



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة كربلاء
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

التقدير الطيفي لايونات العناصر الفلزية (الكوبلت Co(II) والنيكل Ni(II) والنحاس Cu(II)) باستخدام كاشف ازو شف جديد (DMIPNI)

رسالة مقدمة الى :

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالبة :

الاء عبد علي نايف حسن

بكالوريوس تربية كيمياء- جامعة كربلاء ٢٠١٥

باشراف

أ. صالح هادي كاظم

أ.د. منير عبد العالي عباس الدعيمي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَمَا أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا ﴾

صدق الله العلي العظيم

(سورة الاسراء الآية ٨٥)

اقرار المشرفين

نقر بأن اعداد هذه الرسالة الموسومة : **التقدير الطيفي لايونات العناصر الفلزية (الكوبلت Co(II) والنيكل Ni(II) والنحاس Cu(II) باستخدام كاشف ازو شف جديد (DMIPNI) قد جرى تحت اشرافنا في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .**

التوقيع :

المشرف : أ.د. منير عبد العالي عباس الدعيمي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / ٢٠٢١

التوقيع :

المشرف : أ. صالح هادي كاظم

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠٢١

اقرار رئيس قسم الكيمياء

اشارة الى التوصية اعلاه المقدمة من قبل الاساتذة المشرفين احيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع :

الاسم : د. ساجد حسن كزار

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / ٢٠٢١

الإهداء

إلى من بَلَّغَ الرسالة وأدى الأمانة إلى نبي الرحمة
سيدنا محمد (صلى الله عليه وآله)

إلى سادة الخلق وأولياء الله وحجته في أرضه وشفعاؤنا يوم الدين
(آل بيت النبوة عليهم السلام)

إلى من علمني ان الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة و لم يبخل عليّ بأي شيء وسعى لأجل
راحتي ونجاحيوالدي العزيز

إلى من ساندتني في صلاتها ودعائها ، إلى نبع العطف والحنانأمي الغالية
إلى من غمرني بعطفه ومد لي يد العون والمساعدة و فارق الحياة اثناء جهدي هذا.....

عمي غايب (رحمه الله)

إلى من شجعني على مواصلة مسيرتي العلمية رفيق دربي زوجي محمد
إلى سواعدي وأحبائي وأعزائيأختي وأخواني

إلى من هم عائلتي الثانيةأهل زوجي

أهديكم ثمرة جهدي

الشكر والتقدير

أسجد حمدا وشكرا لله الذي يسر لي امري ومنحني العزم والصبر ووفقني واعانني على اتمام هذه الرسالة ، والصلاة والسلام على أفضل الخلق نبينا محمد وعلى اله الطيبين الطاهرين .

أتقدم بخالص الشكر والعرفان بالجميل إلى اساتذتي الأفاضل الاستاذ الدكتور منير عبد العالي عباس الدعيمي والاستاذ صالح هادي كاظم لاقتراحهما موضوع البحث وكان لجهودهم الكبيرة وما قدموه من جهد ونصح ومعرفة وسمو أخلاقهم أكبر الأثر في المساعدة على اتمام هذا العمل فجزاهم الله خير الجزاء وأسأل الله العلي القدير أن يمن عليهم بدوام الصحة والتوفيق .

وأقدم وافر الشكر والتقدير إلى الاساتذة الكرام في عمادة كلية العلوم – قسم الكيمياء / جامعة بابل وعمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء فلهم كل التقدير والاحترام .

والشكر موصول إلى كل من ساندني وعلمني فجزاهم الله عني كل خير ، أمنياتي لهم بدوام الموفقية والنجاح .

أجمل عبارات الشكر والتقدير لا بد أن تسبق حروفنا، وتنتهي سطورنا معبرة عن صدق المعاني النابعة من قلوبنا لكم ، عائلتي الكريمة لكم مني جزيل الشكر والعرفان .

والحمد لله رب العالمين

الباحثة

الخلاصة :

تضمنت الدراسة تحضير وتشخيص كاشف جديد بطريقة الأزوتة التقليدية ، حضر الكاشف بتفاعل شف - ازو وذلك بمفاعلة P-aminoacetophenone مع P-nitroaniline (تحضير قاعدة شف) كخطوة اولى ومن ثم مفاعلة الناتج مع 4,5-diphenylimidazole كخطوة ثانية ليعطي الكاشف 1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine(DMIPNI) وشخص الكاشف بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وكذلك طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ وتم تكوين معقدات مع ايونات $\text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}$ ، كما تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية لها مثل الذوبانية ودرجة الانصهار والتوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية .

كذلك تم تحديد الظروف الفضلى لتكوينها مثل تركيز محلول الكاشف ، الدالة الحامضية ، المدة الزمنية لاستقرارية المعقدات المتكونة ، تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقدات وترتيب الاضافة ، كما تم تعيين مديات التراكيز التي تطاوع قانون بير- لامبرت من خلال منحنيات المعايرة ضمن المدى $(0.05-1.00) \mu\text{g/mL}$ بالنسبة لمعقد الكوبلت (II) و $(0.01 - 1.00) \mu\text{g/mL}$ بالنسبة لمعقدي النيكل (II) والنحاس (II) ومنها تحديد حساسية ساندل ومعامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط لطريقة التقدير الطيفي وكانت : $(3.7 \times 10^{-4} \mu\text{g/cm}^2)$ ، $(2.96 \times 10^{-5} \mu\text{g/cm}^2)$ ، $(7.41 \times 10^{-5} \mu\text{g/cm}^2)$ ، $(0.16 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ ، $(0.198 \times 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ ، $(0.857 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ ، (0.9995) ، (0.9998) ، (0.9996) لمعقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) على التوالي .

كما تم دراسة تكافؤية المعقدات المحضرة عبر ايجاد نسبة الايون الفلزي إلى الكاشف (M:L) باستخدام طريقة النسب المولية وطريقة التغيرات المستمرة وتشير النتائج الى ان النسبة كانت (1:2) لجميع المعقدات كما تم حساب ثوابت الاستقرارية $12.1359 \times 10^{10} \text{ L/mol}$ ، $3.4515 \times 10^{10} \text{ L/mol}$ ، $15.0866 \times 10^{10} \text{ L/mol}$ لمعقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) على التوالي .

فضلا عن ذلك تم حساب الدوال الترموديناميكية ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) للمعقدات المحضرة قيد الدراسة عند درجات حرارية K (288,298,308,318,328,338) فوجد بأن ثوابت استقرار المعقدات تقل بارتفاع درجات الحرارة، لأنها تفاعلات باعثة للحرارة وإن تفاعلات تكوين جميع المعقدات تحدث بصورة تلقائية وهذا ما لوحظ عبر قيم التغير بالطاقة الحرة، وعينت شحنة المعقدات الذائبة باستخدام جهاز التوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية فكانت النتيجة أن جميع المعقدات تكون غير مشحونة ومنها نستنتج أن المعقدات المتكونة تكون ثمانية السطوح.

وكذلك تم تحديد توافق وضبط وحساسية الطريقة التحليلية الطيفية المستخدمة باستعمال محاليل قياسية من الايونات المنتخبة مع محاليل قياسية من الكاشف ومنها تم حساب كل من الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي والخطأ النسبي المئوي الذي كانت حدوده لا تتجاوز (± 5) ونسبة الاستيعادية بثلاث تراكيز مختلفة ومنها نستنتج بأن الطريقة الطيفية المستخدمة تكون ذات دقة وضبط وحساسية جيدة.

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I - II	الخلاصة	
٣٠-١	الفصل الأول / المقدمة	1
١	مقدمة عامة	1.1
٣-٢	التقدير الطيفي في الكيمياء	2.1
٤	الكواشف الكيميائية	3.1
٦-٥	قواعد شف	4.1
٩-٦	تصنيف قواعد شف	5.1
٦	قواعد شف أحادية السن	1.5.1
٧	قواعد شف ثنائية السن	2.5.1
٨-٧	قواعد شف ثلاثية السن	3.5.1
٩-٨	قواعد شف متعددة السن	4.5.1
١١-٩	مركبات الأزو	6.1
١٢-١١	تحضير مركبات الأزو	7.1
١٣-١٢	تطبيقات مركبات الأزو	8.1
١٨-١٣	كيمياء الكوبلت	9.1
٢٣-١٨	كيمياء النيكل	10.1
٢٩-٢٣	كيمياء النحاس	11.1
٣٠	أهداف الدراسة	12.1
٤٥-٣١	الفصل الثاني / الجزء العملي	2
٣١	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
٣٣-٣٢	الأجهزة المستخدمة	٢.2
٣٧-٣٤	الجزء العملي	3.2
٣٦-٣٤	تحضير الكاشف (DMIPNI)	١.3.2
٣٦	تحضير محلول الكاشف	2.3.2
٣٧-٣٦	تحضير المحاليل القياسية	3.3.2
٣٦	تحضير محلول أيون الكوبلت (II)	1.3.3.2
٣٦	تحضير محلول أيون النيكل (II)	2.3.3.2
٣٧	تحضير محلول أيون النحاس (II)	3.3.3.2
٣٧	تحضير المحلول المنظم	4.3.2
٣٨-٣٧	الاختبارات الأولية	4.2

٣٧	دراسة طيفية للكاشف المحضر (DMIPNI)	1.4.2
٣٧	الاختبارات الاولية لتفاعل الكاشف مع الايونات الفلزية قيد الدراسة	2.4.2
٣٨	تعيين الطول الموجي الاعظم للامتصاص للمعقدات المحضرة	3.4.2
٤٥-٣٨	تحديد الظروف الفضلى	5.2
٣٨	دراسة تأثير الدالة الحامضية	1.5.2
٣٨	دراسة تأثير تركيز الكاشف	2.5.2
٣٨	دراسة تأثير الزمن	3.5.2
٣٩	دراسة تأثير درجة الحرارة	4.5.2
٣٩	دراسة تأثير ترتيب الاضافة	5.5.2
٤٠	دراسة منحنى المعايرة	6.5.2
٤١-٤٠	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.5.2
٤٠	طريقة النسب المولية	1.7.5.2
٤١	طريقة التغيرات المستمرة	2.7.5.2
٤١	دراسة استقراره المعقدات في محاليلها	8.5.2
٤٢	دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) لتكوين المعقدات	9.5.2
٤٣	المعالجة الاحصائية للنتائج	10.5.2
٤٣	التوافق	1.10.5.2
٤٣	الضبط	2.10.5.2
٤٤	تحضير المعقدات الصلبة	11.5.2
٤٤	تحضير معقد الكوبلت (II)	1.11.5.2
٤٤	تحضير معقد النيكل (II)	2.11.5.2
٤٤	تحضير معقد النحاس (II)	3.11.5.2
٤٤	دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة	12.5.2
٤٥	دراسة التوصيلية الكهربائية	13.5.2
٤٥	دراسة الحساسية المغناطيسية	14.5.2
٤٥	قياس درجة الانصهار لليكاند ومعقداته الصلبة	15.5.2
٤٥	قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء	16.5.2
٤٥	قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ لليكاند والمعقدات الصلبة	17.5.2
٨٦-٤٦	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	3
٤٦	الاطياف الالكترونية لليكاند	1.3
٤٧	الاختبارات الاولية لتفاعل الليكاند مع عدد من الايونات الفلزية وتحديد الايونات المنتجة للدراسة	2.3
٤٨-٤٨	اطياف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات الليكاند المحضر	3.3
٨٤-٤٩	دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعقدات	4.3

٥٠-٤٩	تأثير الدالة الحامضية	1.4.3
٥٢-٥٠	تأثير تركيز الكاشف	2.4.3
٥٣-٥٢	تأثير المدة الزمنية	3.4.3
٥٤-٥٣	تأثير درجة الحرارة	4.4.3
٥٤	تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات	5.4.3
٥٧-٥٥	دراسة منحني المعايرة	6.4.3
٦١-٥٨	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.4.3
٥٩-٥٨	طريقة النسب المولية	1.7.4.3
٦١-٦٠	طريقة التغيرات المستمرة	2.7.4.3
٦١	حساب ثابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة	8.4.3
٦٤-٦٢	تعيين الدوال الترموديناميكية لتكوين المعقدات	9.4.3
٦٦-٦٤	المعالجة الاحصائية للنتائج	10.4.3
٦٥-٦٤	التوافق	1.10.4.3
٦٦-٦٥	الضبط	2.10.4.3
٦٧-٦٦	تحضير المعقدات الصلبة	11.4.3
٦٧	ذوبانية المعقدات الصلبة	12.4.3
٦٩-٦٨	التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات	13.4.3
٧١-٦٩	قياسات الحساسية المغناطيسية	14.4.3
٧٦-٧١	دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء	15.4.3
٨١-٧٧	دراسة أطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي	16.4.3
٧٧	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند	1.16.4.3
٨١-٧٧	أطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمعقدات	2.16.4.3
٨٢	الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات	17.4.3
٨٤-٨٢	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الأيونات الفلزية قيد الدراسة	18.4.3
٨٥	الاستنتاجات	٥.٣
٨٦	التوصيات	٦.٣
٩٨-٨٧	المصادر	
A-B	Abstract	

فهرس المخططات

رقم الصفحة	عنوان المخطط	التسلسل
35	يوضح خطوات تحضير الكاشف	1-2

فهرس الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	التسلسل
6	ميكانيكية تفاعل تحضير قاعدة شف	1-1
٦	يبين مثال لقواعد شف احادية السن	2-1
٧	يبين أمثلة لقواعد شف ثنائية السن	3-1
٨	يبين أمثلة لقواعد شف ثلاثية السن	4-1
٩	يبين أمثلة لقواعد شف متعددة السن	5-1
١٠	الصيغ الفراغية للمركب Azobenzene	6-1
١١	صبغة Perkin's Mauve	7-1
١٢	ميكانيكية تحضير ملح الديازونيوم	8-1
١٣	الصيغة التركيبية للمضاد الحيوي Prontosil	9-1
٤٦	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند	1-3
٤٧	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت (II)	2-3
٤٨	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل (II)	3-3
٤٨	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس (II)	4-3
٥٠	تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات	5-3
٥١	يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع الكوبلت (II)	6-3
٥٢	يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع النيكل (II)	7-3
٥٢	يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع النحاس (II)	8-3

٥٣	يوضح الزمن اللازم لتكوين المعقدات مع الليكاند	9-3
٥٤	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات	10-3
٥٦	منحني المعايرة لمعقد الكوبلت (II)	11-3
٥٦	منحني المعايرة لمعقد النيكل (II)	12-3
٥٧	منحني المعايرة لمعقد النحاس (II)	13-3
٥٨	النسب المولية لمعقد الكوبلت (II)	14-3
٥٩	النسب المولية لمعقد النيكل (II)	15-3
٥٩	النسب المولية لمعقد النحاس (II)	16-3
٦٠	التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II)	17-3
٦٠	التغيرات المستمرة لمعقد النيكل (II)	18-3
٦١	التغيرات المستمرة لمعقد النحاس (II)	19-3
٦٣	العلاقة بين Log K و $1/T$ لمعقد الكوبلت (II)	20-3
٦٣	العلاقة بين Log K و $1/T$ لمعقد النيكل (II)	21-3
٦٤	العلاقة بين Log K و $1/T$ لمعقد النحاس (II)	22-3
٧٣	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند	23-3
٧٤	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II)	24-3
٧٥	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II)	25-3
٥٦	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II)	26-3
٧٨	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند	27-3
٧٩	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الكوبلت (II)	28-3
٨٠	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النيكل (II)	29-3
٨١	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النحاس (II)	30-3
٨٢	الشكل المقترح لمعقدات الايونات الفلزية (II)	31-3

فهرس الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	التسلسل
١٨-١٥	طرائق تقدير الكوبلت (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	1-1
٢٣-٢٠	طرائق تقدير النيكل (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	2-1
٢٩-٢٥	طرائق تقدير النحاس (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	3-1
٣١	المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة	1-2
٣٦	يبيّن الصيغة الجزيئية و الخصائص الفيزيائية للكاشف المحضر	2-2
٤٦	الانتقالات الالكترونية وقيم الطاقة لليكاند	1-3
٤٩	تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات	2-3
٥١	يوضح التركيز الافضل للكاشف مع الايونات الفلزية (II)	3-3
٥٣	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات	4-3
٥٤	تأثير ترتيب الاضافة في امتصاصية المعقدات	5-3
٥٧	يبيّن قيم معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومطواعة قانون بير - لا ميرت ومعامل الارتباط وحد الكشف وحد التقدير للمعقدات	6-3
٦١	قيم درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة	7-3
٦٢	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرارية للمعقدات وعند 6 درجات حرارية	8-3
٦٥	قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي للمعقدات	9-3
٦٦	قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية للمعقدات	10-3
٦٧	الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة	11-3
٦٧	يوضح ذوبانية الكاشف ومعقداته في مذيبات مختلفة	12-3
٦٨	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) في مذيبات مختلفة وأنواع مختلفة من الالكترووليتات	13-3
٦٩	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات في مذيب الايثانول بدرجة حرارة المختبر	14-3
٧١	قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات	15-3
٧٢	مواقع حزم امتصاص اطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	16-3
٨٣	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الكوبلت (II) باستخدام كواشف مختلفة	17-3
٨٤-٨٣	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النيكل (II) باستخدام كواشف مختلفة	18-3
٨٤	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النحاس (II) باستخدام كواشف مختلفة	19-3

قائمة المختصرات

الرمز أو المختصر	المعنى
Perkin's Mauve	3,7,8,10-tetramethyl-N-phenyl-9a,10-dihydrophenazin-2-amine
Prontosil	4-Prontosil -Sulphonamide-2,4-diaminoazobenzene
DMIPNI	1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine
pH	The concentration of hydrogen ions
Abs	Absorbance
λ_{\max}	Maximum wavelength
T	Time
S	Sandell sensitivity
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl Sulphoxide
R	Correlation coefficient
ϵ	Molar absorption coefficient
S.D	Standard deviation
%R.S.D	Relative standard deviation
%Re	Recovery
%Erel.	Relative error
L.O.D	Limit of Detection
L.O.Q	Limit of Quantification
L:M	Ligand: Metal
UV-Visib.	Ultraviolet – Visible spectroscopy
M-N	Association metal – nitrogen
FT-IR	Infrared spectroscopy
¹ H-MNR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
B.M	Bohr magneton
APDC	Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate
HIAP	3- ((2- Hydroxyphenyl)imino)indolin- 2- one
IDPBS	4-((imidazole-2-yl)diazenyl)-N-(pyrimidin-2- yl) benzenesulfonamide
K _{st.}	Stability constant
K _{inst.}	Instability constant

الفصل الأول

المقدمة

Chapter One

Introduction

1- المقدمة

Introduction

1.1- مقدمة عامة

General Introduction

تهتم الكيمياء التحليلية بطرق تشخيص مكون واحد أو أكثر من مكونات عينة مادة معينة وكذلك تعيين كمياتها النسبية، تسمى عملية تشخيص المركبات بالتحليل الوصفي qualitative analysis بينما تسمى عملية تعيين كمياتها بالتحليل الكمي quantitative analysis⁽¹⁾ ، للكيمياء التحليلية في وقتنا الحاضر دورا أساسيا في مجالات متعددة كالتب و الصيدلة حيث تدخل في تشخيص الأمراض مثل تقدير نسبة السكر و الكوليسترول في الدم ، وتقدير المكونات الفعالة في الدواء^(2,3) ، وفي مجال البيئة في معرفة وقياس محتوى المياه والاعذية من الملوثات البيئية الضارة وقياس نسب غازات النتروجين والكبريت والكاربون في الجو⁽⁴⁾، وفي مجال الصناعة لتحديد مدى مطابقة المنتجات والخامات للمواصفات القياسية المطلوبة عن طريق التحليل الكيميائي لها وفي مجال الزراعة في تحسين خواص التربة والمحاصيل إذ تجري التحاليل على التربة لمعرفة خواصها الحامضية والقاعدية ونوع ونسب العناصر الموجودة فيها وكيفية معالجتها بالأسمدة⁽⁵⁾ كما زادت أهميتها بسبب الحاجة المستمرة لزيادة الانتاج مما وجد الحاجة الدائمة إلى تطور طرائق تحليلية تتمتع بالسرعة العالية والدقة وانخفاض تكلفتها⁽¹⁾.

إن معظم الأيونات الفلزية تتفاعل مع مواد معينة مكونة معقدات تناسقية وهي مركبات تحتوي على أيون أو ذرة مركزية (حامض لويس) يوفر أوربتال فارغ محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات العضوية أو غير العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأصر تسمى الليكاندات (قواعد لويس)^(6,7) إذ لها القابلية على تكوين معقدات موجبة أو سالبة أو متعادلة بالاعتماد على جمع الشحنات للذرة والجزيئات المحيطة بها⁽⁸⁾ ويستفاد من هذا التفاعل في تقدير عدد كبير من الأيونات الفلزية .

وهناك عدة طرق في الكيمياء التحليلية لتقدير العناصر في النماذج المختلفة ومنها طريقة التحليل الكروماتوغرافي، الطريقة الكهربائية، الطريقة الحرارية، الطريقة الضوئية، طريقة الاستخلاص، طريقة التذرية اللهبية والطريقة الطيفية⁽⁹⁾ وتعتمد الطريقة الطيفية على الاختلاف في أطراف الامتصاص للمعقدات أو الاختلاف في اللون وتخضع الى قانون بير – لامبرت وتمتاز القياسات الطيفية بالسرعة والبساطة وأقل

كافة في تقدير العناصر لأنواع من النماذج وأكثر دقة من الطرق التحليلية التقليدية ولاسيما بالنسبة للنماذج الملونة⁽¹⁰⁾.

2.1- التقدير الطيفي في الكيمياء Spectrophotometric Determination in Chemistry

تبقى الطرائق الطيفية هي الأكثر شيوعاً بين الطرائق التحليلية المستخدمة وذلك لكفاءتها العالية وقلة كلفتها فضلاً عن حساب بعض المعطيات التحليلية منها مثل حد الكشف والخطأ النسبي المئوي إذ يهتم التحليل بطيف الامتصاص في المجال المرئي بالمركبات الملونة والمركبات غير الملونة القابلة للتلوين عند إضافة كاشف مناسب ويتم الامتصاص ضمن مجال الأطوال الموجية 380-780nm حيث يجرى المجال المرئي إلى حزم لونية تبعاً لطول الموجة⁽¹¹⁾ وتعتمد هذه الطريقة على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول ، ولأجل تقدير هذه المكونات فإنها تحول في الغالب إلى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية ، وتخضع إلى قانون بير – لامبرت وتكون المواد المتفاعلة ملونة وغالباً ما يكون للمركب الناتج لون أشد من الأنواع الموجودة في المحلول وتحدث استجابة للتفاعلات اللونية عندما تكون جزيئات المعقد المتكون أو الكاشف محتوية على مجموعة كروموفورية يمكن تشخيصها بوساطة الانتقالات الإلكترونية مع امتصاصية مولارية بمدى 10^3-10^5 L.mol⁻¹.cm⁻¹ ويأتي التحليل الطيفي في مقدمة الطرائق المستخدمة في الكيمياء التحليلية لما يتميز به من سهولة في إجراء التحليل والسرعة في إعطاء النتائج والدقة والحساسية الجيدتين والانتقائية وكذلك التطور الكبير في أجهزة التحليل الطيفي بالإضافة إلى توفرها وبساطتها⁽¹²⁾.

وتعد الحساسية أحد المتطلبات الأساسية في تطبيقات الطرائق الطيفية يمكن التعبير عن الحساسية في القياسات الطيفية في المنطقة المرئية – فوق البنفسجية بالتعبيرين الأساسيين المعبرين عن الحساسية هما (منحني المعايرة والميل)⁽¹³⁾.

أما الانتقائية وتعرف بأنها القابلية لانتقاء أحد مكونات المحلول بأفضلية على المكونات الأخرى ، وبصورة خاصة تظهر أهمية انتقائية الطريقة الطيفية على تكوين المعقد الفلزي وبصورة عامة على حجب الأيونات المتداخلة ، ومن العوامل المهمة التي تؤثر في انتقائية الطريقة هي الكاشف العضوي المستعمل والحالة التأكسدية للعنصر ، والدالة الحامضية للوسط ، وطبيعة عوامل الحجب التي تستعمل لحجب الأيونات المتداخلة ، وجد أن تغير حالة التأكسد لبعض الأيونات قد يكون كافياً لتثبيت تفاعلاتها مع كواشف معينة أو ربما تحسين

الانتقائية ، فالحديد الثلاثي لا يتداخل عند اختزاله إلى الحديد الثنائي في عملية تقدير النيديوم بطريقة الثايسينات ، كذلك أيون الحديد الثلاثي لا يكون متداخلاً عند تقدير التتكتن طيفياً مع صبغة الرودامين B إذا ما اختزل إلى الحديد الثنائي وهذا يبين أهمية حالة الأكسدة للعنصر في الانتقائية⁽¹⁴⁾ .

وهناك العديد من الطرائق المستخدمة لتقدير الحديد من الأيونات الفلزية وباستخدام كواشف عضوية مختلفة إذ تم تقدير الزئبق (II) في عينات من الأسماك بطريقة استخلاص الطور الصلب solid phase extraction method وتم الحصول على مدى من التراكيز تتراوح بين $0.12 - 16.5 \mu\text{g} / \text{L}$ (وحد الكشف $0.018 \mu\text{g} / \text{L}$)⁽¹⁵⁾ وتم تقديره أيضاً في نماذج من الماء والطعام والشعر بطريقة الاستخلاص سائل- سائل إذ تعتمد هذه الطريقة على استخدام quinalizarin كعامل مخلب لتكوين معقد mercury- quinalizarin عند $\text{pH}=7$ و $\lambda_{\text{max}}=570 \text{ nm}$ والطريقة مناسبة للتقدير بمدى من التراكيز يتراوح بين 1.0- $100 \mu\text{g} / \text{L}$) و كان حد الكشف $0.3 \mu\text{g} / \text{L}$ والانحراف النسبي المئوي $(\%R.S.D) = 1.80$ ⁽¹⁶⁾ ، وتم تقدير الحديد (III) بواسطة الكاشف (HL1)

1-[2-(2-hydroxybenzylideneamino)ethyl]pyrrolidine-2,5-dione.

وبنسبة 1:1 عند الطول الموجي 525nm ومدى من التراكيز $0.9-1.5 \mu\text{g}/\text{mL}$ وبحد كشف يساوي $0.07 \mu\text{g}/\text{mL}$ ⁽¹⁷⁾ وتم تقديره أيضاً في عينات من الشعر بطريقة الامتصاص الذري اللهبى بعد تكوينه معقد مع الكاشف N,N-Dimethylbenzylamide (DMBA) عند $\text{pH}=4$ وكان المدى الخطي للتراكيز يتراوح بين $(11- 75 \mu\text{g} / \text{L})$ وبحد كشف يساوي $2.6 \mu\text{g} / \text{L}$ وكان حد التقدير $8.6 \mu\text{g} / \text{L}$ ⁽¹⁸⁾

وقدر الحديد والكروم (III) بالطريقة الطيفية باستخدام الكاشف (BIADPI)

(2-E-(1H-Benzo(D)Imidazol-2-Yl)Diazenyl)-5-((E)-Benzylideneimino) phenol

عند الطول الموجي 536 nm للحديد و 586 nm للكروم ومدى من التراكيز تتراوح بين $1- 21 \mu\text{g} / \text{mL}$ (

$1-14 \mu\text{g} / \text{mL}$) للحديد والكروم على التوالي ، ومعامل الامتصاص المولاري للحديد

$9.3575 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ وبالنسبة للكروم يساوي $7.768 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ وبحد كشف

يساوي $0.14 \mu\text{g} / \text{mL}$ للحديد و $0.275 \mu\text{g} / \text{mL}$ للكروم⁽¹⁹⁾ . وايضا تم تقدير الكروم (VI) في عينات من

مياه الصنبور والصرف الصحي باستخدام الكاشف (DPD)

N, N-diethyl-p-phenylenediamine عند الدالة الحامضية الفضلى (pH = 4.39) وبطول موجي يساوي 551nm وبمدى من التراكيز تراوحت بين (0.2-2.00)mg/L ومعامل الامتصاص المولاري يساوي $2.5449 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ وحد الكشف يساوي 0.0421 mg / L (20)

Chemical Reagents

3.1- الكواشف الكيميائية

هي مركبات ذات أوزان جزيئية عالية قليلة الذوبان في الماء لامتلاكها أواصر تساهمية إذ تمتاز بامتلاكها مجاميع فعالة لتعطي معقدات ملونة في اغلب الاحيان تؤهلها للتفاعل مع الكثير من العناصر الكيميائية ، ولهذه المركبات مزايا متعددة جعلت من استخداماتها تنتشر بشكل واسع وفي مجالات مختلفة كالطب والتكنولوجيا والعلوم وقد برهنت ذلك بإعطائها نتائج ذات أهمية كبيرة (21) .

إن حقل الكيمياء بفروعه المتعددة كان له الكثير من الاستعمالات الخاصة بهذا النوع من الكواشف العضوية ، لأن تفاعل الكواشف العضوية مع الايونات اللاعضوية في المحلول يمكن أن يؤدي إلى ظهور خصائص مختلفة فعلى سبيل المثال يمكن أن يؤدي إلى (تغيرا في اللون ، ذوبان ، تطاير ، ظهور راسبالخ) كما ان ناتج التفاعل يمكن ان يكون مركبا معقدا او مادة عضوية جديدة (والتي قد تتكون بسبب عملية الأكسدة – الاختزال) ، ففي مجال الكيمياء التحليلية مثلا يمكن استغلال الصفة اللونية للكواشف العضوية (كواشف الازو ومركباتها المعقدة من ضمنها) مع الايونات الفلزية في محاليلها المائية والاختلاف الواضح في الوان تلك المركبات المعقدة عن الوان الكواشف والعناصر المستعملة معها الأمر الذي اعطى الفرصة لإمكانية استعمالها في التحاليل الطيفية (22) .

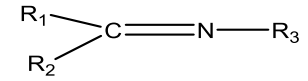
وتضم الكواشف العضوية في تركيبها مجاميع فعالة حاوية على ذرات تحتوي مزدوجات الكترونية غير تأصيرية وتدعى بالمجاميع المانحة للون (Chromophoric group) مثل (C≡N C=O,-N=N-, -N=O,) تسمح بتكوين الأصرة التناسقية مع الايونات الفلزية وتكون معقدات ملونة ، الى جانب ذلك احتواء بعضها على مجاميع لها القابلية على زيادة الشدة اللونية للكاشف ولمعقداته منها (Br ,NH₂,-OH, -SH , -Cl) وتدعى بالمجاميع المطورة للون (Auxochromic group) وهي مجاميع دافعة للإلكترونات (23) كما تعمل على زيادة حساسية الكاشف ومعقداته عند استعمالها في مجال الكيمياء التحليلية بوصفها كواشف طيفية (24,25) لذا استعملت في مجال التقديرين الكمي والنوعي لتقدير التراكيز لعدد كبير من الايونات الفلزية في عينات مختلفة مثل السبائك والمياه والتربة وغيرها من النماذج المتعلقة بالكيمياء الحياتية والصيدلانية (26-28) ومن أهم مزاياها

حساسيتها العالية واللوان معقداتها الزاهية عند تناسقها مع عناصر الجدول الدوري واستغلت قابلية ذوبان معقداتها في المذيبات العضوية في الكيمياء التحليلية لإجراء عملية الاستخلاص⁽²⁹⁾ وهناك أنواع عديدة من الكواشف العضوية ومن أهمها كواشف قواعد شف .

Schiff Bases

4-1 - قواعد شف

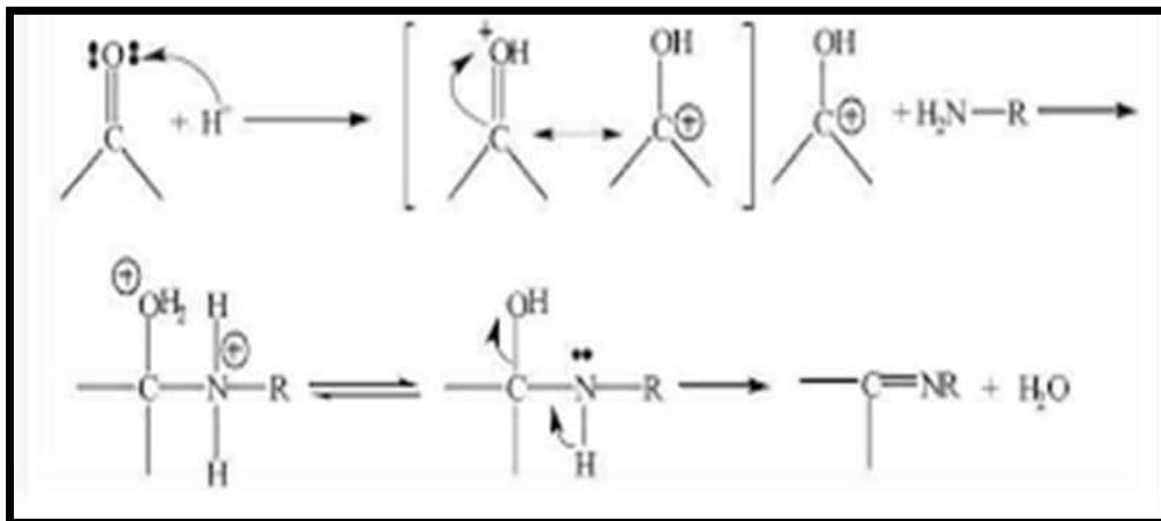
وهي مركبات عضوية تمتاز بوجود مجموعة الازوميثين Azomethine (C=N) ، والتي تعود تسميتها نسبة الى مكتشفها العالم الالماني Hugo Schiff عام 1864م⁽³⁰⁾ ، والصيغة العامة لهذه المركبات هي



واعتمد في تسمية قواعد شف على نوع المجاميع المعوضة فعندما تكون R_1 مجموعة أريل ، R_2 ذرة H مع مجموعة الكيل أو اريل عندها تدعى (Imines) ، وعندما تكون R_1, R_2 مجموعة اليفاتية أو أروماتية أو H بينما R_3 مجموعة فنيل معوضة أو غير معوضة عندها تسمى (Aniles) . بينما المشتقة من الأمينات والكيوتونات تسمى (Ketimines)⁽³¹⁾ . أما المشتقة من الأمينات والألديهايدات تسمى (Aldimines) في حين تدعى (Hyfrozones) في حال كونها ناتجة من تكاثف الكيوتونات أو الألديهايدات مع انهيدريدات الحوامض في مذيب مناسب⁽³²⁾ .

وتكون قواعد شف الأروماتية أكثر استقرارا من الأليفاتية بسبب الرنين حول الأصرة المزدوجة (C=N) والحلقة⁽³³⁾ . وللكثير من معقدات قواعد شف دورا مهما في النظام البيولوجي⁽³⁴⁾ كما أن الأنشطة المضادة للبكتريا والفطريات التابعة لليكاندات قاعدة شف ومعقداتها توفر المعلومات الأساسية للبحث والتطبيق في مجال الأدوية الكيميائية ، كما لها فعالية ضد أمراض السرطان ، كذلك لمعقداتها فعالية ضد بعض أنواع السرطان ولكن بصورة أبطأ مثل سرطان الدم واستخراج أدوية فعالة تستعمل لعلاج مرض السل⁽³⁵⁾ .

وحضرت من تكاثف الأمينات الأولية الأليفاتية أو الأروماتية وبعض الأحماض الامينية مع الألديهايدات والكيوتونات الأليفاتية أو الأروماتية⁽³⁶⁾ ، وأوضحت الأدبيات تكوين قواعد شف مع أغلب الأيونات الفلزية معقدات مستقرة بنسبة 1:1 ، 1:2 ، 1:3⁽³⁷⁾ . ويبين الشكل التالي ميكانيكية تفاعل تحضير قاعدة شف .



الشكل (1-1) ميكانيكية تفاعل تحضير قاعدة شف

Classification of Schiff Bases

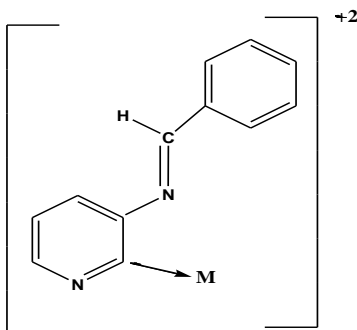
5.1- تصنيف قواعد شف

تصنف قواعد شف بالاعتماد على عدد الذرات التناسقية التي تكون فيها الذرات المانحة (S,N,O) أو نوع التأصر مع الأيونات الفلزية أو عدد المزدوجات الألكترونية .

Mondentate Schiff Bases

1.5.1- قواعد شف أحادية السن

في هذا النوع يرتبط الليكاند من خلال جهة تناسقية واحدة وهي N مجموعة (C=N-) أي لايمكنها ان تكون حلقات كلبينية⁽³⁸⁾ لذلك يكون هذا النوع من المعقدات لقواعد شف ذات استقرار واطىء نسبي كما في المثال التالي⁽³⁹⁾.

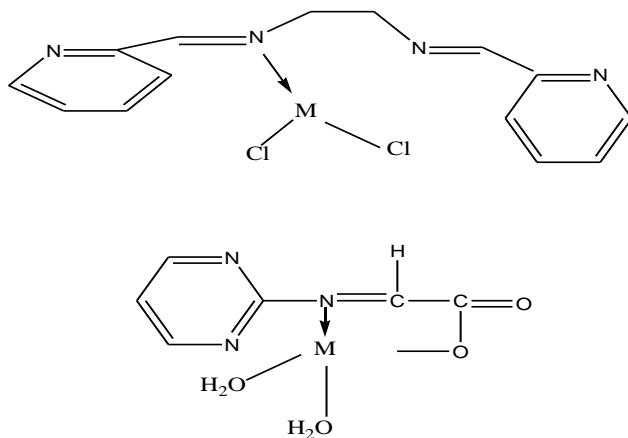


الشكل (2-1) يبين مثال لقواعد شف احادية السن

Bidentate Schiff Bases

2.5.1- قواعد شف ثنائية السن

يرتبط الليكاند في هذه المعقدات من خلال جهتين تناسقية بالإعتماد على الذرات المانحة التي في الجزيئة فيما إذا كانت (N,N),(S,N),(O,N) كما في الأمثلة التالية⁽⁴⁰⁾.

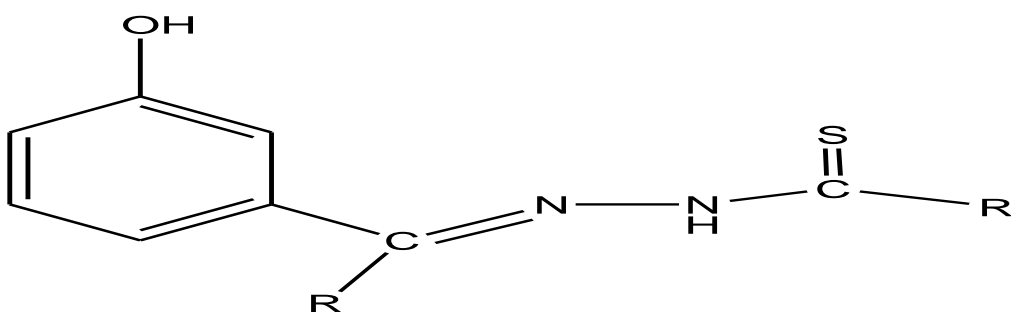
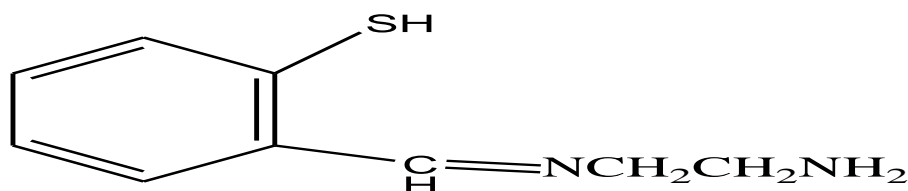
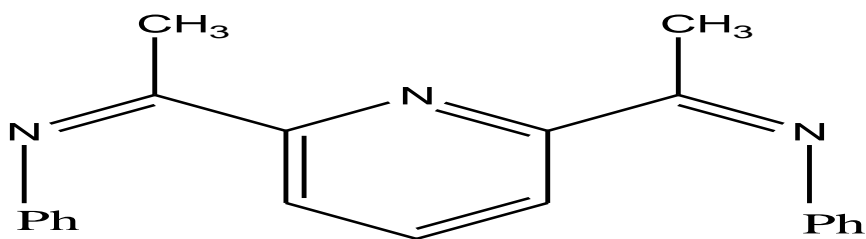


الشكل (3-1) يبين أمثلة لقواعد شف ثنائية السن

Tridentate Schiff Bases

3.5.1- قواعد شف ثلاثية السن

تمتلك الليكاندات في هذه المعقدات ثلاثة مواقع مانحة (تناسقية) مع الذرات أو الأيونات الفلزية كأن تكون (N,O,O),(N,N,S),(N,N,N),(N,S,O),(N,N,O) كما في الأمثلة التالية⁽⁴¹⁾.

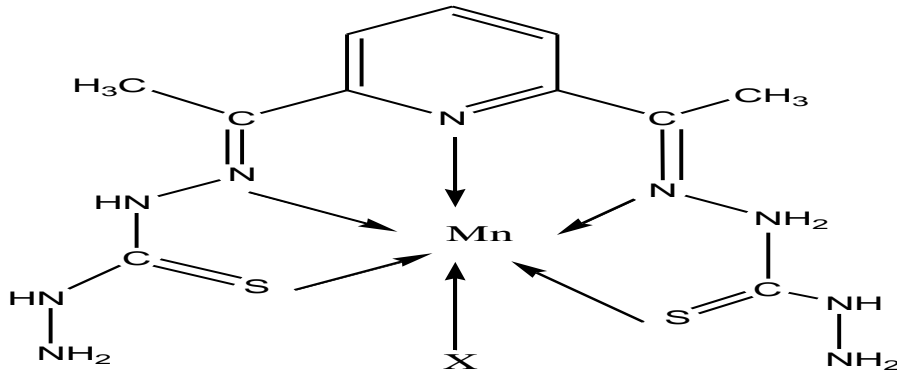
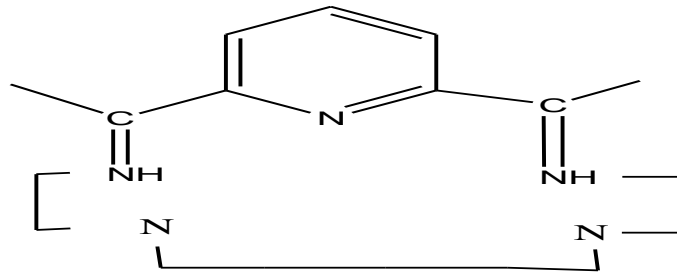
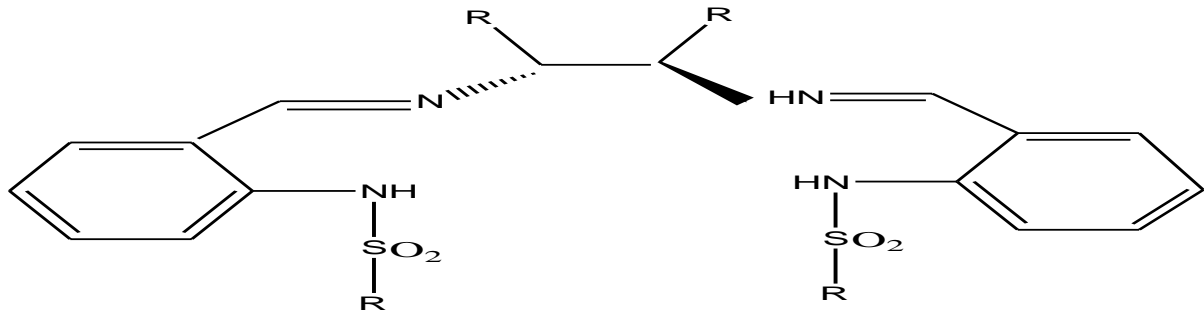


الشكل (4-1) يبين أمثلة لقواعد شف ثلاثية السن

Polydentate Schiff Bases

4.5.1 قواعد شف متعددة السن

يحتوي هذا النوع من المعقدات على ليكاندات قواعد شف رباعية السن الحاوية على أربع مجاميع ذرات مانحة (N_4 , N_2O_2) درست بصورة واسعة بسبب قدرتها على تكوين معقدات مستقرة مع الأيونات الفلزية، كما درست أنواع أخرى رباعية السن والحلوية على (N_2S_2, N_2SO)⁽⁴²⁾ وتوجد أيضا قواعد شف خماسية السن تحوي المجاميع المانحة ($N_3S_2, N_5, N_2O_3, N_4S$)⁽⁴³⁾، وكذلك سداسية وسباعية السن المتناسقة مع الأيونات الفلزية إذ تحوي هذه القواعد على (N_6, N_2O_4, N_7) كما في الأمثلة التالية⁽⁴⁴⁾.



الشكل (5-1) يبين أمثلة لقواعد شف متعددة السن

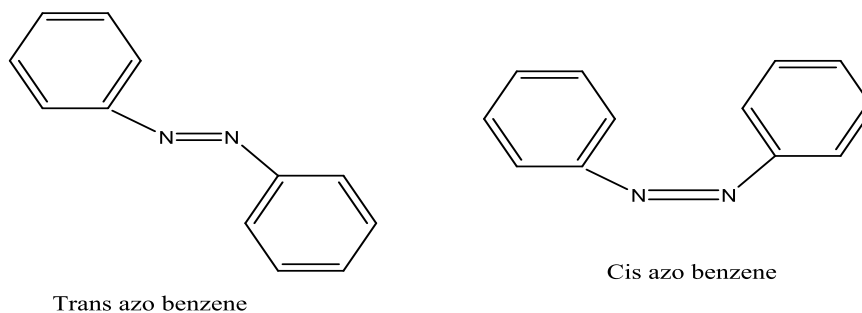
Azo Compounds

6.1- مركبات الأزو

تعرف أصباغ الأزو بأنها عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها ألواناً زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأوكسجين والحوامض والقواعد⁽⁴⁵⁾ .

وتعد أصباغ الأزو من أهم أنواع الأصباغ المعروفة وتشكل 60- 70% من جميع أنواع الأصباغ⁽⁴⁶⁾ ، فقد تم اكتشافها وتسميتها من قبل العالم (Greiss) سنة 1860 م حيث لاحظ وجود ذرتي نيتروجين مرتبطين

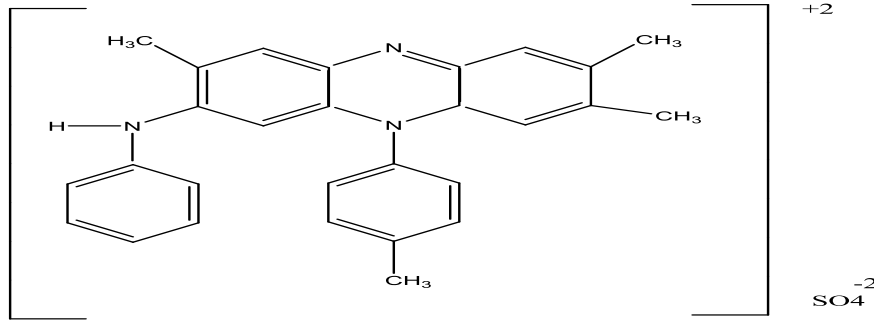
معا بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة. ويرجع سبب تسمية أصباغ الأزو بهذا الاسم إلى وجود مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) ذات التهجين SP^2 المرتبطة بالنظام الأروماتي⁽⁴⁷⁾ وتعتبر هاتان الذرتان كمجموعة جسرية تربط على طرفيها بين مجموعتين أليفاتية وتسمى حينئذ بأصباغ الأزو الأليفاتية وهي قليلة الانتشار والاستعمال بسبب تفككها السريع إلى هيدروكربون و نيتروجين واما اصباغ الأزو الاروماتية فإن مجموعة الأزو(-N=N-) تربط بين مجموعتين أروماتيتين وهذا النوع هو الأكثر أهمية وانتشار بسبب الاستقرار والثبات العالي وتتاثر استقرارية هذه المركبات بنوع المجاميع المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو وعدد تلك المجاميع إذ تزيد المجاميع المحتوية على أواصر مزدوجة متعاقبة مع الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو من استقرارية هذه المركبات بسبب ظاهرة الرنين بين الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو والأواصر المزدوجة الأخرى للمجاميع وهذه الميزة اعتمدت في اختيار مركبات الأزو ككواشف فضلا عن امكانية تكوينها معقدات مع العديد من الأيونات الفلزية^(48,49) ومن أبرز الأمثلة لهذه المركبات هو Azo benzen الذي يكون بهيئتين فراغيتين هما Cis و Trans⁽⁵⁰⁾



شكل (6-1) الصيغ الفراغية للمركب Azobenzene

وتمتاز مركبات الأزو بالاستقرارية العالية وسرعة تفاعلها مع الأيونات الفلزية فضلا عن حساسيتها وانتقائيتها العاليتين⁽⁵¹⁾ وتتمتع هذه المركبات بمزايا عدة منها صفة اللون حيث تمتاز مركبات الأزو بامتلاكها ألواناً براقاً ذات شدة عالية وتندرج ألوانها من الأصفر إلى الأزرق اعتماداً على نظام π المتعاقب في الجزيئة⁽⁵²⁾ كما ان لها أوزان جزيئية عالية ودرجات انصهار عالية مما دفع الى استعمالها في مجالات واسعة من الكيمياء⁽⁵³⁾. كما ان مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة والكثير من مشتقاتها تكون غير ذائبة في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والبنزين ورابع كلوريد الكربون وغيرها من المذيبات العضوية⁽⁵⁴⁾، إن العمل على صناعة الأصباغ وإيجاد طرق يمكن عن طريقها تحضير هذه الأصباغ لم يكن يعرف الا في أواسط القرن التاسع عشر وتحديدا في عام (1856) م عندما تمكن الكيميائي (Perkin's

(Mauve) من تحضير الصبغة المعروفة ب (William Henry Perkin) أثناء محاولاته لتحضير دواء الكوينين (quinine) لعلاج الملاريا عن طريق أكسدة الأنيلين ، إذ لاحظ تكون راسبا أسودا فصل منه مركبا بنفسجي اللون ظهر له لاحقا انه يمكن استعماله في صباغة الحرير والصوف⁽⁵⁵⁾



شكل (7-1) صبغة Perkin's Mauve

عرفت العديد من الأصبغة الطبيعية منذ القدم وقد تم الحصول عليها من مصادر حيوانية ونباتية ، أما الأصبغة اليوم فهي أصبغه صناعية ومحضرة من مركبات عضوية عطرية والمصدر الوحيد والرئيسي والذي ما يزال حتى الآن هو القطران والفحم الحجري⁽⁵⁶⁾ .

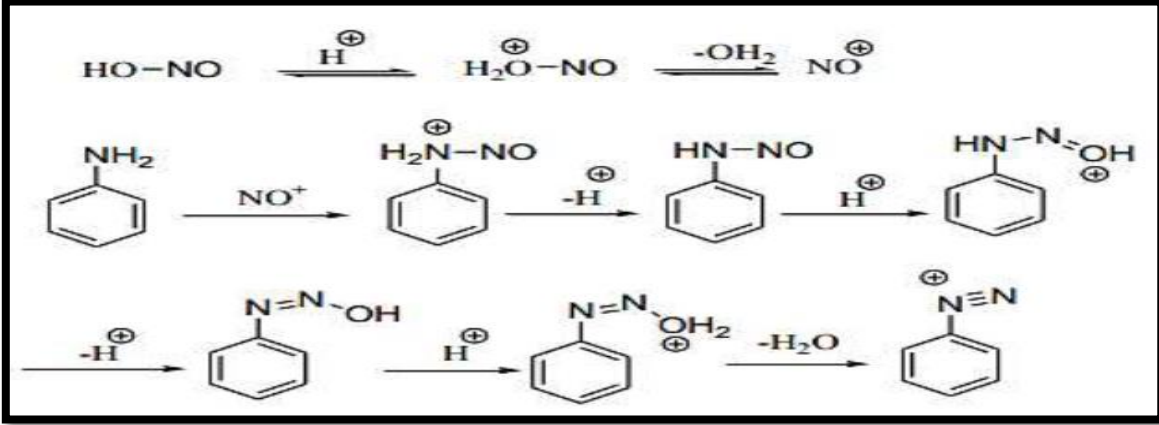
ومن جهة أخرى تختلف ألوان أصباغ الأزو باختلاف تركيبها وطبيعة المجاميع المعوضه عليها، إذ إن زيادة عدد المجاميع المانحة للون أو زيادة الوزن الجزيئي يعمل على زيادة شدة اللون وتؤثر المجاميع المعوضه على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية على شدة اللون وهذه المجاميع فضلا عن أنها تزيد من شدة اللون، فهي تمنح جزيئة الصبغة صفات حامضية أو قاعدية وبالتالي تزيد من قدرتها على الاتصال بالمواد المراد صبغها⁽⁵⁷⁾ ترتبط الأصباغ بالمواد المراد صباغتها أما مباشرة أو بمساعدة مواد تسمى المثبتات أو قد ترتبط معها بوساطة أو اصر تساهمية أو عن طريق تكوين معقدات فلزية أو تكوين المحاليل معها⁽⁵⁸⁾

Preparation of Azo Compounds

7.1- تحضير مركبات الأزو

يتم تحضير أصباغ الأزو بخطوتين:-

الخطوة الاولى تضمنت عملية الديأزة التي تم اكتشافها من قبل العالم الالمانى بيتر غريس (Peter Griess) عام 1858م الناتجة بفعل تفاعل بروتوني لتكوين ملح الديازونيوم للأمينات الأروماتية الأولية حيث تتفاعل مع محلول حامض النتروز (HNO_2) والذي يحضر من تفاعل حامض الهيدروكلوريك (HCl) مع محلول نترتيد الصوديوم ($NaNO_2$) في درجات حرارة واطئة تتراوح ما بين (0-5) °م وحسب الميكانيكية التالية الموضحة في الشكل (8-1) ⁽⁵⁹⁾.



الشكل (8-1) ميكانيكية تحضير ملح الديازونيوم

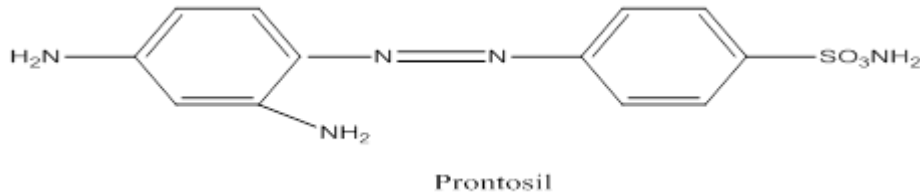
اما الخطوة الثانية فتتضمن خطوة الازدواج حيث تتفاعل املاح الديازونيوم مع الفينولات أو الأمينات الأروماتية الأولية في وسط قاعدي عن طريق الأحلال الألكتروفيلى لتعطي مركبات الآزو، ، حيث يتم التفاعل في حالة وجود مجاميع مانحة للحلقة أي بمعنى آخر ان وجود مجموعة ساحبة يمنع حصول التفاعل بشرط وجود مجموعة منشطة على الحلقة الأروماتية مثل مجموعة الفينول أو مجموعة الأمين وهذا دليل على أن تفاعلات الأزواج عبارة عن تفاعلات استبدال الكتروفيلية يكون فيها الديازونيوم هو العامل الألكتروفيلى وأن تفاعلات الأزواج تحدث في الموقع بارا بالنسبة لمجموعة الفينول أو الأمين وفي حالة اذا كان هذا الموقع مشغولا تحدث في الموقع أورثو⁽⁶⁰⁾.

Application of Azo Compounds

8.1- تطبيقات مركبات الآزو

استعملت مركبات الآزو في مجالات مختلفة في الطب والعلوم والتكنولوجيا معطية نتائج لها اهمية كبيرة في الحياة ، وقد اهتم الباحثون منذ القدم في ايجاد طرق للحصول على مركبات الآزو ، حيث لاقت هذه المركبات تطبيقات متنوعة واستعمالات شتى لتعطي نتائج ذات اهمية كبيرة في مختلف مجالات الحياة⁽⁶¹⁾ . واستعملت العشرات من مركبات الآزو الاحادية في صناعة الاصباغ ومستحضرات التجميل ، ففي مجال الصناعة فقد لعبت مركبات الآزو دورًا هامًا ، فقد استخدمت ليكاندات الثيازوليل أزو على نطاق واسع بوصفها كواشف مولدة للون (reagents Chromogenic) فضلا عن استخداماتها في صباغة الانسجة وخيوط البولي استر والنايلون والبلاستيك والحرير والمطاط⁽⁶²⁾ ، أما في الصناعات الغذائية فقد استعملت كملون حيث استخدمت صبغة الآزو الصفراء في تلوين السمن الصناعي النباتي⁽⁶³⁾ ، وفي مجال الكيمياء التحليلية حيث استغلت صفة اللون السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها المتكونة مع الأيونات الفلزية في محاليلها المائية في التحاليل الطيفية وتدعى بالكواشف الطيفية وتستخدم أيضا في عملية التسحيح مثل صبغة

المثيل الأحمر والمثيل البرتقالي (64,65) ، وفي مجال الكيمياء الفيزيائية أستعملت مركبات الأزو في دراسة الامتزاز وفي التصوير الفوتوغرافي حيث تعمل هذه الاصباغ على زيادة حساسية أفلام التصوير (66)، وفي مجال التشخيص العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة الضوئية (67)، وفي مجال الأدوية فقد أستخدمت كعقاقير مهمة لما لها دور مثبت للجراثيم وفي الطب يعتبر المركب Prontosil أول صبغة أزو تستعمل كمضاد للبكتريا (68,69)



الشكل (9-1) الصيغة التركيبية للمضاد الحيوي Prontosil

وتعد مركبات الأزو من الكواشف العضوية الواسعة الانتشار المستخدمة في الكشف عن الأيونات الفلزية وذلك لما تمتاز به من ثباتية واستقرارية عاليتين وبسرعة تفاعلها مع مختلف الأيونات الفلزية حيث تمتلك حساسية وانتقائية عاليتين مثلا تم تحضير الليكاند

3-(4- nitrophenyl) diazenyl) pentane -2,4 diylidene) dithiazol-2-amine (NPDA)

للكشف عن الأيونات الفلزية ثنائية التكافؤ وهي النيكل والخاصين والمنغنيز (70) .

Chemistry of Cobalt

9.1- كيمياء الكوبلت

لفلز الكوبلت ذو اللون الأزرق الفضي أكثر من شكل بلوري واحد وله استخدامات كثيرة إذ استخدمت مركباته منذ قرون باعتباره مادة صبغية زرقاء اللون في الزجاج والخزف إذ يعتبر عنصر واسع الانتشار أما في الوقت الحاضر فإن أهم استخدام للكوبلت هو في صناعة الاصباغ الصناعية وفي صناعة السيراميك والأحبار وحاليا تستخدم مركبات الكوبلت كعوامل مساعدة في مدى واسع من التفاعلات العضوية.

والكوبلت هو فلز معدني يعد من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى رمزه Co و عدده الذري 27 ووزنه الذري 58.9332 gm / moL ذو لون رمادي ويمتلك الترتيب الإلكتروني ($[Ar]_{18} 3d^7 4s^2$) ويعد من العناصر غير المألوفة في القشرة الأرضية ومن أهم العناصر الفلزية بايولوجيا حيث يدخل في تركيب فيتامين B₁₂

فهو يصون خلايا كريات الدم الحمراء في الكبد إذ أن نقصه يسبب فقر الدم ، يعتبر الكوبلت أيضاً مكوناً من مكونات دخان التبغ يمتص نبات **التبغ** بسهولة ويتركز **المعادن الثقيلة** مثل الكوبلت من التربة المحيطة في أوراقها. يتم استنشاقها لاحقاً أثناء تدخين التبغ⁽⁷¹⁾

ولعنصر الكوبلت حالات تأكسدية ثلاث هي حالة التأكسد (II) وهي أكثر استقراراً في حالة المركبات البسيطة مثال على ذلك مركبات الكلور مع الكوبلت فالمركب CoCl_2 ذو اللون الزهري أثبت من CoCl_3 وحالة التأكسد (III) تزداد ثباتاً في المعقدات فالمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ أثبت من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ مع حالة التأكسد (I) الأقل شيوعاً . يتميز الكوبالت بأنه يشكل معقدات متنوعة خاصة مع CN^- , CO , NH_3 . NO, يوجد في الطبيعة بشكل مركبات مع الكبريت والزرنيخ والأنتيمون صيغها: الكوبالتايت (CoAsS) وسمالتايت (CoAs_2).

للكوبلت عدة استعمالات إذ أنه يدخل في تكوين السبائك حيث يخلط مع الألمنيوم أو النيكل أو الحديد أو أي من المعادن الأخرى ويدخل في صناعة المغناط التي تستخدم في أجهزة التلفاز والراديو. ونظراً لأن سبائكه تقاوم درجة الحرارة العالية لذلك تستعمل في صناعة المحركات النفاثة⁽⁷²⁾ .

وأيضاً يدخل الكوبلت في صناعة الأصباغ لتلوين الطلاء الزجاجي والأواني الخزفية والزجاج وهناك العديد من الطرائق المستعملة في تقدير الكوبلت منها الطريقة الكهربائية ، الطريقة الحرارية ، الطريقة الضوئية ، طريقة التحليل الكروموتوغرافي ، طريقة الاستخلاص ، طريقة التذرية للهبية والطريقة الطيفية وغيرها⁽⁷³⁾ والجدول (1-1) يوضح بعض هذه الطرائق في تقدير الكوبلت (II) باستعمال الكواشف العضوية.

جدول (1-1) طرائق تقدير الكوبلت (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية .

Seq	Method	Reagent	Summery	Ref.
1	Spectrophotometric Method	2-Hydroxy-1--Naphthaldehyde-p-Hydroxybenzoichydrazo ne(HNAHBH)	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج من السبائك والماء عند $\lambda_{max} = 425 \text{ nm}$ $\epsilon = 3.2 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ومدى حدود بير - لامبرت (0.118-3.53) $\mu\text{g} / \text{mL}$	74
2	Spectrophotometric Method	2-amino-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid (ACDA)	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج من مياه الصرف الصحي والحدود التي تطاوع قانون بير - لامبرت (20-200) $\mu\text{g} / \text{mL}$ D.L = 7.5 $\mu\text{g} / \text{mL}$	75
3	Spectrophotometric Method	1,5-Diphenylthio carbazone (Dithizone)	تم تقدير الكوبلت (II) في عينات جيولوجية من رمال البحيرات عند $\lambda_{max} = 625 \text{ nm}$ و pH=5.2 والحدود التي تطاوع قانون بير - لامبرت ضمن المدى (1.9-35.3) $\mu\text{g} / \text{mL}$ $\epsilon = 2.804 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$	76
4	Spectrophotometric Method	1-(2,4-dinitro aminophenyl)-4,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol(APTPT)	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج من السبائك عند $\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$ $\epsilon = 1.109 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ومدى حدود بير - لامبرت (5.00-12.5) $\mu\text{g} / \text{mL}$	77

5	Spectrophotometric Method	4-(6-Bromo 2-benzothiazolylazo) Orcinol	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج من الخضراوات كالسبانخ والجزر والفجل $\lambda_{\max} = 514 \text{ nm}$ $\epsilon = 2.574 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ والحدود التي تطاوع قانون بير - لامبرت $(0.23- 5.23) \mu\text{g} / \text{mL}$	78
6	Spectrophotometric Method	[2-(4-Methoxyphenyl) Azo (4, 5-Dipheny Imidazole)](MPAI)	تم تقدير الكوبلت (II) في عينات من المياه عند $\lambda_{\max} = 491 \text{ nm}$ والحدود التي تطاوع قانون بير - لامبرت $(3.00-50.00) \mu\text{g} / \text{mL}$. $S = 0.0021 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ $\epsilon = 0.2703 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ L.O.D = 2.083 $\mu\text{g} / \text{m L}$	79
7	Spectrophotometric Method	bis (5-bromosalicylaldehyde) orthophenilinediamine (BBSOPD).	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج من مياه الصنبور ومياه البحر عند $\lambda_{\max} = 458 \text{ nm}$ $\epsilon = 2.05 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ والحدود التي تطاوع قانون بير - لامبرت $(0.2-6.00) \mu\text{g}/\text{mL}$ $r^2 = 0.9995$	80
8	Spectrophotometric Method	pyrazolon azo) -2--4)-4 (Naphthol(APAN)	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج من المياه عند $\lambda_{\max} = 513 \text{ nm}$ والحدود التي تطاوع قانون بير - لامبرت $(0.7-6.3) \mu\text{g} / \text{mL}$ $\epsilon = 0.53 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S = 0.0087 \mu\text{g} / \text{cm}^2$	81

9	Spectrophotometric Method	5-(2-benzothiazolylazo)-8-hydroxyquinolene BTAHQ	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج بيولوجية وصيدلانية ونماذج من الماء والترربة عند $\lambda_{max} = 658 \text{ nm}$ والحدود التي تطاوع قانون بير-لامبرت $(0.01-0.38) \mu\text{g} / \text{mL}$ $\epsilon = 2.42 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	82
10	Flame Atomic Absorption method	5-(4-dimethyl amino-benzylidene) Rhodanine	تم تقدير الكوبلت (II) في عينات من المياه عند $\text{pH} = 5.5-7$ ومدى التراكيز $(0.62-18) \mu\text{g} / \text{mL}$	83
11	Spectrophotometric Method	hydroxybenzylideneamino)phenyl ethylidene amino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one	تم تقدير الكوبلت (II) وتكوين معقد معه عند $\text{pH}=7$ و $\lambda_{max} = 406 \text{ nm}$ والحدود التي تطاوع قانون بير - لا مبرت $(1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6}) \text{ M}$ $(0.0589-58.933) \mu\text{g} / \text{mL}$ $\epsilon = 3220 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S = 0.333 \mu\text{g} / \text{cm}^2$	84
12	Spectrophotometric Method	tris(azido)-2-Morpholino-N-(1-(2-pyridyl)ethylidene)ethanamine	تم تقدير الكوبلت (II) في مصل دم الانسان عند $\text{pH}=5$ و $\lambda_{max}=445 \text{ nm}$ ومدى التراكيز التي تطاوع قانون بير-لا مبرت $\epsilon = 9.359 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $(0.1-6.5) \mu\text{g} / \text{ml}$	85
13	Spectrophotometric Method	2-[2-(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl)azo]-imidazole	قدر الكوبلت (II) حيث كون معقد اخضر مزرق عند $\text{pH} = 7$ وطول موجي $\lambda_{max} = 637 \text{ nm}$ وبنسبة 1:2 واستعملت هذه الطريقة في دراسة مدى استقرارية هذه المعقدات تجاه التحلل الحراري لها بالاعتماد على خاصية فقدان الحرارة الوزني	86

14	Flow Injection method	pyridylazo)2--2)-1-naphthol	تم تقدير الكوبلت (II) في المياه وبنسبة مولية 1:2 ويخضع لقانون بير - لا مبرت عند المدى (0.1-2.5) µg / mL $\epsilon=3.77 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$	87
15	Spectrophotometric Method	Dihydroxy -3,4 Benzaldehyde-1-(3- Chloro-2-Quinoxalinylyl) Hydrazone (DHBCQH)	تم تقدير الكوبلت (II) في النماذج الصيدلانية والبيولوجية $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ والحدود التي تطووع قانون بير-لا مبرت (29.46 - 132.59) µg / mL $\epsilon=4.45 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	88
16	Flow injection method	1-((4-(1-(2- hydroxyphenylimino)eth -yl phenyl)diazenyl) naphthalene-2-ol (HPEDN)	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج تحليلية عند $\lambda_{\text{max}}=488\text{nm}$ $\epsilon= 0.3475 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ويطووع قانون بير – لا مبرت ضمن المدى (0.5 – 12) µg / mL	89
17	Cloud Point extraction and spectrophotometric method	15-Crown-5	تم تقدير الكوبلت (II) في نماذج من الطعام عند pH= 4 وطول موجي $\lambda_{\text{max}}=290 \text{ nm}$ $\epsilon=5.7726 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ويطووع قانون بير – لا مبرت ضمن المدى (0.5-5.00)µg /mL L.O.D=0.4µg / mL R.S.D% = 3.3	90

Chemistry of Nickel

10.1- كيمياء النيكل

النيكل فلز ذو لون أبيض فضي لامع وهذه الميزة تجعله يختلط بسهولة مع المعادن الأخرى بشكل سبائك مثل (النحاس ، الحديد ، الزنك والكروم) ، يقاوم التآكل حتى في الدرجات الحرارية العالية ويستعمل لصقل المعادن الأخرى ، يمتلك العدد الذري 28 ووزنه الذري 58.6934 gm / mol وله الترتيب الإلكتروني $3d^8 4s^2$ [Ar] وله حالات تأكسد متعددة أهمها وأكثرها استقراراً هي (II) و(III) ويتواجد بكثرة في القشرة الأرضية ، تم فصله لأول مرة من قبل العالم فريدريك كرونستد بعد ما اعتقد أنه خام النحاس⁽⁹¹⁾.

أهم خاماته هي الجارنيرايت والليمونيت والبنتلاندايت وعلى الرغم من وجود الكثير من المعادن التي تحتوي في تركيبها على عنصر النيكل إلا أن معادن الكبريتيد والأكاسيد تعد من أهم المعادن الرئيسية لإنتاجه ، ويستعمل في البطاريات بما في ذلك بطاريات النيكل والكادميوم التي تكون لها قابلية الشحن وبطاريات هيدريد النيكل وفي الأقطاب الكهربائية خاصة في القطب السالب (الكاثود) مثل نيكل – ثنائي أكسيد المنغنيز ، يمتاز المعدن بمقاومته للتآكل ولذلك له استخدامات كثيرة في السبائك كطلاء للسبائك وفي تصنيع العملات المعدنية والمغناطيس والعديد من الأدوات المنزلية والطبية ، وفي عملية الهدرجة للمركبات العضوية يدخل كعامل مساعد Catalyst بدون أن يتغير ويمكن استعماله مرة أخرى والنتائج يكون زيت نباتي ، يدخل في صناعة الزجاج الأخضر وفي شاشات التلفاز كما يتواجد أيضا في المنظفات .

ويعد من المعادن الرئيسية المسببة للسرطان والتعرض المزمن له يسبب سرطان الرئة ، كما يسبب الحساسية حيث تصاب غالبية النساء بـ الأكزيما نتيجة استعمالهم للمجوهرات والأكسسوارات التي تحتوي على النيكل .

وبسبب التشابه الكبير بين النحاس والنيكل في الشكل الخارجي والمظهر الطبيعي جعل العلماء الألمان يطلقون عليه اسم مرادف يسمى Kupfer Nickel إذ أن Nickel بالألماني ترادف كلمة نحاس بالعربية ⁽⁹¹⁾ .

وهناك العديد من الطرائق الطيفية المستخدمة في تقدير النيكل منها الطريقة الكهربائية ، الطريقة الحرارية ، الطريقة الضوئية ، طريقة التحليل الكروماتوغرافي ، طريقة الاستخلاص ، طريقة التذرية اللهبية والطريقة الطيفية وغيره ⁽⁹²⁾ . يوضح الجدول (1-2) بعض هذه الطرائق في تقدير النيكل (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية.

جدول (2-1) طرائق تقدير النيكل (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية

Seq	Method	Reagent	Summery	Ref.
1	Spectrophotometric Method	2-[(3-ACETEL phenyl)azo] - 4,5-diphenyl imidadazole (3-APAI)	تم تقدير النيكل (II) عند pH= 6 وبنسبة 1:2 لينتج معقد بني اللون بطيع قانون بير - لا مبرت بمدى من التراكيز (6.814×10^{-5} - 4.088×10^{-4}) M (3.99-33.94) $\mu\text{g} / \text{mL}$	93
2	Spectrophotometric Method	Hydroxyphenyl) -2)) imino) indolin- 2- one	تم تقدير النيكل (II) عند pH= 9 وبنسبة 1:2 او وجد ان مدى التراكيز (0.5-5.28) $\mu\text{g} / \text{mL}$ $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$ $\epsilon = 1.43 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S = 0.03800 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	94
3	Spectrophotometric Method	Antipyriyl azo- 2,7-naphthalendiol	تم تقدير النيكل (II) في نموج من الشاي عند $\lambda_{\text{max}} = 514 \text{ nm}$ والحدود التي تطابق قانون بير- لا مبرت (0.1-2.00) $\mu\text{g}/\text{mL}$ $\epsilon = 2 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ RSD% = 0.63	95
4	Spectrophotometric Method	2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenyl guanidine	تم تقدير النيكل (II) في نماذج من العينات الجيولوجية (كارناليت) ووجد ان مدى التراكيز يتراوح ما بين عند (4.5- 6.8) $\mu\text{g}/\text{mL}$ $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ $\epsilon = 2.46 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S = 2.23 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$	96

5	Flow injection method	Cetrimonium Bromide as Sensitizer	قدر النيكل (II) بكميات ضئيلة في المياه الطبيعية باستخدام السيتريمونيوم كمحسس عند $\lambda_{max} = 561\text{nm}$ R.S.D % = 2.55 ونسبة الاسترداد % 91-101	97
6	Spectrophotometric Method	2-aminoacetophenone isonicotinoylhydrazide	تم تقدير النيكل (II) في نماذج من المياه والسبائك والخضراوات والفسنق ووجد ان مدى التراكيز (0.26 – 6.61) $\mu\text{g/mL}$ pH = 7, $\lambda_{max} = 470\text{ nm}$ $\epsilon = 1.05 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S = 0.56 \times 10^{-2} \mu\text{g/cm}^2$	98
7	Spectrophotometric Method	2-(4-Methoxyphenyl)azo)-4,5-diphenyl imidazole (MPAI)	تم تقدير النيكل (II) بنسبة 1:2 عند $\lambda_{max} = 507\text{nm}$, pH=8 ويخضع لقانون بير – لا مبرت بمدى (0.16-1.6) $\mu\text{g/mL}$ R.S.D% = 0.535-2.903 D.L=0.0299 $\mu\text{g/mL}$ و $\epsilon = 0.7214 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	99
8	Spectrophotometric Method	(2Z,2'Z)-2,2'-((4S,5R)-4,5,6-trihydroxyhexane-1,2-diylidene)bis(Nphenylhydrazinecarbothioamide)	تم تقدير النيكل (II) في نماذج من المواد الغذائية والخضراوات عند pH=8 والحدود التي تطوع قانون بير – لا مبرت (0.32-8.12) $\mu\text{g/mL}$ $S = 0.0084 \mu\text{g/cm}^2$	100
9	Spectrophotometric Method	N, N'-bis(4-methoxysalicylidene) ethylenediamine	تم تقدير النيكل (II) في نماذج من زيوت الشعر عند $\lambda_{max} = 396\text{ nm}$ $\epsilon = 0.654 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ والحدود التي تطوع قانون بير - لامبرت (0.25 – 1.5) $\mu\text{g/mL}$, Re% = 97 , RSD% = 3.8 L.O.D = 0.24 $\mu\text{g/mL}$ L.O.Q = 0.28 $\mu\text{g/mL}$	101

10	Spectrophotometric Method	1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol.	قدر النيكل (II) في المركبات الصيدلانية عند pH=8 وبنسبة 1:2 وتخضع لقانون بير – لامبرت عند مدى من التراكيز $(5 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-4})$ M $(2.93 - 46.95) \mu\text{g} / \text{mL}$	102
11	Spectrophotometric Method	2-[(4-Bromo phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole (P- BrPAI)	تم تقدير النيكل (II) بنسبة 1:2 عند الدالة الحامضية pH=9 nm, $\lambda_{\text{max}}=503\text{nm}$ Kst.= 2.06×10^{14}	103
12	Atomic Absorption Method	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline	تم تقدير النيكل (II) بكميات ضئيلة في نماذج من المياه باستخدام فرن كرافيتي من الامتصاص الذري ووجد ان مدى التراكيز $(0.1 - 5.5)$ ng/mL L.O.D = 0.0311ng/mL R.S.D% = 2.1	104
13	Spectrophotometric Method	Nanocellulose with 2-aminopyrimidine	تم تقدير النيكل (II) في نماذج من اليوريا ودم الانسان عند pH=7 والحدود التي تطيع قانون بير – لامبرت بحدود $(5.00 - 500)$ $\mu\text{g} / \text{mL}$ L.O.D = 2.33 $\mu\text{g} / \text{mL}$ L.O.Q = 7.76 $\mu\text{g} / \text{mL}$	105
14	Spectrophotometric Method	3,3'-(1,2-phenylene bis azomethien)- bis[(1,5-dimethyl-4-(4-nitro Benzylidene)amino-2-phenyl pyrazol]	تم تقدير النيكل (II) بنسبة 1:1 عند $\lambda_{\text{max}}=387\text{nm}$ والحدود التي تطابق قانون بير - لامبرت $(1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6})$ M $(0.058 - 85.69) \mu\text{g} / \text{mL}$	106

15	Spectrophotometric Method	1-((4-(1-(2-hydroxyphenylimino)ethyl)phenyl)diazanyl)naphthalene-2-ol (HPEDN)	تم تقدير النيكل (II) في نموذج من السبيكة وبنسبة 1:2 عند $\lambda_{max} = 516\text{nm}$ و pH=9 ويطيع قانون بير – لامبرت عند مدى من التراكيز تراوحت بين $(1.1-7.1) \mu\text{g} / \text{mL}$ $\epsilon = 0.2648 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S=0.0221 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ $\text{L.O.D} = 0.3928 \mu\text{g} / \text{mL}$ $\text{L.O.Q} = 1.3082 \mu\text{g} / \text{mL}$	107
16	Spectrophotometric Method	4-((imidazole-2-yl)diazanyl)-N-(pyrimidin-2-yl)benzenesulfonamide	تم تقدير النيكل (II) بكميات ضئيلة جدا في نموذج من السبائك عند $\text{pH}=7$, $\lambda_{max}=486\text{nm}$ التراكيز التي تطاوع قانون بير – لامبرت $(0.4-3.6) \mu\text{g} / \text{mL}$ $\epsilon=0.5512 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\text{R.S.D}\% = 0.3922$ $E_{rel.\%} = -1.3$, $\text{Re}\% = 98.7$ $S=0.0106 \mu\text{g} / \text{cm}^2$	108
17	Spectrophotometric Method	nicotinohydroxamic acid	تم تقدير النيكل (II) عند طول موجي $\text{pH}=9$, $\lambda_{max}=530\text{nm}$ ليكون معقد اصفر مخضر يطاوع قانون بير – لامبرت بمدى من التراكيز تراوحت بين $(0.43 - 8.56) \mu\text{g} / \text{mL}$ $\epsilon = 1.37 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\text{R.S.D}\% = 0.11$	109

Chemistry of Copper

11.1- كيمياء النحاس

وهو فلز بني محمر يعد من أول المعادن التي تم استعمالها من قبل الانسان وثاني المعادن من حيث تعدد الفائدة بعد الحديد واسمه مشتق من اسم الجزيرة Cyprus ، عدده الذري 29 ووزنه الذري / 63.546gm mol ويمتلك الترتيب الإلكتروني $183d^{10}4s^1$ [Ar] ، يمتلك النحاس ثلاث حالات أكسدة وهي (I),(II),(III) فحالة الأكسدة (I) ذات الغلاف d^{10} مثل Cu_2O و CuCN جميعها دايا مغناطيسية ومعظمها عديمة اللون وحالة الأكسدة الثنائية ذات الغلاف $3d^9$ هي الاكثر أهمية ومن الأمثلة عليها هيدروكسيد النحاس $\text{Cu}(\text{OH})_2$ وكلوريد النحاس $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ لكن أكسدة النحاس الثلاثية هي الأقل شيوعا⁽¹¹⁰⁾.

يوجد النحاس بشكل كبريتيد وأوكسيد أو كاربونات ، ومن أهم خاماته بايرايت النحاس ($CuFeS_2$)
(Chalcopyrite) الذي يشكل نسبة 50 % من ترسبات النحاس ، وكبريتيد النحاس Cu_2S (Chalcocite)
الكوبيرايت Cu_2O (Cuprite) والمالاخيت $Cu_2CO_3(OH)_2$ Malachite (111,112)

و يشكل النحاس نسبة (% 0.0068) من القشرة الأرضية أي ما يعادل 68 جزء في المليون و يُعد النحاس من
العناصر الضرورية لمختلف العمليات البيولوجية في الكائنات الحية حيث وجد عند الظروف الطبيعية ان جسم
الانسان يحتوي على (80 – 100) mg من النحاس يتركز في الهيكل العظمي والكبد والمخ والدم، إن
التوصيات لاستهلاك النحاس عند الأشخاص البالغين الأصحاء هي 0.9 ملغرام يوميا ، يسبب نقصه في الغذاء
حصول بعض الأضطرابات المرضية منها هشاشة العظام ،نقص كريات الدم البيض و فقر الدم (113) .

وقد يحدث نقصان النحاس على الرغم من وجوده بتركيز عالية في الأنسجة في حالة المرض الوراثي
ويلسون Wilson disease , وهو مرض نادر يصيب الجهاز العصبي للانسان سببه خلل وراثي في منظومة
السيطرة على ايض النحاس فيزداد تركيز الأيون الحر في الكبد والدماغ وفي حالة عدم علاجه يسبب تفجر
كريات الدم الحمراء مسببا الوفاة ، ومن جهة أخرى يسبب نقص النحاس عند انخفاض تركيزه في الأنسجة
مرضا وراثيا آخر يعرف بمرض مينكس Menke's disease وهو إضطراب وراثي يؤثر على قدرة الجسم
على امتصاص النحاس إذ أن الأشخاص الذين يعانون من هذا المرض لا يستطيعون امتصاص النحاس بشكل
صحيح، أما زيادة تراكيز النحاس فانه قد يؤدي الى القيء ، الغثيان ، الاسهال والفشل الكلوي فضلا عن داء
السكري وامراض السرطان ، وعند تناول كمية كبيرة من النحاس وبصورة مستمرة يؤدي إلى تراكم هذا
العنصر في الكبد و يتحرر إلى الدم فينتج عن ذلك الانحلال الدموي وحدوث اليرقان Jaundice (114,115)

ومن المصادر الرئيسية لتسمم الانسان بالنحاس هو استنشاق ابخرة المخلفات الصناعية او عن طريق
تناول الأغذية المعلبة أو تناول الأسماك التي تعيش بالمياه الملوثة بمخلفات النحاس (116) .

وله استعمالات واسعة بسبب قابليته للطرق والسحب وهو يلي الفضة مباشرة في قابليته على التوصيل
الحراري والكهربائي، إذ يستعمل بكثرة في العديد من الصناعات منها صناعة النقود والحلي وعلى شكل سبائك
مع الذهب والفضة والزنك كذلك يستعمل في انتاج ملفات التسخين والتبريد وتستعمل أسطواناته في طباعة
النسيج ، و يدخل في صناعة الهواتف المحمولة والدوائر المطبوعة وأجهزة الكومبيوتر وفي صناعة الأسلاك
الكهربائية ، وحظيت الجسيمات النانوية المصنوعة من النحاس باهتمام الباحثين لكونها جسيمات صديقة للبيئة

ولما تمتاز به من خصائص بصرية وكهربائية وميكانيكية مهمة، فضلا عن قلة الكلفة والانتاجية العالية وتفاعلاتها سريعة تحت الظروف الطبيعية وأثبتت العديد من الأبحاث ان جسيمات النحاس النانوية تعد مضادات لمختلف السلالات البكتيرية والفطرية: ^(117,118) وهناك العديد من الطرائق المتبعة في تقدير النحاس (II) منها الطريقة الكهربائية، الطريقة الحرارية، الطريقة الضوئية، طريقة التحليل الكروماتوغرافي، طريقة الاستخلاص، طريقة التذرية اللهبية والطريقة الطيفية وغيرها ويوضح الجدول (3-1) بعض الطرائق المستخدمة في تقدير النحاس (II) باستعمال بعض الكواشف العضوية

جدول (3-1) طرائق تقدير النحاس (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية

Seq	Method	Reagent	Summery	Ref.
1	Spectrophotometric Method	dinitro aminophenyl)-4,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol	تقدير النحاس (II) في نماذج من السبائك والادوية والعينات البيولوجية عند $\lambda_{max}=645nm$ ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (20-70) $\mu g/ml$ $S= 0.072 \mu g/cm^2$ $\epsilon = 0.87 \times 10^3 L.mol^{-1}.cm^{-1}$	119
2	Spectrophotometric Method	1-(2-Metoxiphenylamin)-3-Metoksiopropanthiol	تم تقدير النحاس (II) في نماذج من النباتات والاطعمة والمستحضرات الصيدلانية عند $\lambda_{max} = 605nm$ pH=7 والحدود التي تطوع قانون بير - لامبرت (1.4-16) $\mu g/ml$ $\epsilon = 4.32 \times 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ $S=0.00148 \mu g/cm^2$	120
3	Spectrophotometric Method	N'',N'''-bis[(E)-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonylhydrazide	تم تقدير النحاس (II) في الاغذية عند $\lambda_{max}=375nm$ وحدود بير - لامبرت تتراوح بين (2-14) $\mu g/ml$ $\epsilon = 0. \times 10^5 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ $S=0.0014 \mu g/cm^2$ RSD% = 0.13	121

4	Spectrophotometric Method	acetylpyridine thiosemicarbazone (2-APT) and 3-acetylpyridine thiosemicarbazone (3-APT)	تم تقدير النحاس (II) في عينات من التربة والخضروات والحدود التي تطاوع قانون بير- لا مبرت (0.16-1.3) $\mu\text{g/ml}$ $\epsilon = 2.14 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ $S = 0.009 \mu\text{g/cm}^2, S.D=0.053$	122
5	Spectrophotometric Method	p-dimethyl amino benzyl ethylene diamine	تم تقدير النحاس (II) في المياه وسوائل المخلفات الصناعية عند $\text{pH}=5, \lambda_{\text{max}}=480 \text{ nm}$ والحدود التي تطاوع قانون بير- لامبرت (1.00-9.00) $\mu\text{g/ml}$ $\epsilon=2.3 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ $S=0.002428 \mu\text{g/cm}^2$	123
6	Spectrophotometric Method	Brilliant cresyl blue (BCB) by ascorbic acid	تم تقدير النحاس (II) في نماذج من مياه الصرف الصحي عند $\lambda_{\text{max}}=608\text{nm}$ ويخضع لقانون بير -لا مبرت عند المدى (0.1-5.00) $\mu\text{g/mL}$ $L.O.Q= 3.94 \mu\text{g/ml}$ $Erel\% =3.2, SD.= 0.45$	124
7	Flow Ejection Method	N,N-O-phenylenebis(3-methoxysalicylideneimine) (H2IF)	تم تقدير النحاس (II) باستعمال طريقة الحقن الجرياني باستخدام كاشف لوني جديد عند $\lambda_{\text{max}} = 420\text{nm}$ ويخضع لقانون بير -لا مبرت عند المدى (3.8-5.7) $\mu\text{g/ml}$ حيث تم تقدير النحاس في نماذج العينات الصيدلانية وعينات المياه	125
8	Spectrophotometric Method	Ethyl Cyano(2-Methyl Carboxylate Phenyl Azo Acetate) (ECA)	تم تقدير النحاس (II) في نموذج مصنع من المياه و عند $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$ والحدود التي تطاوع قانون بير- لا مبرت (5.00 -50) $\mu\text{g/ml}$ $\epsilon= 43.1773 \times 10^2 \text{ L.mo}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ $S= 0.0002 \mu\text{g/cm}^2$	126

9	Spectrophotometric Method	8- Hydroxyquinoline	تم تقدير النحاس (II) في نماذج المياه السطحية الناتجة من هطول الامطار إذ تم استعمال الترسيب المشترك في تركيز ايونات النحاس (II) فكانت نسبة الاستعادية Re% =85 وكان منحنى المعايرة يقع ضمن (0.02-1.8) µg / mL	127
10	Spectrophotometric Method	4-(4-chlorobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1,2,4-triazole	تم تقدير النحاس (II) في نماذج من الطعام، والخضار الورقية، والاسمدة والعينات البيئية عند pH=4.2 $\lambda_{max}=414nm$, ونطاق ع قانون بير - لامبرت بمدى $\epsilon=0.338 \times 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$	128
11	Spectrophotometric Method	1-(4-(1-hydroxyphenylimino)ethyl)-phenyl diazenyl naphthalene-2-ol (HPEDN)	تم تقدير النحاس (II). ليكون معقد عند $\lambda_{max}=500nm$ و pH=9، ويطاوع قانون بير - لامبرت لمدى من التراكيز تراوحت بين (1.7-5.4) µg / mL $S=0.0039 \mu g/cm^2$ $\epsilon=0.5038 \times 10^4 L. mol^{-1}.cm^{-1}$	129
12	Spectrophotometric Method	Hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl) methyl pyrrolidine-1-carbodithioate	تم تقدير النحاس (II) في نماذج من الطعام والماء عند $\lambda_{max}=445nm$ ويخضع الى قانون بير - لامبرت عند المدى (1.0-200) µg / L $\epsilon=1.3 \times 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ $S=0.0047 \mu g / cm^2$ L.O.D=0.3 µg/ml RSD% = 3.5	130

13	Spectrophotometric Method	Cystien and Sodium dodecyl Sulfate	تم تقدير النحاس (II) في المستحضرات الصيدلانية المحلية إذ يخضع لقانون بير- لا مبرت عند المدى (0.2- 47.625) $\mu\text{g} / \text{mL}$ L. O.D=0.1767 $\mu\text{g}/\text{ml}$ L.O.Q=0.5355 $\mu\text{g}/\text{ml}$	131
14	Spectrophotometric Method	α -methyl-3-(-5 hydroxybenzylidene)Rhodanine [5M, 3H-Br	تم تقدير النحاس (II) في عينات من الشعر والحليب والموز والرز والمنتجات الصيدلانية عند $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$, pH = 5.5 والحدود التي تطوع قانون بير- لا مبرت (0.03 -1.3) $\mu\text{g}/\text{ml}$ $\epsilon = 0.6027 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ S=0.01054 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	132
15	Spectrophotometric Method	(2,2[O-Tolidine-4,4-bis azo]bis[4,5-diphenyl imidazole] (MBBAI)	تم تقدير النحاس (II) في نموذج من حشوة الاسنان عند $\lambda_{\text{max}}=409\text{nm}$, pH=5, ويخضع لقانون بير -لا مبرت لمدى من التراكيز (5.00-80) $\mu\text{g}/\text{ml}$ $\epsilon = 0.127 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$,(L.O.D) =1.924 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (L.O.Q)= 6.42 $\mu\text{g}/\text{ml}$ S= 0.040 $\mu \text{ g}/\text{cm}^2$ $R^2 = 0.9995$	133
16	Spectrophotometric Method	amino-4-(m-tolylazo)pyridine-3-ol (ATAP)	تم تقدير النحاس (II) في نماذج من الماء والطعام عند $\lambda_{\text{max}}=608\text{nm}$ ويخضع لقانون بير – لا مبرت عند المدى (4-115) $\mu\text{g}/\text{ml}$, L.O.D= 1.26 $\mu\text{g}/\text{ml}$ LOQ= 3.49 $\mu\text{g}/\text{ml}$,	134

17	Spectrophotometric Method	4-amino-3-mercapto-6-[2-(2-thienyl)vinyl]-1,2,4-triazin-5(4H)-one (AMT).	<p>تم تقدير النحاس (II) بتراكيز قليلة في نماذج من الماء بطول موجي . $\text{pH}=4.5$ و $\lambda_{\text{max}}=434\text{nm}$ ويطاوع قانون بير – لا مبرت لمدى من التراكيز تراوحت بين $(0.7-25) \mu\text{g/mL}$ $\epsilon=1.9 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ L.O.D= $0.011 \mu\text{g/mL}$ R.S.D%=1.4, Re%=1.2</p>	135
----	---------------------------	--	---	-----

12.1- أهداف الدراسة

1- تحضير كاشف جديد من مركبات شف أزو بطريقة الأزوتة التقليدية ودراسة مواقع تناسقه مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة ومعرفة سلوكها المخلي باستخدام التقنيات الطيفية

2- تشخيص الكاشف المحضر باستخدام تقنيات (UV-Vis) و (FT-IR) و ($^1\text{H-NMR}$) .

3- تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات وتشمل تأثير الدالة الحامضية وتركيز الكاشف وتأثير الزمن ودرجة الحرارة وتعيين التراكيز التي تطاوع قانون بير – لامبرت من خلال منحنى المعايرة وحساب ثوابت الاستقرار ودراسة الدوال الترموديناميكية ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) للمعقدات في درجات حرارية مختلفة ، وايجاد نسبة الفلز :الليكاند بطريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة.

4- تحضير المعقدات الصلبة وتشخيصها بتقنية (UV-Vis) و (FT-IR) و ($^1\text{H-NMR}$) والتوصيلية المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية ثم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة .

الفصل الثاني

الجزء العملي

Chapter Two

Experimental Part

1.2- المواد الكيميائية المستخدمة

يبين الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة والمجهزة من الشركات المبينة ازاء كل منها ودرجة نقاوتها .

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

NO.	Name	Molecular Formula	M.wt g / mol.	Company	Purity %
1	P-aminoacetophenone	C ₈ H ₉ NO	135.16	C.D.H	99.0
2	P-nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138.12	C.D.H	99.0
3	4,5-diphenyl imidazole	C ₁₅ H ₁₂ N ₂	220.275	C.D.H	98.0
4	Nickel(II)chloride hexahydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	237.69	B.D.H	99.0
5	Glacial acetic acid	CH ₃ COOH	50.05	B.D.H	99.8
6	Hydrochloric acid	HCl	36.5	B.D.H	37.0
7	Ferric(III)chloride anhydrous	FeCl ₃	162.21	B.D.H	98.0
8	Sodium hydroxide	NaOH	40	B.D.H	98.0
9	Sodium nitrite	NaNO ₂	69	B.D.H	98.0
10	Cobalt(II) chloride hexahydrate	CoCl ₂ .6H ₂ O	237.93	B.D.H	99.0
11	Dimethyl formamide(DMF)	C ₃ H ₇ NO	73.09	B.D.H	99.0
12	Dimethyl Sulphoxide(DMSO)	C ₂ H ₆ SO	78.13	B.D.H	98.0
13	Acetone	(CH ₃) ₂ CO	58.08	B.D.H	99.0
14	Copper(II) chloride dihydrate	CuCl ₂ .2H ₂ O	170.48	B.D.H	98.0
15	Ammonium hydroxide	NH ₄ OH	35.03	Merck	35.04
16	Ammonium acetate	CH ₃ COONH ₄	77.08	Fluka	99.0
17	Chloroform	CHCl ₃	119.39	Fluka	97.0
18	Vanadium Sulfate	V(SO ₄) ₂	242.942	Fluka	99.0
19	Manganese(II)chloride tetrahydrate	MnCl ₂ .4H ₂ O	197.91	Fluka	99.0
20	Nitric acid	HNO ₃	63.01	Fluka	65.0
21	Methanol	CH ₃ OH	32.04	Fluka	99.0
22	Absolute Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	Haymankimia	100

Apparatus

2.2- الأجهزة المستخدمة

1- جهاز قياس الدالة الحامضية

pH-meter, inolab, WTW, 530, Germany

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

2- مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الحزمة

UV-Vis-6100 PC Double beam Spectrophotometer, EMCLAB, Germany

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

3- جهاز تنظيم درجة الحرارة

Thermostatic Circulator bath – JSRC-13C, Korea.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

4- فرن التجفيف

Oven BS size two, Gallenkamp, England.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

5- مسخن مع محرك مغناطيسي

Heater with magnetic stirrer MR Hei-standard , Heldolph, Germany.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

6- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية المولارية

Conductivity meter , Digital , inolab , Germany .

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

7 - ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية

Balance BL 2105, Sartorius, Germany.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

8- جهاز قياس درجة الانصهار

Melting point, SMP30, Strut, England.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

9- جهاز قياس طيف الاشعة تحت الحمراء

FT-IR spectrophotometer 8400S, Shimadzu, Japan.

FT-IR spectrometer , Bruker Tensor II in range 500-4000cm⁻¹,Germany

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

10- جهاز مطياف الرنين النووي المغناطيسي

Inova 400 MHZ , 1HNMR Spectrophotometer

ايران- جامعة طهران – كلية العلوم – قسم الكيمياء

11- جهاز قياس الحساسية المغناطيسية

Auto Magnetic Susceptibility Balance , Sherwood , England

جامعة المستنصرية – كلية العلوم – قسم الكيمياء

3.2 - الجزء العملي

Experimental part

1.3.2- تحضير الكاشف (136)

Synthesis of Reagent

1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine(DMIPNI)

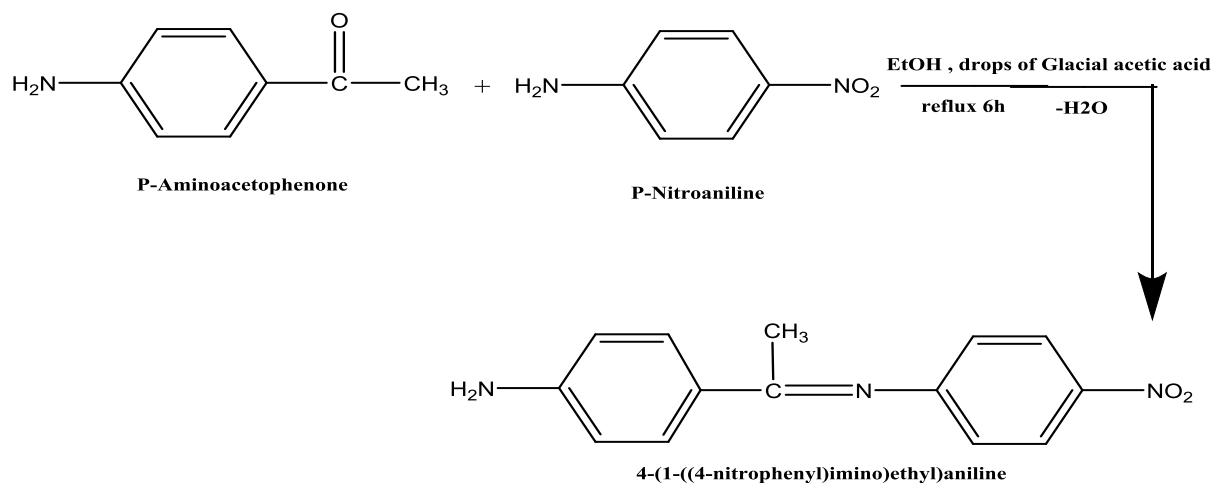
تم تحضير الليكاند بخطوتين :-

الخطوة الاولى :-

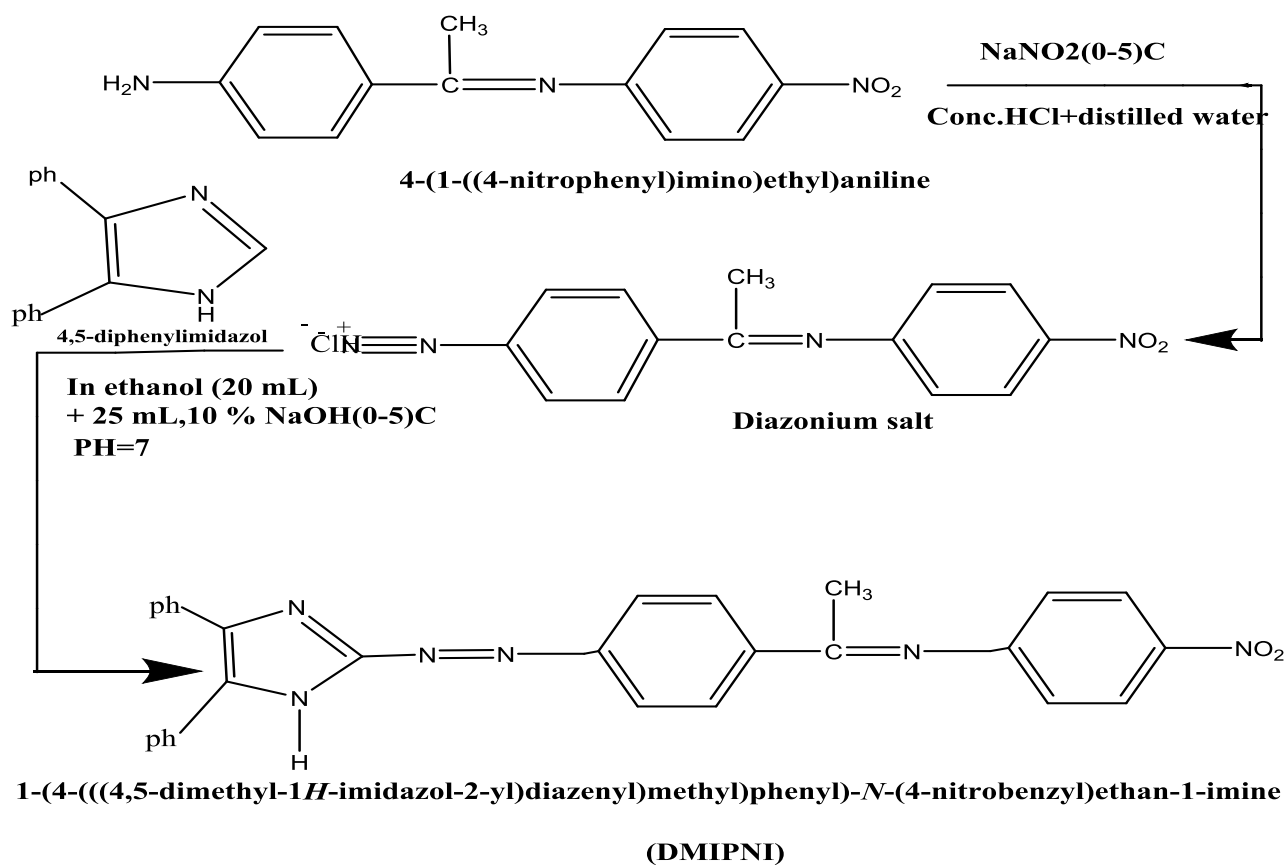
حضر مشتق لقاعدة شف من إذابة (0.01 mole,1.35 g) من P-aminoacetophenone في 20 mL ايثانول مع إذابة (0.01mole,1.38 g) من P - nitroaniline في 20mL ايثانول في دورق التصعيد مع اضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد وسخن المزيج بعملية التصعيد لمدة ست ساعات وترك ليحفظ في الهواء واعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق ولوحظ تكون راسبا أصفرا .

الخطوة الثانية :- تضمنت اذابة (0.01 mole,2.55 gm) من المشتق المحضر في الخطوة الاولى واذيب في (4 mL من HCl المركز في 25 mL من الماء المقطر) ثم برد في حمام ثلجي بدرجة C° (0-5) ثم اضيف اليه محلول (0.01 mole , 0.69 gm) من نترت الصوديوم المذاب في 10mL من الماء المقطر مع التحريك والتبريد المستمر لمدة 15 دقيقة لتكوين ملح الديازونيوم ،ثم اضيف مزيج محلول ملح الديازونيوم الى محلول الأميدازول (0.01mole , 2.2 gm) المذاب في 20mL ايثانول و 25mL من محلول (NaOH) 10% المذاب في 100mL ماء مقطر) والمبرد الى C°(0-5) مع التحريك المستمر حيث تلون المحلول من الأصفر إلى الأحمر القاتم ثم إلى البرتقالي وتم تعديل الدالة الحامضية إلى pH=7 ثم ترك لمدة 15 دقيقة ليترسب ورشح وترك ليحفظ في الهواء ثم تمت إعادة بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج 76.33% والمخطط (1-2) يبين خطوات التفاعل . ويبين الجدول(2-2) التركيب الكيميائي لليكاند وبعض الخصائص الفيزيائية .

The first step



The second step



المخطط (1-2) يوضح خطوات تحضير الكاشف

جدول (2-2) يبين الصيغة الجزيئية و الخصائص الفيزيائية للكاشف المحضر (DMIPNI) .

اسم المركب ورمزه	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي g /mol	درجة الانصهار (C ⁰)	نسبة المنتج %	اللون
1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine(DMIPNI)	C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O ₂	486	135-137	76.33	بني محمر

Preparation of Reagent

2.3.2 – تحضير محلول الكاشف (137)

تم تحضير محلول الكاشف بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) بإذابة (0.0048 g) من الكاشف في الإيثانول المطلق واكمل الحجم إلى 100 mL بالمذيب نفسه ، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

Preparation of Standard Solution

3.3.2 – تحضير المحاليل القياسية (138)

1.3.3.2 – تحضير محلول أيون الكوبلت (II) بتركيز $1 \times 10^{-4} M$

حضر المحلول بإذابة (0.0023 g) من مركب كلوريد الكوبلت (II) سداسي الماء في الماء المقطر واكمل الحجم الى 100mL في المذيب نفسه ، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

2.3.3.2 - تحضير محلول أيون النيكل (II) بتركيز $1 \times 10^{-4} M$

حضر المحلول بأذابة (0.0023 g) من مركب كلوريد النيكل (II) سداسي الماء في الماء المقطر واكمل الحجم الى 100mL في المذيب نفسه ، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

3.3.3.2- تحضير محلول أيون النحاس (II) بتركيز $1 \times 10^{-4} M$

حضر المحلول بإذابة (0.0017 g) من مركب كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء في الماء المقطر واكمل الحجم الى 100mL في المذيب نفسه ، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

4.3.2 – تحضير المحلول المنظم (139) Preparation of Buffer Solution

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01M) من اذابة (0.7708 g) من خلات الامونيوم في 1000mL من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة 1L ومن هذا المحلول تم تحضير عدة محاليل بمدى واسع من الدوال الحامضية تراوحت بين (pH= 4-10) بإضافة قطرات من محلول الامونيا وحامض الخليك المركزين الى محلول خلات الامونيوم قبل اكمال الحجم المطلوب .

4.2 – الاختبارات الأولية (140) Primary Investigation

1.4.2- دراسة طيفية للكاشف المحضر (DMIPNI)

اخذت قنينة حجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الليكاند ($1 \times 10^{-4} M$) واكمل الحجم الى (10mL) بالكحول الايثيلي المطلق ليصبح التركيز النهائي ($1 \times 10^{-5} M$) واجري مسح طيفي في المنطقة فوق البنفسجية – المرئية من الطيف ضمن المدى (200 - 800)nm مقابل الإيثانول المطلق بوصفه مرجعا وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات مرر ضوئي (1cm) .

2.4.2 - الاختبارات الاولية لتفاعل الكاشف مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الايون الفلزي مع (1mL) من محلول الكاشف كلاهما بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) مع الرج المستمر اذ لوحظ ظهور لون جديد بعدها

قسم المزيج الى قسمين اضيف الى احدهما قطرات من محلول (0.01M) هيدروكسيد الصوديوم واطيف الى القسم الثاني قطرات من (0.01M) حامض الهيدروكلوريك وذلك لمعرفة تأثير الدالة الحامضية على التفاعل ، اذ ان الغرض من هذه الدراسة هو لتحديد الدالة الحامضية الفضلى لتفاعل الكاشف مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة .

3.4.2 – تعيين الطول الموجي الاعظم للامتصاص للمعادن المحضرة

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي مع (1mL) من محلول الكاشف وكلاهما بتركيز $(1 \times 10^{-4} M)$ وأكمل الحجم بالإيثانول ليصبح التركيز $(1 \times 10^{-5} M)$ ثم اجري مسح طيفي لهذا المحلول في المنطقة فوق البنفسجية – المرئية عند المدى (200-800 nm) .

5.2 – تحديد الظروف الفضلى

Optimum Conditions

1.5.2 – دراسة تأثير الدالة الحامضية

Studying the pH Effect

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز $(1 \times 10^{-4} M)$ مع (1mL) من محلول الليكاند بالتركيز نفسه واكمل الحجم بالمحلول المنظم وذلك بتغيير قيمة pH لكل محلول محضر بمدى (pH 4-10) ثم قيس الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد لمعرفة الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد .

2.5.2 - دراسة تأثير تركيز الكاشف Studying Effect of the Reagent Concentration

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز $(1 \times 10^{-4} M)$ ثم أضيف اليها حجوم مختلفة من محلول الليكاند بتركيز $(1 \times 10^{-4} M)$ تراوحت بين 0.5 - 5 mL وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد للحصول على مدى واسع من التراكيز $(5 \times 10^{-5} - 0.5 \times 10^{-5} M)$ ثم قيس الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا، إن الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد افضل تركيز للكاشف .

3.5.2 – دراسة تأثير الزمن

Studying Effect of the Time

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) ثم أضيف لكل منها التركيز الأفضل لكل معقد من الليكاند وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا وعند فترات زمنية مختلفة تراوحت بين (1-120)min .

4.5.2 – دراسة تأثير درجة الحرارة Studying Effect of the Temperature

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) ثم أضيف لكل منها التركيز الأفضل لكل معقد من الليكاند وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ووضعت المحاليل في حمام مائي ذو مديات من درجات الحرارة تتراوح بين ($10-65$) C^0 ثم قيس الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

5.5.2 – دراسة تأثير ترتيب الاضافة Studying Effect of the Order of Addition

ليبان تأثير ترتيب اضافة مكونات التفاعل في امتصاص المعقد اعتمدت أربعة أنواع من ترتيب الاضافة حيث اعتمد الترتيب الاول على اضافة (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) ثم إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الليكاند واكمل الحجم الى (10mL) بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية عند (λ_{max}) مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

أما الترتيب الثاني فتضمن إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الليكاند ثم إضافة (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) وأكمل الحجم الى (10mL) بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية عند (λ_{max}) مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

واعتمد الترتيب الثالث على إضافة (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) وتعديل الدالة الحامضية بالاعتماد على pH الفضلى لكل معقد ثم إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الليكاند وأكمل الحجم الى (10mL) بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية عند (λ_{max}) مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

2.7.5.2 - طريقة التغيرات المستمرة (جوب)

Method of the Continuous Changes (Job)

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع في كل منها حجومات مختلفة تراوحت بين (1-9) mL من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-4}M$) ثم أضيف إليها حجومات مختلفة من الليكاند تراوحت بين (9-1) mL وبالتركيز الأفضل لكل معقد وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد، ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

8.5.2 - دراسة استقراريه المعقدات في محاليلها

Studying the Stability of Complexes in their Solutions

تم دراسة استقراريه المعقدات المحضرة وذلك من خلال حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات عند درجة حرارة المختبر بالاعتماد على نتائج النسب المولية ومن خلال الاستعانة بالمعادلات التالية⁽¹⁴²⁾:-



$$ac \quad 2ac \quad (1-a)c$$

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

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

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

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

حيث ان :

α : درجة التفكك : Am : امتصاص المعقد عند اعظم قيمة

As : امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ : التركيز المولاري للمعقد c

L : الليكاند المحضر : M^{+2} : الايون الفلزي

9.5.2 – دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية (ΔG° , ΔH° , ΔS°) لتكوين المعقدات (143)

اخذت قناني حجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) واطيف اليها حجوم مختلفة من الليكاند بالتركيز نفسه حيث اضيف الى القنينة الأولى نقصان في الحجم لليكاند (2mL) أي نسبة (الفلز : الليكاند) (1:2) الذي يعد التركيز المتفكك ويضاف إلى القنينة الثانية زيادة في حجم الليكاند (4mL) أي نسبة (الفلز : الليكاند) (4:1) الذي يعد التركيز غير المتفكك ثم اكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد متكون وبعدها قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا عند درجات حرارية مختلفة (15,25,35,45,55) م° ورسمت العلاقة بين الامتصاصية ومقلوب درجة الحرارة . وتم حساب التغير في الطاقة الحرة بالاعتماد على ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في كل درجة حرارية.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{st} \dots \dots \dots (1-2)$$

إذ أن :

$$R = \text{ثابت الغازات العام وقيمه } 8.314 \text{ J/mol. K}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة } (237.15 + t \text{ } ^\circ \text{C})$$

أما التغير في المحتوى الحراري الأنتالبي (ΔH°) فتم حسابه باستخدام معادلة فان ت هوف Vant Hoff حيث رسمت العلاقة بين لوغاريتم ثابت التوازن $\log K_{st}$ مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ حيث يمثل الميل العلاقة الخطية للمقدار $-\Delta H^\circ/2.303R$ ومنه يتم حساب قيمة (ΔH°).

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

أما المعادلة المستخدمة في حساب التغير في الانتروبي (ΔS°)

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \dots\dots\dots (3-2)$$

10.5.2- المعالجة الاحصائية للنتائج (144)

Statistical Treatment of the Results

Precision

1.10.5.2- التوافق

تم تعيين دقة الطريقة التحليلية بإيجاد الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (%R.S.D) من خلال اعادة القياس خمس مرات لثلاث تراكيز ولكل معقد مع تثبيت الظروف الفضلى لكل معقد وبعدها قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

$$\bar{x} = \frac{\sum Xi}{n} \dots\dots\dots (1-2)$$

(Xi): هي الامتصاصية لكل قراءة.

n: هي عدد القراءات

X : المتوسط الحسابي

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum(xi-x)^2}{n-1}} \dots\dots\dots(2-2)$$

$$\%RSD = \frac{S.D}{\bar{x}} \times 100 \dots\dots\dots (3-2)$$

Accuracy

2.10.5.2 - الضبط (الدقة)

تم تعيين ضبط الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير الأيونات الفلزية (II) مع الليكاند المحضر وذلك بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة ومن خلالها تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي (%E_{rel.}) ونسبة الاستيعادية(%Re).

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 \dots \dots \dots (4-2)$$

$$\%Re = 100 \pm \%E_{rel} \dots \dots \dots (5-2)$$

إذ أن:
d=الفرق بين القراءة التحليلية والقراءة الحقيقية ,
μ=القيمة الحقيقية

Preparation of Solid Complexes

11.5.2 - تحضير المعقدات الصلبة⁽¹⁾

1.11.5.2 - تحضير معقد الكوبلت (II)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز : ليكاند) (1:2) من اضافة (0.2379 g , 0.001 mol) من كلوريد الكوبلت سداسي الماء $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ المذاب في 20 mL من المحلول المنظم الافضل (pH=6) الى (0.972g , 0.002mol) من الليكاند المذاب في 40mL من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة (60-70) م⁰ لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %70.78 .

2.11.5.2 - تحضير معقد النيكل (II)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز : ليكاند) (1:2) من اضافة (0.2376 g , 0.001 mol) من كلوريد النيكل سداسي الماء $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ المذاب في 20 mL من المحلول المنظم الافضل (pH=9) الى (0.972 g , 0.002mol) من الليكاند المذاب في 40mL من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة (60-70) م⁰ لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب واعيدت بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %63.14 .

3.11.5.2 – تحضير معقد النحاس (II)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز : ليكاند) (1:2) من اضافة (0.1705 g , 0.001 mol) من كلوريد النحاس ثنائي الماء $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ المذاب في 20 mL من المحلول المنظم الافضل (pH=9) الى (0.972 g , 0.002mol) من الليكاند المذاب في 40mL من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة (60-70) م⁰ لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب واعيدت بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %70.57 .

12.5.2 – دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة

درست ذوبانية المعقدات الصلبة المحضرة بمجموعة من المذيبات العضوية مثل (ايثانول ، ماء ، ميثانول ،كلوروفوم ، اسيتون ، ثنائي مثيل فورم اميد ، ثنائي مثيل سلفوكسايد) وذلك بأخذ 0.01gm من رواسب المعقدات واذابتها في 5mL من المذيبات اعلاه .

13.5.2 - دراسة التوصيلية الكهربائية⁽¹⁴⁵⁾ Study of Electrical Conductivity

حضرت محاليل من المعقدات الصلبة المحضرة بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) وبدرجة حرارة الغرفة في مذيب الايثانول وقيست التوصيلية الكهربائية في جهاز التوصيلية الكهربائية المولارية .

14.5.2 – دراسة الحساسية المغناطيسية Study of Magnetic Sensitivity

تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الصلبة المحضرة بدرجة حرارة المختبر (15 م⁰) وبتابع طريقة فراداي Faraday method للحصول على قيم الحساسية الغرامية (X_A) وبالاعتماد على ثوابت باسكال وبذلك يتم حساب قيمة العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) طبقا للعلاقة التالية :-

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{X_A \cdot T} \text{ B.M} \quad \dots \dots \dots (1-2) \quad \text{إذ أن :}$$

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

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة} . \quad \text{B.M} = \text{وحدة العزم المغناطيسي (بور مغناتون)} .$$

15.5.2 – قياس درجة الانصهار لليكاند ومعقداته الصلبة

الغرض من هذه الدراسة هو المقارنة بين درجة انصهار الليكاند والمعقدات الصلبة للتأكد من تكوين المعقدات من خلال الاختلاف بين درجة انصهار الليكاند والمعقدات .

16.5.2 – قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء

تم قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند والمعقدات الصلبة باستخدام جهاز الاشعة تحت الحمراء باستعمال قرص من بروميد البوتاسيوم كحامل للنموذج وذو نقاوة عالية ضمن التردد $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

17.5.2 – قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ لليكاند والمعقدات الصلبة

الغرض من قياس $^1\text{HNMR}$ هو تعيين الصيغة التركيبية لها واعطاء معلومات مفصلة عن بنية الجزيئات وذلك عن طريق معرفة بنية البروتونات الموجودة في الليكاند والمعقدات .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Chapter Three

Result and Discussion

Results and Discussion

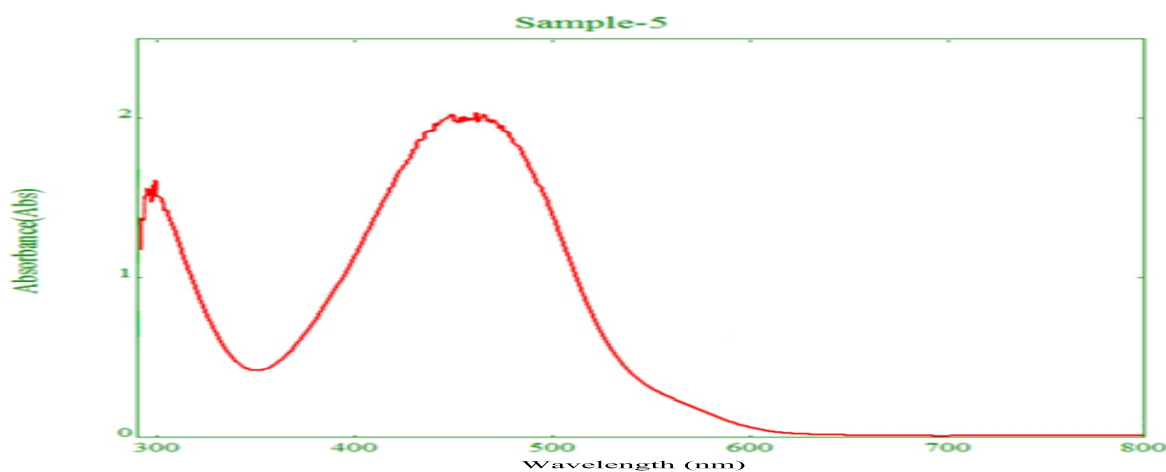
الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

1.3 – الاطياف الالكترونية لليكاند

اجريت دراسة طيفية لليكاند (DMIPNI) المحضر في المنطقتين فوق البنفسجية - المرئية من الطيف في مذيب الايثانول بتركيز ($1 \times 10^{-5} M$) فأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية حزمتي امتصاص عند الطول الموجي (470nm) و (301nm) تعود الأولى للانتقال $n \rightarrow \pi^*$ والثانية للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ للحلقات الأروماتية واتصالها بمجموعة الأزو⁽¹⁴⁶⁾ كما موضح في الشكل (1-3) وحزم الامتصاص لليكاند موضحة في الجدول (1-3)

جدول (1-3): الانتقالات الالكترونية وقيم الطاقة لليكاند

نوع الانتقال	العدد الموجي (ν (cm ⁻¹))	الطول الموجي (λ (nm))	الصيغة الجزيئية لليكاند
$n \rightarrow \pi^*$	21276	470	<chem>C29H22N6O2</chem>
$\pi \rightarrow \pi^*$	33222	301	



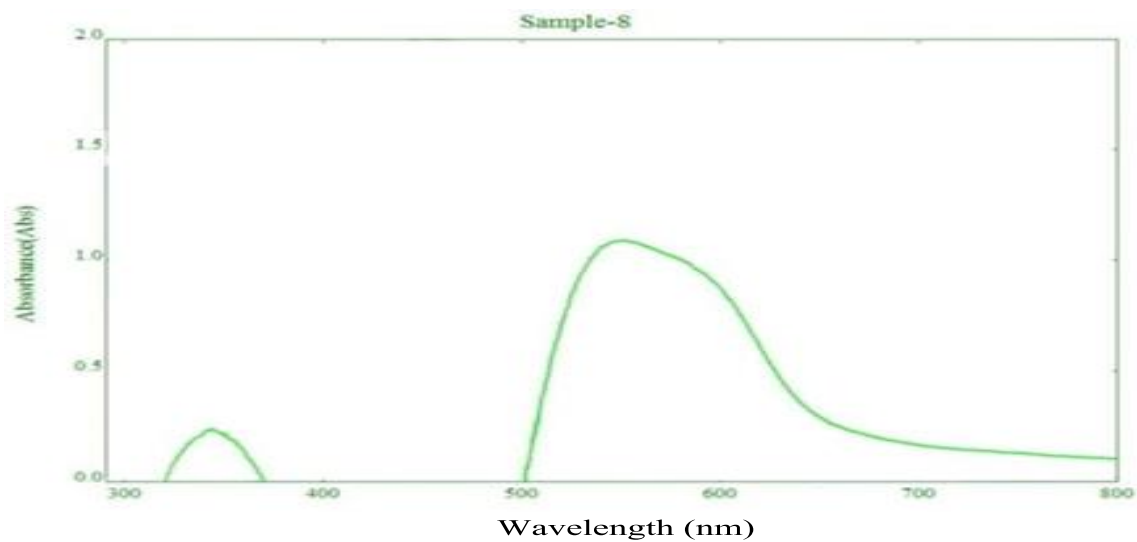
شكل (1-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند

2.3- الاختبارات الأولية لتفاعل الليكاند مع عدد من الأيونات الفلزية وتحديد الأيونات المنتخبة للدراسة .

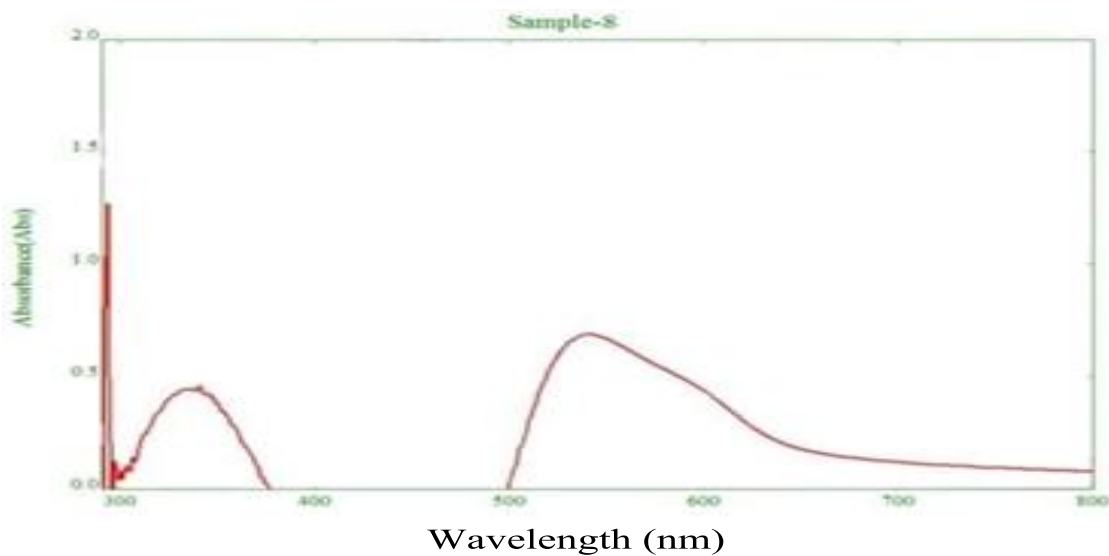
اجريت هذه الدراسة لمعرفة أي من هذه الأيونات الفلزية التي يمكن أن تتفاعل مع الليكاند حيث تم اختيار أيونات الأملاح الفلزية عالية النقاوة عن طريق التجربة مع ملاحظة التغير اللوني المصاحب عند إضافة الكاشف الى الأيونات الفلزية وأتضح أن الكاشف يتفاعل مع هذه الايونات (Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2}) والكاشف الى الأيونات الفلزية وأتضح أن الكاشف يتفاعل مع هذه الايونات (Fe^{+3} , V^{+2}) ويكون محاليل ملونة وهذا يدل على حدوث تفاعل بين الكاشف وهذه الأيونات الفلزية، ولكن انتخبت أيونات (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2}) ضمن ظروف التجربة المنتخبة وهي (الدالة الحامضية، التركيز، الزمن ودرجة الحرارة) لدراستها وتقديرها طيفيا (147).

3.3 – أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقدات الليكاند المحضر

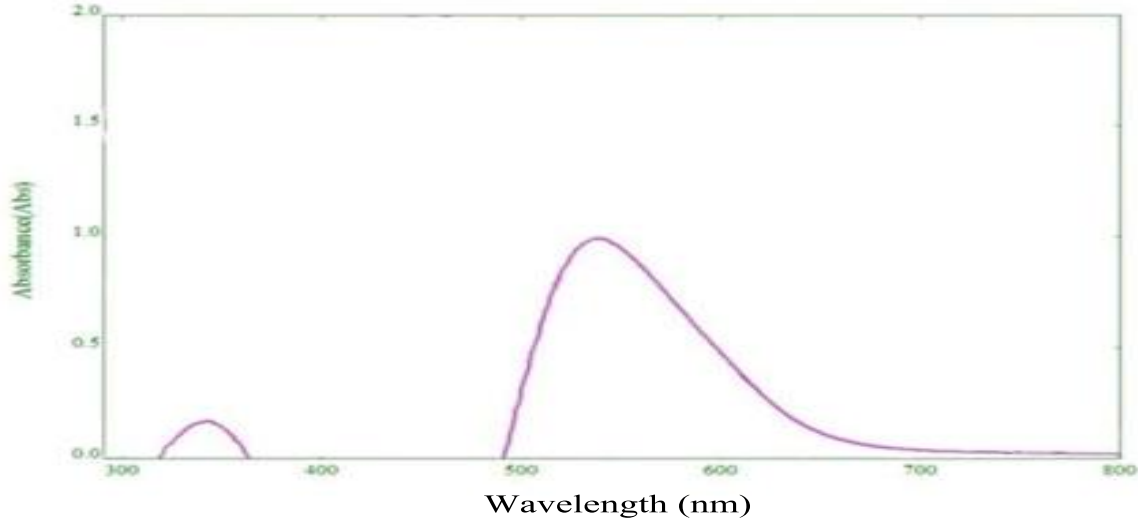
عند مقارنة طيف محلول الليكاند مع أطياف محاليل مزجه مع الأيونات الفلزية (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2}) كلا على انفراد بتركيز ($1 \times 10^{-5} M$) لوحظ أنها تعاني انزياحا أحمر نحو طول موجي أعلى مقارنة بطيف محلول الليكاند الحر وكذلك لوحظ تغيرات لونية واضحة مقارنة مع لون محلول الليكاند ويعود السبب إلى حدوث عملية التناسق بين الليكاند والأيونات الفلزية المنتخبة لتكوين المعقدات (148,149) ، وتمثل الأشكال (2-3)،(3-3)،(4-3) أطياف المعقدات ، حيث تبين الأشكال ان معقد الكوبلت (II) يحصل عنده إمتصاص عند طول موجي أعظم مقداره 551nm، ومعقد النيكل (II) 545nm ومعقد النحاس (II) 537nm .



الشكل (2-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت (II)



الشكل (3-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل (II)



الشكل (3-4) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدد النحاس (II)

4.3 – دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعقدات Study of the Optimum Condition

الغرض من هذه الدراسة هو معرفة الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الصلبة والذائبة ومنها الدالة الحامضية، تأثير تركيز الليكاند والأيون الفلزي ، المدة الزمنية اللازمة لإكمال التفاعل وتأثير درجة الحرارة .

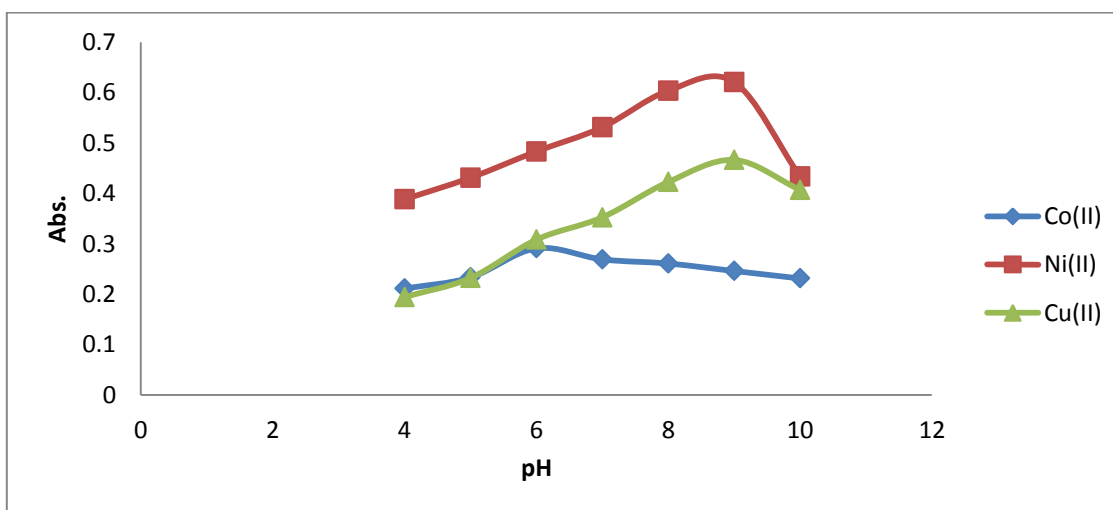
1.4.3 - تأثير الدالة الحامضية Studying the pH Effect

لغرض التعرف على الدالة الحامضية الفضلى تم اختيار مدى واسع من الدوال الحامضية تتراوح ما بين (pH=4-10) بفارق درجة واحدة لكل معدد من خلال قياس الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم وبتركيز ($1 \times 10^{-5} M$) نتائج هذه الدراسة يظهرها الجدول (2-3) وكذلك الشكل (3-5) اذ لوحظ ان الشدة اللونية لمحاليل المعقدات تزداد تدريجيا لتصل إلى ذروتها عند الدالة الحامضية (pH=9) بالنسبة لمعددي النيكل والنحاس و (pH= 6) بالنسبة لمعدد الكوبلت وهي تمثل قيمة pH الفضلى للوصول إلى أعلى

امتصاص ، تقل الشدة اللونية للمعقد بازدياد قيم الدالة الحامضية عند هذا الحد ويعود السبب إلى بدأ ترسيب أيون العنصر أو بسبب تكوين أيونات معقدة غير مستقرة (150) .

جدول (2-3) تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات

				pH/Abs.					
Metal ion Complex	λ_{max} (nm)	4	5	6	7	8	9	10	
Co(II)	551	0.2112	0.2333	0.2911	0.2691	0.2609	0.2461	0.2313	
Ni(II)	545	0.3882	0.4311	0.4831	0.5312	0.6037	0.6208	0.4333	
Cu(II)	537	0.1944	0.2322	0.3083	0.3525	0.4226	0.4661	0.4070	



شكل (3-5) تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات

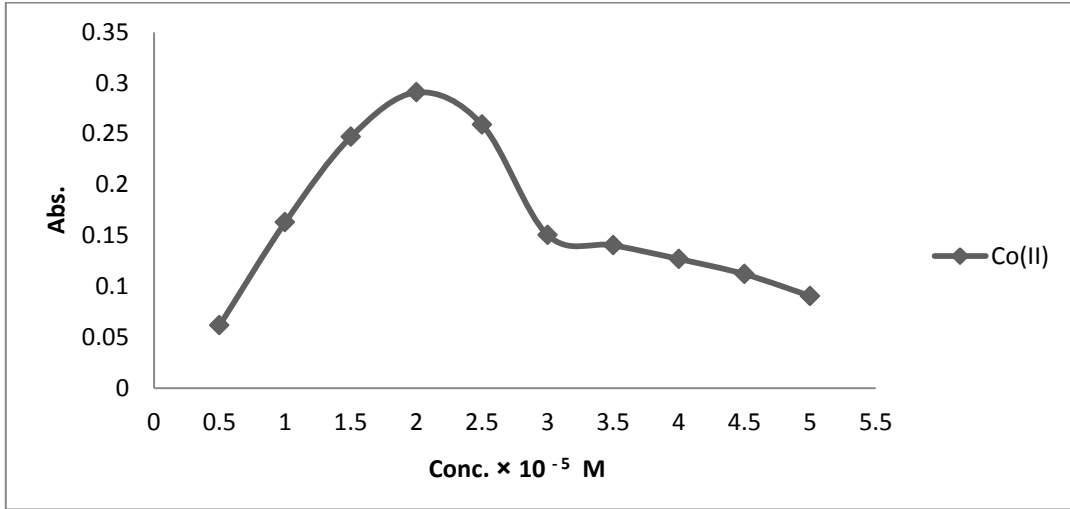
The Effect of Reagent Concentration

2.4.3 – تأثير تركيز الكاشف

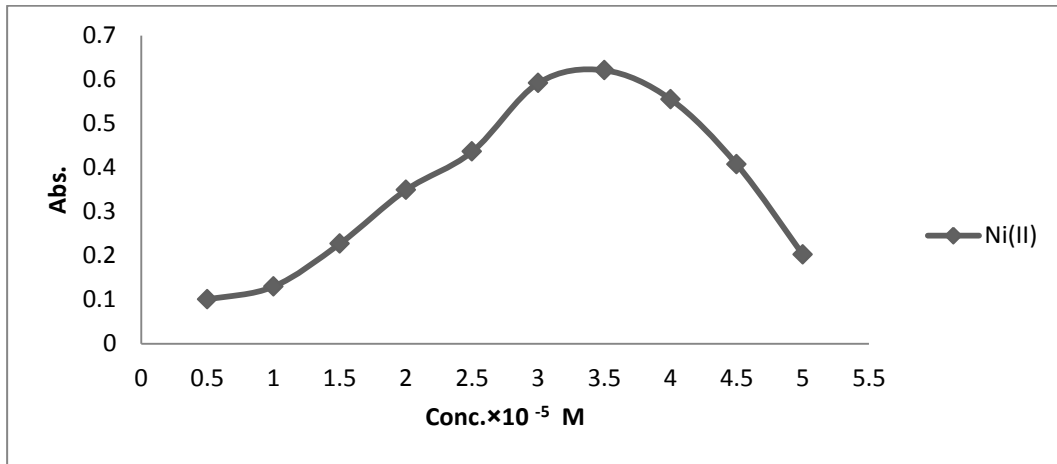
الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد التركيز الأفضل للكاشف قيد الدراسة لتكوين المعقدات ، حيث نلاحظ أن قيم إمتصاصية محاليل المعقدات عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص تزداد لتبلغ ذروتها عند التركيز $(2 \times 10^{-5} \text{M})$ لمعقد الكوبلت (II) و $(3.5 \times 10^{-5} \text{M})$ لمعقد النيكل (II) و $(3 \times 10^{-5} \text{M})$ لمعقد النحاس (II) وكما موضح في الجدول (3-3) والاشكال (3-3)، (6-3)، (7-3) و (8-3) والسبب يعود إلى دفع التفاعل بين الأيون الفلزّي والكاشف باتجاه تكوين المعقد وإعطاء أفضل شدة لونية ثم تبدأ قيم الامتصاص بالتناقص عند زيادة تركيز الكاشف وربما يعود السبب في ذلك إلى حصول امتلاء أو اكتفاء المجال التناسقي للأيون مع الكاشف أو عدم ذوبانية الكاشف في المذيب بشكل تام ، إن التصرف الخاص بالكاشف في هذه الدراسة يماثل ما وجدته باحثون في دراسات طيفية أخرى⁽¹⁵¹⁾

جدول (3-3) يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع الايونات الفلزية (II)

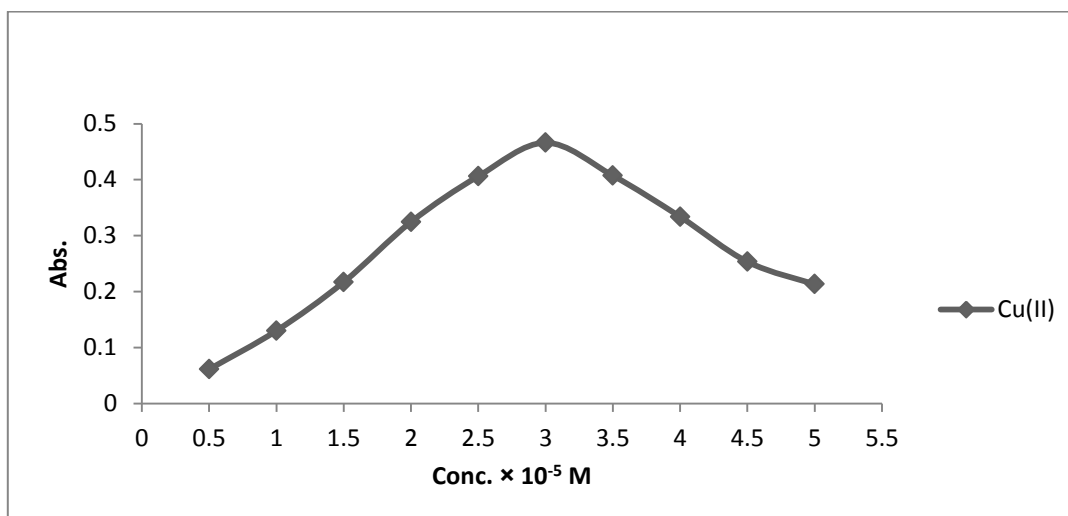
	الموجي الاعظم	الامتصاصية عند الطول	
تركيز الكاشف 10^{-5}M	Co(II) ($\lambda=551\text{nm}$)	Ni(II) ($\lambda=545\text{nm}$)	Cu(II) ($\lambda=537\text{nm}$)
0.5	0.0618	0.1006	0.0611
1	0.1633	0.1301	0.1337
1.5	0.2471	0.2272	0.2170
2	0.2911	0.3491	0.3245
2.5	0.2599	0.4360	0.4062
3	0.1504	0.5919	0.4661
3.5	0.1404	0.6208	0.4074
4	0.1269	0.5551	0.3338
4.5	0.1170	0.4074	0.2533
5	0.0905	0.2021	0.2132



الشكل (6-3) يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع الكوبلت (II)



الشكل (7-3) يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع النيكل (II)

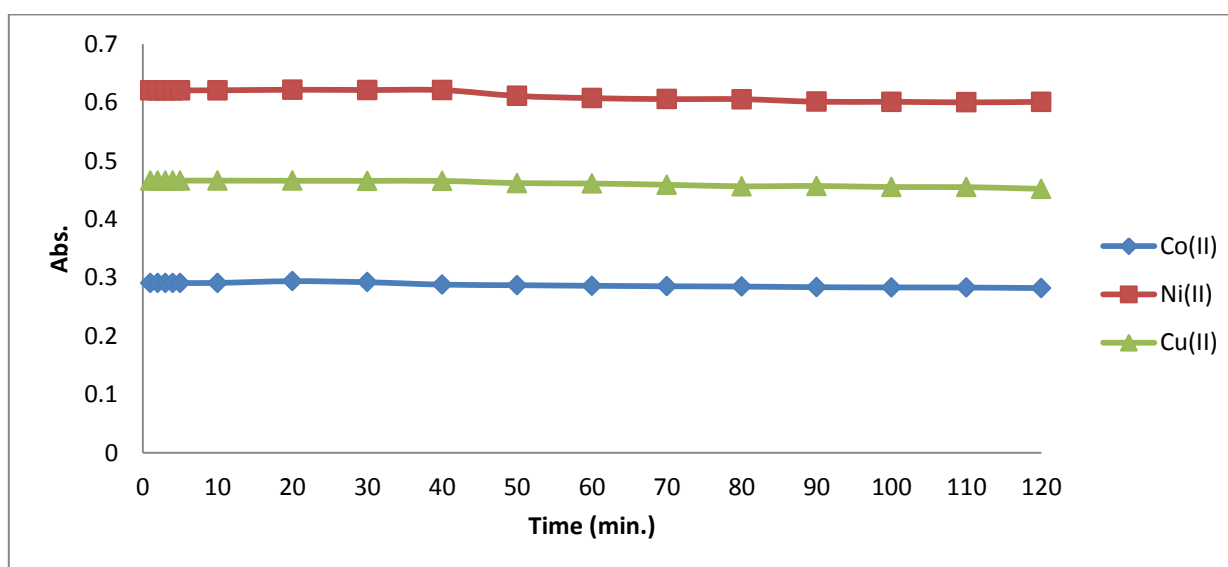


الشكل (3-8) يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع النحاس (II)

The Effect of Time

3.4.3 – تأثير المدة الزمنية

درس تأثير المدة الزمنية على تكوين واستقرارية المعقدات ضمن مدى من المدد الزمنية (1-120 min.) وكما موضح في الشكل (3-9) من خلال التغير الحاصل في امتصاص هذه المعقدات مع زيادة المدة الزمنية عند الطول الموجي الأعظم لمحلول كل معقد ، إذ نلاحظ أن التفاعل اكتمل مباشرة عند اضافة محلول الكاشف إلى محلول الايون الفلزي حيث نلاحظ من الشكل بقاء امتصاصية المعقدات ثابتة الى فترة زمنية تصل الى 120 دقيقة مما يدل على ان المعقدات ذات ثبوتية واستقراريه عالية^(152,153)



الشكل (9-3) يوضح الزمن اللازم لتكوين المعقدات مع الليكاند

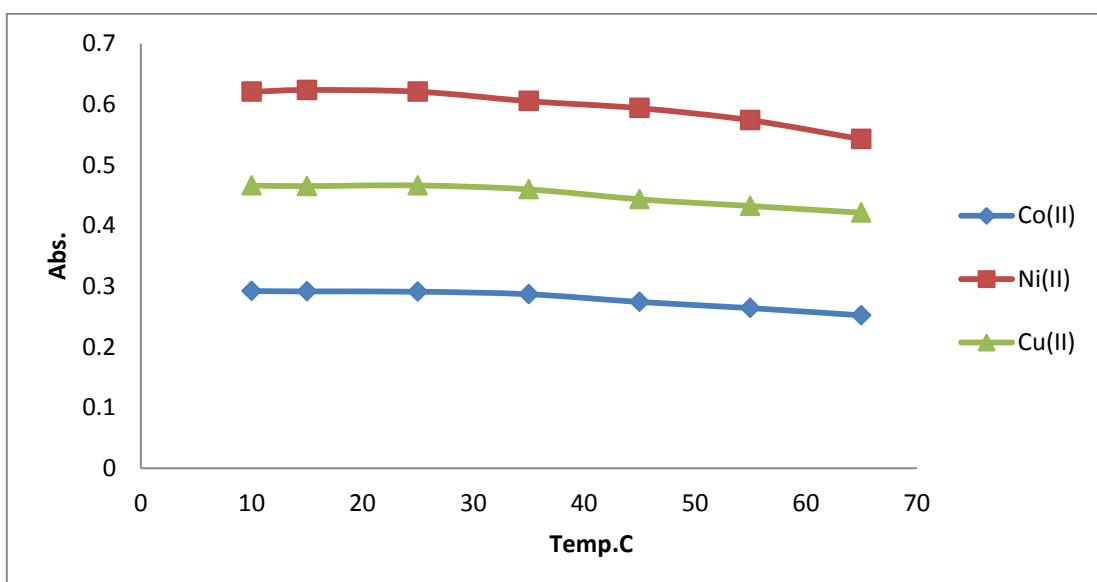
The Effect of Temperature

4.4.3 – تأثير درجة الحرارة

الغرض من هذه الدراسة هو معرفة قابلية المعقدات على الاستقرارية اتجاه الحرارة ، إذ يتبين من النتائج العملية أن قيم امتصاص المعقدات تبلغ ذروتها وتعطي افضل شدة لونية عند درجة الحرارة ما بين (10-25) م° وهي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص وبعدها تقل امتصاصية المعقدات بازدياد درجة الحرارة ويعود السبب إلى نقصان استقراريه المعقدات او نتيجة تفككها في درجات الحرارة العالية⁽¹⁵⁴⁾ وكما موضح في الجدول(4-3) والشكل (10-3) .

جدول (4-3) : تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات

Temperature C°	Co(II) ($\lambda=551\text{nm}$)	Ni(II) ($\lambda= 545\text{nm}$)	Cu(II) ($\lambda= 537\text{nm}$)
10	0.2921	0.6203	0.4658
15	0.2915	0.6233	0.4650
25	0.2911	0.6205	0.4661
35	0.2868	0.6049	0.4595
45	0.2741	0.5933	0.4432
55	0.2640	0.5735	0.4322
65	0.2520	0.5422	0.4211



الشكل (10-3) تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات

5.4.3 – تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات

The Effect of the Order of Addition on the Complexes Composition

لبيان تأثير ترتيب الاضافة لمكونات التفاعل في امتصاصية المعقدات المحضرة قيد الدراسة اعتمدت أربعة طرائق للإضافة، كما موضح في الجدول (3-5) اظهر تأثيرا طيفيا في قيمة الامتصاصية للمعقدات المحضرة قيد الدراسة فقد اعطى التعاقب الثاني والثالث والرابع من المزج امتصاصا اوطأ ، ويعود السبب في ذلك الى تنافس الأيونات السالبة للحامض والقاعدة في الارتباط مع الفلز مما يؤدي إلى انخفاض قيم الامتصاص وهذا ما تشير إليه دراسات اخرى^(155,156) و عليه فإن تعاقب الاضافة الممثل في التعاقب الأول هو الذي يوصى به في تقدير الأيونات الفلزية (II) .

جدول (3-5) تأثير ترتيب الاضافة في امتصاصية المعقدات

Sequence of number	Sequence of addition	Abs. of Co(II) complex	Abs. of Ni(II) complex	Abs. of Cu(II) complex
1	M+L+pH	0.2911	0.6204	0.4663
2	L+M+pH	0.2653	0.5810	0.4322
3	M+pH+L	0.2658	0.4019	0.4015
4	L+pH+M	0.2320	0.3229	0.3550

M : الايون الفلزي (II) ، L : الليكاند ، pH : الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد

Study of Calibration Curve

6.4.3 – دراسة منحنى المعايرة

من الظروف الفضلى التي توصلت اليها الدراسة تم اعتماد منحنى المعايرة لتحديد مدى التراكيز التي تطاوع قانون بير – لا مبرت لمحاليل الأيونات الفلزية (II) مع الليكاند المحضر قيد الدراسة وعند مدى واسع من التراكيز تراوحت بين ($3.4 \times 10^{-5} M - 1.7 \times 10^{-7} M$) بالنسبة لأيوني الكوبلت (II) والنيكل (II) و ($3.14 \times 10^{-5} M - 1.57 \times 10^{-7} M$) بالنسبة لأيون النحاس (II) أي ما يعادل $0.01-2.00 \mu g/mL$ لأيونات الكوبلت والنيكل والنحاس ، لقد استبعدت تراكيز عديدة منها بسبب الانحراف عن قانون بير - لا مبرت وظهور قمم امتصاص خارج حدود القياس ولهذا فان التراكيز التي تطاوع قانون بير – لا مبرت ضمن المدى ($8.5 \times 10^{-7} - 1.7 \times 10^{-5} M$) أي ما يعادل $0.05-1.00 \mu g/mL$ بالنسبة لأيون الكوبلت (II) و ($1.7 \times 10^{-7} - 1.7 \times 10^{-5} M$) أي ما يعادل $0.01- 1.00 \mu g/mL$ بالنسبة لأيون النيكل (II) و ($1.57 \times 10^{-7} - 1.57 \times 10^{-5} M$) أي ما يعادل $0.01-1.00 \mu g/mL$ بالنسبة لأيون النحاس (II) .

وتبين الأشكال (11-3),(12-3),(13-3) منحنيات المعايرة ومنها تم حساب معامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط كما تم حساب حساسية ساندل من خلال حساب معامل الامتصاص النوعي (α) من العلاقة التالية (157) .

$$\alpha = \frac{\epsilon}{At.wt \times 1000} \dots\dots\dots(1-3)$$

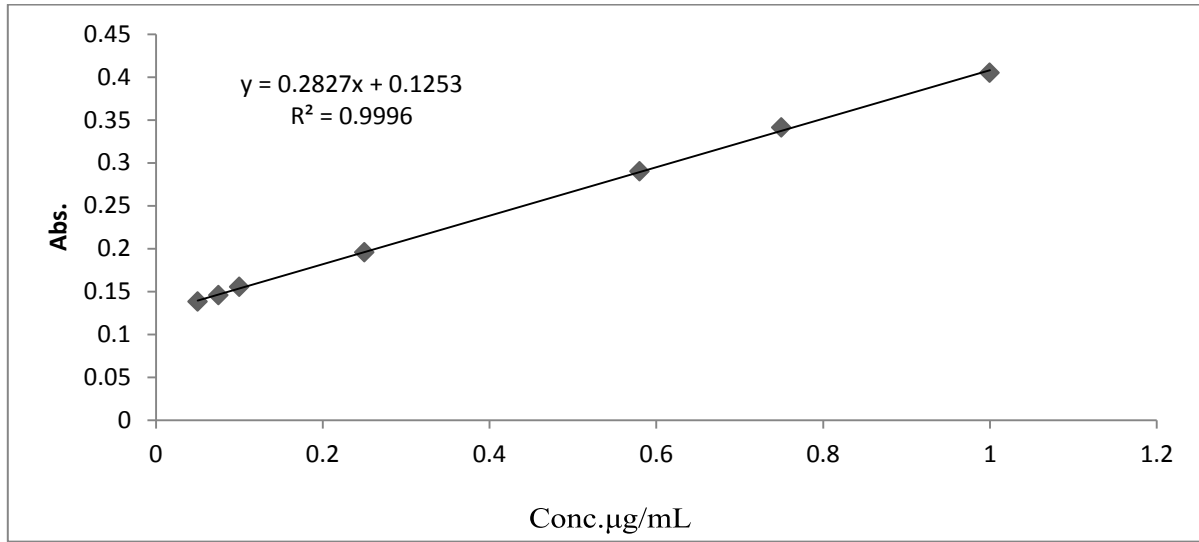
$$S = \frac{10^{-3}}{\alpha} \dots\dots\dots(2-3)$$

S تمثل حساسية ساندل

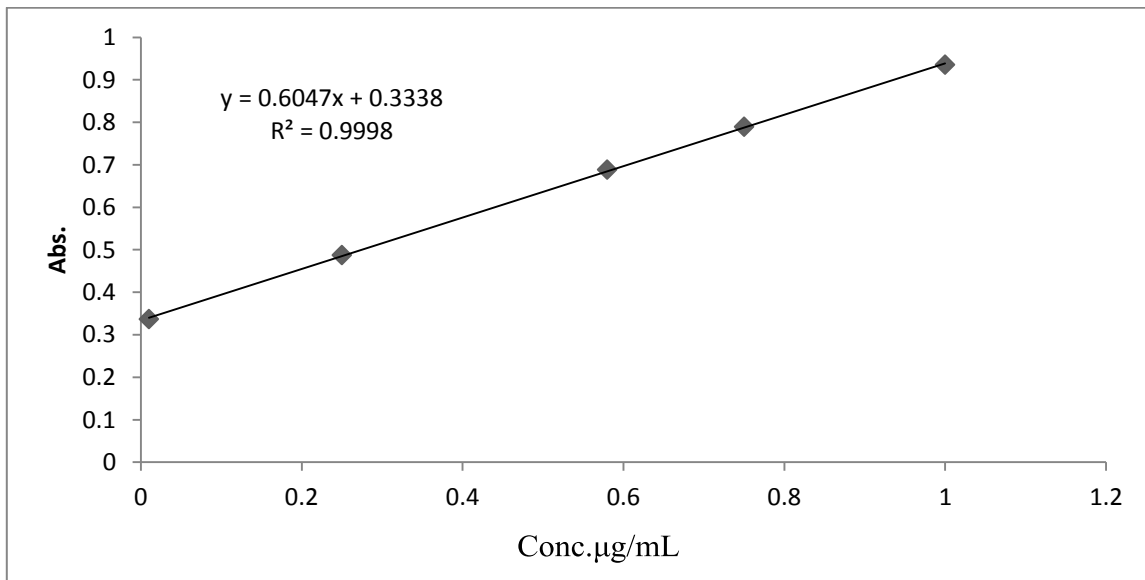
$$L.O.D = \frac{3 \times S.D.}{SLOP} \dots\dots\dots (3-3)$$

$$L.O.Q = \frac{10 \times S.D.}{SLOP} \dots\dots\dots(4-3)$$

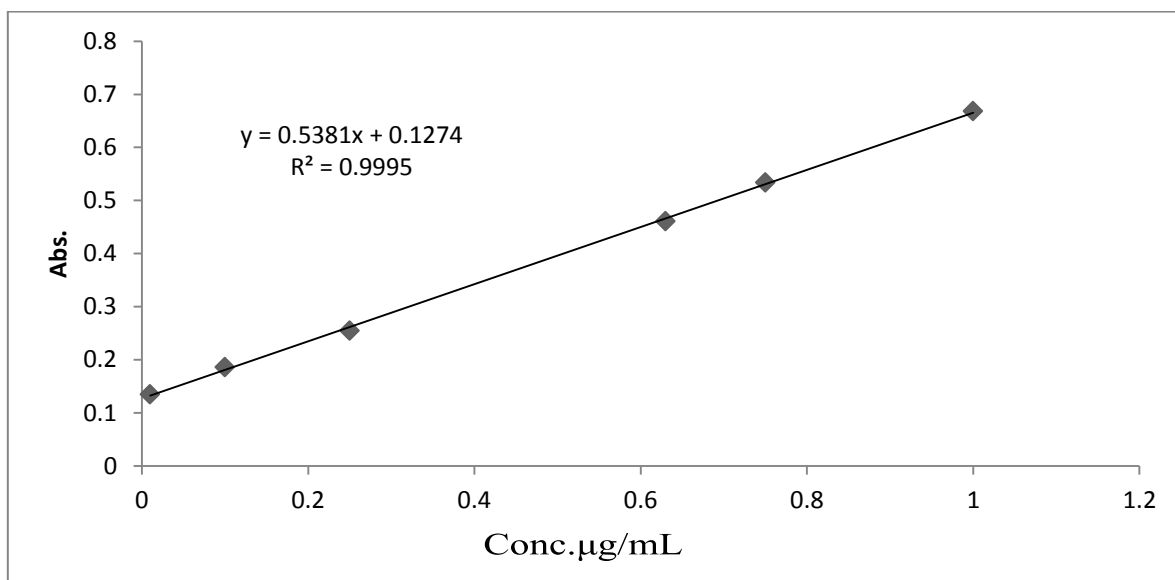
ويبين الجدول (6-3) النتائج التي تم الحصول عليها ومنها نستنتج أن أيونات الفلزات مع الكاشف تمتص بشدة في المنطقة المرئية وهذا يعزز من امكانية تقدير التراكيز الواطئة لكل ايون فلزي قيد الدراسة بهذه الطريقة أما الانحراف السالب عند التراكيز العالية فقد يعود إلى أسباب عديدة منها ما يتعلق بتكتل جزيئات المعقد مع بعضها أو ربما إلى أسباب آلية أيضا (158) .



الشكل (11-3) منحنى المعايرة لمعدد الكوبلت (II)



الشكل (12-3) منحنى المعايرة لمعدد النيكل (II)



الشكل (13-3) منحنى المعايرة لمعدن النحاس (II)

جدول (6-3) يبين قيم معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومطواعة قانون بير – لامبرت ومعامل الارتباط وحد الكشف وحد التقدير للمعادن

معدن الايون الفلزي	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
مطواعته لقانون بير- لامبرت µg/mL	0.05 – 1.00	0.01 – 1.00	0.01 – 1.00
معامل الامتصاص المولاري L / mol.cm	0.16×10^6	0.198×10^7	0.857×10^6
حساسية ساندل µg /cm ²	3.7×10^{-4}	2.96×10^{-5}	7.41×10^{-5}
معادلة الخط المستقيم	Y=0.2827X+0.1253	Y=0.6047X+0.3338	Y=0.5381X+0.1274
الميل	0.2827	0.6047	0.5381
معامل الارتباط	0.9996	0.9998	0.9995
حد الكشف L.O.D µg/mL	0.0023	0.0076	0.0055
حد التقدير L.O.Q µg/mL	0.0076	0.0256	0.0205

7.4.3 – دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة (141)

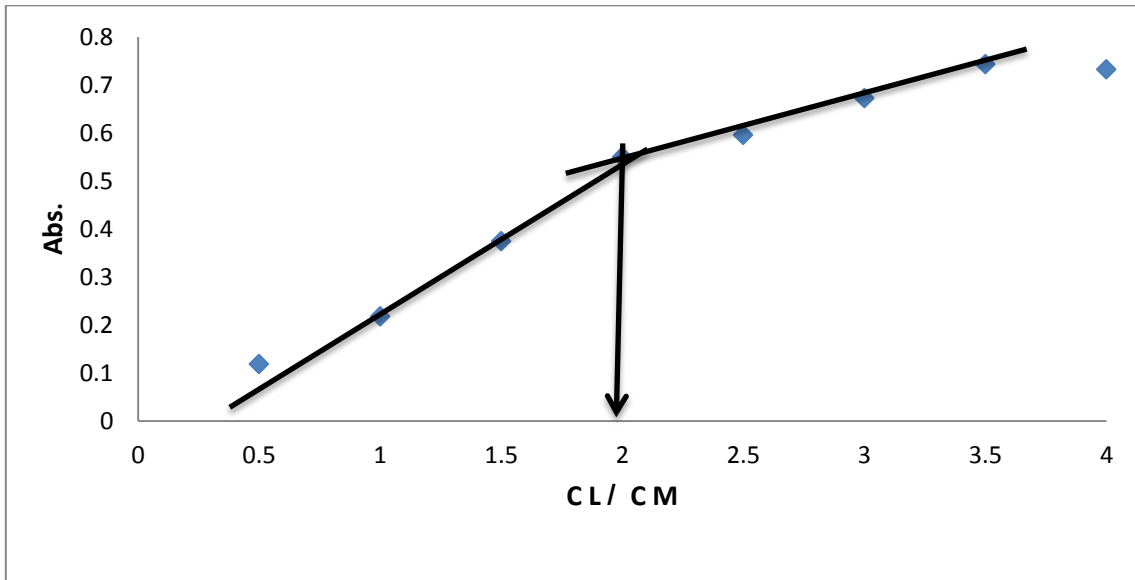
Studying the Stoichiometry of Complex Compositions

عينت نسبة (الفلز : الليكاند) للمعقدات قيد الدراسة باستخدام طريقة النسب المولية (Mole ratio method) وطريقة التغيرات المستمرة (Continuous variation method) وتبين الأشكال من (14-3) الى (19-3) التغيرات المستمرة والنسب المولية للمعقدات وقد بينت النتائج أن جميع المعقدات كانت بنسبة مولية فلز : ليكاند (2:1) .

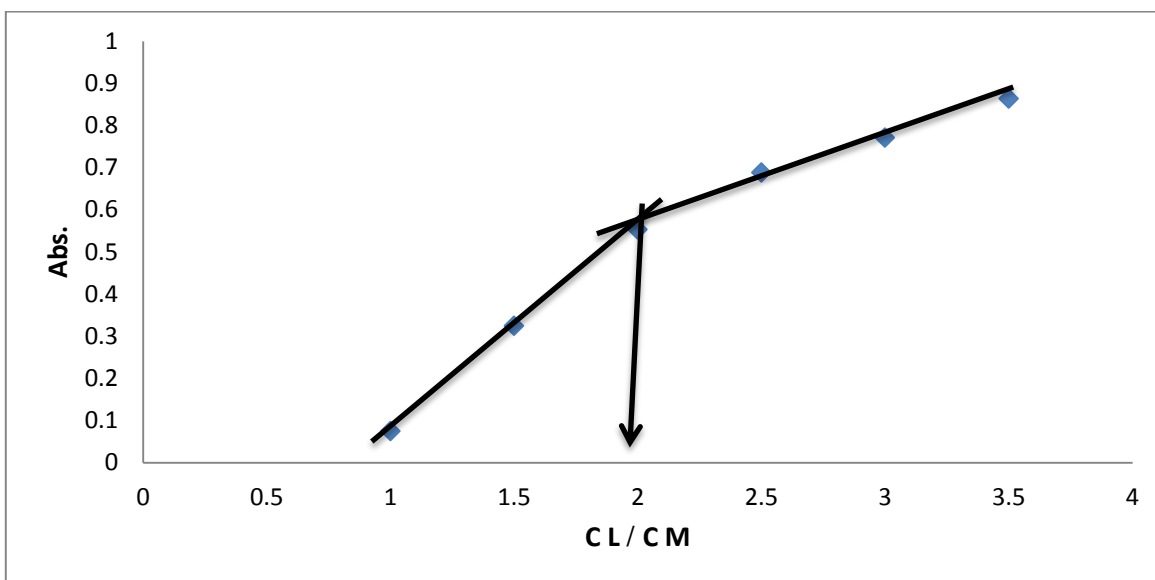
Mole Ratio Method

1.7.4.3- طريقة النسب المولية

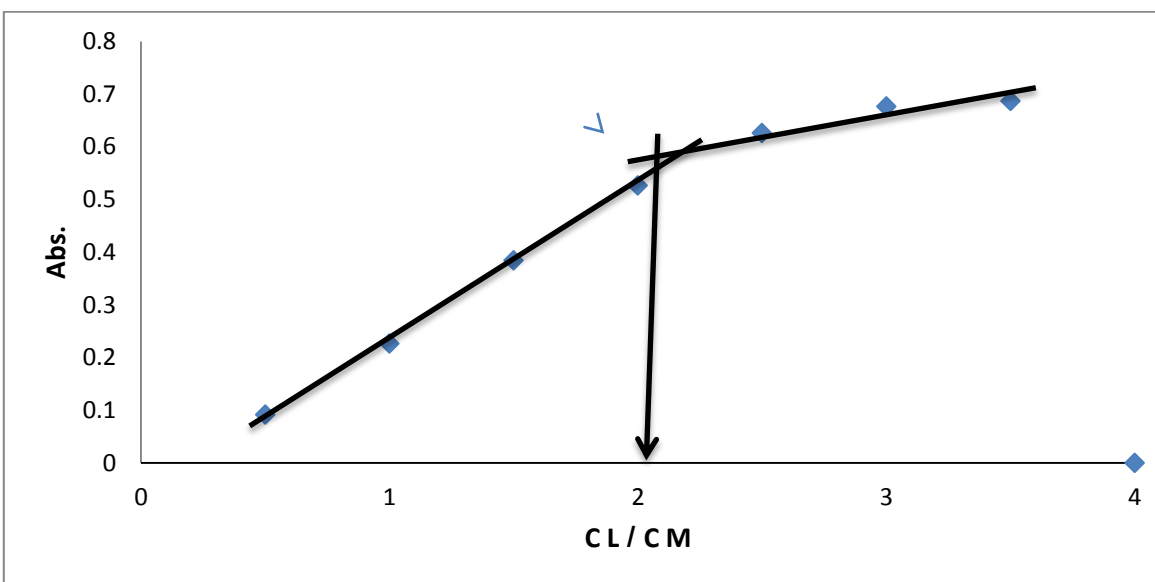
تعد من الطرائق الأكثر شيوعا وبساطة في تحديد الصيغ المحتملة اضافة إلى اعطائها نتائج جيدة ، ويتضح أن النسب المولية لجميع المعقدات المحضرة قيد الدراسة هي (2:1) (فلز : ليكاند) ، كما موضح في الأشكال (14-3) ، (15-3) و (16-3) اذ اخذ فيها حجم ثابت من محاليل الأيونات الفلزية مع حجوم مختلفة من محلول الليكاند .



الشكل (14-3) النسب المولية لمعقد الكوبلت (II)



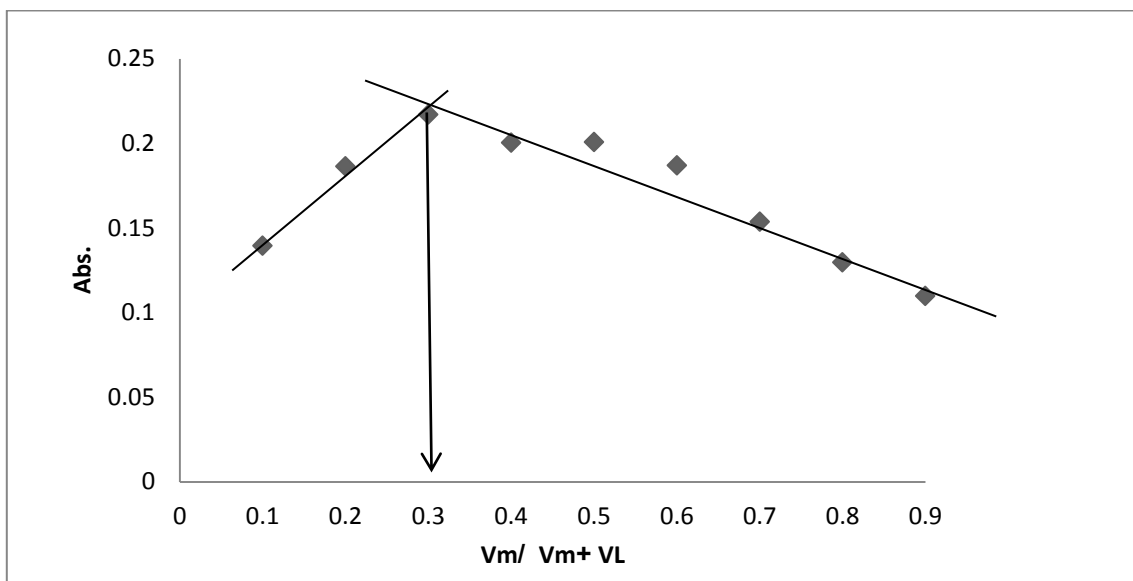
الشكل (15-3) النسب المولية لمعقد النيكل (II)



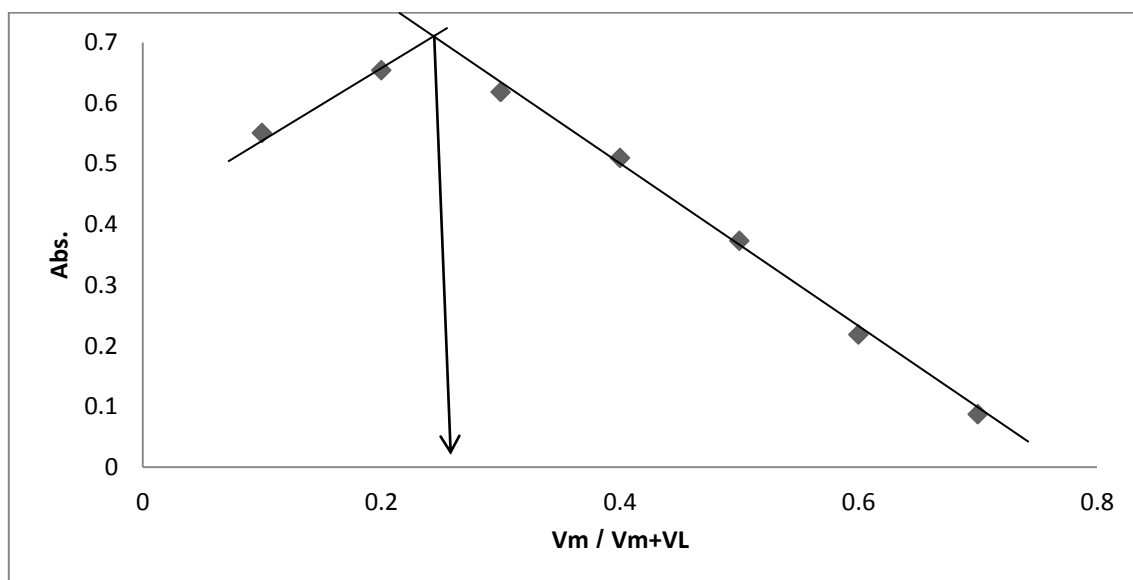
الشكل (16-3) النسب المولية لمعقد النحاس (II)

2.7.4.3- طريقة التغيرات المستمرة (جوب) Continuous Variation Method

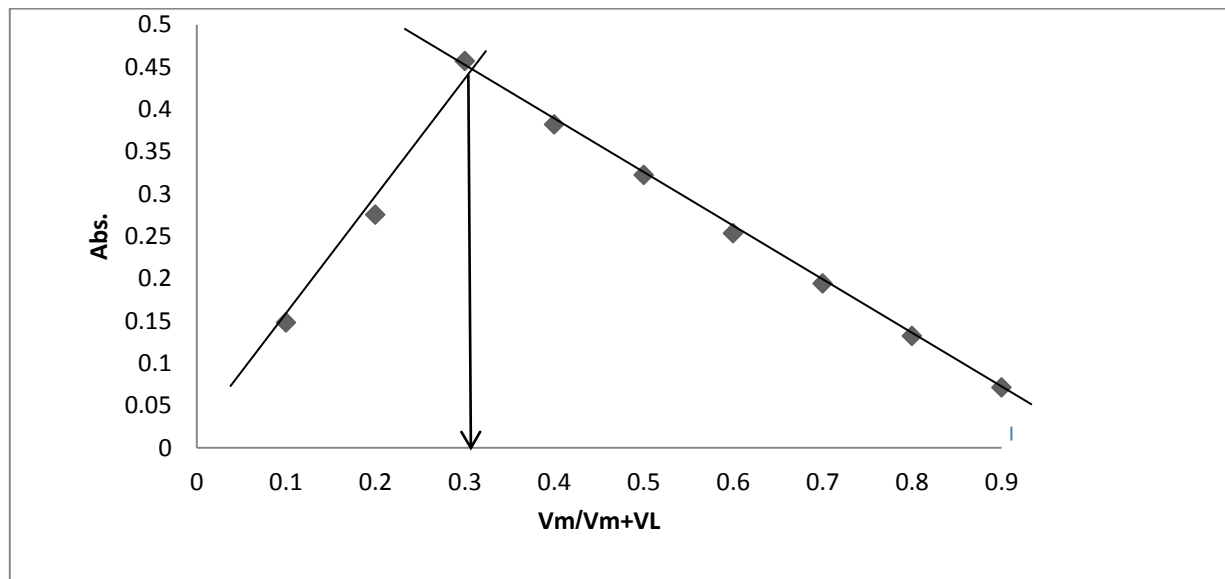
تم في هذه الطريقة مزج حجوم مختلفة من محاليل الأيونات الفلزية (II) مع حجوم مختلفة من محلول الليكاند وتبين من النتائج ان نسبة (الفلز : الليكاند) هي (2:1) لجميع المعقدات المحضرة كما موضح في الأشكال (19-3),(18-3),(17-3) .



الشكل (17-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II)



الشكل (18-3) التغيرات المستمرة لمعقد النيكل (II)



الشكل (3-19) التغيرات المستمرة لمعدن النحاس (II)

8.4.3 – حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة

تم دراسة استقرار المعقدات المحضرة وذلك عن طريق حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات الفلزية بالاعتماد على قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها من نتائج النسب المولية للمعقدات المحضرة ، اذ يمكن اللجوء الى الطرائق الطيفية في حساب ثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في محاليلها لاسيما اذا كانت المعقدات المعنية ملونة⁽¹⁵⁹⁾ وقد حسبت الثوابت المشار إليها بالاستعانة بالمعادلات المذكورة انفا في الفقرة 8.5.2 في الفصل الثاني والنتائج موضحة في الجدول (3-7)

جدول (3-7) قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة

Metal ion complex	As Value	Am Value	α	Kst. L / mol	Kinst. mol / L	Log Kst.
Co(II)	0.5496	0.7321	0.2492	12.1359×10^{10}	0.082×10^{-10}	11.084
Ni(II)	0.5531	0.8635	0.3594	3.4515×10^{10}	0.289×10^{-10}	10.538
Cu(II)	0.5261	0.6865	0.2336	15.0866×10^{10}	0.066×10^{-10}	11.178

يتضح من النتائج اعلاه ان المعقدات ذات استقراره عالية جدا مما يعزز امكانية استخدام الكاشف في

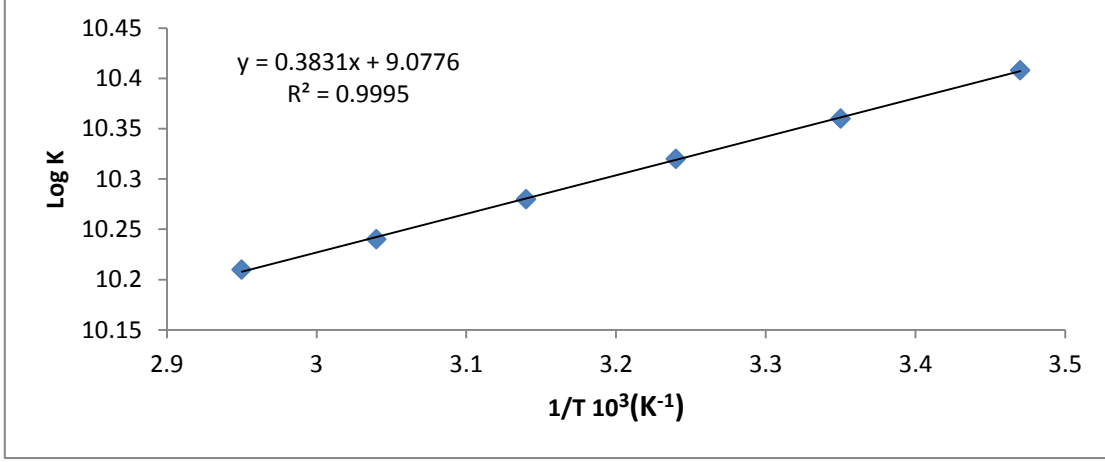
التقدير الطيفي لهذه العناصر^(160,161) .

9.4.3 – تعيين الدوال الترموديناميكية لتكوين المعقدات

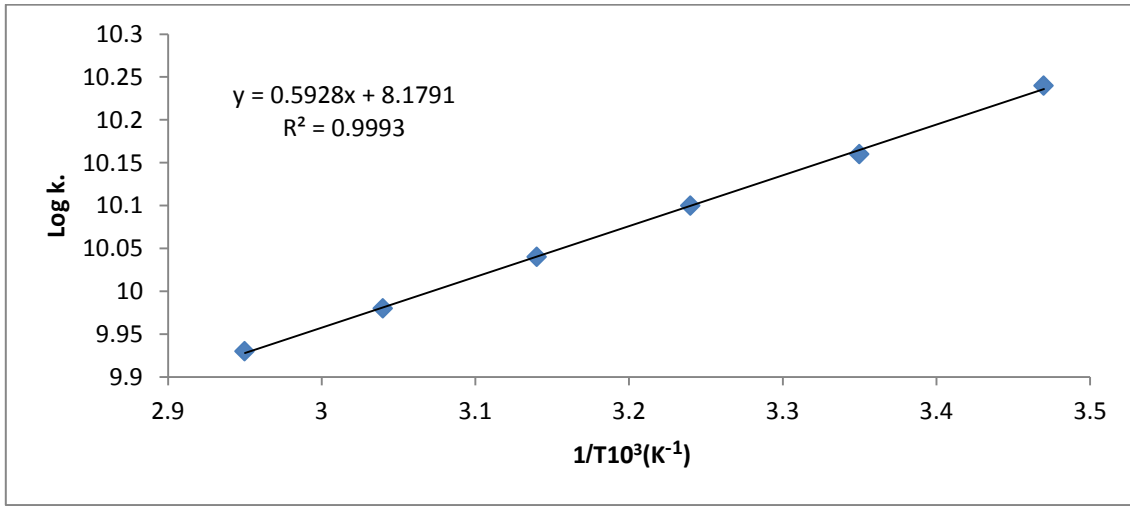
الغرض من هذه الدراسة معرفة تأثير درجة الحرارة على الدوال الترموديناميكية للمعقدات المتكونة قيد الدراسة عن طريق المعادلات المذكورة في الفصل الثاني الفقرة 9.5.2 تم حساب (ΔH° , ΔG° , ΔS°) وكما موضح في الجدول (8-3) وكذلك الأشكال (20-3), (21-3) و (22-3) .

جدول (8-3) قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار للمعقدات وعند 6 درجات حرارية .

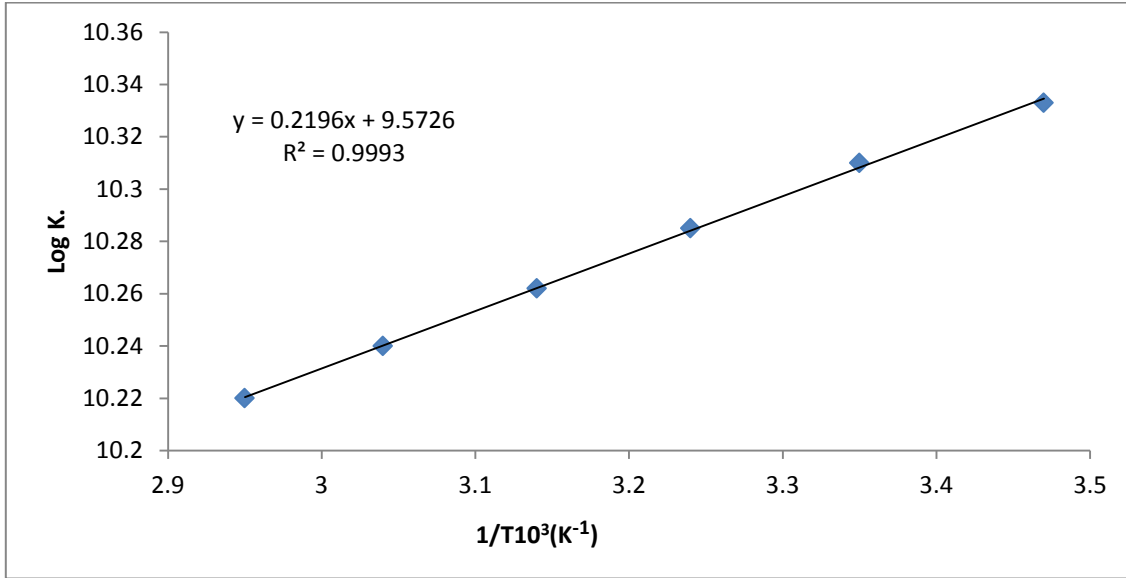
Metal ion complex	T(K)	1 /T(K ⁻¹)	Log K	-ΔG° KJ.mol ⁻¹	-ΔH° KJ.mol ⁻¹	ΔS° KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹
	288	3.47	10.408	57.231		0.1986
[Co(C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O ₂) ₂ Cl ₂]	298	3.35	10.359	59.109	0.0073	0.1983
	308	3.24	10.322	60.873		0.1976
	318	3.14	10.283	62.614		0.1968
	328	3.04	10.237	64.296		0.1960
	338	2.95	10.209	66.069		0.1954
	288	3.47	10.242	56.477		0.1960
[Ni(C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O ₂) ₂ Cl ₂]	298	3.35	10.1655	58.002	0.0113	0.1945
	308	3.24	10.108	59.317		0.1925
	318	3.14	10.040	61.136		0.1922
	328	3.04	9.986	62.720		0.1911
	338	2.95	9.930	64.071		0.1895
	288	3.47	10.333	56.983		0.1978
[Cu(C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O ₂) ₂ Cl ₂]	298	3.35	10.306	58.806	0.0042	0.1973
	308	3.24	10.288	60.673		0.1970
	318	3.14	10.26	62.440		0.1963
	328	3.04	10.247	64.357		0.1961
	338	2.95	10.22	66.147		0.1956



الشكل (20-3) العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log } K$ لمعدن الكوبلت (II)



الشكل (21-3) العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log } K$ لمعدن النيكل (II)



الشكل (22-3) العلاقة بين Log K و 1/T لمعدد النحاس (II)

لقد تبين من خلال النتائج الموضحة في الجدول (8-3) للمعددات المحضرة أن قيم ΔH° السالبة دلالة على أن التفاعل باعث للحرارة Exothermic وهذا يعود إلى الترابط القوي بين الايون الفلزي والليكاند لتكوين المعدد وأن قيم ΔG° السالبة دلالة على تلقائية التفاعل^(162, 163)، وكما هو معروف فإن الانتروبي هي مقياس العشوائية نظريا فان ΔS° يجب ان تكون موجبة لان القيم العالية تؤدي الى دفع التفاعل باتجاه اليمين (أي باتجاه النواتج وتكوين المعدد)⁽¹⁶⁴⁾ ونستنتج أن التفاعل للمعددات المحضرة يحدث بصورة تلقائية وان ثابت الاستقرار يقل عند ارتفاع درجات الحرارة لان التفاعل باعث للحرارة وبالنتيجة كلما انخفضت درجة حرارة المحيط زادت امكانية التخلص من الطاقة الحرارية للتفاعل وتحويلها إلى الخارج والذي ينتج عنه زيادة في القيمة السالبة لإنثالبي التفاعل فتقل العشوائية مما يؤدي إلى تلقائية التفاعل والاستقرارية العالية للمعددات⁽¹⁶⁵⁾

10.4.3- المعالجة الاحصائية للنتائج

Statistical Treatment of the Results

Precision

1.10.4.3 – التوافق

تم حساب الانحراف القياسي SD والانحراف القياسي النسبي المئوي % RSD للمعددات المتكونة والجدول (9-3) يبين القيم التي تم الحصول عليها بالاعتماد على خمسة قراءات لكل معدد بثلاث تراكيز مختلفة .

جدول (9-3) قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المنوي للمعقدات

Metal ion complex	Conc.of ion (ppm)	S.D	R.S.D %
	0.100	0.0006	0.3863
Co(II)	0.58	0.0040	1.3661
	1.00	0.0053	1.2920
	0.01	0.0015	0.4625
Ni(II)	0.58	0.0022	0.3559
	1.00	0.0083	0.9086
	0.100	0.0005	0.2684
Cu(II)	0.63	0.0026	0.5683
	1.00	0.0012	0.1797

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه ان الطريقة الطيفية التحليلية ذات توافقية وحساسية عالية وسريعة وناجحة في تقدير ايونات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) .

2.10.4.3- الضبط (الدقة) Accuracy

تم ايجاد الضبط للطريقة الطيفية التحليلية عن طريق حساب الخطأ النسبي المنوي ($E_{rel.}$ %) ونسبة الاستيعادية (%Re) للمعقدات المتكونة كما موضح في الجدول (3-10) ومنها نستنتج أن الطريقة الطيفية ذات دقة وضبط جيدين في تقدير الأيونات الفلزية (الكوبلت والنيكل والنحاس)

جدول (10-3) قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية للمعقدات

Complex of metal ion	Analytical value(ppm)	D	%E _{rel.}	%Re
	0.100	0.005	5.00	105.00
Co(II)	0.58	0.003	0.517	100.517
	1.00	-0.011	-1.1	98.90
	0.01	-0.0005	-5.00	95.00
Ni(II)	0.58	-0.001	-0.17	99.80
	1.00	-0.006	-0.6	99.40
	0.100	0.001	1.00	101.00
Cu(II)	0.63	-0.01	-1.58	98.42
	1.00	0.005	0.5	100.50

Preparation of Solid Complexes

11.4.3- تحضير المعقدات الصلبة

تم تحضير المعقدات الصلبة بالاعتماد على قيم النسب المولية والتغيرات المستمرة لكل معقد وتثبيت الظروف الفضلى المتبعة في تحضيرها وذلك بإذابة كلوريدات الأيونات الفلزية بالمحلول المنظم عند الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد محضر قيد الدراسة وإذابة الليكاند بالإيثانول المطلق ومزجها معا وتم تسخين المزيج لمدة ساعة وتم تكوين راسب ثم ترك ليحفظ وتم إعادة بلورته بالإيثانول المطلق، حيث اتصفت المعقدات المحضرة بانها ذات استقراريه عالية تجاه الهواء والضوء ولها ألوان زاهية وتم تشخيص هذه المعقدات بواسطة اطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية والأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي ، وتم اقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات بالاستعانة بحسابات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية ، ويبين الجدول (11-3) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة المحضرة .

جدول (11-3) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة

الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار (°م)	وقت التفاعل (دقيقة)	نسبة الناتج %	λ_{max} (nm)
$Co(C_{29}H_{22}N_6O_2)_2Cl_2$	بنفسجي	238-240	60	70.78	551
$[Ni(C_{29}H_{22}N_6O_2)_2Cl_2]$	بنفسجي قاتم	159-161	60	63.14	545
$[Cu(C_{29}H_{22}N_6O_2)_2Cl_2]$	احمر قاتم	320-322	60	70.57	537

The Solubility of Solid Complexes

12.4.3- ذوبانية المعقدات الصلبة

تم دراسة قابلية ذوبان الكاشف ومعقداته الصلبة في عدد من المذيبات القطبية وغير القطبية والنتائج

مبينة في الجدول (12-3)

جدول (12-3) يوضح ذوبانية الكاشف ومعقداته في مذيبات مختلفة

Solvent	Reagent	Complex of Co(II)	Complex of Ni(II)	Complex of Cu(II)
Water	—	—	—	—
Methanol	÷	+	÷	÷
Ethanol	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+
Acetone	÷	+	÷	+
Chloroform	÷	÷	÷	÷

(-) غير ذائب ، (+) اذابة تامة ، (÷) اذابة جزئية

13.4.3- التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات

Molar Electrical Conductivity of Complexes

تعرف التوصيلية المولارية بأنها توصيلية (1 سم²) من المحلول الذي يحتوي على (1 مول) من المادة (166) وتعد إحدى الوسائل المهمة لمعرفة الصيغ الأيونية للمركبات المعقدة في محاليلها ، فكلما كان عدد الأيونات المحررة في المحلول أكثر كانت التوصيلية الكهربائية للمعقد أكبر أما المعقد الذي لا يتأين فتكون توصيلته الكهربائية واطئة يمكن إهمالها (167). في الكيمياء التناسقية لا يستخدم الماء كمذيب في قياس التوصيلية الكهربائية بسبب صعوبة إذابة المعقدات فيه وتفككها حيث تستخدم المذيبات العضوية مثل (الإيثانول ، DMSO و DMF) وغيرها إذ تكون هذه المذيبات ذات لزوجة واطئة وثابت عزل كهربائي واطيء (168) ويوضح الجدول (3-13) قيم التوصيلية المولارية لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة (145)

جدول (3-13) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) في مذيبات مختلفة ولأنواع مختلفة من الألكتروليتات .

Solvent	Non-Electrolyte	Electrolyte type			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Ethanol	0-20	35-45	70-90	120	160
DMF	0-30	65-90	130-170	200-240	300
DMSO	0-20	30-40	70-80	----	-----

درست التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة بدرجة حرارة المختبر وبتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) وذلك لمعرفة وجود الأيونات السالبة داخل الكرة التناسقية (غير الكتروليتية) أو خارج الكرة التناسقية (الكتروليتية) ومن خلال مقارنة نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة بالجدول القياسية تبين أنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات ، وقد وجد أن جميع المعقدات المحضرة تسلك سلوك المركبات غير الكتروليتية . وتم التأكد من عدم وجود أيونات الكلوريد خارج الكرة التناسقية من خلال إضافة محلول نترات الفضة إلى محاليل المعقدات إذ لوحظ عدم تعكر المحلول أو حصول راسب أبيض .

جدول (14-3) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات في مذيب الايثانول بدرجة حرارة المختبر

Molecular formula	Molar electrical conductivity (Ohm ⁻¹ .mol ⁻¹ .cm ²)
	Ethanol
[Co(C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O ₂) ₂ Cl ₂]	12.2
[Ni(C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O ₂) ₂ Cl ₂]	10.6
[Cu(C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O ₂) ₂ Cl ₂]	2.6

14.4.3- قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic Sensitivity Measurements

تعد قياسات الحساسية المغناطيسية احدى الوسائل البسيطة والمهمة في تشخيص ودراسة معقدات الفلزات الانتقالية⁽¹⁶⁹⁾ ، إذ أن الجانب الاكثر اهمية في هذا المجال هو ما تعطيه من معلومات عن حالة الاكسدة والترتيب الالكتروني للأيون الفلزي فضلا عن عدد الالكترونات المنفردة ليتسنى للباحث اقتراح الشكل الفراغي للمركبات المعقدة . فالمركبات التي تحتوي على الكترون منفرد واحد أو اكثر تدعى بارا مغناطيسية والتي عند وضعها داخل المجال المغناطيسي فإنها سوف تنجذب باتجاه المجال المغناطيسي لذلك تعطي قيما موجبة ، أما في حالة عدم امتلاكها الكترونات منفردة فإنها تدعى بالدايا مغناطيسية لذلك عند وضعها داخل المجال المغناطيسي سوف تتنافر معه معطية قيما سالبة للحساسية المغناطيسية ، ومن الجدير بالذكر أن صفة البارا مغناطيسية في المعقد تتأثر بالذرات او الجزيئات التي تمتلك صفات مغناطيسية كجزيئات المذيب أو الجزيئات المحيطة بالذرة المركزية خاصة إذا كانت هذه الليكاندات كبيرة الحجم⁽¹⁷⁰⁾ حيث يقال بانها مخففة مغناطيسيا لذلك يتم ادخال عامل يدعى عامل تصحيح الدايا مغناطيسية عليها . تحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة الحركة الاوربيتالية والحركة البرمية ويعرف العزم المغناطيسي النظري بالعلاقة التالية :-

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

اذ ان :-

S = عدد كم البرم الكلي

L = عدد كم الزخم الزاوي الاوربيتالي الكلي

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية عندما تكون قيمة (L= 0) لذلك يمكن كتابة

المعادلة (1-3) بالصيغة التالية :-

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

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

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

$n =$ عدد الالكترونات المفردة للذرة المركزية

تم حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) عند درجة (288 K) وفقاً للمعادلات الآتية :

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A \cdot T} \quad \text{B.M} \quad \dots\dots\dots(4-3)$$

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

$$D = (-Mwt/2) \times 10^{-6} \quad \dots\dots\dots(6-3)$$

$$X_M = X_g \times M.wt \quad \dots\dots\dots(7-3)$$

حيث:-

$T =$ درجة الحرارة المطلقة .

$X_A =$ الحساسية الذرية

$D =$ معامل التصحيح الدايمغناطيسي

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

$X_M =$ الحساسية المولارية .

$X_g =$ الحساسية الغرامية (الوزنية)

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

$M.wt =$ الوزن الجزيئي الغرامي للمركب .

وتبين من خلال نتائج الحساسية المغناطيسية ان المعقدات ذات صفات بارامغناطيسية وذات اشكال ثمانية

السطوح كما مبين في الجدول (3-15)

جدول (3-15) قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات

Metal complex	Ni(II)complex	Cu(II)complex	Co(II)complex
X_g	0.027×10^{-4}	0.013×10^{-4}	0.096×10^{-4}
X_M	0.0029673	0.0014287	0.0105504
D	- 0.00076085	- 0.00076095	- 0.00076327
X_A	0.00427765	0.00218965	0.011313673
μ_{eff}	3.15 BM	2.25 BM	5.2 BM
$T(K)$	15+273=288	15+273=288	15+273=288
$\mu_{theoretical}$	2.82 BM	1.73 BM	4.5 BM

15.4.3- دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء

إن الهدف الرئيسي من دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء هو تشخيص المجاميع الفعالة والتي يحتمل ان يتم التناسق من خلالها مع الايونات الفلزية .

لقد تم تحديد مواقع الحزم لليكاند ومعقداته ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ماورد في الادبيات⁽¹⁷¹⁾ اذ تم تشخيص حزم الامتصاص لليكاند وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الليكاند مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات ، تبدي معقدات هذه العناصر تشابها فيما بينها في معظم الاحيان في حين انها مختلفة تماما عن طيف الليكاند ويعود السبب لهذا التشابه إلى وجود نفس التأثيرات على اهتزاز المجاميع الفعالة لليكاند . حيث تم الاستفادة من هذه التقنية في تعيين مواقع حزم الامتصاص للمجاميع (M-N), (Ph.imid., N-H ,C=N,N=N, لليكاند ومعقداته في مديات تراوحت بين $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ولغرض تسهيل تفسير حزم ترددات هذه المجاميع تم تقسيمها إلى قسمين هما منطقة الترددات $(4000 - 1700) \text{ cm}^{-1}$ والتي تعنى بترددات اهتزاز (C-H) الاليفاتية والاروماتية وغيرها من المجاميع مثل (N-H) ، ومنطقة الترددات $(1700 - 400) \text{ cm}^{-1}$ والتي تظهر فيها معظم ترددات المجاميع الفعالة⁽¹⁷²⁾ . وتبين الاشكال (3-23) (24-3) ، (25-3) و (26-3) اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته ، حيث اظهر طيف الليكاند

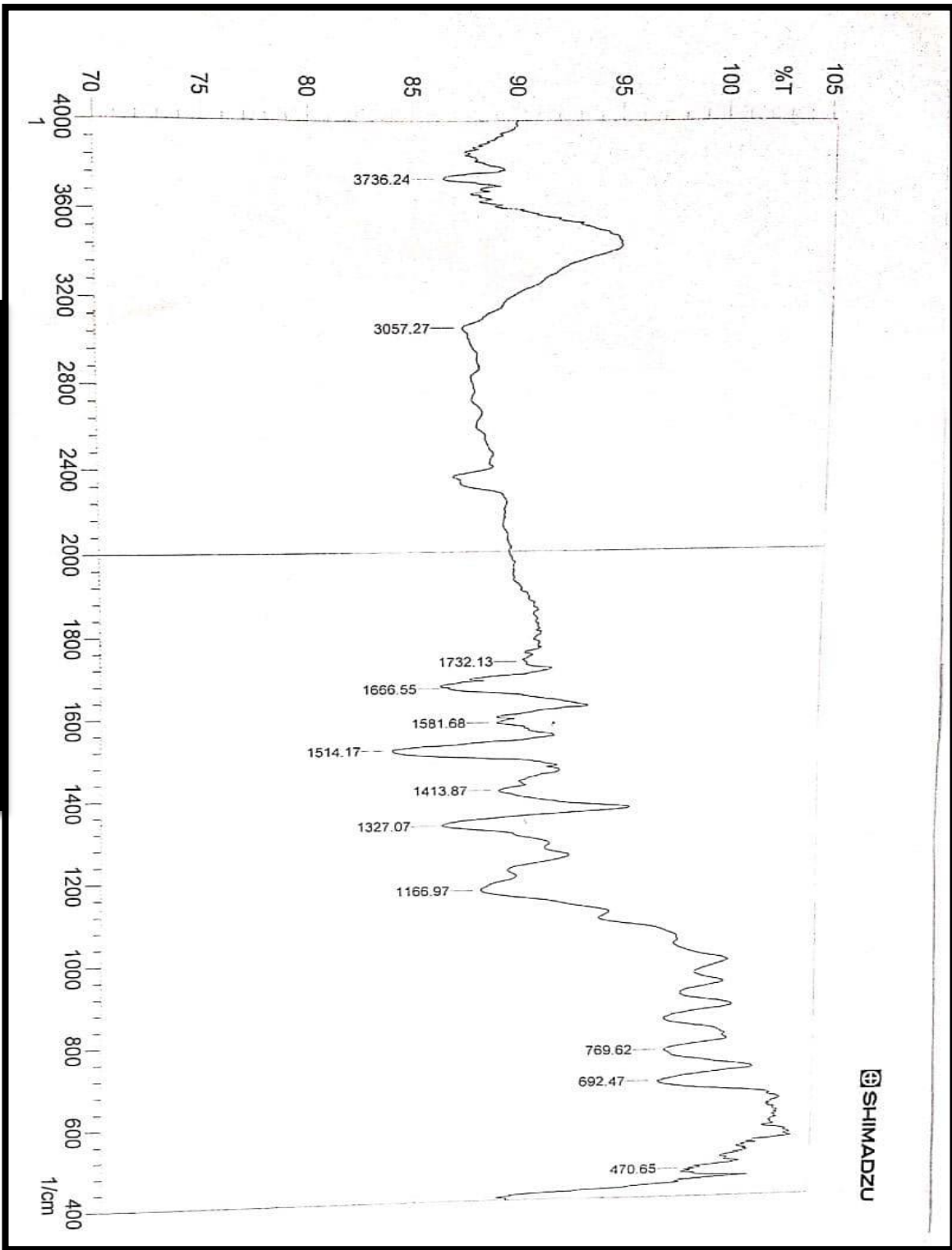
ازاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C=N) عند المدى (1666 cm^{-1}) حيث عانت هذه الحزمة تغيرا ملحوظا في الموقع والشدة والشكل لجميع المعقدات دلالة على حدوث عملية التناسق مع الأيونات المعنية بالدراسة⁽¹⁷³⁾ ، كما لوحظ ازاحة نحو تردد اعلى لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (N=N) وظهورها عند المدى (1413cm^{-1}) في طيف الليكاند الحر وتختلف هذه الحزمة في الشكل والموقع والشدة في اطياف المعقدات مما يدل على اقحام مجموعة الأزو في عملية التناسق مع أيونات العناصر الفلزية عن طريق ذرة النتروجين لمجموعة الأزو القريبة من حلقة الفينيل حيث تزداد الى ترددات اعلى تكون في المدى (1456- 1462cm^{-1} لأطياف المعقدات الفلزية⁽¹⁷⁴⁾)، كما اظهر طيف الليكاند حزمتي انحناء عند الترددات (769,692) cm^{-1} تعزيان إلى وجود حلقتي الفينيل المرتبطين بالحلقة غير المتجانسة وعند مقارنة هذا الطيف بأطياف معقداته لوحظ انها عانت انزياحا نحو تردد اوطأ ، أما مجموعة (N-H) فقد ظهرت عند التردد (3736 cm^{-1}) في طيف الليكاند الحر وتظهر هذه الحزم في نفس موقع اطياف المعقدات الفلزية تقريبا حيث لم تعاني هذه الحزمة أية تغيرات في الموقع والشدة مما يشير الى عدم ارتباط الايون الفلزي عن طريق ذرة نتروجين هذه المجموعة وكذلك بقاء هذه الحزمة ضمن هذا المدى يدل على بقاء البروتون مرتبطا بذرة النتروجين وبالتالي فان هيدروجين مجموعة (N-H) يدل على عدم تناسق الليكاند مع الايون الفلزي⁽¹⁷⁵⁾ .

أما المنطقة المحصورة بين ($400-600\text{cm}^{-1}$) فقد شخّصت حزم الامتصاص الخاصة بأواصر فلز – نتروجين للمعقدات المحضرة فقد اظهرت اطيافها ترددات لحزم جديدة لم تظهر في طيف الليكاند الحر عند التردد ($600-555\text{ cm}^{-1}$) اما اهتزازات مط الاصرة M-Cl للمعقدات فانها تقع ضمن المدى ($311-245\text{ cm}^{-1}$) وبذلك فانها تقع خارج حدود قياس الجهاز لانه يستخدم اقراص KBr وليس CSI⁽¹⁷⁶⁾، يوضح الجدول (16-3) ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته الفلزية قيد الدراسة .

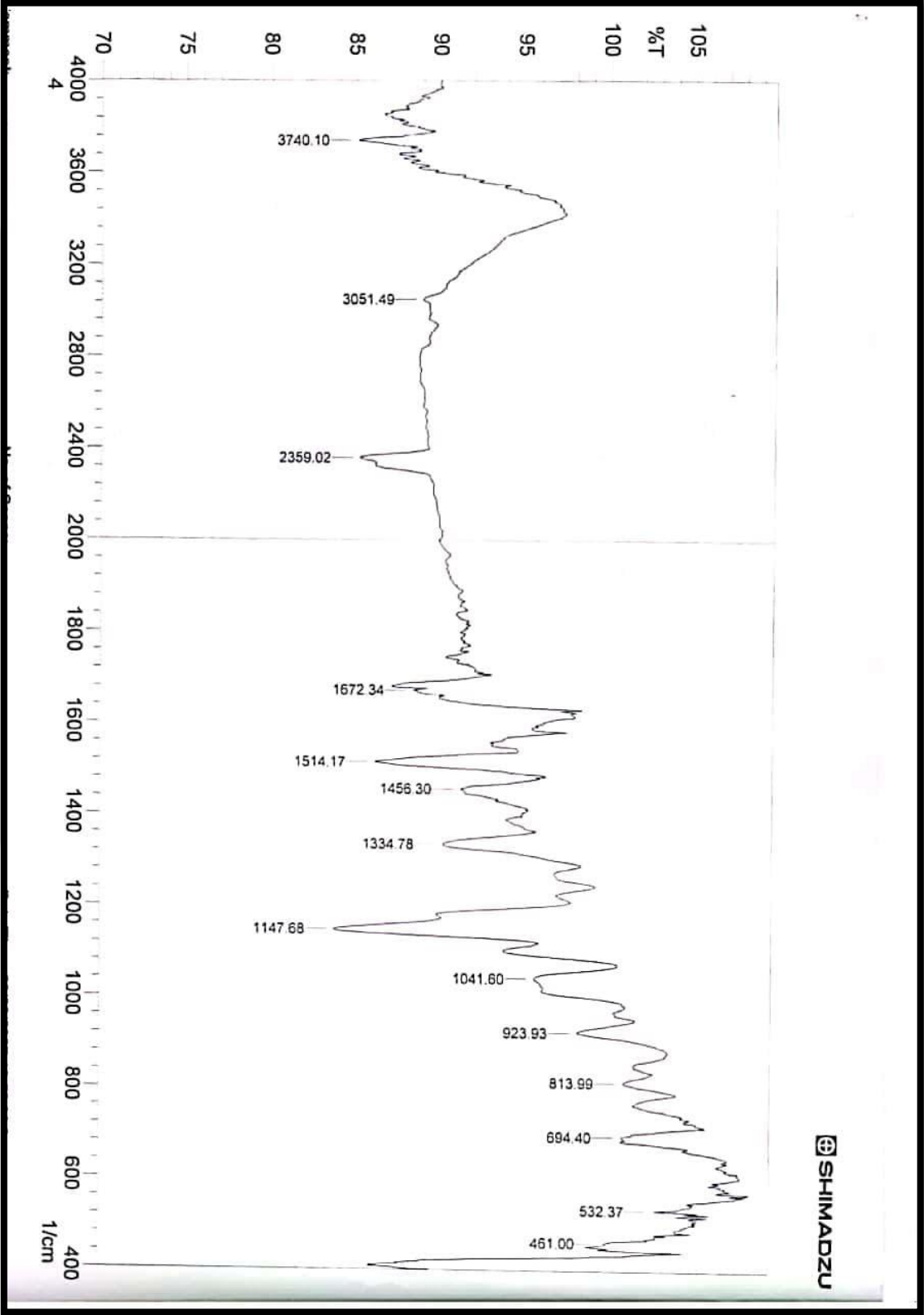
جدول (16-3) مواقع حزم امتصاص اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته الفلزية قيد الدراسة.

Compound	$\nu\text{C=N}$	$\nu\text{N=N}$	$\nu\text{N-H}$	$\nu\text{Ph.imid.}$	$\nu\text{M-N}$
Ligand	1666	1413	3736	769	---
Co(II)complex	1672	1456	3740	694	461
Ni(II)complex	1672	1456	3740	765	451
Cu(II)complex	1672	1462	3740	769	449

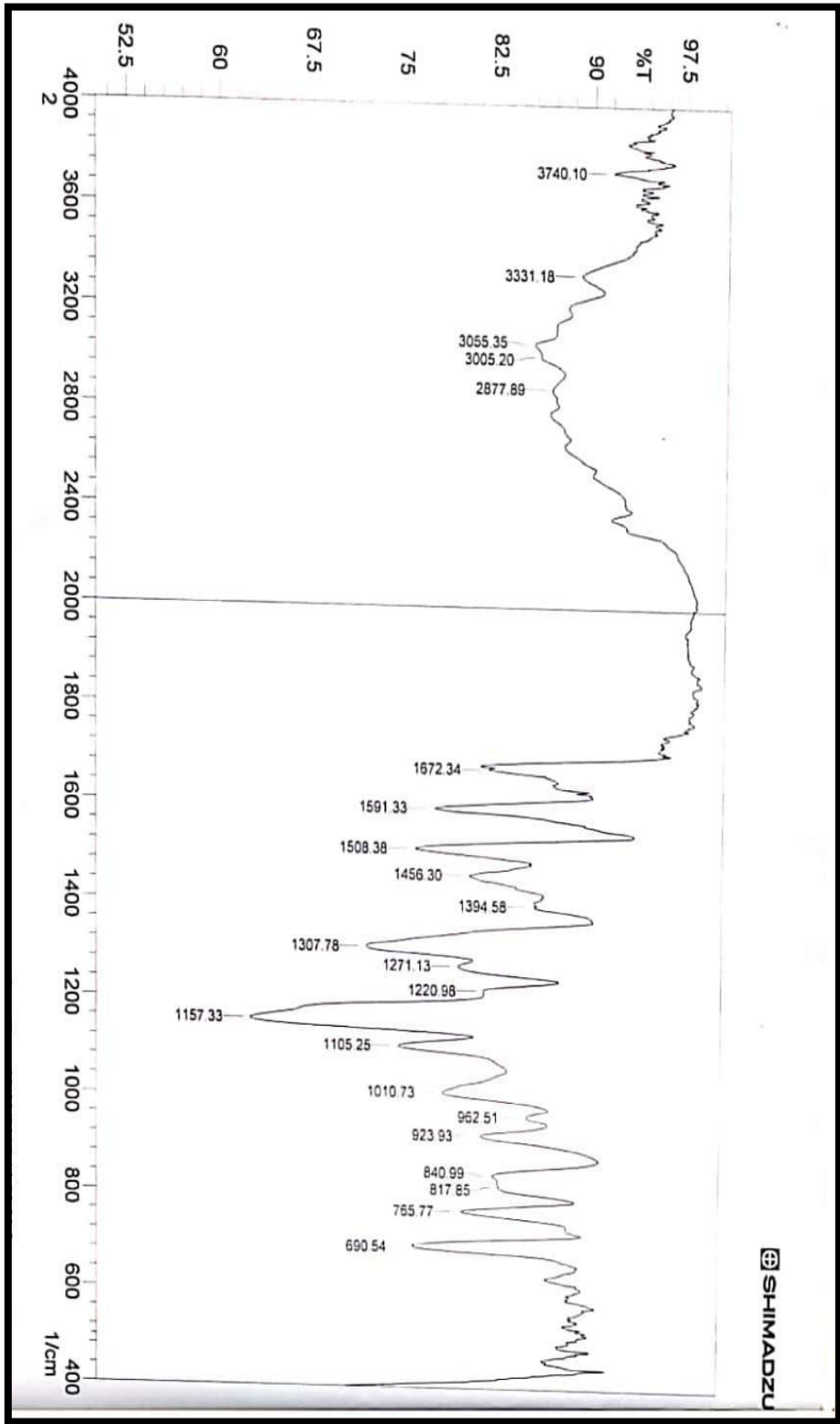
إن التغيرات التي ذكرت والتي يوضحها الجدول (16-3) دليل يضاف إلى ما سبق ذكره من ادلة حول حصول عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية .



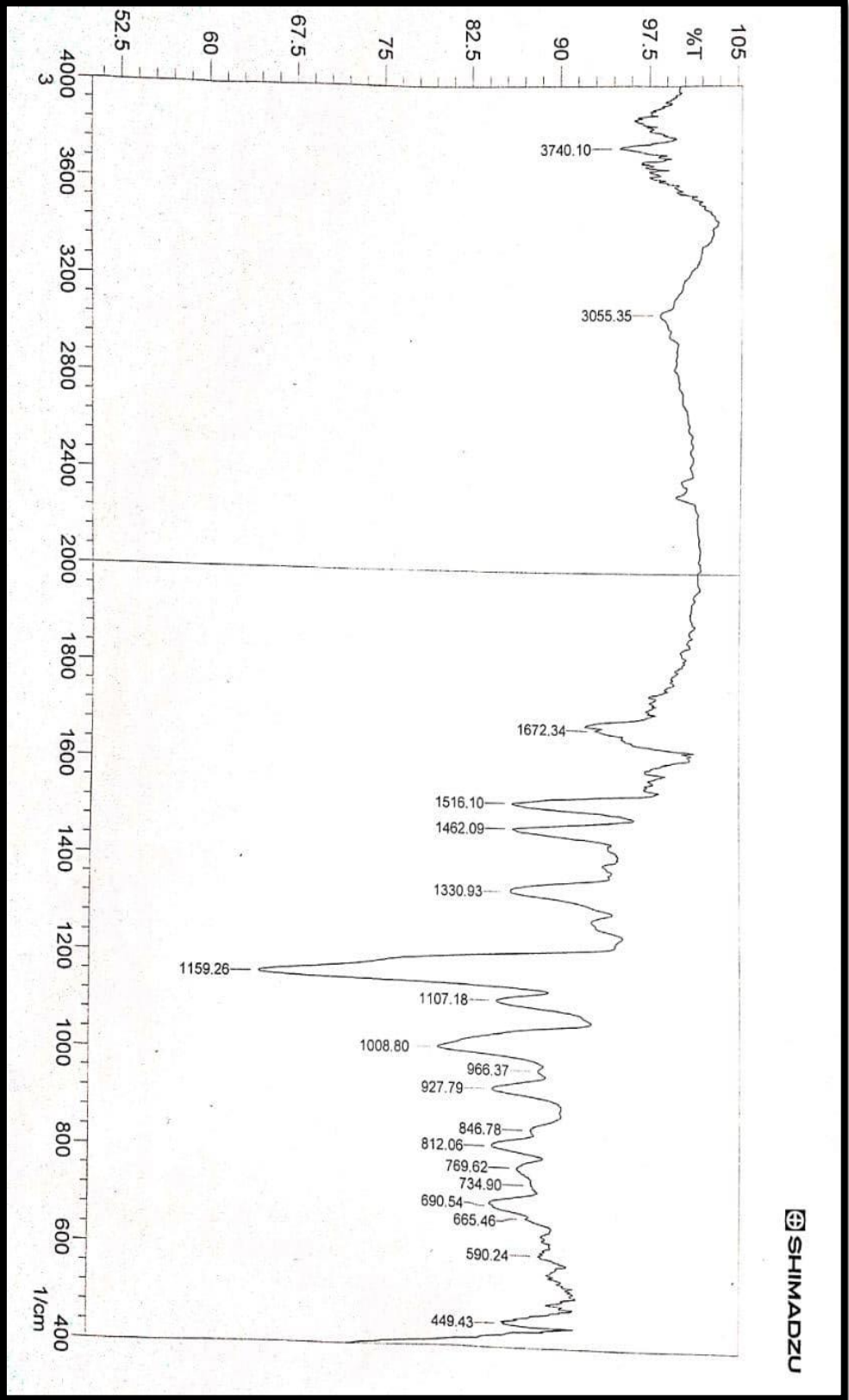
شكل (3-23) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند



شكل (24-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الكوبالت (II)



شكل (3-25) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن النيكل (III)



شكل (26-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن النحاس (II)

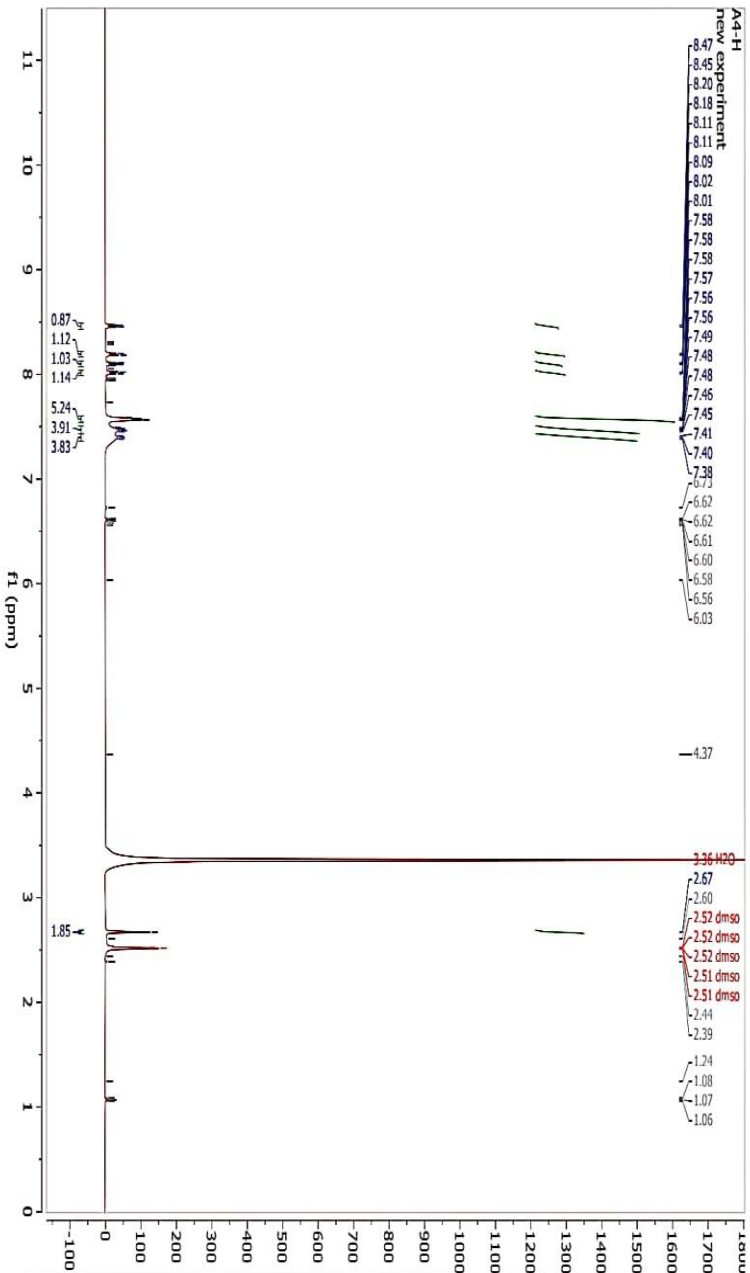
16.4.3- دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹HNMR

1.16.4.3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند

اظهر الطيف حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية (2.67 ppm) تعود إلى بروتونات مجموعة المثل CH₃ في حين ظهرت حزمة عند الازاحة الكيميائية (8.47ppm) تعود الى بروتون مجموعة (NH) في حلقة الاميدازول ، أما الحزم العديدة ما بين (8.2-6.03ppm) تعود إلى بروتونات الحلقات الاروماتية وحزمة (2.5ppm) تعود الى المذيب DMSO-d⁶ و TMS بوصفه مرجعا قياسيا⁽¹⁷⁷⁾، والازاحة الكيميائية عند (3.36ppm) دلالة على وجود الرطوبة ، ويبين الشكل (3-27) طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند .

2.16.4.3- أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمعدنات

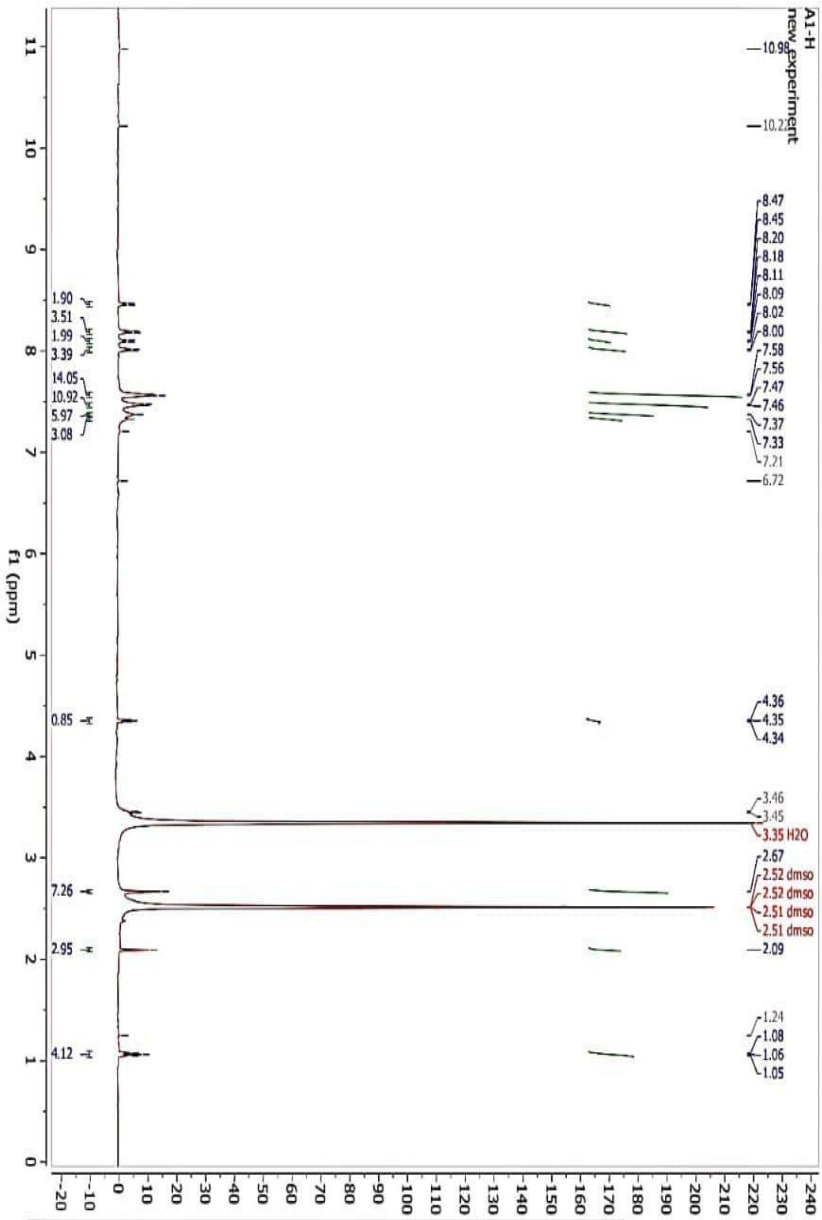
تبين الاشكال (28-3),(29-3) و (30-3) اطياف المعدنات حيث اظهرت حزمة احادية عند الازاحة 2.63ppm لمعدن النحاس و 2.68ppm لمعدن النيكل و 2.67ppm لمعدن الكوبلت وتعود هذه الحزمة الى بروتونات مجموعة المثل CH₃ ، أما بروتونات مجموعة NH لحلقة الاميدازول فقد ظهرت عند الازاحة (8.47, 8.22 , 9.15) ppm لمعدنات النحاس والنيكل والكوبلت على التوالي ، في حين ظهرت بروتونات الحلقات الاروماتية عند الازاحة (8.19-6.61) ppm لمعدن النحاس و (7.96-6.02) ppm لمعدن النيكل و (8.2- 6.72) ppm لمعدن الكوبلت ، واطهرت جميع المعدنات حزمة عند الازاحة (2.5ppm) تعود إلى المذيب DMSO-d⁶ و TMS بوصفه مرجعا قياسيا⁽¹⁷⁷⁾ وحزمة أخرى عند الازاحة (3.34ppm) دلالة على وجود الرطوبة .



Parameter	Value
1 Data File Name	BR-C-ANALYSIS CENTER
2 Title	A4-H
3 Comment	new experiment
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	inoва
7 Instrument	inoва
8 Author	drmsc
9 Solvent	25.0
10 Temperature	52pul
11 Pulse Sequence	1D
12 Experiment	ID
13 Probe	16
14 Number of Scans	42
15 Receiver Gain	1.0000
16 Relaxation Delay	5.0000
17 Pulse Width	
18 Presaturation Frequency	2.0494
19 Acquisition Time	2021-04-10T11:25:36
20 Acquisition Date	2021-04-09T23:56:03
21 Modification Date	
22 Class	
23 Spectrometer Frequency	499.67
24 Spectral Width	7994.4
25 Lowest Frequency	9991.2
26 Nucleus	1H
27 Acquired Size	16384
28 Spectral Resolution	65536
29 Digital Resolution	0.12

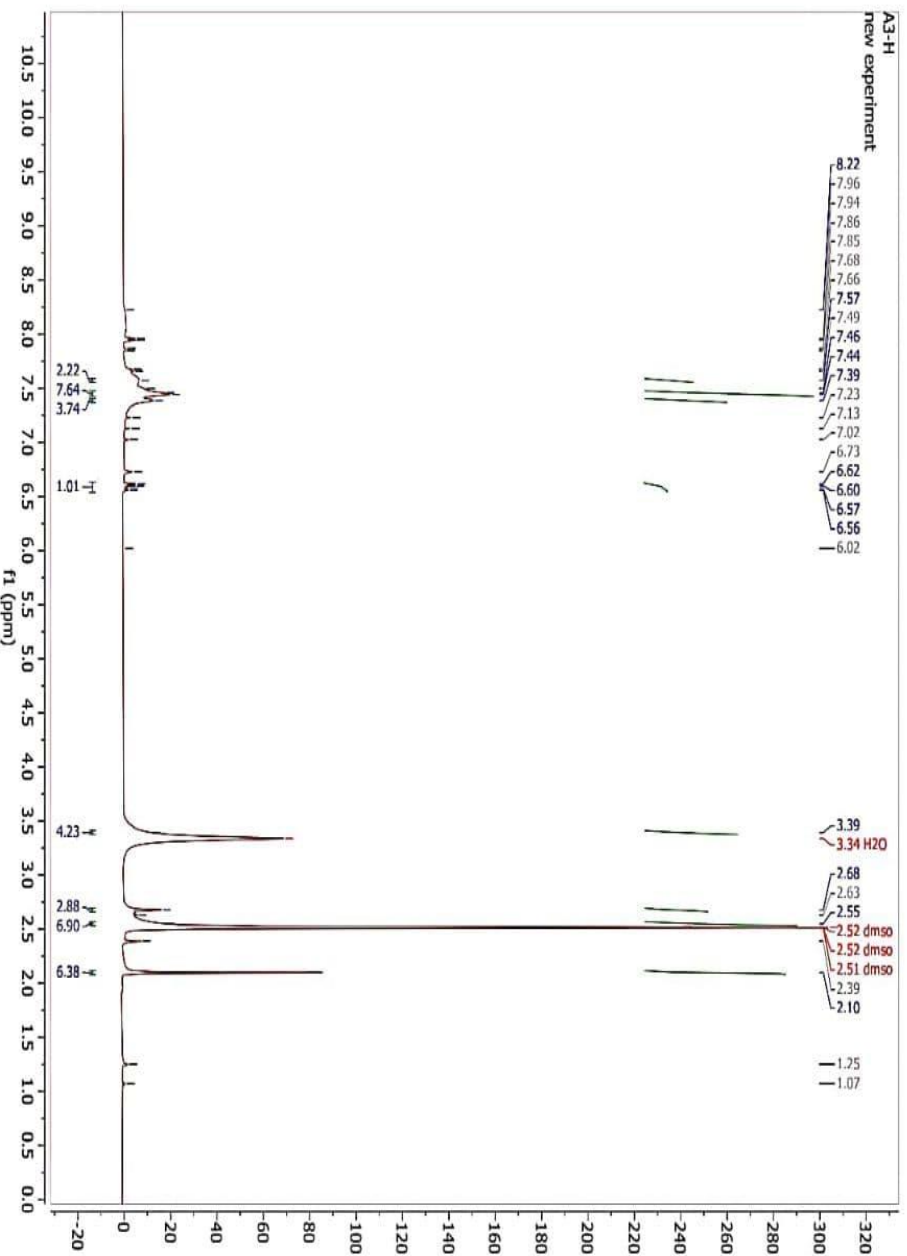


شكل (27-3) طيف بروتون الرنين المغناطيسي للبيكاند



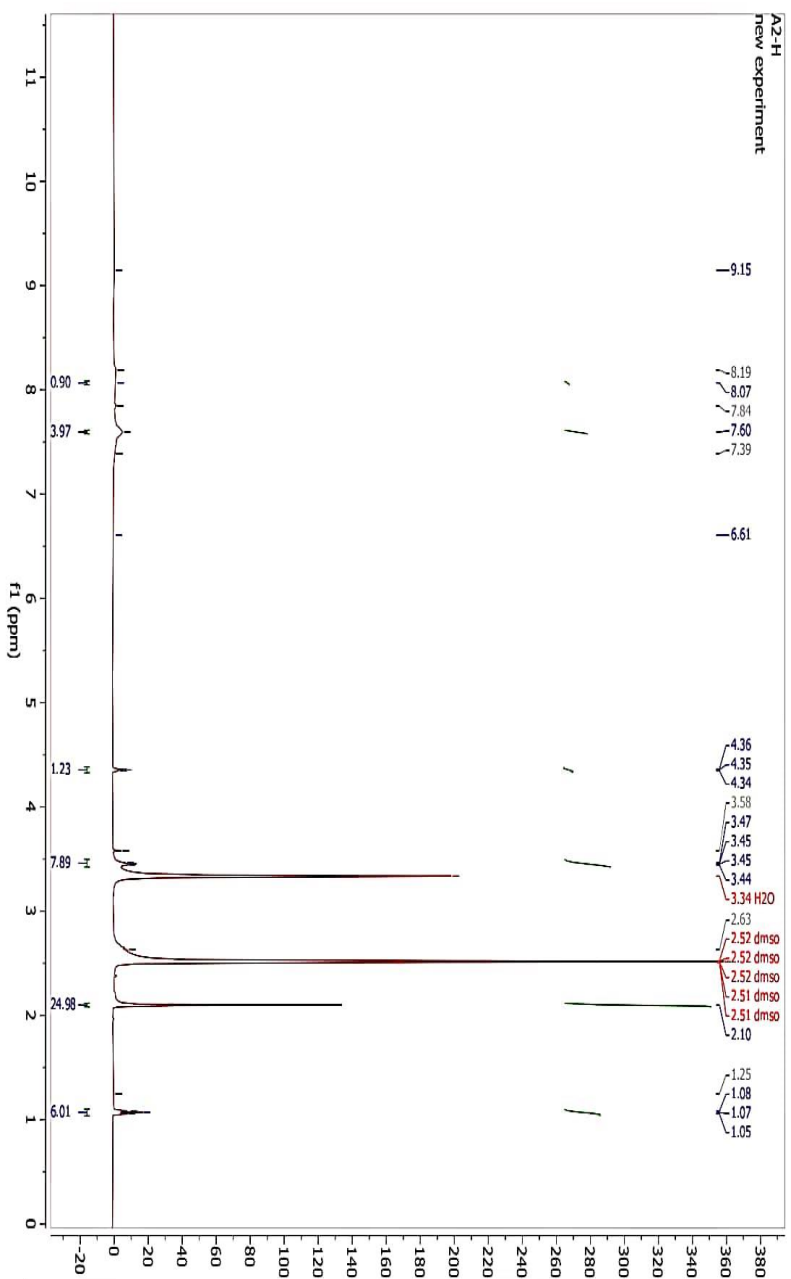
Parameter	Value
1 Data File Name	BPC-ANALYSIS CENTER
2 Title	A1-H
3 Comment	new experiment
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Instrument	inova
8 Author	
9 Solvent	dms0
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	szp1
12 Experiment	1D
13 Probe	16
14 Number of Scans	42
15 Receiver Gain	1.0000
16 Relaxation Delay	5.0000
17 Pulse Width	
18 Presaturation	
19 Acquisition Time	2.0494
20 Acquisition Date	2021-04-10T12:19:03
21 Modification Date	2021-04-10T00:51:00
22 Class	
23 Spectrometer	499.67
24 Spectral Width	7994.4
25 Lowest Frequency	-999.2
26 Nucleus	1H
27 Acquired Size	16384
28 Spectral Size	65536
29 Digital Resolution	0.12

شكل (3-28) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدن الكوبالت (II)



Parameter	Value
1 Data File Name	BPC-ANALYSIS CENTER
2 Title	A3-H
3 Comment	new experiment
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Instrument	inova
8 Author	
9 Solvent	dms0
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Experiment	1D
13 Probe	1D
14 Number of Scans	16
15 Receiver Gain	42
16 Relaxation Delay	1.0000
17 Pulse Width	5.0000
18 Presaturation Frequency	
19 Acquisition Time	2.0494
20 Acquisition Date	2021-04-10T11:46:44
21 Modification Date	2021-04-10T00:17:00
22 Class	
23 Spectrometer Frequency	499.67
24 Spectral Width	7994.4
25 Lowest Frequency	-999.2
26 Nucleus	1H
27 Acquired Size	16384
28 Spectral Size	65536
29 Digital Resolution	0.12

شكل (29-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدن النيكل (III)

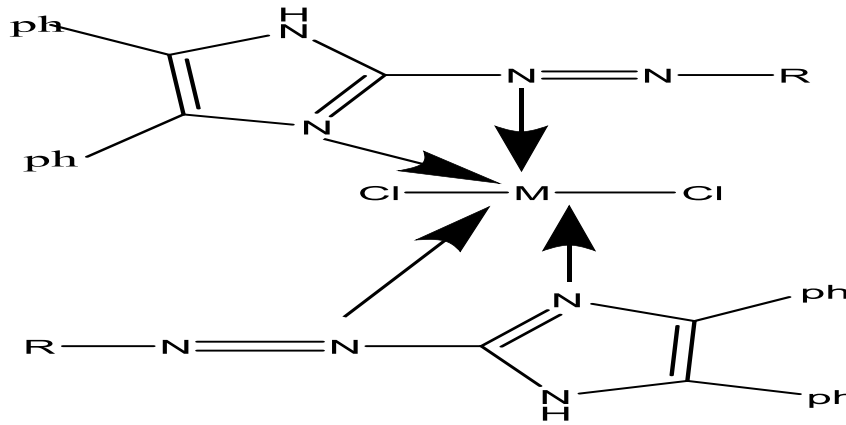


Parameter	Value
1 Data File Name	BPC-ANALYSIS CENTER
2 Title	A2-H
3 Comment	new experiment
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	inova
7 Instrument	
8 Author	dmsa
9 Solvent	25.0
10 Temperature	szpul
11 Pulse Sequence	ID
12 Experiment	ID
13 Probe	16
14 Number of Scans	16
15 Receiver Gain	42
16 Relaxation Delay	1.0000
17 Pulse Width	5.0000
18 Presaturation	
19 Frequency	2.0494
20 Acquisition Time	2021-04-10T12:13:58
21 Acquisition Date	2021-04-10T00:44:11
22 Modification Date	
22 Class	
23 Spectrometer	499.67
24 Frequency	7994.4
25 Spectral Width	-999.2
26 Lowest Frequency	1H
27 Nucleus	16384
28 Acquired Size	65536
29 Digital Resolution	0.12

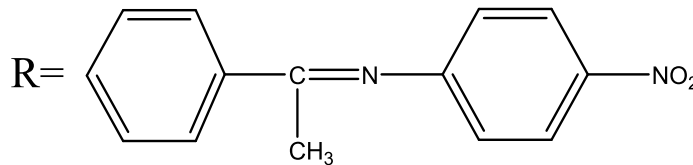
شكل (30-3) طيف بروتون الرنين المغناطيسي لمعقد النحاس (II)

17.4.3- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

بالاعتماد على ماورد في الأدبيات بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الأيون الفلزّي من خلال النتائج التي تم التوصل إليها نستنتج أن الليكاند يسلك سلوك ثنائي السن حيث يرتبط مع الأيون الفلزّي بنسبة مولية (1:2) (ليكاند : فلز) في معقداته وهذا ما تم تأكيده من دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة من خلال دراسة طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة ومما يعزز من صحة هذه النتائج هو قياسات التوصيلية المولارية حيث وجد ان جميع المعقدات غير الكتروليتية وعليه تكون التراكيب الفراغية لجميع المعقدات ثمانية السطوح وذات تهجين Sp^3d^2 ويبين الشكل (3 - 31) الصيغة المقترحة لمعقدات الأيونات الفلزّية



شكل(31-3) الشكل المقترح لمعقدات الأيونات الفلزّية(II)



18.4.3- مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الأيونات الفلزّية قيد الدراسة

عند مقارنة هذه الطريقة المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير أيونات $\text{Cu(II), Ni(II), Co(II)}$ تبين انها ذات دقة وحساسية وكفاءة عالية واكل كلفة فضلا عن السهولة والسرعة في اعطاء النتائج لتقدير الأيونات قيد الدراسة في نماذج تحليلية وكما موضح في الجداول (17-3) ، (18-3) ، (19-3) .

جدول (17-3) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الكوبلت (II) باستخدام كواشف مختلفة .

المعادلة	الطريقة الطيفية المقترحة لتقدير الكوبلت (II) باستخدام الكاشف DMIPNI	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف HPEDN ⁽¹⁰⁷⁾	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف IDPBS ⁽¹⁰⁷⁾	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف APDC ⁽¹⁷⁸⁾
مطاوعته لقانون بير – لا ميرت $\mu\text{g/mL}$	0.05 – 1.00	0.5 – 7.6	1.1 – 7.6	0.12 – 4.0
معامل الامتصاص المولاري $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	0.16×10^6	0.3475×10^4	0.4134×10^4	2.35×10^4
حساسية ساندل $\mu\text{g} / \text{cm}^2$	3.7×10^{-4}	0.0193	0.0142	2.73
معادلة الخط المستقيم	$0.2827X+0.1253$	$0.056X+0.0303$	$0.0702X+0.011$	$0.2628x$
الميل	0.2827	0.056	0.0702	0.2628
معامل الارتباط	0.9996	0.9996	0.9996	0.9998
حد الكشف L.O.D $\mu\text{g/mL}$	0.0023	0.2846	0.3718	0.11
حد التقدير L.O.Q $\mu\text{g/mL}$	0.0076	0.9478	1.2385	0.14

جدول (18 -3) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النيكل (II) باستخدام كواشف مختلفة .

المعادلة	الطريقة الطيفية المقترحة لتقدير النيكل (II) باستخدام الكاشف DMIPNI	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف HPEDN ⁽¹⁰⁷⁾	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف IDPBS ⁽¹⁰⁷⁾	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف HIAP ⁽¹⁷⁹⁾
مطاوعته لقانون بير – لا ميرت $\mu\text{g/mL}$	0.01 – 1.00	1.1 – 7.1	0.5 – 7.6	0.50- 5.28
معامل الامتصاص المولاري $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	0.198×10^7	0.2648×10^4	0.3317×10^4	1.40×10^4
حساسية ساندل	2.96×10^{-5}	0.0221	0.0177	0.03800

$\mu\text{g} / \text{cm}^2$				
معادلة الخط المستقيم	$0.6047X+0.3338$	$0.0452X+0.013$	$0.0563X+0.029$	$0.0663X+ 0.0749$
الميل	0.6047	0.0452	0.0563	0.0663
معامل الارتباط	0.9998	0.9997	0.9995	0.9988
حد الكشف L.O.D $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.0076	0.3928	0.3954	0.38
حد التقدير L.O.Q $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.0256	1.3082	1.3156	1.22

جدول (3- 19) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النحاس (II) باستخدام كواشف مختلفة .

المعادلة	الطريقة الطيفية المقترحة لتقدير النحاس (II) باستخدام الكاشف DMIPNI	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف HPEDN ⁽¹²⁹⁾	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف IDPBS ⁽¹⁰⁷⁾	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف MBBAI ⁽¹³³⁾
مطاوعته لقانون بير - لا مبرت $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.01 – 1.00	1.7 – 5.4	1.2 – 8.2	5 - 80
معامل الامتصاص المولاري L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	0.857×10^6	0.5038×10^4	0.2628×10^4	0.127×10^4
حساسية ساندل $\mu\text{g} / \text{cm}^2$	7.41×10^{-5}	0.0039	0.0241	0.040
معادلة الخط المستقيم	$0.5381X+0.1274$	$0.2519X+0.0043$	$0.0414X+0.0246$	$0.0020X+0.0297$
الميل	0.5381	0.2519	0.0414	0.0020
معامل الارتباط	0.9995	0.9994	0.9994	0.9995
حد الكشف L.O.D $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.0055	0.2217	0.4351	1.924
حد التقدير L.O.Q $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.0205	0.7385	1.4487	6.415

5.3- الاستنتاجات

Conclusions

من خلال النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة نستنتج ما يلي :-

١. تم تحضير الكاشف بطريقة الأزوتة التقليدية وهي طريقة بسيطة وذات منتوج عال وكانت وفق ظروف مبسطة.
٢. إمكانية استخدام الكاشف طيفيا بتقدير كميات مايكروغرامية من Cu(II) , Ni(II) , Co(II) إذ يكون معها معقدات ملونة لها قمم امتصاص عظمى .
٣. لوحظ من أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقدات Cu(II) , Ni(II) , Co(II) مع الكاشف لها قمم للأطوال الموجية اعلى بكثير من قمم الامتصاص العظمى للكاشف مما يشير الى إمكانية استخدام الكاشف في التقدير الطيفي للأيونات المختارة قيد الدراسة .
٤. إن طريقة تقدير الأيونات المختارة Cu(II) , Ni(II) , Co(II) مع الكاشف المحضر بسيطة وسريعة بعد تثبيت الظروف الفضلى من الدالة الحامضية وتركيز الكاشف وزمن استقراره المعقدات وتأثير درجة الحرارة وتعاقب الإضافة ومطاوعته لقانون بير – لامبرت لمدى واسع من التراكيز.
٥. القيم السالبة للدوال الترموديناميكية لمعقدات Cu(II) , Ni(II) , Co(II) دلالة على تلقائية التفاعل وأن هذا التفاعل باعث للحرارة .
٦. بعد التوصل الى نتائج تعيين تكافؤية المعقدات بطريقة النسب المولية وطريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) تبين أن نسبة الكاشف للأيون هي (1:2) أي مول واحد من الايون الفلزي الى مولين من الكاشف لكل المعقدات المحضرة قيد الدراسة لهذا يسلك الكاشف سلوك ثنائي السن في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية المختارة قيد الدراسة إذ يتم التناسق من خلال نتروجين مجموعة الأزو ونتروجين حلقة الاميدازول وكانت الاشكال المقترحة ثمانية السطوح .
٧. تشير قيم التوصيلية الكهربائية ان جميع المعقدات تكون غير الكتروليتية وتكون معقدات ثمانية السطوح مع الأيونات الفلزية المختارة ضمن ظروف التجربة المنتخبة .
٨. من خلال استعمال تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء وبروتون الرنين النووي المغناطيسي تم تأكيد تكوين المعقدات المحضرة .
٩. من خلال حساب قيم معامل الامتصاص المولاري والانحراف النسبي المئوي والضبط نستنتج بأن هذه الطرق التحليلية حساسة وسهلة وسريعة وذات دقة وضبط وانتقائية جيدة ولا تتطلب أي تعقيدات أو تحضيرات مسبقة مثل الفصل وغيرها.

بناء على ما تقدم من استنتاجات يمكن اقتراح التوصيات التالية :-

- ١ . دراسة امكانية استخدام الكاشف في تقدير ايونات أخرى في اوساط مختلفة وذلك لتكوينها معقدات ملونة مع الكاشف قيد الدراسة يتم الاستفادة منه في التقدير الطيفي في مجالات الطب والأدوية.
- ٢ . امكانية استخدام الكاشف المحضر قيد الدراسة في دراسة استخلاص بعض العناصر الانتقالية لقابليته على التناسق مع الكثير من هذه الايونات.
- ٣ . استخدام هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية أخرى مع العناصر التي يتفاعل معها الكاشف مثل المياه الصناعية ، التربة ، المواد الصيدلانية والمواد الغذائية وغيرها .
- ٤ . دراسة الفعالية البيولوجية للكاشف المحضر ومعقداته وذلك لاحتوائها على مجموعة الازوميثين الفعالة.
- ٥ . امكانية استثمار تفاعلات كبس لتحضير كواشف جديدة تكون حساسة ودقيقة لتقدير الايونات قيد الدراسة .
- ٦ . امكانية اقتران هذه الطريقة مع طرق الاستخلاص بنقطة الغيمة لتقدير ايونات $Cu(II), Ni(II), Co(II)$ بطرق ذات حساسية عالية.

المصادر

Reference

References

المصادر

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, 2014, "Fundamentals of Analytical Chemistry", 9th Ed., 92-93.
- [2] O. Al-Zamely and Z. Ghaleb, 2017, Journal of Babylon ,4, 25,1622-1634.
- [3] S.A. Adeniran, D. Oparinde, O. Babatunde, T. Adeola, N. Atiba, A. Jimoh, A.A. Apeju,2013, Nigeria, Greener Journal of Medical Sciences,3, 5, 174-178.
- [4] N. Al-Safar,2016, journal of the college of basic education, 22, 95,1-19 .
- [5] K. Basheer,2011,African Journal of Biotechnology , 10,71, 16051,16057
- [6] C. E.Housecroft, 2005, AG Sharpe Inorganic Chemistry, England. Pearson, 579 ,27.
- [7] V.Bhatt,2015, Essentials of coordination chemistry , a simplified approach with 3D visuals, Elsevier Academic Press, 3-35
- [8] D.F.Shriver, P.w. Atkins, T.L. Oveton, J.P. Rourke, M.T.weller, T.F.Salmon, J.H. weber and F.A. Armstrong, 2010 , " Inorganic chemistry " 6 th Ed.New York ,1,219
- [9] A.I. Vogel, 1961, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, Green, London,53-60 .
- [10] B. Issopoulos and P.T. Economou, 1991, Analytical Chemistry,21,1,439-443.
- [11] M.Waleed,2017,PhD Thesis ,Tishreen University.
- [12] J. A. Howell and L. G. Hargis.,2002, "Ultraviolet and light absorption spectrometry " *Analytical chemistry* 62.12 , 155-169.
- [13] W. Sewell, A. C. North, M. E. Cambronero, R., Webster, A. D. B., and J. Farrant, Intravenous immunoglobulins in immunodeficiencies: more than mere replacement therapy." *Clinical & Experimental Immunology* ,2011, 164, 2-5
- [14] M. Affan and F. Jasim , 1988, Micro chem. J. , 36 ,2 , 4-6.

- [15] T.Ahmadi,S.Bahar,GH. Ziarani and A.Badiei,2019,Journal Food Chemistry,300,125180,1-7
- [16] A. Gouda, A. Alshehri,R. El Sheikha,W. Hassan and S. Ibrahim,2020, Microchemical Journal , 157,105108,1-7.
- [17] W. Mahmoud,Z. Hassan and R. Ali,2020, Journal of Physics, 1660 ,012027,1-25
- [18] N. Atsevera,T. Borahan,E. Bakırdere and S. Bakırdere,2020, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,186,113274,1-6.
- [19] K.J. AlAdilee,S. Eassa and H. Dakhil , 2016, Oriental Journal of Chemistry, 2231,5039,1-14.
- [20] P. Saleem, 2021, Journal of University of Duhok , 24,1, 46-53.
- [21] – H. Motiei, A. Jafari and R. Naderali , 2016, Optics & Laser Technology , 88, 68–74
- [22] H. Oyama, A. Ohashi and H. Watarai ,2004,Analytical Sciences, 20,11,1543-1547.
- [23] N. Sharma, R. Prakash and K. Chaturvedi,2012, Scientific Reviews and Chemical Communication,2,2, 108-114.
- [24] P.R. Richards,2012, Color Design, A volume in Wood head Publishing Series in Textiles, 17,2,471-496.
- [25] S.K. Kumar, P.S. RAO, L. Krishnaiah, B. Jayaraji and P. Chiranjeeri,2004, Analytical Sciences ,20, 6,951-953.
- [26] Y. N. Vashisht Gopal and A.K.Kondapi, 2013, Chemica. Sinica , 26, 11-18.
- [27] O. N. Kononova , S. V. Kachin and A. G. Kholmogorov , 2013 ,Journal of Chemistry Korean , 24,173.
- [28] M.Kalshetty and M.B. Kalashetti , 2012, International.J. Of Applied Biology and Pharmaceutical Technology, 2, 221-234.
- [29] R.Dass and R.Chaudhary, 2017 ,J.Indian chem. Soc.,86 ,275-280 .

- [30] A.Miroslav,M. Vilkova and J. Bednarčík,2021, *Inorganica Chimica Acta.*,515, 120064.
- [31] A.K.Sen – Gupta and K. Gajela ,1981,*J.Ind. Chem. Son.*, LVIII, 690 .
- [32] A. A. Osowl , 2008, *E-Journal of Chemistry*, 5,1, 130-135.
- [33] M . Katyal and Y . Dutt, ,1975,"Analytical applications of hydrazones" , 22.
- [34] J.-A. Zhang, M. Pan, J.-J. Jiang, Z.-G. She, Z.-J. Fan, C.-Y. Su.,2011,*Inorg. Chem. Acta* . 374,1,269–277.
- [35] A. K.Rana, N. R. Parekh, H. R. Dabhi, and S. S. Nadkarni, 2009, *E-Journal of Chemistry*, 6. 9
- [36] G.Gros,B.A.Wittenberg and Th. Jue,2010, *Journal of Experimental Biology*,213,16,2713 – 2725 .
- [37] S.Ali ,2010,PhD Thesis , Tikrit University.
- [38] S.Patai, 1970," The Chemistry of the Carbon- Nitrogen Double Bond", 1st Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, , 1,64,149,187.
- [39] A. Ali, S. G.Hossain , S.M. Majumder , N. Uddin and M.H.Tarafder, 1987, *Polyhedron* ,6, 8, 1653- 1656.
- [40] I.Demir,M.Bayrakci,K.Mutlu and A.I.Pekacar,2008,*Acta Chemica. Solvenica* , 55,1.
- [41] M.A.Hadi,2013, *Acta Chem.and Pharma.Indica.*,3,2,127-134.
- [42] F.Shabani,L.A. Saghatforoush,S. Ghammamy,2010, *Bulletin of the Chemical society of Ethiopia*, 24,2.
- [43] M.K. Coggins,S. Toledo,E. Shaffer, W. Kaminsky, J. Shearer and J. A. Kovacs, 2012, *Inorganic chemistry*, 51,12, 6633-6644.
- [44] M.J. Mahmoud, A.T. Numan and O.B. Al-Obaidi,2013, " *J. Al-Nahrain Uni. Sci.* ", 16 (1), 28-36 .

- [45] L. Abd-ALredha and R. Jameel Mhessn , 2012 , E-Journal of Chemistry 9,1 , 465- 470
- [46] A. Frak and N.Mahdi , 2014 , Karbala University Journal , 12,2,146 – 161 .
- [47] S. Madlool and A . Mohammed , 2016, Babylon University Journal , 24 ,4,867-883
- [48] E. Tawfiq., G . Hasan and Kh . Abbas , 2016 , Tikrit Journal of Pure Science , 21,7, 86 -94 .
- [49] H.sun , J. Dobbins, P. Christopher , Wu. Shijian , J. Alfurhood,2016, ACS Macro Lett,5, 688-693.
- [50] E.Merino and M.Ribagorda , 2012 , J. org.Chem.,8,4,1071-1090 .
- [51] A. Frak and H . Fadhel , 2013 , Journal of Karbala University,11,4 , 16 -32.
- [52] M. M .Abdou , 2018 , Am.J.Chem.,3,5,126 -135
- [53] H . A.Shindy , 2016 , Chem . Inter., 2,1,29 – 36 .
- [54] S. Shibata, M. Furukawa. And R.Nakashima , 1976 , Anal. Chem. Acta. , 81 , 131
- [55] M.Ramathan and K.Al-Gannam,2003,Dar Alhekma pblisher,Iraq.31
- [56] T.Kakhia, 2001,("Azo-dyes"),1,32-37.
- [57] Hai-Guang Zhang, , Xu-Tang Tao, Kao-Shan Chen, Chun-Xue Yuan and Min-Hua Jiang , 2011 , Synthetic Metals ., 161354-359.
- [58] H. Motiei, A. Jafari and R. Naderali, 2016 , Optics & Laser Technology , 88, 68–74 .
- [59] A.Mohammede. and H. Abdulraheem , PhD Thesis , 2017 , Sudan University of Sciences
- [60] S.Abulqasim M . Sc. Thesis , 2020 , Sebha University
- [61] D. Zaki . 2016 , Iraqi National Journal of Chemistry , 11,3, 15 -17 .
- [62] A.AR .AL- Rubaie and R.J . Mhessen , 2012 , E.J. chem, 9, 465 – 471

- [63] K.J. AL-Adilee and A.Ban, Hatem. 2015 . J. Pdvances in Chemistry, 11,3 ,3412-3425 .
- [64] K. J.Al-Adilee, K. A. Abedalrazaq, and Z. M.Al-Hamdiny, 2013 , Asian Journal of Chemistry , 25,18 .
- [65] C.K.Desai and K.R.Desai , 2015 ,,Arabian Journal of science and Engineering of India , 29 , 1
- [66] W.H. Mills , 2016 , J. Chem. Soc., 121, 1922, 29 – 47
- [67] R.V.Hoffman, , 2010 , "Organic chemistryanintermediate text",2nd ed Sons , Inc.America,P.315.
- [68] C. T.K.Kumar , J.Keshavayya , T.Rajesh and S.K. Peethambar , 2013,Itnte.J.Pharmacy Pharmaceutical Sci.,5,1,296 – 301
- [69] S.Bondock , A.Gaber and A.Tudda , 2017 , ARKIVOC , 113-156.
- [70] M.A.Awad and H.J.Mohammed ,2014, Chem. Sci. Transactions , 3, 3.
- [71] G.A. Lawrance , 2014, Introduction To Coordination Chemistry, p14
- [72] J. Eric, Underwood, 1977, "Trace Elements in Human and Animal Nutrition", 4th Ed., academic press New York .
- [٧٣] مهدي ناجي زكوم ، ١٩٨٦ ، ((كيمياء العناصر الانتقالية)) ، مطبعة جامعة البصرة ، جامعة البصرة ، ٣٨٠ - ٣٨٩
- [74] V.S.A.Devil and V.K.Reddy,2012,International Journal of Analytical Chemistry ,201,8,1-12
- [75] A.Safavia, H.Abdollahib,M.R.H Nezhada and R.Kamalia,2014, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 60, 12, 2897-2901..
- [76] S.Y. Afifi, A . Kh. Ghonaim , B.M.M.Atia and H.F.Ali,2014,Arab Journal of Nuclear Science and Applications,47,1,61-74.
- [77] H.Asfour , and A.M . Anwer, 2015, Alexandria Journal of Veterinary Sciences, 47,1, 38-46.
- [78] R.A. Nalaeade, A.M. Nalawade, G.S. Kamble,M.A. Anuse,2015, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 146,5,297-306

- [79] A.F.Hussein , R.S. Hatam and I.M. Sheheed ,2016 , In.J.of Pharm.Res.,6,4,398-401.
- [80] D.Admasu¹, D.N.Reddy and K.N. Mekonnen,2016, Tigray, Ethiopia using heterocyclic thiosemicarbazone, SpringerPlus,5,1169,2-8
- [81] A.Z. Zalov, A.M. Maharramov, A.T. Huseynova, K.A. Kulier, K.O. Isgenderova, and Y.C. Gasimova, 2017, Open Access Journal of Science,1,4,2-7
- [82] E. N. Mezaal ,K. A. Sadiq, A. N. Zaki, R. M. Rumez, 2017, Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Science ,30,1,96-106
- [83] D.Afzali , N.Jandaghi and M.Taher , 2017, Journal of the Chilean Chem. Society University of kerman ,Iran , 56,1,223-229..
- [84] S. Hadi, I. Qahtan and Th. Jawad, 2017, Int J Chem Sci., 15,1,107.
- [85] N. S. Gwaram, 2017 , Chem Search Journal , 8,2, 56 – 67.
- [86] F.pita , A.Castilho,2018,Thesis, University of Coimbra, 22 -26 .
- [87] S. Omarova, S. Demir and M. Andac,2018, Journal of Taibah University for Science, 10,5,1658-3655.
- [88] K. S. Subudhi , D. Sreevani , K.A. Rao ,2019, International Journal of Research and Analytical Reviews (IJRAR),6,1,809-817
- [89] Dh. Mohammed , E.Rafid and M .A . Al – Da’amy , 2020 ,Al-Bahir Quarterly Journal for Natural and Engineering Research and studies , 12,23,73 – 80 .
- [90] Y.Mussa,A.Ghali and A. Hussei , 2020, Indian Journal of Forensic Medicine & Toxicology, January,14,1,1147-1152.
- [91] A. F.Wells, 2012, Structural inorganic chemistry , Oxford university press
- [92] N.Greenwood , A.Earnshow , 1997 , Chemistry of the Elements , second Ed . , Elsevier , Oxford , .P.1174
- [93] A.Frak , A.Mohammed and E.Esam , 2014,Kufa Journal of Science , 9,1-14.

- [94] B. Waled Al- Mofti and A. Al- Azrak , 2021, Journal of Nature, Life and Applied Sciences , 5,2,91-100.
- [95] H.Mohammed ,2014,Chemical Science Transactions,3,3,1115-1123.
- [96] A.Z.Zaloval and K.B.Gavazov,2014,Chemistry Journal,4,5,20-25.
- [97] Z.X.Zhao and C.X.N.Zhang,2015, Journal of Applied Spectroscopy ,82,5,882-887.
- [98] M .S . Raol , P .S . Khan and P . R . Reddy,2015 , Der Pharmacia Lettre , 7,7,281-286..
- [99] O. Tokusoglu , S. Aycan , S. Akaliu , A.S.Kocak and N. Ersoy, 2016, J. Agric. Food Chem, 52,1795-1799.
- [100] M.R.Moghadam, S.M.P.Jahromi and A.Darehkor, 2016, US National Library of Medicine National Institutes of Health , Food Chemistry , 192 , 1, 424-431
- [101] N.Hussein and R.Taher ,2017, Journal of Natural and Applied Science , 21,2,332,337.
- [102] A.Weldeabzgi,D . Reddy and K . N . Mekonnen ,2017 , Communications in Soil Science and Plant Analysis , 48, 4 , 332-341
- [103] R.Taher , I.Kadhim and S.Aqeel ,2018, ,Kufa Journal of Science,1,1-10.
- [104] Q.Han,Y.Huo and L.Yang ,2018,Journal of the American Chemical Society,23,10,2597.
- [105] A. Mirabi,2019, Journal of Chemical Health Risk, JCHR,9,1, 35-50.
- [106] B.H. Al-Zaidi. ,M . Mujbel and A. Hussein Ismail , 2019, Journal of Applied Pharmaceutical Science, 9,4,45-57
- [107] E.Rafid , 2019,M.S.C.Thesis University of Kerbala
- [108] E. Rafid , M . A . AL-Da'amy and S. H. Kadhim , 2020, International Journal of Pharmaceutical Quality, 11,1, 93-100 .
- [109] R. Muthuselvi , 2020, Pharmaceutical Analytical Chemistry , 3,3,1- 4.

- [110] D. Nicholls, 2017, Complexes and first-row transition elements. Macmillan International Higher Education.
- [111] نعمان النعيمي ، ١٩٨٠ ، “الكيمياء اللاعضوية”، الطبعة الأولى ، جامعة بغداد
- [112] F. A . Amaral and A. M. Bernardes, 2014, Minerals Engineering, 60, 1-7
- [113] H. B. Chen , T. M . Lu, and Y. B. Zhai,., 2015, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25,11 , 3604-3610.
- [114] I. Delimaris , and S. M. Piperakis, 2011, Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach. Molecular biology international,
- [115] M.Abdulrahman,2013,. Iraqi Journal of Veterinary Sciences, 27,1, 61-63.
- [116] R. Crichton ,2012 . Biological inorganic chemistry: a new introduction to molecular structure and function. Elsevier.
- [117] A.Khaliq , Rhamdhani, M. A. Brooks, and G. Masood ,2014, Resources Journal , 3 ,1 , 152-179
- [118] H.Asfour and A. M Anwer , 2015, Alexandria Journal of Veterinary Sciences, 47 ,1,, 38-46
- [119] G.S. Kamble, S.S. Kolekar and M.A. Anuse, 2011, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 78, 5, 1455-1466
- [120] H.J.Mohammed and F.Abbas, 2013,Baghdad Science Journal ,10,3,977-985
- [121] A.A.Ghali , 2014,Iraqi National Journal of Chemoistry , 53,4,11-19.
- [122] S.Chandram and J.Ramkumar ,2014,Indian J.of Advances in Chem.Sci.,2,3,134-139.
- [123] K. Kiran, 2014, international journal of science, engineering and technology,2,4.20-31
- [124] M.B. Halli, K. Mallikarjun and S. Suryakant,2015, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research,7,3,1797-1804.
- [125] S.O.Baban,2015,Journal of ZankoySulaimani,17,4,315-324.
- [126] A.S.Amin,2015,Arabian J. of Chem.7,5,713 – 719.

- [127] A.R. Ipeaiyeda and A.R. Ayoade .2017, University of Ibadan ,Applied Water Science,7,8,4449-4459
- [128] U. B.Barachea,A. B.ShaikhaT. N.L.Ganesh, S.K.Mansing A.A.Shashikant and H.Gaikwad,2018 , Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,189,15,443-453
- [129] E. Rafid , M. A. AL-Da'amy and S. H. Kadhim,2019, Indonesian Journal of Chemistry,20,5,1080-1091.
- [130] M.Faraji, M.P. Mohammad, F.Aryanasab, M. Shabani, 2019,Journal of the Iranian Chemical Society,16,8,1579-1589...
- [131] I.Saeed , S.K.Abbas, A.F.Khudhair and H.Alesary,2019,Research Journal of Pharmacy and Technology,12,5,2116-2122.
- [132] k.S. Subudhi,D.Sreevani and K.A.Rao,2019,International Journal of Research and Analytical Reviews (IJRAR) , 6,1,809 -817.
- [133] R. Saad, I. Mahdi and A. Frak ,2020, Baghdad Science Journal, 17,1 , 287-294
- [134] N. Hazem Saleem and A. Dhyaa Abdulla , 2020, Basic Edu. Res. J., 16,4,870-891.
- [135] S. Alharthi and H. Al-Saidi , 2020, Applied Science Journal , 10,3895, 1-17.
- [136] K.J.AL-Adilee,H.Habeeb and M.Dawood,2016, Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci .7,4,2882-2905
- [137] C.L. Dunn and D.D. Pandya,2013, The Chemistry and Bacteriology of Public Health,45,3,1-9.
- [138] A. Hulanicki, M.M. Zurawska and S. Glab,2013, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering,110,1,1-4.
- [139] K.J. AL-Adilee, A.K. Abass and A.M. Taher,2016, Journal of Molecular Structure, 1105,6,378-397.

- [140] A.J.Jarad , D.T.A.Al-Heetomi and R.A.Hashim , 2015 , Chem. Master Res. , 7,8,17 -32
- [141] J. S.Renny, L. L.Tomasevich, E. H.Tallmadge, and D. B. Collum, 2013 , Angewandte Chem. International Edition , 52, 46, 2.
- [142] W.O.Obonga , E.O.Omeje , P.F.Uzor and M.O.Ugwu , 2011,Tropical J.of pharm.Res.,10,6,817-823.
- [١٤٣] الحيدري – عبد المحسن عبد الحميد ، ١٩٩٢ ، التحليل الكيمياءى الاولى ، بغداد ، مطبعة جامعة بغداد ، ص١٦٧,١٦٨,١٧٤
- [144] C.Y.Duan , Y.P.Tian,X.Z.You and T.C.Mak , 1997, Polyhedron , 16,23,4097-4103
- [145] Z. Mohammed and A.A.Ali, 2013, ntreational J .Current Rese.5,12, 3705-3710
- [146] K.El-Baradie, R.El-Shakwy , H.El-Ghamry and K.Sakai , 2014, Spes.Chem.Acta, 121,180.
- [147] M.S.Masoud , A.E.Ali , S.SHaggag , and N.M.Naser, 2014, Spectro Chimica Acta, 120 , 505.
- [148] M. B.Halli, K.Mallikarjun, and S.Sadu Suryakant , 2015 , Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7,3, 1797-1804.
- [149] R.K. Ahmed , 2003, M.Sc.Thesis University of Baghdad.
- [150] A.Frak , H.Hamedawy and S.Yaser , 2009,Kerbala University Scientific Journal ,7,2,1-9
- [151] A.A. AL-Khafagi , M.S.Mashkooor and M.K. Kahlol , 2020, Sys Rev Pharm,11,12,1655-1660.
- [152] A.Mohammed and S.H.Kadhun , 2020, M.S.C. Thesis University of Babil
- [153] E.H. Zimam and R.A . Khadir,2018,Oriental Journal of Chemistery,34,1,217-228.
- [154] N. Abdulhasan , 2002, M.S.C. Thesis University of Babil .

- [155] A.Frak Hussain , 2007, Natinal Journal of Chemistry , 27,377-391.
- [156] AA.Mohammed , A.Frak Hussain and E.Esam , 2014, Kufa Journal of Chemistry Science , 9, 1-14.
- [157] Z.Marczenko , (“Spectrophotometric Determination of Elements”) John Wiely and Sons , Inc., Warsaw, 1976,3.
- [158] Q.Lin, P. Chen , J .Liu , Y.P.Fu , Y.M.Zhang and T.B.Wei , 2013 , Trakia Journal of Science , 98,11, 100-105 .
- [159] W.C.Vosburgh and G.R. Cooper, 1941,J. Am.Chem.Soc.,63,11,437.
- [160] A.Frak , S.M.Hadawy and R.A.Gzaa,2013, Nati J. University of Karbala,11,3,220-231
- [161] A.B.wadekar and D.T.Tayade ,2016, Int.J.pharmacy Pharm . Res.,6,4,684-688.
- [162] A. yaseen , 2011, Baghdad Science Journal, 8,4,996-1004.
- [163] A.Kianfar and I.Abroshan , 2013,Chem.Sci.Trans.,2,1,17-24.
- [164] Sh.Abdulameer , S.Mahdi and A.Hammoud , 2014 , M.S.C Thesis Karbala university .
- [165] S.T.Al-Ramadhani , 2014, Raf . J. Sci.,University of mosul, 25,2,44-56.
- [166] N. D. Khupse and A. Kumar , 2015, Phys. Chem. Chem, Phys., 17, 475-482
- [167] J. Hadi and H. Jarallh, 2013, Res.J. Pharmac. Biological and Chemical Sci., 4,1, 292-301
- [168] K.J. AL-Adilee and D.Y.Fanfou , 2012, J .Chem.Chem.Eng.6, 1016-1028.
- [169] H.Abed ,A. AL-Sherefy and H.Mohammed , 2016, Journal of the College of Basic Education , 22,95,1-14.
- [170] N.Ganim and M.Hasan, 2018 , J. Edu. & Sci. ,27,4,1-28.
- [171] K. J. Ali, A. M. Ali and R. K. Mihsun , 2008 , Babylon University for pure and Applied Sci.,15,3,1026.
- [172] A.J.Zare and P.Ataeinia , 2012, Life Science Journal ,9,4,2396 – 2400 .
- [173] K.J.AL-Adilee and H.M.Hesson , 2015, J.Chem.Pharm.Res.,7,8,89-103.

- [174] K.J.AL-Adilee , A.K.Abass and A.M.Taher , 2016, J.Mole . Struct. ,1105,378-397
- [175] K.J. AL-Adilee , A.Khamis and Z.H.Al –Hamdiny, 2013,Asian .J.Chem.,25,18,10475-10481.
- [176] S.Sharma , K.K.Ararindakshan , 2013, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Science 3,3,109-116.
- [177] S.Demir , A.O.S.Glu,S . Guler , N.Dege and M.Sonmez , 2016, Journal of Molecules Structure ,1118,5,316-324.
- [178] M. A. Korai , G. A. Shar , Gul A. Soomro , A. Ahmad , F. Jalal and M. S. Ashiq , 2020 ,Environmental Progress & Sustainable Energy, 39,3,1-7.
- [179] B. Waled Al- Mofti and A. Al- Azrak , 2021, Journal of Nature, Life, and Applied Sciences,5,2,91-100.

Abstract

This study involves synthesis and identification of a new azo reagent , The reagent was synthesized by reacting of P-aminoacetophenone with P-nitroaniline in the first step by diazotization reaction , then reacting with 4,5-diphenylimidazole as a second step to give the reagent 1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl) phenyl) -N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine(DMIPNI) .

The reagent was characterized by using FT-IR spectroscopy and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy . Metal complexes with Co(II),Ni(II),Cu(II) were prepared. The ligand and their complexes were characterized by FT-IR spectroscopy and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.The physical data were investigated such as molar electrical conductivity, melting point and magnetic sensitivity.

The optimal conditions for the formation of these complexes were studied such as acidic function, reagent concentration , time the stability of the formed complexes , effect the temperature on stability of the complexes , the order in which the concentrations of reaction components are added and that obey Beer- Lambert's law were determination by calibration curve within the range (0.05-1.00) $\mu\text{g} / \text{mL}$ for Cobalt(II) complex and (0.01 – 1.00) $\mu\text{g} / \text{mL}$ for Nickel(II) and Copper(II) complexes .

The sandell sensitivity, molar absorption coefficient and correlation coefficient were determined and they were as follows($3.7 \times 10^{-4} \mu\text{g} / \text{cm}^2$, $2.96 \times 10^{-5} \mu\text{g} / \text{cm}^2$, $7.41 \times 10^{-5} \mu\text{g} / \text{cm}^2$), ($0.16 \times 10^6 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $0.198 \times 10^7 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $0.857 \times 10^6 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) , (0.9996,0.9998,0.9995) for Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) complexes respectively.

The equivalence of the constituent complexes was studied by finding the ratio of metallic ion to reagent (M:L) using molar ratio method and continuous variation method, the results indicate that the ratio was (1:2) (metal: reagent) for all complexes.

The stability constants were calculated to be (12.1359×10^{10} L / mol), (3.4515×10^{10} L / mol) and (15.0866×10^{10} L / mol) for Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) complexes respectively.

In addition to that, thermodynamic function ΔG° , ΔH° and ΔS° were calculated for the synthesis complexes at different temperature (288, 298, 308, 318, 328, 338)K, it was found that the stability constants of complexes decreases with increasing temperatures because it is exothermic reactions and that the reactions of formation of all complexes occur spontaneously. The charge of the dissolved complexes was determined using the electrical conductivity and magnetic sensitivity and the results showed that all of complexes are uncharged, and from it we conclude that the complexes formed are octahedral.

Also, the precision, accuracy and sensitivity of the spectral analytical method used were determined using standard solutions of selected ions with standard solutions of reagent from which the standard deviation, relative standard deviation and the relative percentage error whose limits were not exceeding (± 5) and percentage recovery for three different concentrations it was concluded that the spectral method used is of good accuracy, precision and sensitivity.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Kerbala
Collage of Education for Pure Science
Department of Chemistry



**Spectrophotometric determination of Co(II), Ni(II) and
Cu(II) metal ions Using a New Azo - Schiff Reagent
(DMIPNI)**

A Thesis Submitted to

**Council of the College of Education for Pure Sciences- University
of Kerbala in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Master's Degree in Chemistry**

By :

Alaa Abd Ali Nayif Hasan

Bachelor of Education in Chemistry / Kerbala University 2015

Supervised by :

Prof.Dr. Muneer A. Abbas Al-Da'amy

Prof. Salih H. kadhim

1443A.H

2021A.D