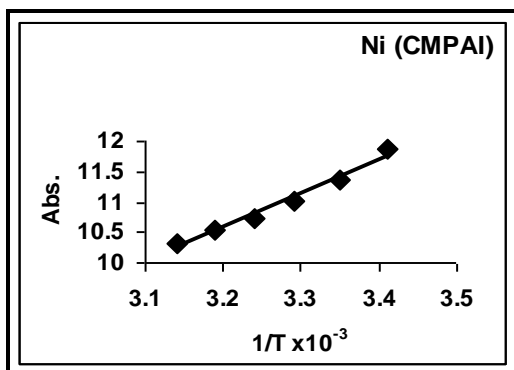
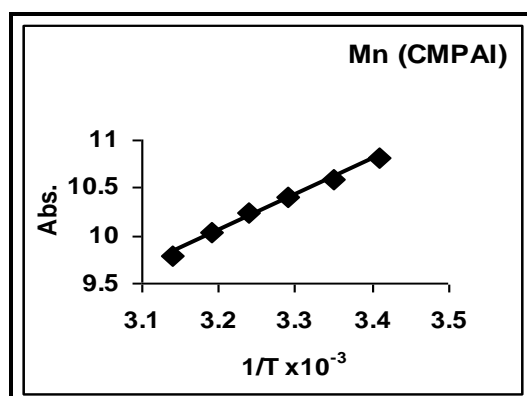
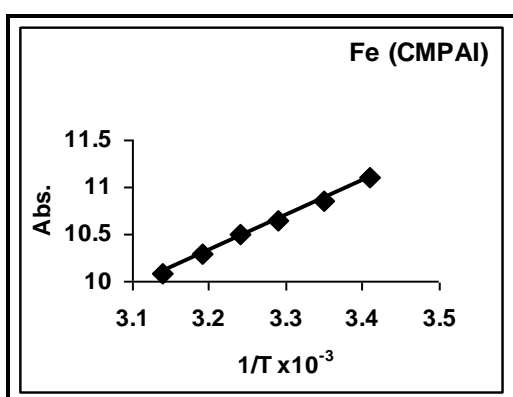
1/T x10 ⁻³ (K)		٣,٤١	٣,٣٥	٣,٢٩	٣,٢٤	٣,١٩	٣,١٤
(CMPAI) ₂ Cl ₂ [Mn]	Logk	١٠,٨١	١٠,٥٩	١٠,٤٠	١٠,٢٥	١٠,٠٤	٩,٧٨
	ΔH	-٧٠,٥٧	-٧٠,٥٧	-٧٠,٥٧	-٧٠,٥٧	-٧٠,٥٧	-٧٠,٥٧
	ΔG	-٦٠,٦٥	-٦٠,٤٦	-٦٠,٣٦	-٦٠,٤٣	-٦٠,١٧	-٥٩,٥٠
	ΔS	-٠,٠٣٣٨٥	-٠,٠٣٣٩٢	-٠,٠٣٣٦٩	-٠,٠٣٢٩٢	-٠,٠٣٣٢٢٦	-٠,٠٣٤٥٢
(CMPAI) ₂ Cl ₂ [Fe]	Logk	١١,١١	١٠,٨٥	١٠,٦٥	١٠,٤٩	١٠,٢٩	١٠,٠٩
	ΔH	-٧٠,٦٨	-٧٠,٦٨	-٧٠,٦٨	-٧٠,٦٨	-٧٠,٦٨	-٧٠,٦٨
	ΔG	-٦٢,٣٦	-٦١,٩٢	-٦١,٨٣	-٦١,٨٧	-٦١,٦٦	-٦١,٤٦
	ΔS	-٠,٠٢٨٣٩	-٠,٠٢٩٣٩	-٠,٠٢٩٢٠	-٠,٠٢٨٦٠	-٠,٠٢٨٨١	-٠,٠٢٨٩٩
(CMPAI) ₂ Cl ₂ [Co]	Logk	١١,٤٦	١١,٢٤	١٠,٩٩	١٠,٧٦	١٠,٥٨	١٠,٣٥
	ΔH	-٧٨,٩٧	-٧٨,٩٧	-٧٨,٩٧	-٧٨,٩٧	-٧٨,٩٧	-٧٨,٩٧
	ΔG	-٦٤,٢٩	-٦٤,١٦	-٦٣,٧٨	-٦٣,٤٤	-٦٣,٤٣	-٦٣,٠٢
	ΔS	-٠,٠٥٠١٠	-٠,٠٤٩٦٩	-٠,٠٥٠١٣	-٠,٠٥٠٤٢	-٠,٠٤٩٦٤	-٠,٠٥٠١٥
Ni(CMPAI) ₂ Cl ₂ []	Logk	١١,٨٦	١١,٣٥	١١,٠٢	١٠,٧٤	١٠,٥٤	١٠,٣١
	ΔH	-١٠٧,١٢	-١٠٧,١٢	-١٠٧,١٢	-١٠٧,١٢	-١٠٧,١٢	-١٠٧,١٢
	ΔG	-٦٦,٥٤	-٦٤,٧٦	-٦٣,٩٥	-٦٣,٣٧	-٦٣,١٥	-٦٢,٧٧
	ΔS	-٠,١٣٨٤٩	-٠,١٤٢١٤٧	-٠,١٤٢٤٧	-٠,١٤٢٠٤	-٠,١٤٠٤٧	-٠,١٣٩٤٦
Cu(CMPAI) ₂ Cl ₂ []	Logk	١٣,١٠	١٢,٤١	١١,٩١	١١,٧٤	١١,٤٢	١١,١١
	ΔH	-١٣٤,٢٩	-١٣٤,٢٩	-١٣٤,٢٩	-١٣٤,٢٩	-١٣٤,٢٩	-١٣٤,٢٩
	ΔG	-٧٣,٥٢	-٧٠,٨٠	-٦٩,٠٩	-٦٩,٢٧	-٦٨,٤٥	-٦٧,٦٨
	ΔS	-٠,٢٠٧٤٠	-٠,٢١٣٠٥	-٠,٢١٥١٨	-٠,٢١١١٠	-٠,٢١٠٣٥	-٠,٢٠٩٤٦
Zn(CMPAI) ₂ Cl ₂ []	Logk	١٢,١١	١١,٧٧	١١,٣٧	١١,٠١	١٠,٦٣	١٠,٢٩
	ΔH	-١٣٠,٣٩	-١٣٠,٣٩	-١٣٠,٣٩	-١٣٠,٣٩	-١٣٠,٣٩	-١٣٠,٣٩
	ΔG	-٦٧,٩٦	-٦٦,٠٢	-٦٥,٩٥	-٦٤,٩٢	-٦٣,٧٢	-٦٢,٦٤

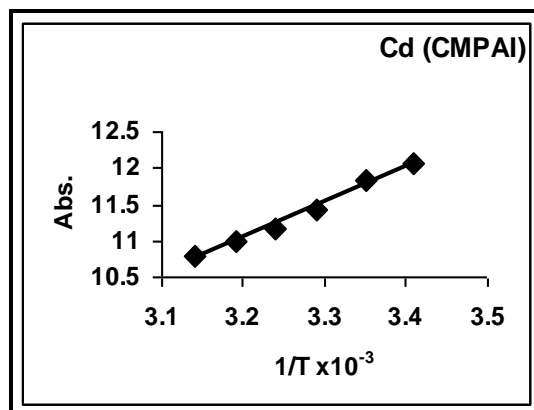
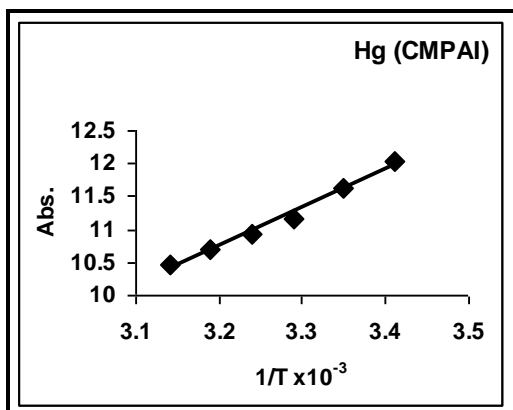
	ΔS	-0,21307	-0,21600	-0,21265	-0,21256	-0,21300	-0,21305
Cd(CHPAI)₂ Cl₂ [Logk	12,06	11,84	11,42	11,18	10,98	10,80
	ΔH	-93,16	-93,16	-93,16	-93,16	-93,16	-93,16
	ΔG	-67,66	-67,54	-66,27	-65,93	-65,79	-65,74
	ΔS	-0,08703	-0,08597	-0,08874	-0,08840	-0,08744	-0,08622
Hg(CHPAI)₂ Cl₂ [Logk	12,03	11,64	11,16	10,92	10,70	10,47
	ΔH	-111,21	-111,21	-111,21	-111,21	-111,21	-111,21
	ΔG	-67,51	-66,41	-64,76	-64,40	-64,17	-63,74
	ΔS	-0,14914	-0,15033	-0,15330	-0,15198	-0,15028	-0,14927

الجدول (3-11): قيم الدوال الترموديناميكية لمعدنات الليكاند (CHPAI)

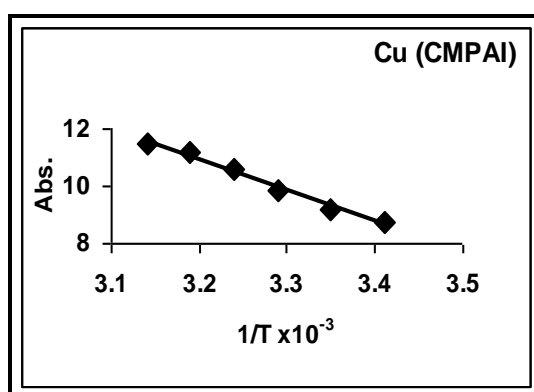
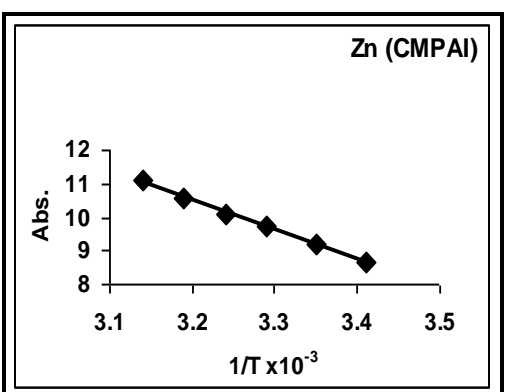
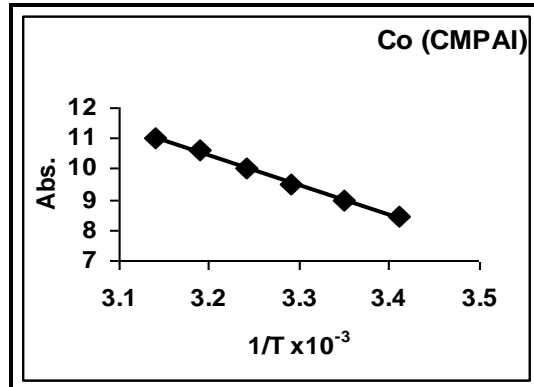
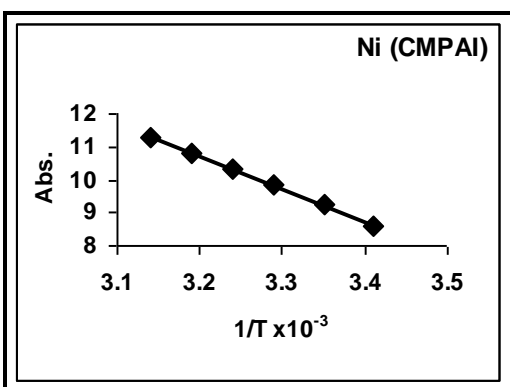
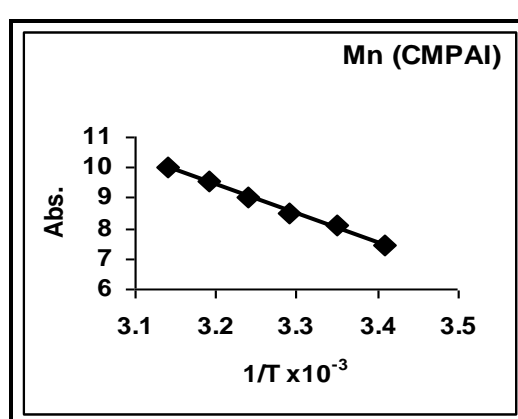
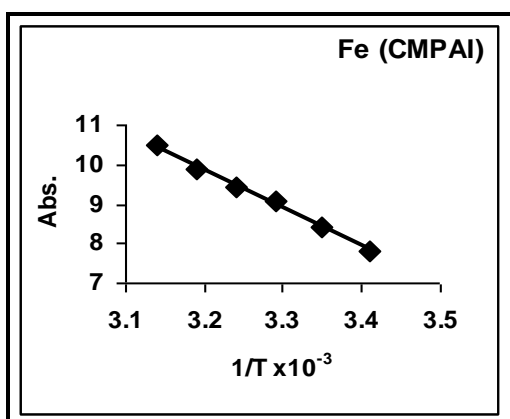
$1/T \times 10^{-3} (K)$		3,41	3,35	3,29	3,24	3,19	3,14
(CHPAI)₂ Cl₂ [Mn]	Logk	7,45	8,09	8,53	9,02	9,54	10,04
	ΔH	+180,95	+180,95	+180,95	+180,95	+180,95	+180,95
	ΔG	-41,83	-46,19	-49,47	-53,23	-57,18	-61,13
	ΔS	+0,76034	+0,76221	+0,76046	+0,76032	+0,76079	+0,76125
(CHPAI)₂ Cl₂ [Fe]	Logk	7,83	8,42	9,10	9,41	9,89	10,48
	ΔH	+183,18	+183,18	+183,18	+183,18	+183,18	+183,18
	ΔG	-43,92	-48,07	-52,80	-52,91	-59,29	-63,81
	ΔS	+0,77508	+0,77600	+0,77881	+0,77652	+0,77466	+0,77669
Co (CHPAI)₂ Cl₂ [Logk	8,46	8,99	9,48	10,01	10,62	11,02
	ΔH	+185,15	+185,15	+185,15	+185,15	+185,15	+185,15
	ΔG	-47,45	-51,31	-55,03	-59,05	-63,65	-67,12
	ΔS	+0,79385	+0,79348	+0,79267	+0,79285	+0,79488	+0,79330
[Ni(CHPAI)₂ Cl₂	Logk	8,58	9,24	9,83	10,32	10,82	11,26
	ΔH	+189,95	+189,95	+189,95	+189,95	+189,95	+189,95
	ΔG	-48,16	-52,74	-57,06	-60,85	-64,87	-68,57
	ΔS	+0,81266	+0,81439	+0,81521	+0,81428	+0,81421	+0,81295
Cu(CHPAI)₂ Cl₂ [Logk	8,76	9,22	9,84	10,59	11,16	11,46
	ΔH	+204,14	+204,14	+204,14	+204,14	+204,14	+204,14
	ΔG	-49,17	-52,64	-57,11	-62,49	-66,90	-71,78
	ΔS	+0,86453	+0,86167	+0,86221	+0,86568	+0,86594	+0,86138
Zn(CHPAI)₂ Cl₂ [Logk	8,64	9,17	9,71	10,09	10,58	11,10
	ΔH	+171,52	+171,52	+171,52	+171,52	+171,52	+171,52
	ΔG	-48,56	-52,33	-56,37	-59,53	-63,43	-67,58
	ΔS	+0,75112	+0,75117	+0,75211	+0,75016	+0,75063	+0,75188

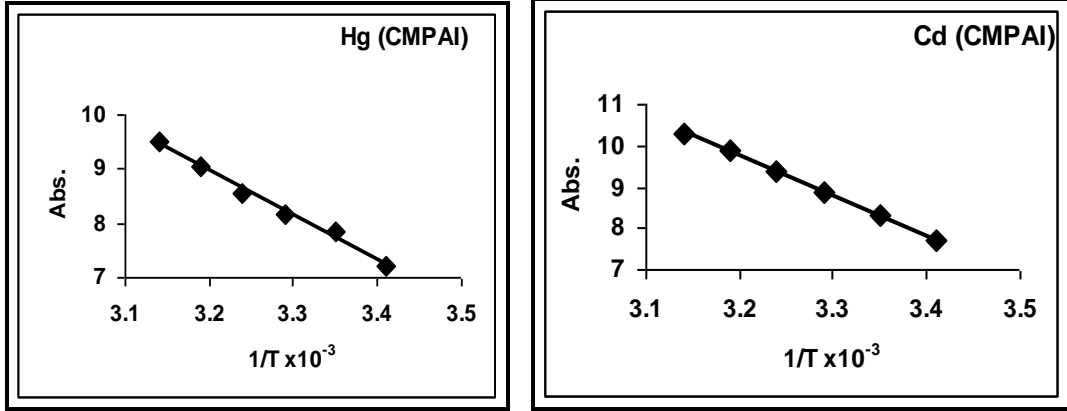
Cd(CHPAI)₂ Cl₂ [Logk	٧,٧٢	٨,٣٠	٨,٨٧	٩,٣٩	٩,٨٧	١٠,٢٨
	ΔH	+١٨٣,٧١	+١٨٣,٧١	+١٨٣,٧١	+١٨٣,٧١	+١٨٣,٧١	+١٨٣,٧١
	ΔG	-٤٣,٣٠	-٤٧,٣٥	-٥١,٤٥	-٥٥,٣٨	-٥٩,١٤	-٦٢,٥٨
	ΔS	+٠,٧٧٤٧٤	+٠,٧٧٥٣٦	+٠,٧٧٦١٠	+٠,٧٧٦٢٦	+٠,٧٧٥٨٧	+٠,٧٧٤٤٩
Hg(CHPAI)₂ Cl₂ [Logk	٧,٢٢	٧,٨٤	٨,١٥	٨,٥٧	٩,٠٦	٩,٤٩
	ΔH	+١٥٦,٨٨	+١٥٦,٨٨	+١٥٦,٨٨	+١٥٦,٨٨	+١٥٦,٨٨	+١٥٦,٨٨
	ΔG	-٤٤,٢٢	-٤٤,٧٤	-٤٧,٣٠	-٥٠,٥٤	-٥٤,٣٣	-٥٧,٧٩
	ΔS	+٠,٦٨٦٣٤	+٠,٦٧٦٥٧	+٠,٦٧٣٨٦	+٠,٦٧٣٤٤	+٠,٦٧٤٧٩	+٠,٦٧٥٠٦





الشكل (٣-١٢): ايزوثيرمات فانن هوف للمعدن المتكونة بين الايونات الفلزية و الليكاند (CMPAI)





أشكال (٣-١٣): ايزوثيرمات فانث هوف للمعقدات المتكونة بين الايونات الفلزية و الليكاند (CHPAI)

٩, ٣ - تعيين شحنة المعقدات Determination Charge of Complexes

تم تعيين شحنة المعقدات الناتجة من تفاعل ليكاندي الأزو غير متجانسي الحلقة مع الايونات الفلزية موضوع الدراسة بإمرار محلول المعقدات الذائبة على المبادل الأيوني الموجب مرة وعلى المبادل الأيوني السالب مرة أخرى وكل على انفراد. ويبين الجدول (٣-١٢) قيم امتصاص هذه المعقدات قبل وبعد إمرارها على المبادلين المذكورين .

الجدول (٣-١٢): قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب)

المعقدات	الامتصاص قبل إمرار المحلول على المبادلين	الامتصاص بعد إمرار المحلول على المبادل الموجب	الامتصاص بعد إمرار المحلول على المبادل السالب
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٢١٨	٠,٢١٤	٠,٢١٥
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٢٥٢	٠,٢٥٠	٠,٢٥١
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٢٧٣	٠,٢٧٠	٠,٢٧١
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٣٨٨	٠,٣٨١	٠,٣٨٠
[Cu (CMPAI),Cl ₂]	٠,٣٨٧	٠,٣٨٦	٠,٣٨٥
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٢٣٤	٠,٢٣٠	٠,٢٣١
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,١٦١	٠,١٦٠	٠,١٦١
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,١٢٨	٠,١٢٥	٠,١٢٧
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٤٦	٠,٠٤٤	٠,٠٤٥
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٣٩	٠,٠٣٥	٠,٠٣٧
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠١٦	٠,٠١٣	٠,٠١٥
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٤٠	٠,٠٣٩	٠,٠٣٨

[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٤٥	٠,٠٤٣	٠,٠٤٢
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٥٨	٠,٠٥٤	٠,٠٥٥
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٢٥	٠,٠٢٣	٠,٠٢١
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٠٢٣	٠,٠٢١	٠,٠٢٠

تشير النتائج المبينة في الجدول أعلاه إلى إن قيم الامتصاص للمعقدات تبقى ثابتة تقريباً بعد إمرار محاليلها على كلا المبادلين مما يعني عدم احتجاز هذه المعقدات وبالتالي عدم امتلاكها لأية صفة أيونية.

١٠,٣ - قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية

Molar Electrical Conductivity

تعد التوصيلية الكهربائية من الوسائل البسيطة والمهمة لمعرفة الصيغ الأيونية للمركبات المعقدة في محاليلها^(١٠٧). وتتناسب قيم التوصيلية الكهربائية طردياً مع الفصائل المشحونة في المحلول^(١٠٨). فهي تأخذ القيم الواطئة التي تقارب الصفر عندما لا يمتلك المعقد أية صفة أيونية في محلوله. وغالباً ما تستخدم المذيبات العضوية مثل سيانيد الميثيل (Methyl cyanide) والنتروميثان (Nitro methane) وثنائي ميثيل فورماميد (DMF) وثنائي ميثيل سلفوكسايد (DMSO) وغيرها من المذيبات. وذلك لامتلاكها ثابت عزل كهربائي عالياً ولزوجة واطئة^(١٠٩) فيما يستبعد الماء بوصفه مذيباً في عملية قياس التوصيل المولاري للمركبات التناسقية وذلك لتحلل المعقدات في بعض الأحيان أو لصعوبة ذوبانها في المذيب المذكور في أحيان أخرى ويوضح الجدول (٣-١٣) قيم التوصيلية المولارية لألكتروليتات متعددة في مذيبات مختلفة^(١١٠).

جدول (٣-١٣): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في بعض المذيبات عند تركيز (1x1⁻³ M) عند درجة (٢٥ °C).

Solvent	Non-Electrolyte	Electrolyte type			
		١:١	١:٢	١:٣	١:٤
Water	٠,٠	١٢٠	240	360	480
Ethanol	٠,٢٠	35-45	70-90	120	160
Nitro Methane	٠,٢٠	75-95	150-180	220-260	290-330

Methyl Cyanide	٠,٣٠	120-160	220-300	340-420	500
DMF	٠,٣٠	65-90	130-170	200-240	300
DMSO	٠,٢٠	30-40	70-80	—	—

قيست التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية الصلبة موضوع الدراسة مع الليكاندين (CMPAI) و (CHPAI) بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) في مذيب الإيثانول المطلق ودرجة حرارة المختبر وقد أدرجت النتائج في الجدول (٣-٤). وقد تبين من الدراسة انعدام الصفة الأيونية لهذه المعقدات , لقد أعطت هذه النتائج دعماً للصيغ الجزيئية المقترحة .

جدول (٣-٤): قيم التوصيلية المولارية (Λ_m) لمحاليل معقدات الليكاندين في الإيثانول المطلق بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Complex	Λ_m in Ethanol s.mol ⁻¹ . cm ²
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	١,٠
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٩
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	١,١
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٩
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٢٦,٦
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	٠,٧
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	١,٥
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	١,٧
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤,٧
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٧,٦
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	٨,٠
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	١,٥
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	١٥,٦
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤,٤
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٤,٧
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	٢,٨

تم التأكد من عدم وجود أيون الكلوريد خارج كرة التناسق بواسطة محلول نترات الفضة المذابة في الماء المقطر , حيث لوحظ عدم تعكر محلول المعقد المذاب في الإيثانول المطلق وبقائه رائقاً وعدم ظهور أي راسب عند إضافة نترات الفضة مما يشير إلى عدم وجود أيون الكلوريد خارج الكرة التناسقية كأيون مرافق.

١١, ٣ - الضبط *Precision*

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) بتركيز (M) 3.58×10^{-4} - 3.64×10^{-4} M و 3.39×10^{-4} M - 3.40×10^{-4} M - 3.14×10^{-4} M - 3.05×10^{-4} M - 1.77×10^{-4} M من محلول الايونات الفلزية (Mn^{+2} و Fe^{+2} و Co^{+2} و Ni^{+2} و Cu^{+2} و Zn^{+2} و Cd^{+2} و Hg^{+2}) على التوالي وقد أدرجت النتائج في جدول (١٥-٣).

١٢, ٣ - حساب حساسية الطريقة الطيفية في تقدير الايونات الفلزية موضوع الدراسة

Sensitivity of spectrometric method in determination metal ions under study

استخدم تعبير حد الكشف (Detection Limit) للدلالة على حساسية الطريقة الطيفية المستخدمة في تقدير الايونات الفلزية موضوع الدراسة ومن ثم تحديد أدنى تركيز بهذه الطريقة. حيث وجد إن الطريقة المستخدمة ذات حساسية عالية وناجحة في تقدير الايونات الفلزية موضوع الدراسة كما في الجدول (١٥-٣).

الجدول (١٥-٣): يوضح نتائج الانحراف القياسي النسبي وحد الكشف لجميع المعقدات

Complex	R.S.D %	D.L
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	0.593 %	5.52×10^{-6}
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	0.495 %	7.5×10^{-6}
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	0.211 %	2.885×10^{-6}
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	0.332 %	1.935×10^{-6}
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	0.148 %	2.47×10^{-6}
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	0.213 %	0.555×10^{-6}

[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	0.310 %	0.598x10 ⁻⁶
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	0.389 %	0.038 x10 ⁻⁶
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	2.83 %	3.87x10 ⁻⁶
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	2.501 %	9.57x10 ⁻⁶
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	6.48 %	14.35 x10 ⁻⁶
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	1.239 %	7.485x10 ⁻⁶
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	2.162 %	7.177x10 ⁻⁶
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.856 %	3.748x10 ⁻⁶
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	3.716 %	4.101x10 ⁻⁶
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	5.154 %	4.166x10 ⁻⁶

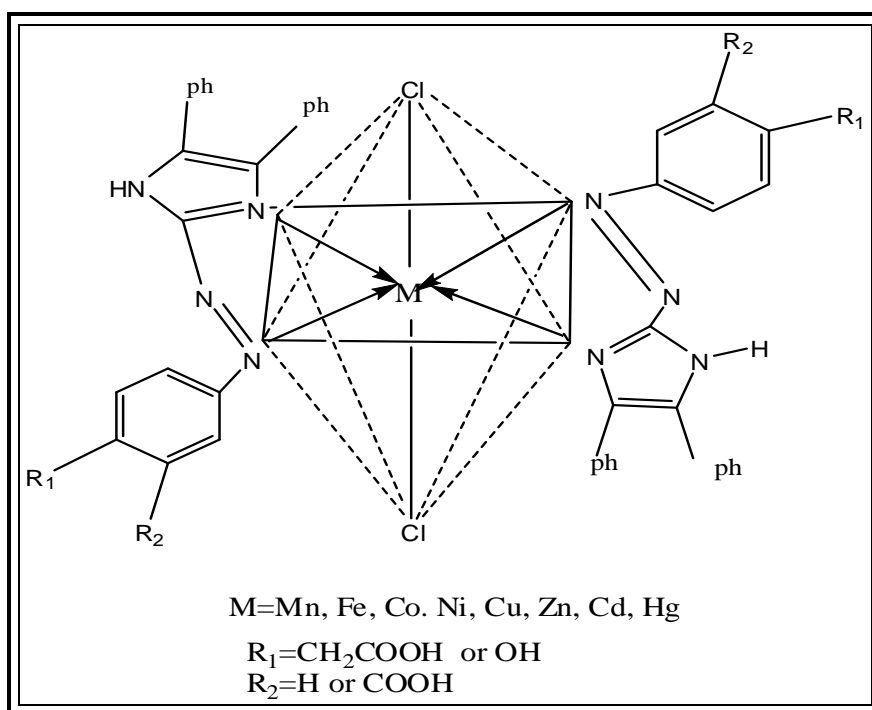
13.3- الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

Proposed structural formula of Complexes

تعد الأشكال الفراغية لمعقدات ليكاندات الأزو المختلفة موضع اهتمام العديد من الباحثين (١١٢،١١١) وقد تبين من دراساتهم مدى التباين في الأشكال الفراغية لهذه المعقدات تبعاً لاختلاف مراكز التناسق المتاحة في الليكاند فضلاً عن طبيعة الايونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقد ، لذلك اقترحت أشكال فراغية عديدة منها ثماني ورباعي السطوح والمربع المستوي وثنائي الهرم مثلث القاعدة ، وقد أكدت هذه الدراسات إن الأشكال الفراغية ثمانية السطوح والمربع المستوي هي الأكثر شيوعاً بسبب استقراريتها العالية (١١٣) ويعد الشكل الثنائي الهرم مثلث القاعدة اقل استقراراً من الشكلين المذكورين .

استناداً إلى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة آنفاً للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الأدبيات حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الايونات الفلزية يمكننا الاستنتاج بان كلا الليكاندين سلكا كليكاندات ثنائية السن ، إذ تناسقت من خلال ذرتين واهبتين أو لاها ذرة النيتروجين لحلقة الاميدازول وثنائها ذرة نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة التي شاركت بالارتباط مع الايون الفلزي لتكوين حلقة كيليتية فلزية خماسية مستقرة .

من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغة المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والأشكال الفراغية لها وهي إن الشكل الفراغي المقترح لجميع المعقدات المحضرة هو ثماني السطوح Octahedral ، إذ ارتبطت الايونات بالليكاندين من خلال مواقع التناسق المشار إليها سابقاً حول أطراف قاعدة الشكل ثماني السطوح في حين ارتبط ايونا الكلوريد بمواقع التناسق الشاغرة الأخرى ، كما موضح في الشكل (3-14) .



الشكل (3-14): الشكل الهندسي المقترح للمعقدات

الاستنتاجات والتوصيات

Conclusion and Recommendations

الاستنتاجات

Conclusions

اعتماداً على نتائج الدراسات الكيميائية والطيفية و الفيزيائية التي أجريت في هذا البحث يتضح مايلي :-

١- سهولة تحضير الليكاندين (CMPAI) و(CHPAI) من خلال ازدواج ملح الديازونيوم للامين الاروماتي مع مشتق الاميدازول .

٢- سهولة تحضير المعقدات الكيليتية حيث اتسمت هذه المعقدات الكيليتية الصلبة بعدم تأثرها بالرطوبة والهواء علاوة على درجات انصهارها العالية مما يشير إلى استقراريتها العالية .

٣- شهدت أطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقدات الليكاندين (CMPAI) و(CHPAI) عامة قمماً للأطوال الموجية أعلى بكثير من قمة الامتصاص العظمى لليكاندان مما قد يشير إلى إمكانية استعمالها في التقدير الطيفي للعناصر المدروسة. أما أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات فقد عانت من تغيرات في بعض الحزم فيما اختفت في البعض الآخر عند مقارنتها بأطيف الليكاندين (CMPAI) و(CHPAI) .

٤- إمكانية استخدام الليكاندين (CMPAI) و(CHPAI) طيفياً في تقدير كميات مايكروغرامية للايونات الفلزية موضوع الدراسة, إذ انه يَكُون معها معقدات (على شكل محاليل ملونة) وهذه المعقدات لها قمم امتصاص عظمى يمكن من خلالها تقدير هذه الايونات كميّاً " للتركيز التي تقع ضمن منحنى المعايرة لكل ايون .

٥- تبين نتائج الظروف الفضلى لتكوين المعقدات التراكيز المطاوعة لقانون لامبرت- بير و الزمن ودرجة الحرارة و الدالة الحامضية اللازمة لكل معقد .

٦- تبين نتائج النسب المولية نسبة (الليكاند : الفلز) هي (١:٢) وان عدم ارتفاع هذه النسبة يعزى إلى كبر جزيئة الليكاند مما يسبب الإعاقة الفراغية لارتباط جزيئة أخرى بذرة فلز .

٧- تبين نتائج الدوال الترموديناميكية إن القيمة السالبة لـ ΔG و ΔH و ΔS ولجميع معقدات الليكاند (CMPAI) دليل على تلقائية التفاعل بانخفاض درجة الحرارة وان هذه التفاعلات باعثة للحرارة, والقيمة السالبة لـ ΔG والقيمة الموجبة لـ ΔH و ΔS لجميع معقدات الليكاند (CHPAI) دليل على تلقائية التفاعل بارتفاع درجة الحرارة وان هذه التفاعلات ماصة للحرارة .

٨- تبين الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات وبشكل واضح إن الليكاندين (CMPAI) و(CHPAI) يسلكان كليكاندات ثنائية السن مع جميع الايونات موضوع الدراسة لتكوين حلقة كيليتية خماسية تزيد من استقرارية المعقدات المتكونة ، وقد اتضح ذلك من قيم ثوابت التكوين العالية .

Recommendations

التوصيات

مما تقدم من استنتاجات يمكن التوصية بما يلي :-

- ١- نقترح استعمال هذين الليكاندين في التقدير الطيفي لايونات العناصر الأخرى من خلال تكوينها معقدات مع هذه الايونات.
- ٢- دراسة إمكانية استعمال هذين الليكاندين ومعقداتهما في مجالات الصناعة .
- ٣- دراسة الفعالية البايولوجية للمعقدات المحضرة لأن معظم مركبات الاميدازول ذات أهمية بايولوجية.
- ٤- دراسة السلوك الحراري لليكاندين ومعقداتهما المحضرة.
- ٥- نقترح استعمال الليكاندان المحضران ك- intermediate في الكيمياء العضوية لتحضير مشتقات أخرى من هذه الليكاندات .

المصادر

References

- ١- أحمد خضر محمود هماش , " علوم الكيمياء " , الطبعة الأولى , دار صفاء للنشر والتوزيع , ص ١٥٣, ١٥٤, ١٥٦, ١٦٩, (٢٠١٠).
- 2- H. Oyama, A. Ohashi and H. Watarai; Anal. Sci., **20**, 1543,(2004).
- 3- M. Akhond and M. Bagher; Anal. Sci., **18**.1051,(2002).
- 4- A. A. R. Jewad, K. H. Kadhim and A. N. Al-Sharefy; National J.Chem.,**19**, 331,(2005).
- 5- R. T. Mehdi and A. M. Ali; Ibn Al-Haitham, J. for pure and appl. Sci., **18**(3),50,(2005).
- 6- H. Lucaus, "Organic Chemistry", 2nd edition, American Book Company, New York, **PP: 484-488**, (1960).
- 7- S. Patel, "The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy group", John Wiley and Sons., London, New York, **Part (1)**, (1975).
- 8- M. Wang, K. Funabiki, M. Matsui, Dyes and Pigments, **57**,79, (2003).
- 9- J. Thames and P. Hundson, Manual of Dyes and Fabric, **2**,1, (2004).
- 10- K. Al-Adily, Ph. D. Thesis, Baghdad University, (2000).
- 11- T. Geissman, "Principles of Organic Chemistry", 4th edition, H. W. Freeman and Company San Fransisco, **P. 729**, (1976).
- 12- R. Norman, "Principle of Organic Synthesis", Nethuen and Co LTD, **PP: 428-429**, (1968).
- 13- S. Kotry, "Hand book of Organic Reagents in Inorganic Analysis", John Wiley and Sons. Inc., **P. 605**, (1973).
- 14- A. Welham, "The Theory of Dyeing", JSDC , **116**, 140, (2000).
- ١٥- جواد كاظم الخفاجي , سلوى عبد القادر , محي رسول حمود , عماد هادي الدجيلي , محمد صادق المهداوي , " الكيمياء الصناعية " , الطبعة الثانية , جامعة بغداد , (١٩٩٩).
- 16- D. Das, B. G. Chand, J. S. Wu, T. H. Lu and C. Sinha, J. Molecular Structure., **842**, 17 ,(2007).
- 17- T. Mathur, J. Dinda, P. Datta, G. Mustafa, T. H. Lu and C. Sinha; Polyhedron., **25**, 2503,(2006).
- 18- S. Oszwaldowski and M. Jarosz; Anal. Chem. (warsaw)., **42**, 739, (1997).
- 19- R. Gup, E. Giziroglu and B. Kirkan; Dyes and Pigment., **73**, 40, (2007).
- 20- T. Geissman, "Principles of Organic Chemistry", 4th edition, H. W. Freeman and Company San Fransisco, **P. 729**, (1976).
- ٢١- مهدي ناجي الزكوم , " كيمياء العناصر الانتقالية " , جامعة البصرة , ص ٢٧٣ , (١٩٨٦)
- 22- T. A. Geissmann, " Principles of Organic chemistry " San Francisco , 2nd ed. , (1962) .

- 23- I. L. Finar, "Organic chemistry", 6th ed., Longman, London, (1973).
- 24- H. Hart, "Organic chemistry Ashort course", U. S. A. 6th ed., (1983).
- ٢٥- عادل أحمد جرار, "الكيمياء العضوية الحديثة", الطبعة الثانية, دار الكتاب الجديد المتحدة, ص ٥٦٩, ٥٦٨, (٢٠٠٦).
- ٢٦- J. Ching-Iliu and Bailor, Inor Chem. Acta, **145, 181, (1988)**.
- ٢٧- A. Ghaly, M. Sc. Thesis, Babylon University, (2003).
- 28- Y. H. Khalf, M.Sc. Thesis, University of AL-Anbar, (2001).
- ٢٩- A. M. Jafer, "Coordination Chemistry", Uni. Of Baghdad, **p. 197, (1985)**.
- 3٠- G. W. Latimer, Talanta Review, **15, 1, (1968)**.
- 3١- M. L. Hnilickova, and L. Sommer, Talanta, **16, 681, (1969)**.
- 3٢- R. G. Anderson, and G. Nickless, Talanta, **14, 1221, (1967)**.
- 3٣- G. W. Latimer, Talanta, **15, 1, (1968)**.
- ٣٤- R. Acheson, "An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds", 2nd edition, **P. 458, (1986)**.
- ٣٥- S. Hattaf, M. Sc. Thesis, Baghdad University, (1978).
- ٣٦- L. Paquette, "Principles of Moderen Heterocyclic Chemistry", Translation by F. A. Hussain, **PP: 219-221, (1986)**.
- ٣٧- A. Katriky and A. Boulton, "Advantage in Heterocyclic Chemistry", University of east Anglia Norwich Englang, Academic Press, New York, **P. 2, (1972)**.
- 38- M. R. Mahmoud ; A. M. Hamman and S. A. Ibrahim, Z. phys. Chem., **203, 265, (1984)**.
- 39- E. Hofer and Wong. WtEur, J., Inorg. Chem., **12, 3163, (2001)**.
- 40- S. Shibata, M. Furukawa and R. Naka shima; Analytical. Chem. Acta, **81, 131, (1976)**.
- 41- L. Wang ;C. Bailly ;A. Kumar ;D. Ding ;M. Bajic and W. D. Wilson, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **97, 12, (2002)**.
- 42- N. Hadjiliads ; A. Krezel and W. Bal, Inorg. Chim. Acta, **339, 60, (2002)**.
- 43- C. L. Habraken and J. A. Moore, J. Org. Chem., **30, (1965)**.
- 44- P. Byabartta ; S. Jasimuddin ; B. K. Ghosh ; C. Sinha ; A. M. Z. Slawin, and J. D. Wollins, **26 (10), pp. 1415-1424, (2002)**.
- 45- S. Pal and C. Sinha, Proc. Indian, J. Chem. Sci., **113 (3), 173, (2001)**.
- 46- L. R. Martins, E. T. Souza and M. Scarplini, J. Braz., Sci., **21, 7, p. 1219, (2010)**.

- 47- Zhi Su ,KaiCai and Wei-Yin Sun, amonthly journal , **12,1,(2010)**.
- 48- P. Datta and C.Sinha, Indian Journal , **48 A, p.1204 ,(2009)** .
- 49- D. K. Sharma, S. Sharma and M. Kumari, J.Indian chem.,Soc., **86, p.225 ,(2009)**.
- 50- M. B. Deshmukh, A. W. Suryavanshi and Deshmukh, J.Indian chem., Soc., **86, p.302,(2009)**.
- 51- Zhu Zhu, Chuan-Ming Jin and Hony-Fei-Mei, Z. Kiristalloger ,**224,p.301,(2009)**.
- 52- P. Pratihari,T. K. Mondal, A. K. Patra and C. Sinha, Inorg.chem.,**48 (7), p.2760 ,(2009)**.
- 53- P. Bhunia, K. K. Sarker and C. Sinha, Indian Journal of chem., **26A,p.576,(2007)**.
- 54- P. K. Ghosh ,S. Saha and A. Mahapatra, Chemistry Central Journal , **1:23, p.2,(2007)**.
- 55- P. K. Ghosh , Sushanta and A. Mahapatra, Inorg.chem., **48 (7), p.2760 ,(2007)**.
- 56- I. J. Sallomi "Coordination Chemistry ",University of Mosul,Arabic Version ,**99,580,(1980)**.
٥٧ - لينا صدقي يوسف عبد القادر, "الكيمياء الفراغية", الطبعة الأولى , دار صفاء للنشر والتوزيع - عمان, ص ١١٨-١٢٠, (٢٠١٠).
- 58- D. Das, B. G. Chand, J.Dinda and C.Sinha, **26, p.555, (2007)**.
- 59- S. S. Haggag, Indian Jorna of Chemistry, **46, p.582 , (2007)**.
- 60- N. A. Fakri, S. Fakri and S. B. Dekran, J.College of Education, Univ. of Saladin, **2,3,(1990)**.
- 61- U. Ray, D. Banerjee, S. Chantrapomma, H. K. Fun and C.S.inha, polyhedron, **24,1071, (2005)**.
- 62- A. M. Ali and R. T. Mehdi, Al-Mustansiriya, J. Sci., **16(4), 1, (2005)**.
- 63- A. N. K. Witwit and S. W. Radi, J. Al-Qadisiyah for pure Sci., **(2006)**.
- 64- R. T. Mehdi and A. M. Ali, Nat. J. of Chem. Sci.,**115(3), 169, (2003)**.
- 65- Uray, D. Nerjee and C.Sinha, proc. Indian. J. Chem. Sci., **115(3), 169, (2003)**.
- 66- K. L. Mutaftchiev, **27, 619, (2003)**.
- 67- K. G. Al-Adely, F. H. Hussein and A. M. Al-Habiban, Nat. J. Chem., **3, 424, (2001)**.
- 68- M. R. Mahmoud, A. M. Hamman and S. A. Ibrahim, J. Cin. Chem. Soc. , **265 (2), 302, (1984)**.
- 69- A. N. Kadhim, M. Sci., Thesis, University of Kufa, **(2001)**.

- 70- A. A. Ensafi, S. Abbasi, H. R. Mansour and I. M. Baltork, Anal. Sci., **17**, **609**, (2001).
- 71- I. R. Ali, M. Sci., Thesis, University of Kufa, (2005).
- 72- N. K. Agnihotri, S. Rathani, V. K. Singh, and H. B. Singh, Anal. Sci, **20** , **955** , (2004).
- 73- S. T. Saad, M. Sc. Thesis, Babylon University, (2004).
- 74- K. H. Kadhim, J. of Babylon University, **13(3)**, **1** (2005).
- 75- N. N. Greenwood and A. Earshaw; "Chemistry of The Elements" 2nd Edn., Great Britain, **908**, (1997).
- 76- T. Sismanoglu; Chinese Chemical Letters, **14(11)**, **1207**, (2003).
- 77- J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter ; "Inorganic Chemistry" 4th Edn., Harper Collins College Publishers, pp: **547-548**, (1993).
- 78- A. Afkhami and L. Khalafi; J. Chin. Chem. Soc., **54(4)**, **957**, (2007).
- ٧٩- احمد مدحت إسلام ومصطفى محمود عمارة, "أسس الكيمياء الفيزيائية", دار الفكر العربي للطبع والنشر, ص ١٤٥, (٢٠٠٨).
- 80- N. Turkel, R. Aydin, and U. Ozer; Turk.J.Chem., **23**, **249**, (1999).
- 81- K. Hofman , "Imidazole and it's derivativative ", Interscience , New York , (1953).
- 82- S. Shibata ; M. Furukawa and R. Nakashima ; Anal Chem. Acta. , **81** , **131**, (1976) .
- 83- K. Hofmann, Imidazole and its Derivatives, Interscience; New York, (1953).
- 84- R. Brown, H. Duffin, J. Maynard, J. Ridd, J. Chem. Soc., 1238, (1955).
- 85- H. Sigel, " Metal Ions in Biological System " , Marcel Decker , New York , (1981).
- 86- A. M. Ali, N. N. Al-Gatrinie; J.Al-Qadisiah for pure Sci., **10(2)** , **192**, (2005).
- 87- S. K. J., A. M. Ali and I. R. Ali; Sci, J. Babylon University; (2006).
- 88- S. Taguchi, I. Kashard, Y. F. Shima and k. Goto, Talanta., **28**, **616**, (1981) .
- 89- M. Sirki and M. Koren – markovic; Solvent Extraction and Ion Exchange , **6** , **771**,(1988).
- ٩٠- بسام إبراهيم العسود, " التحليل الآلي", الطبعة الأولى, دار الفكر ناشرون وموزعون, ص ٧٥, ٩٠, ٧٩, (٢٠١١) .
- ٩١- S. E. AL-Mukhtar and I. A. Mustafa, " Inorganic and Coordination Chemistry", Arabic Version, University of Mosul, **611**, (1988).
- 9٢- A. M. Ali, A. S. Hussein and L. A. Mohemmed ; Kufa Med. J., **10(1)** , **362** , (2007).

- 9٣- K. J. Ali, A. M. Ali, and R. K. Mihsun ; Babylon University for pure and Applied Sci., *15(3)* ,*1026* , (2008).
- 9٤- H. Ouama, A. Ohashi and H. Watarai; Anal.Sci.,*20* ,*1543*,(2004).
- 9٥- R. L. Carlin and A. J. Van Duyneveldt, "Magnetic properties of Transition. Metal Compounds ", New . York, (1977).
- ٩٦- F. E. Mabbs and D. J. Machin, " Magnatism and Transition Metal Complexes", Chopman and Hall, London ,(1973).
- ٩٧- Y. M. Muthar; Iraqi J. of Sci , *40(A)*, *1* ,(1999).
- ٩٨- T. K. AL-Naimi, M.Sci. Thesis. University of Baghdad, (2001).
- 99- B. B. Mahapatra and S. K. Pujari, Trans-Met, Chem., *8* , *202* ,(1983).
- 100- K. J. AL-Adely, A. M. Ali and R. T. Mehdi; Nati, J.Chem., *38* , *311* , (2010).
- 101- A. M. Ali, M. A. Al-Daamy, A. F. Kadhier ,and R. S. Hatam ; Nati, J.of Chem., *37*,*66*, (2010).
- 102- A. M. Ali, S. J. Baqir, A. A. Al- Kurymy and A. Saadon; Nati. J. of Chem., *27* , *510* ,(2007).
- 103- J. M. Bosque-Sendra, E. A. Loppez and A. M. Garcia; Anal. Sci., *19*, *1431*, (2003).
- 104- J. H. Yoe and A. L. Jones; Ind . Eng. Chem., Anal., Ed., *16* , *11*,(1944).
- 105 - T. S. AL-Ghabsha and M. G. Al-Abachi; "Fundamentals Of Analytical Chemistry"; *P.346*, (1986) .
- 106-J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry ",Principle of structure Reactivity ", Ed.Harpor and Row, New York, (1983) .
- 107- D. A. Skoog, "Fundamentals Analytical Chemistry ", 2nd ed., New York , *87*, *24411*, (1988) .
- 108- Y. R. Hikmat, Ph.D.Thesis , Mousl . University , (1999).
- 109- R. D. Feltham and R. G. Hayter; J.Amer .Chem. Soc.,*82* ,*4587* (1964).
- 110- B. Singh, R. N. Sing and R. C. Aggarwal; Polyhedron , *4* , *401*, (1985) .
- 111- C. S. Campos–Fernandez , J. R. Galan-Mascaros , B. W. Smucker and K. R. Dunbar , Eur. J. Inorg. Chem. ,*69451* , *988*, (2003) .
- 112- A. F. Hussain, A. M. Ali, and S. T. Abd Al-abbs., J. of University of Karbala., Accept., (2010).
- 113- M. Kurahashi and A. Kawa ; Bull. Chem.. Soc. , Jpn. , *49* , *127* (1976) .

الملاحق

Appendix

الملاحق

الملحق (١)

حساب قيم RSD و D.L لمعدقات الايونات الفلزية مع الليكاند (CMPAI)

Complexes	No. Read	Abs. (Xi)	(xi-x') ²	$S.D = \sqrt{\frac{\sum(Xi - X)^2}{(n-1)}}$	$RSD = \frac{S}{X'} \times 100$	$D.L = \frac{S.D \times 3}{X}$
[Mn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٢١٧	0.25x10 ⁻⁶	1.29x10 ⁻³	0.593%	5.52x10 ⁻⁶
	٢	٠,٢١٩	2.25x10 ⁻⁶			
	٣	٠,٢١٦	2.25x10 ⁻⁶			
	٤	٠,٢١٨	0.25x10 ⁻⁶			
		$\bar{X} = 0.2175$	$\sum = 5x10^{-6}$			
[Fe (CMPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٢٥١	1.56x10 ⁻⁶	1.25x10 ⁻³	0.495%	7.5x10 ⁻⁶
	٢	٠,٢٥٤	3.06x10 ⁻⁶			
	٣	٠,٢٥٢	0.062x10 ⁻⁶			
	٤	٠,٢٥٢	0.062x10 ⁻⁶			
		$\bar{X} = 0.25225$	$\sum = 4.744x10^{-6}$			
[Co(CMPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٢٧٣	0.25x10 ⁻⁶	0.577x10 ⁻³	0.211%	2.885x10 ⁻⁶
	٢	٠,٢٧٢	0.25x10 ⁻⁶			
	٣	٠,٢٧٢	0.25x10 ⁻⁶			
	٤	٠,٢٧٣	0.25x10 ⁻⁶			
		$\bar{X} = 0.2725$	$\sum = 1x10^{-6}$			
[Ni (CMPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٣٨٩	0.25x10 ⁻⁶	1.29x10 ⁻³	0.332%	1.935x10 ⁻⁶
	٢	٠,٣٩٠	22.5x10 ⁻⁶			
	٣	٠,٣٨٧	22.5x10 ⁻⁶			
	٤	٠,٣٨٨	0.25x10 ⁻⁶			
		$\bar{X} = 0.3885$	$\sum = 5x10^{-6}$			
[Cu (CMPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٣٨٨	0.25x10	0.577x10 ⁻³	0.148%	2.47x10 ⁻⁶
	٢	٠,٣٨٨	0.25x10			
	٣	٠,٣٨٧	0.25x10			
	٤	٠,٣٨٧	0.25x10			
		$\bar{X} = 0.3875$	$\sum = 1x10^{-6}$			
[Zn (CMPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٢٣٥	0.562x10 ⁻⁶	0.500x10 ⁻³	0.213%	0.555x10 ⁻⁶
	٢	٠,٢٣٥	0.062x10			
	٣	٠,٢٣٤	0.062x10			
	٤	٠,٢٣٤	0.062x10			
		$\bar{X} = 0.23425$	$\sum = 0.748x10^{-6}$			
[Cd (CMPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,١٦٠	0.562x10 ⁻⁶	0.499x10 ⁻³	0.310%	0.598x10 ⁻⁶
	٢	٠,١٦١	0.062x10			
	٣	٠,١٦١	0.062x10			
	٤	٠,١٦١	0.062x10			
		$\bar{X} = 0.16075$	$\sum = 0.748x10^{-6}$			
[Hg(CMPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,١٢٩	0.562x10 ⁻⁶	0.499x10 ⁻³	0.389%	0.038 x10 ⁻⁶
	٢	٠,١٢٨	0.062x10			
	٣	٠,١٢٨	0.062x10			
	٤	٠,١٢٨	0.062x10			
		$\bar{X} = 0.12825$	$\sum = 0.748x10^{-6}$			

الملحق (٢)

حساب قيم RSD و D.L لمعدقات الايونات الفلزية مع الليكاند (CHPAI)

Complexes	No. Read	Abs. (Xi)	(xi-x') ²	$S.D = \sqrt{\frac{\sum(Xi - X)^2}{(n-1)}}$	$RSD = \frac{S}{X'} \times 100$	$D.L = \frac{S.D \times 3}{X}$
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٠٤٥	0.25x10 ⁻⁶	1.29x10 ⁻³	2.83%	3.87x10 ⁻⁶
	٢	٠,٠٤٧	2.25x10 ⁻⁶			
	٣	٠,٠٤٤	2.25x10 ⁻⁶			
	٤	٠,٠٤٦	0.25x10 ⁻⁶			
		X̄ = 0.0455	∑ = 5x10 ⁻⁶			
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٠٣٧	1.56x10 ⁻⁶	0.957x10 ⁻³	2.501%	9.57x10 ⁻⁶
	٢	٠,٠٣٨	0.062x10 ⁻⁶			
	٣	٠,٠٣٩	0.562x10 ⁻⁶			
	٤	٠,٠٣٩	0.562x10 ⁻⁶			
		X̄ = 0.03825	∑ = 2.748x10 ⁻⁶			
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٠١٥	0.0 62x10 ⁻⁶	0.957x10 ⁻³	6.48%	14.35x10 ⁻⁶
	٢	٠,٠١٤	0.562x10 ⁻⁶			
	٣	٠,٠١٤	0.562x10 ⁻⁶			
	٤	٠,٠١٦	1.562x10 ⁻⁶			
		X̄ = 0.01575	∑ = 2.748x10 ⁻⁶			
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٠٤١	0.562x10 ⁻⁶	0.499x10 ⁻³	1.239%	7.485x10 ⁻⁶
	٢	٠,٠٤٠	0.062x10 ⁻⁶			
	٣	٠,٠٤٠	0.062x10 ⁻⁶			
	٤	٠,٠٤٠	0.062x10 ⁻⁶			
		X̄ = 0.04025	∑ = 0.748x10 ⁻⁶			
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٠٤٤	0.062x10	0.957x10 ⁻³	2.162%	7.177x10 ⁻⁶
	٢	٠,٠٤٣	1.562x10			
	٣	٠,٠٤٥	0.562x10			
	٤	٠,٠٤٥	0.562x10			
		X̄ = 0.04425	∑ = 2.748x10 ⁻⁶			
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٠٥٩	0.562x10 ⁻⁶	0.499x10 ⁻³	0.856%	3.748x10 ⁻⁶
	٢	٠,٠٥٨	0.062x10			
	٣	٠,٠٥٨	0.062x10			
	٤	٠,٠٥٨	0.062x10			
		X̄ = 0.05825	∑ = 0.748x10 ⁻⁶			
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٠٢٦	0.062x10 ⁻⁶	0.957x10 ⁻³	3.716%	4.101x10 ⁻⁶
	٢	٠,٠٢٧	1.562x10			
	٣	٠,٠٢٥	0.562x10			
	٤	٠,٠٢٥	0.562x10			
		X̄ = 0.02575	∑ = 2.748x10 ⁻⁶			
[Hg(CHPAI) ₂ Cl ₂]	١	٠,٠٢٤	0.062x10 ⁻⁶	1.25x10 ⁻³	5.154%	4.166x10 ⁻⁶
	٢	٠,٠٢٦	3.062x10			
	٣	٠,٠٢٣	1.562x10			
	٤	٠,٠٢٤	0.062x10			
		X̄ = 0.02425	∑ = 4.748x10 ⁻⁶			

*Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
Scientific Research
University of Karbala
College of Science*

*Synthesis and Characterization Two New Azo Ligands
and Complexes of metal ions
[Mn(II),Fe(II),Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II)and
Hg(II)] and Study ability Used These Ligands in Spectral
Determination for these metal Ions*

A Thesis Submitted

The College of

Karbala University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science in Chemistry

By

Raghad Hussain Ali

Supervised By

Ass. Prof. Dr.

Abid Allah M.A

Prof. Dr.

Alaa F.H.

2011

1432

Abstract

This thesis included the preparation of the new two Ligands 2-[(4-Carboxy methylene phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole (CMPAI) and 2-[(3-Carboxy-4-hydroxy phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole (CHPAI) by reacting adiazonium salts solution of amino compound 4-amino phenyl acidic acide and 5- amino salicylic acide with 4,5-diphenyl imidazole in alkaline . sixteen complexes have been prepared by reacting these ligands with the following ions [Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ,Zn (II) Cd(II) and Hg(II)].

Identify these ligands by C.H.N analysis ,Uv-Visible spectra and infrared spectra .Different techniques have also been used to identify these complexes. Identify these complexes by C.H.N analysis to some of this complexes, Uv-Visible spectra shows solution in ethanol red shift showed in Visible spectra of all complexes .

The infrared spectra of them were also studied .They show obvious changes with the ligands spectrum . New bands have been appeared which are not existed in the ligands spectra this was due to the combination of the metal ions with the donating atoms in the ligands .On the other hand ,other bands showed changes in the shape; position and intensity which is an evidence that a process of coordination had happened between the studied metal ions and the ligands.

Study optimum conditions for metal ions under study such as pH which explain favor pH in the range (pH=6-10).

Also studies of the complexes at different periods time and temperature were also studied to show its stability and thermodynamic parameter of these complexes by used above technique .

Calibration curve of the complexes were constructed. Lambert-Beer's law was obeyed in the range (10 μ g/10mL-50 μ g/10mL) for all complexes.

The conductivity measurements have shown non ionic characters of all complexes in ethanol solution .

The magnetic susceptibility of the metal ions was also measured showing that the complexes of the [Mn(II), Fe(II) , Co(II), Ni(II) and Cu(II)] ions are paramagnetic while the [Hg(II) ,Cd(II) and Zn(II)] were diamagnetic.

From the above observations, the geometrical structure of all complexes was octahedral .