



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة كربلاء - كلية العلوم

# تحضير وتشخيص بعض مشتقات الازو إميدازول ومعداتها مع أيون النيكل (II)

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم - جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

تقدم بها

حيدر عبد الرزاق عبد الحسين المدني

بكالوريوس علوم الكيمياء- جامعة الكوفة (2007)

بإشراف

أ.م.د. عبد الله محمد

أ.د. صالح مهدي حداوي

علي

1431 هـ

2010 م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
ذَلِكَ الْفَضْلُ مِنَ اللَّهِ  
وَكَفَى بِاللَّهِ عَلِيمًا  
صدق الله العلي  
العظيم

سورة النساء

آية (٧٠)

## إقرار المشرفين على الرسالة

نقر بأن إعداد هذه الرسالة قد جرى بإشرافنا في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة كربلاء كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع :

المشرف : د. عبد الله محمد علي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان:كلية التربية للبنات/ جامعة الكوفة

التوقيع :

المشرف : د. صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم/ جامعة كربلاء

## إقرار رئيس القسم/ رئيس لجنة الدراسات العليا

بناء على التوصيات المقدمة من قبل المشرفين أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم: د. علاء فراك حسين

المرتبة العلمية: أستاذ

## إقرار المقوم اللغوي

أشهد إن رسالة الماجستير الموسومة بـ:

((تحضير بعض مشتقات الأزو إמידازول ومعداتها مع أيون النيكل (II) ودراسة إستقراريتها)) قد قومت لغوياً بإشرافي وهو جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع

الاسم:

المرتبة العلمية:

التاريخ: / / ٢٠١٠

## إقرار المقوم العلمي

أشهد إن رسالة الماجستير الموسومة بـ:

((تحضير بعض مشتقات الأزو إמידازول ومعداتها مع أيون النيكل (II) ودراسة إستقراريتها)) قد قومت علمياً بإشرافي وهو جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع

الاسم:

المرتبة العلمية:

التاريخ: / / ٢٠١٠

## قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة، نشهد أننا اطلعنا على هذه الرسالة، وقد ناقشنا الطالب (حيدر عبد الرزاق عبد الحسين المدني) في محتوياتها، وفيما له علاقة بها بتاريخ ٢٠١٠/٨/٤ ونرى انه جدير لنيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير (جيد جداً).

التوقيع :

الاسم : د. علاء فراك حسين

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء/ كلية العلوم

رئيس اللجنة

التوقيع :

الاسم : د. أحمد ثابت نعمان

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة بغداد/ التربية ابن الهيثم

عضواً

التوقيع :

الاسم : د. عباس مطرود باشي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة كربلاء/ كلية العلوم

عضواً

التوقيع :

الاسم : د. صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء/ كلية العلوم

عضواً ومشرفاً

التوقيع :

الاسم : د. عبد الله محمد علي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة الكوفة/ التربية للبنات

عضواً ومشرفاً

مصادقة عميد كلية العلوم / جامعة كربلاء

التوقيع :

الاسم : د. عامر عبد الأمير محمد علي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة كربلاء / كلية العلوم

## الإهداء

وطني العراق

إلى فلذة كبد الحياة ....

إليكم أيها

إلى القلوب التي تلظت من فرط جوعها وسطرت بأناملها حروف الكبرياء ....

الفقراء

إلى طريق الهداية والحكمة إلى موئل الإباء والشموخ .... إلى من كلّ ساعديه لكي يسقينا قطرة حب ولحظة

والدي العزيز (أدامه

سعادة .... إلى بحر الكرامة إلى القلب الكبير ....

الله)

إلى جنتي .... إلى رمز الحب وبلسم الشفاء إلى بسمة الحياة التي ألوذ إليها كلما أصبحت دنيائي موحشة فأستمد

من عطر رياحينها أنفاساً تبعث إليّ الأمل من جديد .... إلى القلب الناصع البياض ....

والدتي الحبيبة

(رعاها الله)

إلى من بارك كفاحي وأبتهج لنجاحي إلى من ضحى براحته وسعادته من أجل مساعدتي في تحقيق طموحي ....

أخي عبد

إلى رفيق دربي وسندي حين أحتاج إلى سند ....

الوهاب

إلى النفوس الطيبة والقلوب الطاهرة الرقيقة إلى رياحين عمري إلى الشموع المنيرة ....

أخواتي

إلى من أرى التفاؤل بعينيه والسعادة في ضحكته إلى شعلة الذكاء والنور إلى الوجه المفعم بالبراءة ....

أخي

علي

إلى أصدقائي وأحبيتي الذين جمعني وإياهم المحبة والوفاء والإحترام والحنان والصدق ....

.... إليكم أحبتي وإلى كل من نبض قلبه بالإنسانية

...

أهدي جمدي المتواضع هذا ....

حيدر

## شكرٌ وعرّفان

الحمدُ لله كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه وأصلي دوام الصلاة وأسلم على سيد المرسلين وحبیب رب العالمین محمد وعلى آله وصحبه أجمعین أما بعد.

مع انتهائي من وضع اللمسات الأخيرة لرسالتي أرفع يد الضراعة شاكرًا لله على ما ألهمني من قوة وصبر في إنجاز هذا العمل، ولا يسعني إلا أن أتقدم بخالص شكري وعظيم إمتناني إلى من كانا مثلاً لسعة الصدر، فلم ييخلا بنصيحة في أي وقت أو أي مطلب، وكانا نبراس دعم وتشجيع وعوناً لي في إعداد هذه الرسالة وكتابتها، أستاذي الفاضلين الدكتور صالح مهدي حدادي والدكتور عبدالله محمد علي أسأل الله أن يوفقها خدمة للعلم والبلد.

كما أقدم شكري الجزيل إلى عمادة كلية العلوم و رئاسة قسم الكيمياء وجميع منتسبيه من تدريسيين أفاضل وموظفين أكارم وأخص بالذكر الدكتور عاشور حمود لما قدمه لي من مساعدة وتوجيهات علمية سديدة.

ويسعدني ويشرفني أن أتقدم بالشكر الجزيل الى من أوقد شعلة الهمة والاجتهاد في نفسي وكان له الأثر الكبير في رسم مسيرتي العلمية أخي ومعلمي كرار عزيز، تمنياتي له بدوام الصحة والعافية. وعرّفاناً بالجميل أقدم شكري الى الدكتور سامي وحيد راضي والدكتور أحمد ثامر والست هناء عداي في كلية العلوم - جامعة الكوفة والأستاذ باسم حاتم في كلية العلوم - الجامعة المستنصرية على جهودهم ومتابعتهم الحثيثة طيلة مدة الدراسة والبحث.

ولا أنسى الوقفة الأخوية المشرفة في مدة الدراسة والبحث للأخوة خضر عبدالحسين وسعد ياسر وأشرف عزيز ومثنى ناهض وكرار عبدعلي لما غمروني به من فيض إنسانيتهم فلهم مني كل الاحترام والوفاء والتقدير. كما أنني بشكري الجزيل وخالص حبي واحترامي لأخوتي في الأقسام الداخلية وأخص بالذكر الأخ أحمد زاجي والأخ باسم كاظم لدورهم البالغ في تذليل الصعوبات التي واجهتني وحثهم الدؤوب من أجل إكمال الرسالة على أتم وجه.

ووفاءً واخلاصاً . . أقول الى النور الذي أثار لي دربي . . معلمي الأول والذي الحبيب الذي جعل فرحة أبنائه جُلّ ما يشقى لأجله، والى ينبوع الحنان الدائم والدي العزيزة والى أسرجة الأمل في نفسي أخوتي الأعزاء .. بارك الله فيكم.

وأخيراً أقدم امتناني إلى كل من بذر في نفسي حب العمل والعلم وروح التفاؤل وشد في أزرني وتحمل معي مشاق الحياة وقدم من الدعم المعنوي والمادي والجهد الكثير إسناداً لي وأختم ذلك بحمد الله وشكره.

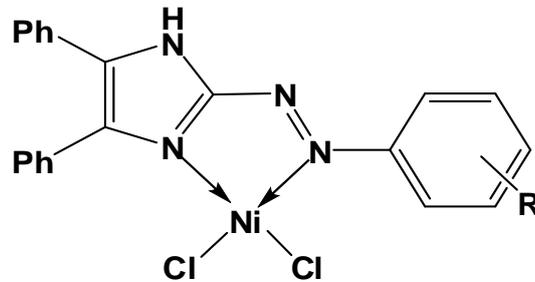
حيدر

## الخلاصة

تم في بحثنا هذا تحضير سبعة ليكاندات أزو من تفاعل إزدواج (٥,٤-ثنائي فنيل إמידازول) مع أملاح الديازونيوم لعدد من مشتقات الأنيلين ذات المعوضات المختلفة وهي (الأنيلين، ٤-نايتروأنيلين، ٣-نايتروأنيلين، ٢-نايتروأنيلين، ٤-مثيل أنيلين، ٣-مثيل أنيلين، و٢-مثيل أنيلين). وقد تم اختيار المعوضات بالإعتماد على قابلية الدفع والسحب الألكتروني فضلاً عن موقعها على الحلقة. شُخصت هذه الليكاندات بواسطة الطرق الطيفية المتاحة وهي أطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية - المرئية والتحليل العنصري الدقيق (C.H.N). كما تم تحضير معقدات جديدة لهذه الليكاندات مع أيون النيكل (II) بعد تثبيت الظروف الفضلى من وسط التفاعل وزمن ودرجة حرارة.

وقد تم التعرف على التراكيب المحضرة للمعقدات باستخدام طريقة النسبة المولية (فلز:ليكاند) من خلال أطياف (UV-Vis.) لمحاليل مزج أيون النيكل (II) مع الليكاندات، وتبين إن النسبة المولية هي (١:١) ولجميع المعقدات المعنية بالدراسة.

شُخصت المعقدات المحضرة بواسطة الطرق الطيفية المذكورة أعلاه فضلاً عن قياس طيف الإمتصاص الذري (Atomic absorption) وقياسات التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية. ولدى مقارنة أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الكلابية المحضرة بأطياف ليكانداتها لوحظ حصول إزاحة لبعض الحزم واختفاء بعضها الآخر أو حصول تغيير في الشكل والشدة، مما يدل على حصول تناسق بين أيون النيكل (II) والليكاندات المدروسة. كما ساعدت نتائج الأشعة فوق البنفسجية - المرئية في اقتراح الأشكال الهندسية المربعة المستوية لمعقدات الأيون المذكور مع ليكاندات الأزو إמידازول المعنية بالدراسة.



R = H, p-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>, o-NO<sub>2</sub>, p-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, and o-CH<sub>3</sub>

كما بينت نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية إن المعقدات المحضرة تمتلك صفة الدايا المغناطيسية والذي بدوره يعزز الشكل المقترح. أما دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات باستخدام الإيثانول كمذيب فقد أثبتت انعدام الصفة الأيونية في جميع المعقدات وهذا بدوره يدعم الشكل المقترح أيضاً. تم استخدام مطيافية الإمتصاص الذري اللهبى في تعيين النسب المئوية لأيون النيكل (II) في معقداته المحضرة، كذلك تم حساب نسب العناصر (N و H و C) لبعض الليكاندات وبعض المعقدات المحضرة وقد لوحظ التوافق الكبير بين النسب النظرية والعملية .

تضمنت الدراسة أيضاً استخدام الطرق الطيفية في تعيين ثوابت إستقرار المعقدات وضمن مدى حراري تراوح بين (0-50 °C)، وقد أثبتت هذه الدراسة إن قيم ثوابت إستقرار هذه المعقدات تعتمد بصورة كبيرة على التأثير الحثي للمجموعة المعوضة وحجمها وموقعها بالنسبة لمجموعة الأزو. كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة على ثوابت الإستقرار فضلاً عن استخدام هذه الثوابت في حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ ).

## فهرست المحتويات

الصفحة	الموضوع	ت
<b>الفصل الأول / المقدمة</b>		
١	مركبات الآزو	١,١
١	ليكاندات الآزو المتجانسة الحلقة	١,١,١
٣	ليكاندات الآزو غير متجانسة الحلقة	٢,١,١
٦	ليكاندات الآزو إמידازول وطرق تحضيرها	٢,١
٨	استخدامات ليكاندات الآزو إמידازول	٣,١
١٢	تناسق ليكاندات الإמידازول والآزوإמידازول	٤,١
١٩	كيمياء النيكل (II)	٥,١
٢٠	استقرارية المعقدات	٦,١
٢٠	ثوابت الاستقرار	٧,١
٢٣	الدينامية الحرارية للمعقدات	٨,١
٢٤	علاقة ثوابت الاستقرار بالعوامل الترموديناميكية	٩,١
٢٧	الهدف من البحث	
<b>الفصل الثاني / الجزء العملي</b>		
٢٨	الجزء العملي	٢
٢٨	المواد الكيماوية	١,٢
٢٩	الأجهزة المستخدمة	٢,٢
٣١	طرائق تحضير الليكاندات	٣,٢
٣٣	تحضير محاليل الليكاندات	٤,٢
٣٤	تحضير محاليل الايون الفلزي	٥,٢
٣٤	تحضير المحاليل الدارئة	٦,٢
٣٤	تحديد الوسط الأمثل لتكوين المعقد	٧,٢
٣٤	تحديد الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لمحاليل مزج الأيون الفلزي والليكاندات	٨,٢
٣٤	اعداد منحنيات المعايرة للمعقدات الفلزية	٩,٢
٣٥	تعيين التراكيب المقترحة للمعقدات	١٠,٢

الصفحة	الموضوع	ت
٣٦	تحضير المعقدات الصلبة	١١,٢
٣٧	دراسة تأثير درجة الحرارة على ثوابت استقرارية المعقدات وطريقة حسابها	١٢,٢
٣٨	حساب الدوال الترموديناميكية	١٣,٢
٣٩	القياسات الطيفية للمعقدات	١٤,٢
٣٩	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	١٥,٢
٣٩	القياسات المغناطيسية	١٦,٢
<b>الفصل الثالث / النتائج والمناقشة</b>		
٤١	أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاندات	١,٣
٤٣	تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات	٢,٣
٤٣	اختيار التراكيز الفضلى	١,٢,٣
٤٣	الفترة الزمنية الفضلى لتكوين المعقدات	٢,٢,٣
٤٤	درجة الحرارة الفضلى لتكوين المعقدات	٣,٢,٣
٤٥	منحنيات المعايرة القياسية	٣,٣
٤٦	التراكيب المحتملة للمعقدات	٤,٣
٤٨	تحضير المعقدات الصلبة	٥,٣
٤٩	التحليل الدقيق للعناصر	٦,٣
٥٠	قياسات التوصيلية المولارية	٧,٣
٥١	قياسات الحساسية المغناطيسية	٨,٣
٥٤	الأطياف الألكترونية	٩,٣
٥٧	أطياف الأشعة تحت الحمراء	١٠,٣
٦٩	الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات	١١,٣
٧٠	دراسة استقرارية محاليل المعقدات وتأثير درجة الحرارة عليها	١٢,٣
٧٢	تأثير المعوضات والقيم الترموديناميكية على ثوابت الاستقرارية	١٣,٣
٧٧	الاستنتاجات	
٧٩	التوصيات	
٨٠	المصادر	

### قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ت
٢٨	المواد الكيماوية المستخدمة	١-٢
٤٠	الصيغ الجزيئية وبعض الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة	٢-٢
٤٤	تأثير الزمن على استقرار المعقدات المعنية بالدراسة	١-٣
٤٤	تأثير درجة الحرارة على قيم إمتصاص المعقدات	٢-٣
٤٥	قيم الإمتصاص عند ( $\lambda_{max}$ ) للتركيز المختارة لمحاليل مزج أيون النيكل (II) مع الليكاندات المعنية بالدراسة	٣-٣
٤٦	قيم الإمتصاص للمعقدات المدروسة المقابلة للنسبة المولية عند ( $\lambda_{max}$ ) وبتركيز ( $9 \times 10^{-5}$ مولاري)	٤-٣
٤٨	نتائج ذوبانية المادة الاولية والليكاندات المحضرة ومعقداتها مع أيون النيكل (II) في مذيبات مختلفة وبدرجة حرارة المختبر.	٥-٣
٤٩	نتائج التحليل العنصري الدقيق (C.H.N) لبعض من الليكاندات ومعقداتها الكلابية لأيون النيكل (II) وحساب نسبة العنصر الفلزي في معقداته	٦-٣
٥٠	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز ( $1 \times 10^{-3}$ مولاري) لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة	٧-٣
٥٣	قيم ثوابت باسكال للمجاميع المكونه للمعقد Nil1.	٨-٣
٥٥	نتائج قياسات الأطياف الألكترونية والحساسية المغناطيسية وقيم التوصيل الكهربائي المولاري والأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة	٩-٣
٦٠	قيم ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدات سم <sup>-1</sup> لليكاندات المحضرة ومعقداتها	١٠-٣
٧١	قيم ثوابت الاستقرار للمعقدات المدروسة محسوبة عند درجات حرارية مختلفة	١١-٣
٧٤	قيم المعلمات الترموديناميكية ( $\Delta G, \Delta S, \Delta H$ ) لمحاليل المعقدات المدروسة	١٢-٣

### قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ت
٢٦	العلاقة الخطية بين $\ln \beta$ مقابل $1/T$ .	١-١

٤١	أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمادة الأولية (٤,٥- ثنائي فنيل اميدازول) وليكاندات الأزو إמידازول في مذيبي الإيثانول. (A) محلول المادة الأولية R ( $\lambda_{max}=247nm$ ) ، (B) محلول الليكاند $L_1$ ( $\lambda_{max}=414nm$ ) ، (C) : محلول الليكاند $L_2$ ( $\lambda_{max}=463nm$ ) ، (D) : محلول الليكاند $L_3$ ( $\lambda_{max}=436nm$ ) .	١-٣
٤٢	أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاندات الأزو إמידازول في مذيبي الإيثانول. (A) : محلول الليكاند $L_4$ ( $\lambda_{max}=437nm$ ) ، (B) : محلول الليكاند $L_5$ ( $\lambda_{max}=415nm$ ) ، (C) : محلول الليكاند $L_6$ ( $\lambda_{max}=414nm$ ) ، (D) : محلول الليكاند $L_7$ ( $\lambda_{max}=426nm$ ) .	٢-٣
٤٥	العلاقات الخطية بين الإمتصاص ومدى التراكيز المختاره لأيون النيكل (II) مع الليكاندات المعنية بالدراسة. (A) : لمحاليل أيون النيكل (II) مع الليكاندات ( $L_4, L_3, L_2, L_1$ ) ، (B) : لمحاليل أيون النيكل (II) مع الليكاندات ( $L_7, L_6, L_5$ ) .	٣-٣
٤٧	منحنيات النسب المولية لمعقدات أيون النيكل (II) مع الليكاندات المعنية بالدراسة.	٤-٣
٥٦	أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقدات في مذيبي الإيثانول. (A) : محلول المعقد $NiL_1$ ( $\lambda_{max}=488nm$ ) ، (B) : محلول المعقد $NiL_2$ ( $\lambda_{max}=546nm$ ) ، (C) : محلول المعقد $NiL_3$ ( $\lambda_{max}=515nm$ ) ، (D) : محلول المعقد $NiL_4$ ( $\lambda_{max}=599nm$ ) ، (E) : محلول المعقد $NiL_5$ ( $\lambda_{max}=485nm$ ) ، (F) : محلول المعقد $NiL_6$ ( $\lambda_{max}=483nm$ ) .	٥-٣
٥٧	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحلول المعقد $NiL_7$ ( $\lambda_{max}=535nm$ ) في مذيبي الإيثانول.	٦-٣
٦١	طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزل.	٧-٣
٦١	طيف الأشعة تحت الحمراء لـ ٤,٥- ثنائي فنيل إמידازول.	٨-٣
٦٢	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_1$ ) .	٩-٣

الصفحة	عنوان الشكل	ت
٦٢	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ( $NiL_1$ ) .	١٠-٣
٦٣	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_2$ ) .	١١-٣

٦٣	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL <sub>2</sub> ).	١٢-٣
٦٤	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L <sub>3</sub> ).	١٣-٣
٦٤	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL <sub>3</sub> ).	١٤-٣
٦٥	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L <sub>4</sub> ).	١٥-٣
٦٥	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL <sub>4</sub> ).	١٦-٣
٦٦	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L <sub>5</sub> ).	١٧-٣
٦٦	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL <sub>5</sub> ).	١٨-٣
٦٧	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L <sub>6</sub> ).	١٩-٣
٦٧	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL <sub>6</sub> ).	٢٠-٣
٦٨	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L <sub>7</sub> ).	٢١-٣
٦٨	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL <sub>7</sub> ).	٢٢-٣
٧٣	المنحنيات البيانية بين قيم (Lnβ) وقيم (1/T) لمحاليل مزج أيون النيكل (II) مع محاليل الليكاندات المحضرة.	٢٣-٣

## Azo Compounds

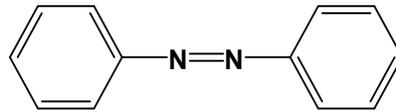
## ١,١ - مركبات الآزو

تتكون هذه المركبات من مجموعتين عضويتين متجانستين أو غير متجانستين تربطهما مجموعة الآزو السالفة الذكر وعلى طرفيها وقد امتاز هذا النوع من المركبات باستقراريتها العالية ويعزى السبب إلى الأصرة المزدوجة الرابطة بين ذرتي نيتروجين مجموعة الآزو المذكورة. وقد تربط هذه المجموعة مجاميع متشاكلة أو غير متشاكلة اليقاتية أو أروماتية<sup>(١)</sup> ويعد هذا النوع من المركبات من أشهر أنواع الأصباغ المعروفة والتي لا توجد في المنتجات الطبيعية<sup>(٢)</sup>. ويعود الفضل في تحضيرها إلى العالم (Perkin)<sup>(٣)</sup>. كما ان مركبات الآزو الأليفاتية هي الأقل شهرة واستعمالاً لعدم ثباتها وتفككها السريع إلى الهيدروكربون والنيتروجين<sup>(٤)</sup>. أما مركبات الآزو الأروماتية وهو النوع الأكثر شيوعاً واستعمالاً فله أصنافه المتعددة نذكر منها

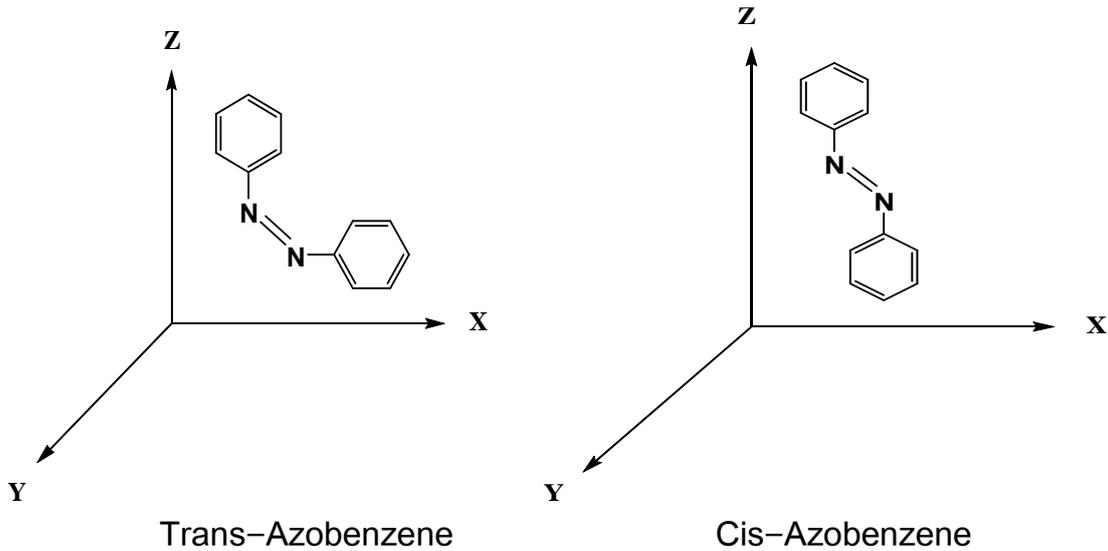
## Homocyclic Azo Ligands

## ١,١,١ - ليكاندات الآزو المتجانسة الحلقة

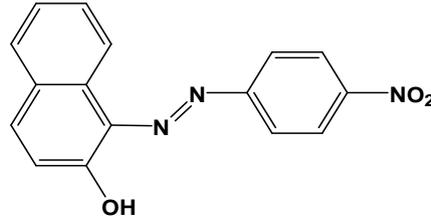
يندرج تحت هذا الصنف تلك المركبات التي ترتبط بها الحلقات الأروماتية المتجانسة وعلى طرفي مجموعة الآزو الجسرية ومن أبسط الأمثلة على هذا النوع من المركبات هو الآزوبنزين ذو الصيغة الآتية



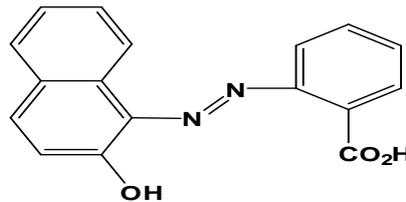
لقد بينت الدراسات<sup>(٦,٥)</sup> أن المركب المشار إليه يمتلك صيغتي السيز والترانز وفيها تقع حلقتي البنزين للشبيه سيز خارج المستوى لذرتي النيتروجين ويعود السبب إلى التأثيرات الفراغية التي تمنع وقوع الحلقتين في المستوى نفسه والذي سيؤدي بالنتيجة إلى منع حدوث الرنين بالشكل المتوقع. وكما موضح في الصيغ التركيبية أدناه



وقد تحتوي إحدى الحلقات أو كليهما على معوضات مختلفة الحامضية منها والقاعدية والتي تزيد من أنتقائية الليكاند عندما يراد استخدامها بصفاتها كواشف عضوية<sup>(٧)</sup> ومن أمثلتها ١- (٤- نايترو فنيل آزو) -٢- نفثول (Para Red R) والذي يحتوي على مجموعة حامضية وفي الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو والتي تعمل بدورها على معادلة الشحنة الموجبة للأيون الفلزي عند ارتباط هكذا أنواع من الليكاندات مع الأيونات الفلزية المختلفة مما يزيد من استقرارية المعقد الناتج جراء تكوين الحلقة الكلابية. ونبين أدناه صيغة الليكاند المذكور



وقد تحتوي كلا الحلقتين المتجانستين على معوضات متشابهة أو مختلفة الحامضية منها أو القاعدية ومن الأمثلة على هذا النوع من ليكاندات الأزو المركب ١- (٢- كاربوكسي فنيل آزو) -٢- نفثول<sup>(٨)</sup> ذو الصيغة التركيبية الآتية



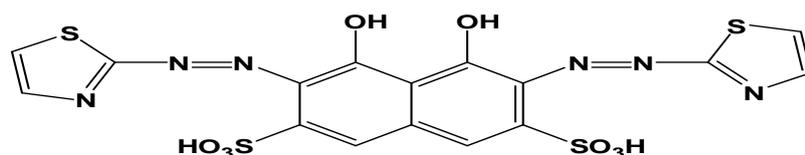
إذ يتضح مما ورد ذكره أن المركبات سالفة الذكر تحتوي على مجموعة أزو واحدة وقد يحتوي مركب الأزو على أكثر من مجموعة جسرية<sup>(٩)</sup> لذا يمكن تصنيفها على هذا الأساس إلى الأصناف الآتية.

#### ١- ليكاندات أحادية الأزو

يتمثل هذا الصنف بالمركبات الحاوية على مجموعة أزو واحدة يمكنها التناسق مع بعض الأيونات الفلزية من خلال إحدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الأزو عندئذ تعد هذه الليكاندات أحادية المخلب، كما في مركب الأزو بنزين السالف الذكر.

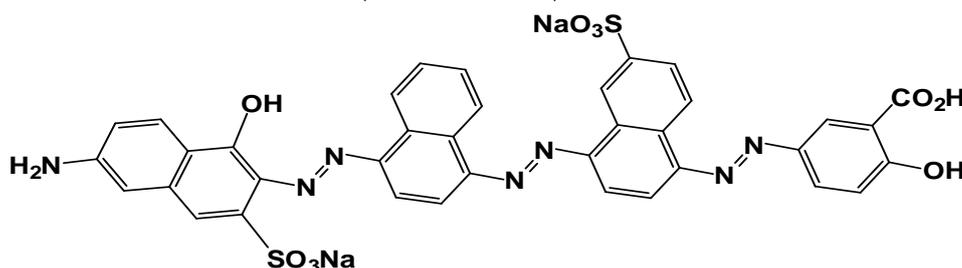
#### ٢- ليكاندات ثنائية الأزو

يحتوي هذا النوع من المركبات على مجموعتي أزو قد تربط حلقات متجانسة أو غير متجانسة عندها يختلف سلوك الليكاند اعتماداً على نوع الحلقات وطبيعة الذرات المانحة ومن الأمثلة لهكذا أنواع من ليكاندات المركب ٤,٥ - ثنائي هيدروكسي - ٣,٦ - بس (٢- ثيازوليل آزو) - ٢,٧ - نفثالين ثنائي حامض السلفونيك (Dithiazolyl azo)<sup>(١٠)</sup> ذو الصيغة المبينة أدناه



٣-ليكاندات ثلاثية الأزو

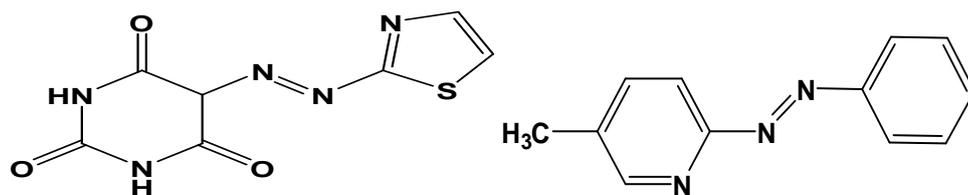
يضم هذا النوع من المركبات ثلاث مجاميع جسرية تربط فيما بينها حلقات أروماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضة متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية حامضية أو قاعدية كما قد تختلف هذه المجاميع في مواقع تعويضها على الحلقات لذا يصعب تسمية هذا النوع من المركبات ومن أمثلتها الصبغة (Blue Dystuff)<sup>(٩)</sup> ذات الصيغة الآتية



كذلك تسمى مركبات رباعية أو خماسية أو متعددة الأزو عند احتواء المركب على أربع أو خمس أو أكثر من مجاميع الأزو في تركيبها.

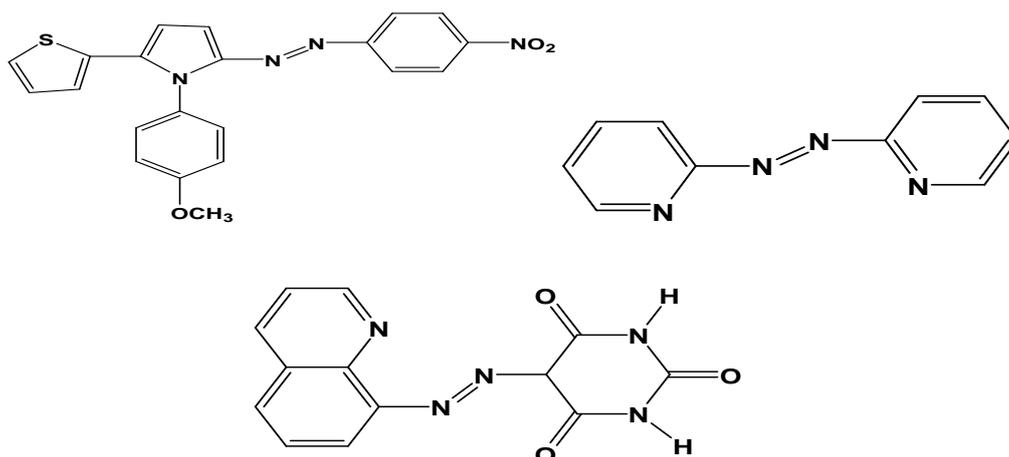
### ١, ٢- ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة Heterocyclic Azo Ligands

يعد هذا النوع من الليكاندات هو الأكثر شيوعاً واستعمالاً مقارنة بليكاندات الأزو متجانسة الحلقة ذلك لاحتواء احدى الحلقات المرتبطة بمجموعة الأزو<sup>(١١)</sup> على ذرة مغايرة واحدة في الأقل يمكنها الدخول في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية وتعد ذرة الأوكسجين أو النيتروجين أو الكبريت من أهم الذرات المغايرة وأكثرها شيوعاً في هكذا أنواع من الليكاندات. وقد تحتوي كلا الحلقتين المرتبطتين بمجموعة الأزو على ذرات مغايرة<sup>(١٢)</sup> مما يزيد من قابلية الليكاند على التناسق ذلك لاحتوائها على مواقع تناسق مختلفة. ويعد هذا النوع من الليكاندات الأحدث فيما إذا قورن بليكاندات الأزو متجانسة الحلقة. ومن أمثلتها الليكاند ٥-مethyl-٢-(فنيل أزو) بريدن (5mazpy) والليكاند ٥-(٢-ثيازوليل أزو) يوراسيل والمبينة صيغتهما التركيبية في أدناه:

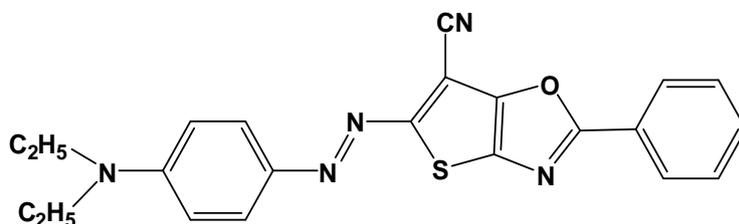


تختلف تسمية هذا النوع من الليكاندات تبعاً لاختلاف الذرات المغايرة في الحلقات وأعدادها. فقد تحتوي الحلقة على ذرة نيتروجين واحدة كما في حلقة البايروول<sup>(١٣)</sup> الخماسية أو البريدن<sup>(١٤)</sup>

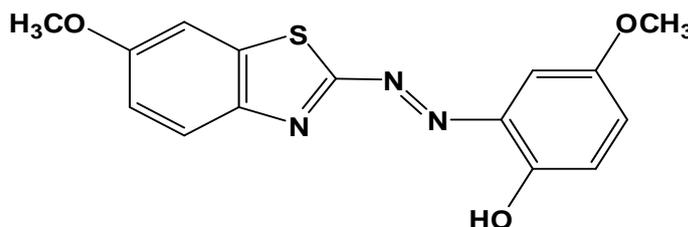
السداسية وقد تلتحم الحلقة السداسية بأخرى متجانسة كما في الكوينولين<sup>(١٥)</sup> وتسمى المركبات عندئذ بمركبات الأزوبيرول والبريديل آزو والكوينوليل آزو وعلى التوالي. ومن أبسط الأمثلة لما تم ذكره الليكاند ١-٤ (ميثوكسي فنييل) -٢- (ثاينو -٢-آيل) -٥- (٤- نايتروفنييل آزو) بايرول والليكاند ٢,٢- آزو بس بريدين (apy) والليكاند ٥- (كوينوليل -٨- آزو) بيرميدين-٦,٤,٢- ترايون (QABA). وندرج في أدناه الصيغ التركيبية لليكاندات المذكورة :



وقد تحتوي الحلقة غير المتجانسة على ذرة الكبريت<sup>(١٦)</sup> كما في المركب ٥- (٤- N,N - ثنائي أثيل أمينوفنييل آزو) -٦- سيانو -٢- فنييل ثاينو [2,3-9] أوكزازول ذو الصيغة التركيبية الآتية

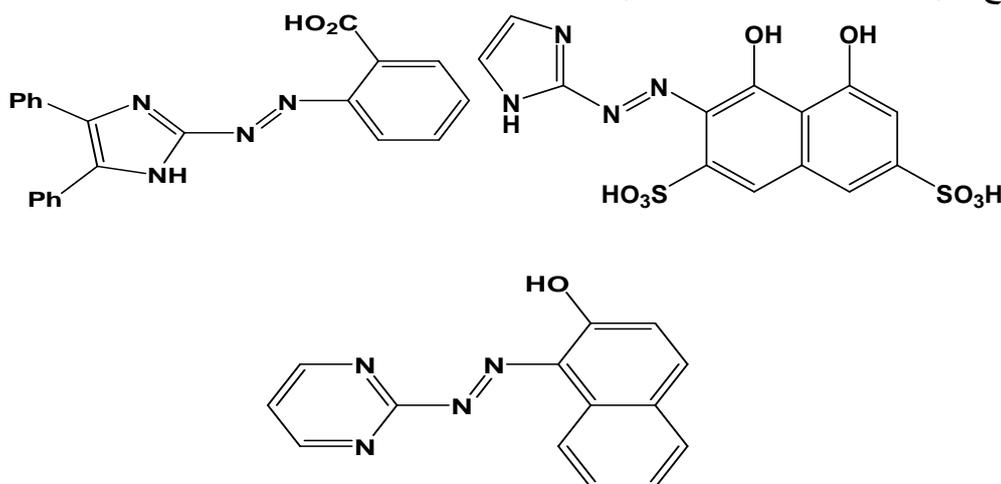


وفي حالة احتواء الحلقة غير المتجانسة المرتبطة بمجموعة الأزو على ذرتين مغايرتين مثل النيتروجين والكبريت عندئذ تطلق تسمية ليكاندات الثيازوليل آزو كما في المركب ٢- [٦- ميثوكسي -٢- بنزوثيرازوليل) آزو]-٤- ميثوكسي فينول (6-MBTAMP)<sup>(١٧)</sup> ونبين في أدناه الصيغة التركيبية لليكاند المذكور :

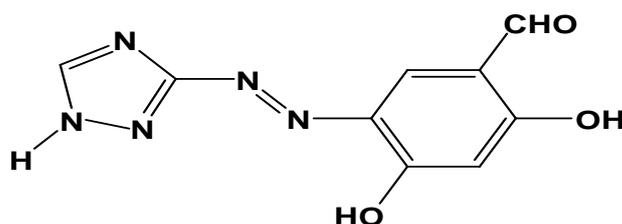


وقد تضم الحلقة غير المتجانسة ذرتي نيتروجين مغايرتين كما في حلقتي الإמידازول الخماسية والبيرميدين السداسية عندئذ تطلق تسمية الإמידازوليل آزو<sup>(١٨)</sup> عند أزوتة أمين

الإميدازول أو ليكاندات الأزو إميدازول<sup>(١٩)</sup> عند أزواج أملاح الديازونيوم المختلفة مع الإميدازول أو مشتقاته المختلفة باعتبارها مكونة الأزواج فيما تسمى ليكاندات البرميديل أزو<sup>(٢٠)</sup> على أصباغ الأزو المشتقة من البيرميدين. ومن الأمثلة البسيطة لهذا النوع من ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة الليكاند ٨,١-ثنائي هيدروكسي -٢- (٢- إميدازوليل أزو) - نفثالاتو - ٦,٣-ثنائي حامض السلفونيك (IACA) والليكاند ٢- (٢- كربوكسي فنيل) أزو - ٥,٤-ثنائي فنيل إميدازول (CPI) والليكاند ١- (٢- برميديل أزو) - ٢- نفثول ( $\beta$ -MAN) ونبين في أدناه الصيغ التركيبية لليكاندات سالفة الذكر.



هنالك نوع آخر من ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة تحتوي إحدى حلقاتها على ثلاث ذرات نيتروجين عندها تطلق تسمية ليكاندات الترايزوليل أزو<sup>(٢١)</sup> على ناتج أزواج ملح الديازونيوم لأمين الترايزول مع مكونات الأزواج المختلفة ومن الأمثلة البسيطة لهذا النوع من الليكاندات المركب ٥- [٣- (٤,٢,١) - ترايزوليل أزو] - ٤,٢-ثنائي هيدروكسي بنزليهايد (TA) والمبينة صيغته أدناه



ونظراً لتخصص بحثنا بدراسة معقد النيكل (II) مع بعض ليكاندات الأزو إميدازول لذا سيتم تسليط الضوء حول هذا النوع من الليكاندات و معقداتها الفلزية.

## ٢,١- ليكاندات الأزو إميدازول وطرق تحضيرها

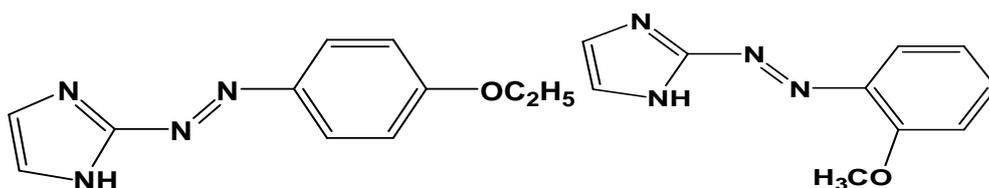
### Preparation of Azo Imidazole Ligands

ينتمي الإמידازول إلى صنف من المركبات تدعى ( الأزولات ) وهو مادة بيضاء اللون صلبة متبلورة، تذوب في الماء و درجة انصهارها (90°C) تم تحضير المركب لأول مرة من قبل العالم (Debus)<sup>(٢٢)</sup> وذلك من تفاعل الكلايوكسال مع الامونيا وقد أطلقت تسمية الكلايوكسالين على المركب الناتج في حينه فيما يعرف بالإמידازول في الوقت الحاضر.

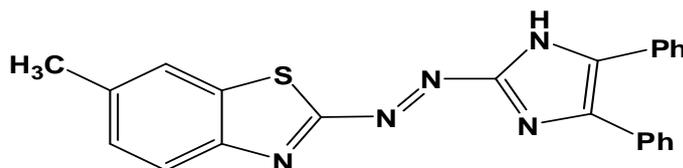
يمتلك الإמידازول كثيراً من الخصائص الأروماتية وذلك لأمتلاك ذرة نيتروجين الأزول في الحلقة مزدوجاً إلكترونياً يشترك في تثبيت الحلقة فضلاً عن اضعافه السلوك القاعدي للجزيئة، كما تمتلك جزيئة الإמידازول بروتوناً حامضياً لذا فهو يتفاعل لتكوين كثيرٍ من الأملاح مع الأيونات الفلزية.

لقد بينت حسابات الكثافة الالكترونية أن الهجوم الألكتروفي على جزيئة الإמידازول يحدث عند الموقعين (٢ و ٤) للجزيئة غير المتجانسة وبناءً على ما ورد فقد تم تحضير الكثير من ليكاندات الأزو إמידازول أو مشتقاته وذلك من أزواج ملح الديازونيوم الناتج من أزوتة الأمينات الأروماتية متجانسة كانت أو غير متجانسة مع جزيئة الإמידازول أو معوضاتها عند الموقع (٤ و ٥) بمجاميع مختلفة.

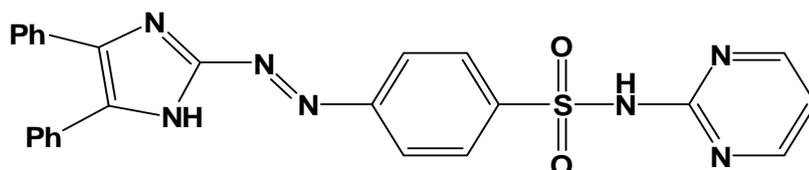
حازت الدراسة<sup>(٢٣)</sup> على قصب السبق في تحضير صبغتين مشتقتين من الكلايوكسالين هما ٢- (أورثو ميثوكسي بنزين أزو) كلايوكسالين و ٢- (بارا إيثوكسي بنزين أزو) كلايوكسالين وذلك من إزواج ناتج أزوتة كل من الأورثو أنسدين والبارا فننديين مع محلول قاعدي كحولي للإמידازول ونوضح في أدناه الصيغتين التركيبيتين لمركبي الأزو المذكورين



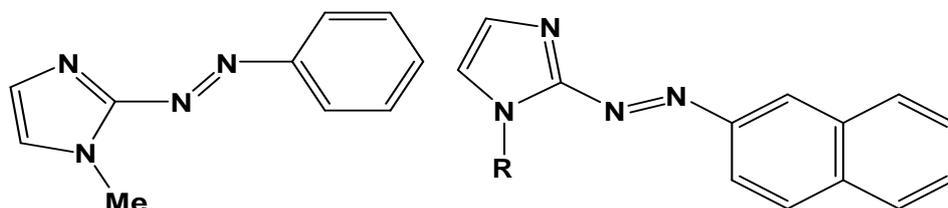
وفي دراسة لاحقة<sup>(٢٤)</sup> تم تحضير عدد من ليكاندات الأزو للمركب ٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول بإتباع طريقة الدراسة السابقة مع إدخال بعض التحسينات من خلال استخدام البريديين بدلاً من المحلول الكحولي. كما تمكنت الدراسة<sup>(٢٥)</sup> من تحضير بعض من ليكاندات الأزو ثنائية الحلقة غير متجانسة الحلقة نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر الليكاند ٢- [٦]- ميثيل ٢- بنزوثيازوليل (أزو) [٥,٤- ٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول (6-MeBTADI) والمبنية صيغته أدناه



كما حُضر في الدراسة<sup>(٢٦)</sup> الليكاند ٢- [ بارا- (٢- برميدائل سلفاميل) فنيل آزو] -٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول (PSPAI) وذلك من إزواج ناتج أزوتة السلفاديازين مع مشتق الإמידازول وكما توضحه الصيغة أدناه



أما ليكاندات الأزو إמידازول المعوضة عند الموقع (١) من حلقة الإמידازول فقد حضرت من مفاعلة ليكاند الأزو النقي مع هاليد الألكيل أو الأريل في مذيب خامل وغالباً ما يستعمل رباعي هيدروفيوران (THF) لهذا الغرض وبوجود هيدريد الصوديوم. ومن أبسط الأمثلة على هذا النوع من الليكاندات المركب ١- مثل ٢- (فنيل آزو) إמידازول (HaaiMe)<sup>(٢٧)</sup> والمركب ١- ألكيل ٢- (بيتا نفتايل آزو) إמידازول (β-NaiR)<sup>(٢٨)</sup> ونبين في أدناه الصيغتين للمركبين المذكورين :



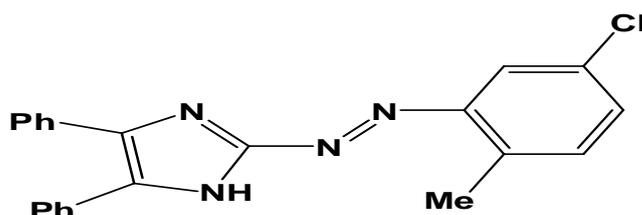
R=Me,Et

لقد بينت الأدبيات أن طريقة التحضير التقليدية لملاح الديازونيوم الناتج من أزوتة الأمين الأروماتي بوجود نترت الصوديوم في وسط حامضي معدني في الغالب يعقبا إزواج الملح الناتج مع مكونة الإزواج والتي تمثل حلقة الإמידازول أو مشتقاتها المختلفة في المواقع (٤ أو ٥) من الحلقة المذكورة في الوسط القاعدي هي الطريقة الأبسط والأصح في تحضير ليكاندات الأزو إמידازول<sup>(٢٩)</sup>.

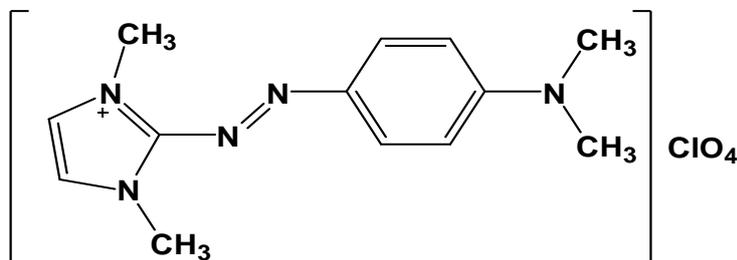
٣,١- استخدامات ليكاندات الأزو إמידازول

### Advantages of Azo Imidazole Ligands

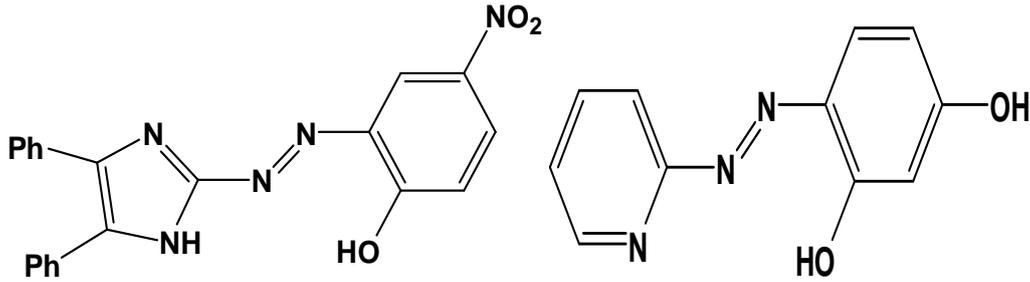
يختلف السلوك الفيزيائي والكيميائي لهذا النوع من الليكاندات باختلاف المعوضات على الحلقات المتجانسة وغير المتجانسة لذا تم استعمالها في مجالات شتى وقد أعطت نتائج مهمة. لقد استغلت صفة اللون السائدة لهذه الليكاندات ومعقداتها الفلزية في محاليلها المائية والعضوية في مجال الكيمياء التحليلية إذ بينت الدراسة<sup>(٣٠)</sup> الحساسية العالية لليكاند ٢- [٥- كلورو-٢- (مثل فنيل) آزو] -٥,٤- ثنائي فنيل إيميدازول (CIMEBAI) في إستخلاص أيون النحاس (II) بطريقة (سائل - صلب) عند استعمال النفثالين بصفتها مادة سائدة صلبة. ونبين في أدناه صيغة الليكاند المذكور.



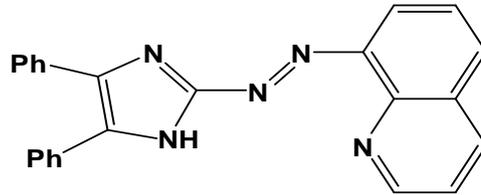
كما تم تقدير أيون المنغنيز (II) في الأعشاب الطبية<sup>(٣١)</sup> بطريقة طيفية وذلك بأكسدة ليكاند الإيميدازول بفعل الأيون الفلزي وقد شخص المركب ٣,١ - ثنائي مثل -٢- [٤- (N,N) - ثنائي مثل أمينو) فنيل آزو] وإيميدازوليوم بيركلورات كنتاج لعملية الأكسدة وقد أظهر قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٥٤٠) نانومتر في الوسط الحامضي (pH=3) وتبين الصيغة الآتية ناتج عملية الأكسدة



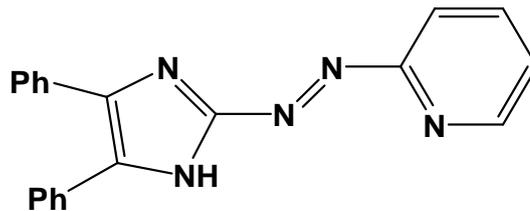
أما أيون الكوبلت (II) فقد تم تقديره طيفياً باستعمال الليكاند ٢- (٢- هيدروكسي -٥- نايتروفنيل آزو) -٥,٤- ثنائي فنيل إيميدازول<sup>(٣٢)</sup> (HPADI) فقد أظهر طيف المعقد ذو اللون (البنفسجي - المزرقي) قمة الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (٦٣٢) نانومتر. وقد فاق هذا الليكاند في حساسيته الليكاند ٢- (٢- بريدل آزو) ريزورسينول (PAR) والمستعمل لذات الغرض علماً بأن كلا الليكاندين يكونان معقدين كلايين مع الأيون المذكور يسلكان فيه كليكاندين ثلاثي المخلب مع تحول حالة الأكسدة للأيون الفلزي من الثنائية إلى الثلاثية. وربما يعزى السبب إلى قاعدية حلقة الإيميدازول فيما إذا قورنت بحلقة البيريدين. وفي أدناه الصيغ التركيبية لليكاندين المذكورين :



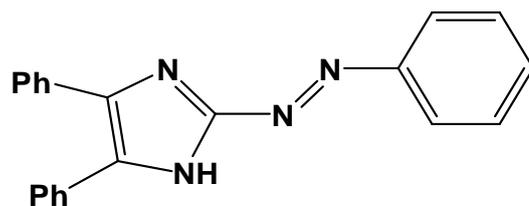
كذلك تم استعمال بعض من ليكاندات الأزو ثنائية الحلقة غير المتجانسة منها الليكاند ٢- (٨- كوينوليل أزو) -٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول<sup>(٣٣)</sup> (QAI) في تقدير أيونات الكوبلت والنيكل والخاصين والكادميوم ثنائية التكافؤ في نماذج من التبوغ والرز وغيرها من المنتجات الزراعية، وقد أظهر طيف معقد الليكاند المذكور مع أيون الكادميوم (II) معقداً إرجوانياً ذا قمة امتصاص عند الطول الموجي الأعظم (٥٧٥) نانومتر وفي الوسط القاعدي الضعيف (pH=7.5) ونورد في أدناه صيغة الليكاند المذكور.



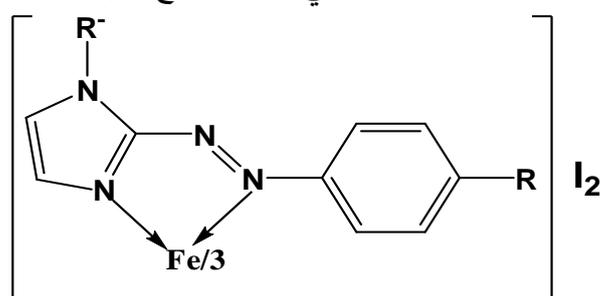
كما بينت نتائج الدراسة<sup>(٢٤)</sup> تفوق الليكاند المذكور أعلاه على الليكاند ٢- (٢- بريدين أزو)-٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول (PAI) في تقدير أيوني النحاس والزنك الثنائي الشحنة الموجبة، ويعود السبب في ذلك إلى تكوين معقدات مستقرة لأيونين سالفني الذكر مع الليكاند (QAI) من خلال تكوينه لحلقتين كلابيتين مدغمتين مع الأيون الفلزي فيما لم يستطع الليكاند (PAI) تكوين هكذا معقدات. وتوضح الصيغة الآتية تركيب الليكاند (PAI).



أما في عمليات الأستخلاص بالمذيب فقد استعمل الليكاند ٢- (بنزين أزو)-٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول<sup>(٣٤)</sup> (BAI) في استخلاص أيونات كل من الخاصين والكادميوم والزنك ثنائية التكافؤ في المذيب ٢,١- ثنائي كلوروايثان وفي دراسة لاحقة<sup>(٢٤)</sup> استعمل نفس الليكاند لتقدير أيون النحاس (II) في الوسط القاعدي (pH = 8-10) وقد أظهر المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٥٢٠) نانومتر. ونوضح في أدناه الصيغة التركيبية لليكاند المذكور.



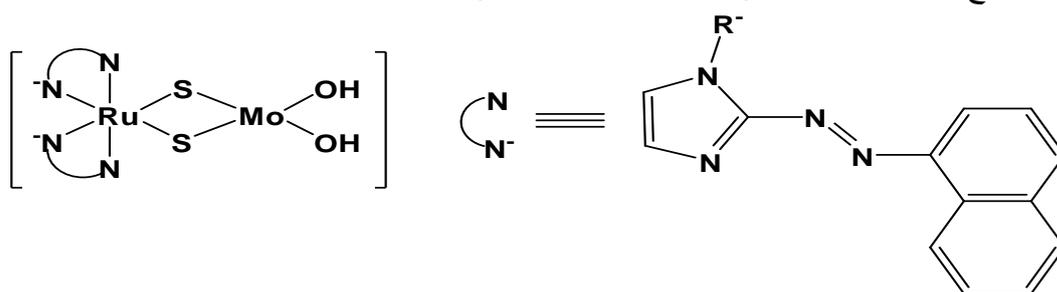
من أهم مميزات مركبات الأزو إيميدازول إحتوائها على مجموعة الأزو آزوميثين ( $\text{—N=N—C=N—}$ )؛ ومن أهم فوائد المجموعة استعمالها في تثبيت حالات الأكسدة الواطنة للفلزات عند تأصرها مع هكذا أنواع من ليكاندات الأزو وبالأعتماد على هذه الحقيقة فقد تم تحضير معقدات الحديد (II) مع العديد من ليكاندات الأزو إيميدازول<sup>(٣٥)</sup> ودراسة سلوكها الفيزيائي تجاه الأكسدة والأختزال ونبين في أدناه الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة.



H, Me, Cl = R

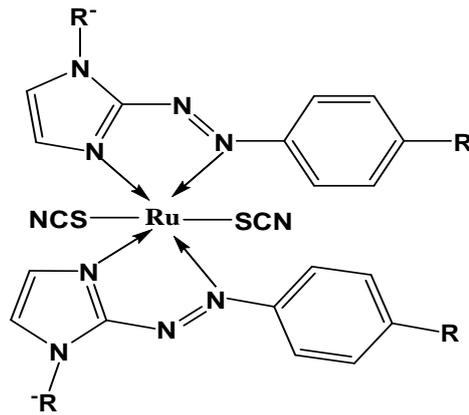
$\text{R}^- = \text{Me}, \text{C}_2\text{H}_5$

كما تم في الدراسة<sup>(٣٦)</sup> تحضير معقدات ثنائية النوى غير متماثلة لأيونات كل من الروثنيوم الثنائي والمولبيدينيوم الرباعي سلكت فيها ذرة الكبريت كليكاند جسرية مع كلا الأيونين الفلزيين وتبين الصيغ الآتية الأشكال الفراغية للمعقدات المحضرة.



$\text{R}^- = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bz}$

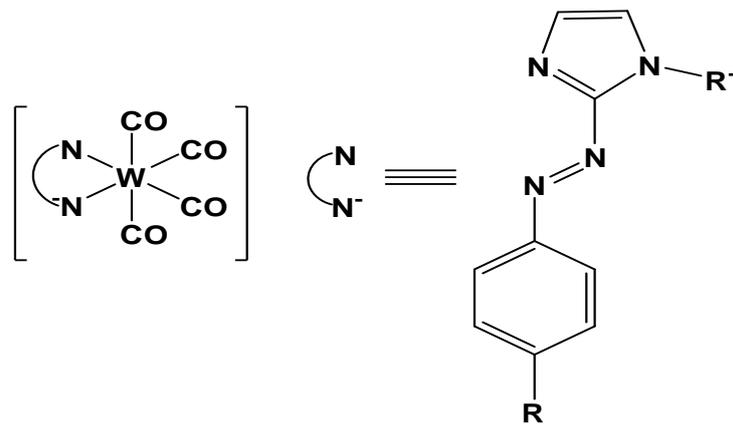
وفي دراسة حديثة<sup>(٣٧)</sup> تم تحضير معقدات مزيج الليكاند لأيون الروثنيوم (II) وذلك من مفاعلة ليكاندات آزوإيميدازول مختلفة مع أحد أملاح الروثنيوم ونورد في أدناه الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة



$R = H, CH_3, Cl$

$R^- = Me, Et$

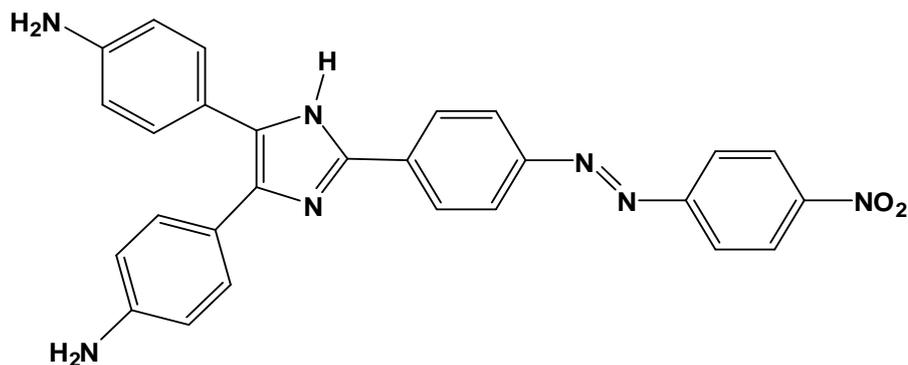
وفي دراسة أخرى<sup>(٣٨)</sup> تم تحضير سلسلة من معقدات مزيج الليكاند لعنصر التتستن (٠) مع أحادي أكسيد الكربون وعدد من ليكاندات الأزو إמידازول ونبين أدناه الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة



$R = H, CH_3$

$R^- = H, CH_3$

كم تم استعمال ليكاندات الأزو إמידازول في مجال البصريات الفيزياوية<sup>(٣٩)</sup> وقد بينت الدراسة ان لهذا النوع من مركبات الأزو دورها البارز كونها كواشف ملونه وقد أثبتت جدارتها في هذا المضمار ونورد مثلاً لهذا النوع المركب ٢- (٤- نايترو فنيل أزو) فنيل-٤،٥- ثنائي (٤- أمينو فنيل) إמידازول والمبينة صيغته الآتية.



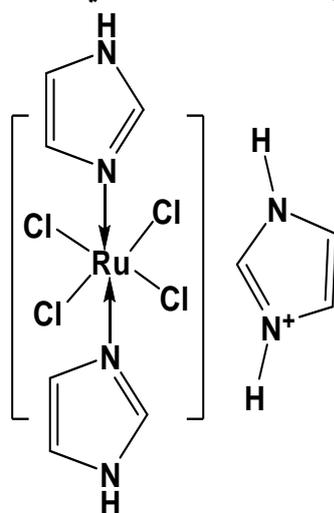
## ١,٤ - تناسق ليكاندات الإيميدازول والأزوايميدازول

## Coordination of Imidazole and Azo Imidazole Ligands

يمكن تفسير عملية التناسق على أنها تفاعل حامض - قاعدة بوصف الذرة أو الأيون الفلزّي حامض لويس كونه يعاني نقصاً إلكترونياً مضافاً لاحتوائه على أوربتالات فارغة يمكنها استيعاب الشحنة الألكترونية المتأتية من الليكاند. ومن البديهي أن عملية التفاعل هذه تعتمد على العديد من العوامل منها ما يتعلق بتكوين الليكاند العضوية من حيث الذرة المانحة أو مجموعة الذرات الداخلة في تركيبها الكيميائي والتي قد تؤدي إلى تكوين الحلقات الكلابية وفيما إذا كانت هذه الحلقات مدغمة من عدمها فضلاً عن عدد أضلاع هذه الحلقات وطبيعة الأواصر المكونة لهذه الحلقة<sup>(٤٠)</sup>.

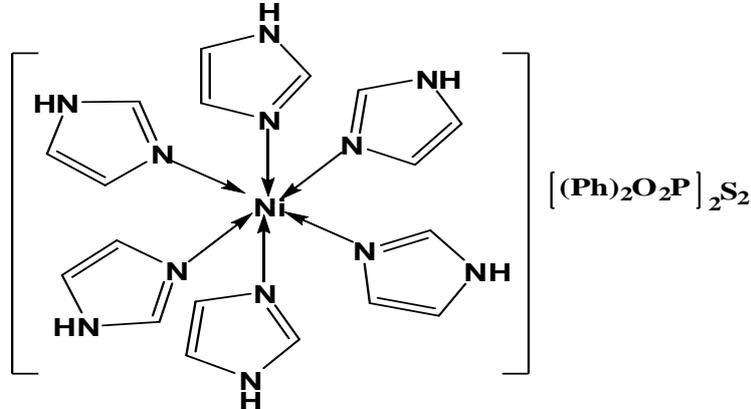
كذلك فإن للنسبة المولية (فلز:ليكاند) أثرها البالغ في استقرار المعقد المتكون فضلاً عن تركيز أيون الهيدروجين أو ما يعرف بالذرة المانحة الحامضية وذلك لمنافسة الأيون الفلزّي للحظوة بالزوج الألكتروني غير المشارك للذرة المانحة المتاحة في الليكاند أو تثبيت البروتون من عدمه عند احتواء الليكاند على مجموعة حامضية يمكنها فقدان البروتون وتهيئة أصرة تناسقية تكافؤية تضفي على المعقد استقراراً إضافياً، خصوصاً إذا ما كان موقع هذه المجموعة في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو الجسرية<sup>(٤١)</sup>.

وقبل الخوض في معرفة طرائق تناسق ليكاندات الأزو إيميدازول مع الأيون الفلزّي يمكن الإشارة بالأيجاز إلى كيفية تناسق جزيئة الإيميدازول أو مشتقاتها. فقد بينت الدراسة<sup>(٤٢)</sup> سلوك جزيئة الإيميدازول كليكاند أحادية المخلب عند تناسق الجزيئة المذكورة مع أيون الروثونيوم(III) لتكوين معقد سداسي التناسق يتوضح تركيبه بالشكل الآتي



يتضح من الشكل أعلاه تناسق جزيئة الإيميدازول غير المتجانسة عن طريق ذرة النيتروجين في الموقع(٣).

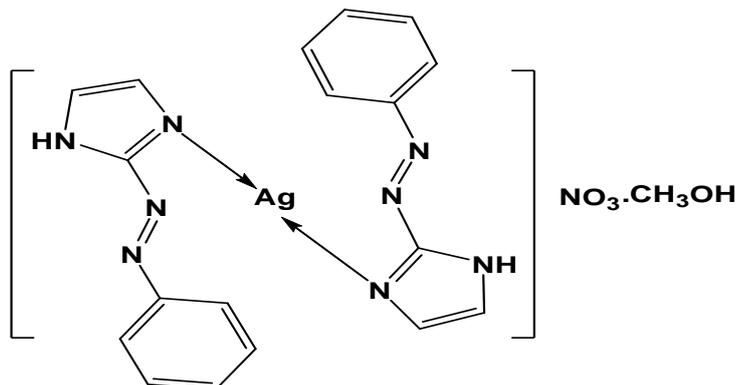
كما بينت دراسة طيف الأشعة السينية<sup>(٤٣)</sup> ارتباط الجزيئة المذكورة مع أيون النيكل (II) لتكوين المعقد ثماني السطوح وأن ذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين ( $>C=N-$ ) هي الذرة المعنية بالتناسق وكما يوضحها الشكل الفراغي الآتي



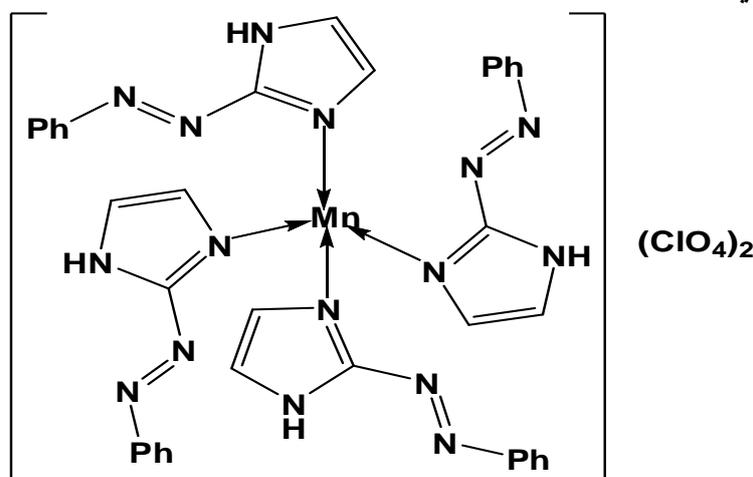
أما ليكاندات الأزو إמידازول فيمكنها التناسق بأساليب مختلفة تبعاً لظروف التفاعل بينها وبين الأيون الفلزي وكذلك بالأعتماد على نوع وموقع المعوضات على الحلقة المرتبطة بمجموعة الأزو الجسرية. وعموماً فإن لوجود مجموعة الأزوميثين ( $-N=N-C=N-$ ) أثرها البالغ في استقرار المعقدات المتكونة بين هذا النوع من الليكاندات والأيونات الفلزية<sup>(٤٤)</sup>. واستناداً إلى ما تم إيضاحه يمكن تصنيف تناسق ليكاندات الأزو إמידازول على ثلاثة أنواع هي

#### ١- ليكاندات أحادية المخلب

ترتبط الليكاند في هذا النوع من التناسق مع الأيون الفلزي بوساطة أصرة تناسقية واحدة وعند إمعان النظر في مواقع التناسق المتاحة وهكذا أنواع من الليكاندات يمكن القول بأن هناك موقعان في الأقل هما ذرة النيتروجين في الموقع (٣) لحلقة الإמידازول وأحدى ذرتي نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية وعند تناسق الذرتان المذكورتان مع الأيون الفلزي تصبح الليكاند حينئذ ثنائية المخلب متعادلة وهذا هو المتوقع. وبالرغم من كل ذلك فقد بينت الدراسة<sup>(٤٥)</sup> أن ناتج تفاعل أيون الفضة (I) مع الليكاند ٢- (فنييل أزو) إמידازول هو المركب نترات بس (٢- فنييل أزو) إמידازول الفضة (I) والمبينه هيئته الفراغية الآتية.



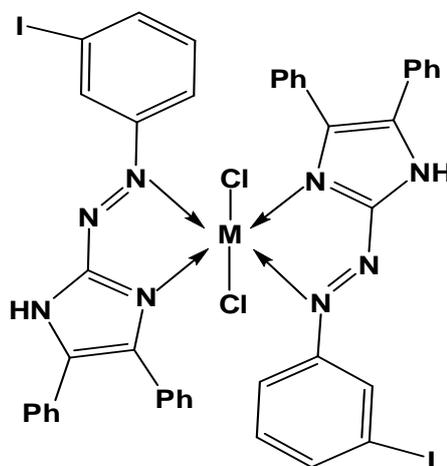
وفي دراسة أخرى<sup>(٤٦)</sup> تم تحضير معقد رباعي السطوح لأيون المنغنيز (II) وذلك من مفاعلة ملح بيركلورات المنغنيز (II) مع الليكاند (HaaiMe) وندرج أدناه الشكل الفراغي للمعقد المذكور.



٢- ليكاندات ثنائية المخلب

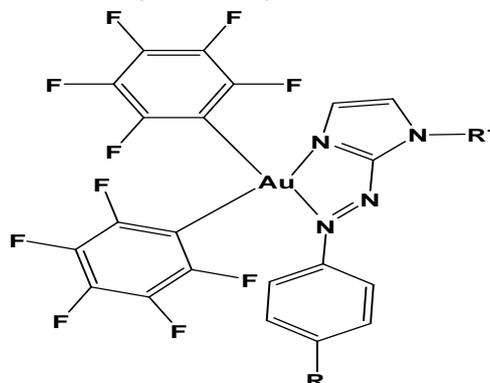
في هذا النوع من الليكاندات يتم الارتباط بينها وبين الأيونات الفلزية عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الإمين ذات الموقع (٣) لحققة الإמידازول وذرة نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية والبعيدة عن الحلقة غير المتجانسة من الليكاند لتكوين حلقة غير متجانسة فلزية خماسية مستقرة مما يضيفي استقرارية على المعقدات الكلابية المتكونة.

لقد حضرت سلسلة من المعقدات ثمانية السطوح<sup>(٤٧)</sup> لبعض أيونات السلسلة الانتقالية الأولى فضلاً عن أيونات المجموعة (IIB) من الجدول الدوري وذلك من مفاعلة الأيونات المذكورة مع الليكاند ٢- (٣- أيودو فنيل أزو) -٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول ونبين في أدناه الصيغة العامة للمعقدات سالفة الذكر.



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

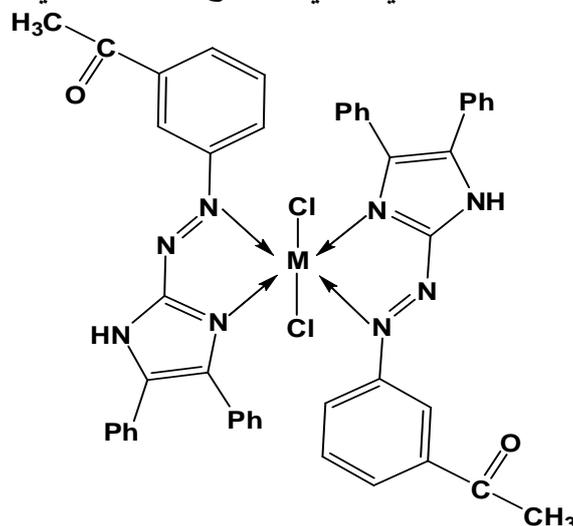
وفي دراسة حديثة<sup>(٤٨)</sup> تم تحضير معقدات مزيج الليكاند لأيون الذهب (III) وذلك من مفاعلة العديد من ليكاندات الأزو مختلفة مع مركب عضوي فلزي لأيون المذكور ونورد في أدناه الصيغة الفراغية المربعة المستوية للمعقدات المحضرة



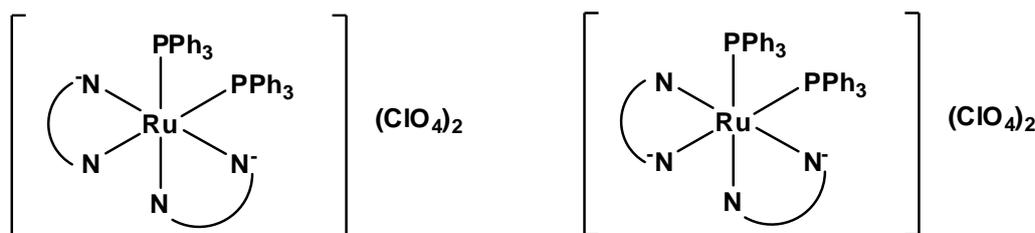
R = H, Me, Cl

R<sup>-</sup> = Me, Et, Bz

وفي دراسة أخرى<sup>(٤٩)</sup> حضرت سلسلة من معقدات العناصر الأنتقالية ثنائية التكافؤ لكل من الكوبلت والنيكل والنحاس زيادة على الأيونات (IIB) ثنائية التكافؤ مع ليكاند الأزو ٢-٣ (أستاييل فنيل أزو)-٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول (3-APAI) وقد بينت النتائج المستحصلة لوسائل التشخيص المتاحة إن النسبة المولية (فلز:ليكاند) (٢:١) مع انعدام الصفة الأيونية للمعقدات المحضرة مما قد يشير إلى إتخاذ المعقدات للشكل الفراغي ثماني السطوح وكما مبين في أدناه



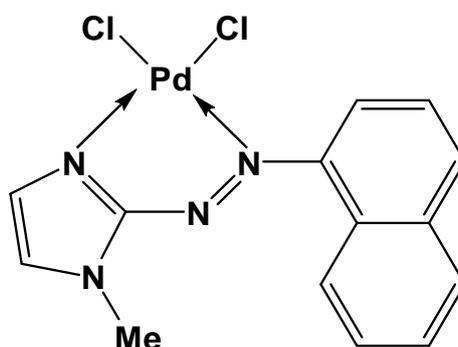
كما تمكنت الدراسة<sup>(٥٠)</sup> من تحضير سلسلة من معقدات مزيج الليكاند للروثونيوم (III) مع بعض من مشتقات الأزو إמידازول المعوضة عند الموقع (١) من حلقة الإמידازول وثلاثي فنيل الفوسفين وقد تم عزل الأشباه الفراغية من نوع (Cis-Cis-Cis) و (Cis-Cis-Trans) وكما توضحها الصيغ الآتية



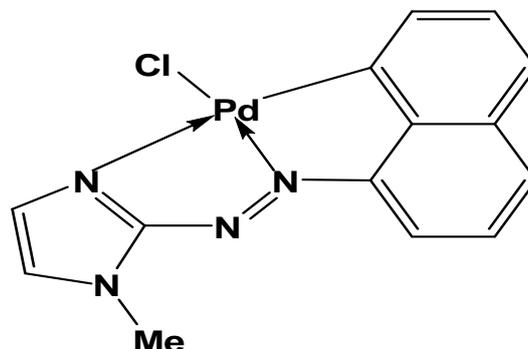
Cis-Cis-Trans

Cis-Cis-Cis

أما تأثير الدالة الحامضية في سلوك هذا النوع من الليكاند فيتضح بجلاء من خلال الدراسة<sup>(٥١)</sup> إذ تم تحضير معقدين لأيون البلاديوم (II) مع الليكاند ١- أنيل-٢- (نفتاليل- $\alpha$ -آزو) إמידازول يسلك فيها الليكاند المشار إليها كليكاند ثنائية المخلب عند الدالة الحامضية (pH=6) وقد تم الحصول على المعقد ذي الشكل المربع المستوي المبينة هيئته الفراغية أدناه



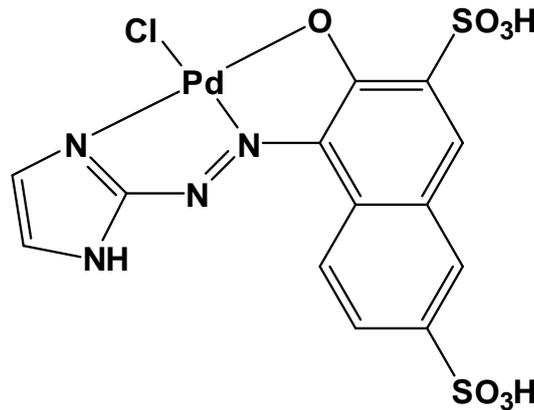
أما المعقد الثاني فقد حضر في الوسط القاعدي الضعيف عند (pH=8) وقد بينت نتائج التحاليل تغير سلوك الليكاند عند فقدانها بروتون ذرة الكاربون (٨) لجزئية النفثالين يعقبها تكون حلقة كلابية خماسية تندغم مع تلك الحلقة الناتجة من تأصر ذرتي نيتروجين الحلقة غير المتجانسة ومجموعة الأزو الجسرية لتصبح الليكاند عندئذ ليكاند ثلاثية المخلب. وكما توضحه الصيغة التالية



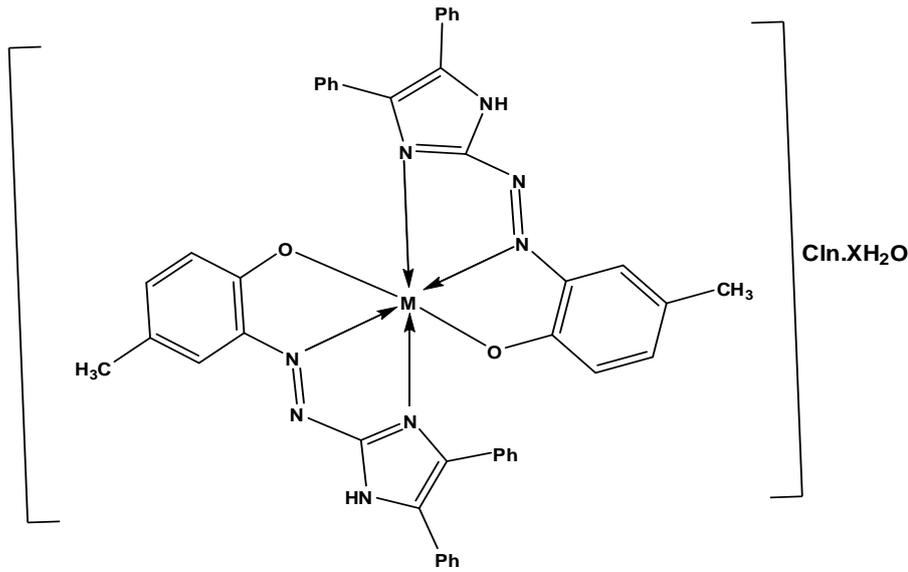
٣- ليكاندات ثلاثية المخلب

يتحقق هذا النوع من الارتباط لليكاندات الأزو إמידازول مع الأيونات الفلزية عند احتوائها على مركز تناسق ثالث مضافاً لذرتي نيتروجين الحلقة غير المتجانسة ومجموعة الأزو سالفتي الذكر وبصورة عامة عند احتواء الليكاند على مجموعة معوضة في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو بشرط احتواء هذه المجموعة على ذرة واهبة لها القدرة على تكوين آصرة تناسقية مع الأيون الفلزي مثالها مجاميع الهيدروكسيل والكاربوكسيل والأمين وغيرها.

ان ارتباط الأيون الفلزي بذرة أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل بعد إزالة بروتونها جراء تغير الدالة الحامضية مضافاً لارتباط هذا الأيون مع ذرتي النيتروجين المذكورتين ليؤدي بالنتيجة إلى تكوين حلقتين فلزيتين خماسيتين مندغمتين مستقرتين. ومن الأمثلة البسيطة على هذا النوع من التناسق معقد البلاديوم (II) مع الليكاند (IACA)<sup>(١٨)</sup> ذي الشكل المربع المستوي وهو ناتج تفاعل ليكاند الأزو غير متجانسة الحلقة المذكورة مع الأيون الفلزي في مدى واسع من الدالة الحامضية (pH=1-7) ونبين في أدناه صيغة المعقد المحضر.



وفي دراسة أخرى<sup>(52)</sup> تم تحضير معقدات ثمانية السطوح لكل من النيكل والنحاس والكاميوم والزنبق ثنائية التكافؤ والكوبلت الثلاثي مع ليكاند الأزو إמידازول [٢-(٢- هيدروكسي -٥- مثيل فنيل) أزو]-٥,٤- ثنائي فنيل إמידازول (HMPAI) تسلك فيها الليكاند سلوكاً ثلاثي المخلب بعد فقدانها بروتون مجموعة الهيدروكسيل المعوضة في الموقع أورثو لحلقة الكريزول المتجانسة والمتصلة بحلقة الإמידازول المعوضة عن طريق مجموعة الأزو ونبين أدناه الصيغة الفراغية المقترحة للمعقدات المذكورة

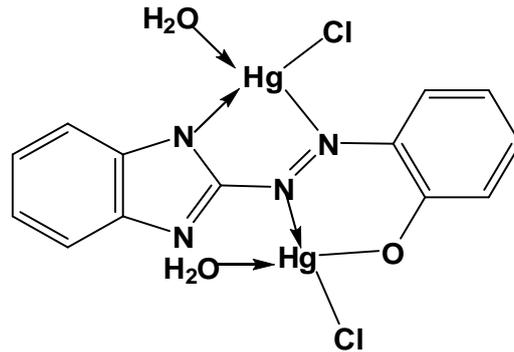


$M = \text{Co(III)}, n=1, X=1$

$M = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)} \text{ and } \text{Zn(II)}, n=0, X=0$

$M = \text{Cd(II)} \text{ and } \text{Hg(II)}, n=0, X=1$

كما بينت الدراسة<sup>(53)</sup> أن الليكاند 2-[(2-هيدروكسي فينيل) آزو] بنزاميدازول تسلك سلوكاً رباعي المخلب عند تناسقها مع أيون الزئبق (II) وذلك باستغلال ذرتي النيتروجين لمجموعة الأزو الجسرية مضافاً لذرة نيتروجين (1) لحلقة الإמידازول الملتحمة بعد فقدانها لبروتونها فيما عُدَّت مجموعة الهيدروكسيل هي موقع التآصر الرابع بعد فقدانها لبروتونها مما يؤدي إلى تكوين حلقتين كلابيتين مندغمتين لأيوني الزئبق وكما مبين في الصيغة أدناه



### Chemistry of nickel(II)

١, ٥- كيمياء النيكل (II) (55,54)

النيكل هو العنصر الثامن من السلسلة الإنتقالية الأولى، وله الترتيب الألكتروني  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ . يعد هذا العنصر غير شائع في القشرة الأرضية (حوالي ١,٠% من القشرة الأرضية) ويمكن الحصول على العنصر المذكور بطريقة اقتصادية من بعض ترسباته مع

الكبريت والزرنيخ والأنتيمون، ويستعمل النيكل في صناعة بعض أنواع الفولاذ (فولاذ النيكل الصلب)، وعادة ما يستعمل في صناعة العملة.

يظهر النيكل نقصاناً بالاستقرارية لحالات التأكسد الواطنة وخلافاً للكوبلت تعد حالة الأكسدة الثلاثية غير مهمة للنيكل. وتعد حالة الأكسدة الثنائية لهذا العنصر هي الحالة التأكسدية المهمة في محاليله. فلز النيكل مادة لينة تقاوم التآكل لذا يستعمل في صناعة أوعية حفظ الأغذية، وفي أدوات حفظ المواد الصيدلانية، وفي صناعة الأغراض التي تتطلب استعمال مواد غير سامة تقاوم التآكل، كما يستعمل في المحفزات التي تدخل في العمليات الصناعية. الأيون المائي للنيكل (II) أخضر اللون. وتتبلور كثيراً من الأملاح المائية ذات اللون نفسه مثل النترات والكبريتات والكاربونات. وبسبب الاستقرارية العالية لهذا الأيون فإن تفاعلات أكسدة - اختزال غير مألوفة في محاليل النيكل الثنائي المائية.

يكون النيكل (II) الكثير من المعقدات سداسية التناسق ثمانية السطوح كما يكون معقدات خماسية التناسق كما أن له معقدات رباعية التناسق مربعة مستوية أو رباعية السطوح. وتتصف معقدات النيكل ذات الشكل الأخير بأنها الأقل شيوعاً من معقدات الكوبلت (II) المماثلة لها في الهيئة الفراغية.

أن عملية استبدال جزيئات ماء التناسق لأيون النيكل (II) سداسي الماء بليكاندات أخرى تحتوي على ذرات نيتروجين أو فسفور تؤدي إلى تغير لون المعقد من الأخضر إلى البنفسجي. كما أن ترتيب رباعي السطوح هو الأفضل مقارنة بالهيئة المربعة المستوية بسبب طاقة البرم المزدوج وطاقة التناظر الألكتروستاتيكي القليلة. كما أن الترتيب المربعي المستوي هو الأكثر استقراراً وتفضيلاً في حالة كون الأصرة (نيكل - ليكاند) تساهمية قوية (تأصّر  $\sigma$  و  $\pi$ ) وذلك لقوة الأصرة وقصرها. ومن أنواع الليكاندات المذكورة هي ثنائي مثيل كلايوكسيم (DMG) والتي تكون معقداً أحمر اللون مع النيكل (II) ذي الشكل المربع المستوي.

### Stability of Complexes

### ٦,١ - استقرارية المعقدات

نظراً لما يصاحب ذرة الفلز المركزية والليكاند من متغيرات ناتجة عن المذيبات المختلفة ودرجة الحرارة وظروف الحالة الصلبة للمعقد، فإن موضوع استقرار المعقدات الفلزية يعتبر من المواضيع البالغة الأهمية لذلك فإن الطريق الأمثل لدراسة استقرارية معقد ما هي بالمحافظة قدر الإمكان على ثباتية المتغيرات (56).

وتعد الاستقرارية من الخصائص المهمة في كيمياء المركبات التناسقية لتعاملها مع سلوك هذه المركبات في المحلول. فالمركب التناسقي في حالته الصلبة يمكن تخزينه لمدة طويلة تحت ظروف مناسبة أما إذا تمت إذابته في مذيب مناسب فإنه يستطيع العودة إلى مكوناته أو

الخضوع إلى تفاعلات مختلفة وفي بعض الأحيان يحصل استبدال من قبل المذيب مع بعض جزيئات الليكاند، ولكن إذا لم يحدث أي تغيير في تركيب المركب التناسقي في المحلول يقال له مستقر<sup>(٥٨،٥٧)</sup>. واستقراريته هذه ينظر لها من منظورين :

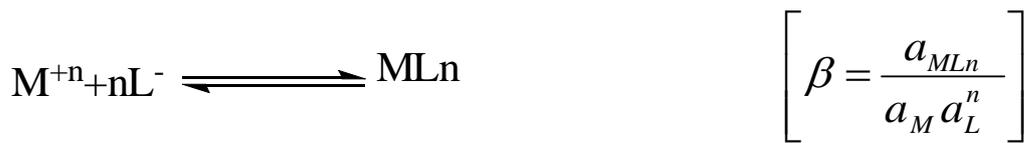
١- الاستقرار الثرموديناميكي والذي يقود إلى أقل طاقة حرة للنظام ويقصد به مدى تكون صنف معين أو التحول إلى صنف آخر تحت ظروف معينة عندما تصل المنظومة إلى حالة التوازن. ويتعامل هذا النوع من الاستقرار مع طاقة آصرة (فلز- ليكاند) ومع المتغيرات الثرموديناميكية المختلفة وثوابت الاستقرار<sup>(٥٩)</sup>.

٢- الاستقرار الحركي ويتمثل بالسرعة التي تنتقل بها المنظومة إلى حالة التوازن ويتعلق بدراسة سرعة وميكانيكية نوع من تفاعلات المعقد الأيوني مثل تفاعلات التعويض الأيزوميري Substitution Isomerization والراسيمي Racemization وتفاعلات الأنتقال الإلكتروني<sup>(٦٠)</sup>.

### Stability Constant

### ٧، ١- ثوابت الاستقرار

يمكن التعبير عن كمية الترابط الذي يحدث في المحلول المحتوي على أكثر من صنف في حالة توازن بالاستقرار (stability) وكلما أزداد ذلك الترابط بين الأصناف المختلفة زادت الاستقرار والثبات للمعقد الناتج. ويمكن وصف علاقة قوى تداخل الأيون الفلزي وليكانده مع قوى تداخل الأيون الفلزي والمذيب بوساطة ما يسمى بثابت الاستقرار، فقد وجد أنه في المزيج المتفاعل للأيون الفلزي والليكاند في حالة الأتزان وعند درجة حرارة معينة يكون ناتج فعاليات المواد الناتجة مقسوماً على ناتج فعاليات المواد المتفاعلة<sup>(٦١،٥٦)</sup> مساوياً لقيمة ثابتة.



إذ أن:

$\beta$  : ثابت الاستقرار

a : الفعالية

M : الفلز

L : الليكاند

n : عدد المولات

$$a = [C] \gamma$$

وفي المحاليل المخففة جداً يأخذ ( $\gamma$ ) القيمة العددية (1) عندئذٍ يمكن تطبيق التركيز بدل الفعالية.

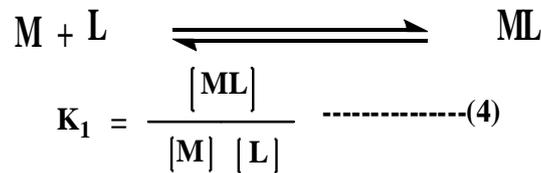
$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \text{-----(3)}$$

فكلما ازدادت قيمة ثابت الاستقرار سيزداد 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.

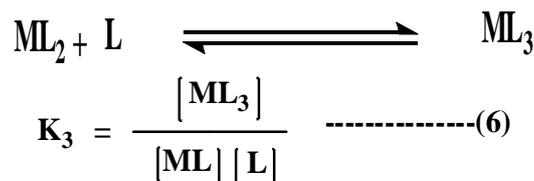
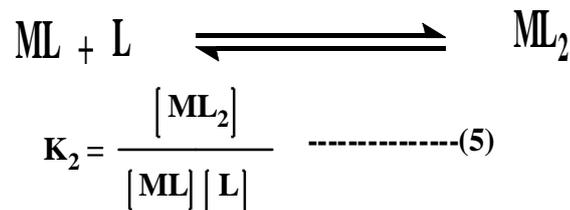
إن تتاسق الأيون الفلزي في المحلول المائي مع الليكاندات يتضمن استبدال جزيئات الماء بجزيئات الليكاند، وأن الخطوة الأولى في استبدال جزيئات الماء<sup>(٦٢)</sup> موضحة على النحو الآتي.

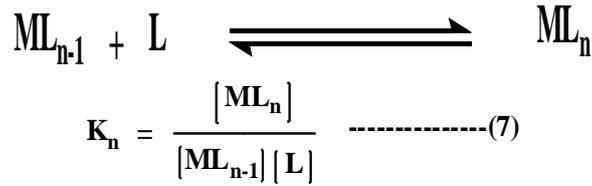


وللسهولة فإن هذه التوازنات تكتب عادة على النحو الآتي



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





حيث أن  $k_1, k_2, k_3, \dots$  الخ هي ثوابت التكوين (الاستقرار) التدريجية للمعقدات  $ML, ML_2, \dots, ML_3$  الخ. ومن المعادلة (٣) يتم التعبير عن ثابت الاستقرار للتفاعل الكلي ( $\beta_n$ ) والذي يمثل حاصل الثوابت التدريجية لمراحل تكوين المعقد

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n \text{-----}(8)$$

ولغرض معرفة قيم ثوابت الاستقرار لا بد من دراسة تراكيز النوعيات المختلفة الموجودة في مخاليط ذات إتران واسع، تحتوي على الأيون الفلزّي والليكاند بنسب مختلفة. ومن الضروري أيضاً تعيين عدد الخطوات في عملية الأتران، 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 تترافق بعض الليكاندات بفعل المذيب<sup>(٦٣)</sup>. وهناك عدة طرق يمكن من خلالها حساب ثوابت الاستقرار ولكن الطريقة الطيفية (Optical Method) والتي تعتمد على الأختلاف باللون أو الأختلاف بامتصاص الأطياف بين الأيونات الفلزّية الحرة والأيونات المعقدة هي الطريقة المتبعة في دراستنا هذه.

## Thermodynamic of Complexes

## ٨، ١ - الدينامية الحرارية للمعقدات

يتعامل الترموديناميك مع خصائص الأنظمة في حالة التوازن ويعطي علاقات مضبوطة بين القياسات المتنوعة، فالنظام يمكن أن يشهد بعض مظاهر الانتظام رغم السلوك الفوضوي العام لعناصره المنفردة بحيث تبقى جميع الخواص العيانية للنظام ثابتة<sup>(٦٤)</sup>.

ويستند الترموديناميك الذي يهتم بتغيرات الطاقة وتحولات أشكالها المختلفة (الحرارية والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والكيميائية... الخ) من واحدة لأخرى على بعض القوانين التي تتحكم بسلوك المادة الأجمالي في النظام، وعلى أساس التطبيقات الكونية لهذه القوانين يجد الترموديناميك استخداماً ليس فقط في الكيمياء فحسب بل في مجالات أخرى كالهندسة<sup>(٦٥)</sup> والفيزياء<sup>(٦٦)</sup> والبيولوجيا<sup>(٦٧)</sup>.

ان هدف الترموديناميك هو وضع معلمة يعبر عنها بدلالة خواص النظام لتخمين قابلية النظام على تغير حالته ذاتياً (تلقائياً) وأمكانية إجراء التحولات الفيزيائية أو الكيميائية المفروضة. وكذلك يسهم الترموديناميك في معرفة المدى الذي تصل إليه العملية (التفاعل الكيميائي) بصورة خاصة تحت بعض الشروط المعينة بعد التأكد من إمكانية حصولها، إذ يستطيع العاملون في

مجال الكيمياء إجراء تفاعل معين تحت شروط (ظروف) معينة لإنتاج المادة المطلوبة مع الإختزال في الزمن والمواد إذا كانت هناك بعض المعلمات التي تستند على الخواص المعروفة للمواد المتفاعلة والتي يمكن من خلالها معرفة كمية الناتج وهل يزداد هذا الناتج تحت ظروف معينة وكذلك معرفة الجدوى الاقتصادية للمادة الناتجة فيما إذا كانت مهمة إقتصادياً<sup>(٦٨,٦٩)</sup>.

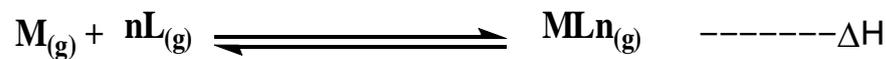
بالرغم من كون الترموديناميك يمكن عده أداة نظرية قوية إلا إنه يمتلك بعض التحديدات الملازمة له، فهو يستطيع التنبؤ بإمكانية إجراء العملية ولكن ليس نجاحها، وذلك لأن ظاهرة إمكانية إجرائها تستند على الحالة الأولية والنهائية للعملية ولا تهتم بالعقبات التي تعترض طريق التغير بين الحالة الأولية والحالة النهائية.

كما لا يستطيع الترموديناميك التكهّن بمقدار الزمن اللازم لإكمال التفاعل، فهو لا يدرك عائق طاقة التنشيط الكبير للتفاعل. وكون الترموديناميك لا يعتمد على التركيب الذري والتركيب الجزيئي، لذا فلا يمكنه التنبؤ بميكانيكية التغير من الحالة الأولية إلى الحالة النهائية وهذه المعلومات يمكن الحصول عليها من الحركيات الكيمياءوية (Chemical Kinetics) وليس من اعتبارات الترموديناميك لوحدها<sup>(٧٠)</sup>.

## ٩,١ - علاقة ثوابت الاستقرار بالعوامل الترموديناميكية

### The Relation between Stability Constants and Thermodynamic Parameters

يمكن الحصول على إنتالبي عملية تكوين المعقد بالحالة الغازية من قياس طاقات الأواصر التناسقية المتكونه بين الفلز و الليكاندات.



ومن المفيد حساب إنتالبي العمليات المتعاقبة لتكون الأواصر في المركب المعقد مباشرة أو غير مباشرة، لذلك ينبغي استعمال نتائج أقل مثالية من نتائج التجارب في الحالة الغازية، وقد وجد إنتالبي تفاعلات تكوين المعقد في المحلول الذي يعتبر الماء فيه الوسط المذيب في أغلب الأحيان، إذ أمكن حساب إنتالبي هذه التفاعلات من الفرق بطاقات الأصرة (M-OH<sub>2</sub>)

و(M-L) كما إنه يشتمل على طاقات التمدوب (Solvation Energies) للأيون المعقد والليكاند التي يمكن حسابها في بعض الحالات<sup>(٦٤،٦١)</sup>.

وعملياً تستنتج إنتالبي التفاعلات المشتملة على الإضافة المتعاقبة للعضيدات إلى الأيون الغلزي المركزي من قياس ثوابت الإتران لهذه العمليات والتي تسمى بالإتزانات الفردية أو ثوابت التكوين (الاستقرار) المتعاقبة (Stepwis Formation Constants) وناتج هذه الثوابت يمثل ثابت الاستقرار الكلي  $\beta_n$  (Overall Formation Constant) المذكور سلفاً<sup>(٧١)</sup>.

أن 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  $\beta$  هو درجة الحرارة، وبذلك يتضح إن هذا الثابت لا يعتمد على التركيب في حالة التوازن<sup>(٧٢،٦٠)</sup> ويرتبط بتغير الطاقة الحرة بالمعادلة التالية

$$\Delta G = -RT \ln \beta \quad \text{----- (9)}$$

ويمكن كتابتها على النحو الآتي

$$\ln \beta = -\Delta G/RT \quad \text{----- (10)}$$

وإذا فاضلناها بالنسبة لدرجة الحرارة تحت شروط الحالة القياسية نحصل على

$$\left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

$$\left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\Delta G^\circ}{T} \right] \quad \text{----- (11)}$$

وعند ضغط ثابت فإن

$$\left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T}$$

لذا يمكن كتابة المعادله (١١) كآتي

$$\left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{----- (12)}$$

إذ إن  $\Delta H^\circ$  هو إنتالبية التفاعل (التغير في الإنتالبية الذي يصحب وحدة تقدم التفاعل تحت شروط الحالة القياسية) ، أي إن

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{product}} - \Delta H^\circ_{\text{reactants}}$$

وتعرف المعادلة رقم (١٢) بمعادلة فان ت هوف (Vant Hoff's equation)

$$\frac{-1}{T^2} dT = d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{وبما أن}$$

لذا فمن الممكن التعبير عن معادلة فان ت هوف بالشكل الآتي

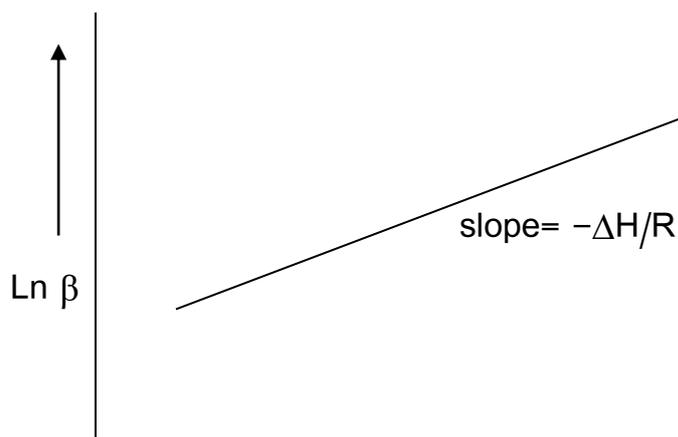
$$\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial (1/T)}\right)_P = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad \text{----- (١٣)}$$

$$d \ln \beta = -\frac{\Delta H^0}{R} d(1/T)$$

$$\int d \ln \beta = -\frac{\Delta H^0}{R} \int d(1/T)$$

$$\ln \beta = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \text{CONSTANT} \quad \text{----- (١٤)}$$

وتدعى معادلة (١٤) بمعادلة فان ت هوف التكاملية  
 وطبقاً لهذه المعادلة فإنه من الممكن تقدير  $\Delta H$  من ميل المنحني (slope =  $-\Delta H/R$ ) الناتج  
 من رسم  $\ln \beta$  مقابل  $1/T$  كما مبين في الشكل الآتي



$\xrightarrow{1/T}$   
 الشكل (١-١) العلاقة الخطية بين  $\ln \beta$  مقابل  $1/T$

أما في حالة الأنظمة الغازية المتجانسة فإنه يمكن أخذ تكامل المعادلة (١٣) على مدى درجة الحرارة  $T_1$  إلى  $T_2$  لتعطي

$$\ln \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \text{-----} (15)$$

ويشترط فيها بقاء  $\Delta H^\circ$  ثابتة عملياً.

وهكذا فمن الممكن الإستفادة من هذه المعادلة في تعيين  $\Delta H^\circ$  من معرفة قيم ثوابت التوازن عند درجتين حراريتين مختلفتين مع الأخذ بنظر الاعتبار أنه لا يمكن بقاء  $\Delta H^\circ$  ثابتة على مدى واسع من درجات الحرارة لذا لا بد من مراعاة أن يكون الفرق في درجات الحرارة صغيراً. أما بالنسبة لقيمة  $\Delta S^\circ$  فإنه يمكن تعيينها بالإعتماد على معادلة جيبس للطاقة الحرة Gibbs Free Energy والتي تجمع بين المتغيرات الترموديناميكية الثلاثة وهي التغير في الإنتروبي  $\Delta S^\circ$  والإنتالبي  $\Delta H^\circ$  والطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  (٧٣) وتعطى هذه المعادلة على النحو الآتي

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{-----} (16)$$

### الهدف من البحث

تناغماً مع الدراسات الحديثة التي واكبت التطور العلمي والتي أظهرت اهتماماً كبيراً وأكثر تفصيلاً بمركبات الأزو التناسقية ارتأينا في بحثنا هذا اجراء الدراسات الآتية:

١. تحضير ليكاندات أزو غير متجانسة الحلقة.
٢. تحضير معقدات جديدة لأيون النيكل (II) مع الليكاندات المحضرة.
٣. دراسة الظروف الفضلى من وسط التفاعل وتركيز كل من أيون النيكل (II) والليكاند وتحديد الزمن الأفضل لإتمام التفاعل ودرجة الحرارة الفضلى اللازمة لتحضير المعقدات الصلبة.
٤. دراسة التكافؤية اللازمة لتحضير المعقدات الصلبة ودراسة مواقع تناسق الليكاندات المحضرة مع أيون النيكل (II) ومعرفة سلوك الليكاندات فيما إذا كانت أحادية أو ثنائية السن.

٥. دراسة الاستقرارية بوساطة حساب ثوابت الاستقرار طيفياً من خلال اعتماد النسبة المولية لمعقدات أيون النيكل (II) مع الليكاندات في محاليلها الكحولية ولمدى من درجات الحرارة تراوح بين (0-50 °C).

٦. دراسة السلوك الفيزيائي من خلال حساب بعض المعلمات الفيزيائية مثل المتغيرات الترموديناميكية ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) وضمن المدى الحراري الوارد في الفقرة (٥) أعلاه.

## Experimental Part

## ٢- الجزء العملي

يتضمن طرائق تحضير الليكاندات المستخدمة في هذه الدراسة ومعداتها ودراسة صفاتها، فضلاً عن حساب ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية. وقد غُسلت جميع الأدوات الزجاجية بالماء المقطر وجُففت جيداً قبل الاستخدام.

## Chemicals

## ١,٢- المواد الكيميائية

تم استخدام مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة ومن مناشيء مختلفة ويبين الجدول المواد المستخدمة في البحث والشركات المجهزة لها.

جدول (١-٢): المواد الكيميائية المستخدمة.

ت	الأسم باللغة العربية	الرمز الكيميائي والأسم باللغة الانكليزية	الشركة المصنعة	درجة النقاوة %
١	بنزل	$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil	Fluka	> ٩٨
٢	سداسي مثلين رباعي الأمين	$C_6H_{12}N_4$ Hexa methylen tetra amine	Fluka	> ٩٨
٣	خلات الأمونيوم	$CH_3CO_2NH_4$ Ammonium acetate	Fluka	> ٩٨
٤	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH Sodium hydroxide	B.D.H	٩٨
٥	حامض الخليك الثلجي	$CH_3COOH$ Glacial acetic acid	B.D.H	٩٩,٨
٦	حامض الهيدروكلوريك	HCl Hydrochloric acid	B.D.H	٩٩,٥
٧	هيدروكسيد الأمونيوم	$NH_4OH$ Ammonium hydroxide (Conc.)	B.D.H	٩٩,٨
٨	إيثانول مطلق	$C_2H_5OH$ Ethanol (Abs.)	Hayman	٩٩,٩

ت	الأسم باللغة العربية	الرمز الكيميائي والأسم باللغة الانكليزية	الشركة المصنعة	درجة النقاوة %
٩	كلوريد النيكل (II) سداسي الماء	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ Nickel (II) chloride hexahydrate	Merk	٩٨
١٠	نترتيت الصوديوم	$NaNO_2$ Sodium nitrite	Merk	٩٩
١١	أنيلين	$C_6H_7N$ Aniline	B.D.H	٩٨
١٢	٤- نايترو أنيلين	$C_6H_6N_2O_2$ 4- Nitro aniline	B.D.H	٩٩
١٣	٣- نايترو أنيلين	$C_6H_6N_2O_2$ 3- Nitro aniline	B.D.H	٩٩
١٤	٢- نايترو أنيلين	$C_6H_6N_2O_2$ 2- Nitro aniline	B.D.H	٩٩
١٥	٤- مثل أنيلين	$C_7H_9N$ 4-Methyl aniline	B.D.H	٩٩
١٦	٣- مثل أنيلين	$C_7H_9N$ 3-Methyl aniline	B.D.H	٩٩
١٧	٢- مثل أنيلين	$C_7H_9N$ 2-Methyl aniline	B.D.H	٩٩

## Apparatus

## ٢،٢ - الأجهزة المستخدمة

أستعملت الاجهزة الآتية في القياسات التحليلية والطيفية والفيزيائية للكاندات المحضرة ومعداتها

وعلى النحو الآتي:

١- جهاز قياس درجات الإنصهار

Melting Point, SMP31

● إنكليزي الصنع.

● يقيس درجة الإنصهار كهروحرارياً.

● في جامعة الكوفة - كلية التربية للبنات - قسم الكيمياء.

٢- مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

Shimadzu-UV-1800

● ياباني الصنع.

● استخدم لمسح أطيف الليكاندات ومعقداتها لبناء منحنيات المعايرة فضلاً عن حساب ثوابت

الاستقرار.

٣- مطياف الأشعة المرئية

TRSP-722 Spectrophotometer

● كوري الصنع.

● استخدم في قياس إمتصاص المحاليل عند الأطوال الموجية المعنية في عموم التجارب

● في جامعة كربلاء - كلية التربية - قسم علوم الحياة - مختبر الدراسات العليا.

٤- مطياف الأشعة تحت الحمراء

Shimadzu-FTIR 8400 Series

● ياباني الصنع.

● استخدم في قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها الصلبة.

٥- الحمام المائي

Jeio Tech, BS 11

● كوري الصنع.

● استخدم للحصول على درجة الحرارة المطلوبة للمحاليل قيد الدراسة.

٦- الفرن الكهربائي

Memmert, Modell : 100-800

● ألماني الصنع.

● استخدم لتجفيف الزجاجيات والمركبات المحضرة.

٧- جهاز التوصيلية الكهربائية المولارية

Inolab Cond. 720, WTW 82363 Wellheim

● ألماني الصنع.

● لقياس التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات المحضرة.

٨- جهاز التحليل الدقيق للعناصر

Micro Analytical Unit. 1108 CHN-O Elemental Analyzer

● ايطالي الصنع

● لتعيين نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين لبعض الليكاندات ومعقداتها الصلبة.

● في جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

٩- جهاز قياس نسبة الفلز

GBC 933 Plus

● أسترالي الصنع.

● لتعيين تركيز الأيون الفلزي في المعقدات موضوع البحث

● جامعة بغداد - كلية العلوم - قسم الكيمياء - المختبر الخدمي.

١٠- جهاز قياس المغناطيسية

Magnetic Susceptibility Balance , Johnson Matthey

● انكليزي الصنع.

● لقياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الصلبة المحضرة.

● في جامعة النهرين - كلية العلوم - قسم الكيمياء.

### Preparation of Ligands

٣,٢- طرائق تحضير الليكاندات

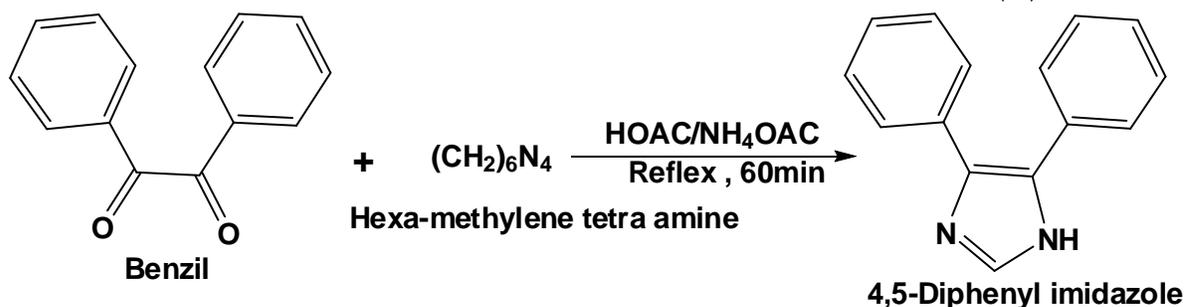
#### 4,5- Diphenyl imidazole (R)

A : تحضير المادة الأولية

تم اعتماد طريقة تكاثف ألفا - ثنائي الكربونيل مع الأمونيا والألديهايد لتكوين مشتق الأميدازول وذلك بمفاعلة البنزل مع سداسي مثيلين رباعي الأمين بوجود حامض الخليك الثلجي للحصول على الناتج، فقد أُضيف (100ml) من حامض الخليك الثلجي الى مزيج من (4.2 gm ، ٠,٠٢ mole) من البنزل و (٠,٠٣٧ mole ، ٠,٥١٨ gm) من سداسي مثيلين رباعي الأمين و (٢٥٠ ml) وُضد المحلول لمدة (٦٠ min) باستعمال المكثف العاكس، ثم نُقل المحلول بعد تبريده إلى بيكر سعة (1L) وُخفف بإضافة (٤٠٠ ml) ماء المقطر. رُسب مشتق الأميدازول بإضافة محلول هيدروكسيد

الصوديوم (١٠%) وتمت إعادة بلورته من الإيثانول للحصول على راسب أبيض<sup>(٧٤)</sup>. جُفِّف الراسب بواسطة الفرن الكهربائي عند درجة حرارة (٥٠°C) ولمدة (480 min). وقد أُدرجت نسبة الناتج ودرجة إنصهاره وبعض من خصائصه الفيزيائية في جدول (٢-٢). وتوضح المعادلة الآتية تفاعل تحضير

المادة الأولية (R)



### Preparation of Azo Compounds

B: تحضير مركبات الآزو

#### 2-(Phenyl azo) – 4,5 diphenyl imidazole (L<sub>1</sub>)

● تحضير المركب

أذيب (0.8 ml) من الأنيلين في مزيج مكون من (١٥ ml) من (١١ مولاري) حامض الهيدروكلوريك و (٥٠ ml) ماء مقطر. بُدِّد المزيج إلى درجة حرارة (٠°C) وأضيف له محلول (٠,٦٩ gm ، ٠,٠١ mol) من نترات الصوديوم المذاب في (١٠ ml) ماء مقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم إرتفاع درجة الحرارة فوق (٥٠°C) وبعد إتمام الإضافة تُرك المحلول لمدة (١٥ min) لإتمام عملية الأزوتة. أُضيف بعد ذلك محلول ملح الدايزونيوم الناتج قطرة قطرة مع التحريك المستمر إلى محلول (٢,٢ gm ، ٠,٠١ mol) من مشتق الأميدازول المذاب في مزيج من الإيثانول (١٠٠ ml) مع (٥٠ ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٠%) والمبرد إلى درجة حرارة (٠°C) فلو حظ اصطباغ المحلول باللون البرتقالي، وتُرك المحلول إلى اليوم التالي. بعدها أُضيف حامض الهيدروكلوريك المخفف للحصول على الدالة الحامضية (pH=6) فلو حظ تكون راسب برتقالي، رُشِح وغُسل عدة مرات بالماء المقطر وأعيدت بلورته من الإيثانول الساخن ثم جُفِّف في الهواء.

● بنفس الطريقة أعلاه حُضرت المركبات (L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub> و L<sub>7</sub>) وذلك باستخدام (1.38 gm , 0.01 mole) من المواد (2-Nitro aniline و 3-Nitro aniline و 4-Nitro aniline)

لتحضير

2-[ (4-Nitro phenyl) azo ] -4,5-diphenyl imidazole (L<sub>2</sub>) -

2-[ (3-Nitro phenyl) azo ] -4,5-diphenyl imidazole (L<sub>3</sub>) -

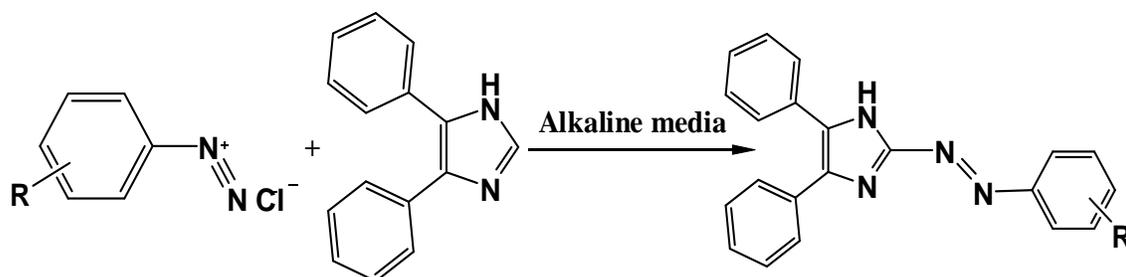
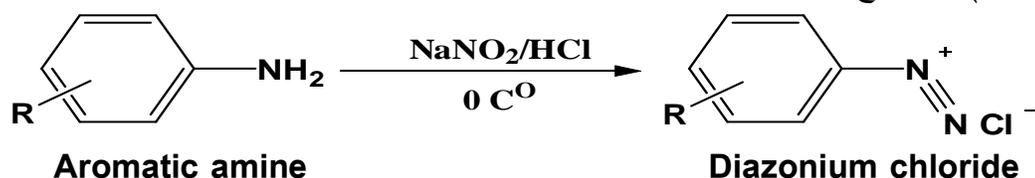
2-[ (2-Nitro phenyl) azo ] -4,5-diphenyl imidazole (L<sub>4</sub>) - استخدام (1.07 gm ,0.01 mol) من المواد (2-Methyl و 3-Methyl aniline و 4-Methyl aniline) و 2-Methyl aniline) لتحضير

2-[ (4-Methyl phenyl) azo ] -4,5-diphenyl imidazole (L<sub>5</sub>) -

2-[ (3-Methyl phenyl) azo ] -4,5-diphenyl imidazole (L<sub>6</sub>) -

2-[ (2-Methyl phenyl) azo ] -4,5-diphenyl imidazole (L<sub>7</sub>) - على التوالي.

وقد أُدرجت نسب النواتج ودرجات الإنصهار وبعض الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة هذه في جدول (٢-٢). وتوضح المعادلات الآتية سير تفاعل تحضير الليكاندات.



**Diazonium chloride**

**4,5-Diphenyl imidazole**

**2-[(Phenyl derivatives)azo]  
-4,5-diphenyl imidazole**

R = H, p-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>, o-NO<sub>2</sub>, p-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, and o-CH<sub>3</sub>

### Preparation of Ligands Solutions

٢،٤- تحضير محاليل الليكاندات

حُضرت محاليل كل من ليكاندات الأزو (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, و L<sub>7</sub>) وبتركيز (1×10<sup>-3</sup> مولاري) لكل ليكاند وذلك بإذابة الوزن اللازم من الليكاندات العضوية الصلبة المحضرة في الفقرة (٢،٣) من هذا الفصل في (١٠٠ ml) من الإيثانول المطلق كما حُضرت تراكيز مخففة لهذه الليكاندات تراوحت بين (5×10<sup>-6</sup> - 1×10<sup>-6</sup> مولاري) بعد إجراء التخفيف المطلوب من المحاليل المرجعية.

### Preparation of Metal Solutions

٢،٥- تحضير محاليل الأيون الفلزي

تم تحضير المحاليل المرجعية لأيون النيكل (II) بتركيز (1×10<sup>-3</sup> مولاري) وذلك بإذابة

(0.0962 gm) من الملح ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) في (100 ml) من الكحول الأيثيلي المطلق. وقد حُضرت تراكيز مختلفة مماثلة في تركيزها لتراكيز محاليل الليكاندات والمذكورة في الفقرة (٤,٢) بعد إجراء التخفيف المطلوب من المحلول المرجع.

### Preparation of Buffer Solutions

### ٦,٢ - تحضير المحاليل الدائرية

حُضرت المحاليل الدائرية بتركيز (0.01 مولاري) من إذابة (0.7708 gm) من ملح خلات الأمونيوم في (1 L) من الماء المقطر. وللحصول على الدالة الحامضية المطلوبة تمت إضافة قطرات من محلول الأمونيا المركزة أو حامض الخليك المركز الى محلول خلات الأمونيوم قبل إكمال الحجم المطلوب. وحُضرت المحاليل الدائرية المطلوبة عند (pH = 4 , 7 , 10).

### ٧,٢ - تحديد الوسط الامثل لتكوين المعقد

### Determination of The Optimum Media to Complex Formation

تم مزج محلول النيكل (II) مع ما يقابله من الحجم والتركيز نفسه من محلول الليكاند. أعقبها إضافة ثلاث قطرات من المحلول الدائري (pH=4)، وقد كُترت العملية نفسها مع المحاليل الدائرية الأخرى عند (pH=7 و pH=10) وقد جرى تعيين الوسط الأفضل (قاعدي أو متعادل أو حامضي) اعتماداً على الشدة اللونية الملاحظة للمحاليل الناتجة.

### ٨,٢ - تحديد الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{\text{max}}$ ) لمحاليل مزج الأيون الفلزي والليكاندات

### Determination of ( $\lambda_{\text{max}}$ ) to Solutions of The Metal with The Ligands

تم مزج محلول ملح النيكل (II) مع ما يقابله من الحجم والتركيز نفسه من محلول الليكاند في أنبوبة اختبار، بعدها أُضيف قطرات من المحلول الدائري الخاص بكل معقد مع الرج جيداً إذ لوحظ حصول تغير في لون المحلول دلالة على تكوين المعقد، ثم حدد الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{\text{max}}$ ) للمحلول الناتج بإجراء المسح الطيفي له في جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis.) وللمدى (1100-190 نانومتر).

### ٩,٢ - إعداد منحنيات المعايرة للمعقدات الفلزية

### Determination of Calibration Curves of Metal's Complexes

لغرض تحديد منحنى معايرة معقدات النيكل (II) مع ليكاندات الأزو ( $\text{L}_1, \text{L}_2, \text{L}_3, \text{L}_4, \text{L}_5, \text{L}_6$  و  $\text{L}_7$ ) تم تثبيت أفضل الظروف لتكوين كل معقد وكالاتي

A: تعيين التركيز الأفضل لليكاند

### Determination of The Optimum Concentration of Ligand

لتحديد التركيز الأفضل من الليكاند (L) تم التعامل مع تراكيز مختلفة منها تراوحت بين  $5 \times 10^{-4}$  (مولاري) والمحضرة في الفقرة (٤,٢) وجرى مزج حجوم متكافئة (3ml) من كل تركيز مع مايقابله من الحجم لمحلول أيون النيكل (II) المثبت تركيزه عند  $(1 \times 10^{-4}$  مولاري) وأضيف له بضعة قطرات من المحلول الدائري الخاص بكل معقد ثم قيست قيم الإمتصاص لهذه المحاليل عند  $(\lambda_{max})$  العائده لذلك المعقد. وبعد القياس وقع الإختيار على التراكيز الواقعة بين  $(9 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5})$  (مولاري) كونها أعطت إمتصاصاً مطاوعاً لقانون (لامبرت - بير). وبذلك تُبَت التركيز الأمثل من الليكاند الذي يساوي  $(9 \times 10^{-5})$  (مولاري) والذي يقابل أفضل قيمة إمتصاص مطاوعة لقانون (لامبرت - بير).

### B: تحديد الزمن الأفضل

أخذت قنينة حجمية سعة (١٠ ml) ووُضع فيها حجوم متكافئة (3ml) من التركيز الأفضل لمحلول الليكاندات المحضرة مع التركيز الثابت  $(1 \times 10^{-4}$  مولاري) من محلول أيون النيكل (II) وأضيف له بضعة قطرات من المحلول الدائري الخاص بكل معقد. وتم متابعة تكون المعقد ومدة استقراره من خلال قياس قيم امتصاص هذا المحلول عند  $(\lambda_{max})$  الخاصة به وبفترات زمنية تراوحت بين (٦٠-٠ min) وقد تُبَت الزمن الأفضل لإتمام التفاعل.

### C: تحديد درجة الحرارة الفضلى

أخذت قنينة حجمية سعة (١٠ ml) وأضيف إليها حجوم متكافئة (3ml) من التركيز  $(9 \times 10^{-5})$  (مولاري) لليكاند والتركيز  $(1 \times 10^{-4}$  مولاري) من محلول أيون النيكل (II) وأضيف له بضعة قطرات من المحلول الدائري الخاص بكل معقد، ثم وضعت القنينة في حمام مائي أو ثلجي للحصول على درجات حرارة تتراوح ما بين  $(0-50^{\circ}C)$  وقيس الإمتصاص لهذا المحلول عند  $(\lambda_{max})$  للمعقد في كل درجة حرارية بعد الوصول للفترة الزمنية الفضلى على بدء المزج. وجرى تثبيت درجة الحرارة الفضلى والتي أعطت أعلى قيمة إمتصاص لمحلول المعقد.

### D: تعيين التركيز الامثل لمحلول أيون النيكل (II)

### Determination of The Optimum Concentration of Nickel(II) Solution

تم تعيين التركيز الأفضل لمحلول أيون النيكل (II) من خلال أخذ تراكيز مختلفة من المحلول تراوحت بين  $(1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-5})$  (مولاري) مع تثبيت تركيز محلول الليكاند عند القيمة الفضلى له  $(9 \times 10^{-5})$  (مولاري) والمحددة في الفقرة (A) سالفة الذكر ثم مزجت حجوم متكافئة (3ml) من المحلولين عند كل تركيز من هذه التراكيز في قنينة حجمية سعة (١٠ ml) وأضيف له بضعة قطرات من المحلول الدائري الخاص بكل معقد، ثم وضعت في حمام مائي أو ثلجي وفقاً لدرجة الحرارة الفضلى. وقد قيست

قيمة الإمتصاص للمحلول عند ( $\lambda_{max}$ ) الخاصة بالمعقد بعد مرور الفترة الزمنية الفضلى لتكوين ذلك المعقد. وبذلك ثبت التركيز الأفضل من محلول أيون النيكل (II) والذي أعطى قيمة إمتصاص تطاوع قانون (لامبرت - بير).

وبموجب ذلك تم الحصول على منحنيات المعايرة القياسية لمحاليل الليكاندات ومحاليل الأيون المذكور من رسم الخطوط البيانية بين التركيز على الإحداثي السيني والإمتصاص على الإحداثي الصادي.

#### ١٠,٢ - تعيين التراكيب المقترحة للمعقدات

### Determination of The Proposed Structures of The Complexes

استعملت طريقة النسبة المولية لتعيين التراكيب المحتملة لمعقدات أيون النيكل (II) مع ليكاندات الأزو المحضرة. إذ تم حساب نسبة (فلز:ليكاند) وذلك من قياس الإمتصاص لمجموعة من محاليل مزيج الفلز والليكاند المحضرتين في الفقرتين (٤,٢) و (٥,٢) سالفتي الذكر، لقد احتوت هذه المحاليل على تركيز ثابت من مكونة الأيون الفلزي مع تراكيز متناسبة ومتزايدة من مكونة محلول الليكاند. وفيما بعد تم قياس قيم الإمتصاص لهذه المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) للمعقد مقابل محلول الليكاند المحضر كمحلول مرجع.

ومن رسم الخطوط البيانية بين نسبة (الفلز:الليكاند) على الإحداثي السيني وقيم الإمتصاص على الإحداثي الصادي تم الحصول على النسبة المولية لمحاليل المعقدات.

#### Preparation of The Solid Complexes

#### ١١,٢ - تحضير المعقدات الصلبة

اعتماداً على الظروف الفضلى التي دُرست في الفقرات (٧,٢) و (٩,٢) و (١٠,٢) فقد تم تحضير المعقدات الصلبة لأيون النيكل (II) مع الليكاندات العضوية موضوع الدراسة.

#### ● تحضير المعقد $NiL_1$

تم تحضير المعقد ( $NiL_1$ ) بنسبة مولية (١:١) وذلك من إضافة (٠,٠٠١ mol، ٠,٣٢٤ gm) من الليكاند المذاب في (٢٥ ml) من الإيثانول بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى (٠,٠٠١ mol، ٠,٢٣٧٧gm) من ملح النيكل (II) المذاب في الحجم نفسه من الإيثانول المضاف إليه بضعة قطرات من المحلول الدارئ (pH=10) للحصول على الوسط القاعدي، بُرد المزيج في حمام مائي عند درجة الحرارة (١٠°C) مع التحريك المستمر ولمدة (٢٥ min) لأجل إتمام التفاعل. أُضيف بعد ذلك (١٠٠ ml) ماء مقطر لغرض الترسيب وثرُك المحلول ليركد فلوخط تكون راسب بني. رُشح هذا الراسب وُغسل عدة

مرات بالماء المقطر ثم تُرك ليُجف في الهواء وأُعيدت بلورته من الإيثانول المطلق الساخن للحصول على المعقد بالصورة النقية. وقد أُدرجت نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية له في الجدول (٢-٢).

• بنفس الطريقة أعلاه حُضرت بقية المعقدات وذلك باستخدام ( $0.001 \text{ mol}$ ,  $0.369 \text{ gm}$ ) من الليكاندات ( $L_2, L_3, L_4$ ) لتحضير المعقدات ( $NiL_2, NiL_3, NiL_4$ ) على التوالي، واستخدام ( $0.001 \text{ mol}$ ,  $0.338 \text{ gm}$ ) من الليكاندات ( $L_5, L_6, L_7$ ) لتحضير المعقدات ( $NiL_5, NiL_6$ ) و ( $NiL_7$ ) على التوالي، مع مراعاة الظروف الفضلى من توفير وسط التفاعل ودرجة الحرارة والزمن الخاصة بتحضير كل معقد. وقد أُدرجت نسبة النواتج وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة في الجدول (٢-٢).

## 12.2- دراسة تأثير درجة الحرارة على ثوابت استقرارية المعقدات وطريقة حسابها

### Study of The Temperature Effect on The Stability Constants of Complexes with Method of it's Calculation

لغرض دراسة تأثير درجة الحرارة على قيمة ثابت استقرارية المعقد، دُرِس إمتصاص المعقدات عند درجات حرارية مختلفة واستخدم لهذا الغرض جهاز المطياف من نوع (Shemadzu UV-1800) المذكور في الفقرة (٢,٢) وعلى النحو الآتي

١. حُضرت محاليل قياسية من الليكاند ومن أيون النيكل (II) باستخدام الإيثانول المطلق كمذيب ثم أُنتخب التركيز الأفضل الذي يُعطينا إمتصاصاً واضحاً وضمن مدى القياس فكان مساوٍ إلى  $10^{-5}$  مولاري ( $9 \times 10^{-5}$  مولاري) لكل من الليكاند والايون المذكور.
٢. أُخذت قنيتان حجميتان سعة ( $10 \text{ ml}$ ) ووُضع في إحدهما محلول الليكاند وفي الأخرى محلول أيون النيكل (II) وبالتركيز الفضلى. وثُبَّتت هاتان القنيتان في الحمام المائي أو الثلجي للحصول على درجة الحرارة المطلوبة وثُرُكت على ذلك الحال لمدة ( $30 \text{ min}$ ) للتأكد من تجانس المحاليل وحصولها على تلك الدرجة.
٣. أُجري القياس بنقل تراكيز محددة من كلا المحلولين وفقاً للنسبة المولية للمعقد إلى قنينة حجمية سعة ( $10 \text{ ml}$ ) وأُكْمِل الحجم بواسطة الإيثانول المطلق إلى حد العلامة، ثم رُج المحلول بشدة وثُقِل بسرعة إلى داخل الخلية وتم القياس آنياً بعد تثبيت المطياف على ( $\lambda_{\text{max}}$ ) العائد لذلك المعقد واستخدم محلول الليكاند المحضر كمحلول مرجع.
٤. كُررت الخطوة رقم (٣) ولكن بإضافة زيادة محددة من الليكاند.
٥. تم حساب ثابت الاستقرارية ( $\beta$ ) من المعادلة الآتية

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

إذ ان:

C = التركيز المولاري المستخدم لكلا المكونتين (الليكاند وأيون النيكل).

$\alpha$  = درجة تفكك المعقد وتحسب من المعادلة الآتية

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \quad \text{-----(2)}$$

إذ ان :

As = قيمة الإمتصاص للمعقد في محلول (فلز:ليكاند) عند النسبة المولية.

Am = قيمة الإمتصاص عند إضافة زيادة من الليكاند إذ يكون فيها التداخل بين الفلز والليكاند

على أعلى مايمكن.

يتضمن الجدول (٣-٩) على قيم ( $\beta$ ) المحسوبة بالطريقة المذكورة.

١٣,٢ - حساب الدوال الترموديناميكية

### Calculation of Thermodynamic Parameters

لحساب الدوال الترموديناميكية لتفاعل (فلز:ليكاند) تم الاعتماد على قيم ثوابت الاستقرار

المستحصلة عند درجات حرارة مختلفة تراوحت بين (0-50°C) والمدرجة في الجدول (٣-٩).

بعد معرفة قيم ثوابت الاستقرار ( $\beta$ ) تم الرسم البياني بين قيم ( $\ln \beta$ ) على الإحداثي الصادي وبين

قيم ( $1/T$ ) على الإحداثي السيني وطبقاً إلى معادلة فانن هوف التكاملية والممثلة بـ :

$$\ln \beta = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{CONSTANT} \quad \text{-----(3)}$$

إذ ان :

$$R = 8,314 \text{ جول.كلفن}^{-1} \text{مول}^{-1}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة } (273 + ^\circ\text{C})$$

وعندها تم الحصول على خط مستقيم ميله مساوٍ إلى ( $-\Delta H/R$ ) الذي من خلاله حُسبت قيم ( $\Delta H$ )

لجميع المعقدات المدروسة. وقد حُسبت قيم التغير في طاقة جيبس الحرة باستخدام المعادلة الآتية

$$\Delta G = - RT \ln \beta \quad \text{-----(4)}$$

وبعد إيجاد ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ) يمكن إيجاد التغير في الإنتروبي ( $\Delta S$ ) بتطبيق المعادلة الآتية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{-----(5)}$$

ويتضمن الجدول (3-10) على قيم الدوال الترموديناميكية المحسوبة من قيم  $\beta$  عند درجات حرارية مختلفة.

## ١٤,٢ - القياسات الطيفية للمعقدات The Spectral Measurements of Complexes

شُخصت المعقدات الصلبة باستعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) على شكل أقراص صلبة مع يوديد السيزيوم (CsI) عند المدى (٤٠٠٠-٢٠٠) سم<sup>-١</sup>، كما أُجريت قياسات أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis.) لمحاليل المعقدات المحضرة والمذابة في الإيثانول المطلق باستعمال خلايا من الكوارتز ذات طول مسار ضوئي (1cm)، كما حسبت نسب عنصر النيكل (II) في معقداته الصلبة باستخدام تقنية الإمتصاص الذري اللهبى وعند الطول الموجي للأيون المذكور باستخدام (هواء/أستلين) كوقود.

## 15.2 - قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية

### Molar Conductivity Measurements

تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية ( $\Lambda_m$ ) لمحاليل المعقدات المحضرة في الإيثانول بتركيز (١٠<sup>-٣</sup> مولاري) لكل محلول وبدرجة حرارة المختبر.

### Magnetic Measurements

## 16.2 - القياسات المغناطيسية

قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات بدرجة حرارة (٢٥°C) باستعمال طريقة فرادي (Faraday Method) إذ وُضع النموذج المراد قياسه في وعاء صغير من الزجاج الحراري (Pyrex) يتدلى من كفة ميزان حساس وسط قطبي مغناطيس كهربائي قوي وقد تم الحصول على قيم الحساسية الغرامية ( $X_g$ ) التي جرى تحويلها إلى الحساسية المولارية ( $X_m$ ) ومن ثم إلى الحساسية الذرية ( $X_A$ ) وبذلك تمكنا من حساب العزم المغناطيسي المؤثر ( $\mu_{eff}$ ) وفق القانون الآتي

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

جدول (٢-٢): الصيغ الجزيئية وبعض الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة.

الرمز	الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار °C	الوزن الجزيئي gm.mol <sup>-1</sup>	اللون	النسبة المئوية للمنتوج %

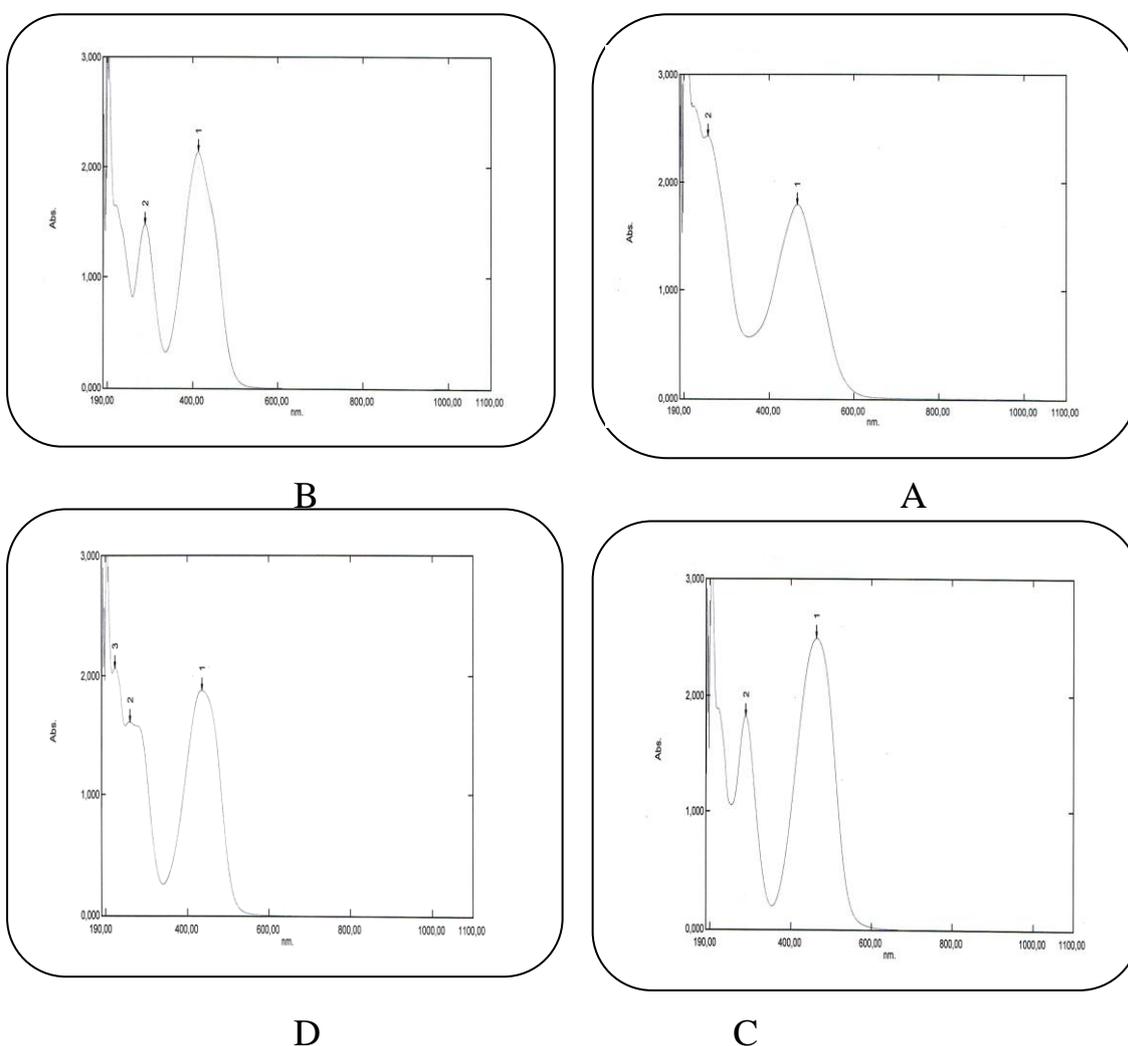
R	$C_{15}H_{12}N_2$	219-221	220	أبيض	٨٠
L <sub>1</sub>	$C_{21}H_{16}N_4$	137-139	324	برتقالي	٨٨
L <sub>2</sub>	$C_{21}H_{16}N_5O_2$	140-143	369	أحمر	٨٥
L <sub>3</sub>	$C_{21}H_{16}N_5O_2$	170-173	369	برتقالي غامق	٨٠
L <sub>4</sub>	$C_{21}H_{16}N_5O_2$	163-165	369	بني غامق	٧٥
L <sub>5</sub>	$C_{22}H_{18}N_4$	142-144	338	برتقالي غامق	٧٧
L <sub>6</sub>	$C_{22}H_{18}N_4$	162-164	338	أحمر	٧٠
L <sub>7</sub>	$C_{22}H_{18}N_4$	155-157	338	أرجواني	٧٨
NiL <sub>1</sub>	$[Ni(C_{21}H_{16}N_4)Cl_2]$	192-195(Dec.)	453.7	أسود	٧٧
NiL <sub>2</sub>	$[Ni(C_{21}H_{16}N_5O_2)Cl_2]$	264-266(Dec.)	498.7	أحمر مسود	٧٤
NiL <sub>3</sub>	$[Ni(C_{21}H_{16}N_5O_2)Cl_2]$	219-221(Dec.)	498.7	أسود	٧٣
NiL <sub>4</sub>	$[Ni(C_{21}H_{16}N_5O_2)Cl_2]$	250-252(Dec.)	498.7	بني مخضر	٧٠
NiL <sub>5</sub>	$[Ni(C_{22}H_{18}N_4)Cl_2]$	210-213(Dec.)	467.7	أسود	٧٤
NiL <sub>6</sub>	$[Ni(C_{22}H_{18}N_4)Cl_2]$	221-224(Dec.)	467.7	أسود	٧٥
NiL <sub>7</sub>	$[Ni(C_{22}H_{18}N_4)Cl_2]$	179-181(Dec.)	467.7	أسود	٧١

(Dec.) = درجة التفكك

## 1.3- أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاندات

## Ultraviolet-Visible Spectra of Ligands

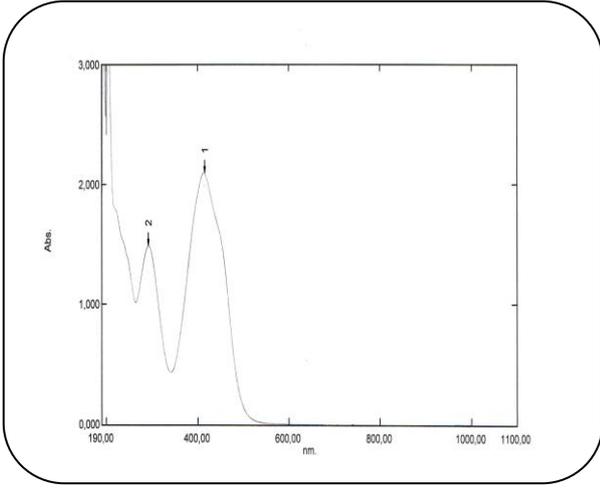
أظهرت أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاندات في الإيثانول المطلق حزم إمتصاص عند الأطوال الموجية (414-463) نانومتر وقد أعزيت هذه الحزم إلى إنتقالات الشحنة الداخلية بين المجاميع المانحة والمستقبلة ضمن الجزيئة فيما تعود حزم الإمتصاص الواقعة عند الأطوال الموجية (221-293) نانومتر إلى الإنتقالات الإلكترونية ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) للحلقات الأروماتية<sup>(75)</sup>. ويبين الشكلان (1-3) و(2-3) أطيف محاليل المادة الاولية وليكاندات الأزو إمدازول المعنية بالدراسة.



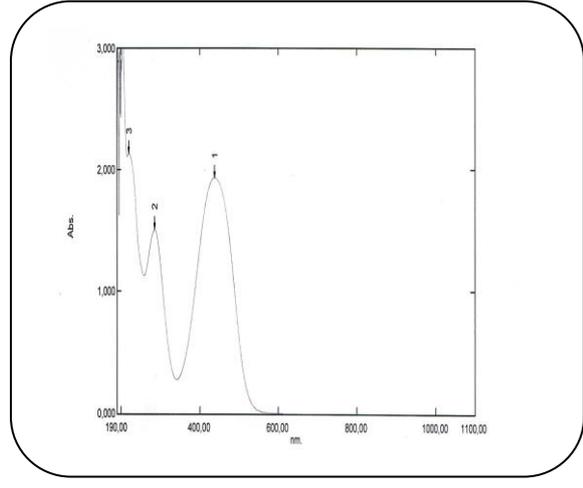
شكل (1-3): أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمادة الاولية (4,5- ثنائي فنييل إمدازول) وليكاندات الأزو إمدازول في مذيب الإيثانول.

(A) محلول المادة الاولية R ( $\lambda_{max}=247nm$ )، (B) محلول الليكاند<sub>1</sub> L<sub>1</sub> ( $\lambda_{max}=414nm$ )

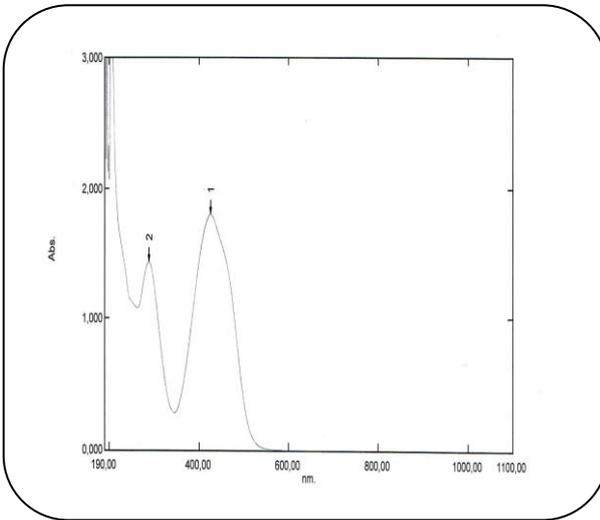
(C): محلول الليكاند<sub>2</sub> L<sub>2</sub> ( $\lambda_{max}=463nm$ )، (D): محلول الليكاند<sub>3</sub> L<sub>3</sub> ( $\lambda_{max}=436nm$ ).



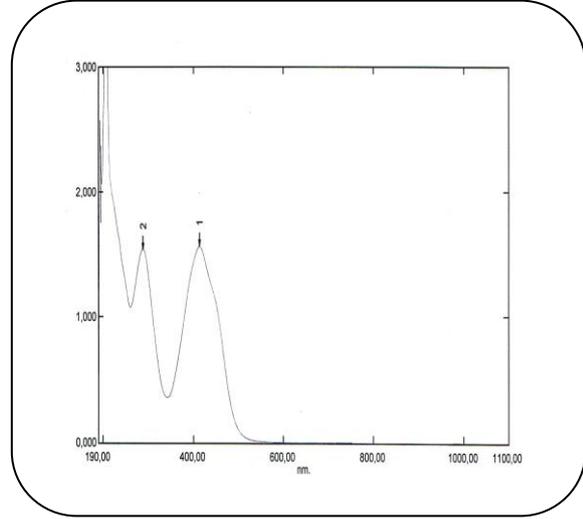
B



A



D



C

شكل (2-3): أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاندات الأزو إמידازول في مذيب الإيثانول.

(A): محلول الليكاند<sub>4</sub> L<sub>4</sub> ( $\lambda_{max}=437nm$ )، (B): محلول الليكاند<sub>5</sub> L<sub>5</sub> ( $\lambda_{max}=415nm$ ).

(C): محلول الليكاند<sub>6</sub> L<sub>6</sub> ( $\lambda_{max}=414nm$ )، (D): محلول الليكاند<sub>7</sub> L<sub>7</sub> ( $\lambda_{max}=426nm$ ).

وعند مزج محلول أيون النيكل (II) مع محاليل الليكاندات المذكورة كلاً على إنفراد لوحظ تغير لوني واضح.

إن حدوث التغير اللوني الطيفي لكل من محلول الأيون الفلزي والليكاندات قبل وبعد المزج ربما يعد دليلاً على حصول عملية التناسق علاوة على ظهور حزم الإمتصاص لمحاليل المزج في مواقع مختلفة عن تلك العائدة لليكاند لهو دليلاً مضافاً على تكوين المعقدات (76).

### 2.3- تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات

#### Determination of The Optimum Condition to Complexes Formation

نظراً لظهور الألوان الواضحة لمحاليل خلط أيون النيكل (II) مع الليكاندات المذكورة، فقد تم الإعتماد على هذه الظاهرة لإجراء دراسة لأطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للتعرف على الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الصلبة للأيون المشار إليه أعلاه، وقد أخذت المتغيرات التالية بنظر الإعتبار

#### 1.2.3- إختيار التراكيز الفضلى

#### Selection of The Optimum Cocentrations

تمت دراسة مدى واسع من التراكيز ما بين ( $5 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-6}$  مولاري) لكل من الليكاندات والأيون الفلزي. وقد تبين إن التراكيز العالية التي تراوحت بين ( $5 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-4}$  مولاري) أعطت رواسب للمعقدات لحظة خلط المحاليل في حين أظهر بعضها قيم إمتصاص عظمى تقع خارج حدود القياس مما يصعب تمييزها. لذا تم إختيار التراكيز الواقعة بين ( $9 \times 10^{-5}$  -  $5 \times 10^{-5}$  مولاري) كونها تعطي إمتصاصاً مقبولاً ومطواعاً لقانون (لامبرت - بير). أما بشأن التراكيز الأقل والمحصورة بين ( $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-6}$  مولاري) فإنها أعطت إمتصاصاً ضعيفاً يصعب قياسه.

#### 2.2.3- الفترة الزمنية الفضلى لتكوين المعقدات

#### The Optimum Time to Complexes Formation

درست الفترة الزمنية اللازمة لثبوت المعقدات المحضرة في محاليلها لما لهذا العامل من أهمية بالغة ولاسيما للمشتغل في حقل الكيمياء التحليلية<sup>(78,77)</sup> وكذلك لمعرفة مدى إمكانية استخدام هذه المعقدات في دراسات لاحقة. وقد بينت نتائج هذه الدراسة من خلال متابعة التغير الحاصل بقيم الإمتصاص لمحاليل المعقدات عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد ولفترة زمنية تراوحت من لحظة مزج المحاليل وصولاً إلى (60 دقيقة) إن الفترة اللازمة للحصول على أعظم امتصاص لمحاليل المعقدات تباينت بين (25-60 دقيقة) ويعد هذا الزمن كافياً لإجراء الدراسات اللاحقة. ويبين الجدول (3-1) نتائج هذه الدراسة.

جدول (3-1): تأثير الزمن على قيم امتصاص المعقدات المعنية بالدراسة.

Time (min)	Absorbance of complexes						
	NiL <sub>1</sub> 486nm	NiL <sub>2</sub> 543nm	NiL <sub>3</sub> 513nm	NiL <sub>4</sub> 596nm	NiL <sub>5</sub> 482nm	NiL <sub>6</sub> 480nm	NiL <sub>7</sub> 533nm
2	0.236	0.472	0.406	0.698	0.499	0.442	0.292
5	0.240	0.474	0.410	0.702	0.504	0.449	0.301
10	0.245	0.470	0.413	0.711	0.472	0.453	0.315
15	0.256	0.474	0.414	0.727	0.543	0.443	0.321
20	0.259	0.474	0.416	0.727	0.537	0.447	0.328
25	<b>0.266</b>	0.478	0.418	0.732	0.530	0.450	0.332
30	0.242	<b>0.492</b>	<b>0.420</b>	0.738	0.537	<b>0.454</b>	0.335
35	0.257	0.482	<b>0.420</b>	0.741	0.509	0.445	0.330
40	0.250	0.488	0.418	0.752	0.544	0.444	0.340
45	0.249	0.484	0.419	0.748	<b>0.566</b>	0.443	0.350
50	0.248	0.488	0.417	0.752	0.541	0.445	<b>0.356</b>
55	0.249	0.488	0.415	0.758	0.539	0.442	0.355
60	0.246	0.488	0.415	<b>0.767</b>	0.539	0.443	0.352

### 3.2.3 - درجة الحرارة الفضلى لتكوين المعقدات

#### The Optimum Temperature to Complexes Formation

تلعب درجة الحرارة دوراً بارزاً في استقرارية المعقدات الفلزية فهي قد تزيد من سرعة التفاعل اللازم لتكوين المعقد فيما تعد درجات الحرارة العالية غير محبذة كونها تؤدي إلى تفكك كثير من المعقدات خصوصاً ذلك النوع الذي يتضمن ليكاندات متطايرة<sup>(79)</sup>. لقد بينت دراسة تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقدات المتكونة بين ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة وأيون النيكل (II) المعنية في دراستنا هذه ان الحرارة الفضلى لتكوين هذه المعقدات تراوحت بين (-10°C و 40°C). ويمكن إعزاء سبب نقصان الاستقرارية بارتفاع درجات الحرارة إلى تفكك المعقدات الكلابية المتكونة. وقد أدرجت نتائج هذه الدراسة في الجدول (3-2).

جدول (3-2): تأثير درجة الحرارة على قيم امتصاص المعقدات.

Tem. °C	Absorbance of Complexes						
	NiL <sub>1</sub> 486nm	NiL <sub>2</sub> 543nm	NiL <sub>3</sub> 513nm	NiL <sub>4</sub> 596nm	NiL <sub>5</sub> 482nm	NiL <sub>6</sub> 480nm	NiL <sub>7</sub> 533nm
0	0.169	0.535	0.364	0.681	0.499	0.423	0.327
10	<b>0.255</b>	<b>0.546</b>	<b>0.450</b>	0.713	0.544	0.433	0.325
20	0.230	0.515	0.420	0.708	0.540	<b>0.456</b>	<b>0.376</b>
30	0.235	0.522	0.411	<b>0.761</b>	0.552	0.451	0.358
40	0.233	0.520	0.405	0.712	<b>0.567</b>	0.447	0.356
50	0.229	0.521	0.404	0.710	0.556	0.445	0.349

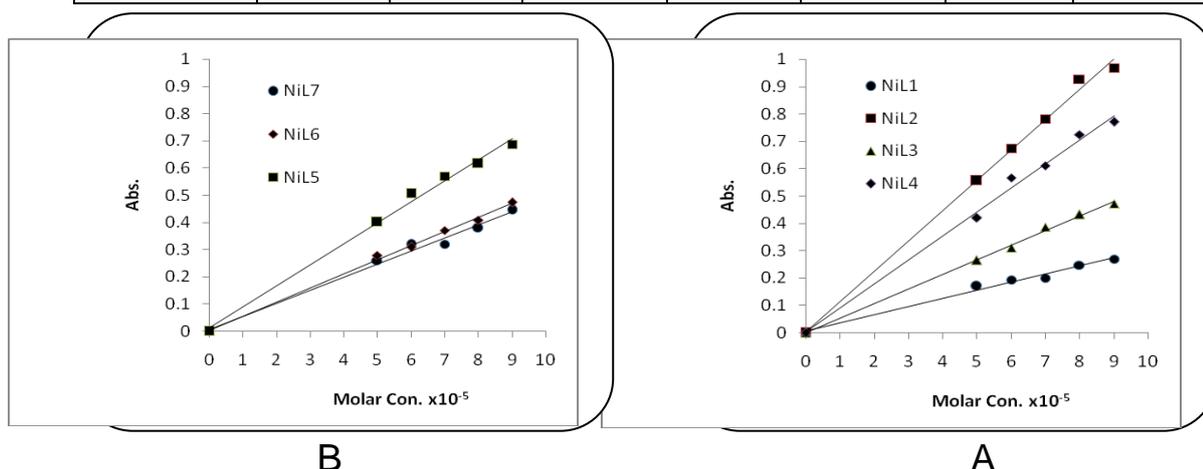
## 3.3- منحنيات المعايرة القياسية

## The Standard Calibration Curves

لغرض بناء منحنيات المعايرة القياسية حُضرت مجموعة من المحاليل تراوحت تراكيزها بين  $(5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-6})$  مولاري) ولكلا المكونتين الأيون الفلزي والليكاندات المعنية بالبحث وقد لوحظ عدم صلاحية التراكيز العالية والتي تجاوزت  $(1 \times 10^{-4})$  مولاري) وذلك لظهور رواسب عند مزج محلولي المكونتين مما يعيق عملية القياس أو عدم مطاوعة هذه التراكيز لقانون (لامبرت - بير) حتى عند خلوها من العوالق والرواسب. كما تم استثناء التراكيز الواطئة دون  $(4 \times 10^{-5})$  مولاري) وذلك لإمتصاصاتها الواطئة وضعف الحزمة الدالة على تكوين المعقد. ومن خلال ما تم إيراده تم بناء منحنيات المعايرة القياسية باستخدام التراكيز الموافقة لقانون (لامبرت - بير). ويوضح الجدول (3-3) التراكيز المختارة التي تم العمل بها وقيم الإمتصاص عند  $(\lambda_{max})$  في حين يوضح الشكل (3-3) العلاقة الخطية لمنحنيات المعايرة القياسية لمحاليل مزج أيون النيكل (II) مع ليكاندات الأزو إمدازول المعنية بالدراسة.

جدول (3-3): قيم الإمتصاص عند  $(\lambda_{max})$  للتراكيز المختارة لمحاليل المعقدات المدروسة.

Molar Con. $\times 10^{-5}$	Absorbance of Complexes						
	NiL <sub>1</sub> 486nm	NiL <sub>2</sub> 543nm	NiL <sub>3</sub> 513nm	NiL <sub>4</sub> 596nm	NiL <sub>5</sub> 482nm	NiL <sub>6</sub> 480nm	NiL <sub>7</sub> 533nm
5	0.170	0.556	0.265	0.420	0.401	0.280	0.260
6	0.193	0.674	0.311	0.566	0.505	0.309	0.319
7	0.200	0.782	0.386	0.610	0.570	0.370	0.320
8	0.248	0.926	0.432	0.725	0.615	0.408	0.379
9	0.269	0.967	0.472	0.770	0.687	0.474	0.445



شكل (3-3): العلاقات الخطية بين الإمتصاص ومدى التراكيز المختارة لأيون النيكل (II) مع

الليكاندات المعنية بالدراسة. (A): لمحاليل أيون النيكل (II) مع الليكاندات  $(L_4, L_3, L_2, L_1)$ .

(B): لمحاليل أيون النيكل (II) مع الليكاندات  $(L_7, L_6, L_5)$ .

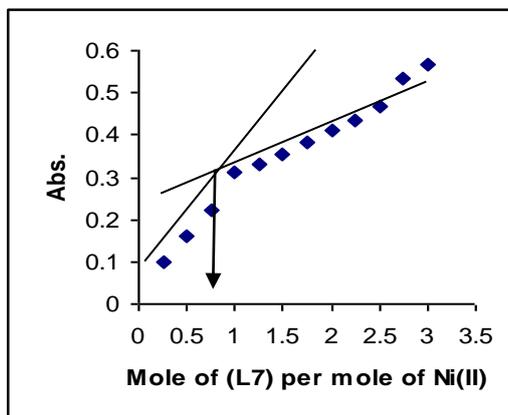
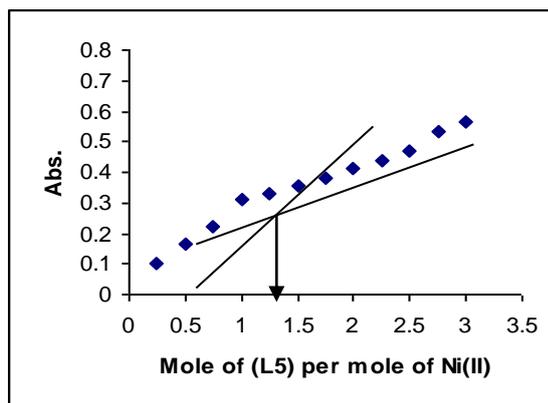
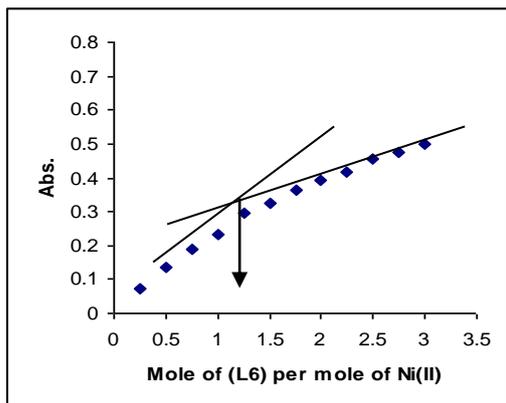
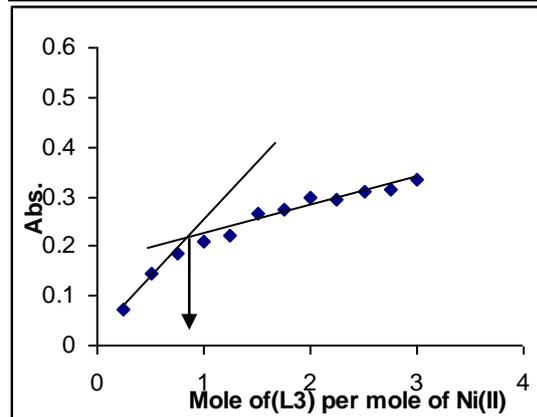
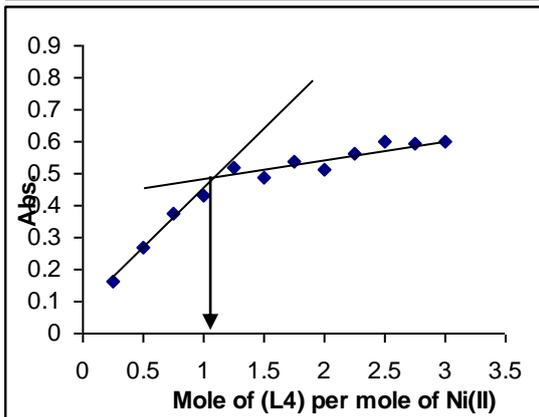
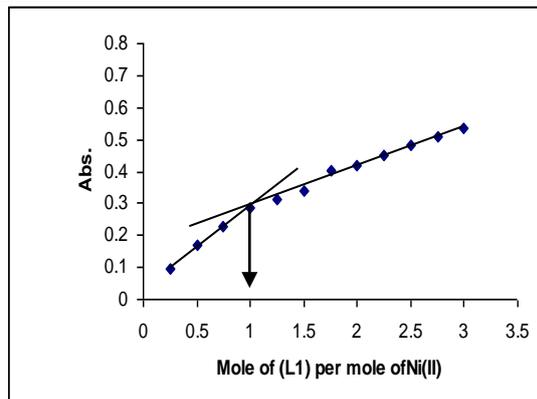
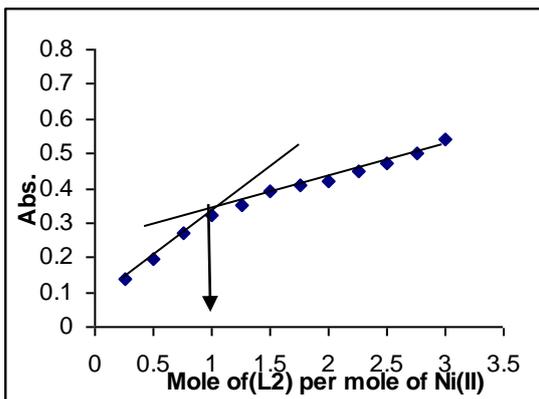
### 4.3 - التراكيب المحتملة للمعقدات Expected Structures of Complexes

يمكن تخمين الصيغ التركيبية الممكنة للمعقدات لاسيما الملونة منها باستخدام الوسائل الطيفية التي أثبتت جدواها في هذا المضمار، وتستعمل أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية بشكل واسع لهذا الغرض. هنالك العديد من الطرق المستخدمة<sup>(80)</sup> في تحديد نسب مكونات المعقد من الأيون الفلزي والليكاند، ومنها طريقة التغييرات المستمرة (Continuous Variation Method) والمقدمة من قبل العالم (Jop)، وطريقة النسبة المولية (Mole Ratio Method) التي تستخدم في تحديد صيغ المعقدات الذائبة وتعتبر الأكثر شيوعاً واستخداماً في معقدات الأزو<sup>(4)</sup>. وقد امتازت هذه الطريقة ببساطتها وفيها تم قياس الإمتصاص لسلسلة من المحاليل الحاوية على تركيز ثابت من الأيون الفلزي مع تراكيز متزايدة من الليكاندات عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) العائد لذلك المعقد والمحدد سلفاً. وقد رسمت العلاقة بين الإمتصاص على المحور الصادي ونسبة (فلز:ليكاند) لمحاليل المزج على المحور السيني، ثم رسمت الخطوط المستقيمة حتى تقاطعت وقد عدت نقاط التقاطع هذه هي النسبة المولية لمكونات ذلك المعقد. ويبين الجدول (3-4) النتائج المستحصلة لهذه الدراسة فيما يوضح الشكل (3-4) منحنيات النسب المولية لمحاليل مزج أيون النيكل (II) مع الليكاندات قيد الدراسة. ولدى تتبع هذه النتائج يتبين بشكل واضح إن النسبة المولية اللازمة لتحضير هذه المعقدات هي (1:1) ولجميع محاليل معقدات الأزو المعنية بالبحث. وقد اتفقت نتائجنا هذه مع ما ورد في الأدبيات<sup>(81)</sup> لتلك المعقدات المحضرة وهكذا أنواع من الليكاندات العضوية.

جدول (3-4): قيم الإمتصاص للمعقدات المدروسة المقابلة للنسبة المولية عند ( $\lambda_{max}$ ) وعند

درجة حرارة المختبر.

M : L		Absorbance of Complexes						
		NiL <sub>1</sub> 486nm	NiL <sub>2</sub> 543nm	NiL <sub>3</sub> 513nm	NiL <sub>4</sub> 596nm	NiL <sub>5</sub> 482nm	NiL <sub>6</sub> 480nm	NiL <sub>7</sub> 533nm
1.00	0.25	0.095	0.137	0.072	0.164	0.099	0.073	0.079
1.00	0.50	0.170	0.196	0.145	0.270	0.162	0.136	0.156
1.00	0.75	0.228	0.272	0.184	0.378	0.224	0.187	0.199
1.00	1.00	0.268	0.320	0.210	0.433	0.312	0.232	0.234
1.00	1.25	0.313	0.351	0.222	0.520	0.330	0.295	0.245
1.00	1.50	0.340	0.390	0.264	0.488	0.356	0.326	0.252
1.00	1.75	0.404	0.408	0.273	0.535	0.384	0.365	0.274
1.00	2.00	0.418	0.419	0.297	0.511	0.412	0.391	0.278
1.00	2.25	0.450	0.449	0.293	0.564	0.435	0.418	0.290
1.00	2.50	0.484	0.471	0.312	0.598	0.470	0.457	0.295
1.00	2.75	0.507	0.499	0.315	0.593	0.535	0.475	0.302
1.00	3.00	0.534	0.543	0.335	0.597	0.567	0.498	0.312



شكل (3-4): منحنيات النسب المولية لمعقدات أيون النيكل (II) مع الليكاندات المعنية بالدراسة.

### 5.3- تحضير المعقدات الصلبة Preparation of The Solid Complexes

تم تحضير المعقدات الصلبة بالإعتماد على نتاج ما توصلنا إليه من نسبة مولية وظروف فضلى، وذلك بمزج المحلول الكحولي لكل ليكاند على حدة مع ملح النيكل (II) المذاب في الإيثانول المطلق وقد بلغت النسبة المولية (1:1) ولجميع المعقدات. وعموماً فقد جرى المزج في درجة حرارة وزمن تم الإشارة إليهما في الفقرتين (2.2.3) و(3.2.3) من هذا الفصل وذلك لإتمام التفاعل وجرى ترسيب الناتج وترشيحه وإعادة بلورته كما أسلفنا. أصطبغت المعقدات المحضرة بألوانها المختلفة منها الحمراء والسوداء والبنية الداكنة أو الباهتة كما اتصفت الليكاندات العضوية وجميع معقداتها بقابلية ذوبانها في الكثير من المذيبات العضوية غير القطبية والقليلة القطبية وشحت ذوبانها في الماء وكما مبين في الجدول (3-5). كذلك تم تشخيص المعقدات المحضرة هذه بواسطة التقنيات المتاحة منها حساب نسب الكربون والهيدروجين والنيتروجين لبعض من ليكاندات الأزو إيميدازول ومعقداتها الفلزية الصلبة مع أيون النيكل (II) وحساب نسبة الأيون الفلزي المشار إليه أعلاه في معقداته مع جميع الليكاندات المحضرة في دراستنا هذه باستخدام مطياف الإمتصاص الذري اللهبى مضافاً إلى أطياف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية - المرئية. ولغرض استكمال الدراسة واقتراح الأشكال الفراغية فقد درست الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل هذه المعقدات وسيتم إدراج هذه النتائج ومناقشتها تباعاً.

جدول (3-5): يبين ذوبانية المادة الاولية والليكاندات المحضرة ومعقداتها مع أيون النيكل (II) في مذيبات مختلفة وبدرجة حرارة المختبر.

Ethanol	Methanol	DMSO	Acetone	Pyridine	Water	Com.	No.
÷	+	÷	+	+	-	R	1
+	÷	+	+	+	-	L <sub>1</sub>	2
+	+	+	+	+	-	L <sub>2</sub>	3
+	+	+	+	+	-	L <sub>3</sub>	4
+	+	+	+	+	-	L <sub>4</sub>	5
+	÷	+	+	+	-	L <sub>5</sub>	6
+	÷	+	+	+	-	L <sub>6</sub>	7
+	÷	+	+	+	-	L <sub>7</sub>	8
+	÷	+	+	+	-	NiL <sub>1</sub>	9
+	+	+	+	+	-	NiL <sub>2</sub>	10

Ethanol	Methanol	DMSO	Acetone	Pyridine	Water	Com.	No.
---------	----------	------	---------	----------	-------	------	-----

+	+	+	+	+	-	Nil <sub>3</sub>	11
+	+	+	+	+	-	Nil <sub>4</sub>	12
+	÷	+	+	+	-	Nil <sub>5</sub>	13
+	÷	+	+	+	-	Nil <sub>6</sub>	14
+	÷	+	+	+	-	Nil <sub>7</sub>	15

(-) غير ذائب، (+) ذائب، (÷) ذائب جزئياً

### Elemental Analysis

### 6.3 - التحليل الدقيق للعناصر

أستخدمت هذه التقنية لتشخيص بعض من الليكاندات المحضرة ومعقداتها الكلابية الصلبة، كذلك حُسبت تراكيز العنصر الفلزي في جميع معقداتها باستخدام تقنية الإمتصاص الذري أللهبي، وقد أُدرجت نتائج هذه التحاليل في الجدول (3-6) وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع تلك المحسوبة نظرياً تبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (فلز: ليكاند). والتي تؤكد صحة قياساتنا الطيفية والمذكورة في الفقرة (4.3) من هذا الفصل وهو بدوره يؤكد صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الكلابية المحضرة.

جدول (3-6): نتائج التحليل العنصري الدقيق (C.H.N) لبعض من الليكاندات ومعقداتها

الكلابية لأيون النيكل (II) وحساب نسبة العنصر الفلزي في معقداته.

Com.	C%		H%		N%		M%	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
L <sub>1</sub>	77.78	77.79	4.94	4.91	17.28	17.30	----	----
L <sub>2</sub>	68.29	68.24	4.06	3.98	18.97	19.10	----	----
L <sub>6</sub>	78.11	78.44	5.33	5.38	16.57	16.18	----	----
L <sub>7</sub>	78.11	78.58	5.33	5.21	16.57	16.21	----	----
Nil <sub>1</sub>	55.54	55.41	3.53	3.42	12.34	12.43	12.94	12.88
Nil <sub>2</sub>	----	----	----	----	----	----	11.77	11.43
Nil <sub>3</sub>	50.53	50.38	3.01	2.92	14.04	13.88	11.77	11.39
Nil <sub>4</sub>	50.53	50.27	3.01	2.89	14.04	13.91	11.77	11.51
Nil <sub>5</sub>	56.45	56.31	3.85	3.78	11.97	11.77	12.55	12.19
Nil <sub>6</sub>	----	----	----	----	----	----	12.55	12.27
Nil <sub>7</sub>	----	----	----	----	----	----	12.55	12.18

### Molar Conductivity Measurements

### 7.3 - قياسات التوصيلية المولارية

لغرض التعرف على الصيغة الأيونية للمركب في محلوله يمكن اللجوء إلى قياس التوصيل المولاري لهذا المحلول. تزداد التوصيلية المولارية مع زيادة عدد الأيونات التي يحررها المعقد في

المحلول في حين تكون قيمها واطئة جداً في المعقدات غير القابلة على التأين (محلول غير ألكتروليتي). وتستخدم بعض المذيبات العضوية مثل النيتروميثان وسيانيد الميثيل وثنائي ميثيل فورماميد وغيرها في تعيين التوصيلية المولارية للمعقدات، إذ تكون هذه المذيبات خاملة تجاه المعقدات ولها ثابت عزل كهربائي عالٍ ولزوجة واطئة<sup>(82)</sup> ولا يحبذ استخدام الماء لهذا الغرض بسبب قابلية تحلل المعقدات فيه أو صعوبة ذوبانها في المذيب المذكور.

كما يوضح قياس التوصيلية المولارية الصورة التي تتواجد فيها الأيونات المكونة للمركب المعقد وبشكل خاص الأيونات اللاعضوية السالبة وتشير هذه القياسات إلى تناسق هذه الأيونات ووجودها ضمن الكرة التناسقية للمعقد من عدمه. بينت الأدبيات إن هنالك قيم نموذجية للتوصيلية المولارية يمكن أن يُستدل منها على نوع المعقد<sup>(40)</sup> وندرج في الجدول (3-7) قيم التوصيلية المولارية لألكتروليتات مختلفة في بعض المذيبات المذكورة.

جدول (3-7): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز ( $1 \times 10^{-3}$  مولاري) لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة.

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

تم في هذه الدراسة قياس التوصيلية المولارية لمحاليل معقدات النيكل (II) الكلابية المحضرة ولجميع ليكاندات الأزو سالفة الذكر وبتركيز ( $1 \times 10^{-3}$  مولاري) لكل معقد في مذيب الإيثانول عند درجة حرارة المختبر. وقد بينت النتائج المستحصلة لهذه الدراسة والمدرجة في الجدول (3-9) إن جميع المعقدات تبدي قيماً واطئة للتوصيلية في محاليلها مما يدل على إن هذه المحاليل غير ألكتروليتية وتنعدم فيها الصفة الأيونية.

ولغرض التأكد من عدم وجود أيونات الكلوريد كأيونات مرافقة تم إضافة محلول نترات الفضة المذابة في الماء المقطر إلى محاليل المعقدات الكلابية في مذيب الإيثانول المطلق وقد لوحظ بقاء محلول المعقد رائقاً وعدم ظهور أي راسب أو تعكر من جراء إضافة محلول النترات المشار إليه مما يدل على عدم وجود أيون الكلوريد خارج كرة التناسق.

### 8.3 - قياسات الحساسية المغناطيسية

### Magnetic Susceptibility Measurements

تعد قياسات الحساسية المغناطيسية وسيلة بسيطة ومهمة تهدف إلى تشخيص معقدات الفلزات الإنتقالية ودراساتها<sup>(84,83)</sup> فهي تلعب دوراً كبيراً في فهم كيمياء المعقدات المذكورة. وبصورة عامة فإن الخواص المغناطيسية للمواد ما هي إلا نتاج الخواص الكهربائية للدقائق الذرية والألكترونات والنواة وإن الجانب الأكثر أهمية في هذا المجال هو التأثيرات الناتجة عند إشغال الأغلفة الخارجية بالألكترونات المفردة<sup>(85)</sup>.

يعد المركب التناسقي دايامغناطيسياً عند احتواء نرته المركزية على إلكترونات مزدوجة، وفي حال احتواء هذه الذرة على إلكترونات مفردة فهي تعد بارامغناطيسية. وتتأثر صفة البارامغناطيسية في المركبات المعقدة بالذرات أو الجزيئات ذات الصفات الدايامغناطيسية كجزيئات المذيب أو الليكاندات المحيطة بالذرة المركزية ولاسيما تلك الليكاندات كبيرة الحجم بوصفها مواد مخففة مغناطيسياً. أما الدايامغناطيسية فإنها نتاج تأثير الحث (Inductive Effect) للمجال المغناطيسي الخارجي المؤثر في القيمة الألكترونية لذا يتوجب إجراء التصحيح ضمن الجزيئة<sup>(86)</sup>. وتعود الخواص المغناطيسية الناتجة من الألكترونات المفردة إلى برم هذه الألكترونات وحركة أوربيتالاتها ويعرف العزم المغناطيسي النظري لأيونات فلزات السلسلة الإنتقالية الأولى بالعلاقة الآتية:

$$\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad B.M \quad \text{-----}(1)$$

إذ إن:

S : مجموعة البرم الكلي

L: عدد كم الزخم الزاوي الأوربيتالي الكلي

وفي حالة إخماد العزم الأوربيتالي الناتج عن مجال الليكاندات المحيطة بذرة الفلز المركزية عندئذ تختصر العلاقة المركزية إلى صيغة البرم فقط.

$$\mu_{s,0} = \sqrt{4S(S+1)} \quad B.M$$

$$S = n/2$$

$$\mu_{s,0} = \sqrt{n(n+2)} \quad B.M$$

حيث إن n = عدد الألكترونات المفردة للذرة المركزية.

تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكلابية المحضرة في هذه الدراسة عند درجة (298°K) كما جرى تصحيح الدايامغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والجذور اللاعضوية والأيونات الفلزية بإستعمال (ثوابت باسكال)<sup>(17)</sup> وقد حُسبت قيم العزم المغناطيسي وفق المعادلات الآتية:

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

$$X_A = X_m - D \quad \text{-----(3)}$$

$$X_m = X_g x Mwt \quad \text{-----(4)}$$

إذ يمثل كل من :

T: درجة الحرارة وتساوي (298 درجة مطلقة).

$X_A$ : الحساسية الذرية.

$X_m$ : الحساسية المولارية.

$X_g$ : الحساسية الغرامية (الوزنية).

D: معامل تصحيح الدايمغناطيسية .

$\mu_{eff}$  : العزم المغناطيسي الفعال .

Mwt : الوزن الجزيئي الغرامي .

B.M : وحدة العزم المغناطيسي (بور مغناتون) .

فلو أخذنا المعقد  $NiL_1$  كمثال على طريقة حساب المعيارية المغناطيسية للمعقدات المحضرة نستخدم الآتي :

$$X_g = \frac{C \cdot I}{10^9 \cdot m} (R - R_0) \quad \text{-----(5)}$$

إذ إن :

C: ثابت المعايرة ويساوي (1.53).

I: ارتفاع النموذج في الوعاء الزجاجي ويساوي (1 cm).

R: قراءة ميزان الحساسية للوعاء حاوياً على النموذج ويساوي (0) للمعقد  $NiL_1$ .

$R_0$ : قراءة ميزان الحساسية للوعاء وهو فارغ ويساوي (0) للمعقد  $NiL_1$ .

m: وزن النموذج ويساوي (0.047 gm) للمعقد  $NiL_1$ .

$$X_g = \frac{1.53 \times 1}{10^9 \times 0.047} (0 - 0)$$

$$\therefore X_g = 0$$

$$X_m = X_g \times Mwt$$

$$\therefore X_m = 0$$

$$X_A = X_m - D$$

$$X_A = 0 - D$$

$$\therefore X_A = -D \quad \text{-----(6)}$$

وتم حساب D للمعقد المذكور من قيم ثوابت باسكال الخاصة به والمدرجة في الجدول (8-3).

**جدول (8-3): يبين قيم ثوابت باسكال للمجاميع المكونه للمعقد NiL1.**

المجموعة	عدد المجاميع	$10^{-6}$ x قيمة ثابت باسكال
N=N	1	1.80
C=C	1	5.50
N <sub>(ring)</sub>	2	-4.61
C <sub>(in phenyl ring)</sub>	18	0.24
C	1	-6.00
H	16	-2.93
Ni <sup>+2</sup>	1	-12.80
Cl <sup>-</sup>	2	-23.40

وبذلك فان D حسبت من المعادلة الآتية:

$$D \text{ (gm.atom}^{-1}\text{)} = \sum (\text{قيمة ثابت باسكال للمجموعة} \times \text{عدد المجموعة}) \quad (7)$$

فكانت قيمة D وفقاً للجدول (8-3) والمعادلة رقم (7) مساوية لـ  $(-110.08 \times 10^{-6})$  مقاسة بوحدة  $(\text{gm.atom}^{-1})$

وبالاعتماد على معادلة رقم (6) فان:

$$X_A = - (-110.08 \times 10^{-6})$$

$$\therefore X_A = + 110.08 \times 10^{-6}$$

ثم بتطبيق المعادلة رقم (2) نحصل على:

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{110.08 \times 10^{-6} \times 298} \quad B.M.$$

$$\therefore \mu_{eff} = 0.51 \quad B.M.$$

وبنفس الطريقة حسبت المعيارية المغناطيسية لباقي المعقدات المحضرة.

لقد بينت النتائج المستحصلة لهذه الدراسة والمدرجة في الجدول (9-3) إمتلاك معقدات النيكل (II) مع ليكاندات الأزو إמידازول والمحضرة في دراستنا هذه لعزم مغناطيسي مقارب للصفر الأمر الذي يؤكد صفة الدايمغناطيسية لهذه المعقدات. وتقع هذه القيم ضمن مدى قيم العزم المغناطيسي للمعقدات رباعية التناسق ذات البنية المربعة المستوية للأيون المذكور (87).

لقد أعطت نتائج الحساسية المغناطيسية معلومات مفيدة يمكن إضافتها إلى ما تم إيراده من معلومات والتي تم مناقشتها في هذا الفصل مثل التحليل العنصري الدقيق وحساب نسبة الأيون

الفلزي في معقده والتوصيل الكهربائي المولاري وتعاضد هذه المعلومات لتأكد صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الكيليتية المعنية بالدراسة من جهة ومحاولة اقتراح الأشكال الفراغية من جهة أخرى وكما سيرد ذكرها لاحقاً.

### Electronic Spectra

### 3. 9 - الأطياف الألكترونية

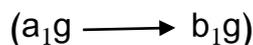
تتميز محاليل معقدات العناصر الإنتقالية<sup>(32,33)</sup> بألوانها الزاهية فهي تُظهر قمم إمتصاص واضحة عند أطوال موجية معينة في المنطقة المرئية من الطيف ترافقها إمتصاصات أخرى في المنطقة تحت الحمراء القريبة وفوق البنفسجية القريبة للمنطقة المرئية. ونتيجة للتطور الحاصل في النظريات الناجحة التي فسرت الخصائص المرتبطة بكيمياء المعقدات الفلزية الحاوية على أوربتالات(d) ممتلئة جزئياً بالألكترونات، ففي الوقت الحاضر أضحي قياس الطيف المرئي جزءاً مهماً في تشخيص هذه المعقدات. وتعزى الإمتصاصات في الأطياف الألكترونية الى الأنواع الآتية :

- 1- أطياف ترتبط أساساً بالليكاند وتُعرف بطيف الليكاند(Ligand Spectra).
- 2- أطياف تتضمن إنتقالات ألكترونية ما بين الفلز والليكاند وتسمى بأطياف نقل الشحنة(Charge-Transfer Spectra).
- 3- أطياف ترتبط أساساً بالفلز والذي يتأثر بوجود الليكاند وتدعى ( Ligand-Field Spectra).
- 4- أطياف سببها الأيون المرتبط بالأيون المعقد وتسمى بأطياف الأيون المرافق (Counter Ion Spectra).

دُرست الأطياف الألكترونية لمحاليل المعقدات الكلابية موضوع البحث ضمن المدى (1100-190) نانومتر وباستخدام الإيثانول المطلق كمذيب. وقد أظهرت محاليل المعقدات هذه قمم إمتصاص في المواقع نفسها تقريباً التي ظهرت فيها قمم إمتصاص محاليل مزج أيون النيكل(II) مع الليكاندات المدروسة كلاً على حده، ولاسيما تلك المحاليل الدالة على النسبة المولية المختارة. وعلى العموم فإن جميع هذه المعقدات أظهرت إمتصاصاً عند ( $\lambda_{max}$ ) أعلى مما هو عليه في الليكاندات الحرة العائدة لها وتتفق نتائجنا هذه مع ما نشر في الأدبيات<sup>(88,89)</sup> حول حصول إزاحة حمراء في معقدات هذا النوع من الليكاندات.

تنفصم أوربتالات(d) الخمسة المنحلة لأيون النيكل(II) في المربع المستوي تحت تأثير المجال البلوري لذا فان الطيف الألكتروني لهذه المعقدات يحتوي على حزمتي إمتصاص تظهران

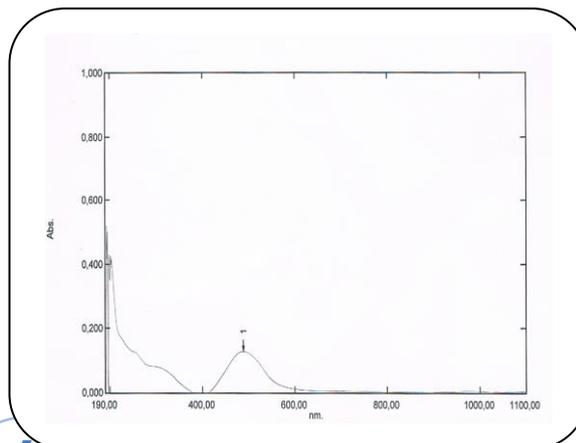
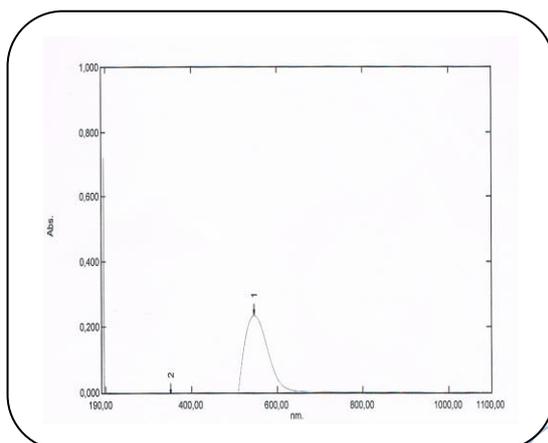
عند (23000-15000) سم<sup>-1</sup> و (27000-23000) سم<sup>-1</sup> (91,90) وتعود هذه الحزم الى الإنتقالات الألكترونية.

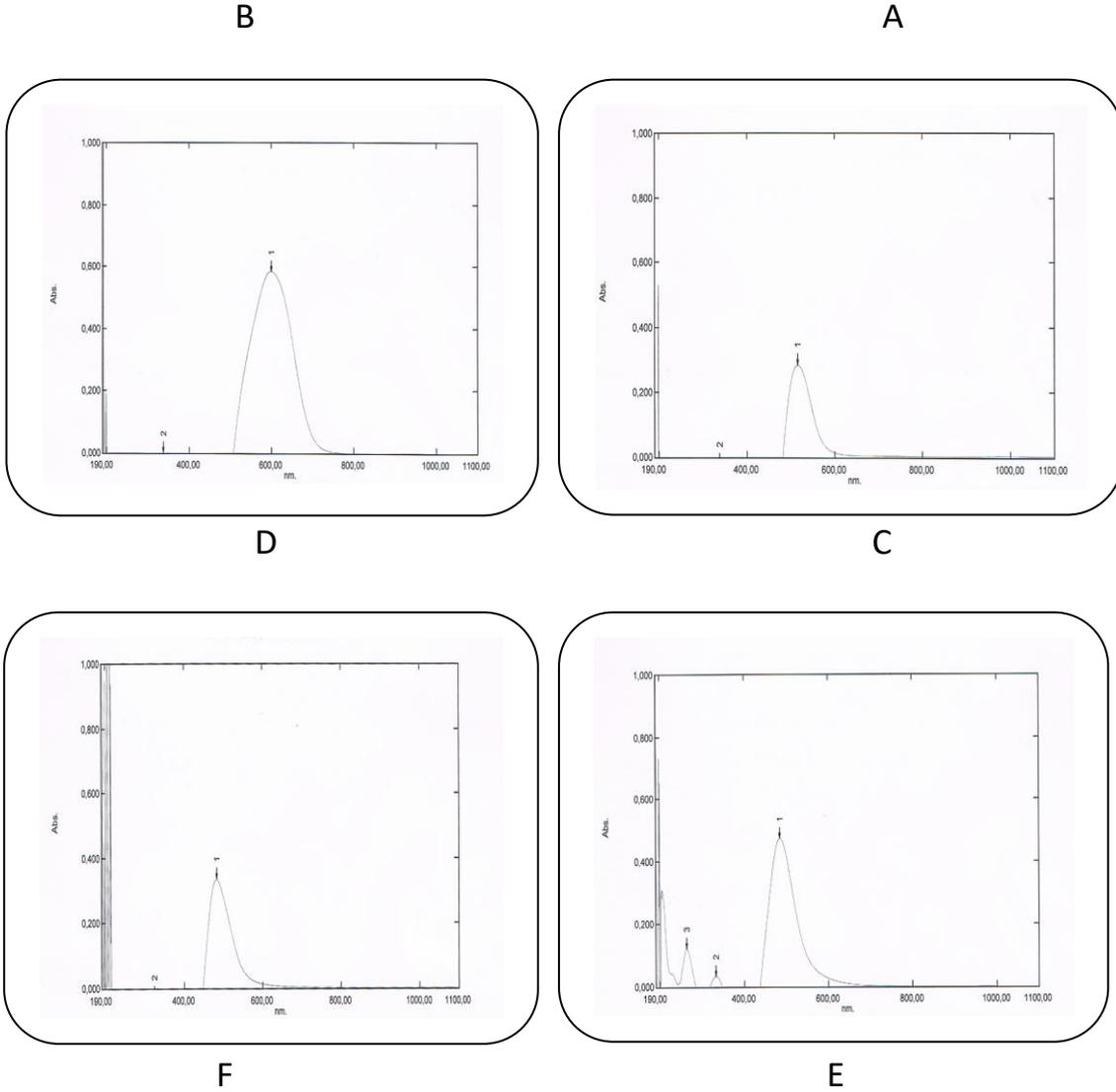


أظهرت قياسات الطيف الألكتروني لجميع المعقدات المدروسة حزم إمتصاص عند أطوال موجية تراوحت بين (483-599) نانومتر (20703-16694) سم<sup>-1</sup> مما قد يشير الى اتخاذ المعقدات للشكل المربع المستوي. ويبين الشكلان (3-5) و (3-6) الأطياف الألكترونية لمعقدات النيكل (II) مع ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة فيما يبين الجدول (3-9) نتائج قياسات الأطياف الألكترونية والحساسية المغناطيسية وقيم التوصيل الكهربائي المولاري والأشكال الفراغية المقترحة لهذه المعقدات.

جدول (3-9): نتائج قياسات الأطياف الألكترونية والحساسية المغناطيسية وقيم التوصيل الكهربائي المولاري والأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة.

Complexes	$\Lambda_m(\text{S.mol}^{-1}.\text{cm}^2)$ In Ethanol	$\mu_{eff}$ (B.M)	Assignment	Absorption band( $\text{cm}^{-1}$ )	Proposed structure
NiL <sub>1</sub>	1.3	0.51	( $b_{2g} \longrightarrow b_{1g}$ )	20491.80	S.P
NiL <sub>2</sub>	1.1	0.32	( $b_{2g} \longrightarrow b_{1g}$ )	18315.01	S.P
NiL <sub>3</sub>	0.5	0.21	( $b_{2g} \longrightarrow b_{1g}$ )	19417.47	S.P
NiL <sub>4</sub>	0.9	0.42	( $b_{2g} \longrightarrow b_{1g}$ )	16694.49	S.P
NiL <sub>5</sub>	0.9	0.25	( $b_{2g} \longrightarrow b_{1g}$ )	20618.55	S.P
NiL <sub>6</sub>	0.7	0.18	( $b_{2g} \longrightarrow b_{1g}$ )	20703.93	S.P
NiL <sub>7</sub>	1.0	0.22	( $b_{2g} \longrightarrow b_{1g}$ )	18691.58	S.P



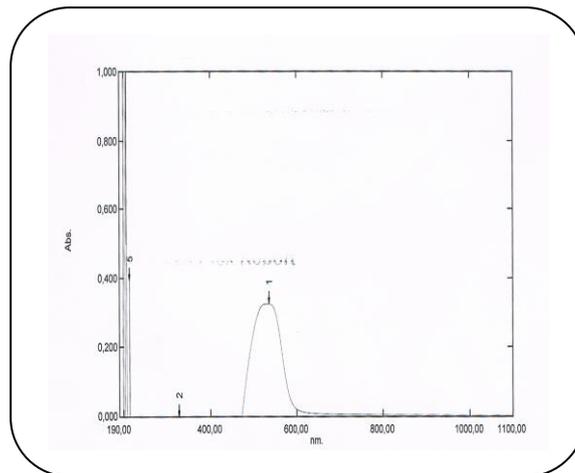


شكل (3-5): أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقدات في مذيب الإيثانول.

(A): محلول المعقد  $NiL_1$  ( $\lambda_{max}=488nm$ )، (B): محلول المعقد  $NiL_2$  ( $\lambda_{max}=546nm$ ).

(C): محلول المعقد  $NiL_3$  ( $\lambda_{max}=515nm$ )، (D): محلول المعقد  $NiL_4$  ( $\lambda_{max}=599nm$ ).

(E): محلول المعقد  $NiL_5$  ( $\lambda_{max}=485nm$ )، (F): محلول المعقد  $NiL_6$  ( $\lambda_{max}=483nm$ ).



## E

شكل (3-6): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحول المعقد<sub>7</sub> NiL (λ<sub>max</sub>=535nm) في مذيب الإيثانول.

### 3. 10- أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

تعد هذه التقنية من الطرق الشائعة في تشخيص ودراسة تركيب الليكاندات ومعقداتها. ففي عملية تناسق الليكاند مع الأيون الفلزّي المركزي يحدث تغيير في التركيب الإلكتروني والمستوى الطاقّي في الليكاندات، وهذه التغيرات تؤثر في الترددات الإهتزازية لليكاند ومن ثم في أطيافها<sup>(92)</sup>.

تتصف أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات ليكاندات الأزو بصعوبة تفسيرها بعض الشيء ويعود السبب إلى التداخلات العديدة ولاسيما ضمن المدى (1700-200) سم<sup>-1</sup> من الطيف لأن المنطقة المشار إليها تضم أغلب الحزم للمجاميع الفعالة لمثل هذه الأنواع من المركبات كونها تضم حلقات غير متجانسة فضلاً عن أنواع الحلقات ومعوّضاتها المرتبطة على الجهة الثانية من مجموعة الأزو الجسرية. لقد تم دراسة ليكاندات الأزو غير المتجانسة الحلقة ومعقداتها الكلابية المحضرة بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء وعلى شكل أقراص يوديد السيزيوم (Csi disk) وضمن المدى (200-4000) سم<sup>-1</sup>.

لقد اعتمدنا في تشخيص مواقع الحزم في أطياف الليكاندات ومعقداتها الكلابية المحضرة في دراستنا هذه على ما بينته الأدبيات في هذا الميدان<sup>(94,93)</sup>. شُخصت الحزم العائدة لليكاندات الحرة ولوحظ التغيير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الليكاندات مع أيون النيكل (II) لتكوين المعقدات الكلابية وقد قُسمت هذه الأطياف إلى عدة مناطق لغرض تسهيل عملية مناقشتها وكما يلي.

#### 1- منطقة الطيف المحصورة بين (1700-4000) سم<sup>-1</sup>

أظهرت أطياف ليكاندات الأزو إמידازول والمحضرة في هذه الدراسة حزم إمتصاص ضعيفة الشدة عند الترددات (3390-3490) سم<sup>-1</sup> تعود إلى التذبذب الإمتطاطي للأصرة ν(N-H) لحلقة الإמידازول غير المتجانسة<sup>(95)</sup> ولم تعانِ هذه الترددات أية تغيرات في أطياف المعقدات

الكلايبية مما يشير إلى عدم ارتباط هذه المجموعة مع أيون النيكل (II). كما أظهرت أطياف جميع الليكاندات المذكورة حزمة إمتطاط ضعيفة الشدة أيضاً عند الترددات (3047-3084) سم<sup>-1</sup> أعزيت إلى الإهتزاز الإمتطاطي للأصرة  $\nu(\text{C-H})$  الأروماتية<sup>(96)</sup> في حين ظهرت حزم إمتطاط أخرى عند الترددات (2915-2922) سم<sup>-1</sup> في الليكاندات ( $L_5, L_6$  و  $L_7$ ) الحاوية على مجموعة ( $\text{CH}_3$ ) كمجموعة معوضة، تعود إلى الإهتزاز الإمتطاطي للأصرة  $\nu(\text{C-H})$  الأليفاتية<sup>(97)</sup>. وعند مقارنة أطياف المعقدات مع أطياف ليكانداتها الحرة لم يُلاحظ أي تغيير في الحزمتين المشار إليهما.

## 2- منطقة الطيف المحصورة بين (1700-200) سم<sup>-1</sup>

تضم هذه المنطقة معظم حزم الإمتصاص للمجاميع الفعالة في الليكاندات مثل مجاميع ( $\text{C=N}$ ) و ( $\text{N=N}$ ) و ( $\text{M-N}$ ) و ( $\text{N=O}$ ) وغيرها، التي غالباً ما تتأثر وتعاين من تغيرات جراء التناسق مع الأيون الفلزي.

لقد لوحظ إزاحة لبعض حزم الإمتصاص سواء نحو ترددات أعلى أو أوطأ، أو حدوث تغيرات في الشكل والشدة للبعض منها قد يعزى سببها إلى حصول التناسق بين الذرات المانحة في الليكاندات وأيون النيكل (II)، ولدى متابعة التغيرات الحاصلة على الأطياف يمكن أيجازها على النحو الآتي

أظهرت أطياف الليكاندات حزم إمتصاص قوية الشدة عند الترددات (1589-1608) سم<sup>-1</sup> ربما تعود للتردد الإمتطاطي للأصرة  $\nu(\text{C=N})$  لحلقة الإמידازول<sup>(98)</sup> وقد أوضحت أطياف المعقدات الكلايبية تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة لهذه الحزمة، مما يشير إلى مشاركة الزوج الألكتروني غير الآصري لذرة النيتروجين رقم (3) للحلقة غير المتجانسة في عملية التناسق. كذلك ظهرت حزمة إمتصاص عند الترددات (1400-1464) سم<sup>-1</sup> في أطياف الليكاندات أعزيت لإهتزاز الأصرة  $\nu(\text{N=N})$ ، وقد عانت هذه الحزم إنزياحاً في موقعها مقداره (10-50) سم<sup>-1</sup> مضافاً إلى تغير واضح في الشكل والشدة في أطياف معقداتها مع أيون النيكل (II) مما يدل بجلاء على إقحام هذه المجموعة في عملية التناسق من خلال المزدوج الألكتروني غير الآصري لإحدى ذرتي نيتروجين المجموعة المشار إليها والبعيدة عن الحلقة غير المتجانسة لتكوين حلقة فلزية خماسية مستقرة<sup>(100,99)</sup>. كذلك أظهرت أطياف الليكاندات ( $L_2, L_3$  و  $L_4$ ) والحواوية على مجموعة ( $\text{NO}_2$ ) كمجموعة معوضة حزمتي إمتصاص قويتين عند الترددات (1519-1530) سم<sup>-1</sup> وكذلك عند

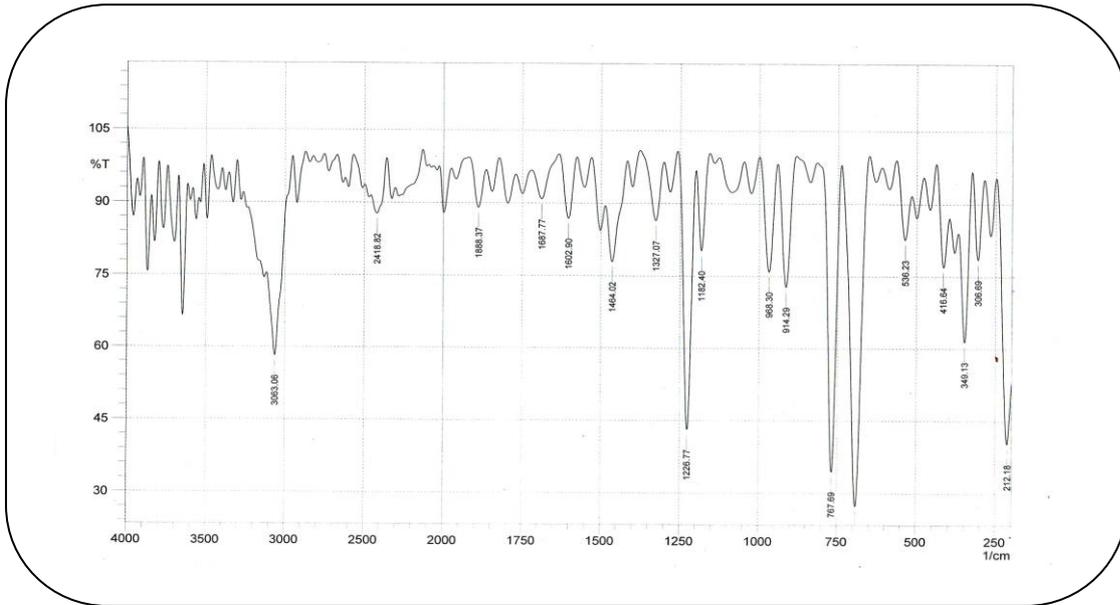
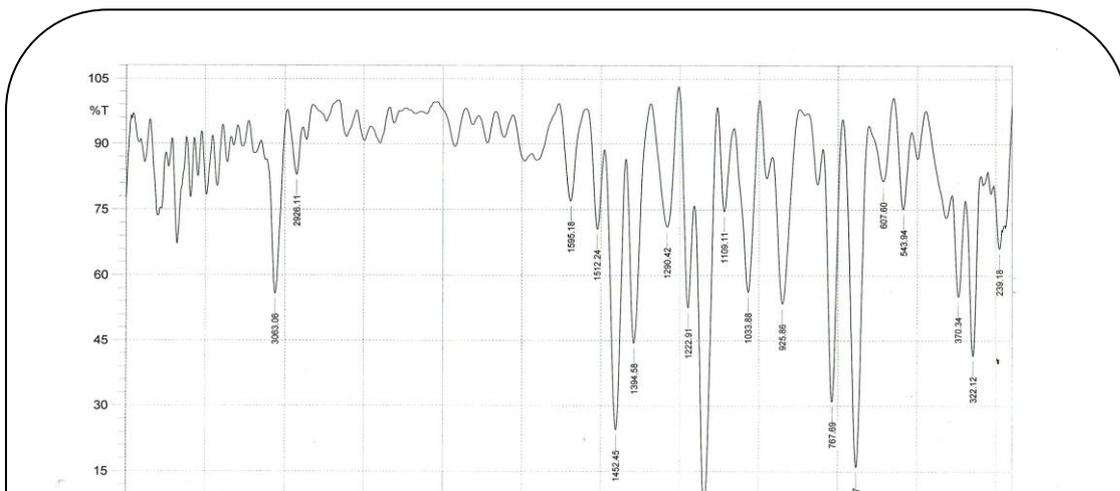
الترددات (1330-1354) سم<sup>-1</sup> تعزبان إلى التردد الإمتطاطي  $\nu_{asy}(N=O)$  و  $\nu_{sym}(N=O)$  على التوالي<sup>(101)</sup>، ولدى مقارنة أطيف هذه الليكاندات مع أطيف معقداتها الكلابية لم يُلاحظ أي تغير في شكل وشدة هاتين الحزمتين.

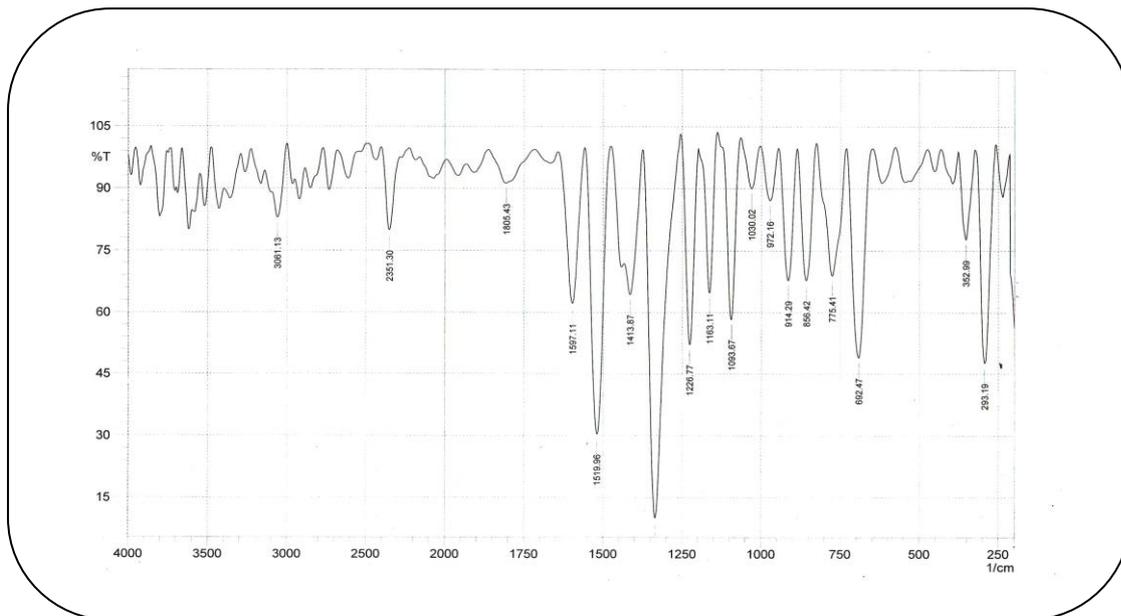
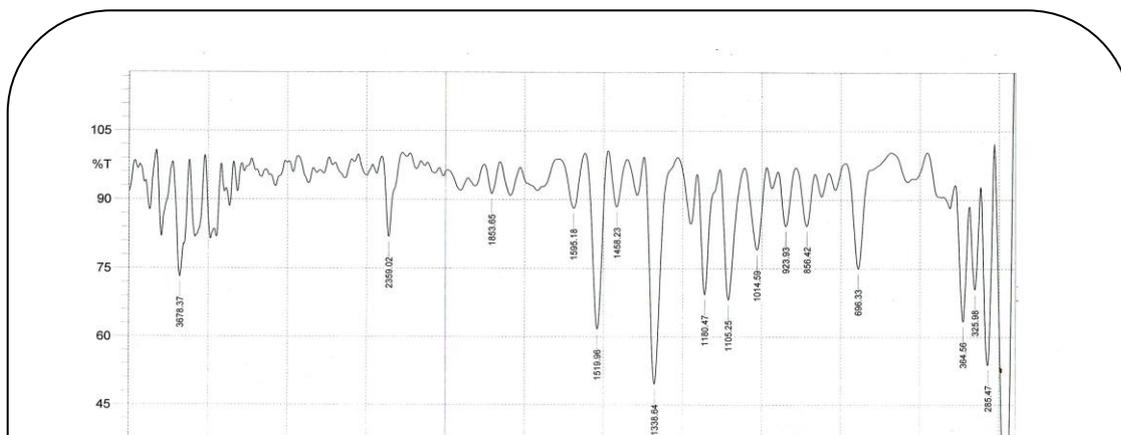
كما أظهرت أطيف الليكاندات ومعقداتها الفلزية حزمي إمتصاص عند الترددات (775-765) سم<sup>-1</sup> والترددات (690-698) سم<sup>-1</sup> تعود إلى حلقتي الفنيل المرتبطتان بحلقة الإמידازول<sup>(32)</sup>.

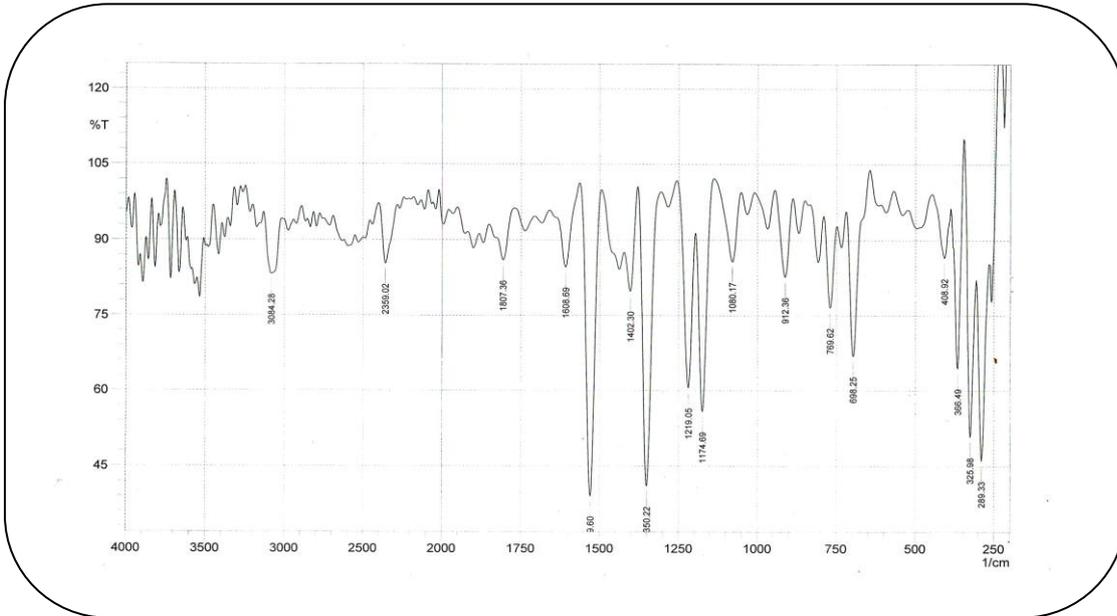
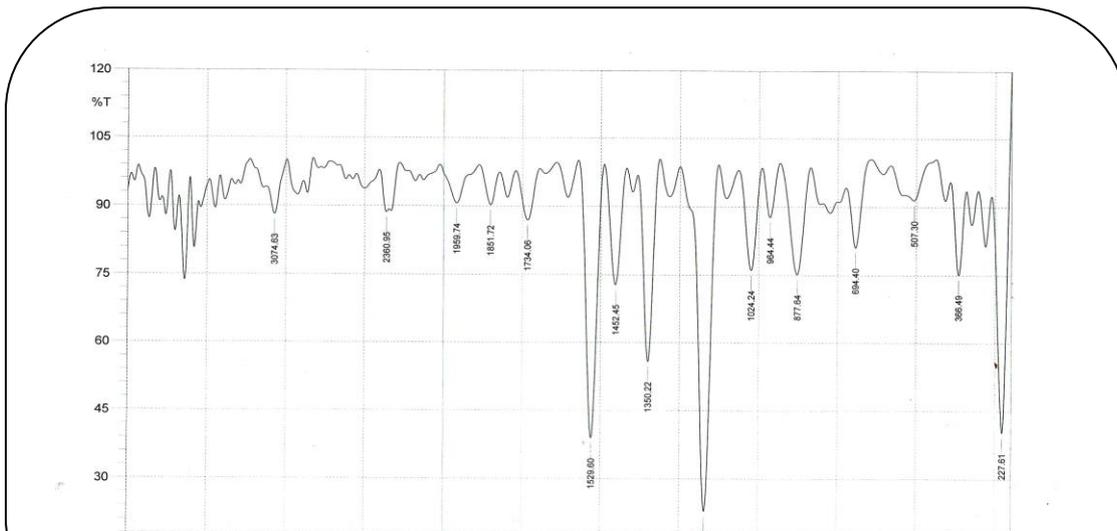
ولدى مقارنة أطيف المعقدات المحضرة في دراستنا هذه بأطيف ليكانداتها الحرة تبين ظهور حزم إمتطاط ضعيفة أو متوسطة الشدة عند الترددات (415-490) سم<sup>-1</sup> تعزى إلى إهتزاز المط للأصرة (M-N)<sup>(102)</sup>  $\nu$  كذلك أظهرت الأطيف المشار إليها حزم إمتصاص قوية الشدة عند (225-239) سم<sup>-1</sup> والتي لم تُلاحظ في أطيف الليكاندات تعزى إلى إهتزازات الأصرة (M-Cl)<sup>(103)</sup>  $\nu$ . إن التغيرات التي تم التطرق إليها قد تكون دليلاً يضاف إلى ما سبق من أدلة على حصول عملية التناسق بين ليكاندات الأزو إמידازول وأيون النيكل (II) المعنية في دراستنا. وتوضح الأشكال (3-7) لغاية (3-22) أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات العضوية ومعقداتها مع أيون النيكل (II) المعني بالدراسة فيما أُدرجت نتائج قيم إمتصاص المجاميع في الجدول (3-10).

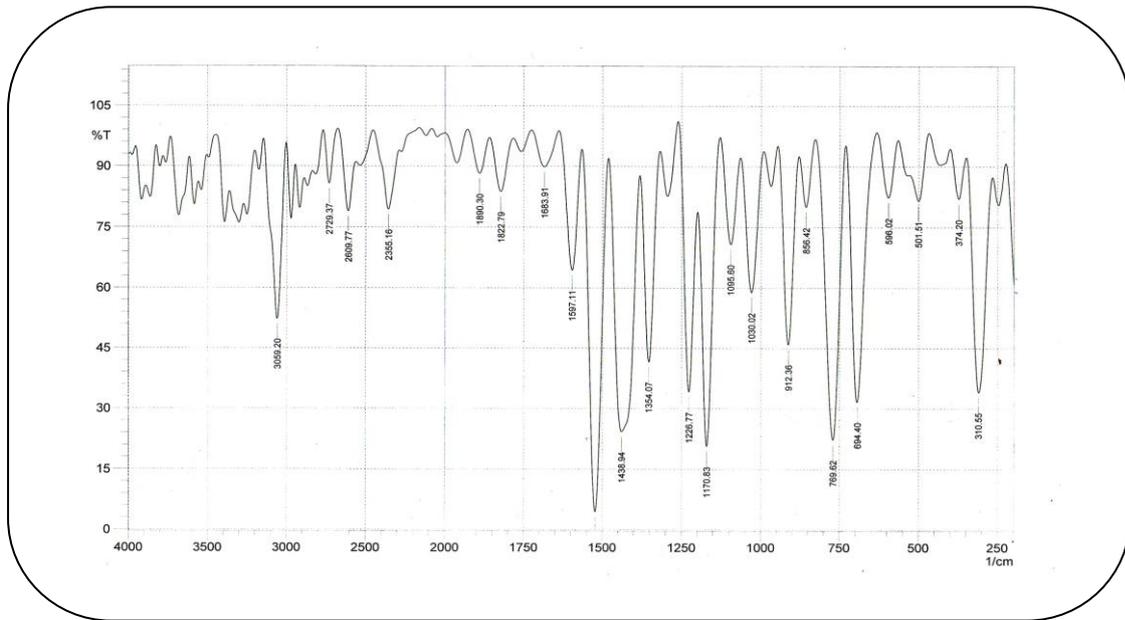
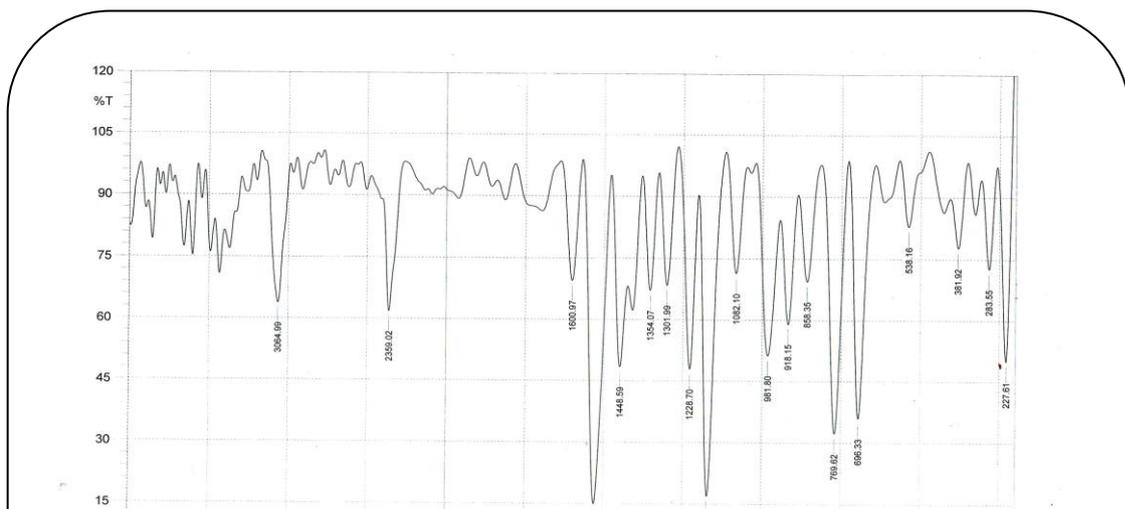


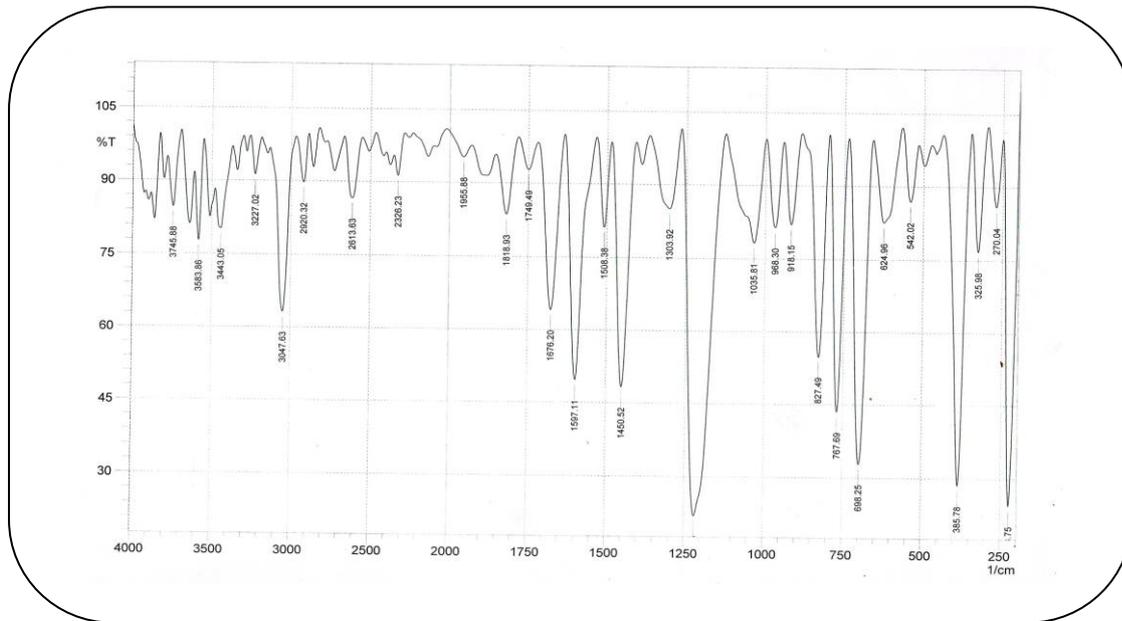
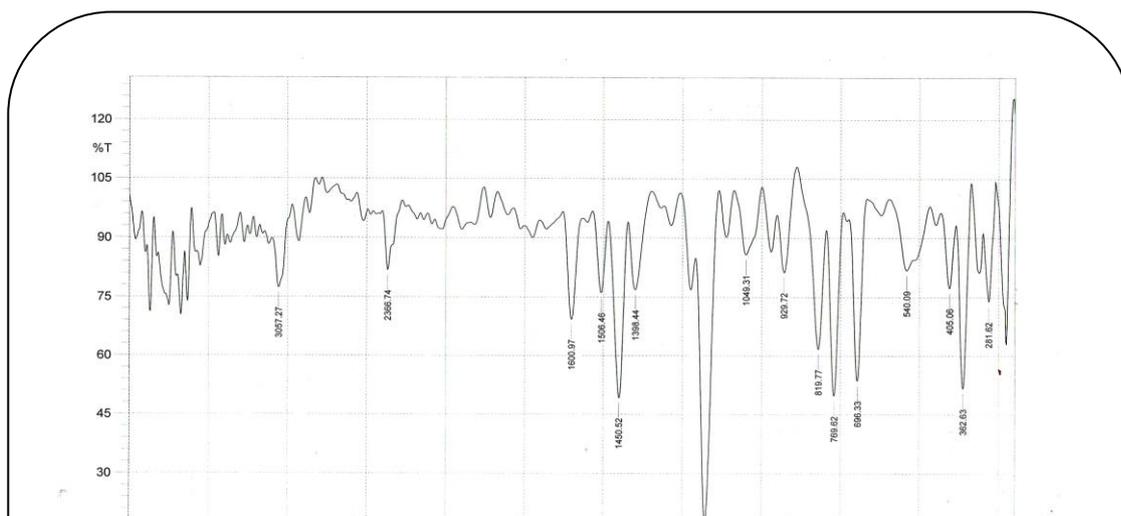
شكل(3-8): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ 5,4- ثنائي فنيل إמידازول.

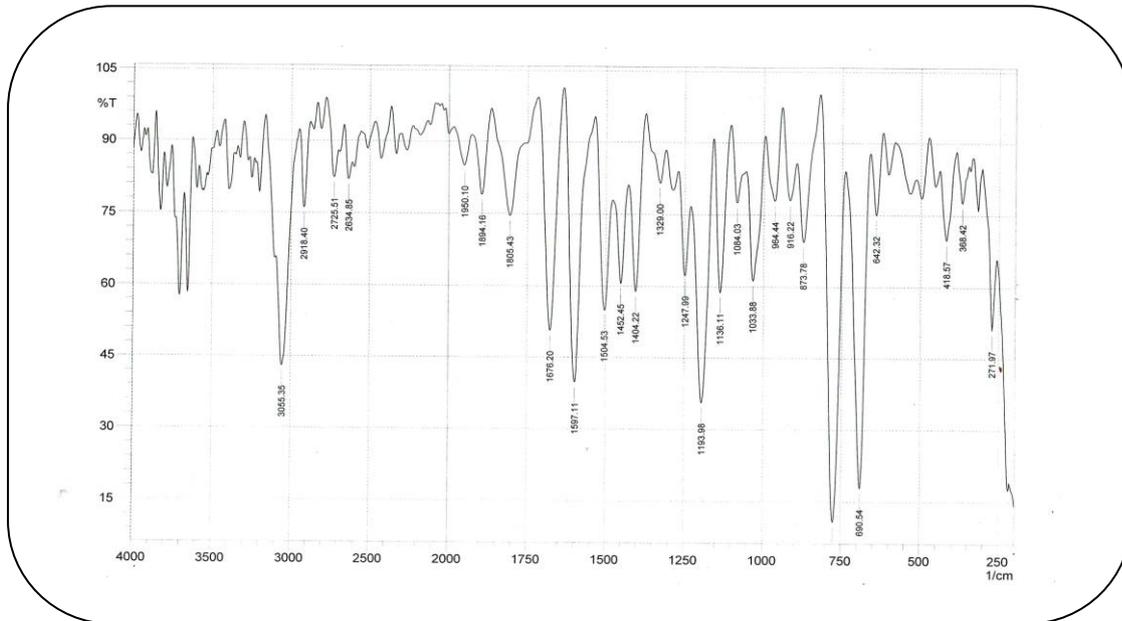
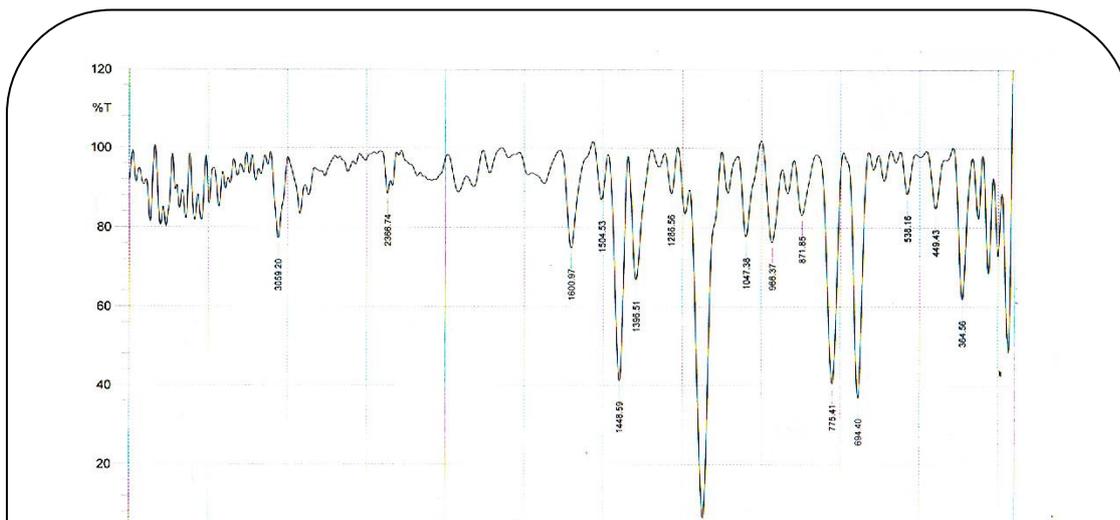
شكل(3-9): طيف الأشعة تحت الحمراء للكاند(L<sub>1</sub>).

شكل (3-10): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL<sub>1</sub>).شكل (3-11): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>2</sub>).

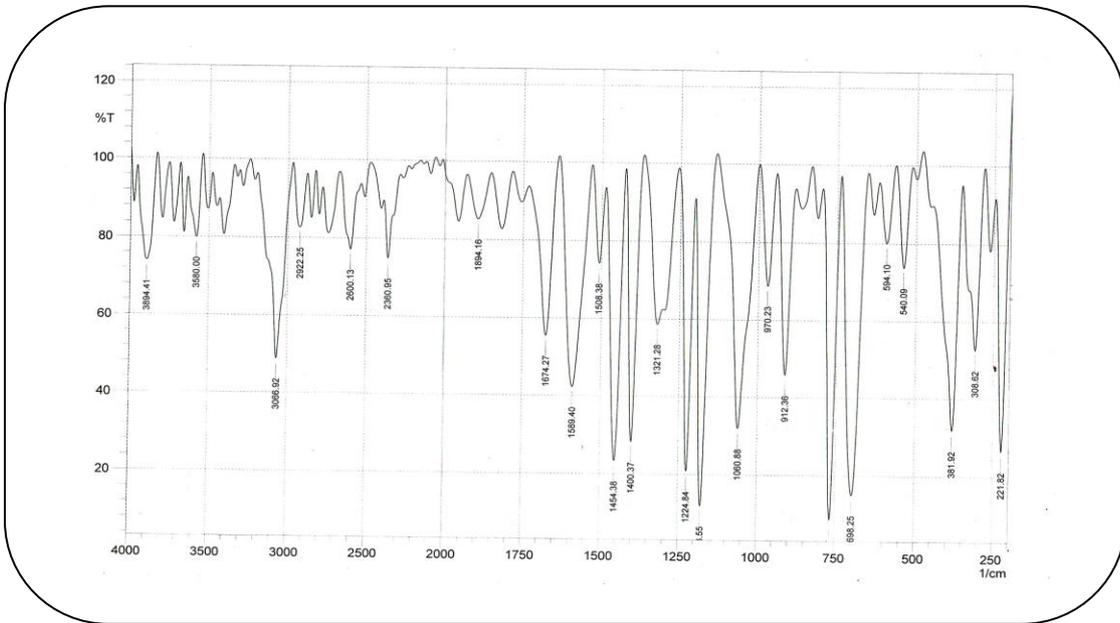
شكل (3-12): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL<sub>2</sub>).شكل (3-13): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>3</sub>).

شكل (3-14): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $(NiL_3)$ .شكل (3-15): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند  $(L_4)$ .

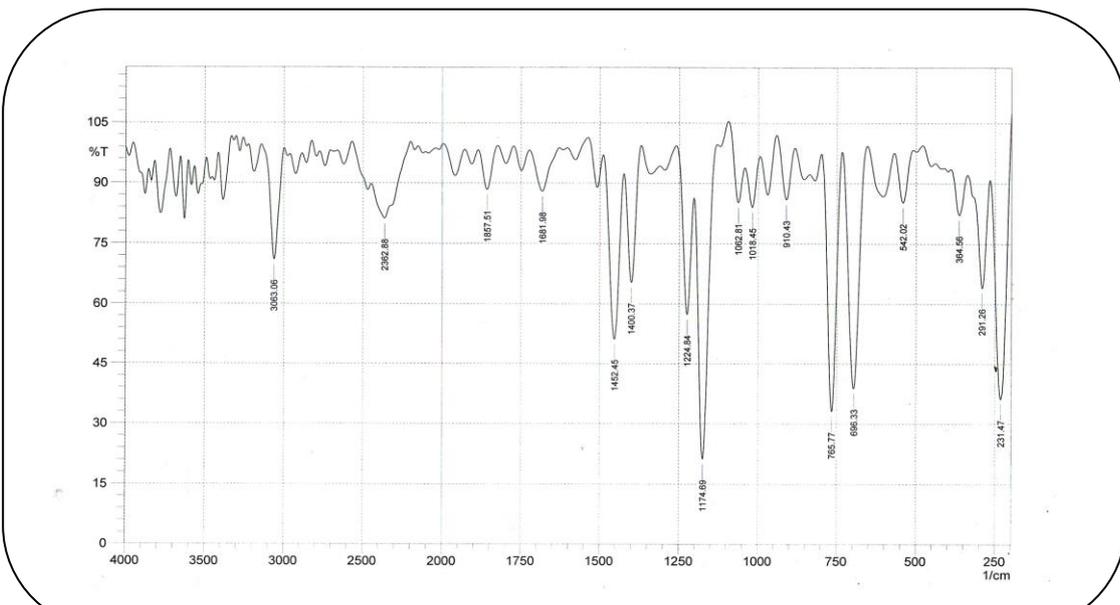
شكل (3-16): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL<sub>4</sub>).شكل (3-17): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>5</sub>).

شكل (3-18): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL<sub>5</sub>).شكل (3-19): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>6</sub>).

شكل (3-20): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (NiL6).



شكل (3-21): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L7).

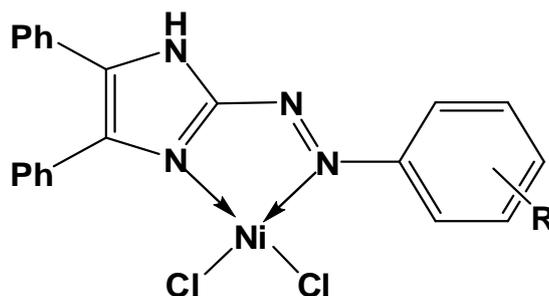


شكل(3-22): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL<sub>7</sub>).

### 11.3- الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

#### Proposed Structural Formula of Complexes

تتخذ معقدات الليكاندات العضوية أشكالاً فراغية مختلفة منها المربع المستوي والرباعي السطوح والثماني السطوح وغيرها. ويعتمد طبيعة الشكل الفراغي للمعقد على عدة عوامل منها مراكز التناسق وطبيعة الليكاند وطبيعة المجاميع المعوضة على الليكاند فضلاً عن طبيعة الأيون الفلزي الداخل في تركيب المعقد. وبينت بعض الدراسات (46-49) إن الأشكال الفراغية التي تتخذها معقدات بعض ليكاندات الأزو إמידازول هي الأشكال المذكورة أعلاه إستناداً إلى نتائج القياسات الطيفية للمعقدات منها قياسات الأشعة فوق البنفسجية - المرئية وقياسات الأشعة تحت الحمراء والتحليل العنصري وقياسات التوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية، وقد أكدت هذه الدراسات إن الأشكال الفراغية ثمانية السطوح والمربع المستوي هي الأكثر شيوعاً بسبب استقراريتها العالية (104). وفي دراستنا هذه فقد أظهرت نتائج استخدام طريقة النسبة المولية بأن أيون النيكل الثنائي يأخذ جزيئة ليكاند عضوية واحدة. كما بينت نتائج طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية ظهور قمة إمتصاص لجميع معقدات أيون النيكل(II) عند المدى (16694-20703)سم<sup>-1</sup> وتعود الى انتقالات الشكل المربع المستوي لمعقدات النيكل(II). فيما بينت نتائج الحساسية المغناطيسية بأن العزوم المغناطيسية لجميع معقدات النيكل(II) تكون مقاربة للصفر وهذا بدوره يدعم الشكل المقترح.



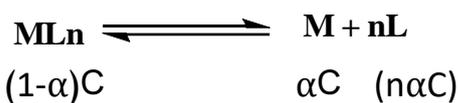
R = H, p-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>, o-NO<sub>2</sub>, p-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, and o-CH<sub>3</sub>

### 12.3 - دراسة استقرارية محاليل المعقدات وتأثير درجة الحرارة عليها

#### Study of Stability of Complexes Solutions with Temperature Effect on it

إن معرفة ثوابت الاستقرار لنظام معين يوفر معلومات هامة عن تكوين أي نوع من المعقدات لذلك النظام كذلك يحدد قوة المعقد والظروف الملائمة لتكوينه، إذ يتم بوساطته حساب تراكيز التوازن أو قياس فعالية صنف محدد والتي قد تساعد بتفسير صحيح في خصائص النظرية الحركية<sup>(105)</sup>. أما من الناحية الترموديناميكية فقد برزت عدة دراسات كمحاولة لإيجاد علاقة بين المبدأ الترموديناميكي وتكوين المركبات المعقدة<sup>(106)</sup>.

لقد تم اللجوء في هذه الدراسة إلى الطرائق الطيفية لحساب ثوابت استقرار المعقدات في محاليلها، سيما وقد إصطبغت هذه المحاليل بألوان واضحة ومميزة ذوات قمم إمتصاص في المنطقة المرئية من الطيف، وقد تم استغلال قيم الإمتصاص المستحصلة في درجات حرارية مختلفة تراوحت بين (0-50°C) لأجل حساب ثوابت الاستقرار وفقاً للمعادلات الآتية<sup>(107)</sup>.



اذ يمثل (M) الأيون الفلزي و يمثل (L) الليكاند و (n) النسبة المولية (عدد الليكاندات المرتبطة بالأيون الفلزي)

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

عندما  $n = 1$  فان قيمة  $\beta$  هي

$$\beta = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} \quad \text{-----(2)}$$

يمثل ( $\beta$ ) ثابت التكوين أو (ثابت الاستقرار) للمعقدات الكلايية وقد تم حسابه من خلال إستخراج قيم ( $\alpha$ ) التي تمثل (ثابت التفكك) والتي حُسبت من المعادلة (3)

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

إذ إن ( $A_s$ ) هي قيمة الإمتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد وتمثل ( $A_m$ ) قيمة الإمتصاص عند وجود زيادة من مكونة الليكاند في المحلول أما ( $C$ ) فإنها تمثل تركيز المعقد الذي يكافئ تركيز محلول أيون النيكل (II) المستعمل ( $9 \times 10^{-5}$  مولاري). وقد أُدرجت قيم الإمتصاص ( $A_s$ ) و ( $A_m$ ) وكذلك قيم كل من ( $\alpha$ ) و ( $\beta$ ) المقاسه في المدى الحراري المذكور في الجدول (11-3).

جدول (11-3): قيم ثوابت الاستقرار للمعقدات المدروسة محسوبة عند درجات حرارية مختلفة.

Complex	Tem. °k	$A_s$	$A_m$	$\alpha$	$\beta$
NiL <sub>1</sub>	273	0.103	0.205	0.4975	22550.087
	283	0.126	0.252	0.5000	22222.222
	288	0.092	0.190	0.5157	20223.055
	293	0.102	0.226	0.5486	16657.992
	303	0.103	0.244	0.5778	14045.794
	313	0.098	0.227	0.5682	14853.541
	323	0.087	0.212	0.5896	13115.733
NiL <sub>2</sub>	273	0.164	0.329	0.5015	22020.610
	283	0.144	0.294	0.5102	20906.666
	288	0.146	0.304	0.5197	19754.668
	293	0.145	0.315	0.5396	17560.553
	303	0.150	0.346	0.5664	15011.106
	313	0.141	0.321	0.5607	15521.604
	323	0.124	0.311	0.6012	12253.392
NiL <sub>3</sub>	273	0.075	0.163	0.5398	17540.461
	283	0.084	0.183	0.5409	17426.793
	288	0.076	0.160	0.5250	19148.400
	293	0.073	0.171	0.5730	14441.899
	303	0.074	0.166	0.5542	16125.813
	313	0.068	0.167	0.5928	12873.969
	323	0.055	0.150	0.6333	10156.971

NiL <sub>4</sub>	273	0.073	0.156	0.5320	18367.445
	283	0.080	0.194	0.5876	13269.040
	288	0.074	0.177	0.5819	13717.912
	293	0.073	0.176	0.5852	13456.080
	303	0.072	0.183	0.6065	11882.152
	313	0.066	0.175	0.6228	10801.559
	323	0.062	0.173	0.6416	9672.735
NiL <sub>5</sub>	273	0.096	0.178	0.4606	28237.160
	283	0.116	0.221	0.4751	25836.230
	288	0.100	0.201	0.5024	21893.278
	293	0.107	0.212	0.4952	22861.174
	303	0.100	0.228	0.5614	15462.239
	313	0.089	0.189	0.5291	18690.000
	323	0.082	0.191	0.5706	14647.102

Complex	Tem. °k	A <sub>s</sub>	A <sub>m</sub>	$\alpha$	$\beta$
NiL <sub>6</sub>	273	0.064	0.111	0.4234	35732.609
	283	0.082	0.146	0.4383	32476.128
	288	0.051	0.100	0.4900	23601.277
	293	0.069	0.137	0.4963	22714.821
	303	0.068	0.140	0.5142	20404.663
	313	0.056	0.129	0.5658	15062.238
	323	0.049	0.128	0.6171	11166.301
NiL <sub>7</sub>	273	0.100	0.201	0.5024	21893.278
	283	0.114	0.240	0.5250	19148.400
	288	0.096	0.204	0.5294	18655.692
	293	0.111	0.231	0.5194	19784.722
	303	0.088	0.231	0.6190	11045.364
	313	0.074	0.176	0.5795	13909.180
	323	0.079	0.189	0.5820	13710.743

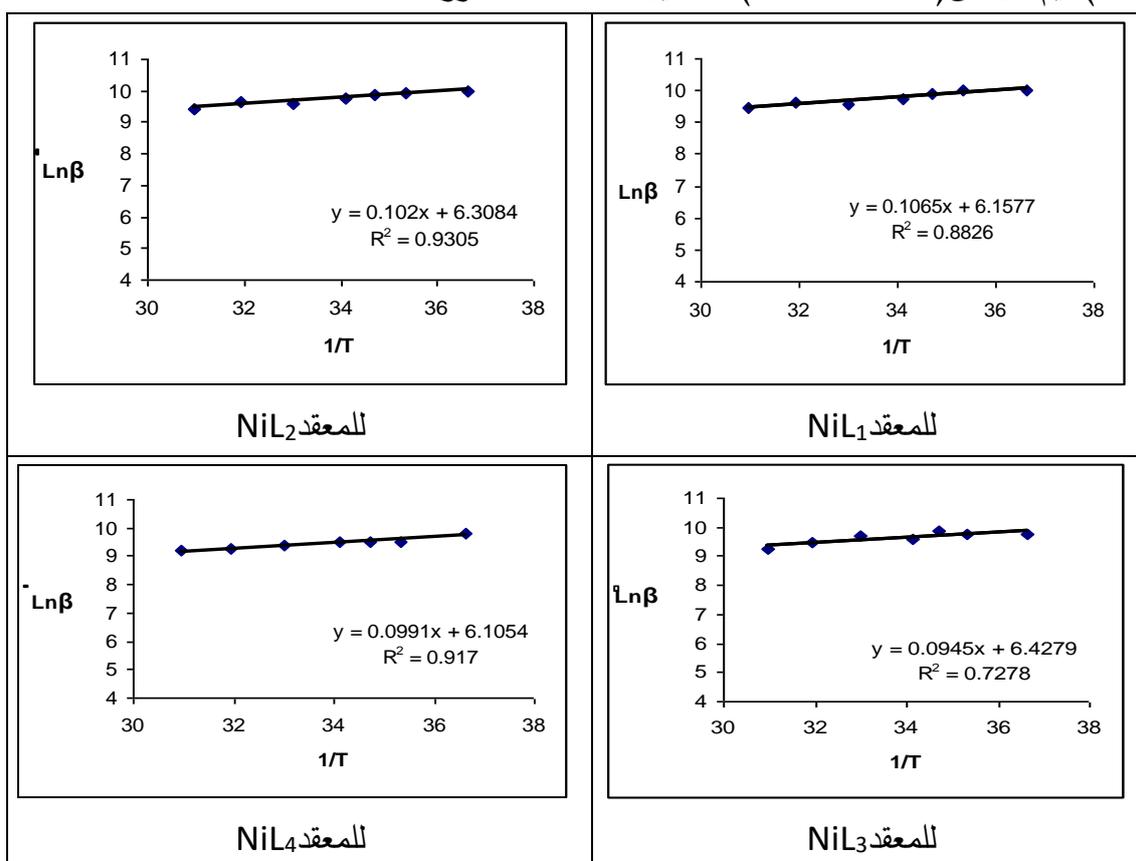
لقد بينت النتائج المستحصلة من هذه الدراسة أن قيم ( $\beta$ ) أظهرت إنخفاضاً تدريجياً مع ارتفاع درجة الحرارة ويعزى ذلك إلى إن ارتفاع الأخير يؤدي إلى زيادة درجة تفكك هذه المعقدات ( $\alpha$ ) وهذا ما أيده دراسات سابقة عدة (106 , 108).

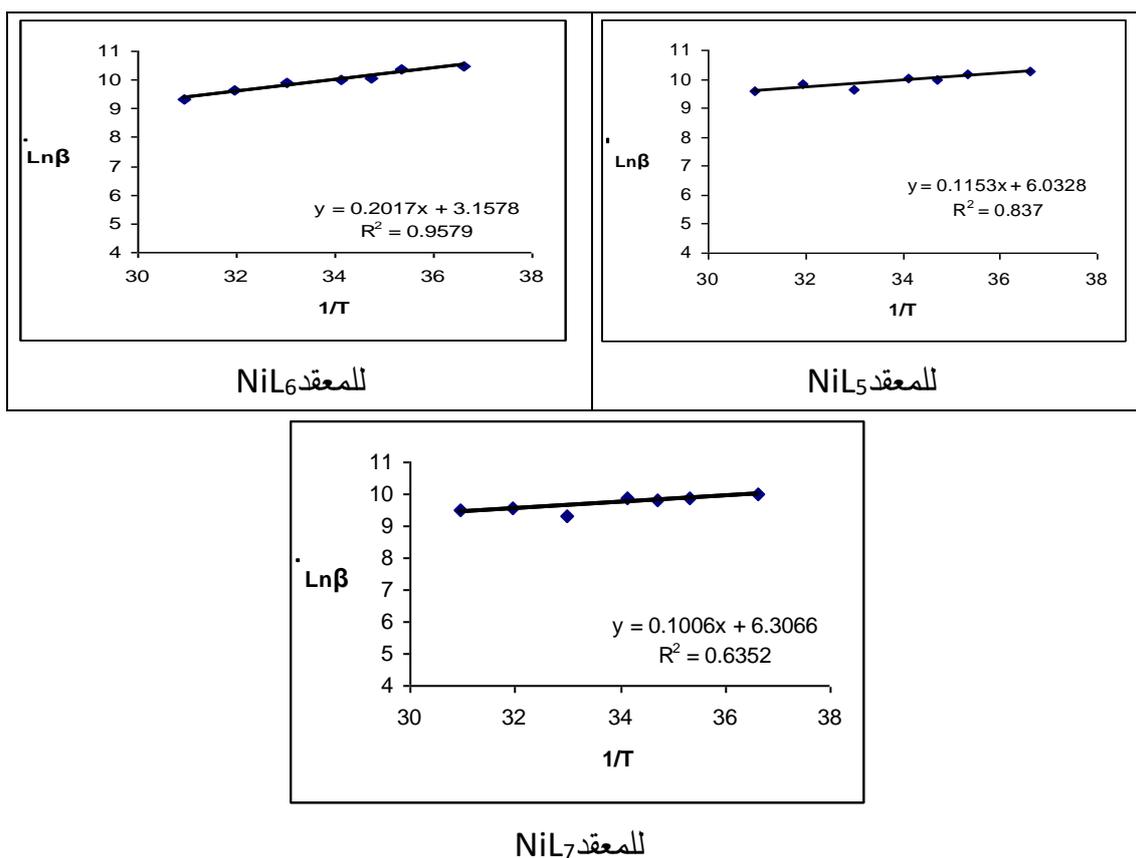
### 13.3- تأثير المعوضات والقيم الترموديناميكية على ثوابت الاستقرار

## Effect of Substitutions and Thermodynamic Values of Stability Constants

إستكمالاً لدراسة المعقدات الكلابية لأيون النيكل (II) مع ليكاندات الأزو إמידازول موضوع البحث فقد تم دراسة أطيف محاليل مزج الأيون المذكور مع محاليل الليكاندات سالفة الذكر كلاً على حده لغرض الحصول على بعض المعلمات الترموديناميكية.

حُسبت قيم المعلمات الترموديناميكية لهذه المحاليل من خلال الإعتماد على تأثير التغير في درجة الحرارة وتم التعرف على هذه المعلمات في كل تغير ضمن مدى حراري (0-50°C), ففي كل درجة حرارية تم حساب ثابت الاستقرار ( $\beta$ ) أعقبها بناء المنحنيات البيانية بين قيم ( $\ln\beta$ ) على الإحداثي الصادي و قيم ( $1/T$ ) على الإحداثي السيني وطبقاً إلى معادلة فان ت هوف التكاملية وكما مبين في الشكل (3-23). فتم الحصول على خطٍ مستقيمٍ أمكن من خلال مقدار ميله ( $-R/\Delta H$ ) حساب قيم  $\Delta H$  ولجميع المعقدات المذكورة, أما بالنسبة إلى  $\Delta G$  و  $\Delta S$  فقد حُسبت وفقاً للمعادلتين (4) و (5) المذكورتين سلفاً في الفقرة (13.2) من الفصل الثاني. ويوضح الجدول (3-12) قيم كل من ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ) لمحاليل المعقدات المدروسة.





شكل (3-23): يبين المنحنيات البيانية بين قيم  $(\ln \beta)$  وقيم  $(1/T)$  لمحاليل مزج أيون النيكل (II) مع محاليل الليكاندات المحضرة.

جدول (3-12): قيم المعلمات الترموديناميكية ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ) لمحاليل المعقدات المدروسة.

Complex	Tem. °K	$\ln \beta$	$\Delta G$ $J.mol^{-1}$	$\Delta H$ $J.mol^{-1}$	$\Delta S$ $J.mol^{-1}.k^{-1}$
NiL <sub>1</sub>	273	10.0234	-22750.33	-0.8812	83.3313
	283	10.0088	-23549.32		83.2100
	288	9.9145	-22503.15		78.1329
	293	9.7206	-23679.51		80.8144
	303	9.5500	-24058.00		79.3964
	313	9.6059	-24997.50		79.8614
	323	9.4815	-25462.01		78.8270
NiL <sub>2</sub>	273	9.9997	-22696.61	-0.8480	83.1346
	283	9.9478	-23405.85		82.7032
	288	9.8911	-23683.67		82.2320
	293	9.7734	-23808.04		81.2532
	303	9.6165	-24225.44		79.9491
	313	9.6499	-25111.99		80.2272
	323	9.4135	-25279.37		78.2616
	273	9.7722	-22180.32		81.2437
	283	9.7657	-22977.49		81.1898

NiL <sub>3</sub>	288	9.8599	-23609.03	-0.7815	81.9731
	293	9.5778	-23331.75		79.6279
	303	9.6881	-24405.89		80.5449
	313	9.4629	-24625.29		78.6725
	323	9.2259	-24775.47		76.7018
NiL <sub>4</sub>	273	9.8183	-22284.89	-0.8230	81.6266
	283	9.4931	-22336.16		78.9234
	288	9.5264	-22810.45		79.2001
	293	9.5071	-23159.52		79.0399
	303	9.3827	-23636.58		78.0058
	313	9.2874	-24168.55		77.2131
	323	9.1770	-24644.29		76.2955
NiL <sub>5</sub>	273	10.2483	-23261.00	-0.9561	85.2016
	283	10.1595	-23903.97		84.4629
	288	9.9939	-23929.97		83.0862
	293	10.0371	-24450.62		83.4459
	303	9.6461	-24300.03		80.1949
	313	9.8357	-25595.37		81.7713
	323	9.5919	-25758.56		79.7449

Complex	Tem. °K	Ln β	ΔG J.mol <sup>-1</sup>	ΔH J.mol <sup>-1</sup>	ΔS J.mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup>
NiL <sub>6</sub>	273	10.4838	-23795.35	-1.6794	87.1563
	283	10.3882	-24442.14		86.3620
	288	10.0690	-24109.67		83.7083
	293	10.0307	-24434.98		83.3901
	303	9.9235	-24998.75		82.4985
	313	9.6199	-25033.81		79.9748
	323	9.3206	-25029.89		77.4867
NiL <sub>7</sub>	273	9.9939	-22683.45	-0.8314	83.0865
	283	9.8599	-23199.15		81.9728
	288	9.8339	-23546.62		81.7562
	293	9.8926	-24098.55		82.2447
	303	9.3097	-23452.62		77.3986
	313	9.5403	-24826.56		79.3154
	323	9.5259	-25581.15		79.1960

إن النتائج المبينة في الجدول أعلاه تشير بوضوح إلى التقارب الكبير بين قيم ( $\ln \beta$ ) للمعقدات المعوضة بمجاميع دافعة للألكترونات مثل ( $-\text{CH}_3$ ) ونظيراتها المعوضة بمجموعة ( $-\text{NO}_2$ ) الساحبة للألكترونات.

وبذلك يمكن القول بأنه لا يوجد تأثير واضح لنوع المجموعة المعوضة أو موقعها نسبياً لمجموعة الأزو ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) على قيم ثوابت الأستقرار وبالتالي على استقرارية المعقدات المحضرة وهذا مشابه لدراسات سابقة (110,109).

لدى مقارنة قيم ثوابت الأستقرار مع قيم الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ) للمعقدات المدروسة فإنه يتبين ومن خلال البيانات المستحصلة في الجدول المذكور إن قيم  $\Delta H$  تتفق تماماً مع قيم ثوابت استقرار المعقدات. وإن ما يُلاحظ من تدرج في قيم  $\Delta H$  يسري كذلك على قيم التغير في الطاقة الحرة الذي يتوافق واستقرارية هذه المعقدات إذ تحمل ( $\Delta G$ ) إشارة سالبة دلالة على تلقائية التفاعل أما قيمتها العددية فتشير إلى إن التفاعلات الأكثر تلقائية تفقد طاقة أكثر لتصل إلى الحالة الأكثر استقراراً. في حين لوحظ بان قيم ( $\Delta S$ ) تكون أكثر إيجابية للمعقدات المحتوية على المعوض ( $-\text{CH}_3$ ) مقارنة بالمعوض الآخر وهذا يعطي دلالة واضحة على تدخل عامل الإعاقة الفراغية في ذلك إذ تعاني معقدات المعوض ( $-\text{CH}_3$ ) من إعاقة فراغية أكبر بسبب كبر حجم ( $-\text{CH}_3$ ) مقارنة مع المجموعة ( $-\text{NO}_2$ ) وهذا مطابق لما وجد في دراسات سابقة (111,109).

ومن خلال كل ما تقدم يمكن بلورة عدة عوامل تحدد استقرارية المعقدات المحضرة، نذكر منها ما يلي.

1- طبيعة الترابط بين الليكاندات (قواعد لويس) والأيون الفلزي (حامض لويس) فبشكل عام إن

زيادة قاعدية الليكاند يؤدي إلى زيادة استقرارية المعقد إذ تزداد قاعدية الليكاند بزيادة المنح الألكتروني للذرات المانحة (112).

2- تأثير المجاميع المعوضة على جزيئة الليكاند من حيث موقعها وقابليتها على دفع

وسحب الألكترونات، وإذا ما أخذنا التأثير الحثي مجرداً فإن المجموعة الدافعة تزيد من فعالية الليكاند (قاعدته) تجاه حامض لويس فتزيد من قيمة الأستقرار وتعمل المجموعة الساحبة عكس ذلك تماماً (113).

3- لا ينحصر تأثير المجاميع المعوضة بالعامل الحثي فقط بل يشمل تأثير الرنين وعامل

الإعاقة الفراغية وهذه العوامل قد تعمل مجتمعة أو تعاكس إحداها الأخرى في تأثيرها

على قيم ثوابت الاستقرار لذلك فإن تحديد هذه العوامل يتطلب دراسة مفصلة مع الأخذ بنظر الإعتبار كل العوامل التي قد تؤثر إيجاباً أو سلباً في تحديد مقدار التداخل<sup>(63)</sup>.

## Conclusions

## الإستنتاجات

- من خلال تتبع النتائج التي تم التوصل إليها في البحث أمكننا الخروج بالإستنتاجات الآتية :
1. امكانية تحضير مركبات الأزو إמידازول من خلال إزدواج أملاح الديازونيوم لمشتقات الأمينات الأروماتية مع مشتق الإמידازول باتباع الطريقة التقليدية في الأزوتة والإزدواج.
  2. عانت ( $\lambda_{max}$ ) إزاحة حمراء من جراء تناسق أيون النيكل (II) مع جميع الليكاندات، وتم استغلالها للوصول إلى الظروف الفضلى المتمثلة بـ(التركيز، الزمن، درجة حرارة، وطبيعة الدالة الحامضية فضلاً عن التكافؤية اللازمة لتحضير المعقدات الصلبة).
  3. سهولة تحضير المعقدات الكلابية من هذه الليكاندات مع أيون النيكل (II) بعد ضبط الظروف الفضلى اللازمة للتحضير.

4. سلوك جميع ليكاندات الأزو إמידازول المدروسة كليكاندات ثنائية المخلب عند تناسقها مع أيون النيكل (II).
5. أظهرت الدراسة الطيفية إن جميع المعقدات التي تم تحضيرها كانت بنسبة (1:1) (فلز:ليكاند) في حين أثبتت بقية القياسات المجراة إن المعقدات المذكورة ظهرت بالشكل الفراغي (المربع المستوي).
6. بينت نتائج دراسة استقرار محاليل المعقدات إن قيم ثوابت الاستقرار تتخفف مع إرتفاع درجة الحرارة.
7. لا يوجد تأثير واضح لنوع المجموعة المعوضة أو موقعها نسبياً لمجموعة الأزو - (N=N- على قيم ثوابت الأستقرار وبالتالي على استقرارية المعقدات المحضرة.
8. بينت نتائج حساب القيم الترموديناميكية بأن جميع تفاعلات تحضير المعقدات باعثة للحرارة ويُفضل أن تتم في درجات حرارة منخفضة بالإضافة الى كونها تفاعلات تلقائية فضلاً عن تدخل عامل الإعاقة الفراغية للمجاميع المعوضة في زيادة أو نقصان العشوائية للنظام.
9. اتسمت المعقدات الكلابية الصلبة باستقراريتها تجاه الظروف المحيطة من حرارة وهواء علاوة على درجات إنصهارها العالية والتي تعد مؤشراً مهماً على استقراريتها العالية.

## Recommendations

## التوصيات

- بالاستناد على ما تم الحصول عليه من نتائج يمكن الاقتراح والتوصية بما يلي :
1. استعمال هذه الليكاندات في التقدير الطيفي لأيونات العناصر الفلزية الأخرى بسبب الألوان المميزة لهذه الليكاندات وقدرتها العالية على التناسق وتكوين المعقدات.
  2. استعمال هذه الليكاندات ومعدقاتها في مجالات الصناعة كالأصباغ ودراسة الظروف الملائمة لإزالة هذه الأصباغ وطبيعة العوامل المؤثرة على هذه العملية.
  3. دراسة الفعالية البايولوجية لهذه المركبات لاحتوائها على حلقة الإמידازول ذات التأثير البايولوجي المعروف.

4. دراسة مركبات أخرى تحتوي على معوضات بمجاميع كبيرة.
5. دراسة تأثير نوع الأيون الفلزي على استقرارية المعقدات المحضرة من مركبات الأزو إמידازول.
6. دراسة استقرارية المعقدات المحضرة لمركبات ثنائية أو ثلاثية الأزو.

جدول (3-10) قيم ترددات أطيااف الأشعة تحت الحمراء بوحدات سم<sup>-1</sup> لليكاندات المحضرة ومعقداتها.

Com.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$ aromatic	$\nu(\text{C-H})$ aliphatic	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N=N})$	$\nu(\text{O=N})$	Ph-imid.	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-Cl})$
L <sub>1</sub>	3490w	3063m	-----	1602w	1464m	-----	767s, 690s	-----	-----
Ni L <sub>1</sub>	3410w	3063m	-----	1595m	1452s	-----	767s, 692s	420m	239m
L <sub>2</sub>	3410w	3061w	-----	1597m	1413m	1519s, 1330s	775m, 692s	-----	-----
Ni L <sub>2</sub>	3420w	3065w	-----	1595w	1458w	1519m, 1338s	770w, 696m	420w	235s
L <sub>3</sub>	3410w	3084w	-----	1608w	1402m	1530s, 1350s	769m, 698s	-----	-----
Ni L <sub>3</sub>	3450w	3074w	-----	1612w	1452m	1529s, 1350s	775w, 694m	415w	227s
L <sub>4</sub>	3400w	3059m	-----	1597m	1438s	1520s, 1354s	769s, 694s	-----	-----
Ni L <sub>4</sub>	3430w	3064m	-----	1600m	1448s	1525s, 1354m	769s, 696s	420w	227s
L <sub>5</sub>	3443w	3047m	2920w	1597m	1450s	-----	767s, 698s	-----	-----
Ni L <sub>5</sub>	3430w	3057w	2920w	1600m	1450s	-----	769s, 696s	490w	230m
L <sub>6</sub>	3390w	3055m	2918w	1597s	1404m	-----	775s, 690s	-----	-----
Ni L <sub>6</sub>	3435w	3059w	2915w	1600m	1448s	-----	775s, 694s	449w	225s
L <sub>7</sub>	3410w	3066m	2922w	1589m	1400s	-----	765s, 698s	-----	-----
Ni L <sub>7</sub>	3410w	3063m	2920w	1520w	1400m	-----	765s, 696s	490w	231s

s=strong, m= medium, w=weak

1. N.V. Sreekumar, B. Narayana, P. Hedge, B.R. Manjuantha, and B.K. Sarojini; **MicroChmi. Acta.**, 74, 27, (2003).
2. H. Zollinger; "**Color Chemistry—Synthesis, properties and application of organic dyes and pigments**", VCH Publishers, New York, (1987).
3. B. Gung, and R. Taylor; "**Parallel Combinatorial Synthesis of Azodyes**", J. Chem., 1630, (2004).
4. S. Patal; "**The Chemistry of Hydrazo , Azo and Azoxy Group**", John Wiley and Sons., London, New York (1975).
5. J.H. Bowic, G.E. Lewis, and R.G. Cooks; **J. Chem. Soc.**, 621, (1967).
6. K. Tawa, K. Kamada, and O. Hata; **J. PhotoChem and PhotoBio.**, 134, 188, (2000).
7. Y.K.A. Haider and M.H. Mohammed; **J. AL-Qadisiya PureSci.**, 14, 603, (2001).
8. A. Lycka and J. Holecek; **Dyes and Pigments.**, 57, 115, (2003).
9. S. Delvin; "**Dyes and Pigments**", 1<sup>st</sup> Edn., Sarup and Sons, New Delhi, 17-27, (2006).
10. D. Singh and A. Varma; **chem.. comm.**, 28, 524, (1966).
11. U. Changsaluk and K. Hansongnern; **Songklanakarine. J. Sci. Technol.**, 27, 739, (2005).
12. M.S. Masoud, G.B. Mohamed, Y.H. Abdul-Razck, A.F. Ali, and F.N. Khairy; **J. of the Korean Chem. Soci.**, 40(2), 99, (2002).
13. M.M. Raposo, A.M.R.C. Sousa, A. Mauricio, and G. Kircsh; **Tetrahedron.**, 59(26), 4891, (2003).
14. E. Corral, A.C.G. Hotze, D.M. Tooke, A.L. Spek, and J. Reedijk; **Inorg. Chim. Acta.**, 359, 830, (2006).
15. R. Gup, E. Gizzroglu, and B. Kirkan; **Dyes and Pigment.**, 73, 40, (2007).

- 16.V.R.Kanetkar, and R.R.Walavalkar; **J. Serb. Chem. Soc.**, 70(11), 1249, (2005).
- 17.A.M.Ali, and L.A.Mohammed; **J. Kerbala University.**, 6, 87, (2008).
- 18.J.Savic and V.Vasic; **Acta Chim. Slov.**, 53, 36, (2006).
- 19.A.M.Ali, L.A.Mohammed, and A.S. Hussein; **Kufa . Med. J.**, 1, 263, (2007).
- 20.R.G.Anderson and G.Nickless; **Analyst.**, 93, 20, (1968).
- 21.A.M.Khedr, M.Gaber, R.M. Issa, and H. Erten; **Dyes and Pigments.**, 67, 117, ( 2005).
- 22.H.Debus; **Annal. Ber. Chem Pharmacie.**, 2, 199, (1858).
- 23.L.B.Timmis and F.L.Pyman; **J. Soc. Dyes Colourists.**,38, 269, (1922).
- 24.S.Shibata, M.Furukawa, and R.Nakashima; **Anal. Chem. Acta.**, 81, 131, (1976).
- 25.K.J.AL-Adely; **Nat. J. Chem.**, 28, 585, (2007).
- 26.A.M.Ali, H.J.Mohammed, and A.J.Khadihm., **The Islamic University Journal.**, 16(1), 85, (2008).
- 27.S.Pal, T.K.Misra, C.Sinha, J.Wollins, and A.W. Slawin; **Polyhedron.**, 19, 1925, (2000).
- 28.D.Das, B.G.Chand, J.Dinda and C.Sinha; **Polyhedron**, 26, 555, (2007).
- 29.A.I.Vogel, A.R.Tatchell, B.S.Furnis, A.J.Hannaford, and P.W.G. Smith., **"Text Book of Partical Organic Chemistry"**, 5<sup>th</sup> Edn., (prentice), (1996).
- 30.K.J.Ali, A.M.Ali, and R.K.Mohsin; **J.of Babyilon University.**, Accept for Publishing, (2008).
- 31.H.Teronishi and K. Takagawa; **J. Occup. Health.**, 44, 60, (2002).
- 32.L.E.Mattison, J.M.Metaxas, and C.S.O.Dell; **Anal. Chem.**,41(12), 1690, (1969).

- 33.C.Zhang, J.I.Miura, and Y.Nagaosa; **Anal Sci.**, 21, 1105, (2005).
- 34.R.W.Frei, and O.Navratil; **Anal. Chem. Acta.**, 52, 221, (1970).
- 35.U.D.Banerjee and C.Sinha; **Proc. Indian Acad. Sci. (Chem.Sci).**, 115(3), 169, (2003).
- 36.P.Byabartta; **Dyes and Pigments.**, 75, 741, (2007).
- 37.P.Byabartta; **Russian J. Coord Chem.**, 35(9), 687, (2009).
- 38.P.Datta and C.Sinha; **Indian. J. of Chem.**, 48(A), 1204, (2009).
- 39.W.Wu, C.Ye, and D.Wang; **Ark. J. Comm.**, 3, 30, (2003).
- 40.S.A.Kettle; **"Coordination Compounds"**, Tomasnelson and Sons, London,(1975).
- 41.F.Karipcin and E.Kabalcilar; **Acta Chim. Solv.**, 54, 242, (2007).
42. Y.N.Vashisht, and A.K.Kondapi; **J.Bio.Sci.**, 26(6), 271, (2001).
- 43.S.Zhang, S.Wang, Y.Wen, and K.Jiao; **Molecules.**, 8, 866, (2003).
- 44.P.K.Ghosh, S.Saha, and A.Mahapatra; **Chemistry Central Journal**, 1,23, (2007).
- 45.S.S.S.Raj, H.K.Fun, X.F.Chen, X.H.Zhu and X.Z.You; **Acta Cryst.**, 55, 1644, (1999).
- 46.T.Mathur, V.Ray, B.Baruri, and C.Sinha; **J. Coord. Chem.**, 58, 399, (2005).
- 47.A.M.Ali, and R.T.Mehdi; **Al-Mustansirya. J. Sci.**, 16(4), 1, (2005).
- 48.P.Byabartta; **Afr. J. Pure Apple. Chem.**, 3(9), 177, (2009).
- 49.N.A.Mosa; **Thesis, M.Sc.**, University of kufa., (2008).
- 50.S.Pal, T.K.Misra, and C.Sinha; **Trans. Metal. Chem.**,25, 333, (2000).
- 51.J.Dinda, D.Das, P.K.Santra, C.Sbinha, and I.R.Falvello; **Organo metallic. Chem.**, 28, 629, (2001).

- 52.R.T.Mehdi, and A.M.Ali; **Nat. J. of Chem.**, 20, 540, (2005).
- 53.S.S.Haggag; **Indian. J. of Chem.**, 46A (4), 582, (2007).
- 54.N.Akhmatove; "**Generl Inorganic Chemistry**", Mir Publisher., (1983).
- 55.D.Nicholls; "**Complexes and First Row Transition Elements**" translated by W.I.Azeez., University of Mosul, Press., (1984).
- 56.N.N.Greenwood and A.Earshaw; "**Chemistry of The Elements**" 2<sup>nd</sup> Edn., Great Britain, 908, (1997).
- 57.F.Khan and A.Khanam; **Portugalia Electrochimica Acta**, 27(2), 87, (2009).
- 58.K.A.Jamshid; **Thesis, M.Sc.**, Shiraz University, (2000).
- 59.J.N.Lalena, D.A.Cleary, E.E.Carpenter and N.F.Dean, "**Inorganic Synthesis and Fabrication**", John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 53, (2008).
- 60.C.Chambers and A.K.Hollidy; "**Modern Inorganic Chemistry**", Butter Worth and Co, 63-70, (1975).
- 61.T.Sismanoglu; **Chinese Chemical Letters**, 14(11), 1207, (2003).
- 62.J.E.Huheey, E.A.Keiter, and R.L.Keiter; "**Inorganic Chemistry**" 4<sup>th</sup> Edn., Harper Collins College Publishers, 547-548, (1993).
- 63.A.Afkhami and L.Khalafi; **J. Chin. Chem. Soc.**, 54(4), 957, (2007).
- 64.M.Gerloch and E.C.Constable; "**Transition Metal Chemistry**" , VCH Verlagsgeselkchaft mbH, Weinheim, 143-148, (1994).
- 65.Y.A.Cengel and M.A.Boles; "**Thermodynamics An Engineering Approach**", 2<sup>nd</sup> Edn., Mc Graw-Hill, Inc., (1994).
- 66.A.Chakraborty, B.B.Saha, I.I.El-Sharkawy, S.Koyama, K.Srinivasan, and K.C.Ng; **High Temperatures-High Pressures**, 37, 109, (2008).
- 67.R.S.Prajapati; **Thesis, Ph.D.**, Indian Institute of science, (2006).

- 68.P.Atkins and J.D.Paula; "**Atkins' Physical Chemistry**", 8<sup>th</sup> Edn., Oxford University Press., 28-33, (2006).
- 69.H.Kocaokutgen and Z.Heren; **Turk.J. Chem.**, 22, 403, (1998).
- 70.A.A.Hassan and M.M.B.Al-Sabah; "**Fundamentals of Advanced Physical Chemistry**", Arabic version, Dar Al-Maaref, 2<sup>nd</sup> Edn., 323-382, (1999).
- 71.T.Atalay and E.G.Akgemci; **Tr.J. of Chemistry**, 22, 123, (1998).
- 72.A.S.AL-Shihri, A.M.Abdel.Hady and A.A.EL.Bindary; **Chem. Pap.**, 58(3), 155, (2004).
- 73.N.Turkel, R.Aydin, and U.Ozer; **Turk.J.Chem.**, 23, 249, (1999).
- 74.K.Hofmann; "**Imidazole and it's Derivatives**", Inter Science. , New York, (1953).
- 75.M.R.Mahmoud, A.M.Hamman, and S.A.Ibrahim ; **Z.Phys.Chem.**, 265, 203, (1984).
- 76.F.Huang, Y. Wu, D.Gu, and F.Gan; **Material Letters**, 58, 2461, (2004).
- 77.E.Ember, S.Rothbart, R.Puchta, and R.Eldik; **New J.Chem.**, 33, 34, (2009).
- 78.G.G.Mohamed, N.E.A.Al-Gamel, and F.Teixidor; **Polyhedron**, 20, 2689, (2001).
- 79.D.F.Shriver, P.W.Atkins, T.L.Overton, I.P.Rourke, M.T.Weller, and F.A.Armstrong ; "**Inorganic Chemistry**", 4<sup>th</sup> Edn., (2006).
- 80.J.M.Bosque-Sendra, E.A.Lopez, and A.M.Garcia; **Anal.Sci.**, 19, 1431, (2003).
- 81.F.J.Ali; **Thesis, M.Sc.**, University of Kufa, (2010).
- 82.R.D.Felthan and R.G.Hayter; **J.Chem.Soc.**, 13, 4587, (1964).
- 83.R.L.Carlin and A.J.V.Duyneveldt; "**Magnetic properties of transition Metal Compounds**", New York, (1977).
- 84.F.E.M.Abbs and D.J.Machin; "**Magnetism and transition Metal Complexes**", Chopman and Hall, London, (1973).

- 85.R.M.EL-Shazly, G.A.A.Al-Hazmi, S.E.Ghazy, and A.A.El-Asmy; **Spectrochimica Acta**, part A(61), 243, (2005).
- 86.K.Burger; "**Coordination Chemistry Experimental Methods**", London Bull/Worth's and Co. (Publishers) Ltd., (1973).
- 87.R.C.Aggarwal, N.Singh, and S.Singh; **Polyhedron**, 4, 343, (1985).
- 88.S.Ikeda, R.Murakami, and K.Akatsuka; **Chem. Lece.**, 15, 363, (1981).
- 89.E.Kuchar, T.Ziakova, and M.Vackova; **Chem. Commn.**, 39, 115, (1974).
- 90.C.K.Jorgensen; "**Inorganic Complexes**", 1<sup>st</sup> Edn., 138, (1962).
- 91.C.E.Manoussakis and C.A.Bolos; **Inorg. Chim. Acta**, 108, 215, (1985).
- 92.R.Silverstein, G.Bassler, and T.Morrill; "**Spectroscopic Identification of Organic Compounds**", 4<sup>th</sup> Edn., John Wiley and Sons, 95, (1981).
- 93.A. M. Ali; **Thesis, Ph. D.**, University of Baghdad, (1999).
- 94.T.K.Mirsa, D.Das, C.Sinha, P.Ghosh, and C.K.Pal; **Inorg. Chem.**, 37(8), 1672, (1998).
- 95.O.Yamauchi, and H.Tanaka; **Talanta**, 20, 203, (1970).
- 96.N.Daneshvar, A.A.Entezami, A.A.Khandar, and L.A.Saghatforoush; **Polyhedron**, 22, 1437, (2003).
- 97.Y.S.Al-Degs, etal., **Talanta** (2008), doi: 10.1016/j.talanta. 2007. 12. 032.
- 98.U.S.Ray, D.Banerjee, and C.Sinha; **Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.)**, 115(3), 169, (2003).
- 99.R.C.Denning and J.Thatcter; **J.Amer.Chem.Soc.**, 90, 5917, (1986).
- 100.P.Byabartta; **SRX Chemistry**, (2010), doi: 10.3814/2010/424392.
- 101.M.N.Ibrahim and S.E.A.Sharif; **E-Journal of Chemistry**, 4, 4, 531, (2007).
- 102.N.Turan, N.Colak, and M.Sekerci; **IJNES**, 2(3), 27, (2008).
- 103.R.T.H.Al-Hyali; **Thesis, M.Sc.**, University of Mosul, (2004).
- 104.M.Kurahashi and A.Kawase; **Bull.Chem..Soc.Jpn.**,49(5),1419, (1976).
- 105.Y.Dong , L.He ,and M.Yang ; **Dyes and Pigments** , 77, 343, (2008).

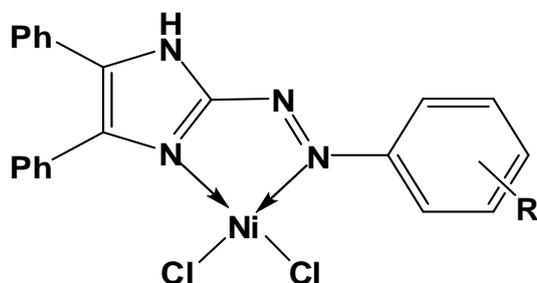
106. E.G. Akgemci and T. Ataly; **Turk.J.Chem.**, 24, 89, (2000).
107. T.S. Al-Ghabsha and M.Q. Al-Abachi; **"Fundamentals of Analytical Chemistry"**, 346, (1986).
108. M.S. Diaz-Cruz, J.M. Diaz-Cruz, J. Mendieta, R. Tauler and M. Esteban; **Analytical Biochemistry**, 279, 189, (2000).
109. A.A. Ibrahim, and E.A. Abdalrazaq; **American Journal of Applied Sciences.**, 6(7), 1385, (2009).
110. J. Al-Hawari and C. Mulligan; **"Biosorption of Lead, Cadmium, Copper, and Nickel by anaerobic sludge"**, 18<sup>th</sup> Edn., Eastern Canada, Symposium on Water Quality Research, 17, (2002).
111. M.W. Gardt, J. Baschnagel, W. Paul and K. Binder; **"The entropy of glassy polymer melts: comparison between Gibbs-DiMarzio theory and simulation"**, Koma, 93-95, (1995).
112. D. Ansorgova, M. Holcapek, and P. Jandera; **J.Sep.Sci**, 26, 1017, (2003).
113. A.A. Al-Sarawy, A.A. EL-Bindary, A.Z. EL-Sonbaati, and T.Y. Omar; **Chem. Pap.**, 59(4), 261, (2005).

## Abstract

The thesis have been covered synthesis seven Azo ligands, the coupled reaction of 4,5-Diphenyl imidazol with Diazonium salts of some Aniline derivatives with various substituents such as (Aniline, 4-Nitro aniline, 3-Nitro aniline, 2-Nitro aniline, 4-Methyl aniline, 3-Methyl aniline, and 2-Methyl aniline), the varity of substituents shows the effect of induced group and with drawing group as well as the position on the ring.

The prepared compounds was characterized by the spectroscopic methods [FTIR, Uv-Vis. and micro analysis of elements C.H.N], where as complexes of these ligands was prepared with divalent Nickel ion with condition control of reaction's media, time, and temperature.

The stoichometry of complexed was measured by mole ratio method [Metal : Ligand] by Uv-Vis. Spectroscopy, the result studies displayed the mole ratio is 1:1 for all complexes while the prepared complexes was characterized by the spectroscopic methods, atomic absorption, molar conductivity, and magnetic susceptibility. From these studies the suggest geometry around the Nickel (II)ion is square planer.



R = H, p-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>, o-NO<sub>2</sub>, p-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, and o-CH<sub>3</sub>

The supported studies of magnetic measurements appears the diamagnetic property of all complexes and the C.H.N result shows the corresponding between the actual and calculated values.

The studies included the determination of stability constant in the thermal range (0-50 °C), the study illustrated the dependence of stability constant upon the induced effect of substitution group, size and it is position according of Azo group, the effect of temperature,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  values was studied.

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
University of Kerbala – College of Science



# Synthesis and Characterization of Some Derivatives of Azo Imidazole and Their Complexes With Nickel(II)

A Thesis  
Submitted to the Council of the College  
of Science  
University of Kerbala  
in Partial Fulfillment of the  
Requirements  
for the Master Degree of Science in  
Chemistry

By

*Heider Abdulrazzaq Abdulhussein*  
B.Sc. Kufa University 2007

Supervised by

Dr.Salih M.Haddawi

Dr.Abdallah M.Ali

**2010A.D.**

**1431A.H.**