



جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

استخدام طريقة طيفية انتقائية لتقدير ايونات العناصر Co(II) ,
 Cd(II) و Pb(II) بواسطة معقداتها مع ليكاندي شف (PTMH) و
(MMPH)

رسالة مقدمة إلى :

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة , جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة
الماجستير في علوم الكيمياء

كتبت بواسطة:

محمد وصفي طاهر

بإشراف:

أ.م.د. ساجد حسن كزار

الأشراف الثاني:

أ.د. هيثم دلول حنون

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ

الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ

صَلَّى اللَّهُ عَلَيْكَ يَا

{سورة البقرة الآية (٣٢)}

إقرار المشرفين

نقر بأن إعداد هذه الرسالة الموسومة:

[استخدام طريقة طيفية انتقالية لتقدير ايونات العناصر Cd(II),Co(II) و Pb(II) بواسطة معقداتها مع ليكاندي شف (PTMH) و (MMPH)] قد جرى تحت اشرافنا في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء للطالب (محمد وصفي طاهر).



التوقيع:

المشرف: هيثم دلول حنون

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية العلوم

التاريخ: 2022/ /



التوقيع: سجاد حسن كزار

المشرف: سجاد حسن كزار

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2022/ /

توصية السيد رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصيات المقدمة اعلاه من الأساتذتين المشرفين ، أحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراسيتها وبيان الرأي فيها .

التوقيع: سجاد حسن كزار

الاسم: أ.م.د. سجاد حسن كزار

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

المنصب: رئيس قسم الكيمياء

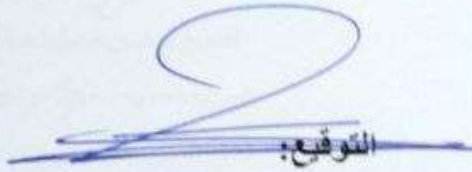
التاريخ: 2022/ /

إقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة :

[استخدام طريقة طيفية التخلابية لتقدير ايونات العناصر Cd(II),Co(II) و Pb(II) بواسطة معقداتها مع ليكاندي شف (PTMH) و (MMPH)]

التي قدمها الطالب محمد وصفي طاهر قد جرى تقويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء .


التوقيع:

الاسم: مسلم مالك الاسدي

المرتبة العلمية: استاذ دكتور

مكان العمل: كلية العلوم الاصلح

القرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه نشهد بأننا قد اطلعنا على الرسالة | استخدام طريقة تطبيقية التقلبية لتقدير ايونات العناصر $Pb(II)$ و $Cd(II)$ و $Co(II)$ بواسطة معقداتها مع ليكاندي شيف (PTMH) و (MMPH) المقدمة من قبل الطالب (محمد وصفي طاهر سرزه) كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير / قسم الكيمياء ، وبعد اجراء المناقشة العلمية العلنية وجد ان الطالب مستوفي لمتطلبات الشهادة وعلية نوصي بقبول الرسالة بتقدير () .

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. يحيى كمال خليل

المرتبة العلمية: استاذ

مكان العمل: جامعة بغداد ، كلية العلوم

التاريخ / / 2022

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. حسن فهيم لعمه

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

مكان العمل: جامعة كربلاء ، كلية العلوم

التاريخ / / 2022

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. ماجد جاري محمد

المرتبة العلمية: استاذ

مكان العمل: جامعة الكوفة ، كلية العلوم

التاريخ / / 2022

عضو ومشرفا

التوقيع:

الاسم: هيثم نول حنون

المرتبة العلمية: استاذ

مكان العمل: جامعة كربلاء ، كلية العلوم

التاريخ / / 2022

عضو ومشرفا

التوقيع:

الاسم: د. ساجد حسن كزار

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

مكان العمل: جامعة كربلاء ، كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ / / 2022

مصادقة السيد عميد الكلية المحترم

التوقيع:

الاسم: د. حميدة عهوان سلمان

المرتبة العلمية: استاذ

المناصب: عميد كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ / / 2022

إلى اعلام الهدى ومصابيح العلم والتقى والعروة الوثقى.....

إلى اعلام الهدى ومصابيح العلم والتقى والعروة الوثقى.....

محمد (صلى عليه واله وسلم) وآله الطاهرين ...

من أنار لي دربي ، وزرع الطموح في نفسي ، وكان سنداً ومعلماً وموجهاً لي طول الطريق

مثلي الأعلى والدي...

من كانت دعواتها نوراً يضيئ دربي وسوراً يحميني التي لولا تضرعها إلى الله لما كتب لي حسن التوفيق

أمي...

(عسى أن يوفقني الله لابتغاء مرضاتهم)

الينابيع التي روت أرض الأخوة حباً وولاء.....

أخوتي وأخواتي ...

القلوب العامرة بالمحبة والوفاء.....

اصدقائي وزملائي الاوفياء...

إلى اعلام الهدى ومصابيح العلم والتقى والعروة الوثقى.....

إلى اعلام الهدى ومصابيح العلم والتقى والعروة الوثقى.....

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن أعمل صالحاً ﴾ ترضاه

وَأَدْخَلَنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ ﴿ النمل 19

اتقدم بالشكر إلى من أنطق اللسان وأسمع الأذان وعلم الإنسان وأبدع الجمال.... إلى ربي وخالقي ومعيني
جل ثناؤه وتقدست أسماؤه أحمده وأشكره على التوفيق والنجاح، والصلاة والسلام على نبينا محمد (ﷺ) وعلى
آله وأصحابه أجمعين وبعد ...

يقتضي واجب الوفاء أن أسدي جزيل شكري وبالغ ثنائي إلى الدكتور الفاضل (ساجد حسن كزار) و الدكتور
الفاضل (هيثم دلول حنون) اللذان مهما قلت فلن أوفيها جزء من حقهما في توجيههما إياي وعلى ما قدماه
لي من وقتهم الثمين وتوجيهاتهما السديدة وآرائهما العلمية الرصينة ، فكان لهما الفضل في إخراج الرسالة ،
بشكلها ومضمونها الحاليين وفي تذليل الكثير من الصعاب التي واجهتني عند إعدادها فجزاهما الله عني وعن
العلم الذي حمل أمانته خير الجزاء ووهبهما الصحة والعافية وأعانهما على كلمة الحق .

كما أقدم احترامي وثنائي الجليلين لوالدي وأخواني وأخواتي لتقديمهم العون والمساعدة طيلة فترة دراستي
كما يطيب الي ان اشكر الاستاذ (اسامة حميد رشيد) والاستاذ (محمد طاهر عيسى) في (مختبر الابحاث
والفحوصات الكيميائية) جامعة كربلاء- كلية التربية لما قدموه من مساعدة في تسهيل اجراء فحص عينات
(FT-IR) ، والست (سلوى جاسم) لمساهمتها في قياس درجة الانصهار. وأتوجه بالشكر الى جميع المنتسبين
في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة كربلاء . واخص شكري الى الاستاذ (عبد
المطلب بدر منهي) لكل ما قدمه من مساعدة . والاستاذ (زهير علي مهدي) لمساهمته لتوفير
أدوات ومواد العمل ... اتمنى لهم جميعا التوفيق.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ : محمد وائل ظافر
٢٠١٤

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير وتشخيص ليكاندين جديدين من قواعد شيف لتقدير ايونات العناصر (الكوبلت، الكادميوم، الرصاص) باستخدام طريقة طيفية انتقائية. تم تحضير phenyl-2- (PTMH) (phenylhydrazine) بطريقة التصعيد من تفاعل (thiophen-2-ylmethylene)hydrazine مع (thiophene-2-carbaldehyde).

أما [(3-methylthiophen-2-yl)methylene]-2-phenylhydrazine (MMPH) حضر من تفاعل (phenylhydrazine) مع (3-methylthiophene-2-carbaldehyde) بطريقة التصعيد.

شخص الليكاندين بالطرق الطيفية المتاحة. طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي (^1H-NMR)، طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون ($^{13}C-NMR$)، طيف الكتلة (Mass spectrum)، طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية وقياس درجة الانصهار، حضرت معقدات مع ايونات الكوبلت (II) والكادميوم (II) والرصاص (II).

كذلك تم تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات مثل تركيز محلول الليكاند، الدالة الحامضية، المدة الزمنية لأستقراريه المعقدات المتكونة، تأثير درجة الحرارة على أستقراريه المعقدات وترتيب الاضافة، كما تم تعيين مديات التراكيز التي تطاوع قانون بير - لامبرت من خلال منحنيات المعايرة ضمن مدى $0.14-5.8 \mu\text{g.mL}^{-1}$ بالنسبة لمعقد الكوبلت، و $0.28-11.2 \mu\text{g.mL}^{-1}$ لمعقد الكادميوم و $0.51-20.7 \mu\text{g.mL}^{-1}$ لمعقد الرصاص ولكلا الليكاندين من أجل تحديد حساسية ساندل لطريقة التقدير الطيفية حيث كانت النتائج لليكاند (PTMH) ($2.776 \times 10^{-3} \mu\text{g.cm}^{-2}$ ، $8.2585 \times 10^{-4} \mu\text{g.cm}^{-2}$)، ومعامل الامتصاص المولاري ($7.136 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)، ($8.9774 \times 10^{-3} \mu\text{g.cm}^{-2}$)، ومعامل الارتباط (0.999 ، 0.9995)، ($2.308 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، $4.048 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)، (0.9994)، لمعقدات (الكوبلت والكادميوم والرصاص) على التوالي. بينما كانت النتائج لليكاند (MMPH) ($1.0882 \times 10^{-2} \mu\text{g.cm}^{-2}$ ، $2.16175 \times 10^{-3} \mu\text{g.cm}^{-2}$ ، $9.8287 \times 10^{-4} \mu\text{g.cm}^{-2}$)، ($1.904 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، $5.2 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، $5.996 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)، (0.9998 ، 0.9989 ، 0.9993) لمعقدات (الكوبلت والكادميوم والرصاص) على التوالي. درست تكافؤية المعقدات المحضرة عبر ايجاد نسبة الايون الفلزي إلى الكاشف (M : L) باستخدام طريقة النسب المولية

وطريقة التغيرات المستمرة وتشير النتائج إلى أن النسبة كانت (2:1) لجميع المعقدات ، حسبت ثوابت الاستقرارية $L.mol^{-1}$ (2.0544×10^{10} ، 6.7640×10^9 ، 3.6150×10^9) لمعقد الكوبلت والكاديوم والرصاص على التوالي لليكاند (PTMH) ، بينما كانت نتائج ليكاند (MMPH) $L.mol^{-1}$ (4.9011×10^9 ، 2.0032×10^{10} ، 2.2907×10^9) لنفس المعقدات على التوالي . جرى حساب الدوال الثرموديناميكية ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) للمعقدات المحضرة قيد الدراسة عند درجات حرارية (288-388k) 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 . كذلك تم دراسة حركيات التفاعل لكل عنصر باستخدام معادلات من الرتبة الأولى و الرتبة الثانية الكاذبة ، وقد وجد أن المعادلة من الرتبة الثانية هي الأكثر انطباقا لكل من (الكوبلت ، الكاديوم والرصاص) ولكلا الليكاندين ، وقد تم حساب ثابت سرعة التفاعل و معدل سرعة التفاعل لكلا الليكاندين لنفس المعقدات.

حددت توافقية ، ضبط الطريقة التحليلية الطيفية المستخدمة باستعمال محاليل قياسية من الايونات المنتخبة مع محاليل قياسية من الليكاند ومنها حساب كل من الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي والخطأ النسبي المئوي الذي كانت حدوده لا تتجاوز (± 5) ونسبة الاستيعادية بثلاثة تراكيز مختلفة ، امتازت الطريقة الطيفية المستخدمة بكونها ذات دقة وضبط وانتقائية جيدة .

فهرس المحتويات

الفصل الاول/الجزء النظري

الصفحة	العنوان	التسلسل
I – II	الخلاصة	
V- VI	فهرس المخططات والمعادلات	
VI – IX	فهرس الأشكال	
IX–X	فهرس الجداول	
XI	قائمة المختصرات	
32-1	الفصل الاول / المقدمة	1
2,1	مقدمة عامة	1.1
2	قواعد شف	2.1
4,3	طرائق تحضير قواعد شف في الوسط الحامضي والقاعدي	3.1
4,3	التفاعل التكتيفي في الوسط الحامضي	1.3.1
4	التفاعل التكتيفي في الوسط القاعدي	2.3.1
5	ميكانيكية تحضير قواعد شف	4.1
7,6	بعض خصائص قواعد شف	5.1
10-7	تطبيقات قواعد شف	6.1
11,10	الكيمياء الفراغية لقواعد شف	7.1
14-12	تصنيف معقدات قواعد شف حسب المواقع المانحة	8.1
12	معقدات قواعد شف احادية السن	1.8.1
13	معقدات قواعد شف ثنائية السن	2.8.1
13	معقدات قواعد شف ثلاثية السن	3.8.1
14	معقدات قواعد شف متعددة السن	4.8.1
15	الدراسات الطيفية لقواعد شف	9.1
15	أطياف الأشعة تحت الحمراء	1.9.1
15	أطياف فوق البنفسجية – المرئية	2.9.1
29-16	كيمياء ومعقدات الكوبلت والكادميوم والرصاص	10.1
20-16	كيمياء الكوبلت	1.10.1
24-21	كيمياء الكادميوم	2.10.1
29-25	كيمياء الرصاص	3.10.1
31,30	أثر العناصر الثقيلة (كوبلت ، كادميوم ، رصاص) على البيئة	11.1
30	أثار الكوبلت في البيئة	1.11.1
31,30	أثار الكادميوم في البيئة	2.11.1

31	أثار الرصاص في البيئة	3.11.1
32	أهداف الدراسة	12-1
47-33	الفصل الثاني / الجزء العملي	2
33	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
35,34	الاجهزة المستخدمة	2.2
37,36	تحضير الليكاندين	3.2
36	تحضير ليكاند (PTMH)	1.3.2
37	تحضير ليكاند (MMPH)	2.3.2
38	تحضير محاليل الليكاند	4.2
38	تحضير محلول الليكاند (PTMH)	1.4.2
38	تحضير محلول الليكاند (MMPH)	2.4.2
38	تحضير المحاليل القياسية	5.2
38	تحضير محلول أيون الكوبلت	1.5.2
38	تحضير محلول أيون الكادميوم	2.5.2
38	تحضير محلول أيون الرصاص	3.5.2
39	تحضير المحلول المنظم	6.2
39	تحضير محلول المرجع (بلانك)	7.2
39	الاختبارات الأولية	8.2
39	قياس الطول الموجي الاعظم لليكاندات المحضرة	1.8.2
39	تعيين الطول الموجي الاعظم للامتصاص للمعقدات المحضرة	2.8.2
47-40	دراسة الظروف الفضلي	9.2
40	دراسة تأثير الدالة الحامضية	1.9.2
41,40	دراسة تأثير تركيز الليكاند	2.9.2
41	دراسة زمن الاستقرارية	3.9.2
41	دراسة تأثير درجة الحرارة	4.9.2
42,41	دراسة تأثير ترتيب الاضافة	5.9.2
42	دراسة منحنى المعايرة	6.9.2
43,42	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.9.2
43,42	طريقة النسب المولية	1.7.9.2
43	طريقة التغيرات المستمرة (جوب)	2.7.9.2
44,43	دراسة استقراريه المعقدات في محاليلها	8.9.2
44,45	دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية لتكوين المعقدات	9.9.2
46,45	دراسة حركية المعقدات	10.9.2
47,46	المعالجة الاحصائية للنتائج	11.9.2
46	التوافق	1.11.9.2
47	الضبط (الدقة)	2.11.9.2
93-48	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	3
49,48	أطياف الاشعة تحت الحمراء لقاعدتي شف	1.3
51,50	أطياف الرنين النووي المغناطيسي لقاعدتي شف	2.3
50	طيف الرنين المغناطيسي البروتوني لقاعدة شف (PTMH)	1.2.3

51	طيف الرنين المغناطيسي البروتوني لقاعدة شف (MMPH)	2.2.3
53,52	طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون لقاعدتي شف	3.3
52	طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون لقاعدة شف (PTMH)	1.3.3
53	طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون لقاعدة شف (MMPH)	2.3.3
55,54	اطياف الكتلة	4.3
54	طيف الكتلة لليكاند (PTMH)	1.4.3
55	طيف الكتلة لليكاند (MMPH)	2.4.3
57,56	الاطياف الالكترونية لليكاندين المحضرين (PTMH) و (MMPH)	5.3
58	اطياف الامتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاندات ومعقداتها	6.3
89-59	دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعقدات	7.3
60,59	دراسة تأثير الدالة الحامضية	1.7.3
62-60	دراسة تأثير تركيز الليكاند	2.7.3
63,62	دراسة تأثير الزمن	3.7.3
65-63	دراسة تأثير درجة الحرارة	4.7.3
66,65	دراسة تأثير ترتيب الاضافة في تكوين المعقدات	5.7.3
70-66	دراسة منحنى المعايرة	6.7.3
75-70	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.7.3
72-70	طريقة النسب المولية	1.7.7.3
75-73	طريقة التغيرات المستمرة (جوب)	2.7.7.3
76,75	دراسة حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة	8.7.3
81-76	دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) لتكوين المعقدات	9.7.3
86-81	دراسة تعيين الدوال الحركية لتكوين المعقدات	10.7.3
88-86	المعالجة الاحصائية للنتائج	11.7.3
87,86	التوافق	1.11.7.3
88,87	الضبط	2.11.7.3
89	الاشكال الفراغية المقترحة لمعقدات كلا الكاشفين	12.7.3
90	الاستنتاجات	8.3
91	التوصيات	9.3
109-92	المصادر	
A-B	Abstract	

فهرس المخططات والمعادلات

الصفحة	عنوان المخطط	التسلسل
3	التفاعل التكتيبي لقواعد شف في الوسط الحامضي	1-1
4	دور الحامض في تحضير قاعدة شف	2-1
4	تحضير قواعد شف في وسط قاعدي	3-1

5	ميكانيكية تحضير قاعدة شف في الوسط الحامضي	4-1
7	تحضير قاعدة شف من تكاثف الامينات الاليفاتية مع (Cyclohexene-1-carboxy aldehyde)	6-1
8	خطوات تحضير قاعدة شف المثبطة لتاكل الاستيل	8-1
9	تحضير قاعدة شف مشتقة من تكاثف (Salicylaldehyde) مع (aminophenylsulphone-4)	9-1
36	معادلة تحضير ليكاند PTMH	1-2
37	معادلة تحضير ليكاند MMPH	2-2

فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	التسلسل
6	استقرارية مركبات قواعد شف	5-1
8	صيغة المركب 2-[(2-mercaptophenylimino)Methylphenol]	7-1
9	المركبات الفسفورية الحاوية على مجموعة الازوميثين.	10-1
10	المركب المضاد للسرطان	11-1
11	الكيمياء الفراغية لقواعد ش.	12-1
11	حالة الاستقطاب لمجموعه الازوميثين	13-1
12	معقد لليكاند أحادي السن	14-1
13	معقد لليكاند ثنائي السن (N,N)	15-1
13	معقد لليكاند ثلاثي السن (N,N,N)	16-1
14	معقد لليكاند متعدد السن (N ₂ O ₂)	17-1
49	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (PTMH)	1-3
49	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (MMPH)	2-3
50	طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (PTMH)	3-3
51	طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (MMPH)	4-3
52	طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربوني لليكاند (PTMH)	5-3
53	طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربوني لليكاند (MMPH)	6-3
54	طيف الكتلة لليكاند (PTMH)	7-3
55	طيف الكتلة لليكاند (MMPH)	8-3
56	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (PTMH)	9-3

57	طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند(MMPH)	10-3
58	طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعدد الكوبلت والكادميوم والرصاص مع الليكاند(PTMH)	11-3
58	طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعدد الكوبلت والكادميوم والرصاص مع الليكاند(PTMH)	12-3
60	تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات مع الليكاند(PTMH)	13-3
60	تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات مع الليكاند (MMPH)	14-3
61	التراكيز الفضلى لليكاند (PTMH) مع الايونات الفلزية(II)	15-3
62	التراكيز الفضلى لليكاند (MMPH) مع الايونات الفلزية(II)	16-3
63	الزمن الازم لتكوين المعقدات مع الليكاند(PTMH)	17-3
63	الزمن الازم لتكوين المعقدات مع لليكاند (MMPH)	18-3
64	تأثير درجة الحرارة في تكوين المعقدات مع الليكاند(PTMH)	19-3
65	تأثير درجة الحرارة في تكوين المعقدات مع الليكاند(MMPH)	20-3
67	منحني المعايرة لمعدد الكوبلت(II) مع الليكاند(PTMH)	21-3
67	منحني المعايرة لمعدد الكادميوم(II) مع الليكاند(PTMH)	22-3
68	منحني المعايرة لمعدد الرصاص(II) مع الليكاند(PTMH)	23-3
68	منحني المعايرة لمعدد الكوبلت(II) مع الليكاند(MMPH)	24-3
68	منحني المعايرة لمعدد الكادميوم(II) مع الليكاند(MMPH)	25-3
69	منحني المعايرة لمعدد الرصاص(II) مع الليكاند(MMPH)	26-3
71	النسب المولية لمعدد الكوبلت(II) لليكاند(PTMH)	27-3
71	النسب المولية لمعدد الكادميوم(II) لليكاند(PTMH)	28-3
71	النسب المولية لمعدد الرصاص(II) لليكاند(PTMH)	29-3
72	النسب المولية لمعدد الكوبلت(II) لليكاند (MMPH)	30-3
72	النسب المولية لمعدد الكادميوم(II) لليكاند(MMPH)	31-3

72	النسب المولية لمعقد الرصاص (II) لليكاند (MMPH)	32-3
73	التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II) مع اليكاند (PTMH)	33-3
73	التغيرات المستمرة لمعقد الكادميوم (II) مع اليكاند (PTMH)	34-3
74	التغيرات المستمرة لمعقد الرصاص (II) مع اليكاند (PTMH)	35-3
74	التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II) مع اليكاند (MMPH)	36-3
75	التغيرات المستمرة لمعقد الكادميوم (II) مع اليكاند (MMPH)	37-3
75	التغيرات المستمرة لمعقد الرصاص (II) مع اليكاند (MMPH)	38-3
79	العلاقة بين $\log K_{st}$ و $1/T$ لمعقد الكوبلت (II) لليكاند (PTMH)	39-3
79	العلاقة بين $\log K_{st}$ و $1/T$ لمعقد الكادميوم (II) لليكاند (PTMH)	40-3
79	العلاقة بين $\log K_{st}$ و $1/T$ لمعقد الرصاص (II) لليكاند (PTMH)	41-3
80	العلاقة بين $\log K_{st}$ و $1/T$ لمعقد الكوبلت (II) لليكاند (MMPH)	42-3
80	العلاقة بين $\log K_{st}$ و $1/T$ لمعقد الكادميوم (II) لليكاند (MMPH)	43-3
80	العلاقة بين $\log K_{st}$ و $1/T$ لمعقد الرصاص (II) لليكاند (MMPH)	44-3
82	التفاعل من الدرجة الاولى لمعقد الكوبلت مع ليكاند (PTMH)	45-3
82	التفاعل من الدرجة الثانية لمعقد الكوبلت مع ليكاند (PTMH)	46-3
82	التفاعل من الدرجة الاولى لمعقد الكادميوم مع ليكاند (PTMH)	47-3
83	التفاعل من الدرجة الثانية لمعقد الكادميوم مع ليكاند (PTMH)	48-3
83	التفاعل من الدرجة الاولى لمعقد الرصاص مع ليكاند (PTMH)	49-3
83	التفاعل من الدرجة الثانية لمعقد الرصاص مع ليكاند (PTMH)	50-3
84	التفاعل من الدرجة الاولى لمعقد الكوبلت مع ليكاند (MMPH)	51-3
84	التفاعل من الدرجة الثانية لمعقد الكوبلت مع ليكاند (MMPH)	52-3

84	التفاعل من الدرجة الاولى لمعدد الكادميوم مع ليكاند(MMPH)	53-3
85	التفاعل من الدرجة الثانية لمعدد الكادميوم مع ليكاند(MMPH)	54-3
85	التفاعل من الدرجة الاولى لمعدد الرصاص مع ليكاند(MMPH)	55-3
85	التفاعل من الدرجة الثانية لمعدد الرصاص مع ليكاند(MMPH)	56-3
89	الشكل المقترح لمعقدات الايونات الفلزية (II) مع الليكاند(PTMH)	57-3
89	الشكل المقترح لمعقدات الايونات الفلزية (II) مع الليكاند(MMPH)	58-3

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	التسلسل
20-17	طرائق تقدير الكوبلت (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	1-1
24-22	طرائق تقدير الكادميوم (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	2-1
29-26	طرائق تقدير الرصاص (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	3-1
33	المواد الكيمياوية المستعملة ووزنها الجزيئي والشركات المصنعة ودرجة نقاونها	1-2
38	يبين الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية لليكاندين المحضرين	2-2
48	اهم الحزم الاساسية لأطياف الاشعة تحت الحمراء لقواعد شف	1-3
56	الانتقالات الإلكترونية وقيم الطاقة لليكاندين (PTMH) و(MMPH)	2-3
57	يبين الطول الموجي الاعظم لقاعدتي شف ومعقداتها	3-3
59	تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات مع الليكاند (PTMH)	4-3
59	تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات مع الليكاند(MMPH)	5-3
61	التركيز الافضل لليكاند(PTMH) مع الايونات الفلزية(II)	6-3
61	التركيز الافضل لليكاند(MMPH) مع الايونات الفلزية(II)	7-3
64	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الليكاند(PTMH)	8-3
64	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الليكاند(MMPH)	9-3

65	تأثير تعاقب الاضافة في امتصاصية معقدات الايونات الفلزية(II) مع الليكاند (PTMH)	10-3
65	تأثير تعاقب الاضافة في امتصاصية معقدات الايونات الفلزية(II) مع الليكاند (MMPH)	11-3
69	قيم معامل الارتباط ومعامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومطاوعة قانون بير- لامبرت وحد الكشف وحد التقدير لمعقدات الليكاند (PTMH)	12-3
70	قيم معامل الارتباط ومعامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومطاوعة قانون بير- لامبرت وحد الكشف وحد التقدير لمعقدات الليكاند (MMPH)	13-3
76	قيمة ثابت التفكك K لمعقدات الايونات الفلزية(II) مع الليكاند (PTMH)	14-3
76	قيمة ثابت التفكك K لمعقدات الايونات الفلزية(II) مع الليكاند (MMPH)	15-3
77	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعقدات الليكاند (PTMH) وعند خمس درجات حرارية	16-3
78	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعقدات الليكاند(MMPH) و عند خمس درجات حرارية	17-3
86	الدوال الحركية للمعقدات (PTMH)	18-3
86	الدوال الحركية للمعقدات (MMPH)	19-3
87	قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي لمعقدات الليكاند(PTMH)	20-3
87	قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي لمعقدات الليكاند(MMPH)	21-3
88	قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية لمعقدات الليكاند (PTMH)	22-3
88	قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية لمعقدات الليكاند (MMPH)	23-3

قائمة المختصرات

الرمز أو المختصر	المعنى
MMPH	1-[(3-methylthiophen-2-yl)methylene]-2-phenylhydrazine
PTMH	1-phenyl-2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine
¹³ C-NMR	13-Carbon nuclear magnetic resonance
Abs	Absorbance
pH	Acid function
R	Correlation coefficient
ΔH	Change in Enthalpy
ΔS	Change in Entropy
ΔG	Free energy
FT-IR	Infrared spectroscopy
K_{inst}	Instability constant
L:M	Ligand: Metal
L.O.D	Limit of Detection
L.O.Q	Limit of Quantification
λ_{max}	Maximum wavelength
ϵ	Molar absorption coefficient
¹ H-NMR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
K_1	Rate constant of the first order adsorption
Re	Recovery
%E _{rel}	Relative error
R.S.D	Relative standard deviation
S	Sandell function
K_{st}	Stability constant
S.D	Standard deviation
h	The initial adsorption rate
K_2	The rate constant of second order adsorption
t	Time
UV-Visib	Ultraviolet-Visible spectroscopy
qt	the concentration at any time
qe	the concentration at equilibrium

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

1.1. مقدمة عامة

General Introduction

تعرف كيمياء المركبات التناسقية (Coordination compounds) أو المعقدات الفلزية (Metal Complexes) بأنها المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات ، سواء كانت عضوية أو لاعضوية ، والتي تحتوي على أزواج إلكترونية غير مشتركة تسمى بالليكاندات⁽¹⁾، ويعد المركب $CoCl_3.6NH_3$ من أوائل المركبات التناسقية المحضرة من قبل العالم فيرنر (Werner) والذي يعد بحق الرائد في هذا المجال ، وقد اوضحت الكيمياء التناسقية موضع اهتمام وبحث مستمر منذ اكتشاف المركب المذكور عام 1789 ولعلها حازت في النصف الثاني من القرن المنصرم على مساحة واسعة في الكيمياء وذلك لتطورها السريع من الناحية العملية المتمثلة في تحضير المعقدات التناسقية ، فضلاً عن اسهامها في معرفة تراكيب هذه المعقدات وقد أدت هذه المعقدات دوراً مهماً ومتزايداً في شتى المجالات كالصناعة⁽²⁾ والزراعة⁽³⁾ والطب⁽⁴⁾ التي اختبرت واكدت اهميتها في الحياة المعاصرة .

تتشترك كل من العناصر الانتقالية⁽⁵⁾ و الممتلئة⁽⁶⁾ ، في تكوين المعقدات الفلزية، ولكلا النوعين من الفلزات يجب توفر أوربيبتالات مهياة طاقيا تماثل تلك الأوربيبتالات الموجودة على الذرة المانحة الداخلة في تركيب الليكاند ، ومن بين العدد الكبير من الليكاندات العضوية فقد عدت قواعد شف (Schiff bases) واحدة من أهم انواع الليكاندات والتي يمكنها تكوين الكثير من المعقدات التناسقية عن طريق منحها الالكترونات إلى العناصر عامة والانتقالية منها خاصة⁽⁷⁾ .

أصبحت دراسة المركبات التناسقية من المجالات الرئيسية والمهمة للأبحاث الكيميائية اللاعضوية لما تتميز به هذه المركبات من ألوان ، وخواص مغناطيسية وتفاعلات كيميائية متعددة⁽⁸⁾ ، من المعقدات او المركبات المهمة الملونة هي (قواعد شف)⁽⁹⁾ ، إذ تعد من المركبات العضوية المنتشرة بشكل واسع وذات استعمالات متعددة ومهمه في مجالات مختلفة .

وتختلف الليكاندات باختلاف المجاميع الفعالة المرتبطة في تركيبها الكيميائي ، أي قد تحتوي على مجموعة واحدة أو اكثر والتي تكون حاملة للون chromophoric group مثل (CN, CO ,CS) ويمكن ان تحتوي على مجاميع معوضه تعمل على زيادة الشدة اللونية ، يطلق عليها مجاميع مطورة للون Auxocromic group مثل (-SH , -Cl , -OH , -Br) بعضها يعمل على زيادة ذوبانية المعقدات الفلزية وزيادة حساسيتها المغناطيسية عند الاستعمال في مجال الكيمياء التحليلية ، كما أن هناك عوامل تؤثر على

تكوين المعقد الناتج عند تفاعل الليكاند مع الأيون الفلزّي منها طبيعة الأيون الفلزّي و تكافؤه و الكيمياء الفراغية للمعقد المتكون الذي يشكل الذرة أو الذرات الداخلة في تركيبته⁽¹⁰⁾.

لذا اظهرت قواعد شف الجديدة في هذه الدراسة لتحضير معقدات العناصر الانتقالية لاحتوائها على ذرات مانحة للإلكترونات .

Schiff Bases

2.1. قواعد شف

تم إعطاء هذا الاسم للمركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة الأيمين (imine) أو ما يعرف باسم مجموعة الأزوميثين (azomethine) والتي تتكون من ارتباط ذرة الكربون باصرة مزدوجة مع ذرة نتروجين (C=N)⁽¹¹⁾ ، حضرت قواعد شيف لأول مرة من قبل العالم الألماني هوغو شف (Hugo Schiff) من تكثيف الأيمينات الأولية الأليفاتية أو الأورماتية وبعض الأحماض الأمينية مع الألديهيدات والكيثونات الأليفاتية أو الأورماتية (مركبات الكربونيل)⁽¹²⁾ ، تتميز قواعد شف بكونها بلورات ملونة (غالبا باللون الاصفر) ، قاعدية ضعيفة تتحلل بالماء والحوامض القوية لتكون مركبات الكربونيل والامينات⁽¹³⁾.

تمثل البنية (R''R'-C=N-R) الصيغة العامة لهذا النوع من المركبات ، وقد تم تسميتها بالأنيل (anil) والبنزانيل (benzanil) عندما تمثل (R) حلقة بنزين معوضة أو غير معوضة ، بينما (R' و R'') هي مجموعة أليفاتية أو أورماتية أو ذرة هيدروجين (H) ، يتم تسمية الأيمينات على قواعد شف التي تمثل (R) منها حلقة معوضة أو غير معوضة ، بينما (R') تمثل ذرة هيدروجين ، أما مجموعة الألكيل أو الأريل فيتم تمثيلها بـ (R'')⁽¹⁴⁾ . تسمى قواعد شيف المشتقة من تكثيف الكيثونات بالأيمينات الأولية كيتيمينات (Ketimines) ، بينما تسمى المركبات المشتقة من تكثيف الألديهيدات بالالديمينات (Aldimines) ، في حالة تكثيف هيدرازيدات الأحماض المناسبة مع الكيثونات أو الألديهيدات في المذيبات المناسبة ، فإن منتجات التكثيف تسمى الهيدرازونات (Hydrazones)⁽¹⁵⁾.

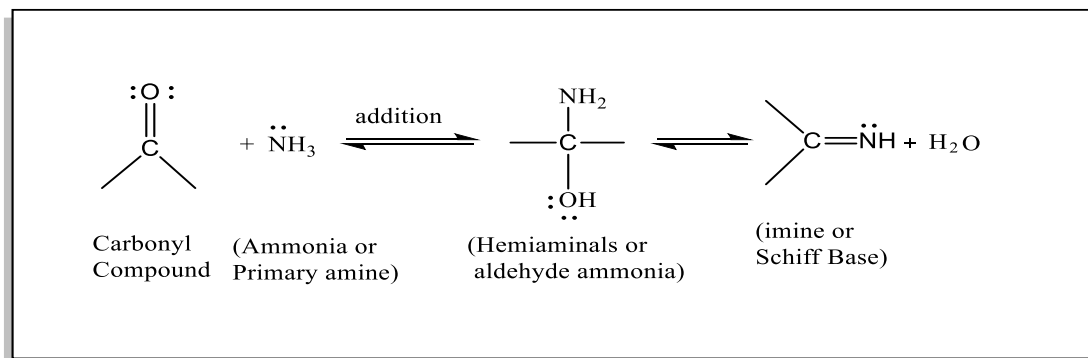
3.1. طرائق تحضير قواعد شف في الوسط الحامضي والقاعدي

Methods of preparing Schiff bases in acid and base medium

هناك العديد من المركبات العضوية التي يمكن استخدامها كليكندات في مجال الكيمياء ، وقد اكتسبت قواعد شف مساحة واسعة في هذا المجال ، لأنها تحتوي في تكوينها على ذرة النيتروجين في مجموعة الأزومينين التي تحتوي على مزدوج إلكتروني وحيد ترتبط عن طريق أيونات المعدنية لتشكيل المركب ، تعتمد الأساليب المستخدمة في تحضير القواعد على الطبيعة المختلفة للمواد الداخلة في تحضيرها ، وظروف التفاعل ونوع المذيب المستخدم⁽¹⁶⁾ ، من أهم واوسع الطرق المستخدمة هي طريقة التكتيف في الوسط الحامضي والقاعدي :

1.3.1. التفاعل التكتيفي في الوسط الحامضي Condensation reaction in acidic medium

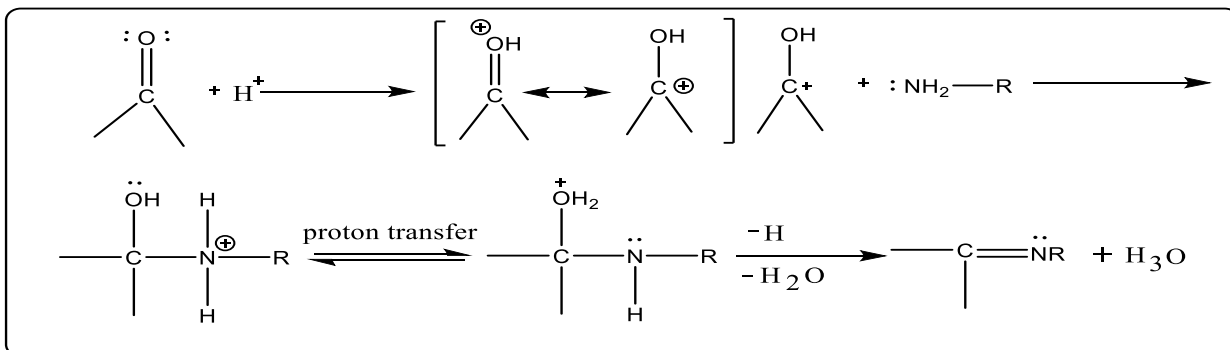
يتم تحضير قواعد شف عن طريق تفاعل كميات مولية متكافئة بين الالديهيد أو الكيتون (الاليفاتي أو اورماتي) مع الامينات الأولية في مذيب مناسب (الايثانول المطلق أو الايثر الجاف أو السايكلوهكسان) وتعتمد ظروف التفاعل على طبيعة المواد المتفاعلة لتكوين (hemiaminals) أو ما يسمى (aldehyde ammonies). والتي تتفكك بدورها إلى الايمينات⁽¹⁷⁾ وكما يوضحه المخطط (1-1) .



المخطط(1-1) التفاعل التكتيفي لقواعد شف في الوسط الحامضي.

فقد اقترح العالم Hammett⁽¹⁸⁾ التفاعل ممكن أن يحفز بإضافة قطرات من الحامض (حامض الخليك الثلجي أو الهيدروكلوريك المركز) ، لجعل وسط التفاعل مائلاً إلى الحموضة وذلك لمنح بروتون لذرة أوكسجين مجموعة الكربونيل (عملية برتنة) لتكوين ايون الأوكسينيوم مما يسهل الهجوم النيوكلوفيلي من

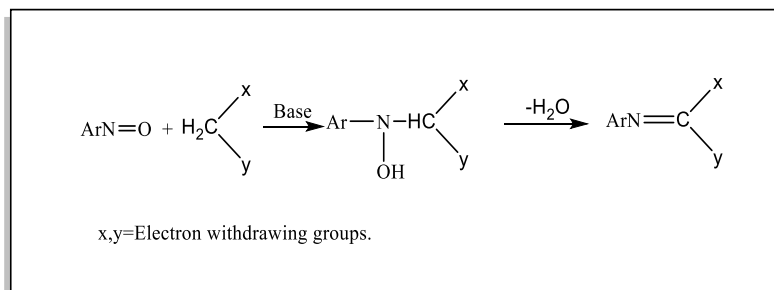
المزدوج الالكتروني الموجود على ذرة نيتروجين الأمين الأولي⁽¹⁹⁾. لا يوصى برفع تركيز أيون الهيدروجين إلى مستوى عالٍ ، لتحاشي برتنة ذرة نيتروجين مجموعة الامين وتكوين ايون الأمونيوم⁽²⁰⁾ مما يؤدي إلى تعطيل دور الأمين في سلوكه النيوكلوفيلي . المخطط (2-1) دور الحامض في تحضير قاعدة شف.



المخطط (2-1) دور الحامض في تحضير قاعدة شف.

2.3.1. التفاعل التكثيفي في الوسط القاعدي Condensation reaction in the base medium

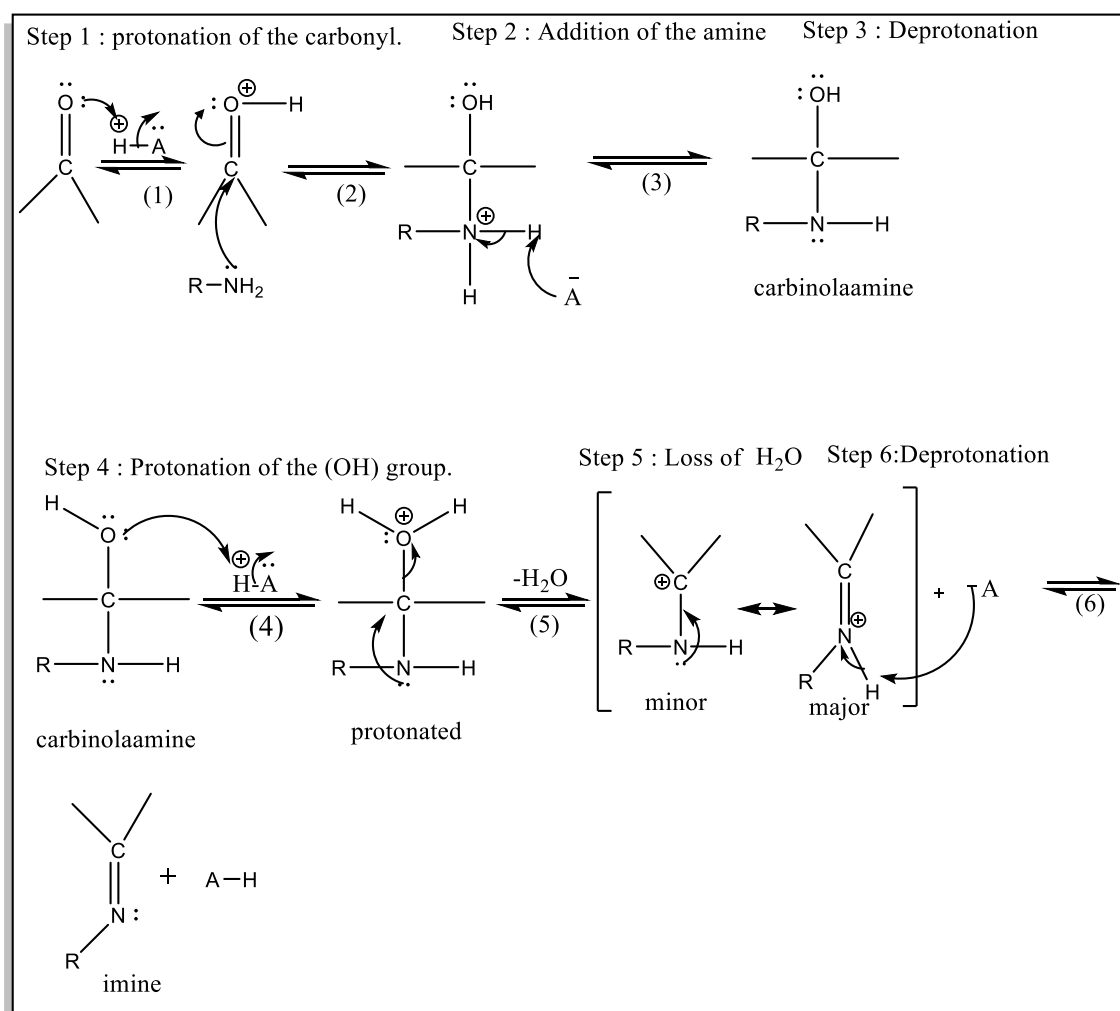
كما امكن تحضير قواعد شف في وسط قاعدي من تفاعل تكثيف⁽²¹⁾ بين مركبات النتروز الاروماتية أو مركبات التي تحتوي على مجموعة مثيلين فعالة مثل استرات المالونيك ، استرات البيتاكتيو (β-Ketoesters) ، الفلورينات (Fluorenes) والبيتا ثنائي كيتونات (β-diketones) لتعطي مشتقات الهيدروكسيل امين الوسطية ، ويعرف هذا النوع من التفاعلات بتفاعل ارليج-سكس (Ehrlich-Sacks reaction) ، وقد استعملت قواعد مختلفة لهذا الغرض منها (هيدروكسيد الصوديوم ، كاربونات الصوديوم أو البييريدين). مجموعة الأزوميثين هي ناتج سحب جزيء ماء من وسط التفاعل. كما هو موضح في المعادلة (3-1) .



المعادلة (3-1) تحضير قواعد شف في وسط قاعدي.

4.1. ميكانيكية تحضير قواعد شف Mechanical preparation the Schiff base

وفسرت هذه الميكانيكية على أن الحامض يهب بروتوناً لمجموعة الكاربونيل بعملية البرتنة لتكوين أيون الكاربونيوم الذي يكون أكثر الكتروفيلية (اي اكثر عرضة للمهاجمة النيوكليوفيلية من قبل الأمين) ، ثم يضاف الأمين إلى أيون الكاربونيوم بخطوة سريعة جداً ، والخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي خطوة ازالة البروتون (Deprotonation) من ذرة النتروجين مكونا ذلك الكاربينول أمين ، وهو مركب غير مستقر عادة فسرعان ما يفقد جزيئة ماء وتكوين الأيمين⁽²²⁾ . الايونات الموجبة تكون مستقرة بواسطة التراكيب الرنينية وفقدان البروتون يعطي الايمين ، كما في المخطط (4-1).

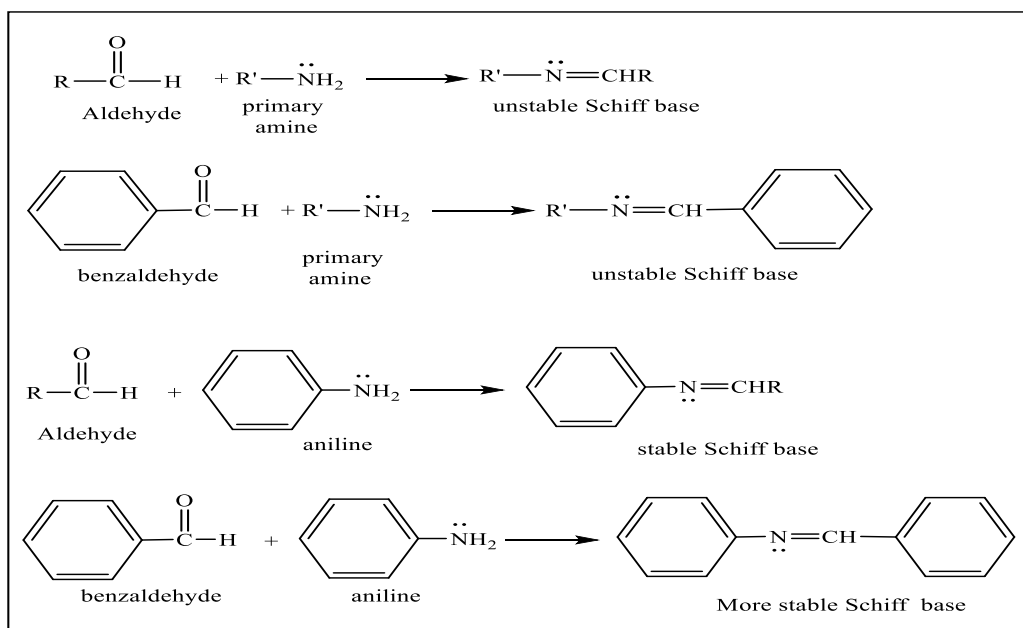


المخطط (4-1) ميكانيكية تحضير قاعدة شف في الوسط الحامضي.

Some properties of Schiff base

5.1. بعض خصائص قواعد شف

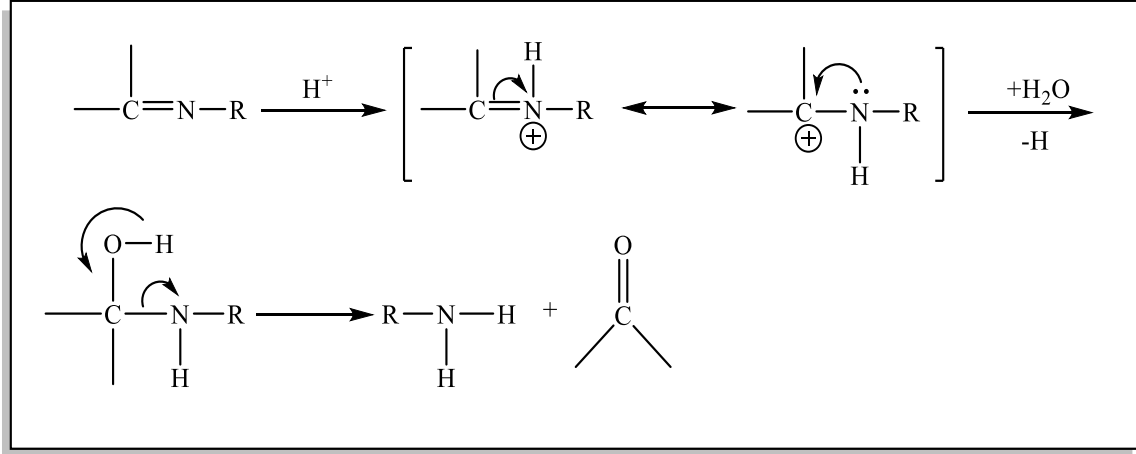
تعتمد خواص قواعد شف و ثبوتيتها في الغالب على مركبات الكاربونيل وكذلك على نوع الامينات سواء كانت اليفاتية أم أورماتية ، كما تعتمد استقرارية هذا النوع من المركبات على كل من الامين والالدهايد او الكيتون المستعمل حيث تكون قواعد شف المحضرة من الالدهايد الاورماتي والامين الاورماتي الاكثر استقرارية بين قواعد شف ويعزى سبب ذلك الى زيادة الاستقرارية بالرنين⁽²³⁾. ويمكننا استنتاج ثبات قواعد شيف المعدة من الأنواع التالية من المركبات كما في الشكل (5-1) .



الشكل(5-1) استقراريه مركبات قواعد شف.

كذلك تكون ملونة في أغلب الاحيان⁽²⁴⁾ ، ويعتمد ذوبانها في الماء أو المذيبات على طبيعة المجاميع المكونة لها فمثلا تزداد ذوبانيتها في الماء عندما تشتق من السكريات وذلك لاحتوائها على مجاميع الهيدروكسيل⁽²⁵⁾ ، امتازت القواعد المحضرة من مشتقات اليفاتية بحالتها السائلة⁽²⁶⁾ ، أما المركبات المشتقة من الامونيا تكون غير مستقرة بسبب تفاعلها مع بعضها وتكون بوليمرات⁽²⁷⁾ ، يمكن الافادة من قواعد شف في تنقية مركبات الكاربونيل وذلك عن طريق تحويلها الى الاوكزيمات او المشتقات الاخرى ثم استرجاع مركب الكاربونيل بتحليل هذه المشتقات مائيا⁽²⁸⁾، وإن سبب تكوين هذه العملية، لأن قواعد شف تمتاز بعدم

استقرارها في المحاليل المائية⁽²⁹⁾ ، كما اثبت العالم Pollack⁽³⁰⁾ وجماعته على أن قواعد شف المحضرة من تكاثف الامينات الاليفاتية مع (Cyclohexene-1-carboxy aldehyde) إذ كانت الخطوة الأولى للتحلل تبدأ بإضافة بروتون إلى ذرة نايتروجين مجموعة الأزوميثين مكونا (iminium ion) يليها إضافة جزيئة الماء لتكوين (Carbinol amine) والذي سرعان ما يتفكك إلى مركبات الكربونيل كما يوضح المخطط (6-1) التالي :



المخطط(6-1) تحضير قاعدة شف من تكاثف الامينات الاليفاتية مع (Cyclohexene-1-carboxy aldehyde).

وعندما تكون مجموعة الكربونيل في التفاعل عبارة عن الالديهيد فإن اصرة الأزوميثين (C=N) تتكون بسهولة عند مقارنتها بالكيتون ، ويعود سبب ذلك لكون مركز تفاعل الالديهيد أقل إعاقة ، مقارنة بمركز تفاعل الكيتون ، وكذلك فإن ذرة كاربون الكربونيل في الكيتون تهب كثافتها الالكترونية وتصبح بذلك أقل شحنة الكترونية مقارنة بذرة كاربون الكربونيل للالديهيد⁽³¹⁾.

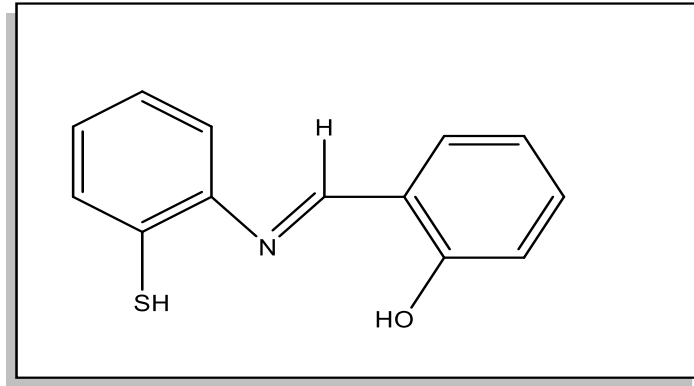
Application of Schiff Bases

6.1. تطبيقات قواعد شف

تلعب قواعد شف دورا كبيرا في العديد من المجالات :

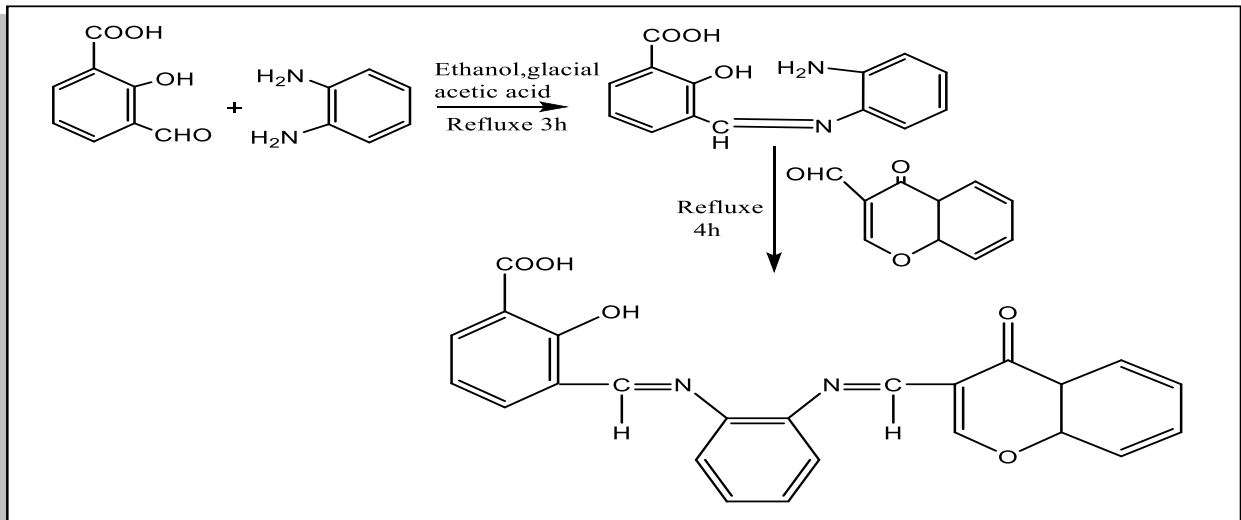
- ففي مجال الكيمياء التحليلية فقد استخدمت في التحليل الكمي والنوعي لأنها تكون معقدات ملونة مع الفلزات الانتقالية في اغلب الاحيان⁽³²⁾ ، كذلك استخدمت للتخلص من المعادن الثقيلة والتي عرفت بخطورتها بسبب قدرة قواعد شف على سحب هذه المعادن والاتحاد معها وتكون معقدات مستقرة يمكن التخلص منها بسهولة ، وكذلك تستخدم في بناء المتحسسات الكيميائية لتشخيص بعض العناصر الانتقالية مثل الرصاص والكاديوم

وغيرها من العناصر التي تمتاز بسُميتها العالية⁽³³⁾، تم استخدام 2-[(2-Mercaptophenylimino)methylphenol] في تقدير عنصر النيكل في مياه الصرف الصحي⁽³⁴⁾ الصيغة التركيبية للمركب موضحة في الشكل (7-1).



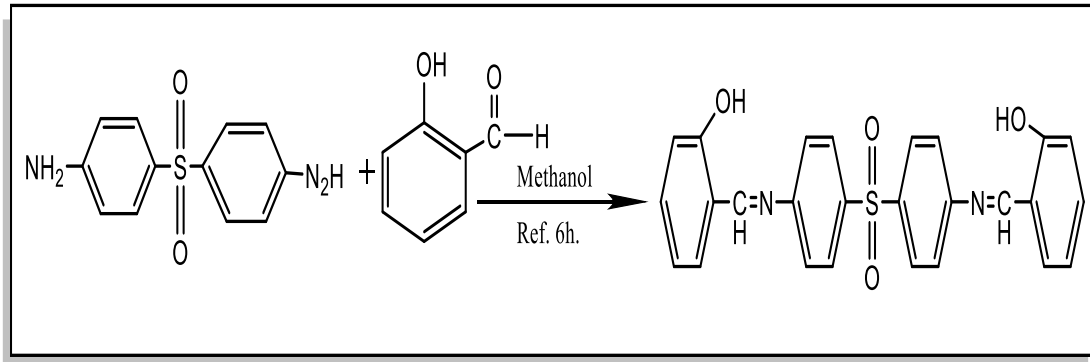
الشكل (7-1) صيغة المركب 2-[(2-Mercaptophenylimino)methylphenol]

- وفي مجال الصناعة تعمل كمعجلات لتقوية المطاط⁽³⁵⁾ (Rubber Accelerators) ومضادات للاكسدة⁽³⁶⁾ (Antioxidant) ومثبطات للتآكل⁽³⁷⁾ (Corrosion Inhibitor)، وكذلك في صناعة الحبر الملون وحبر الطباعة حيث يتم استخدامها في تلوين الجلد والأخشاب والأغذية⁽³⁸⁾. كما موضح في المعادلة (8-1) ادناه:



المعادلة (8-1) خطوات تحضير قاعدة شف المثبطة لتآكل الاستيل.

- أما في مجال علم البوليمرات فأنها تستعمل في تحفيز العديد من البوليمرات التكتيفية⁽³⁹⁾ ، إذ أنها تشكل جزء من المركبات العضوية التي تستعمل كمواد محفزة للبلمرة عند اتحادها مع الأملاح الفلزية⁽⁴⁰⁾ ، لقد حضر من قواعد شف بوليمرات لها خاصية التوصيل الفائق⁽⁴¹⁾ (Super Conducting) ، كذلك تدخل كمواد بادئة في بلمرة المستحلب⁽⁴²⁾ ، وكذلك في دراسة حديثة استخدمت الامينات التي تعد جزء من قواعد شف في البوليمرات لزيادة خاصية التوصيل الكهربائي⁽⁴³⁾ ، تحضير قاعدة شف مشتقة من تكاثف (Salicylaldehyde) مع (4-aminophenylsulphone) ، كما موضح في المعادلة (9-1) .

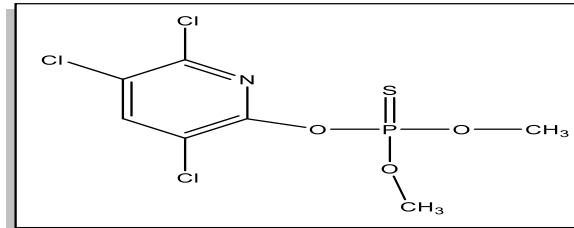


المعادلة (9-1) تحضير قاعدة شف مشتقة من تكاثف (Salicylaldehyde) مع

(4-aminophenylsulphone)

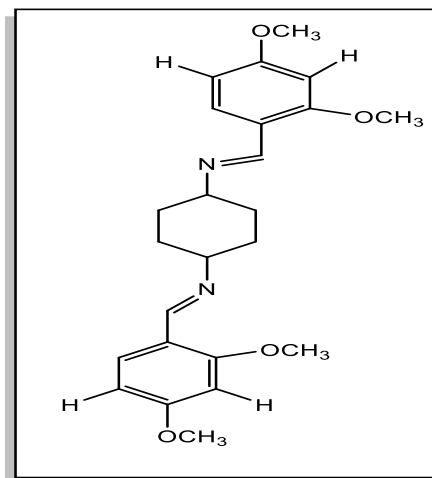
حملت القاعدة المحضرة على رغبة البولي يوريثان للحصول على البوليمر الكلابي ، إذ أظهر الراتنج الكلابي المحضر أعلى كفاءة تحميل مع أيوني النيكل والرصاص⁽⁴⁴⁾ .

- استعملت كمبيدات⁽⁴⁵⁾ (Herbicial) في مجال الزراعة وذلك لوجود مجاميع فعالة مثل الكلور والازوميثين في انواع مختلفة من هذه المركبات . تعتبر المبيدات العضوية الفوسفورية فئة من أهم مجموعات المبيدات الحشرية⁽⁴⁶⁾ ، ومن هذه المركبات الفسفورية الحاوية على مجموعة الازوميثين يبينها الشكل (10-1) .



الشكل (10-1) المركبات الفسفورية الحاوية على مجموعة الازوميثين.

• اما في مجال الطب تعد قواعد شيف ذات اهمية دوائية وعلاجية وذلك لأمتلاكها فعالية بايولوجية بسبب احتواء هذه المركبات على مجموعة الازوميثين⁽⁴⁷⁾ ، حيث استعملت كمضاد لمرض السيل⁽⁴⁸⁾ (Antituber culosis) ومضاد لامراض الملاريا⁽⁴⁹⁾ (Anti-Malaria) ومضاد لأمراض السرطان ومنع الخلايا من الانقسام وكذلك كمضاد للالتهابات⁽⁵⁰⁾ (Anti-inflammatory) والسكر والفايروسات⁽⁵¹⁾ وكذلك كمضاد للتشنج⁽⁵²⁾ ومخفضات لضغط الدم⁽⁵³⁾، وكذلك تطبق في الكثير من المجالات الأخرى ، مثل الصبغات العضوية⁽⁵⁴⁾ ، فضلا عن ذلك ، تستعمل قواعد شيف بشكل واسع في تقنية الطعام كموازن فيتامين C وكمادة حافظة في منتجات الطعام⁽⁵⁵⁾ . تم تحضير مركبات مضادة للسرطان (Anticancer)⁽⁵⁶⁾ مشتقة من البنزلديهايد ، و تم تشخيصها بوساطة CHN و UV - Vis و ¹³C-NMR . والشكل (11-1) يبين التركيب الكيميائي لهذه المركبات المضادة للسرطان.



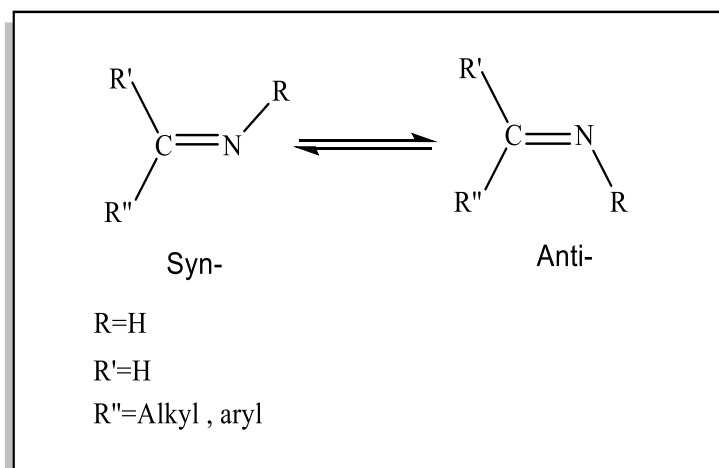
شكل(11-1) المركب المضاد للسرطان.

7.1. الكيمياء الفراغية لقواعد شيف

Stereo chemistry of Schiff Bases

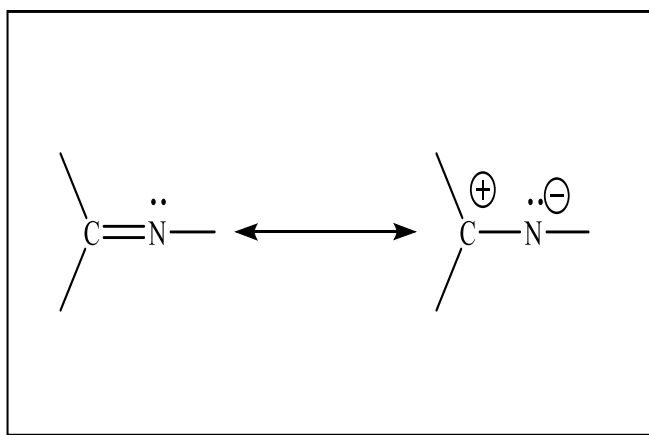
هناك نوعان من النظائر الهندسية لقواعد شيف⁽⁵⁷⁾ ناتجة عن التوزيع الفراغي حول الأصرة المزدوجة لمجموعة الازوميثين ، فاذا كانت المجموعة المعوضة على ذرة كاربون الأصرة المزدوجة ذات الاسبقية الاعلى على جانب المجموعة المعوضة على ذرة النيتروجين نفسها سمي بـ (syn-) ، أما إذ كانت المجموعة المعوضة والمرتبطة بذرة النيتروجين على الجانب المعاكس للأصرة المزدوجة اطلق على هذا

بـ (Anti-) ، وهذا يعتمد استقرار إحداها بالنسبة للآخر على المجاميع المرتبط بكل ذرة من ذرات الكربون والنتروجين⁽⁵⁸⁾ ، كما في الشكل (12-1).



الشكل(12-1) الكيمياء الفراغية لقواعد شف.

إن وجود مجموعة الازوميثين في تلك القواعد يؤكد وجود شكلين هندسيين (Geometric Isomers) في حالة وجود هذين الايزومرين معا يكون من الصعب التمييز بينهما بسبب حرية الدوران حول الاصرة المزدوجة (C=N)⁽⁵⁹⁾، حيث تسود خاصية الرابطة المفردة على خاصية الرابطة المزدوجة حيث ان الاختلاف في السالبية الكهربائية بين ذرات النتروجين والكربون يسبب حالة الاستقطاب⁽⁶⁰⁾. كما هو موضح الشكل (13-1) .



الشكل(13-1) حالة الاستقطاب لمجموعه الازوميثين.

8.1. تصنيف معقدات قواعد شف حسب المواقع المتاحة

Classification of Schiff Base Complexes According to Doner

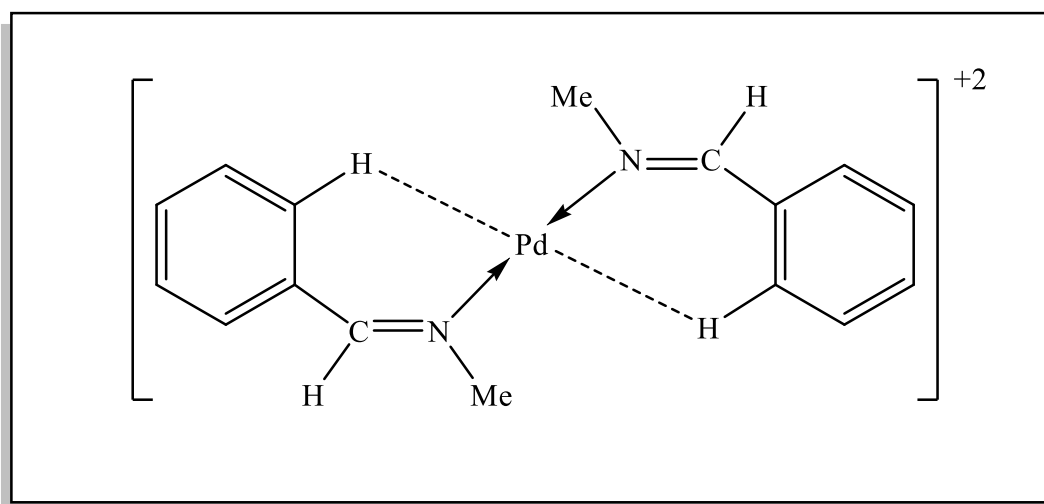
Locations

صنفت قواعد شف وفقاً لمواقع التناسق المتاحة ، ونوع الترابط مع الذرات أو أيونات الفلزات ، ونوع الذرات المتاحة ، وعدد أزواج الإلكترون التي تم منحها ، ومن بين طرق التصنيف جميعها ، تعد طريقة الاختلاف في عدد الجهات التناسقية أفضلها وعلى هذا الأساس تصنف إلى :

1.8.1. معقدات قواعد شف أحادية السن

Complexes Mono dentate Schiff base

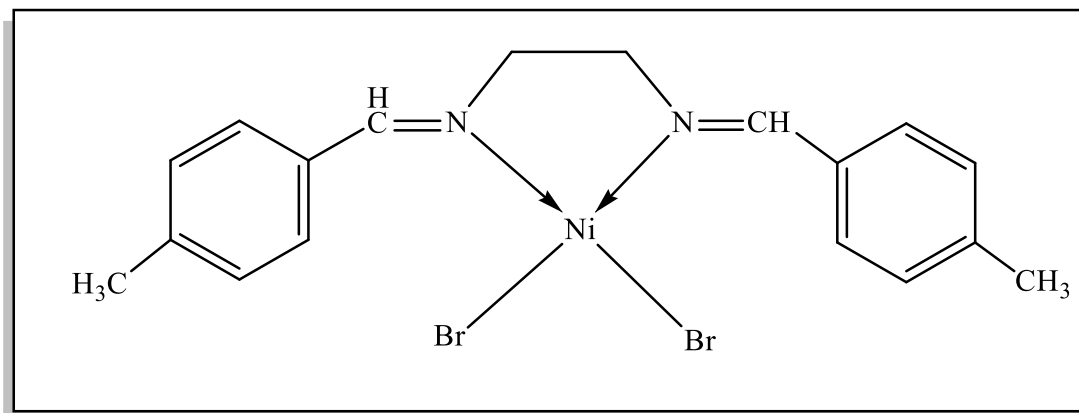
يرتبط هذا النوع من المعقدات بالليكاند عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين والتي يتم تضمينها في تركيب الجزيئة ، ومن البديهي فإن أغلب المعقدات الفلزية الناتجة عن هذا النوع من الليكاندات ذات استقرار واطئ نسبيا و ربما يرجع السبب إلى الصفة القاعدية لذرة النيتروجين مجموعة الأزوميثين⁽⁶¹⁾ . وخير مثال على هذا النوع من التناسق هو تفاعل ايونات الرصاص ذات الشحنة الموجبة مع ليكاند PhCH=NMe إذ نلاحظ في تكوين المعقد وجود تأثيرات ضعيفة من نوع (M---H) مما يعطي استقراراً نسبياً للمعقد الناتج وكما توضحه الصيغة الآتية⁽⁶²⁾ في الشكل (14-1).



الشكل (14-1) معقد لليكاند أحادي السن.

2.8.1. معقدات قواعد شف ثنائية السن **Complexes Bidentate schiff bases**

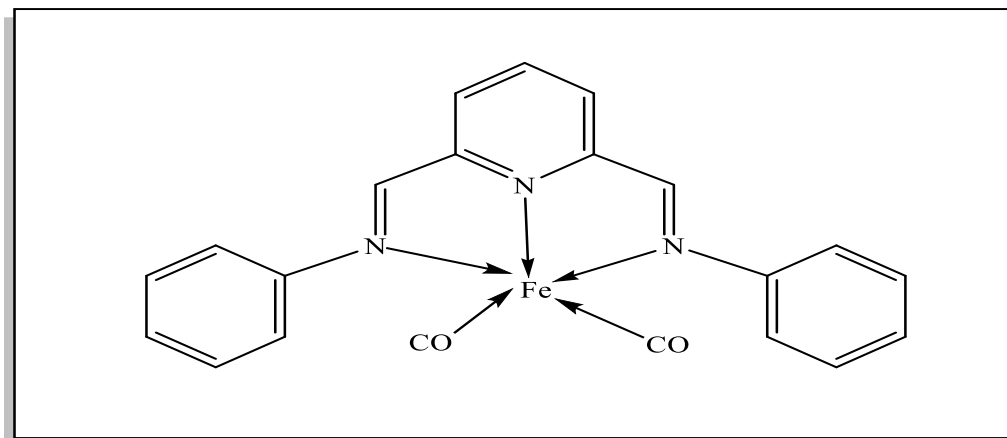
حضرت هذه الأنواع من قواعد شف بتكثيف جزيئة من أمين اليقاتي او اورماتي مع الالديهيدات او الكيتونات و تعتمد هذه الليكاندات على نوع الذرات المانحة إذا كانت $(N,N)^{(63)}$ أو $(N,O)^{(64)}$ كما في الصيغة ادناه (65) في الشكل (15-1).



الشكل(15-1) معقد لليكاند ثنائي السن (N,N) .

3.8.1. معقدات قواعد شف ثلاثية السن **Complexes Tridentate schiff base**

يحتوي معظم هذا النوع من المعقدات على مجاميع من الذرات المانحة، من نوع (N,N,N) أو (N,O,O) أو $(N,S,O)^{(66)}$ كما في الصيغة ادناه (67) في الشكل (16-1).

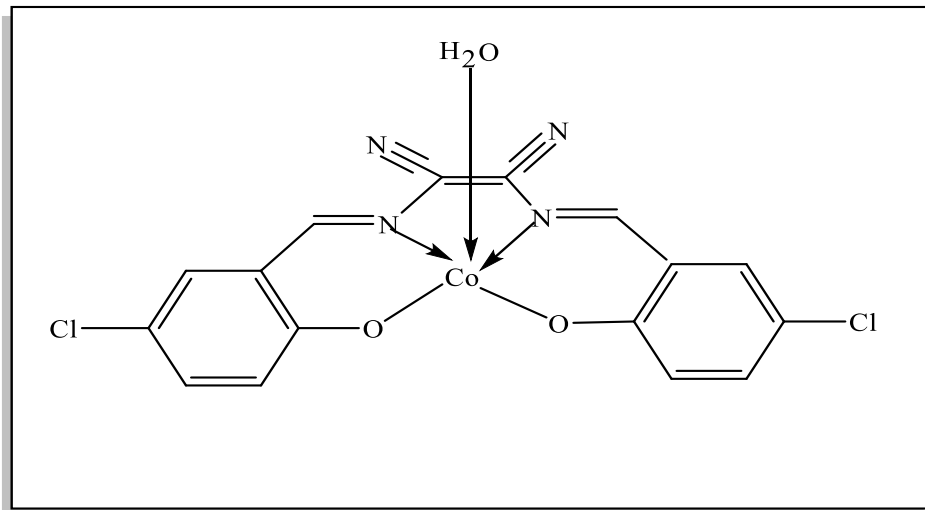


الشكل(16-1) معقد لليكاند ثلاثي السن (N,N,N) .

4.8.1. معقدات قواعد شيف متعددة السن

Complexes Poly dentate schiff bases

وهي قواعد مستقرة للغاية وتحتوي على مجموعة من الذرات مانحة لقواعد شيف رباعية السن، فضلا عن قواعد خماسية السن ، و قواعد شيف سداسية وسباعية وتساعية السن المتناسقة مع أيونات فلزية مانحة مثل (N_2O_2) ، (N_5)⁽⁶⁸⁾ وكما هو موضح أدناه⁽⁶⁹⁾ في الشكل (17-1).



الشكل(17-1) معقد لليكاند رباعية السن من نوع N_2O_2 .

9.1. بعض الدراسات الطيفية لقواعد شف

Schiff Base

Infrared Spectra

1.9.1. أطيف الأشعة تحت الحمراء

استعملت تقنية الأشعة تحت الحمراء FT-IR للكشف عن المجاميع الفعالة المتميزة في قواعد شف وهي مجموعة الازوميثين (C=N)، وقد بينت النتائج أن حزم الامتصاص العائدة للـ (C=N) تظهر بحُدود (1680-1530cm⁻¹)، ويعتمد موقع التردد على طبيعة المجاميع المتصلة على طرفي المجموعة المذكورة⁽⁷⁰⁾.

توجد عدة عوامل تؤثر على موقع امتصاص مجموعة الازوميثين منها إذا كانت مجاميع دافعة أو ساحبة للإلكترونات⁽⁷¹⁾، كذلك تعاقب الأواصر المزدوجة مع مجموعة (C=N)⁽⁷²⁾، وإن وجود الأواصر الهيدروجينية الضمنية أيضا يؤثر على موقع الازوميثين، عندما تكون المجموعة المعوضة على أحد طرفي مجموعة الازوميثين هي (Ar) فإنها تسبب ازاحة نحو ترددات اوطى، وقد يصل الى مدى (1630-1620cm⁻¹)، أما عندما يكون التعويض بمجموعة هيدروكسيل وفي موقع أورثو على حلقة الفينيل لجزيئة البزالديهايد فإن تردد حزمة الازوميثين يظهر عند تردد اوطى⁽⁷³⁾، ويعود سبب ذلك إلى تكوين الاصرة الهيدروجينية الضمنية والمتكونة بين هيدروجين مجموعة (OH) وذرة (N) مجموعة الازوميثين. وعند حصول عملية التناسق بين قاعدة شف والذرة الفلزية لتكوين المعقدات الكيليتية فأنا نلاحظ ازاحة مجموعة الازوميثين نحو ترددات اوطأ أو أعلى عن تلك العائدة للمجموعة (C=N)⁽⁷⁴⁾.

UV-Visible spectra

2.9.1. اطيف فوق البنفسجية-المرئية

امتازت الأطيف الالكترونية لقواعد شف احتوائها على مجموعة حاملة للون (Chromophore) بظهور حزم (Bands) والتي تعود للانتقال (n - π*) وتظهر هذه الحزمة ضمن المدى (272 -235nm) وفي حال الاقتران مع المجاميع الأريلية أو الأوليفينية فتحدث تغيرات جذرية في الطيف السبب في ذلك يعود إلى إن الحزم الناتجة عن (π-π*) القوية تغطي تلك الناتجة عن الإنتقالات (n - π*) الضعيفة نسبياً⁽⁷⁵⁾.

10.1. كيمياء ومعقدات الكوبلت، الكاديوم والرصاص**Chemistry of Cobalt ،Cadmium and Lead Complexes .**

في دراستنا هذه وقع الاختيار على ثلاث عناصر من السلسلة الانتقالية الأولى ، الثانية والمجموعة الرابعة لتحضير معقداتها المخيلية مع ليكاندي شف وهم كلا من (الكوبلت ، الكاديوم والرصاص) لاستخداماتهم الواسعة التي ينتج عنها آثار بيئية.

Cobalt chemistry**1.10.1. كيمياء الكوبلت (79-76)**

يعد الكوبلت فلز معدني وهو أحد عناصر السلسلة الانتقالية الأولى حيث يمتلك الترتيب الإلكتروني الخارجي التالي $3d^74s^2$ وله القابلية على تكوين معقدات ملونة تكون فيها أوربيتالات d الخمسة مملوءة جزئياً بالكترونات في أغلب الأحيان ، وأن استقرار الغلاف الخارجي للكوبلت سيكون مسؤولاً بشكل أو بآخر عن الألوان المختلفة وعن الصفات المغناطيسية التي تظهرها العديد من مركبات أو معقدات الكوبلت. وهو يمثل العنصر السابع من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى ويتخذ موقع في الجدول الدوري بين الحديد والنيكل في الزمرة (VIII B) وفوق الروديوم Rhodium والأيريديوم Iridium ، والكوبلت فلز صلب ذو لون أبيض مائل للزرقة يملك كتلة ذرية مقدارها 58.61 g.mol^{-1} وكثافة مقدارها 8.83 g/cm^3 ونصف القطر له مساوياً لـ 0.116 cm وهو ينصهر عند درجة حرارة مقدارها $1495 \text{ }^\circ\text{C}$ أما درجة الغليان له فتبلغ $2900 \text{ }^\circ\text{C}$. بدأ الإنتاج الصناعي لمعدن الكوبلت خلال القرن الماضي، ولكن صعوبة استخراجها تكمن في صعوبة فصله عن باقي المعادن وخاصة النيكل، وفي أغلب طرق الفصل يزال الكوبلت عن بقية الفلزات الموجودة معه بهيئة أكسيده الذي يؤول إلى الكوبلت بوساطة اختزاله بالكاربون في الدرجات الحرارية العالية . ويعد الكوبلت من أقل العناصر وفرة بالنسبة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى ، إذ إنه غير مألوف في قشرة الأرض ونسبة وجوده فيها أقل من 0.004% ، ويوجد عادة متحداً مع عناصر أخرى مثل النيكل والزرنيخ واهم خامات الكوبلت هي الكوبالتايت (CoAsS) وسمالتايت (CoAs₂) كما يوجد بشكل أكاسيد وهاليدات وأملاح مختلفة كثيرة وبترسب الكوبلت على هيئة هيدروكسيده Co(OH)_2 عند $\text{pH} = 7.5$ حيث يكون غير ذائب عند زيادة NaOH أما معقداته فتكون ذائبة مع الامين والسيانيد والهاليدات و EDTA . ولعنصر الكوبلت حالات تأكسدية ثلاث هي حالة التأكسد (II) وهي أكثر استقرار 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 ثباتا في المعقدات فالمركب $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ أثبتت من $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ مع حالة التأكسد (I) الأقل شيوعا.

وللكوبلت استعمالات كثيرة منها استعماله بوصفه سبائك لصناعة المغناطيس القوية ، يستعمل في المفاعل النووي بوصفه عنصراً مشعاً 60 - Cobalt مفيداً في البحوث الطبيعية والفسولوجية ، كما يستعمل في صناعة الزجاج الملون و كما يدخل في صناعة أنواع من الفولاذ ذات الخصائص المغناطيسية المعينة وكذلك يدخل في تركيب فيتامين B12 ، كما استعملت مركبات الكوبلت منذ قرون بوصفه مادة صبغية (زرقاء اللون) في الخزف (سليكات مزدوجة من الكوبلت واليوتاسيوم) ، كذلك يستعمل في أعمال السيراميك حيث يعطيها اللون الأزرق . 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.

ت	الطريقة	الكاشف	الخلاصة	المصدر
1	Spectrophotometric method	2-(2-Cefpodoxime proxtelazo) 2-paracetamole	تم تقدير Co^{+2} باستخدام كاشف (CefAP) في الخضراوات والاسماك واوراق النباتات. فيكون معقد عند $\lambda_{max}=340nm$ وكانت نسبة الفلز الى الليكاند (1:1) ومدى التراكميز $(1-7) \mu g. mL^{-1}$ $L.O.Q=5 \mu g. mL^{-1}$ $L.O.D=0.5 \mu g. mL^{-1}$ $\epsilon = 38977 L. mol^{-1}.cm^{-1}$ Sandell's sensitivity: $2.06 \times 10^{-6} \mu g. cm^{-2}$ Thermodynamic study : $\Delta H = 0.0532 KJ$ $\Delta G = -16.1317 KJ$ $\Delta S = 45.69893 J$	80

2	Spectrophotometric method	1-(2 pyridylazo)-2-naphthol	تم تقدير الكوبلت في مياه الصرف الصناعي والعينات الصيدلانية. $\lambda_{max}=580nm$ فيكون معقد عند $pH=5$ ووجد ان مدى التراكيز $(0.5-4) \mu g.mL^{-1}$ $\epsilon = 104 L. mol^{-1}.cm^{-1}$ Sandell's sensitivity: $0.87 \mu g. cm^{-2}$	81
3	Spectrophotometric method	5-(2-nzothiazolylazo)-8-hydroxyquinolene BTAHQ	تم تقدير الكوبلت بيولوجية وصيدلانية في نماذج من الماء والترربة عند $\lambda_{max}=658nm$ ووجد ان مدى التراكيز $(0.01-0.38)\mu g.mL^{-1}$ $\epsilon = 2.42 \times 10^3 L. mol^{-1}.cm^{-1}$	82
4	Spectrophotometric method	tris(azido)-2- Morpholino-N-[1-(2- pyridyl)ethylidene] ethanamine	تم تقدير الكوبلت في مصل الدم عند $\lambda_{max}= 445nm$ و $pH=7$ $\epsilon = 9.359 \times 10^3 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ووجد ان مدى التراكيز $(0.1-6.5) \mu g.mL^{-1}$	83
5	Spectrophotometric method	4-{1-[4-(2-hydroxybenzylideneamino) phenyl] ethylidene amino)-1, 5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3 (2H)-one	تم تقدير الكوبلت (II) وتكوين معقد عند $pH=7$ و $\lambda_{max}= 406nm$ ووجد ان مدى التراكيز $(0.0589-58.933) \mu g.mL^{-1}$ $\epsilon = 3220 L . mol^{-1} .cm^{-1}$ $S = 0.333 \mu g.cm^{-2}$	84

6	Spectrophotometric method	1-nitroso-2-naphthol	تم تطبيق الطريقة لتقدير ايون الكوبلت (II) في العينات الصيدلانية. عند $\text{pH}=5$ و $\lambda_{\text{max}}=444\text{nm}$ وجد ان مدى التراكيز $(1.7-120) \text{ ng.mL}^{-1}$ $\text{L.O.D}=1.7 \text{ ng.mL}^{-1}$ $\epsilon=1.86 \times 10^4 \text{ L . mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ $S=3.6 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}$	85
7	Spectrophotometric method	4-(6-Bromo 2-benzothiazolylazo) Orcinol	تم تقدير الكوبلت في نماذج من الخضراوات كالسبانخ والجزر والفجل. $\lambda_{\text{max}}=514\text{nm}$ ووجد ان مدى التراكيز $(0.23-5.23) \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\epsilon=2.574 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$	86
8	Spectrophotometric method	(2Z,2'Z)-2,2'-((4S,5R)-4,5,6-trihydroxyhexane-1,2-diylidene)bis(N-phenylhydrazinecarbothioamide)	تم تطبيق النماذج المختارة بنجاح من أجل التحديد المتزامن للكوبلت في بعض المواد الغذائية والخضراوات. مدى التراكيز $0.23-5.23 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{L.O.D}=4 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$	87
9	Cloud point extraction (CPE) and Spectrophotometric method	15-crown-5	تم تقدير الكوبلت في نماذج من الطعام عند $\text{pH}=4$ و $\lambda_{\text{max}}=490\text{nm}$ $\epsilon=5.7726 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ومدى التراكيز $(0.5-5) \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{L.O.D}=0.4 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{R.S.D}\%=3.3 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$	88

10	Flow injection method	1-((4-(1-(2-hydroxyphenylimino) ethyl) phenyl)diazenyl) naphthalene-2-ol (HPEDN)	تم تقدير الكوبلت باستخدام HPEDN في نماذج التحلية عند $\lambda_{\max}= 488\text{nm}$ $\epsilon =0.3475 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$ ومدى التراكيز (0.5-12) $\mu\text{g.mL}^{-1}$	89
11	Flame atomic absorption spectrometry	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)	أشارت النتائج إلى أن الطريقة المعروضة هي تقنية جيدة لتحديد أيونات المعادن المستهدفة في عينات المياه الطبيعية. ومدى التراكيز (5-350) $\mu\text{g.mL}^{-1}$ L.O.D=1.5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ $R^2=0.997$	90
12	Spectrophotometric method	1-{4-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylideneamino] phenyl} ethanone	تم تقدير الكوبلت باستخدام Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) حيث كانت النتائج التحليلية : $\lambda_{\max}= 324\text{nm}$ $\epsilon=1.08 \times 10^6 \text{L. mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$ ومدى التراكيز (0.45-10) $\mu\text{g.mL}^{-1}$ L.O.D=0.08 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	91

Cadmium chemistry**2.10.1. كيمياء الكاديوم⁽⁹²⁻⁹⁵⁾**

يعد الكاديوم أحد عناصر السلسلة الانتقالية الثانية حيث يمتلك الترتيب الإلكتروني الخارجي $4d^{10}5s^2$ ، ينتمي الى عناصر المجموعة (IIB) حيث تقع فلزات هذه المجموعة بعد الفلزات في الجدول الدوري لكنها لا تتصرف مثل الفلزات التي تمر بمرحلة انتقالية بسبب ملء المدارات d ، والكاديوم فلز ناعم يتراوح لونه بين الفضي و الأبيض و رمزه الكيميائي (Cd) والعدد الذري له 48 يملك كتلة ذرية مقدارها 112.411 وكثافة مقدارها 8.65 g/cm^3 وهو ينصهر عند درجة حرارة مقدارها 320.9°C أما درجة الغليان له فتبلغ 767°C .

على الرغم من وجوده في حالة الأكسدة (II) يمكن أن يوجد أيضا في حالة الأكسدة (I) والكاديوم يشبه في سلوكه الكيمياوي عناصر المعادن القلوية ويحترق في الهواء ليكون طبقة من أكسيد الكاديوم ، و حالة التأكسد Cd(I) غير مستقر سرعان ما يتحول بسهولة الى Cd(II) و الكاديوم يشبه الزنك في خواصه الكيميائية حيث لا يتأثر بالأوكسجين أو الهواء الجاف عند درجة الحرارة العادية ولكن بالتسخين يحترق لتكوين CdO وهو بني اللون.

أستخدم الكاديوم في الصناعة اذ يعد عنصر رئيسي في إنتاج بطاريات النيكل- كاديوم وبطاريات الفضة - كاديوم المستخدمة في الساعات والآلات الحاسبة، وتدخل مركباته في صناعة الأصباغ والطلاء حيث يستخدم في طلاء الطائرات لكونه فلز مقاوم للتآكل ويستعمل أيضا كحاجز للسيطرة على النيوترونات من الانشطار النووي . يدخل الكاديوم في تركيب العديد من السبائك ، و يضاف Cd(II) إلى النحاس ليزيد من متانة النحاس و للمحافظة على توصيلته الكهربائية العالية و يستعمل في صناعة الأسلاك الكهربائية التي تتعرض للاحتكاك المستمر. والجدول (1-2) يوضح بعض هذه الطرائق في تقدير الكاديوم (II) باستعمال الكواشف العضوية.

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

ت	الطريقة	الكاشف	الخلاصة	المصدر
1	Flame atomic absorption	methionine-glutaraldehyde Schiff's base (MG-Chi/Fe3O4)	تم تقدير الكاديوم(II) في عينات مياه الصرف الصحي . ومدى التراكم $(5-1000) \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{L.O.D}=0.24 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{R.S.D}=(1.5-2.8\%) \mu\text{g.mL}^{-1}$	⁹⁶
2	Spectrophotometric method	benzildithiosemicarbazone (BDTSC)	تم تقدير الكاديوم(II) في الاوراق والخضراوات وكذلك العينات البيئية باستخدام BDTSC حيث يتفاعل مع الكاديوم ليعطي معقد ، $\text{PH}=10.5$ اصفر اللون عند $\lambda_{\text{max}}=360\text{nm}$, $S=0.008\mu\text{g.cm}^{-2}$ $\epsilon=0.196 \times 10^4 \text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	⁹⁷
3	Flame atomic absorption	magnetic natural clinoptilolite (CP) zeolite modified by cetyltrimethyl ammonium bromide hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and dithizone	تم تقدير الكاديوم في عينات المياه البيئية لإزالتها وحماية المياه من التلوث. مدى التراكم $5-150 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{LOD}=1.08 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{R.S.D}=2.78\% \mu\text{g.mL}^{-1}$	⁹⁸
4	Spectrophotometric method	2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid	تم تقدير الكاديوم في عينات النباتية والبيولوجية باستخدام طريقة استخلاص الطور الصلب باستخدام الكاشف المذكور . $\lambda_{\text{max}}=505\text{nm}$ $R=0.998$ $\text{L.O.D}=0.8 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{R.S.D}=6.5\% \mu\text{g.mL}^{-1}$	⁹⁹

5	Ultrasonic-assisted cloud point extraction (UA-CPE)	3,7-diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid	تم تقدير كمية الكادميوم في عينات المكسرات والخضراوات المجففة حيث كان مدى التراكيز: $(3-250) \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{L.O.D}=0.9 \mu\text{g.mL}^{-1}$	100
6	Extraction Spectrophotometric Method	azo-phenol ligand functionalized magnetic graphene oxide nanosheets	تم تقدير الكادميوم في عينات الغذاء المختلفة بما في ذلك الأرز والشعير، الحليب والأسماك. حيث كان مدى التراكيز $1-10000 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{L.O.D}=0.4 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{RSD}=3.32\% \mu\text{g.mL}^{-1}$	101
7	Flow injection	4-(2-pyridylazo)	ظهر تحليل عينات الإدرار وماء الحنفية قابلية تطبيق الطريقة وأظهر انتعاشاً نسبياً بنسبة 89.6 إلى 106%. عند $\lambda_{\text{max}}=498\text{nm}$ ومدى التراكيز $(10-300) \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{L.O.D}=3.3 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{L.O.Q}=11.0 \mu\text{g.mL}^{-1}$	102
8	Spectrophotometric method	4-((2-hydroxy-3-methoxy-5-((E)-(4-sulfamoylphenyl) diazenyl) benzylidene) amino) benzoic acid	تقدير الكادميوم (II) في نماذج مضادة للبكتيريا. عند $\lambda_{\text{max}}=410\text{nm}$ مدى التراكيز $(2-25) \mu\text{g.mL}^{-1}$ $S = 0.049 \times 10^{-4} \mu\text{g.cm}^{-2}$ $\epsilon = 2.4778 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ $\text{L.O.D} = 1.203 \mu\text{g.mL}^{-1}$	103

9	Spectrophotometric method	N ^{''} ,N ^{'''} -bis[(E)-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide: bis-(4-fluoroPM)TCH	تقدير الكاديوم (II) في مخاليط ثنائية والاصطناعية والاعشبية الرقيقة والمستحضرات الصيدلانية. عند pH=4 مدى التراكيز $(15-35) \mu\text{g.mL}^{-1}$ $S = 6 \times 10^{-3} \mu\text{g.cm}^{-2}$ $\epsilon = 18.660 \text{ L. mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$	104
10	Atomic fluorescence spectrometry	plasma – chemical vapor generation	تقدير الكاديوم (II) في عينات الارز . مدى التراكيز $(0.1-10) \mu\text{g.L}^{-1}$ $R^2 = 0.9995$ $\text{L.O.D} = 0.01 \mu\text{g.L}^{-1}$ $\text{RSD} = 0.8\% \mu\text{g.L}^{-1}$	105
11	Liquid–liquid microextraction combined with UV–vis spectrophotometry	tetrachloromethane (CCl ₄) as extraction solvent	تقدير الكاديوم (II) في عينات المياه والغذاء. عند pH=9.2 $\lambda_{\text{max}} = 615$ $\text{L.O.D} = 0.01 \text{ ng/L}$ $\text{RSD} = 2.6\%$ $\epsilon = 3458 \text{ L. mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$	106
12	Spectrophotometric method	4-(2-pyridylazo)-resorcinol	تم تطبيق الطريقة المطورة على القياس الطيفي المتزامن لـ Cd في بعض الخلائط الاصطناعية ووجد أنها تعطي نتائج مرضية. يكون الكاديوم معقد مع الكاشف عند $\lambda_{\text{max}} = 510\text{nm}$ مدى التراكيز $(0.42-9.2) \mu\text{g.mL}^{-1}$ $S = 3.55\text{ng.cm}^{-2}$ $\epsilon = 2.5 \times 10^5 \text{ L. mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$	107

Lead chemistry**3.10.1. كيمياء الرصاص (108-110)**

يعد الرصاص أحد عناصر المجموعة الرابعة حيث يمتلك الترتيب الالكتروني الخارجي $5d^{10}6s^26p^2$ إذ تمتاز عناصر هذه المجموعة بأن مستوى الكم الخارجي لديها بمستوى الصورة الكاملة (d^{10}) ومستوى (s) مشبع والكترونين في مستوى (p) ، ومن خواصه العامة انه لديه نصف قطر ذري 0.175nm ونقطة انصهار 601K ونقطة غليان 2024K وكثافة عند درجة حرارة ($20^{\circ}C$) $11.35g.cm^{-3}$ وله توصيلية كهربائية ضعيفة مقارنة مع المعادن الأخرى ، وله مقاومه عالية للتآكل ، وللرصاص حالات اكسدة (II ، IV) والحالة الاكثر استقرارا (II). وانه لامع فضي مائل إلى الزرقة مقاوم للأحماض القوية مثل حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك ، يذوب في حامض النتريك ، قليل التأثر بالرطوبة.

يستخدم عنصر الرصاص للحد من الاشعاع النووي ، صناعة الاصبغ و الالوان والدهانات ، صناعة بطاريات تخزين الرصاص الحامضية المستخدمة في السيارات ، صناعة انابيب المياه ، الاواني الفخارية ، صناعة الكيمياويات ، تحضير رباعي اثيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ ، الرصاص الابيض والاحمر في طلاء الجسور والمباني الحديدية لمنع التآكل . أوكسيد كمامة في تلويح الدهانيات ، ألواح كعوازل للاشعاع بسبب كثافتها العالية ومقاومتها للتآكل. والجدول (1-3) يوضح بعض هذه الطرائق في تقدير الرصاص (II) باستعمال الكواشف العضوية.

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

ت	الطريقة	الكاشف	الخلاصة	المصدر
1	Flame atomic absorption spectrometry	O, O-diethyl dithiophosphoric acid	تم تقدير الرصاص في عينات حقيقية مختلفة كما في عينات البول ومياه الصرف الصحي. مدى التراكيز $(30-350) \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{L.O.D}=8.5\mu\text{g.mL}^{-1}$ $\text{R.S.D}=4.07\%$	¹¹¹
2	Spectrophotometric method	1, 3-Benzenediamine, N, N'-bis(2- furanylmethylene)	تم تقدير نسبة الرصاص في البنزين ومياه الصرف الصحي. عند $\lambda_{\text{max}}=620\text{nm}$ $\text{PH}=3.5$ مدى التراكيز $(10-110)\mu\text{g.mL}^{-1}$ $\epsilon=10.16 \times 10^3 \text{L.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$	¹¹²
3	Spectrophotometric method	2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole	تم تقدير الرصاص في العديد من المواد المرجعية القياسية (السبائك والفولاذ)، والمياه (الصالحة للشرب والملوثة)، والعينات البيولوجية. يتفاعل الرصاص مع DMTD ليعطي معقد اصفر اللون عند $\lambda_{\text{max}}=375\text{nm}$ مدى التراكيز $(0.1-40) \mu\text{g.mL}^{-1}$ $\epsilon=4.93 \times 10^4 \text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	¹¹³

4	Flow injection	1,5-diphenylthiocarbazone	<p>تم تطبيق الطريقة المقترحة بشكل مرضٍ لتقدير نسبة الرصاص في عينات المياه.</p> <p>يعتمد على تفاعل الرصاص في حامض الكبريتيك مع 1.5-ثنائي فينيل ثيوكربازون وكبريتات دوديسيل الصوديوم ، مما ينتج عنه مركب أحمر-أزرق مكثف مع امتصاص مناسب عند</p> <p>$\lambda_{max}=500nm$</p> <p>مدى التراكيز</p> <p>$(1.0-12.0)\mu g.mL^{-1}$</p> <p>$L.O.D=0.027 \mu g.mL^{-1}$</p> <p>$R^2=0.9981$</p>	114
5	Spectrophotometric method	salicylaldehyde isonicotinoylhydrazone	<p>الطريقة انتقائية للغاية للقياس واستخدامها بنجاح لتقدير الرصاص في عينات المياه. يتفاعل الكاشف مع الرصاص ليكون معقد عند</p> <p>$\lambda_{max}=390nm$</p> <p>$pH=8.25$</p> <p>مدى التراكيز</p> <p>$(1-9) \mu g.mL^{-1}$</p> <p>$\epsilon=1.197 \times 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$</p>	115
6	A solid-phase microextraction (SPME)	magnetic cellulose nanoparticles (Cell-MNPs)	<p>تطبيق الخلية MNPS بنجاح لاستخراج الطور الصلب للرصاص (II) من عينات المياه والشاي.</p> <p>$pH=4$</p> <p>$L.O.D=8.9\mu g.mL^{-1}$</p>	116

7	Spectrophotometric method	5,7-Dibromo-8-Hydroxyquinoline	<p>تم تقدير مستويات الرصاص في العديد من المواد المرجعية القياسية (السبائك والفولاذ والمياه الطبيعية وكبد الأبقار والبول والشعر البشري) . يتفاعل الكاشف مع الرصاص يكون معقد اصفر</p> <p>$\lambda_{max}=390$</p> <p>مدى التراكيز</p> <p>(0.01-60)ppm</p> <p>$S=5 \text{ ng. cm}^{-2}$</p> <p>$\epsilon=6.16 \times 10^5 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$</p> <p>$\text{L.O.D}=1.0 \mu\text{g. mL}^{-1}$</p> <p>$\text{S.R.D}=0-2\% \mu\text{g. mL}^{-1}$</p>	117
8	Spectrophotometric method	2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol	<p>فقد تم تطبيقها لتقدير الرصاص في تفاعل الأوراق والعينات البيئية. يكون MTCED الرصاص مع معقد اصفر اللون عند</p> <p>$\lambda_{max}=380\text{nm}$</p> <p>مدى التراكيز</p> <p>(0.27-2.4) $\mu\text{g. mL}^{-1}$</p> <p>pH=3</p> <p>$\epsilon=5.86 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$</p> <p>$S = 0.0017 \mu\text{g. mL}^{-2}$</p>	118

9	Spectrophotometric method	1,5-dimethyl-2-phenyl-4-[(2,3,4-trihydroxy phenyl) diazenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol- 3(2 <i>H</i>)-one]	يتفاعل الرصاص مع المعقد DTPPD ليكون معقد احمر اللون عند طول موجي $\lambda_{max}=417nm$ pH=6 مدى التراكيز (1-33) $\mu g.mL^{-1}$ $\epsilon=3.3 \times 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ $S = 0.0269 \mu g.mL^{-2}$	119
10	Atomic absorption spectroscopy	1,3-bis [2-(<i>N</i> -morpholino)acetamidophenoxy]propane	تم تطبيقه بنجاح تقدير أيون الرصاص (II) في عينات المياه المختلفة. PH=2.2-5.5 مدى التراكيز (5×10^{-8} - 1×10^{-1}) $\mu g.mL^{-1}$ L.O.D= $3 \times 10^{-8} \mu g.mL^{-1}$	120
11	Flame atomic absorption spectrometry	Hydrogen assisted T-shape slotted quartz tube	تم تطبيق الطريقة المطورة على عينات المياه لمعرفة مدى ملاءمتها. L.O.D= $0.6 \mu g.mL^{-1}$ L.O.Q= $2.1 \mu g.mL^{-1}$	121
12	atomic absorption method	microwave assisted digestion method followed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry ((CVAAS)	اعتبرت الطريقة المقترحة مرضية وفعالة لتحديد المعادن الثقيلة(الرصاص) في الأسماك والموارد السمكية. مدى التراكيز (0.0010–0.0100) $\mu g.mL^{-1}$ R=0.998 R.S.D%= $9.98 \mu g.mL^{-1}$	122

11.1. أثر العناصر الثقيلة (الكوبلت , الكادميوم , الرصاص) على البيئة**The effect of heavy metals (cobalt, cadmium, lead) on the environment****1.11.1. أثار الكوبلت في البيئة**

يعد الكوبلت من أهم العناصر وأكثرها فاعلية وضرورية للكائنات الحية ، إذ يتواجد بنسبة قليلة في البحر ومياه الشرب ، وفي النباتات والحيوانات ، حيث يؤثر عليها ونقصها يؤدي إلى اضطراب النمو. أما من الناحية البايولوجية فهو يوجد في فيتامين B12 بحالة تأكسد(III) ويكون متأصراً بشكل ثماني السطوح مع خمس ذرات نايتروجين [اربع منها حلقات البايرولين وواحدة من حلقة البنزيميدازول وذرة كاربون واحدة من مجموعة -CN] ويعكس أسم الفيتامين Cayano Cobalamin هذه الحقيقة.

وأن التعرض للكوبلت يحدث بشكل رئيس عن طريق الاستنشاق وفي دراسات أخرى أجريت على جسم الإنسان أثبتت أن الكبد هو العضو الذي يتم فيه تخزين فيتامين B12 والذي يحوي أعلى تركيز للكوبلت من باقي أعضاء الجسم الأخرى حيث يصل إلى نسبة تقارب % 20 من محتوى الجسم الكلي. ولا توجد أدلة على تراكم الكوبلت في جسم الإنسان مع تقدم العمر كما أظهرت الدراسات عن حالات أثار حادة بعد ابتلاع كميات من الأملاح الزائدة للكوبلت 30 mg/day لعلاج فقر الدم بما في ذلك اضطراب الجهاز الهضمي ، الطفح الجلدي وتأثيرات أخرى على الغدة الدرقية والقلب والكلى وفي الحيوانات قد يتراكم الكوبلت في عضلة القلب ويسبب تحلل الألياف العضلية(123-126).

2.11.1. أثار الكادميوم في البيئة**Cadmium effects in the environment**

يعد هذا المعدن الثقيل من الملوثات البيئية التي تلقت اهتماما كبيرا من قبل العديد من الباحثين، وإذ يتميز الكادميوم بطول فترة عمر النصف⁽¹²⁷⁾، لوحظ أنه عنصر تراكمي في جسم الإنسان ويترك بشكل خاص في الكلى والكبد حيث يوجد حوالي 50% منه في جسم الإنسان، لوحظ أن الأطفال حديثي الولادة لا تحتوي أجسامهم على الكادميوم ، والزيادة التراكمية في تركيزه تبدأ مع تقدم العمر⁽¹²⁸⁾، ومن أهم مصادر

تلوث الكاديوم حرق وقود سيارات الشحن (الديزل) وتآكل إطارات السيارات وكذلك في بقايا الأصباغ والبلاستيك ومصانع الألواح الكهربائية⁽¹²⁹⁾.

وأهم طريقة للتعرض للتسمم بالكاديوم هو استنشاق دخان يحتوي على الكاديوم مما قد يؤدي إلى التهاب رئوي ثم الوفاة⁽¹³⁰⁾. من أهم الأعراض المصاحبة للتعرض للكاديوم ارتفاع ضغط الدم المفاجئ في الشرايين والأوردة في حالة التعرض عن طريق الجهاز التنفسي، وبشكل تدريجي في حالة التعرض عن طريق الجهاز الهضمي فان تأثير سمية الكاديوم في الجهاز الهضمي بسبب تأثيره على أيض الكالسيوم والفسفور مما يؤدي في انخفاض مستوى امتصاص الكالسيوم، وهذا يسبب لين في العظام وبالتالي يسبب الإصابة بمرض تهشم العظام، ويعد الكاديوم مادة مسرطنة⁽¹³¹⁾.

3.11.1. آثار الرصاص في البيئة Effects of lead in the environment

الرصاص هو أحد العناصر الخطرة التي تنتقل أحياناً من النباتات إلى جسم المستهلك من الإنسان والحيوان عبر السلسلة الغذائية، وتكمن خطورته بصفته التراكمية إذ يسبب أضراراً في الوظائف الحيوية بسبب وجوده في أغلب مخلفات معامل البطاريات ومعامل الأصباغ ومخلفات السيارات من زيوت وبنزين التي غالباً ما تظمر عشوائياً في أغلب الأراضي⁽¹³²⁾، والتسمم بالرصاص ينجم عن زيادة الرصاص في الجسم ويحدث ذلك عن طريق تلوث البيئة بالرصاص بسبب الاستعمالات الصناعية له، خاصة الوحدات التي تصنع بطاريات الرصاص الحامضية أو التي تصنع أسلاك الرصاص أو الأنابيب أو التي تقوم بإعادة تدوير المعادن، وعادة ما ينتج التسمم عند تناول الطعام أو الماء الملوث بالرصاص بعد تناوله عرضياً من التربة الملوثة⁽¹³³⁾، وهو معدن سام بغض النظر عما إذا تم استنشاقه أو ابتلاعه، يؤثر بشكل كبير على الجهاز العصبي لدى كل من البالغين والأطفال، يؤدي التعرض طويل المدى له من قبل البالغين إلى انخفاض في الأداء في بعض وظائف الجهاز العصبي قد يسبب ضعف الكلى وألم البطن وضعفاً في الأصابع والكاحلين، كما يسبب ارتفاعاً طفيفاً في ضغط الدم، خاصة عند كبار السن، أما عند النساء الحوامل، يؤدي التعرض لمستويات عالية من الرصاص إلى الإجهاض⁽¹³⁴⁾. وأن نسبة الرصاص الذي يترسب في الرئتين عند البالغين من خلال الاستنشاق تكون حوالي 35-40% وأن 95% من هذه الكمية تذهب إلى الدم، أما الرصاص الذي تم ابتلاعه فأن 15% منه يتم امتصاصه وترتفع هذه النسبة عند الأطفال والنساء الحوامل ومن لديهم نقص في مستوى الكالسيوم في الدم أو الزنك أو الحديد⁽¹³⁵⁾.

1.12. أهداف الرسالة

1. تحضير ليكاندين جديدين من مركبات شف بطريقة التصعيد ، وتم تشخيص الليكاندين بتقنية الأشعة المرئية -فوق البنفسجية (UV-Vis) وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ($^{13}H-NMR$) وطيف الكتلة (mass spectrum) .
2. استعمال اليكاندات المحضرة في تكوين معقدات مع ايونات الكوبلت والكاديوم والرصاص لغرض تقديرهم طيفيا عن طريق الدراسات التالية:
 - أ- دراسة طيفية لمعقدات الايونات الفلزية المختارة قيد الدراسة بالأشعة فوق البنفسجية -المرئية (UV-Vis) ثم تحديد الطول الموجي الاعظم للامتصاص لمعقدات الايونات الفلزية.
 - ب- الظروف الفضلى لتقدير أيونات [Pb(II) ، Cd(II)، Co(II)] باستخدام الليكاندين المحضرين وتشمل الدالة الحامضية وتركيز الكاشف وتأثير الزمن ودرجة الحرارة وترتيب الاضافة وتعين التراكيز التي تطوع بير-لامبرت عن طريق منحنى المعايرة وحساب ثوابت الاستقرارية .
 - ج- الدوال الترموديناميكية للمعقدات في درجات حرارية مختلفة .
 - د- طبيعة الارتباط بين الليكاندين والايونات الفلزية المختارة قيد الدراسة باستخدام طريقي النسب المولية وطريقة جوب.
 - و- حركيات التفاعل (رتبة التفاعل و ثابت سرعة التفاعل ومعدل سرعة التفاعل) للمعقدات قيد الدراسة .

الفصل الثاني

الجزء العملي

Chapter Two

Experimental part

Experimental part

2-الجزء العملي

1.2.المواد الكيميائية المستخدمة

استخدمت في هذه الدراسة المواد الكيميائية الموضحة في جدول رقم (1-2) .

جدول (1-2): المواد الكيميائية المستعملة ووزنها الجزيئي والشركات المصنعة ودرجة نقاوتها

No.	Name	Molecular Formula	Molecular of weight	Company	Purity%
1	Phenyl hydrazine	C ₆ H ₈ N ₂	108.14	MACLIN	98
2	Thiophene-2-carbaldehyde	C ₅ H ₄ OS	112.15	MACLIN	98
4	3-methylthiophene-2-carbaldehyde	C ₆ H ₆ OS	126.17	MACLIN	98
5	Hexane	C ₆ H ₁₄	86.18	B.D.H	98
6	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	B.D.H	98
7	Distilled Water	H ₂ O	18.02	B.D.H	98
8	Cobalt(II)chloride. hexahydrate	CoCl ₂ .6H ₂ O	237.93	Merck	99
9	Cadmium chloride monohydrate	CdCl ₂ .H ₂ O	201.33	THOMAS BAKER	99
10	Lead(II) chloride anhydrous	PbCl ₂	278.1	THOMAS BAKER	98
11	Ammonium acetate	CH ₃ COONH ₄	77.08	England	97
12	glacial acetic acid	CH ₃ COOH	50.05	B.D.H	99.5
13	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	PRS	99.5
14	Iodine	I ₂	253.8	Riedel – de Haën	99.5
15	Ammonia solution	NH ₄ OH	35.03	B.D.H	98
16	Methanol	CH ₃ OH	32.0	B.D.H	Analar
17	Hydrochloric	HCl	35.5	B.D.H	37.5
18	Sodium hydroxide	NaOH	40	B.D.H	98.0
19	Acetone	(CH ₃) ₂ CO	58.08	B.D.H	99.0
20	Thin layer chromatography plates-silicagel(F254)	----	----	Merck	----

2.2. الاجهزة المستعملة

Apparats

لغرض اجراء القياسات التحليلية والطيفية والتعرف على بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندين المحضرين ومعداتها تم استخدام الاجهزة الاتية:

1- جهاز قياس درجة الانصهار :

Melting point, /SMP30/ , Strut, England.

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

2- مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية :

UV - Visible Spectrophotometer (Shimadzu – UV – 1700)

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

3- جهاز قياس الدالة الحامضية :

pH-meter, inolab,WTW,530, Germany

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

4- مطياف الاشعة تحت الحمراء :

FT-IR Test scan shimadza model 8000, the IR spectra of the compounds

(4000-400 cm⁻¹)

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

5- ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية :

Balance BL 2105, Sartorius, Germany.

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

-6 فرن تجفيف :

Oven BS size two, Gallenkamp, England.

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

-7 مسخن مع محرك مغناطيسي :

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

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء .

-8 مطياف الرنين النووي المغناطيسي ($^1H, ^{13}C$ -NMR) :

Mnova 400MHZ , 1H NMR, ^{13}C NMR Spectrophotometer.

المختبر المركزي – جامعة طهران.

-9 طيف الكتلة :

Work mass selective Detector 5973 And using an energy of 70 Electron

Volt .

المختبر المركزي – جامعة طهران

-10 جهاز تنظيم درجة الحرارة :

Thermostatic Circulator bath- JSRC- 13C, Korea

في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة كربلاء

-11 جهاز تقطير :

استعمل جهاز التقطير نوع Lab-Tech ومن منشأ كوري في كلية التربية للعلوم الصرفة-جامعة كربلاء.

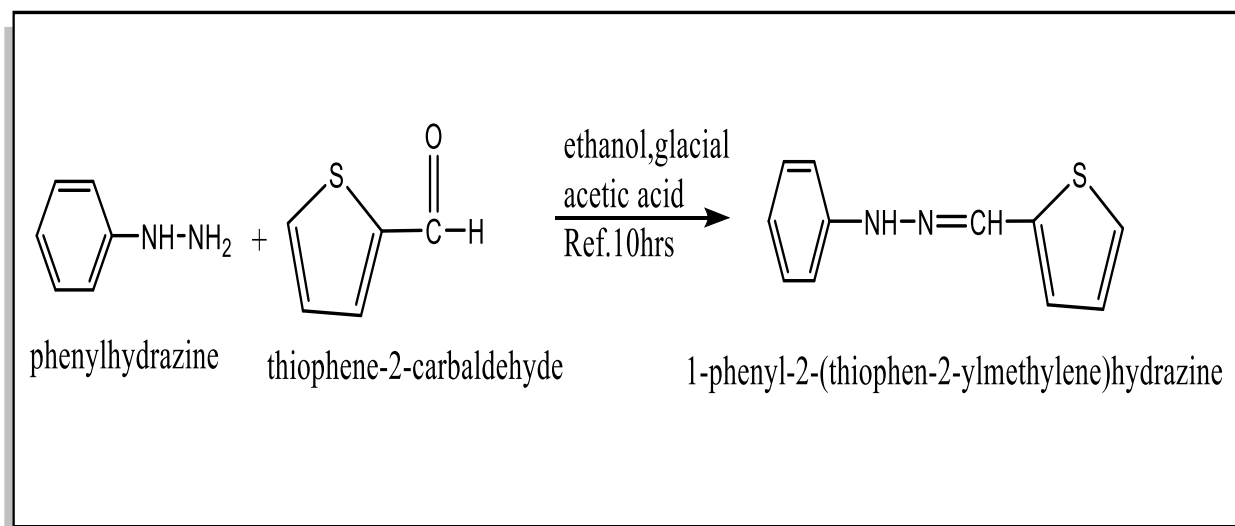
Preparation of two ligands

3.2 تحضير الليكاندين

1.3.2 تحضير ليكاند (PTMH)

1-Phenyl-2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine(PTMH)

في دورق دائري القعر سعة (100mL) مغمور في حمام مائي تم وضع (1.0814g , 0.01mol) من (phenylhydrazine) المذاب في (20 mL) من الإيثانول النقي ، أضيف إليه تدريجياً مع التحريك المستمر (0.01mol, 1.1215g) من (Thiophene-2-carbaldehyde) المذاب في (15mL) من الإيثانول. أضيف إلى مزيج التفاعل 3 قطرات من حامض الخليك الثلجي بعدها ترك المزيج لعملية التصعيد العكسي (Reflux) مدة 10 ساعات وبدرجة (70°C) حيث تم متابعة التفاعل باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) باستخدام مزيج من المذيب (الهكسان : اثيل استيت) بنسبة (1:3) . وبعد انتهاء التفاعل ترك المزيج ليُجف في الهواء لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة الغرفة، بعدها تم غسله بواسطة الميثانول ، واعدت بلورته بالكحول الايثيلي النقي تكون راسب اصفر (غامق) بنسبة (70%) ذي درجة انصهار (132-135)°C ومعادلة التفاعل موضحة في المعادلة (1-2) ، الجدول (2-2) يبين بعض الخواص الفيزيائية لليكاند .

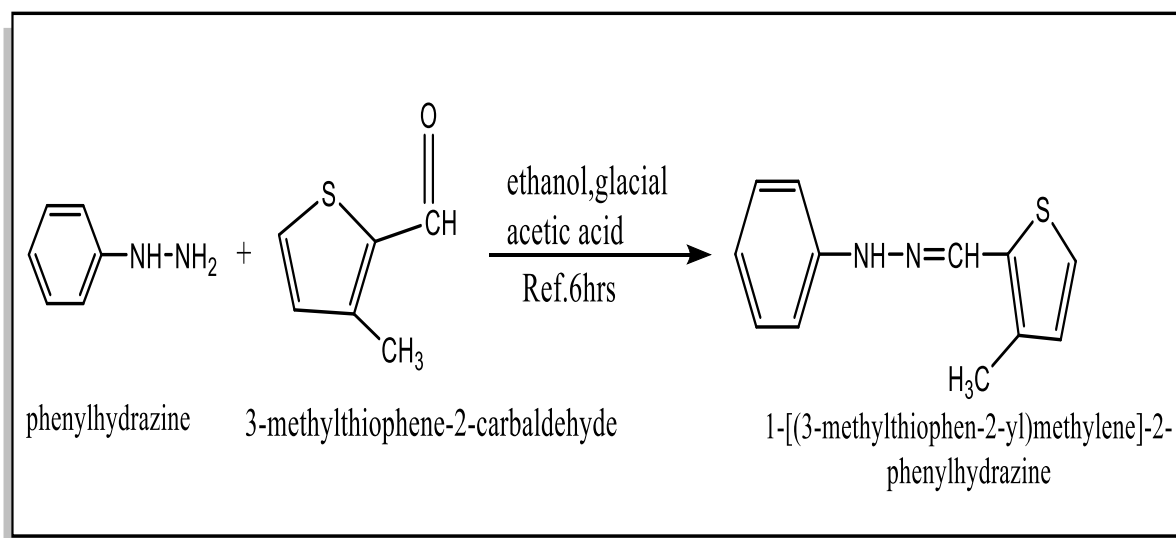


معادلة (1-2) خطوة تحضير 1-phenyl-2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine (PTMH)

2.3.2. تحضير ليكاند (MMPH)

1-[(3-methylthiophen-2-yl)methylene]-2-phenylhydrazine(MMPH)

في دورق دائري القعر سعة (100mL) مغمور في حمام مائي تم وضع (0.01mol , 1.0814gm) من (phenylhydrazine) المذاب في (20 ml) من الإيثانول النقي ، أضيف إليه تدريجياً مع التحريك المستمر (1.2617g , 0.01mol) من (3-methylthiophene-2-carbaldehyde) المذاب في (15mL) الإيثانول أضيف إلى مزيج التفاعل 3 قطرات من حامض الخليك الثلجي بعدها ترك المزيج لعملية التصعيد العكسي (Reflux) مدة 6 ساعات وبدرجة (70°C) حيث تم متابعة التفاعل باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) باستعمال مزيج من المذيب (الهكسان : ايثيل استيت) بنسبة (1:3) ، وبعد انتهاء التفاعل ترك المزيج ليحفظ في الهواء لمدة 24 ساعة و بدرجة حرارة الغرفة ، بعدها تم غسله بواسطة الميثانول ، واعيدت بلورته بالكحول الايثيلي النقي تكون راسب اصفر (فاتح) بنسبة (80%) ذي درجة انصهار (133-130) °C ومعادلة التفاعل موضحة في المعادلة (2-2) ، الجدول (2-2) يبين بعض الخواص الفيزيائية للليكاند.



معادلة (2-2) خطوة تحضير 1-[(3-methylthiophen-2-yl)methylene]-2-phenylhydrazine(MMPH)

جدول (2-2): يبين الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية لليكاندين المحضرين.

رمز المركب	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار	نسبة المنتج	اللون
PTMH	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S	202.3	(132-135)	70%	أصفر (غامق)
MMPH	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S	216.3	(130-133)	80%	أصفر (فاتح)

4.2. تحضير محاليل⁽¹³⁶⁾ الليكاند

Preparation of ligand

1.4.2. تحضير محلول الليكاند (PTMH) بتركيز (1×10⁻²M)

أذيب (0.2023 g) من (PTMH) في الإيثانول المطلق و إكمال الحجم إلى (100 mL)، لتحضير المحاليل القياسية الأخرى وذلك بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

2.4.2. تحضير محلول الليكاند (MMPH) بتركيز (1×10⁻²M)

أذيب (0.2163 g) من (MMPH) في الإيثانول المطلق و إكمال الحجم إلى (100 mL)، لتحضير المحاليل القياسية الأخرى وذلك بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

5.2. تحضير المحاليل القياسية⁽¹³⁷⁾

Preparation of Standard Solutions

1.5.2. تحضير محلول أيون الكوبلت (II) بتركيز (1×10⁻²M)

أذيب (0.2379g) من كلوريد الكوبلت (II) سداسي الماء (CoCl₂.6H₂O) ، في الماء المقطر و أكمل الحجم إلى (100 mL)، لتحضير المحاليل القياسية الأخرى وذلك بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

2.5.2. تحضير محلول أيون الكاديوم (II) بتركيز (1×10⁻²M)

أذيب (0.2013g) من كلوريد الكاديوم المائي (CdCl₂.H₂O) ، في ماء مقطر و إكمال الحجم إلى (100 mL)، لتحضير المحاليل القياسية الأخرى وذلك بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

3.5.2. تحضير محلول أيون الرصاص (II) بتركيز (1×10⁻²M)

أذيب (0.2781 g) من كلوريد الرصاص (PbCl₂) في ماء مقطر و إكمال الحجم إلى (100 mL)، لتحضير المحاليل القياسية الأخرى وذلك بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

Preparation of Buffer Solution**6.2. تحضير المحلول المنظم⁽¹³⁸⁾**

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01M) من إذابة (0.7708g) من خلات الأمونيوم في (1000 mL) من الماء المقطر في دورق حجمي سعة (1L) ، وتم تحضير من هذا المحلول عدة محاليل ذات نطاق واسع من الدوال الحامضية و القاعدية تتراوح بين (pH=4-11) ، وذلك بإضافة قطرات من محلول الأمونيا المركزة وحامض الخليك المركز إلى محلول خلات الأمونيوم المحضر.

Preparation of areagent blank**7.2. تحضير المحلول المرجع (بلانك)**

حضر المحلول المرجعي في دورق حجمي سعة (10mL) وذلك بنفس إضافات محلول المعقد ما عدا إضافة الأيون الفلزي .

Primary Investigation**8.2. الاختبارات الأولية****1.8.2. قياس الطول الموجي الاعظم لليكاندات المحضرة .**

في هذه الدراسة تم ايجاد الطول الموجي الاعظم لليكاندات المحضرة وذلك بأخذ قنيتين حجميتين سعة (10mL) حيث وضع فيها (1mL) من محلول الليكاندين المحضرين سابقا بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) في الفقرة (4.2) واكمل الحجم الى (10 mL) بالإيثانول المطلق ليصبح التركيز النهائي ($1 \times 10^{-4} M$) وتم الحصول على مسح طيفي لها في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية وضمن المدى (800–200nm) مقابل الإيثانول المطلق كسائل مرجع (Blank) وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر (1cm).

2.8.2. تعيين الطول الموجي الاعظم للامتصاص للمعقدات المحضرة.

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ، وضع فيها (1mL) من محلول الإيون الفلزي (II) ثم اضيف إليها (1mL) من محلول الليكاند كلاهما بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) واكمل الحجم بالكحول الايثيلي المطلق ليكون التركيز النهائي ($1 \times 10^{-4} M$) ، وبعدها جرى مسح طيفي لهذا المحلول في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية وضمن مدى (800-200 nm) مقابل محلول بلانك المحضر في الفقرة (7.2) بوصفة سائل مرجع (Blank) وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات سمك (1cm).

9.2. دراسة الظروف الفضلي

Study of Optimum Conditions

بعد قياس الطول الموجي الأعظم لكل الليكاندين ومعقداتها للأيونات الفلزية (II) قيد الدراسة ، تم اجراء العديد من التجارب لتعين الظروف الفضلي لتكوين المعقدات لأجل الوصول الى حساسية وانتقائية عالية في عملية تقدير الايونات.

1.9.2. دراسة تأثير الدالة الحامضية

Study the effect of pH

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-2} M$) واكمل الحجم بالماء المقطر فأصبح التركيز ($1 \times 10^{-3} M$) ، وبعدها اخذت قنيتين حجميتين سعة (10mL) لتحضير محاليل الليكاندين بأخذ (1mL) من محلول الليكاند المحضّر بتركيز ($1 \times 10^{-2} M$) واكمل الحجم بواسطة كحول الايثيلي المطلق فأصبح التركيز النهائي لليكاند ($1 \times 10^{-3} M$) ، بعدها مزج (1mL) من محلول الأيون الفلزي مع (1mL) من محلول الليكاند بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) ، واكمل الحجم وعدل بالدالة الحامضية بمــــــــــــــــدى (pH = 4-11) وسجل الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفة كسائل مرجع (Blank) ، رسمت العلاقة بين الامتصاص وتغير قيم pH .

2.9.2. دراسة تأثير تركيز الليكاند Study the effect of ligand concentration

إن الغرض من هذه الدراسة هو ايجاد التركيز الأفضل لليكاند ، اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-2} M$) ، وأكمل الحجم بالماء المقطر فأصبح التركيز ($1 \times 10^{-3} M$) ، بعدها اخذ حجوم مختلفة من محلول الليكاند تبلغ (0.5-4mL) بتركيز ($1 \times 10^{-2} M$) في قناني حجمية سعة (10mL) واكمل الحجم بالكحول الايثيلي المطلق للحصول على مدى واسع من التراكيز تبلغ ($4 \times 10^{-3} M - 0.5 \times 10^{-3} M$) ، تم أخذ (1mL) من محلول الأيون الفلزي واضيف له (1mL) من محاليل الليكاند بتركيز مختلفة ، واكمل الحجم وعدل بالدالة الحامضية عند pH الفضلي ، وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل معقد مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفة كسائل مرجع (Blank) ، وطبقت هذه الدراسة على جميع الأيونات الفلزية (II) ولكلا الليكاندين ، ورسمت العلاقة بين الامتصاصية والتغير في تركيز الكاشف.

3.9.2. دراسة الزمن الاستقرارية

Stability time study

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-2} \text{M}$) واكمل الحجم بالماء المقطر فأصبح التركيز ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) ، وبعدها اخذت قنيتين حجميتين سعة (10 mL) لتحضير محاليل الليكاندين وذلك باتباع التركيز الافضل لكل معقد ، وبعدها مزج (1mL) من محلول الأيون الفلزي مع (1mL) من محلول الليكاند بالتراكيز الفضلي لكل معقد واكمل و عدل الحجم بالدالة الحامضية عند pH الفضلي وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص ($\lambda \text{ max}$) للمعقد مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفة كسائل مرجع (Blank) وعند فترات زمنية (10-90min) ، ورسمت العلاقة بين الامتصاصية والزمن.

4.9.2. دراسة تأثير درجة الحرارة

Study the effect of temperature

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-2} \text{M}$) واكمل الحجم بالماء المقطر فأصبح التركيز ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) ، ومزج (1mL) من محلول الأيون الفلزي مع (1mL) من محلول الليكاند بالتراكيز الفضلي لكل معقد واكمل و عدل الحجم بالدالة الحامضية عند pH الفضلي ووضعت محاليل المعقدات في حمام مائي ذات مديات من درجات الحرارة تتراوح ما بين ($10-65^\circ \text{C}$) ، وبعدها قيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص ($\lambda \text{ max}$) للمعقد مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفة كسائل مرجع (Blank) ، ورسمت العلاقة بين الامتصاص درجة الحرارة.

5.9.2. دراسة تأثير ترتيب الاضافة

Study the effect of the order addition

لمعرفة تأثير هذا العامل تم تحضير معقدات الكوبلت (II) والكادميوم (III) والرصاص (II) مع محلول الليكاند بطرق مختلفة واتبعت الطريقة التالية مع المعقدات الثلاثة وحسب الظروف الفضلي الخاصة بكل معقد.

1- (1mL) من الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) + (1mL) من التركيز الافضل من الليكاند + ضبط pH الأمثل.

2- (1mL) من التركيز الافضل من الليكاند + (1mL) من الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) + ضبط pH الأمثل.

3- (1mL) من الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) + ضبط pH الأمثل (1mL) من التركيز الافضل من الليكاند.

4- (1mL) من التركيز الافضل من الليكاند + ضبط pH الأمثل (1mL) من الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{M}$).
وبعدها قيس الامتصاص عند الطول الموجي الاعظم للامتصاص ($\lambda \text{ max}$) للمعقد مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفه كسائل مرجع (Blank).

Studying the Calibration Curve

6.9.2. دراسة منحنى المعايرة

الغرض من هذه الدراسة هوة أيجاد حساسية الطريقة المقترحة قيد الدراسة ، حيث اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز مختلفة تراوحت بين ($0.25 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2} \text{M}$) أي ما يعادل (0.014-589.33 $\mu\text{g/mL}$) بالنسبة لأيون الكوبلت و (0.028-1124.11 $\mu\text{g/mL}$) بالنسبة لأيون الكاديوم و (0.051-2072 $\mu\text{g/mL}$) بالنسبة لأيون الرصاص ($\mu\text{g/mL}$) ولكلا الليكانيين ، و اضيف اليها (1mL) من محلول الليكاند بالتراكيز الفضلى لكل معقد و اكمل عدل الحجم بالدالة الحامضية عند pH الفضلى و باتباع بقيه الظروف من زمن ودرجة الحرارة ، وبعدها قيس الامتصاص لجميع المحاليل عند الطول الموجي للامتصاص ($\lambda \text{ max}$) مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفه كسائل مرجع (Blank) ، ورسمت العلاقة بين الامتصاص والتركيز للأيونات الفلزية (II) قيد الدراسة .

7.9.2. دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة

Study the stoichiometry of the composition complexes

الغرض من هذه الدراسة تعيين نسبة الأيون الفلزي إلى الليكاند في المحلول الذي يحتوي على المعقد باستعمال طريقتين هي النسب المولية والتغيرات المستمرة (جوب) وتتلخص بما يأتي:

Method of proportionality

1.7.9.2. طريقة النسب المولية

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع في كل مجموعة (1mL) من محلول الأيون الفلزي (II) بتركيز ($1 \times 10^{-2} \text{M}$) و اكمل الحجم بالماء المقطر ليكون التركيز النهائي ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) ،

وبعدها مزج (1mL) من محلول الأيون الفلزي مع حجوم مختلفة من الليكاند تراوحت بين (0.5-4mL) وبالتركيز الأفضل لكل معقد واكمل الحجم و عدل بالدالة الحامضية عند pH الفضلى مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى التي توصل اليها في هذه الدراسة ، وبعدها تم قياس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص ($\lambda \max$) لكل معقد مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفه كسائل مرجع (Blank) ، ورسمت العلاقة بين الامتصاص والنسب بين تركيز الليكاند الى الفلز .

2.7.9.2. طريقة التغيرات المستمرة The method of the Continuous Changes

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع في كل منها حجوم مختلفة تراوحت بين (1-9mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) ثم أضيف اليهما حجوم مختلفة من الليكاند تراوحت بين (9-1mL) وبالتركيز الأفضل لكل معقد بحيث يصبح في القناني جميعها حجما متساويا مع اختلاف بنسب الاضافات مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد وبعدها تم قياس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم ($\lambda \max$) لكل معقد للمعقد مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفه كسائل مرجع (Blank) ، ورسمت العلاقة بين الامتصاص والنسبة بين حجم الفلز إلى مجموع حجم الليكاند والفلز عند كل امتصاص.

8.9.2. دراسة استقراره المعقدات في محاليلها

studying the stability of complexes in their solutions

تم دراسة استقراره المعقدات المحضرة⁽¹³⁹⁾ مع كلا الليكاندين وذلك عن طريق حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية بالاعتماد على نتائج النسب المولية قيد الدراسة من خلال الاستعانة بالمعادلات الاتية :



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

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

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

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

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

حيث ان :

$$\alpha = \text{درجة التفكك}$$

Am = الامتصاصية عندما تكون النسبة المولية (الفلز : الليكاند) (4:1) (association)

As = الامتصاصية عندما تكون النسبة المولية (الفلز : الليكاند) (2:1) (dissociation)

C = تركيز الملح للأيون الفلزي المستعمل .

L : الليكاند المحضر

M⁺²: الأيون الفلزي

9.9.2 دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) لتكوين المعقدات.⁽¹⁴⁰⁾

Study the determination of thermodynamic functions to form complexes

أخذت قناني حجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) و اضيف إليها حجوم مختلفة من الليكاند بالتركيز نفسه حيث اضيف إلى القنينة الأولى نقصان في الحجم لليكاند (2mL) أي نسبة (الفلز : الليكاند) (2 : 1) الذي يعد التركيز المتفكك ويضاف إلى القنينة الثانية زيادة في حجم الليكاند (4mL) أي نسبة (الفلز : الليكاند) (1 : 4) الذي يعد التركيز غير المتفكك ، ثم اكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلي لكل معقد متكون وبعدها قيست الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفه كسائل مرجع (Blank) ، عند درجات حرارية مختلفة (15-65 °C) ورسمت العلاقة بين الامتصاص ومقلوب درجة الحرارة .

وتم حساب التغير في الطاقة الحرة بالأعتماد على ثابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة في كل درجة حرارية

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{st} \text{-----}(6-2)$$

اذ ان :

$$R = \text{ثابت العام للغازات وتبلغ قيمته } 8.314 \text{ J/mol.K}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة } (273.15 + t \text{ } ^{\circ}\text{C})$$

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

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

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

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \text{-----}(8-2)$$

Study of the kinetics of complexes

10.9.2. دراسة حركية المعقدات

تم دراسة حركية المعقدات المحضرة (رتبة التفاعل , ثابت سرعة التفاعل , معدل سرعة التفاعل) ، عن طريق أخذ فترات زمنية تراوحت بين (1,3,5,7,10)min اعتمادا على دراسة تأثير الزمن قيد الدراسة في الفقرة (3.9.2) ، حيث تم تطبيق معادلات Lagergren⁽¹⁴¹⁾ التالية:

1- معادلة التفاعل من الرتبة الاولى:

$$\ln qt = qe + k_1 t \text{-----}(9-2)$$

2- معادلة التفاعل من الرتبة الاولى الكاذبة:

$$\ln(qe - qt) = \ln qt - k_1 t \text{-----}(10-2)$$

3- معادلة التفاعل من الرتبة الثانية:

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{qe} + K_2 t \text{-----}(11-2)$$

4- معادلة التفاعل من الرتبة الثانية الكاذبة:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \text{-----(12-2)}$$

حيث ان:

[q_t]: التركيز في كل زمن .

[q_e]: التركيز عند زمن الاتزان.

K: ثابت السرعة.

t: الزمن .

Statistical processing of results

11.9.2. المعالجة الاحصائية للنتائج

Precision

1.11.9.2. التوافق⁽¹⁴²⁾

تم تعيين توافق الطريقة التحليلية بإيجاد الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) عن طريق اعادة القياس خمس مرات لثلاث تراكيز ولكل معقد مع تثبيت الظروف الفضلي لكل معقد وبعدها قيست الامتصاص عند الطول الموجي الاعظم (λmax) مقابل محلول بلانك الموضح في الفقرة (7.2) بوصفه كسائل مرجع (Blank) .

$$\bar{x} = \frac{\sum X_i}{n} \text{-----(13-2)}$$

\bar{x} : الوسط الحسابي

x_i: هي الامتصاصية لكل قراءة .

n = هي عدد القراءات

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}} \text{----- (14-2)}$$

$$\%RSD = \frac{S.D}{\bar{x}} \times 100 \text{-----(15-2)}$$

2.11.9.2 الضبط (الدقة)⁽¹⁴²⁾

Accuracy

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

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 \text{ -----(16-2)}$$

$$\%Re = 100 \pm \%E_{rel} \text{ -----(17-2)}$$

اذ ان :

d = الفرق بين القراءة التحليلية والحقيقية

μ = القيمة الحقيقية

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Chapter

Three

Results and

Discussion

1.3. أطياف الأشعة تحت الحمراء لقاعدتي شف (MMPH),(PTMH)

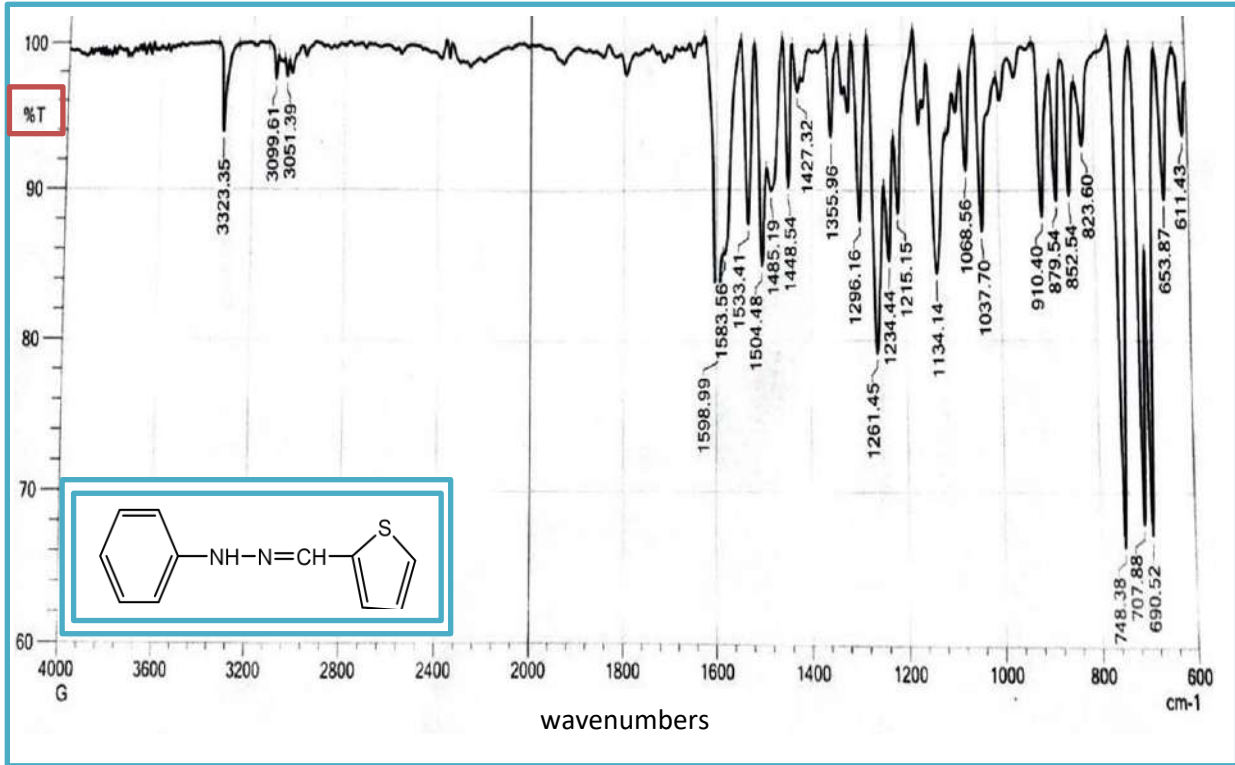
Infrared spectra for Schiff bases (MMPH),(PTMH)

شخصت قاعدتي شف (PTMH) و (MMPH) بمطيافية الأشعة تحت الحمراء والجدول (1-3) يوضح أهم الحزم الأساسية لقواعد شف والمبينة ازاء كل منها والتي توضحها الأشكال (1-3) و (2-3).

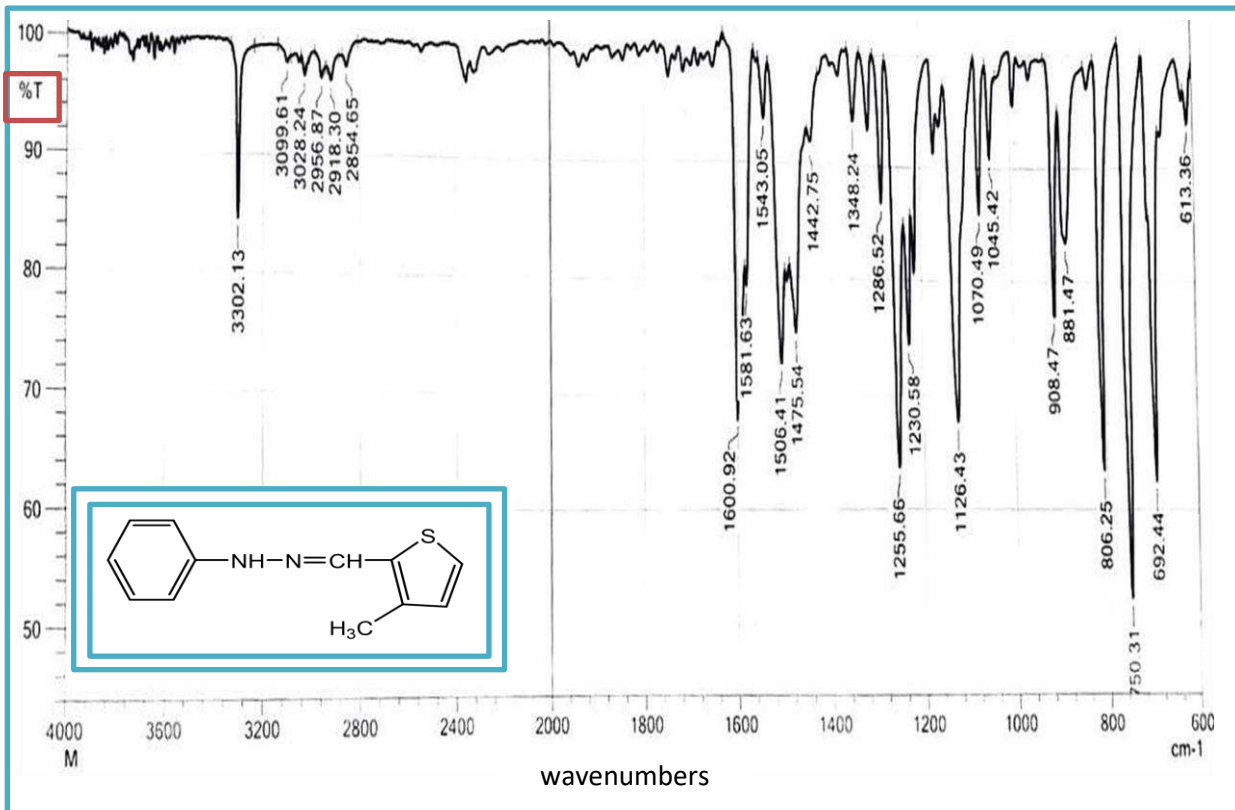
جدول (1-3) أهم الحزم الأساسية لأطياف الأشعة تحت الحمراء لقاعدتي شف (MMPH),(PTMH)

الحزم الرئيسية	(PTMH)	(MMPH)
NH-	3323cm ⁻¹	3302cm ⁻¹
(C-H) of thiophene ring	3099cm ⁻¹	3099cm ⁻¹
(C-H) aromatic	3051cm ⁻¹	3028cm ⁻¹
(C-H) of aliphatic	-----	(2956,2918,2854)cm ⁻¹
C=N	1598cm ⁻¹	1600cm ⁻¹
(C=C) of benzene	(1533,1504 and 1485)cm ⁻¹	(1543, 1506 and 1475)cm ⁻¹

ان أهم ما يميز اطياف هاتين القاعدتين المحضرة هوة اختفاء الحزمة العائدة لمجموعة الكربونيل (C=O) في مركب الالدهايد المستخدم (thiophene-2-carbaldehyde) بالنسبة لقاعدة (PTMH) و (3-methylthiophene-2-carbaldehyde) بالنسبة لقاعدة (MMPH) وكذلك اختفاء حزمة امتصاص مجموعة الامين الاولي (NH₂) في مركب (phenylhydrazine) المستخدم في كلا القاعدتين كمادة اولية وظهور حزمة ذات شدة قوية في موقع (1598)⁽¹⁴³⁾ و (1600) عائدة لمجموعة الازوميثين (N=CH) لكل من (PTMH) و (MMPH) على التوالي دليل على حدوث التفاعل .



الشكل (1-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (PTMH).



الشكل (2-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (MMPH).

2.3. أطياف الرنين النووي المغناطيسي لقاعدتي شف.

Nuclear Magnetic Resonance Spectra of the Synthesized Schiff Base

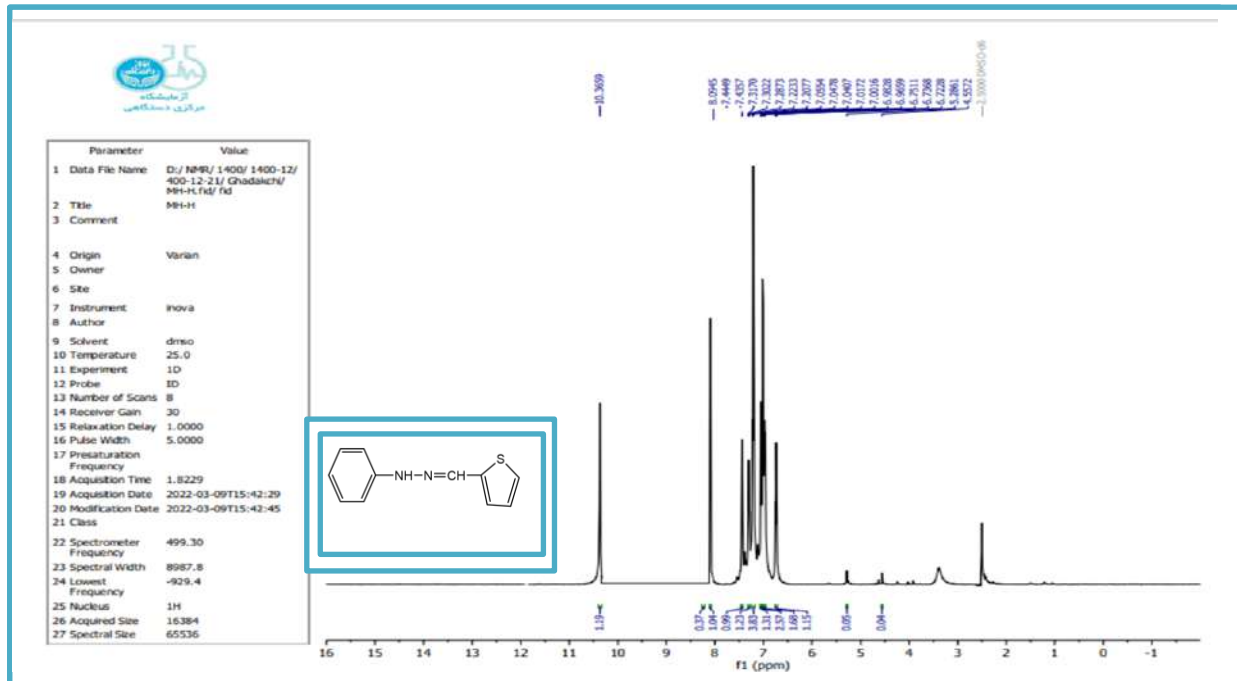
أستخدم DMSO-d⁶ كمذيب لقياس طيف الرنين النووي المغناطيسي لقاعده شف المحضرة وبدرجة حرارة الغرفة .

1.2.3. طيف الرنين المغناطيسي البروتوني لقاعدة شف (PTMH)

¹H-Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of (PTMH)

أظهر طيف (¹H-NMR) لليكاند (PTMH) إشارة احادية عند (s, 1H, δ=10.36ppm) تعود الى بروتون مجموعة الامين (NH) ، أما مجموعة الازوميثين (N=CH) فأعطت إشارة احادية عند (s, 1H, δ=8.09ppm) .

أما بالنسبة لبروتونات الحلقة الاورماتية (5H) فقد ظهرت على شكل اشارات متعددة عند المدى (m, 5H, δ=7.44-7.00ppm). كذلك ظهرت اشارات متعددة عند المدى (m, 3H, δ=6.98-6.72 ppm) تعود إلى بروتونات الثلاثة المتصلة في حلقة الثيوفين ، والقمة عند (3.38ppm) دلالة على وجود الرطوبة⁽¹⁴⁴⁾ ، وحزمة (2.5ppm) تعود الى المذيب DMSO-d⁶ ، كما في الشكل (3-3).



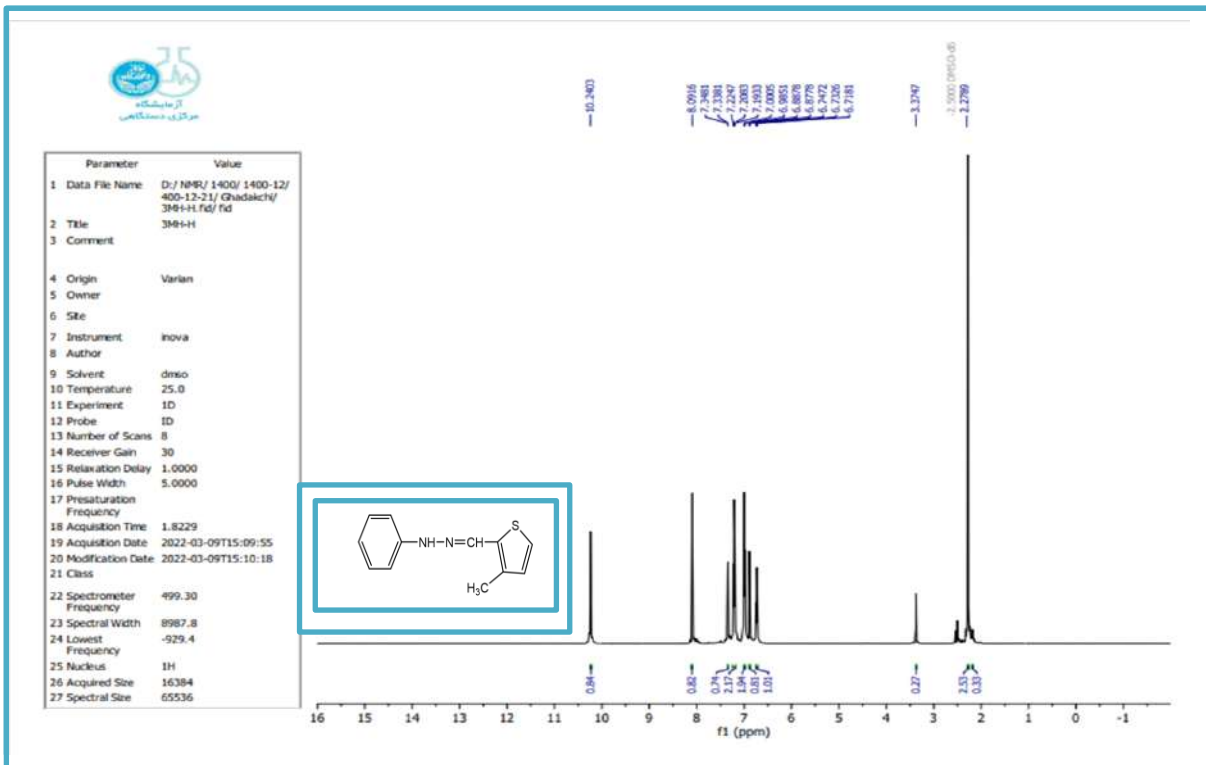
الشكل (3-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (PTMH).

2.2.3. طيف الرنين المغناطيسي البروتوني لقاعدة شف (MMPH).

¹H-Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of (MMPH)

أظهر طيف (¹H-NMR) إشارة احادية عند (s,1H,δ=10.24ppm) تعود إلى بروتون مجموعة الامين (NH) ، أما مجموعة الازوميثين (N=CH) فأعطت إشارة احادية عند (s,1H, δ=8.09ppm) .

أما بالنسبة لبروتونات الحلقة الاورماتية (5H) فقد ظهرت (4H) منها على شكل اشارات متعددة عند المدى (m,4H, δ=7.22-6.98ppm) واما (1H) المتبقية ظهرت على شكل إشارة ثلاثية عند المدى (t,1H, δ=6.73ppm). بينما لوحظ ظهور حزمتان ثنائيتان عند المدى (d,1H, δ=7.34ppm) والآخرى عند المدى (d,1H, δ=6.88ppm) كلاهما يعود إلى بروتون حلقة الثيوفين ، القمه عند (3.34ppm) دلالة على وجود الرطوبة⁽¹⁴³⁾ ، وحزمة (2.5ppm) تعود إلى المذيب DMSO-d⁶⁽¹⁴⁵⁾ ، ظهور إشارة مفردة عند المدى (s,3H, δ=2.27ppm) تعود إلى بروتونات مجموعة المثل (CH₃) ، كما في الشكل (4-3).



الشكل (4-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (MMPH).

3.3. طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون لقاعدتي شف.

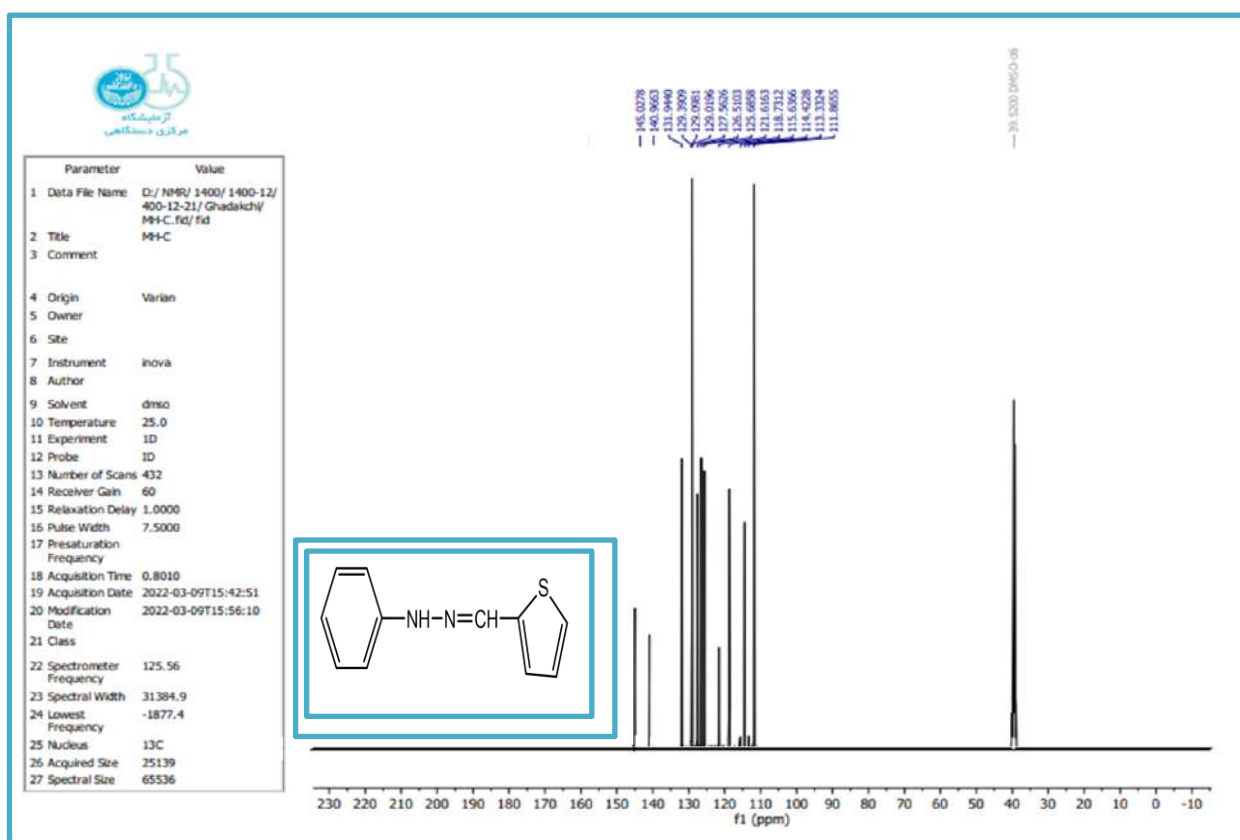
¹³C- Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of the Schiff base

1.3.3. طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون لقاعدة شف (PTMH)

¹³C- Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of the (PTMH) Schiff base

أظهر طيف (¹³C-NMR) لليكاند (PTMH) إشارة احادية عند (145.0ppm) تعود إلى كربون مجموعة الازوميثين (N=CH) ، إشارة احادية عند (140.9ppm) تعود إلى كربون الحلقة الاورماتية والمتصلة بالنيتروجين (C-N) .

اشارات متعددة عند مديات (129.0 , 121.6 , 118.7 ,) و (131.9, 127.5 , 126.5,125.6ppm) , تعود الى كربون حلقة ثيوفين والحلقة الاورماتية على التوالي ، كذلك نلاحظ ظهور اشارة مفردة عند (39.5ppm) تعود إلى مذيب ⁶DMSO-d¹⁴⁶ ، كما في الشكل (3-5)



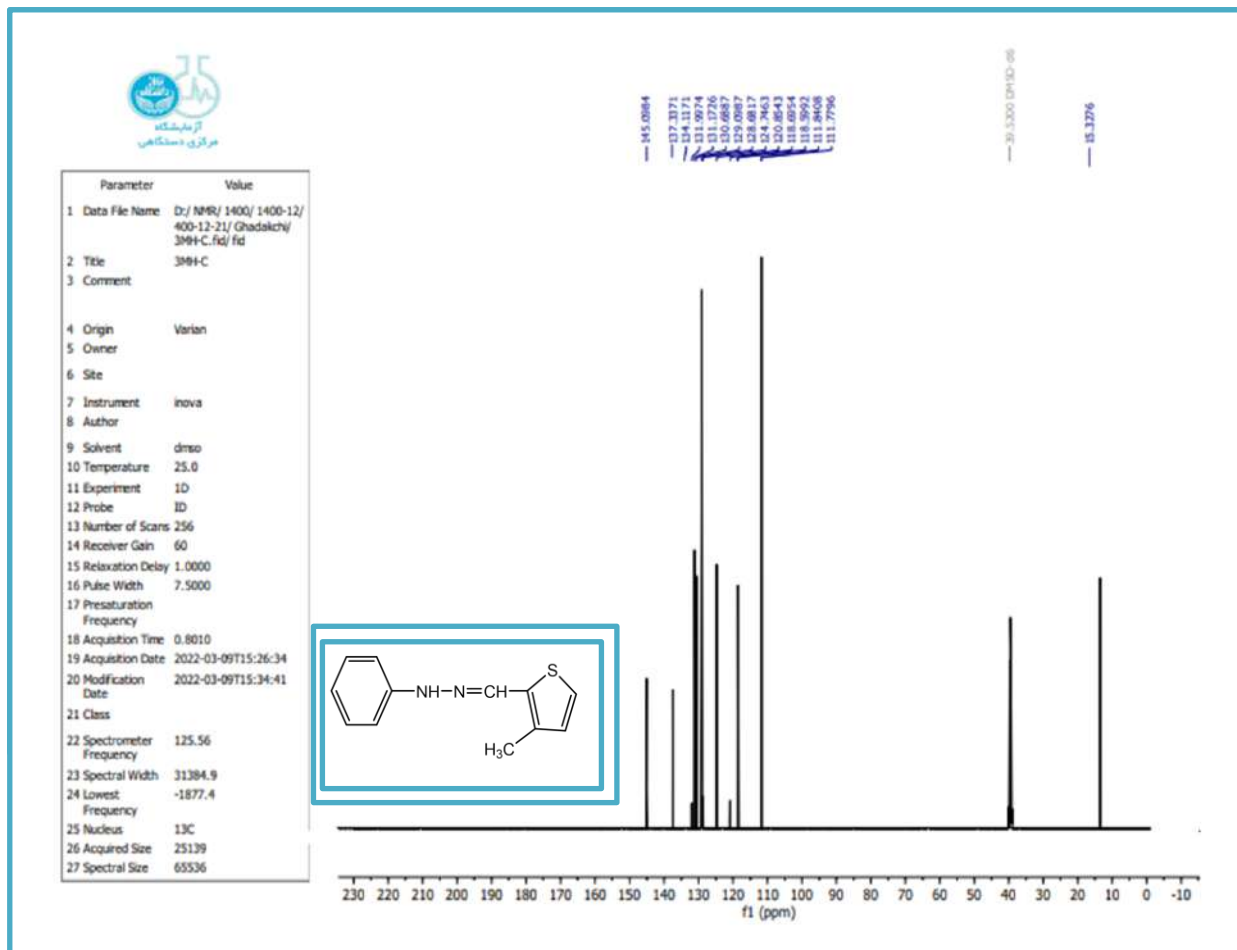
الشكل (3-5) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربوني لليكاند (PTMH)

2.3.3. طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون لقاعدة شف(MMPH)

¹³C- Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of the MMPH Schiff base

أظهر الطيف (¹³C-NMR) لليكاند (MMPH) إشارة احادية عند (145.0ppm) تعود إلى كربون مجموعة الازوميثين (N=CH) ، إشارة احادية عند (137.3ppm) تعود إلى كربون الحلقة الاورماتية والمتصلة النيتروجين (C-N) .

اشارات متعددة عند مديات (134.1, 131.1 , 130.6ppm) و (129.0 , 124.7 , 118.6 , 111.8ppm) تعود إلى كربون حلقة الثيوفين والحلقة الاورماتية على التوالي ، إشارة مفردة عند (39.5ppm) تعود إلى مذيب DMSO-d₆ (¹⁴⁶) ، وأشارة مفردة عند (15.3ppm) تعود إلى كربون مجموعة المثل (CH₃) ، كما في الشكل (6-3)



الشكل (6-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربوني لليكاند(MMPH).

Mass Spectra

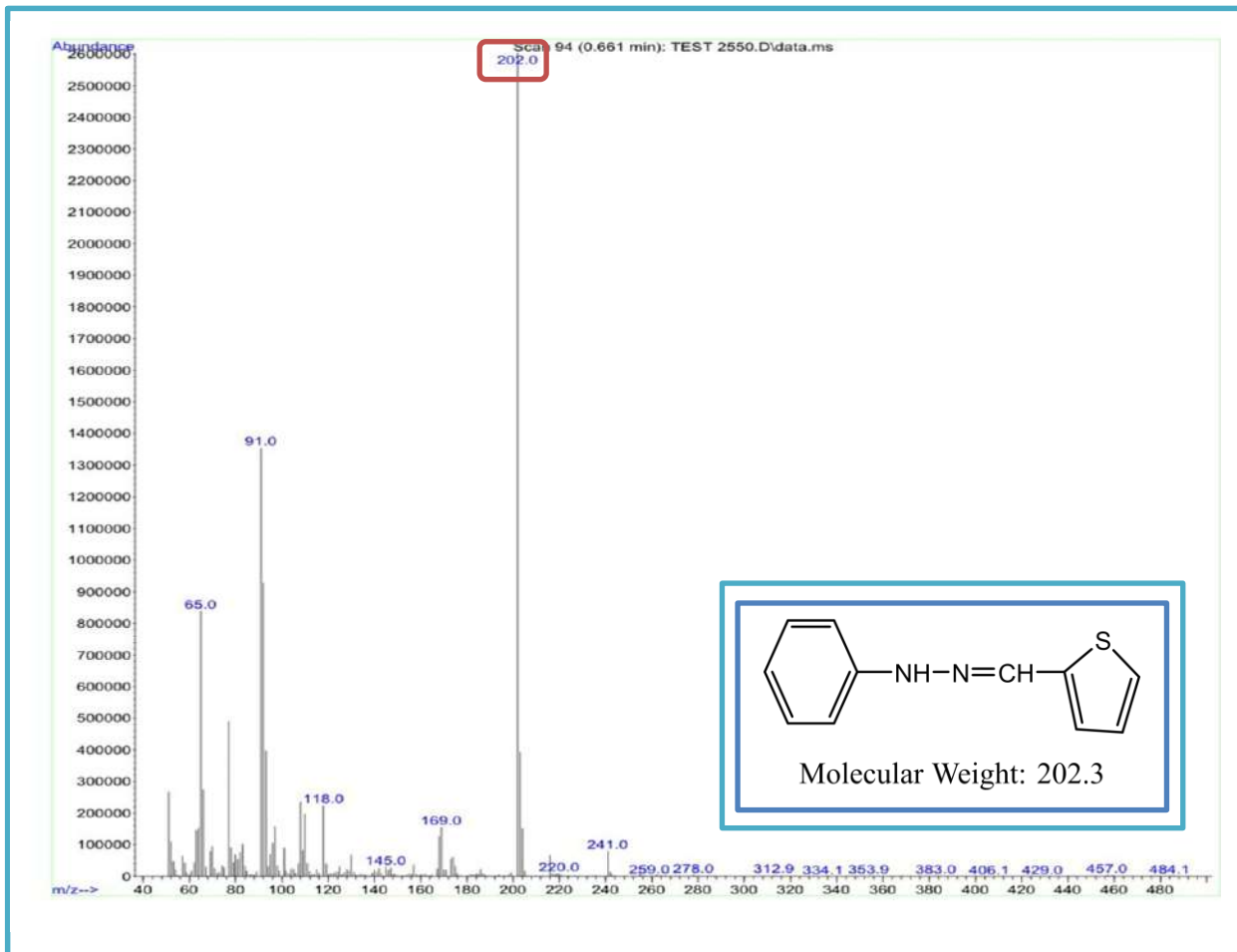
4.3. اطياف الكتلة

تعد هذه التقنية من التقنيات المهمة في تشخيص المركبات العضوية ، اذ يتم اثبات الوزن الجزيئي للمركبات الى جانب صيغتها الجزيئية⁽¹⁴⁷⁾

1.4.3. طيف الكتلة لليكاند (PTMH)

Mass Spectrum of PTMH ligand

عند تجزؤ الليكاند (PTMH) الواضح كما في الشكل (3-7) حيث ظهرت قمة للأيون الام عند (m/z=202.0) ، حيث كان الوزن الجزيئي المحسوب لليكاند هو (m/z=202.0) وهذا دليل آخر على تحضير الليكاند (PTMH).

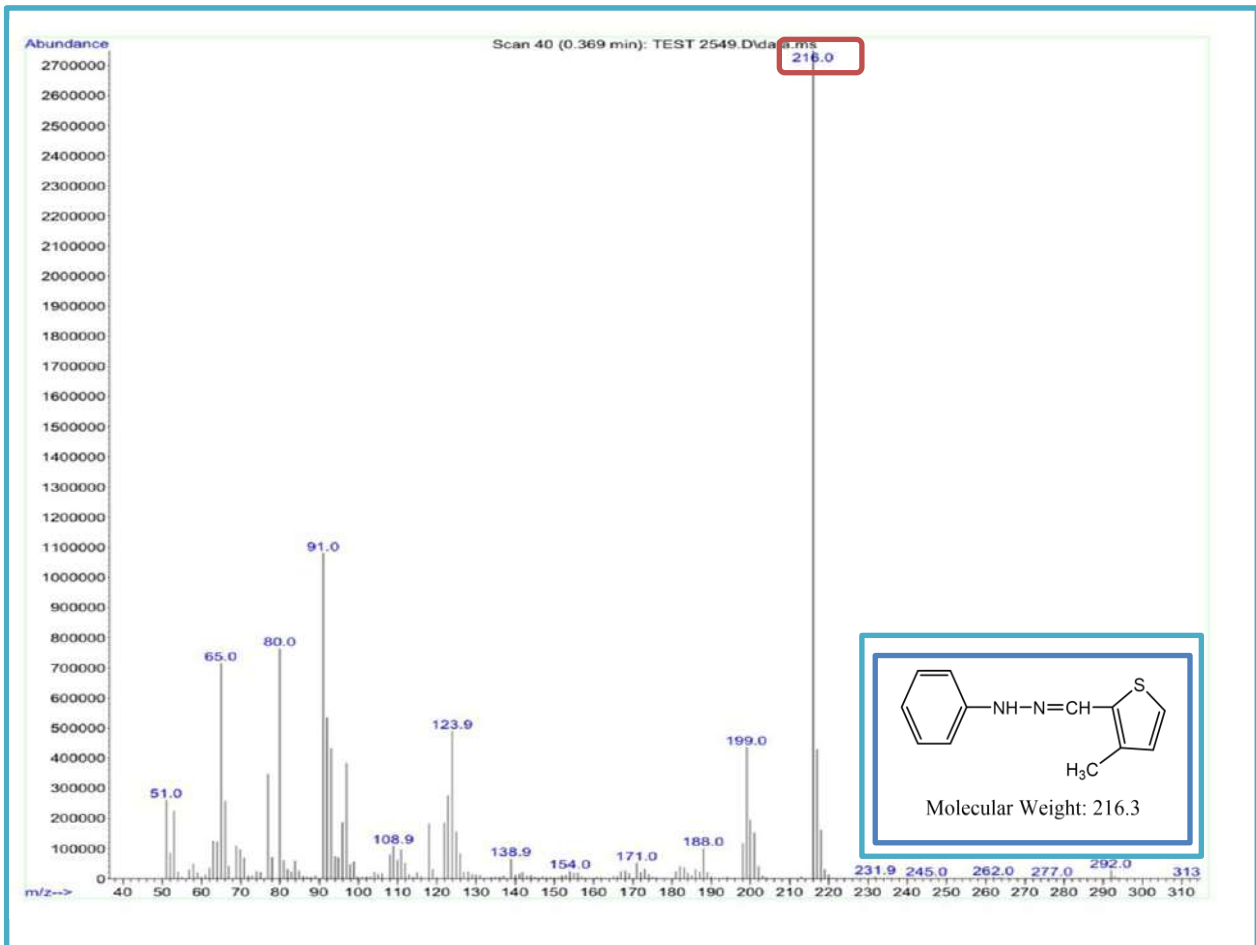


الشكل (3-7) طيف الكتلة لليكاند (PTMH).

2.4.3. طيف الكتلة لليكاند (MMPH)

Mass Spectrum of MMPH ligand

عند تجزؤ الليكاند (MMPH) الواضح كما في الشكل (8-3) حيث ظهرت قمة للأيون الام عند $(m/z=216.0)$. حيث كان الوزن الجزيئي المحسوب لليكاند هو $(m/z=216.0)$ وهذا دليل آخر على تحضير الليكاند (MMPH).



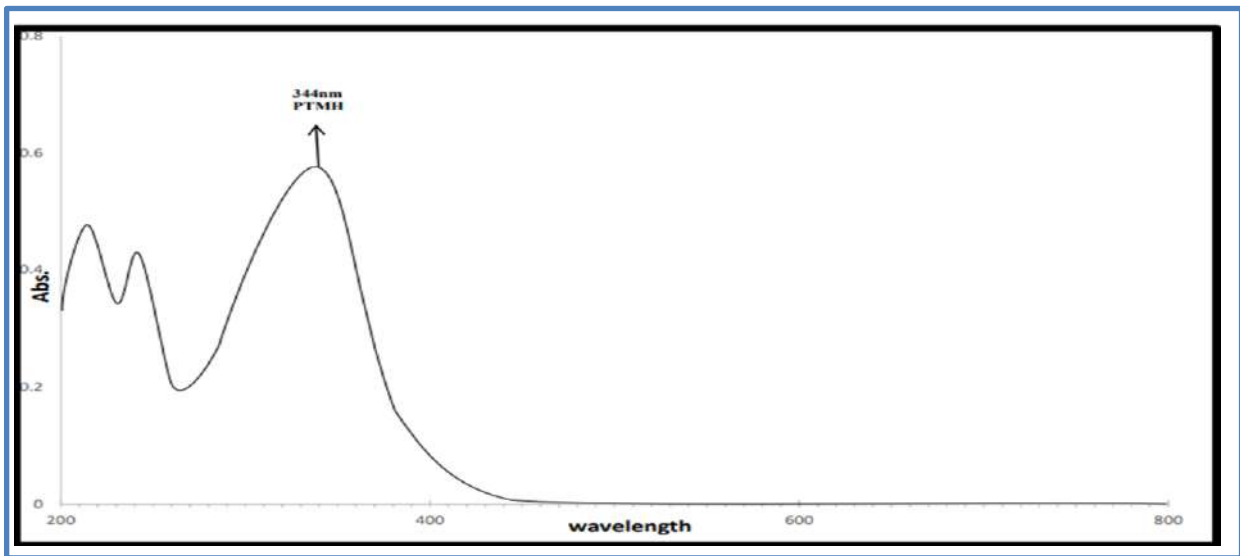
الشكل(8-3) طيف الكتلة لمركب (MMPH).

5.3. الأطياف الإلكترونية لليكاندين المحضرين (PTMH) و (MMPH)

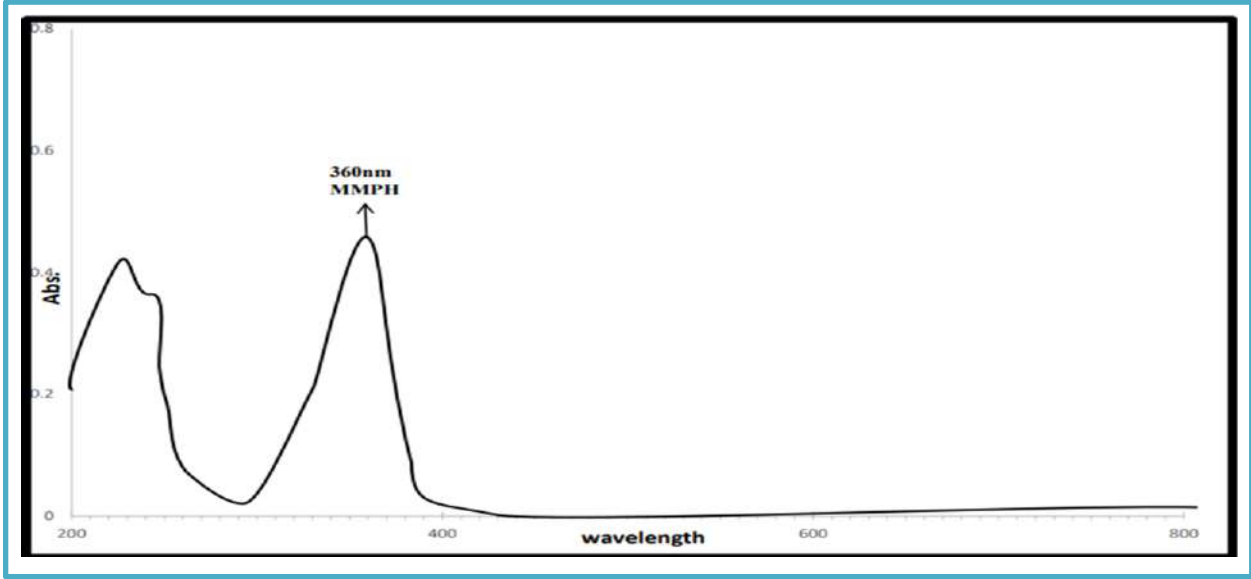
تم قياس الأطياف الإلكترونية لليكاندين المحضرين (PTMH) و (MMPH) قيد الدراسة في المنطقتين فوق البنفسجية-المرئية من الطيف في مذيب الايثانول بتركيز $(1 \times 10^{-4} M)$ ، فأظهر طيف الليكاند (PTMH) ثلاث حزم امتصاص عند الطول الموجي (243nm) و (344nm) و (224nm) و تعود الأولى للانتقال $(n \rightarrow \pi^*)^{(148)}$ والثانية والثالثة للانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ كما في الشكل (9-3)، وأظهر طيف الليكاند (MMPH) حزمتين امتصاص عند الأطوال الموجية (360nm) و (256nm) تعود الحزمة الأولى للانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ وتعود الحزمة الثانية للانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ كما في الشكل (9-3) وحزم الامتصاص لليكاندين موضحة في الجدول (2-3).

جدول (2-3): الانتقالات الإلكترونية وقيم الطاقة لليكاندين (PTMH) و (MMPH).

نوع الانتقال	العدد الموجي $\nu(\text{cm}^{-1})$	الطول الموجي $\lambda(\text{nm})$	الصيغة الجزيئية لليكاند
$n \rightarrow \pi^*$	29069	344	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$
$\pi \rightarrow \pi^*$	41152	243	+
$\pi \rightarrow \pi^*$	44642	224	
$*n \rightarrow \pi$	27777	360	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	39062	256	MMPH



شكل (9-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند (PTMH) بتركيز $(1 \times 10^{-4} M)$.



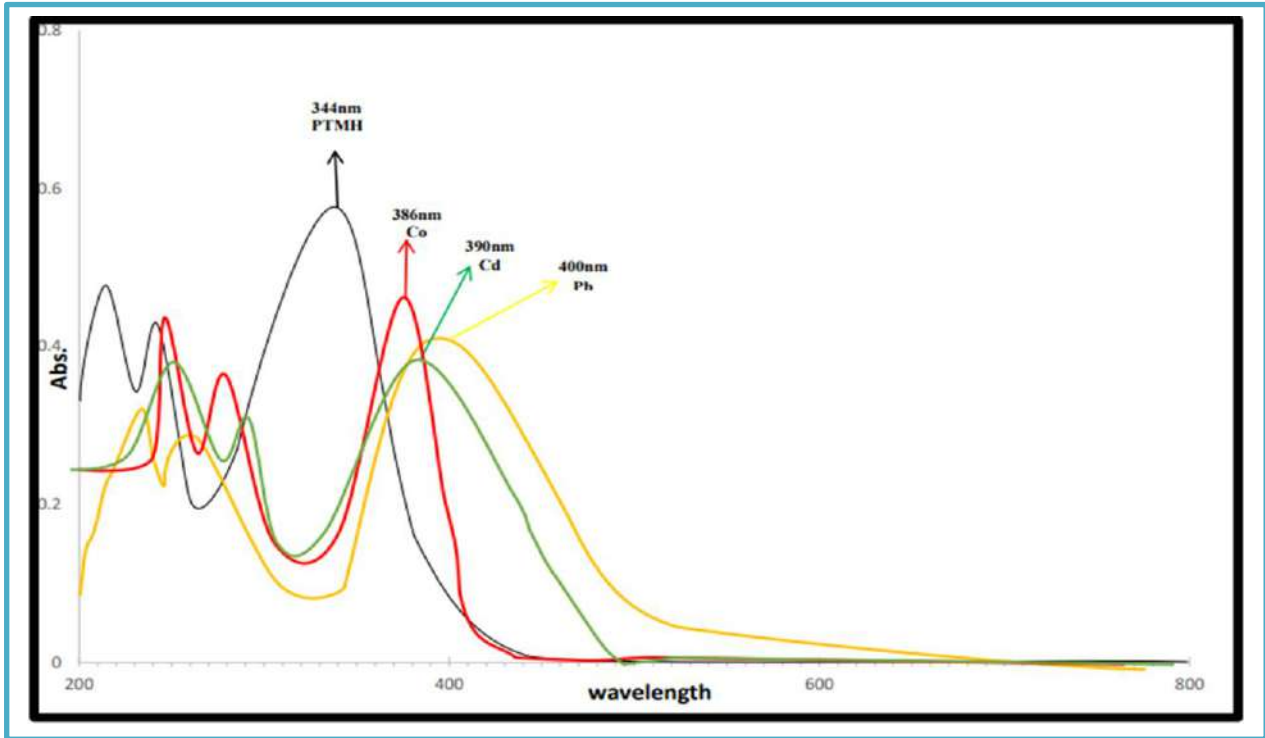
شكل(10-3): طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (MMPH) بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$)

6.3. أطياف الامتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاندات ومعقداتها.

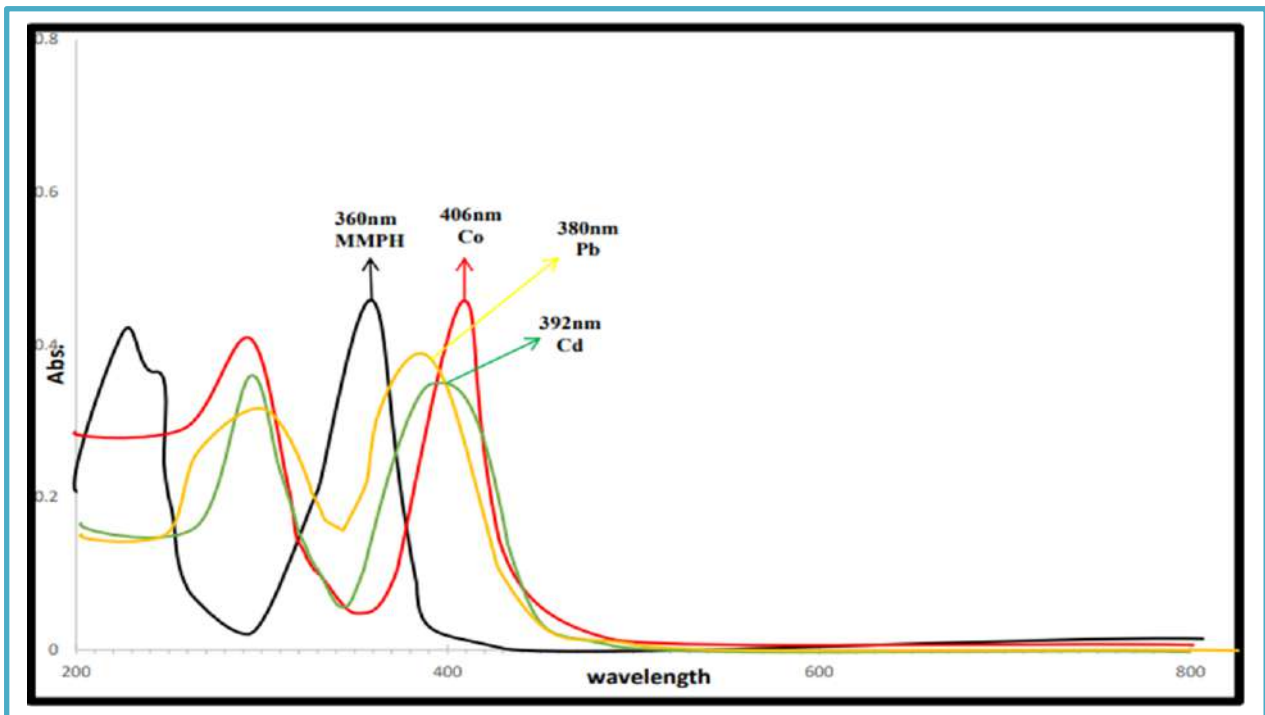
لقد لوحظ من أطياف الليكاندين المحضرين أنهما يعانيان انزياحا أزرقاً وعند مقارنة هذه الاطياف مع أطياف محاليل مزجها مع الايونات الفلزية ($Co^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}$) كلا على انفراد بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) لوحظ انها تعاني انزياحا احمر نحو طول موجي أعلى مقارنة بمحلول الليكاندين المحضرين ، كما لوحظ تغيرات لونية واضحة عند مقارنتها بالوان محاليل الليكاندين ويعود السبب إلى حدوث عملية التناسق بين الليكاندين والأيونات الفلزية المنتخبة لتكوين المعقدات⁽¹⁴⁹⁾، والجدول (3-3) يبين الطول الموجي الاعظم لقواعد شف ومعقداتها والأشكال (11-3) و (12-3) تمثل أطياف الأيونات الفلزية المذكورة مع الليكاندين المحضرين.

الجدول (3-3) يبين الطول الموجي الاعظم لقاعدتي شف ومعقداتها.

رمز القاعدة	الطول الموجي للقاعدة	الطول الموجي لمعقد الكوبلت	الطول الموجي لمعقد الكادميوم	الطول الموجي لمعقد الرصاص
PTMH	344nm	386nm	390nm	400nm
MMPH	360nm	406nm	392nm	380nm



شكل (11-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقدات الكوبلت والكاديوم والرصاص مع الليكاند (PTMH).



شكل (12-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد الكوبلت و الكاديوم و الرصاص مع الليكاند (MMPH).

7.3. دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعقدات Study of the Optimum Condition

Study the effect of pH

1.7.3. دراسة تأثير الدالة الحامضية

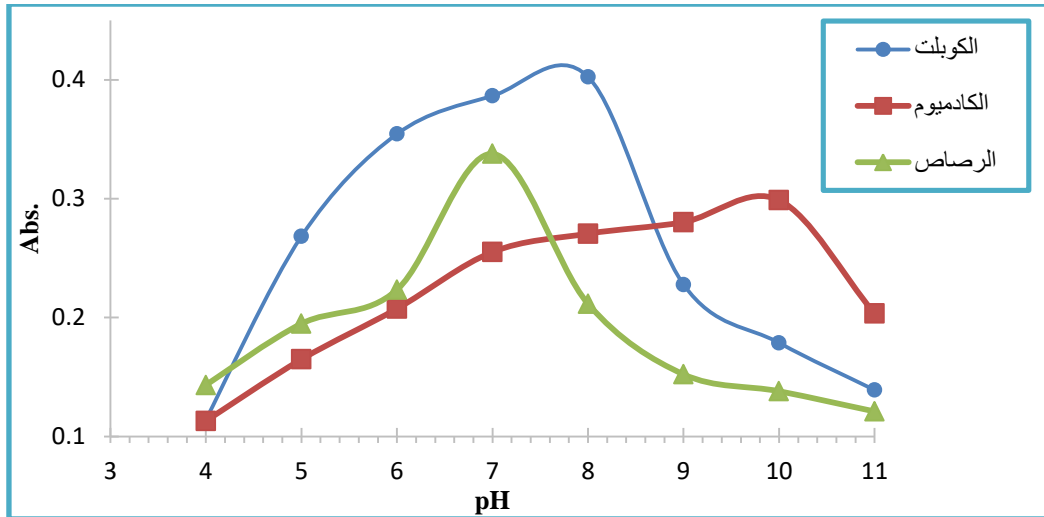
لغرض التعرف على الدالة الحامضية الفضلى يتم اختيار مدى واسعاً من الدوال الحامضية تتراوح ما بين (pH=4-11) بفارق درجة واحدة لكل معقد عبر قياس الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم وبتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) ، إذ أن معقدات الليكاند (PTMH) تكون الدالة الحامضة الفضلى لمعقد الكوبلت (8) والكادميوم (10) والرصاص الدالة الحامضة الفضلى (7) ولمعقدات الليكاند (MMPH) الدالة الحامضية الفضلى لمعقد الكوبلت (9) والدالة الحامضية لمعقد الكادميوم (8) والدالة الحامضية الفضلى لمعقد الرصاص (7) والجدولين (4-3)، (5-3) يوضحان نتائج الامتصاصية وكذلك الشكلين (3-13)، (3-14) .

جدول(4-3):تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات مع الليكاند (PTMH).

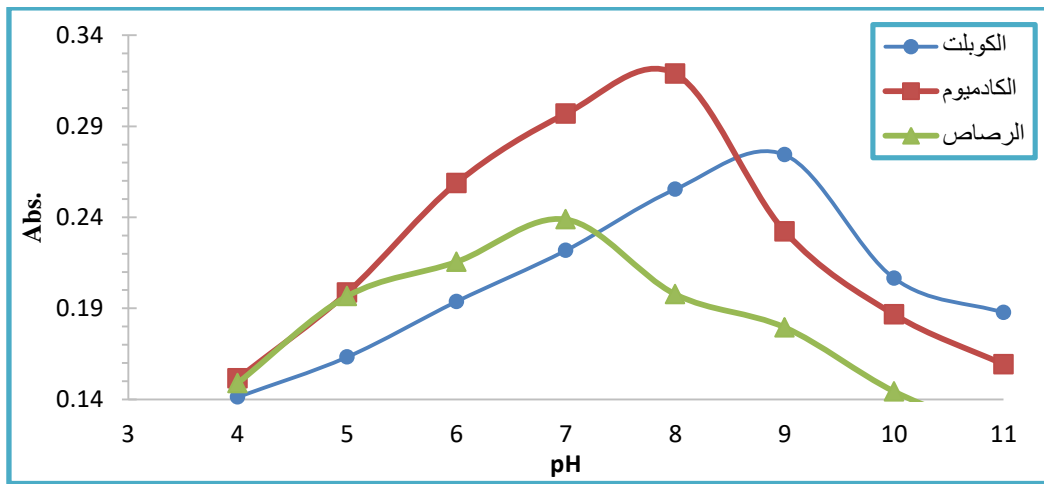
Metal ion Complex with (PTMH)	pH/Abs.								
	λ_{max} (nm)	4	5	6	7	8	9	10	11
Co(II)	386	0.1142	0.2684	0.3544	0.3865	0.4025	0.2278	0.1788	0.1391
Cd(II)	390	0.1131	0.1649	0.2075	0.2552	0.2706	0.2803	0.2988	0.2034
Pb(II)	400	0.1433	0.1949	0.2234	0.3377	0.2116	0.1523	0.1381	0.1211

جدول(5-3):تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات مع الليكاند (MMPH).

Metal ion Complex with (MMPH)	pH/Abs.								
	λ_{max} (nm)	4	5	6	7	8	9	10	11
Co(II)	406	0.1412	0.1632	0.1937	0.2218	0.2554	0.2743	0.2065	0.1876
Cd(II)	392	0.1514	0.1985	0.2588	0.2969	0.3188	0.2322	0.1866	0.1592
Pb(II)	380	0.1489	0.1966	0.2155	0.2388	0.1977	0.1795	0.1443	0.1201



شكل(3-13) تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات مع الليكاند (PTMH).



شكل(3-14) تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات مع الليكاند (MMPH).

إذ نلاحظ بصورة عامة أن قيم الامتصاص تتأثر بالدالة الحامضية حيث نلاحظ ارتفاع في قيم الامتصاصية حتى تبلغ ذروتها بعدها تعود للانخفاض مرة أخرى ويعود سبب ذلك إلى ترسيب ايونات العناصر أو تكوين ايونات معقدة غير مستقرة⁽¹⁵⁰⁾.

Study the effect of ligand Concentration

2.7.3. دراسة تأثير تركيز الليكاند

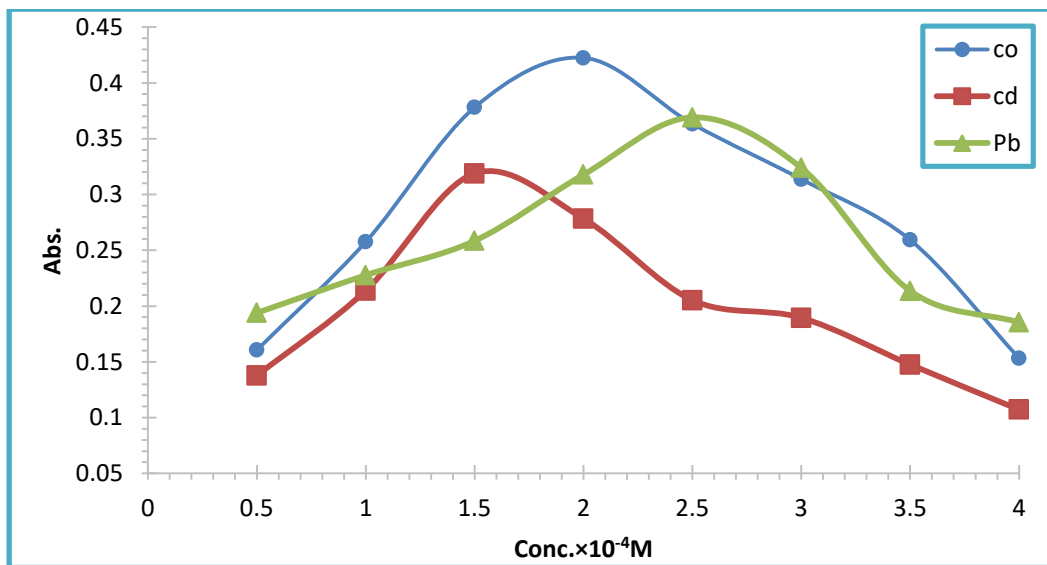
الغرض من هذه الدراسة هو ايجاد التركيز الأفضل لليكاندين المحضرين قيد الدراسة لتكوين المعقدات، حيث نلاحظ أن قيم امتصاصية محلول المعقدات عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص تزداد لتبلغ ذروتها عند التركيز $(2 \times 10^{-4} M)$ لليكاند (PTMH) لمعقد الكوبلت (II) و $(1.5 \times 10^{-4} M)$ لمعقد الكادميوم (II) و $(2.5 \times 10^{-4} M)$ لمعقد الرصاص و الليكاند (MMPH) $(2.5 \times 10^{-4} M)$ لمعقد الكوبلت (II) و $(2 \times 10^{-4} M)$ لمعقد الكادميوم (II) و $(2.5 \times 10^{-4} M)$ لمعقد الرصاص (II) وكما موضح في الجدولين (3-6) و (3-7) والشكلين (3-15)، (3-16).

جدول(3-6): يوضح التركيز الأفضل لليكاند (PTMH) مع الايونات الفلزية (II).

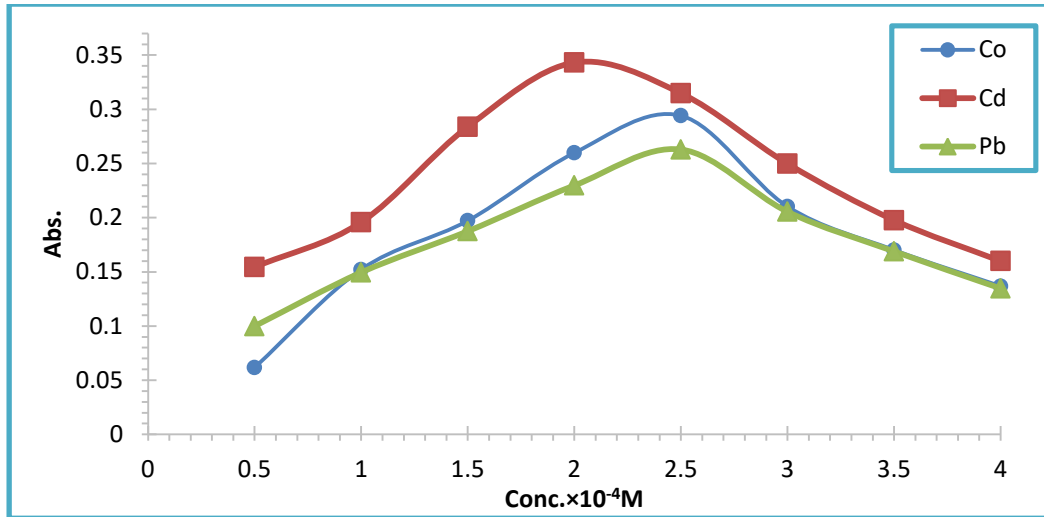
تركيز الليكاند $10^{-4}M$	الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم		
	Co(II)(386 nm)	Cd(II)(390 nm)	Pb(II)(400 nm)
0.5	0.1606	0.1377	0.1939
1	0.2576	0.2139	0.2277
1.5	0.3781	0.3189	0.2585
2	0.4225	0.2783	0.3178
2.5	0.3633	0.2053	0.3691
3	0.3137	0.1895	0.3239
3.5	0.2593	0.1476	0.2136
4	0.1533	0.1072	0.1854

جدول(3-7): يوضح التركيز الأفضل لليكاند (MMPH) مع الايونات الفلزية (II).

تركيز الليكاند $10^{-4}M$	الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم		
	Co(II)(406nm)	Cd(II)(392 nm)	Pb(II)(380 nm)
0.5	0.0617	0.1544	0.0999
1	0.1522	0.1658	0.1495
1.5	0.1972	0.2839	0.1895
2	0.2598	0.3431	0.2297
2.5	0.2941	0.3148	0.2629
3	0.2103	0.2498	0.2055
3.5	0.1702	0.1977	0.1689
4	0.1368	0.1599	0.1347



شكل(3-15) يوضح التراكيز الفضلى لليكاند (PTMH) مع الايونات الفلزية (II).



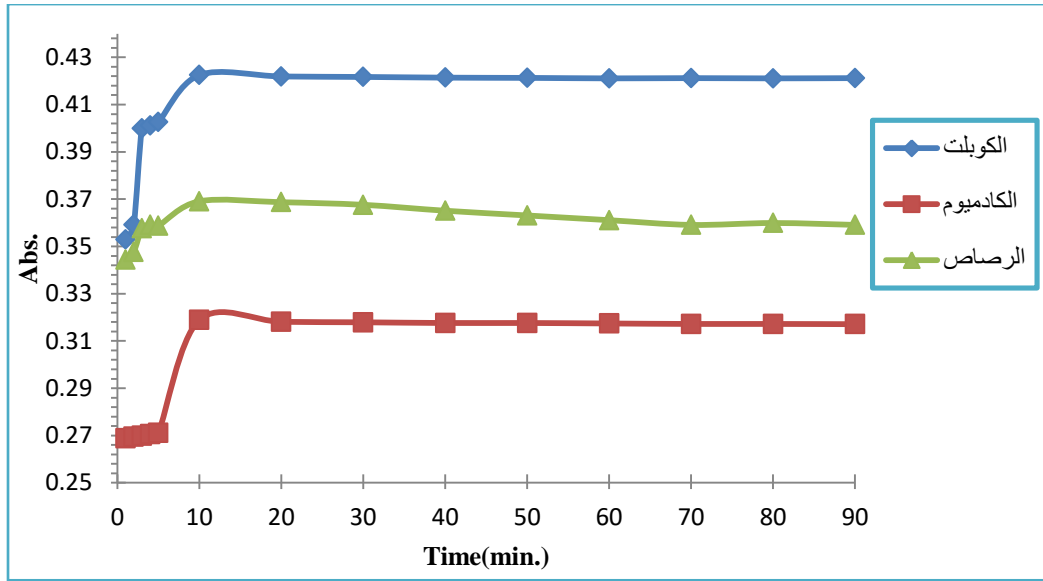
شكل (3-16) يوضح التراكيز الفضلى لليكاند (MMPH) مع الايونات الفلزية (II).

يعود سبب زيادة قيم الامتصاص إلى دفع التفاعل بين الايون الفلزي والكاشف نحو تكوين المعقد واعطاء افضل شدة لونية ثم تبدأ قيم الامتصاص بالتناقص عند زيادة تركيز الكاشف وربما يعود إلى امتلاء أو اكتفاء المجال التناسقي للأيون مع الكاشف أو تكوين أصناف جديدة من المعقد في المحلول تمتص عند أطوال موجية مختلفة ، إن التصرف الخاص بالكاشف في هذه الدراسة يماثل ما وجدته الباحثون في دراسات طيفية أخرى⁽¹⁵¹⁾.

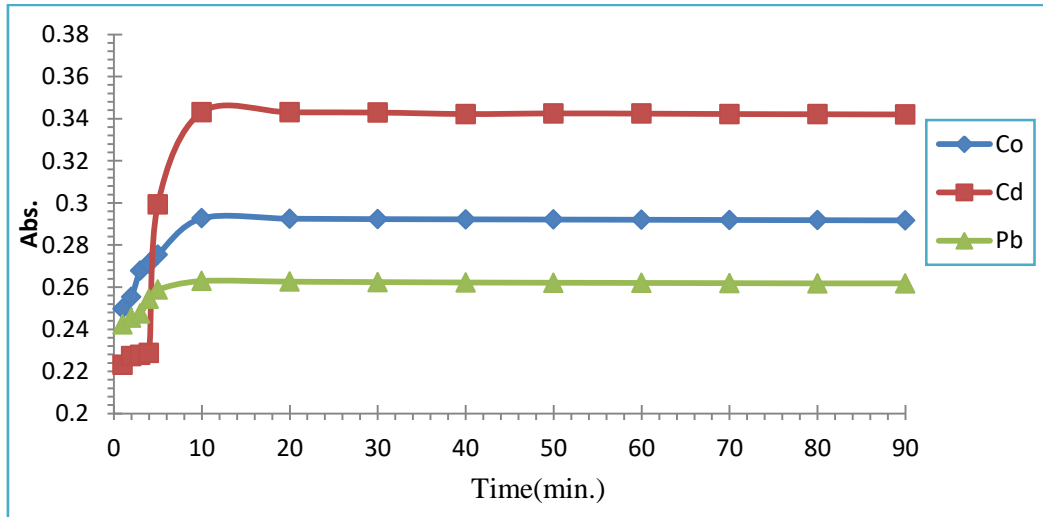
Study the effect of time

3.7.3 دراسة تأثير الزمن

في هذه الدراسة تمت معرفة تأثير الزمن على استقراره المعقدات المحضرة للأيونات الفلزية المختارة في هذه الدراسة مع الليكاندين المحضرين (PTMH) و (MMPH) كما موضح في الشكلين (3-17)، (3-18) عن طريق التغير الحاصل في امتصاص هذه المعقدات مع زيادة الفترة الزمنية وعند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لمحلول كل معقد، إذ يلاحظ من الشكلين بقاء الامتصاصية ثابتة تقريبا عند فترات زمنية حتى تبلغ اقصاها (90min) مما يبرهن ان المعقدات المحضرة قيد الدراسة تكون ذات ثبوتية واستقراره عالية وثبتت الفترة (10min) بوصفها وقتا مفضلا لإكمال التفاعل بين محاليل الأيونات الفلزية (II) المختارة قيد الدراسة مع الليكاندين (PTMH)، (MMPH) كلا على حدة ولوحظ ثبات استقراره المعقدات لمدة 24 ساعة⁽⁸⁹⁾.



شكل (3-17) يوضح الزمن اللازم لتكوين المعقدات مع (PTMH).



شكل (3-18) يوضح الزمن اللازم لتكوين المعقدات مع (MMPH).

4.7.3 دراسة تأثير درجة الحرارة Study the effect of temperature

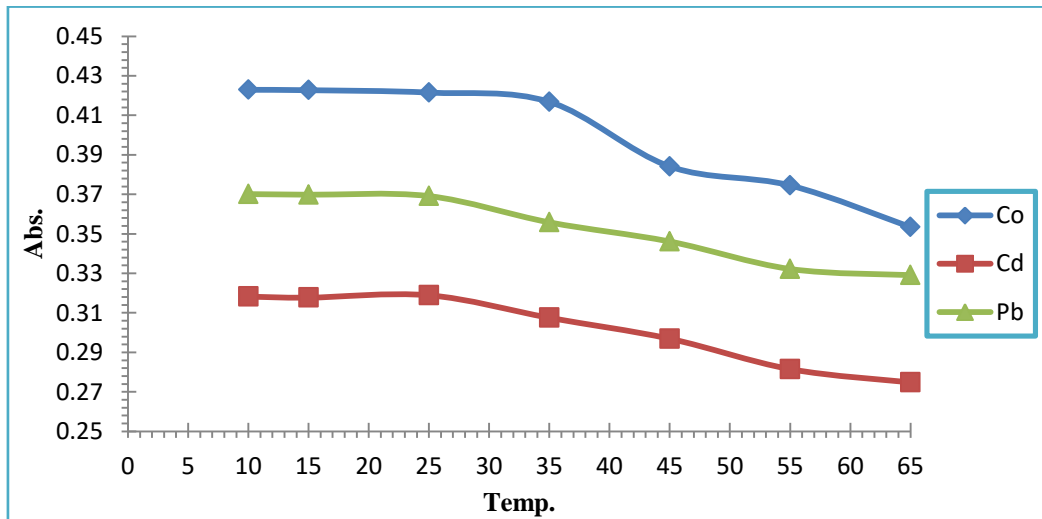
الغرض من هذه الدراسة هو معرفة قابلية المعقدات على الأستقرارية اتجاه الحرارة ،حيث يتبين من النتائج العملية أن قيم امتصاص المعقدات تبلغ ذروتها وتعطي أفضل شدة لونية عند درجات الحرارة التي تتراوح ما بين (10-25°C) ثم تنخفض قيم الامتصاص بازدياد درجة الحرارة وقد يعود السبب الى نقصان استقراريه المعقدات أو نتيجة تفككه في درجات الحرارة العالية⁽¹⁵²⁾ وكما موضح في الجدولين (3-8) و(3-9) والشكلين (3-19) و(3-20).

جدول(3-8):تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الليكاند (PTMH).

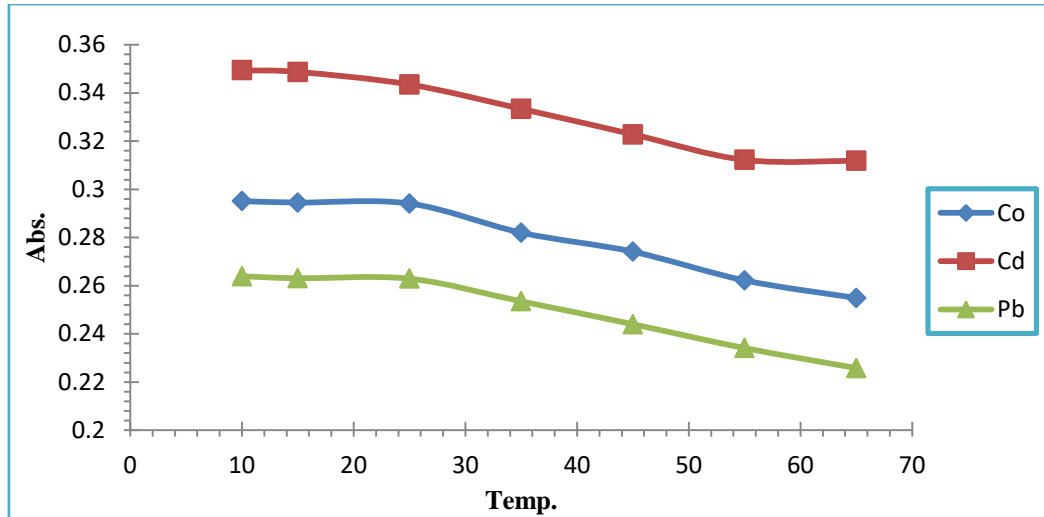
Temperature/°c	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
10	0.4229	0.3282	0.3701
15	0.4227	0.3277	0.3698
25	0.4215	0.3189	0.3691
35	0.4168	0.3075	0.3558
45	0.3841	0.2969	0.3461
55	0.374	0.2815	0.3322
65	0.2534	0.2748	0.3291

جدول(3-9):تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الليكاند (MMPH).

Temperature/°c	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
10	0.2951	0.3494	0.2639
15	0.2945	0.3487	0.2631
25	0.2941	0.3435	0.2629
35	0.2820	0.3334	0.2535
45	0.2741	0.3228	0.244
55	0.2622	0.3122	0.2341
65	0.2549	0.3119	0.2258



شكل(3-19) تأثير درجة الحرارة في تكوين المعقدات مع الليكاند (PTMH).



شكل(3-20) تأثير درجة الحرارة في تكوين المعقدات مع الليكاند (MMPH).

5.7.3. دراسة تأثير ترتيب الاضافة

Study the effect of the order of addition

لبيان تأثير ترتيب الإضافة لمكونات التفاعل في امتصاصية المعقدات المحضرة قيد الدراسة اعتمدت أربعة طرائق للإضافة كما موضح في الجدولين (3-10) و(3-11).

جدول (3-10): تأثير تعاقب الاضافة في امتصاصية معقدات الايونات الفلزية(II) مع الليكاند (PTMH).

Sequence of addition number	Sequence of addition	Abs. of Co(II) complex	Abs. of Cd(II) complex	Abs. of Pb(II) complex
1	M+L+pH	0.4225	0.3189	0.3691
2	L+M+pH	0.4177	0.3068	0.3404
3	M+pH+L	0.4189	0.3077	0.3222
4	L+pH+M	0.3799	0.2589	0.2115

جدول (3-11): تأثير تعاقب الاضافة في امتصاصية معقدات الايونات الفلزية(II) مع الليكاند (MMPH).

Sequence of addition number	Sequence of addition	Abs. of Co(II) complex	Abs. of Cd(II) complex	Abs. of Pb(II) complex
1	M+L+pH	0.2941	0.3431	0.2629
2	L+M+pH	0.2882	0.3358	0.2547
3	M+pH+L	0.2894	0.3377	0.2588
4	L+pH+M	0.1834	0.2794	0.1935

M: الايون الفلزي (II) , L: الليكاند المستعمل قيد الدراسة, pH: الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد

من ملاحظة النتائج المدرجة اعلاه في الجدولين (3-10) و(3-11) يتبين تأثير تعاقب الاضافة في قيم الامتصاصية للمعدلات المحضرة قيد الدراسة وقد يعود السبب إلى تنافس الايونات السالبة للحامض والقاعدة على الارتباط مع الفلز مما يؤدي إلى انخفاض قيم الامتصاص وهذا ما تشير به الدراسات⁽¹⁵³⁾، وعليه فإن ترتيب الاضافة الممثل بالتعاقب الاول هو الذي يوصى به في تقدير الأيونات الفلزية (II) بهذه الطريقة.

Study of calibration curve

6.7.3. دراسة منحنى المعايرة

من الظروف الفضلى التي توصلت إليها الدراسة تم اعداد منحنى المعايرة لتحديد مدى التراكيز التي تطوع قانون بير- لامبرت لمحاليل الأيونات الفلزية(II) مع الليكاندين المحضرين قيد الدراسة وعند مدى واسع من التراكيز تراوحت ما بين ($1 \times 10^{-3} \text{M} - 0.25 \times 10^{-7} \text{M}$) ، لقد استبعدت تراكيز عديدة منها بسبب عدم كفاءتها للقياس الطيفي وظهور قمم امتصاص خارج حدود القياس وذلك لأن محاليلها غير راقئة كما في حالة التراكيز العالية ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) ، أو تكون خارجة عن مواقع القياس الطيفي، وعلى الرغم من خضوع بعض التراكيز لقانون لامبرت بير لكنها تكون غير كفؤة للدراسة وذلك لكونها عديمة اللون تقريبا كما في حالة التراكيز المنخفضة وهي ($0.25 \times 10^{-7} \text{M}$) ، ($1 \times 10^{-6} \text{M}$) إذ أن الإشارة الدالة على المعقد كانت من الضعف بحيث يصعب تحسسها من قبل الجهاز لذلك تم استبعادها ، لهذا فإن التراكيز التي يجب العمل بها تكون ضمن المدى ($0.25 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4} \text{M}$) اي ما يعادل ($0.14 - 5.8 \mu\text{g/mL}$) بالنسبة لأيون الكوبلنت و ($0.28 - 11.2 \mu\text{g/mL}$) بالنسبة لأيون الكادميوم و ($0.51 - 20.7 \mu\text{g/mL}$) بالنسبة لأيون الرصاص وتبين الأشكال (3-21) الى (3-26) منحنيات المعايرة ومنها تم حساب معامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط وتم حساب دالة ساندال⁽¹⁵⁴⁾ (Sandell function) كذلك حساب حد الكشف وحد التقدير كما في الجدولين (3-12) و(3-13) وحسب العلاقة التالية:

$$S = \frac{M}{\epsilon} \text{-----} (1-3)$$

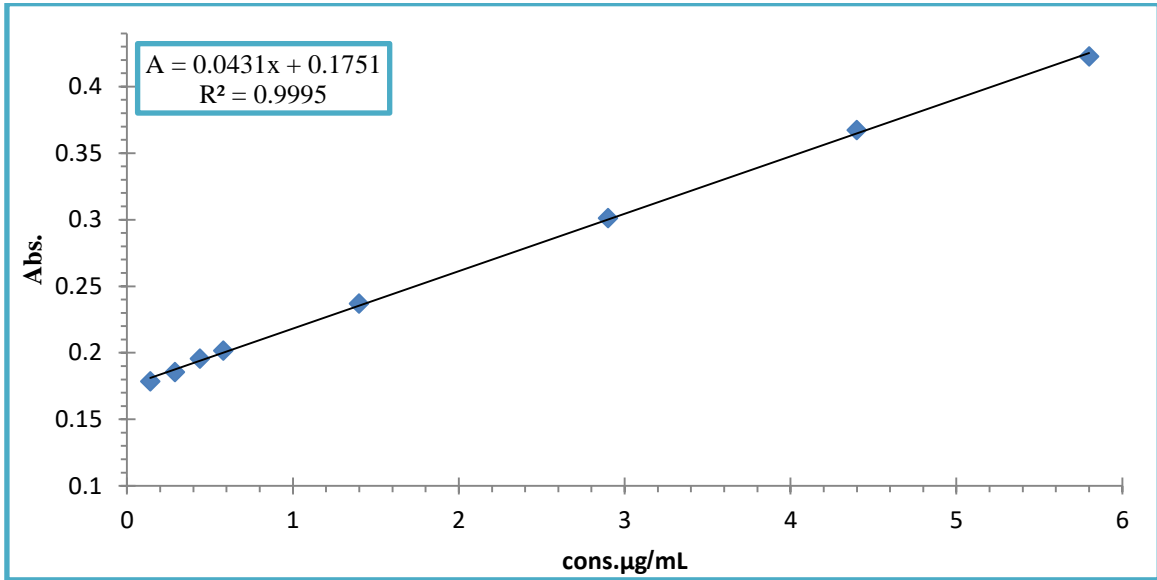
حيث ان:

M: الوزن الجزيئي او الوزن الذري

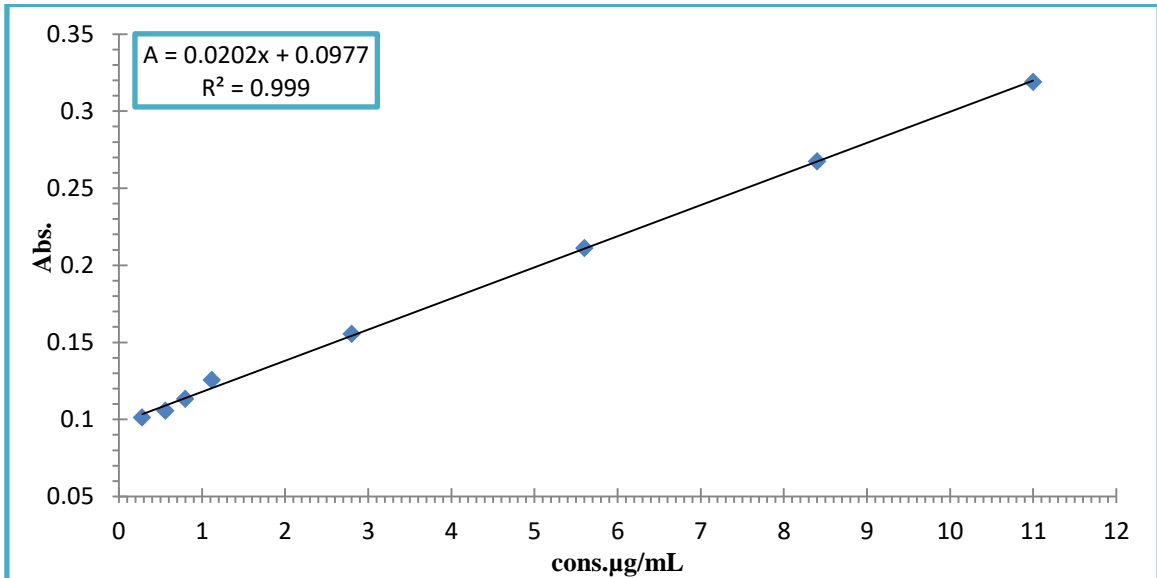
S: تمثل دالة ساندال

$$L.O.D = \frac{3 \times S.D.}{SLOP} \text{-----(2-3)}$$

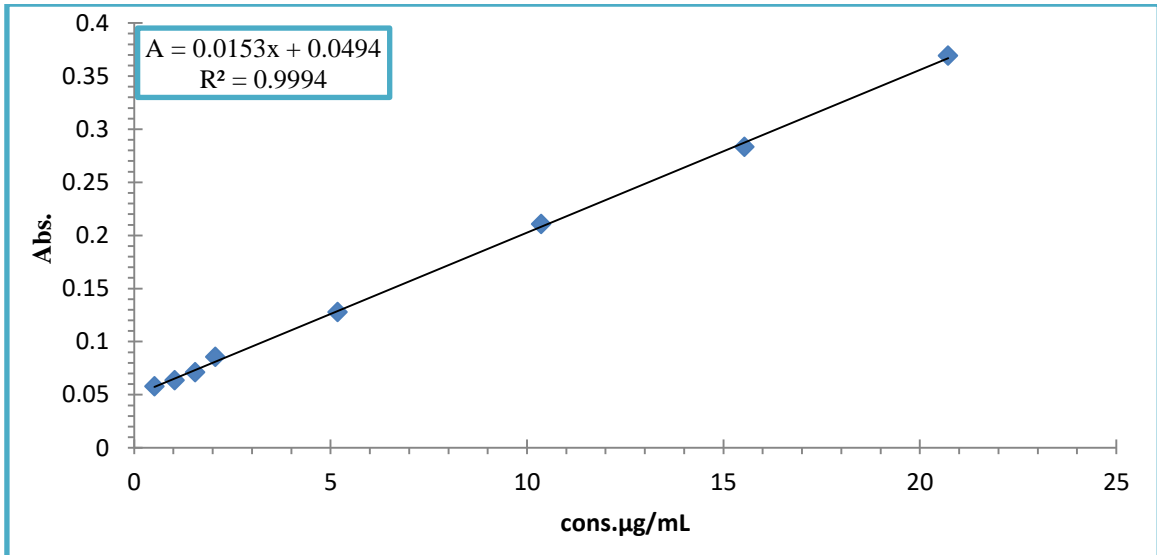
$$L.O.Q = \frac{10 \times S.D.}{SLOP} \text{-----(3-3)}$$



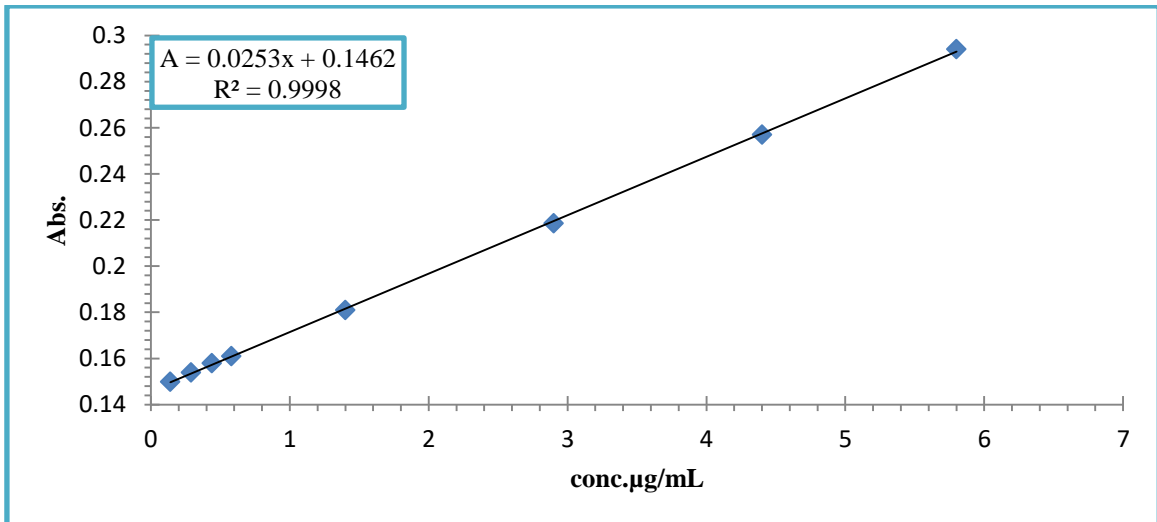
شكل (21-3) منحنى المعايرة لمعدد الكوبلت (II) مع الليكاند (PTMH).



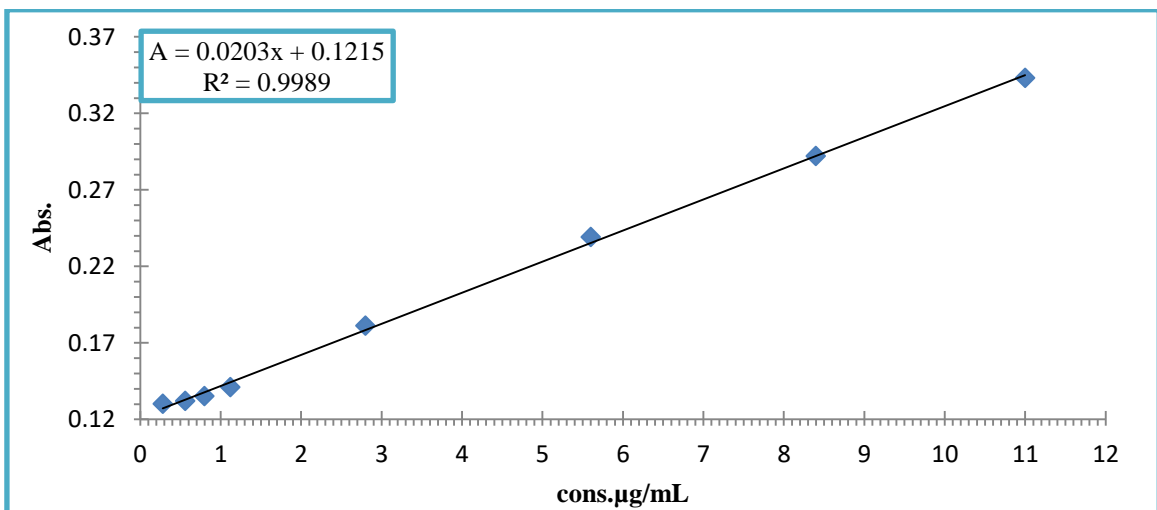
شكل (22-3) منحنى المعايرة لمعدد الكاديوم (II) مع الليكاند (PTMH).



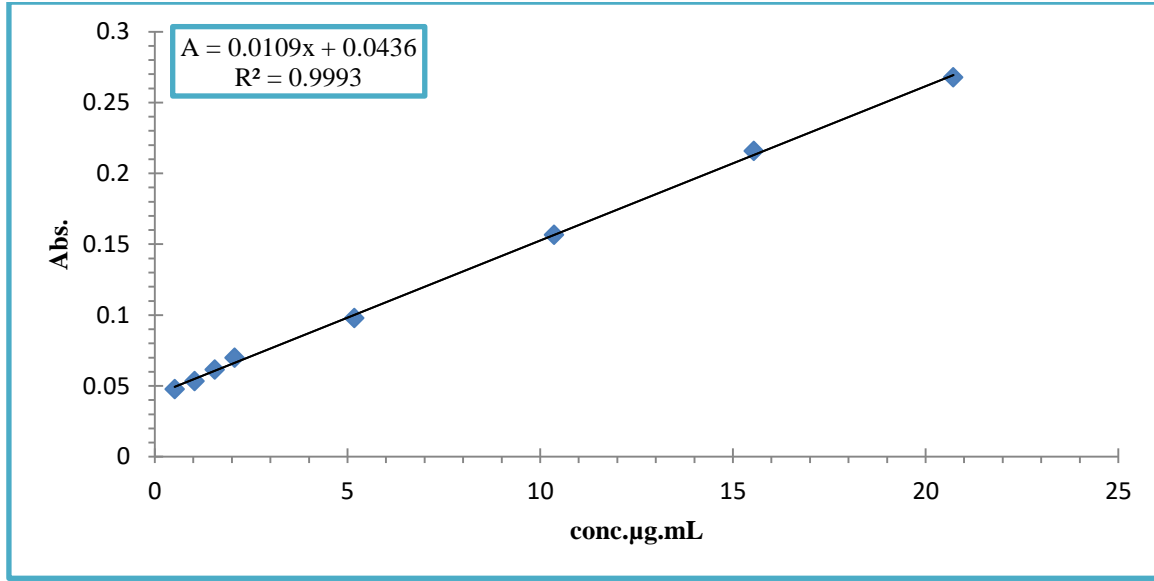
شكل(3-23) منحنى المعايرة لمعقد الرصاص (II) مع الليكاند (PTMH).



شكل(3-24) منحنى المعايرة لمعقد الكوبلت (II) مع الليكاند (MMPH).



شكل(3-25) منحنى المعايرة لمعقد الكاديوم (II) مع الليكاند (MMPH).



شكل (3-26) منحنى المعايرة لمعقد الرصاص (II) مع الليكاند (MMPH).

جدول (3-12): قيم معامل الارتباط ومعامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومطواعة قانون بير- لامبرت وحد الكشف وحد التقدير لمعقدات الليكاند (PTMH).

معقد الايون الفلزي	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
مطواعته لقانون بير – لامبرت µg/mL	0.14- 5.8	0.28-11.2	0.51-20.7
معادلة الخط المستقيم	$A=0.0431x+ 0.1751$	$A=0.0202x + 0.0977$	$A=0.0153x+0.0494$
الميل	0.0431	0.0202	0.0153
معامل الامتصاص المولاري (ε) L / mol.cm	7.136×10^4	4.048×10^4	2.308×10^4
معامل الارتباط R^2	0.9995	0.999	0.9994
حساسية ساندل (S) µg/cm ²	8.2585×10^{-4}	2.776×10^{-3}	8.9774×10^{-3}
حد الكشف L.O.D µg/mL	0.0133	0.0234	0.1091
حد التقدير L.O.Q µg/mL	0.0446	0.0782	0.3639

جدول (3-13): قيم معامل الارتباط ومعامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومطواعة قانون بير- لامبرت وحد الكشف وحد التقدير لمعقدات الليكاند (MMPH) .

معقد الايون الفلزي	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
مطواعته لقانون بير – لامبرت $\mu\text{g/mL}$	0.14- 5.8	0.28-11.2	0.51-20.7
معادلة الخط المستقيم	$A=0.0253x + 0.1462$	$A=0.0203x + 0.1215$	$A=0.0109x + 0.0436$
الميل	0.0253	0.0203	0.0109
معامل الامتصاص المولاري (E) $L / \text{mol.cm}$	5.996×10^4	5.2×10^4	1.904×10^4
معامل الارتباط R^2	0.9998	0.9989	0.9993
حساسية ساندل (S) $\mu\text{g/cm}^2$	9.8287×10^{-4}	2.16175×10^{-3}	1.0882×10^{-2}
حد الكشف L.O.D $\mu\text{g/mL}$	0.0306	0.1684	0.2547
حد التقدير L.O.Q $\mu\text{g/mL}$	0.1023	0.5616	0.8493

وتشير النتائج اعلاه إلى أن ايونات الفلزات مع الكاشف تمتص بشدة في المنطقة المرئية وهذا ما يعزز من امكانية تقدير التراكيز الواطئة لكل ايون فلزي (II) قيد الدراسة بهذه الطريقة أما الانحراف السالب عند التراكيز العالية فقد يعود إلى أسباب عديدة منها عوامل كيميائية او ربما الى اسباب آلية ايضا⁽¹⁵⁵⁾.

Study the stoichiometry of the composition of complexes

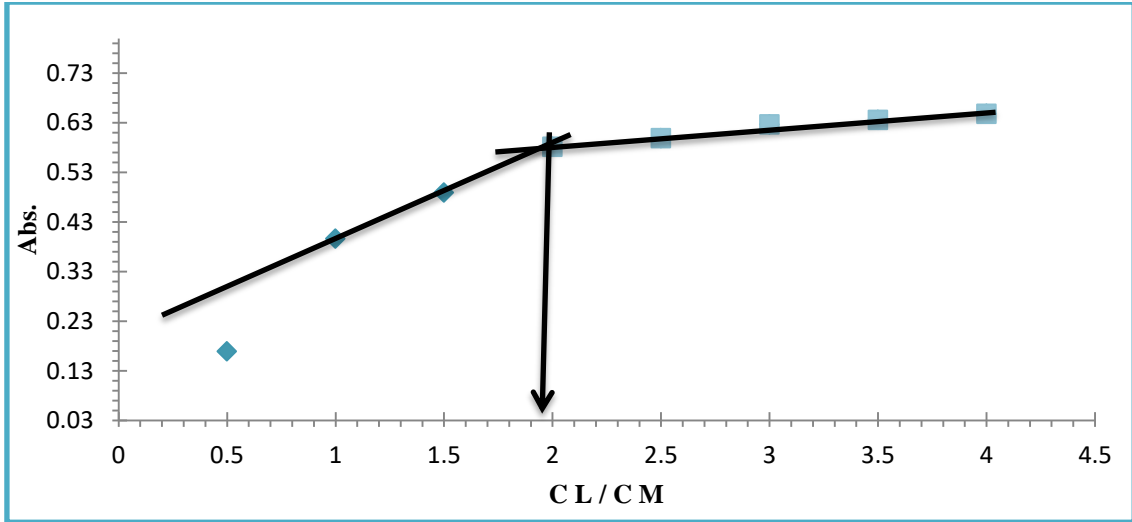
7.7.3. دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة⁽¹⁵⁶⁾

توصلت هذه الدراسة إلى تعيين نسبة الفلز إلى الليكاند للمعقدات المحضرة قيد الدراسة باستخدام طريقة النسب المولية (Mole ratio method) وطريقة التغيرات المستمرة (Continuous variation method) والمقدمة من جوب (Job) وكالتالي:

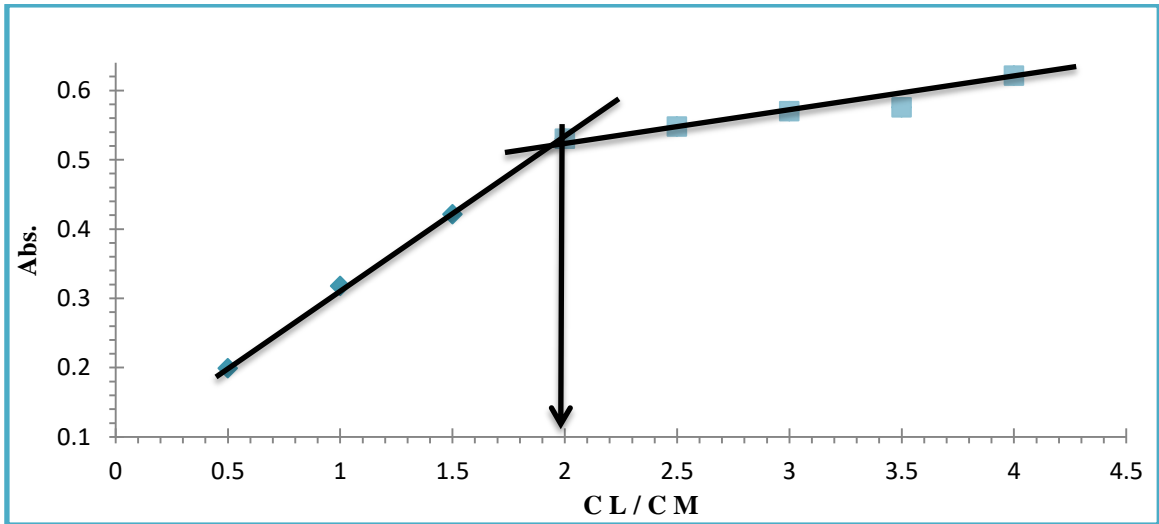
Mole ratio method

1.7.7.3. طريقة النسب المولية

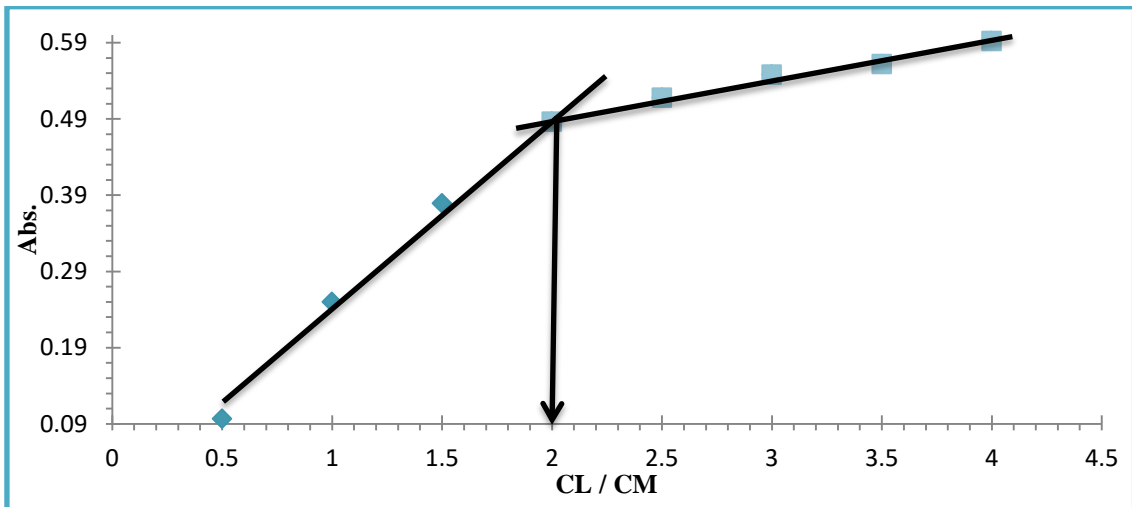
أعطت النتائج الموضحة في الأشكال (3-27) إلى (3-32) أن المعقدات المحضرة قيد الدراسة مع الليكاندين (PTMH) و (MMPH) قد حُضرت بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) .



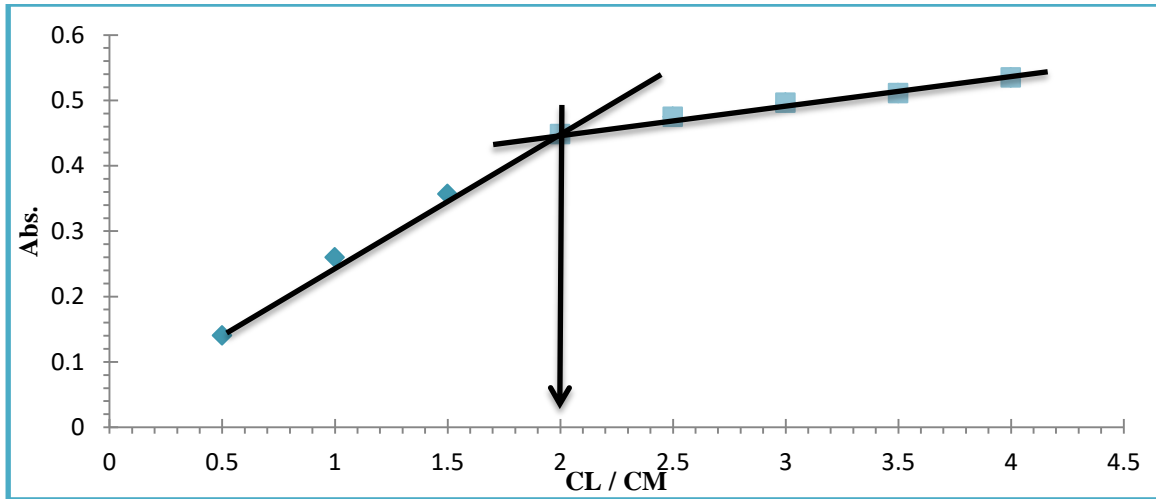
شكل (27-3) النسب المولية لمعقد الكوبلت (II) لليكاند (PTMH).



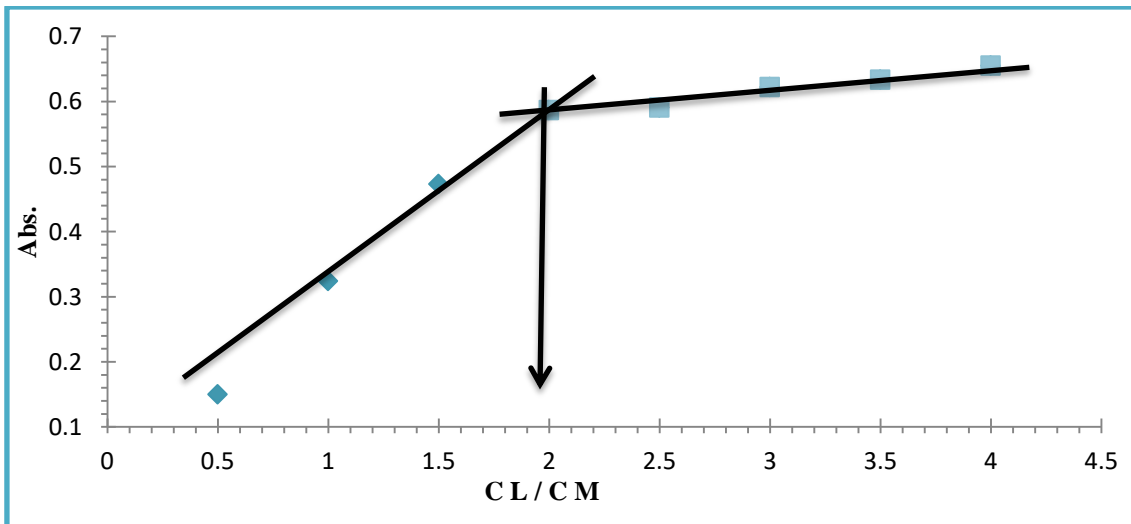
شكل (28-3) النسب المولية لمعقد الكاديوم (II) لليكاند (PTMH).



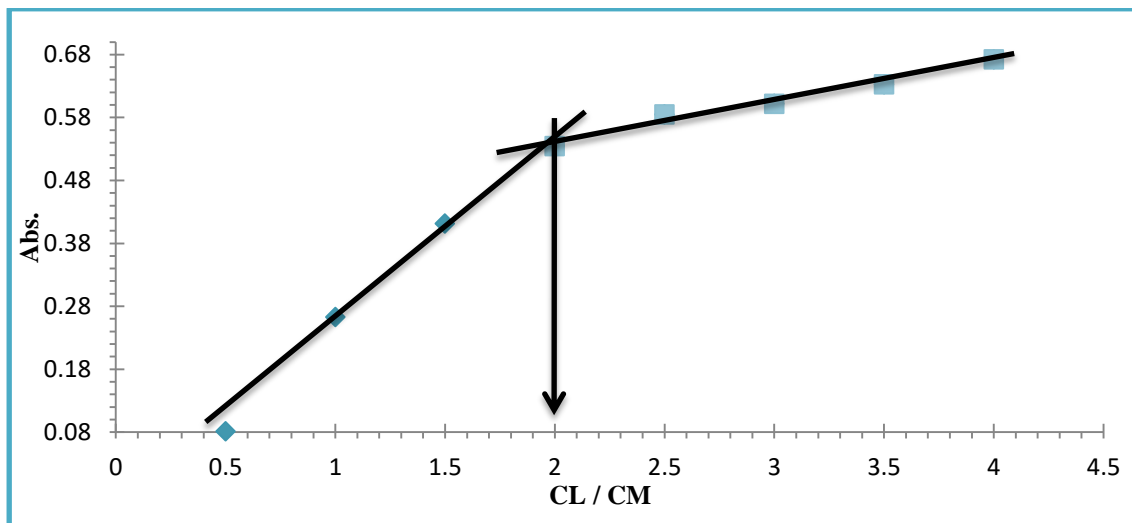
شكل (29-3) النسب المولية لمعقد الرصاص (II) لليكاند (PTMH).



شكل (30-3) النسب المولية لمعقد الكوبلت (II) لليكاند (MMPH).



شكل (31-3) النسب المولية لمعقد الكاديوم (II) لليكاند (MMPH).

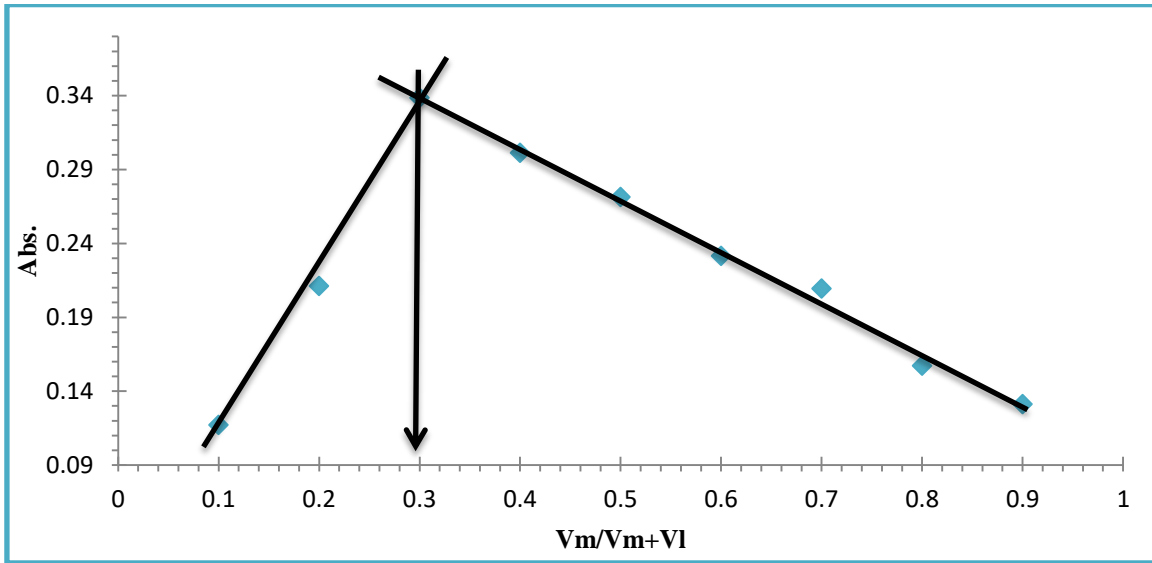


شكل (32-3) النسب المولية لمعقد الرصاص (II) لليكاند (MMPH).

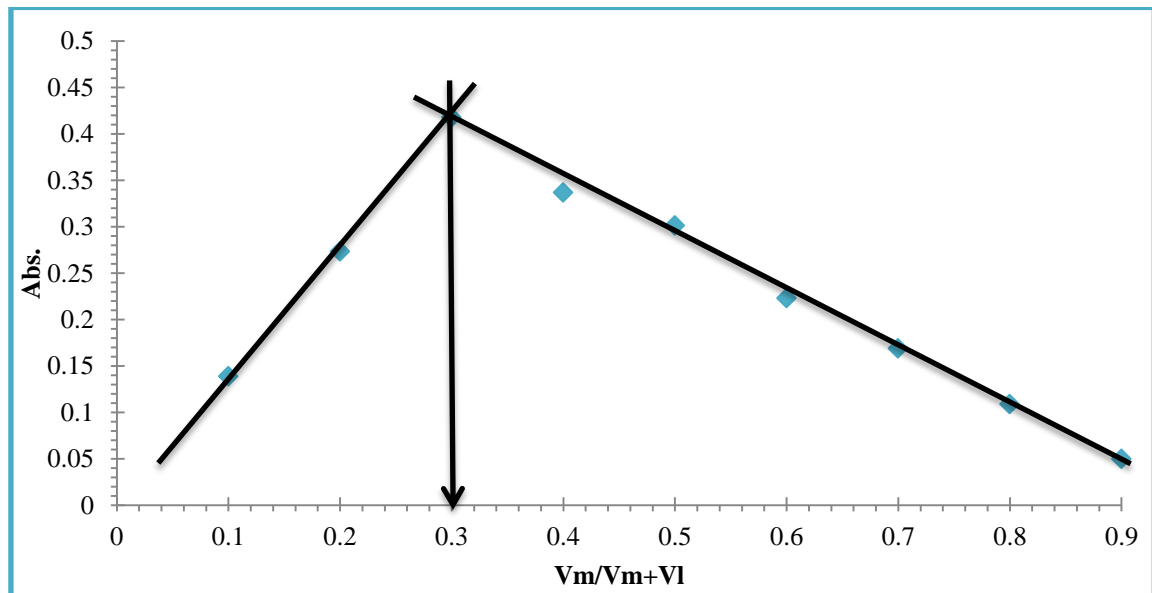
2.7.7.3- طريقة التغيرات المستمرة (جوب)

Continuous variation method (Job)

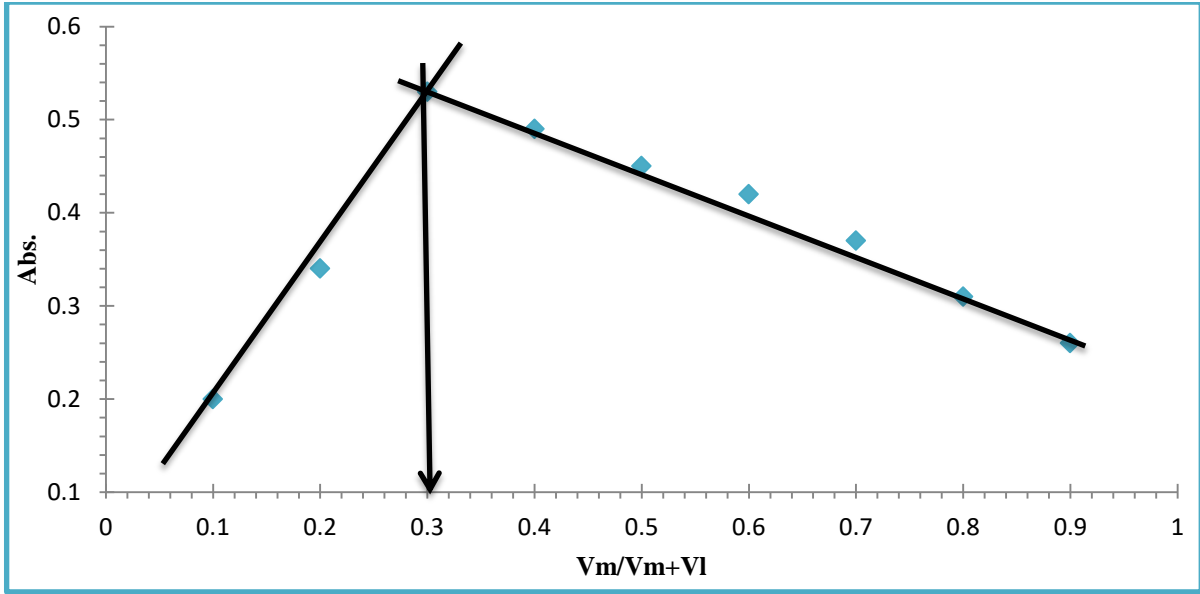
تم في هذه الطريقة مزج حجوم مختلفة من الأيون الفلزي (II) مع الليكاندات المحضرة قيد الدراسة وتثبيت الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة وأعطت النتائج أن النسبة بين (الفلز : الليكاند) هي (2:1) و كما موضح في الأشكال من (33-3) الى (38-3) .



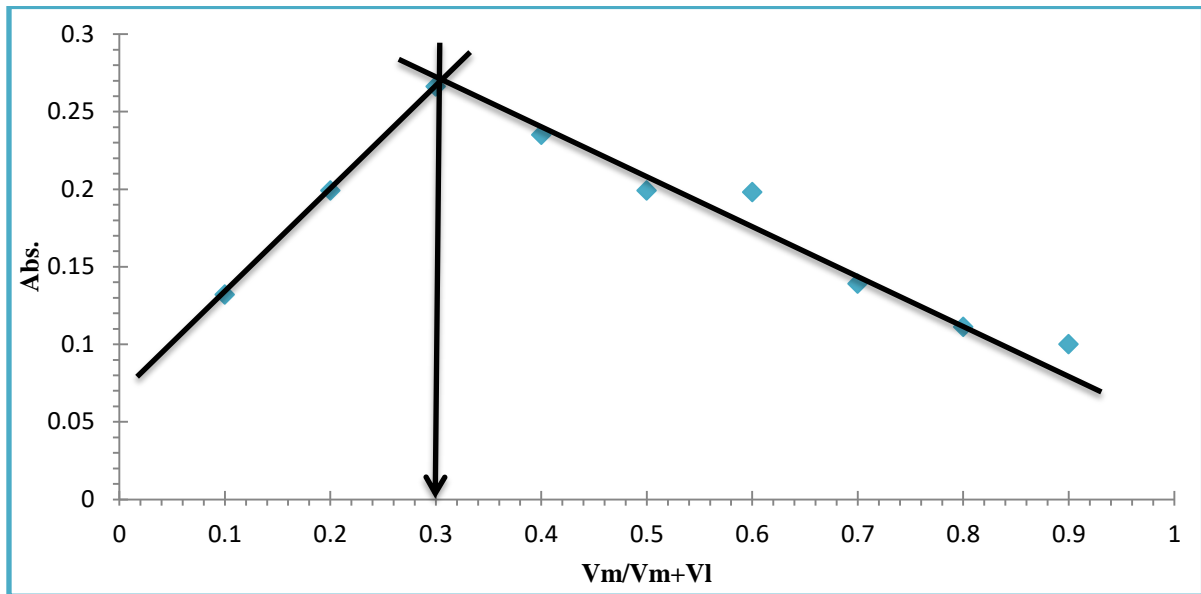
شكل (33-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II) مع اليكاند (PTMH).



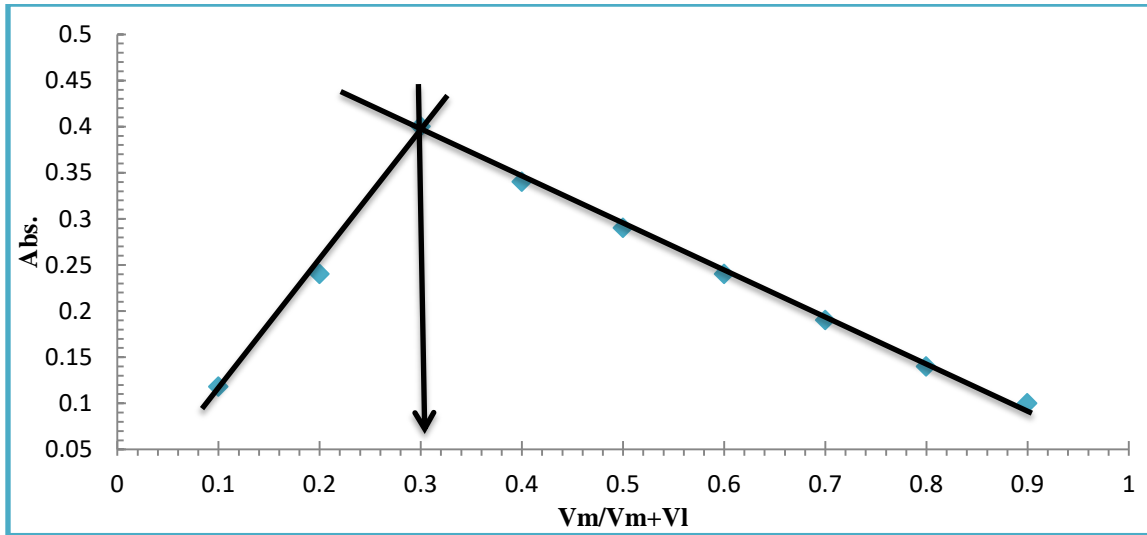
شكل (34-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكادميوم (II) مع اليكاند (PTMH).



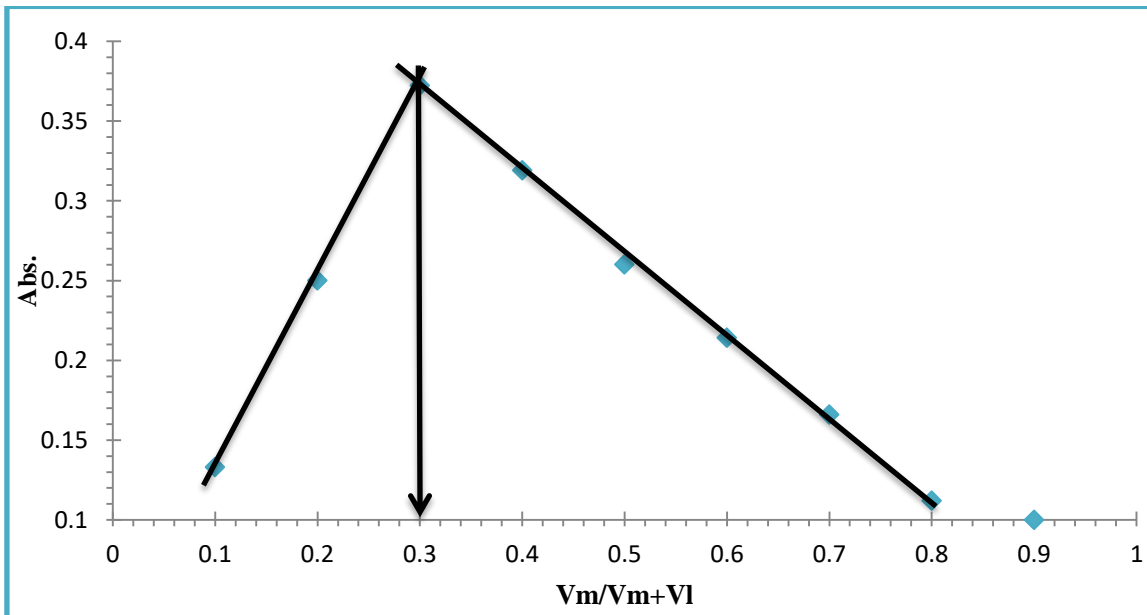
شكل (35-3) منحنى التغيرات المستمرة لمعدد الرصاص (II) مع اليكاند (PTMH).



شكل (36-3) منحنى التغيرات المستمرة لمعدد الكوبلت (II) مع اليكاند (MMPH).



شكل(37-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكاديوم(II) مع اليكاند (MMPH).



شكل(38-3) التغيرات المستمرة لمعقد الرصاص(II) مع اليكاند (MMPH).

8.7.3- دراسة حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة

Study of calculating the stability constant of the prepared complexes

تم حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة قيد الدراسة بالأعتماد على قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها من نتائج النسب المولية للمعقدات المحضرة ، إذ يمكن اللجوء الى الطرائق الطيفية في حساب ثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في محاليلها ولاسيما اذا كانت المعقدات المعنية ملونة ⁽¹⁵⁷⁾ وقد حسبت الثوابت المشار إليها بالاستعانة بالمعادلات المذكورة انفا في الفقرة 8.9.2 في الفصل الثاني والنتائج موضحة في الجدولين (14-3) و(15-3).

جدول(3-14):قيمة ثابت التفكك K لمعقدات الايونات الفلزية(II) مع الليكاند(PTMH).

The determination metal ion	As Value	Am Value	α	K_{st}	K_{inst}	Log K_{st}
Co(II)	0.5811	0.6478	0.1029	2.0544×10^{10}	4.8674×10^{-11}	10.3126
Cd(II)	0.5301	0.6212	0.1466	6.7640×10^9	1.4784×10^{-10}	9.8302
Pb(II)	0.4862	0.5918	0.1784	3.6150×10^9	2.76622×10^{-10}	9.5581

جدول(3-15):قيمة ثابت التفكك K لمعقدات الايونات الفلزية(II) مع الليكاند(MMPH).

The determination metal ion	As Value	Am Value	α	K_{st}	K_{inst}	Log K_{st}
Co(II)	0.4481	0.5349	0.1622	4.9011×10^9	2.0403×10^{-10}	9.6903
Cd(II)	0.5871	0.6551	0.1038	2.0032×10^{10}	4.9918×10^{-11}	10.3017
Pb(II)	0.5341	0.6722	0.2054	2.2907×10^9	4.3653×10^{-10}	9.3599

يتضح من النتائج أعلاه ان المعقدات ذات أستقرارية عالية مما يعزز إمكانية استخدام الكاشف في التقدير الطيفي لهذه العناصر .

9.7.3 دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية (ΔG° , ΔH° , ΔS°) لتكوين المعقدات.

Study the determination of thermodynamic functions to complexes formation

عن طريق هذه الدراسة تم التعرف على تأثير درجة الحرارة على الدوال الترموديناميكية للمعقدات المتكونة قيد الدراسة ، من خلال المعادلات المذكورة في الفصل الثاني الفقرة 9.9.2 تم حساب (ΔG° , ΔH° , ΔS°) والنتائج موضحة في الجدولين (3-16) و(3-17) والأشكال (3-39) إلى (3-44).

جدول (16-3): قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرارية لمعقدات الليكاند (PTMH)

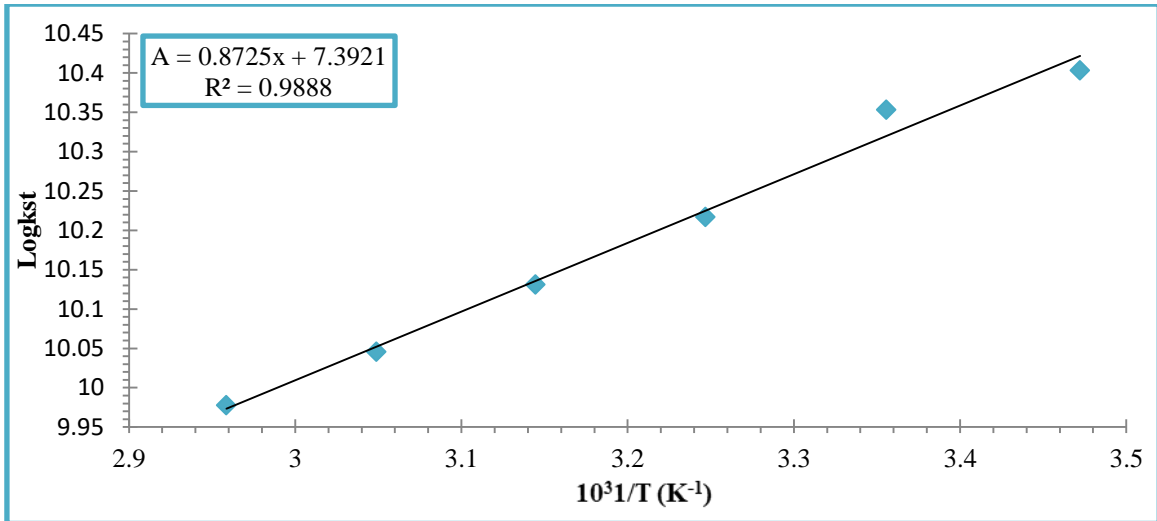
وعند خمس درجات حرارية .

Metal ion complex	T(K)	1/T(K ⁻¹) *1000	Log K _{st}	-ΔG° KJ.mol ⁻¹	-ΔH° KJ.mol ⁻¹	ΔS° KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹
[Co]	288	3.47	10.402	57.355	0.0167	0.19909
	298	3.35	10.353	59.062		0.19814
	308	3.24	10.216	60.241		0.19553
	318	3.14	10.130	61.674		0.19389
	328	3.04	10.045	63.076		0.19225
	338	2.95	9.977	64.560		0.19095
[Cd]	288	3.47	9.820	54.142	0.0074	0.18796
	298	3.35	9.782	55.807		0.18724
	308	3.24	9.718	57.305		0.18603
	318	3.14	9.682	58.941		0.18532
	328	3.04	9.653	60.617		0.18478
	338	2.95	9.625	62.283		0.18424
[Pb]	288	3.47	9.592	52.886	0.0096	0.18359
	298	3.35	9.545	54.452		0.18269
	308	3.24	9.489	55.954		0.18164
	318	3.14	9.429	57.406		0.18049
	328	3.04	9.389	58.956		0.17971
	338	2.95	9.334	60.400		0.17867

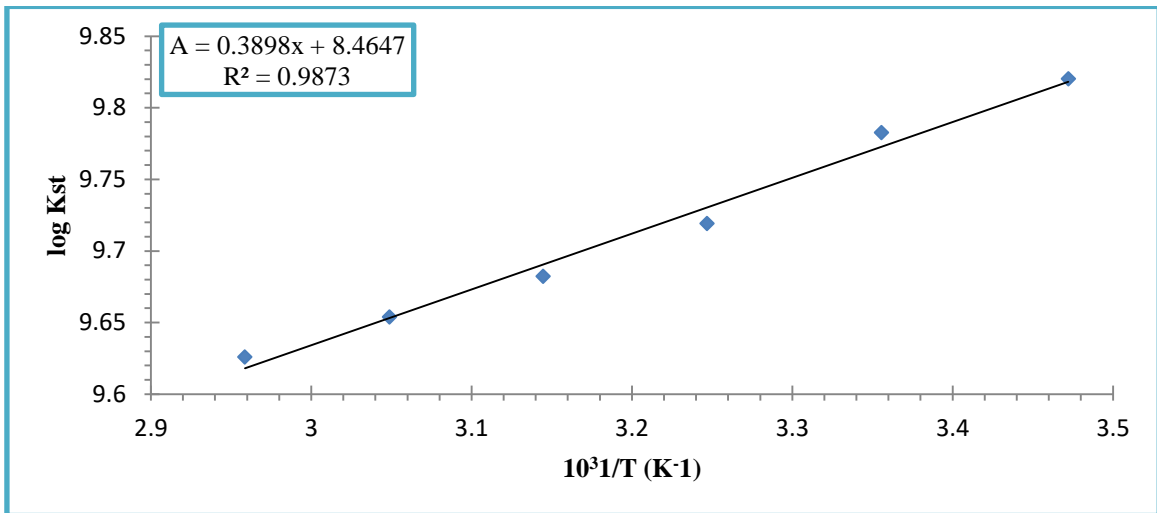
جدول (3-17): قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرارية لمعقدات الليكاند (MMPH)

وعند خمس درجات حرارية.

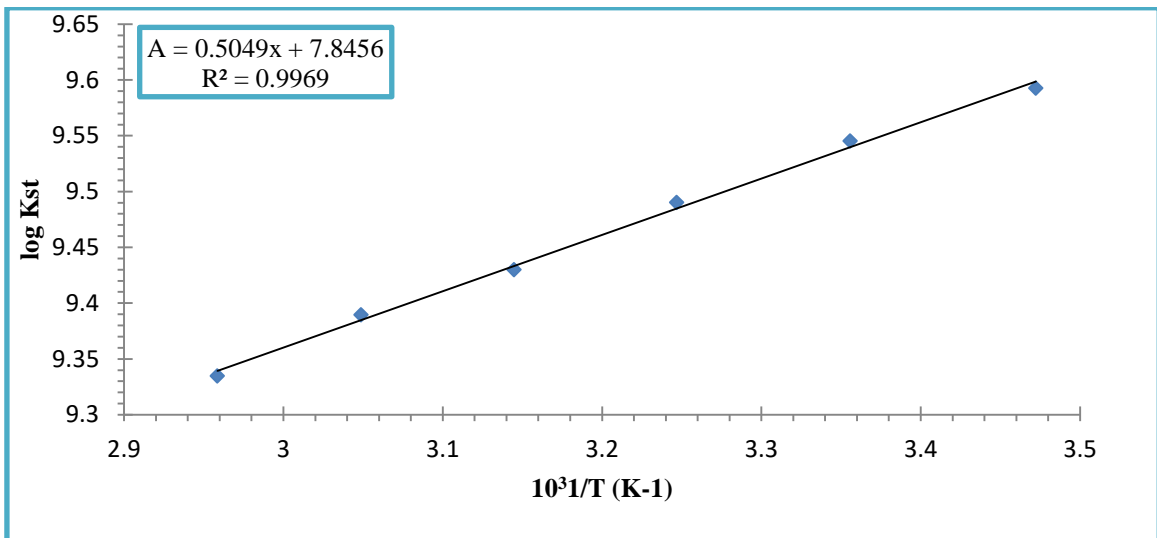
Metal ion complex	T(K)	1/T(K ⁻¹) *1000	Log Kst	-ΔG° KJ.mol ⁻¹	-ΔH° KJ.mol ⁻¹	ΔS° KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹
[Co]	288	3.47	9.879	54.470	0.0125	0.18909
	298	3.35	9.788	55.840		0.18734
	308	3.24	9.722	57.325		0.18608
	318	3.14	9.663	58.831		0.18496
	328	3.04	9.607	60.326		0.18388
	338	2.95	9.527	61.648		0.18235
[Cd]	288	3.47	10.429	57.504	0.0196	0.19959
	298	3.35	10.296	58.738		0.19704
	308	3.24	10.160	59.907		0.19444
	318	3.14	10.057	61.225		0.19246
	328	3.04	9.965	62.577		0.19072
	338	2.95	9.913	64.146		0.18972
[Pb]	288	3.47	9.667	53.302	0.0106	0.18504
	298	3.35	9.609	54.818		0.18392
	308	3.24	9.559	56.368		0.18297
	318	3.14	9.484	57.738		0.18153
	328	3.04	9.438	59.262		0.18064
	338	2.95	9.385	60.731		0.17964



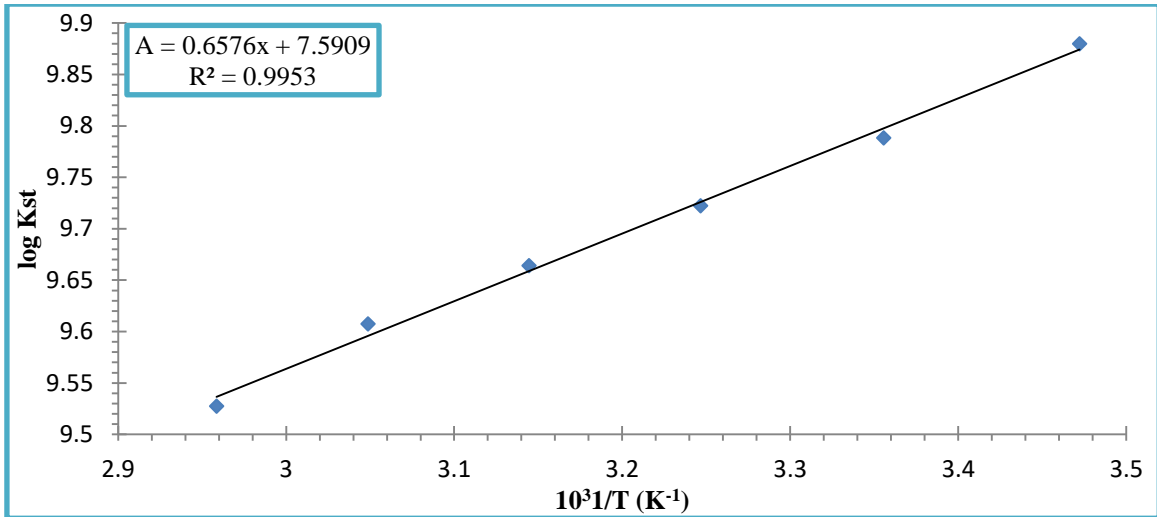
شكل (39-3) العلاقة بين $1/T$ لمعد الكوبلت (II) لليكاند (PTMH).



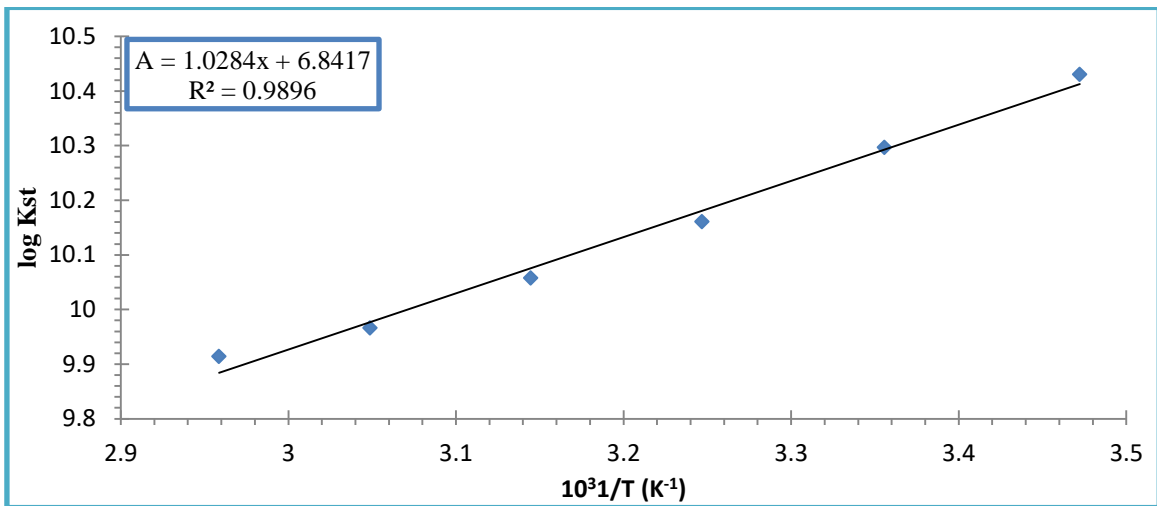
شكل (40-3) العلاقة بين $1/T$ لمعد الكاديوم (II) لليكاند (PTMH).



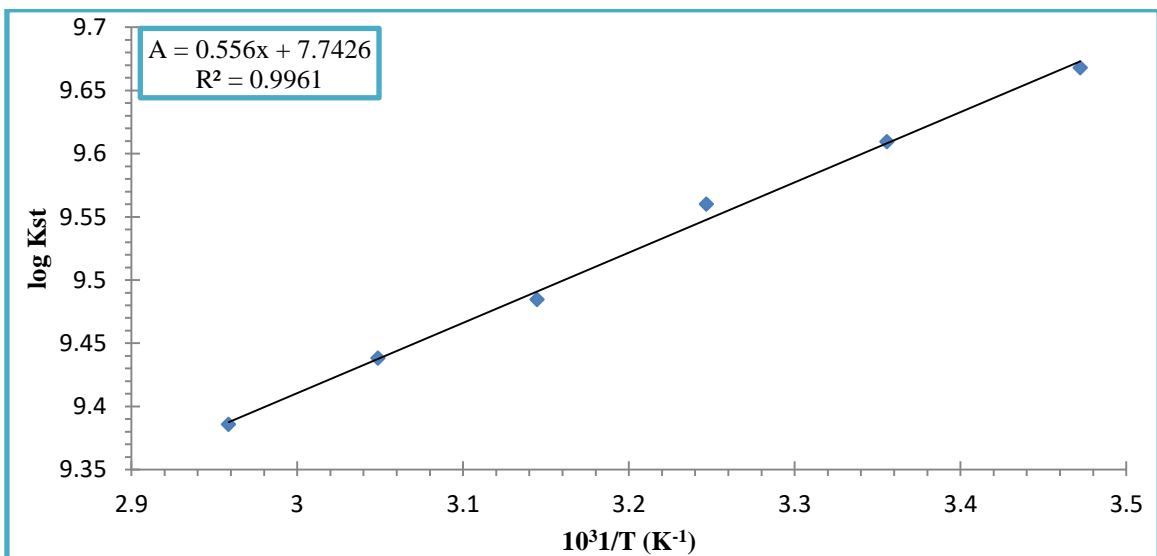
شكل (41-3) العلاقة بين $1/T$ لمعد الرصاص (II) لليكاند (PTMH).



شكل (3-42): العلاقة بين $1/T$ لمعد الكوبلت (II) لليكاند (MMPH).



شكل (3-43) العلاقة بين $1/T$ لمعد الكاديوم (II) لليكاند (MMPH).



شكل (3-44) العلاقة بين $1/T$ لمعد الرصاص (II) لليكاند (MMPH).

لقد تبين عبر مؤشر الجدولين (3-16)، (3-17) ان المعقدات المتكونة لكلا الليكاندين (PTMH) و (MMPH) تتكون بصورة تلقائية بسبب القيم السالبة للطاقة الحرة (ΔG°) ومن المعروف أن طاقة كبس الحرة لعملية التناسق تقسم إلى قسمين هما انثالبي التناسق و انتروبي التناسق عن طريق القيم التي تم الحصول عليها لمعقدات كلا الليكاندين يتبين أن (ΔH°) تحمل اشارة سالبة بسبب نقصان قيم $\log K_{st}$ مع ازدياد الدرجة الحرارية المطلقة دلالة على أن التفاعل باعث للحرارة (Exothermic reaction) وهذا يعود إلى الترابط القوي ما بين الأيون الفلزي و الليكاند لتكوين المعقد⁽¹⁵⁸⁾، وكما هو معروف فإن الانتروبي هي مقياس العشوائية نظرياً فإن ΔS° يجب ان تكون موجبة لأن القيم العالية تؤدي الى دفع التفاعل باتجاه اليمين (أي باتجاه النواتج وتكوين المعقد)⁽¹⁵⁹⁾.

أضف الى ذلك انه يمكن الاستنتاج ان المعقدات المحضرة قيد البحث لكلا الليكاندين تحدث بصورة تلقائية وأن ثابت الاستقرارية لتلك المعقدات يقل بارتفاع درجة الحرارة لأن تفاعل تكوين المعقدات هو تفاعل باعث للحرارة وبالنتيجة كلما انخفضت درجة حرارة المحيط زادت امكانية التخلص من الطاقة الحرارية للنظام (التفاعل) ، وتحويلها الى الخارج والذي ينتج عنه زيادة في القيمة السالبة لانثالبي التفاعل فتقل العشوائية مما يؤدي الى تلقائية التفاعل وزيادة الاستقرارية للمعقدات المحضرة⁽¹⁶⁰⁾.

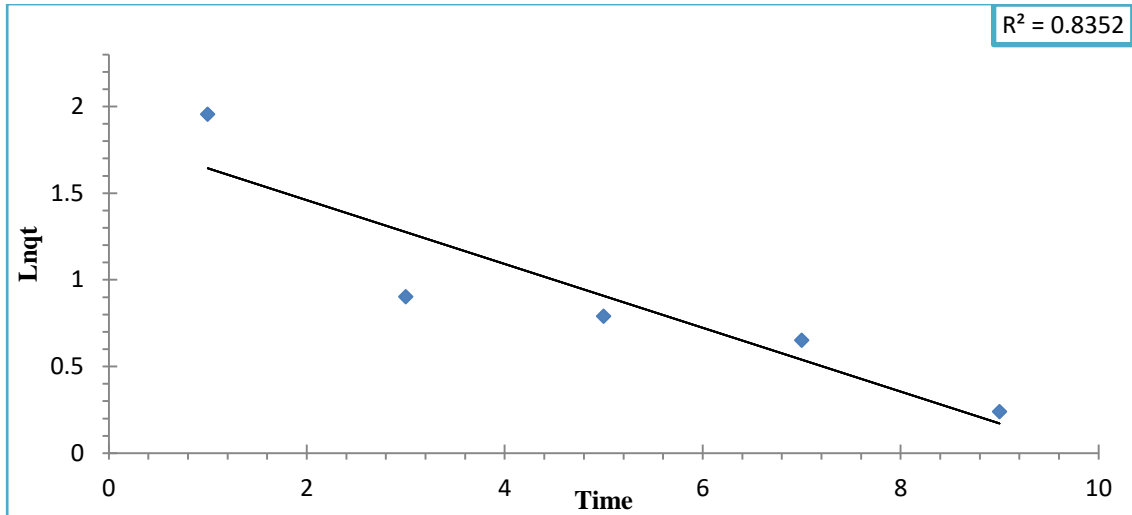
10.7.3. دراسة تعيين الدوال الحركية لتكوين المعقدات⁽¹⁶¹⁾

Study of the designation of kinetic functions for the formation of complexes

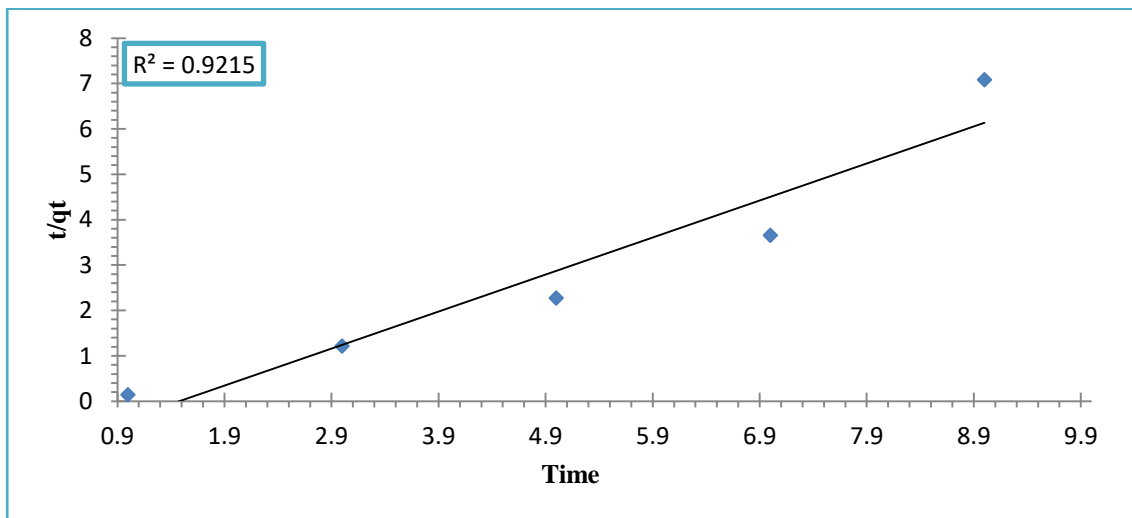
عن طريق هذه الدراسة تم تحديد رتبة التفاعل و ثابت سرعة التفاعل ومعدل سرعة التفاعل ، وذلك بعد تطبيق المعادلات التي ذكرت في الفصل الثاني في الفقرة (2.9.10) ، حيث وجد ان المعادلة من الرتبة الاولى و الرتبة الثانية الكاذبة هي الأكثر انطباقا على المعقدات قيد الدراسة ، حيث تم الرسم ما بين (t) و (Lnqt) لمعادلة الرتبة الاولى والرسم ما بين (t) و (t/qt) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة ، حيث وضحت الأشكال (3-45) الى (3-56) أن جميع المعقدات ذات رتبة ثانية وذلك اعتمادا على قيمة (R^2) ، وبعدها تم حساب ثابت سرعة التفاعل والذي يمثل (slop) في معادلة منحنى المعايرة لكلا الرتبتين ، وبعدها تم حساب معدل سرعة التفاعل (h) للرتبة الثانية عن طريق

$$h = k_2(qe)^2 \text{-----}(9-3)$$

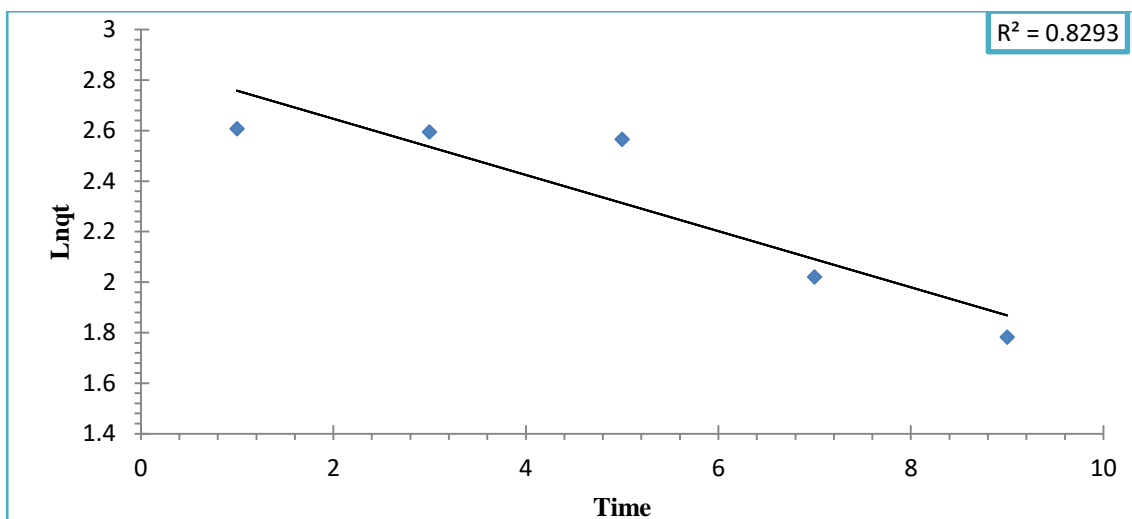
و النتائج موضحة في الجدولين (3-18) ، (3-19).



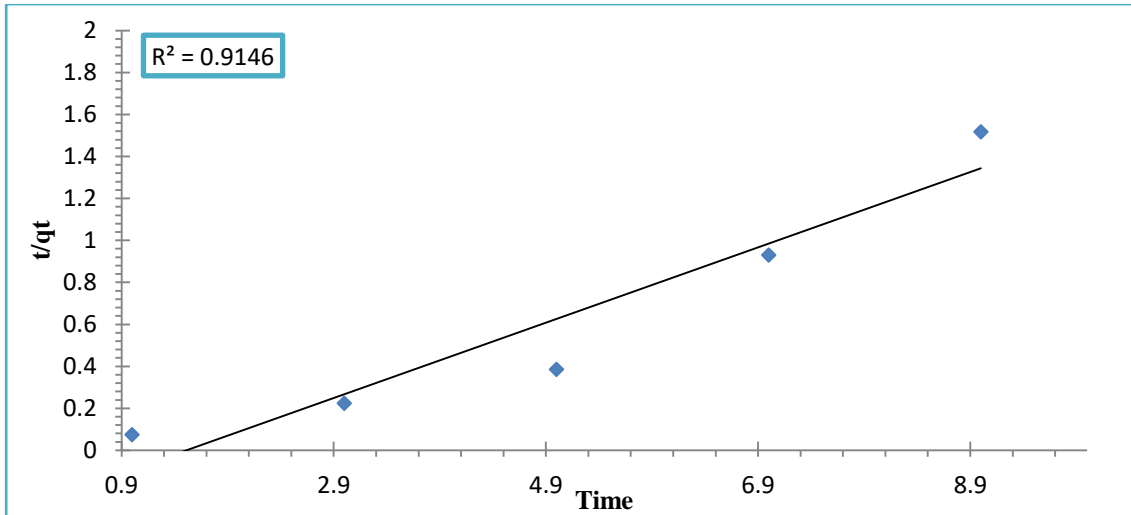
الشكل(3-45) التفاعل من الدرجة الاولى لمعقد الكوبلت مع ليكاند (PTMH).



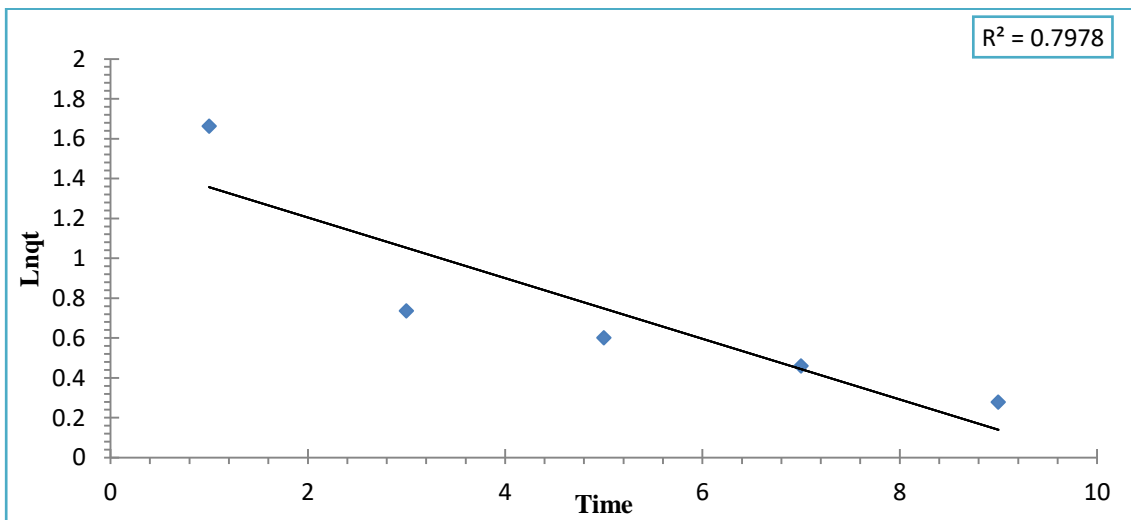
الشكل(3-46) التفاعل من الدرجة الثانية لمعقد الكوبلت مع ليكاند (PTMH).



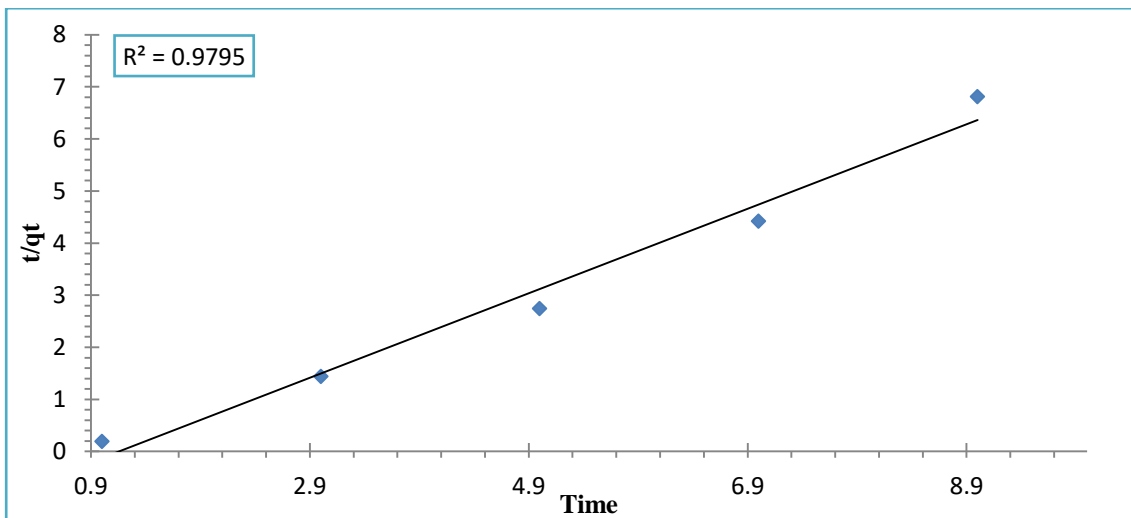
الشكل(3-47) التفاعل من الدرجة الاولى لمعقد الكادميوم مع ليكاند (PTMH).



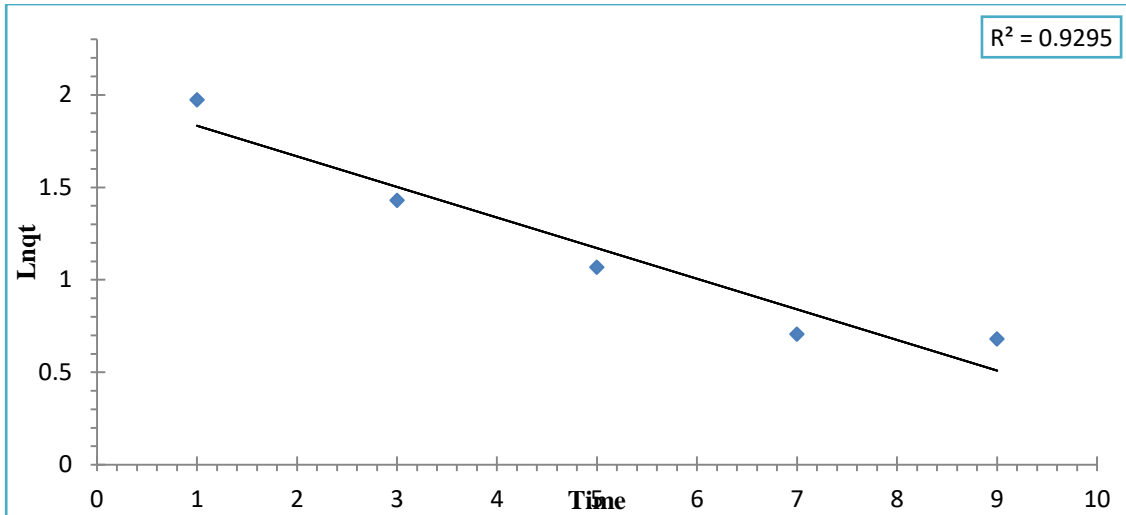
الشكل (48-3) معادلة التفاعل من الدرجة الثانية لمعدد الكادميوم مع ليكاند (PTMH).



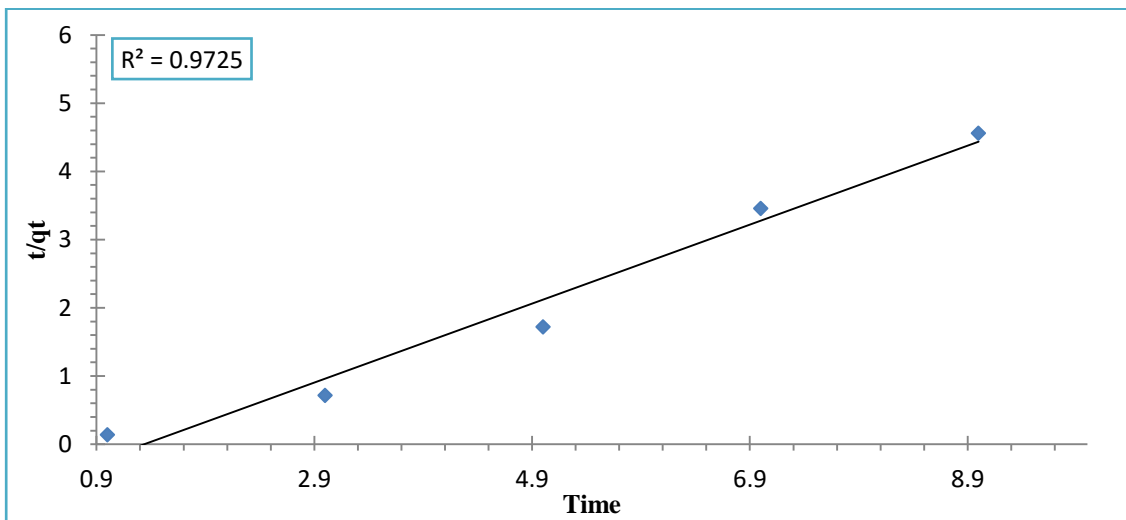
الشكل (49-3) التفاعل من الدرجة الاولى لمعدد الرصاص مع ليكاند (PTMH).



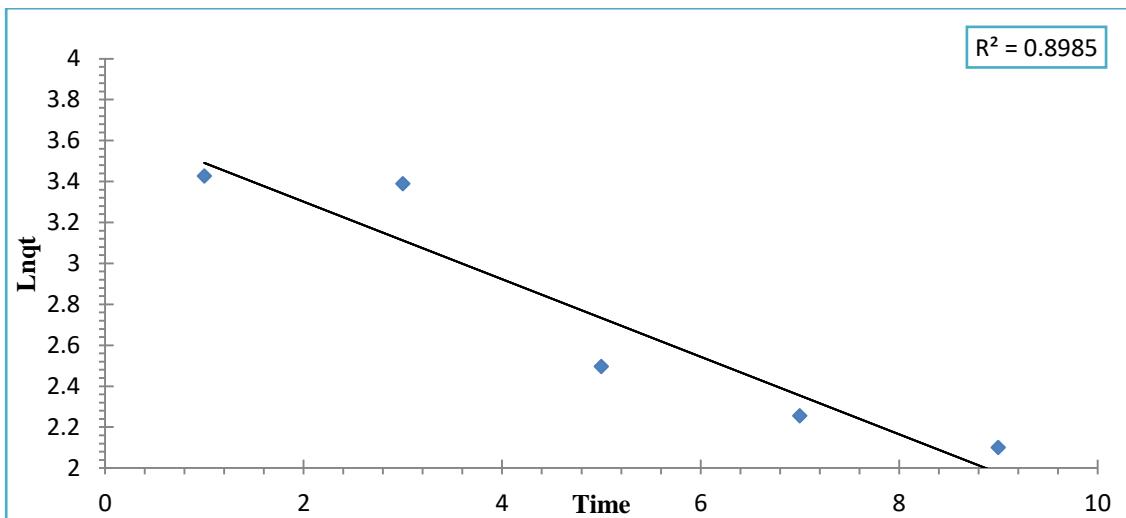
الشكل (50-3) التفاعل من الدرجة الثانية لمعدد الرصاص مع ليكاند (PTMH).



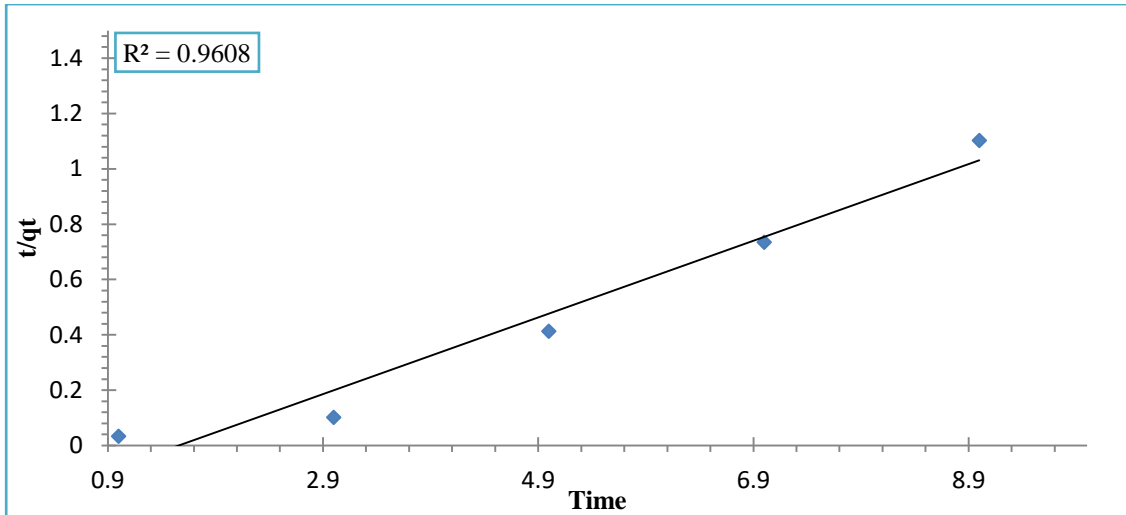
الشكل (51-3) التفاعل من الدرجة الاولى لمعدد الكوبلت مع ليكاند (MMPH).



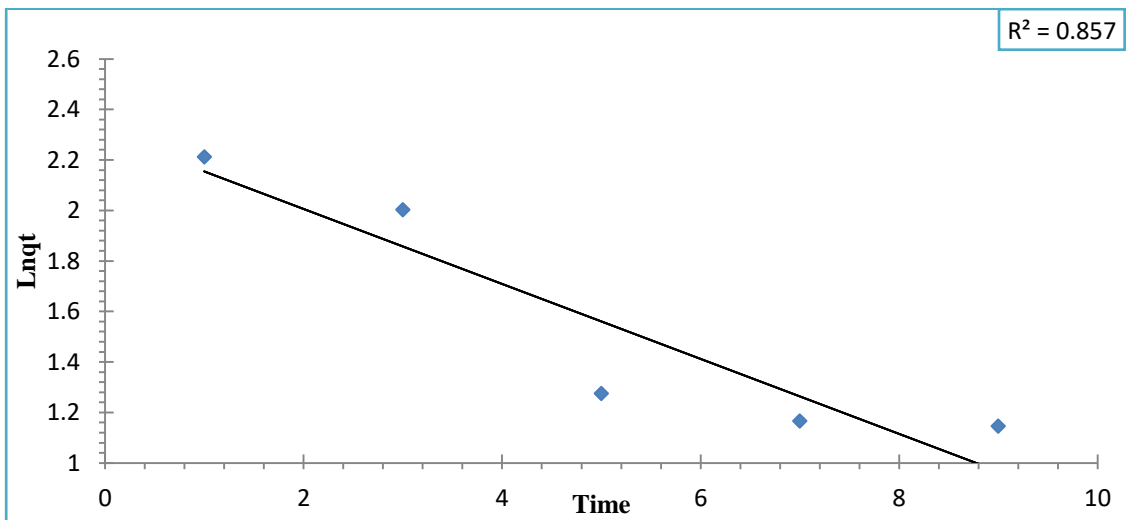
الشكل (52-3) التفاعل من الدرجة الثانية لمعدد الكوبلت مع ليكاند (MMPH).



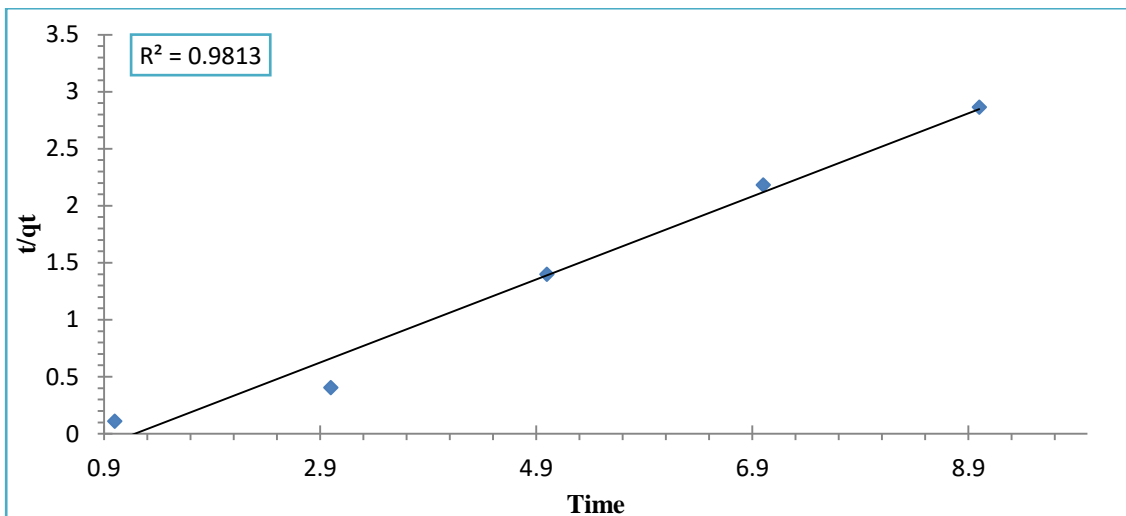
الشكل (53-3) التفاعل من الدرجة الاولى لمعدد الكادميوم مع ليكاند (MMPH).



الشكل (54-3) التفاعل من الدرجة الثانية لمعدن الكاديوم مع ليكاند (MMPH).



الشكل (55-3) التفاعل من الدرجة الاولى لمعدن الرصاص مع ليكاند (MMPH).



الشكل (56-3) التفاعل من الدرجة الثانية لمعدن الرصاص مع ليكاند (MMPH).

جدول(3-18) الدوال الحركية للمعدّات (PTMH).

المعدّات	معادلة الدرجة الاولى		معادلة الدرجة الثانية		
	k(min ⁻¹)	R ²	k(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
Co(II)	-0.1842	0.8352	0.8159	0.0520	0.9215
Cd(II)	-0.1113	0.8293	0.1795	0.2757	0.9146
Pb(II)	-0.1522	0.7978	0.811	0.4520	0.9795

جدول(3-19) الدوال الحركية للمعدّات (MMPH).

المعدّات	معادلة الدرجة الاولى		معادلة الدرجة الثانية		
	k(min ⁻¹)	R ²	k(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
Co(II)	-0.1655	0.9295	0.5788	0.1298	0.9725
Cd(II)	-0.1893	0.8985	0.1386	0.2753	0.9608
Pb(II)	-0.1485	0.857	0.3641	0.1406	0.9813

Statistical processing of results

11.7.3-المعالجة الاحصائية للنتائج

Precision

1.11.7.3-التوافق

من الجدير بالذكر أن هذه الدراسة قد عالجت مكونات ذات قيم مختلفة والمعبر عنها بالانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (%R.S.D) للمعدّات المتكونة والجدولان (3-20) و (3-21) يبينان القيم التي تم الحصول عليها بالاعتماد على خمسة قراءات لكل معدّ بثلاث تراكيز مختلفة.

جدول(3-20):قيم الانحراف القياسي والانحراف النسبي لمعدقات الليكاند (PTMH) .

Metal ion complex	Conc.of ion (ppm)	S.D	R.S.D %
CO(II)	0.2	0.00103	0.55949
	0.5	0.00145	0.72441
	4.4	0.00179	0.48804
Cd(II)	0.5	0.00111	1.05944
	1.1	0.00167	1.35739
	8.4	0.00148	0.56123
Pb(II)	1.0	0.00079	1.22977
	2.0	0.00121	1.40121
	15.5	0.00146	0.51183

جدول(3-21):قيم الانحراف القياسي والانحراف النسبي لمعدقات الليكاند (MMPH) .

Metal ion complex	Conc.of ion (ppm)	S.D	R.S.D %
CO(II)	0.2	0.00103	0.66803
	0.5	0.00159	0.99128
	4.4	0.00105	0.40972
Cd(II)	0.5	0.00115	0.86328
	1.1	0.00095	0.66545
	8.4	0.001128	0.38394
Pb(II)	1.0	0.00082	1.51584
	2.0	0.00104	1.46959
	15.5	0.00082	0.38105

من النتائج المستحصلة نجد أن الطريقة الطيفية التحليلية ذات دقة وحساسية عالية وسريعة وناجحة في تقدير

أيونات الكوبلت(II) والكاديوم(II) والرصاص(II) باستخدام الكاشفين (PTMH) و (MMPH) .

Accuracy

2.11.7.3 الدقة

تم ايجاد دقة الطريقة الطيفية التحليلية عن طريق حساب الخطأ النسبي المئوي (E_{rel} %) ونسبة الاستيعادية (Re %) للمعدقات المتكونة والجدولين (3-22) و(3-23) يبينان النتائج ومنها نستنتج بأن الطريقة الطيفية ذات دقة وضبط جيدين في تقدير الأيونات الفلزية (II)المختارة قيد الدراسة مع الليكاندين (PTMH) و (MMPH).

جدول (3-22): قيم الخطأ النسبي المنوي ونسبة الاستيعادية لمعدقات الليكاند (PTMH).

Complex ion	Analytical value(ppm)	d	%E _{rel}	%Re
Co(II)	0.29	-0.01	-3.44	96.5
	0.58	0.03	5.17	105.1
	4.4	0.05	1.13	101.1
Cd(II)	0.56	0.004	0.71	100.7
	1.1	0.05	4.54	104.5
	8.4	-0.003	-0.03	99.9
Pb(II)	1.0	-0.05	-5	95
	2.0	0.15	7.5	107.5
	15.5	-0.205	-1.32	98.6

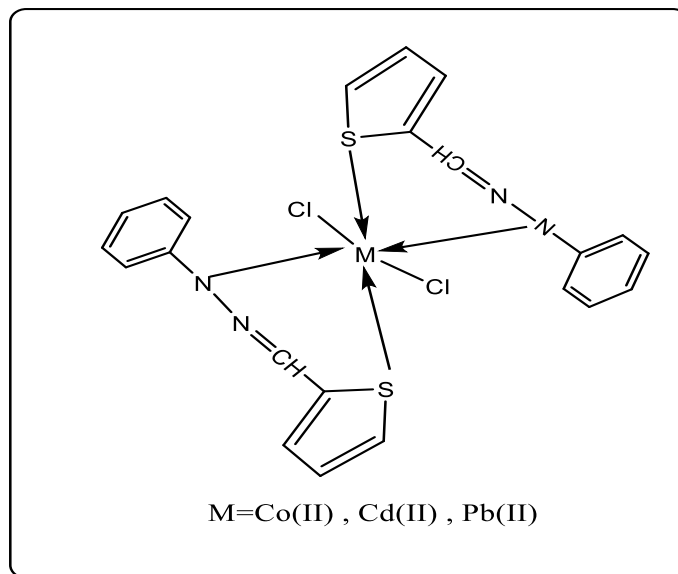
جدول (3-23): قيم الخطأ النسبي المنوي ونسبة الاستيعادية لمعدقات الليكاند (MMPH).

Complex ion	Analytical value(ppm)	d	%E _{rel}	%Re
Co(II)	0.29	0.01	3.44	103.4
	0.58	0.004	0.68	100.6
	4.4	-0.02	-0.45	99.5
Cd(II)	0.56	-0.03	-5.35	94.6
	1.1	-0.05	-4.54	95.4
	8.4	0.003	0.03	100.03
Pb(II)	1.0	-0.05	-5	95
	2.0	0.15	7.5	107.5
	15.5	0.28	1.806	101.8

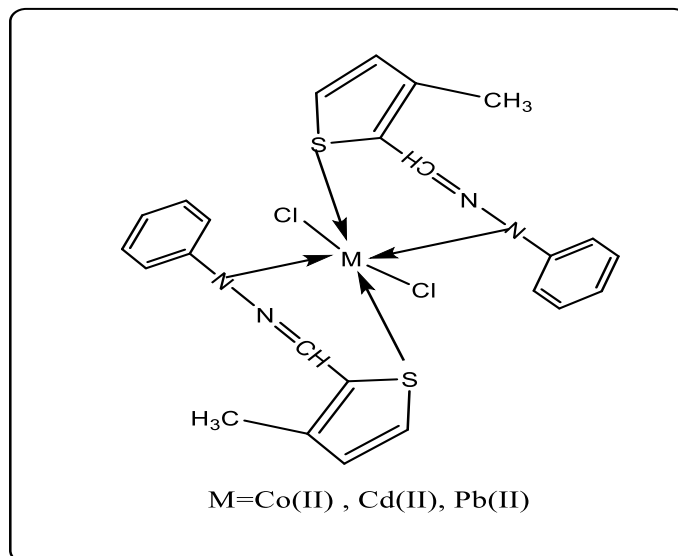
12.7.3. الاشكال الفراغية المقترحة لمعقدات كلا الليكاندين.

The suggested Structure of the Complexes.

من النتائج المستحصلة ومقارنتها بما ورد في الأدبيات بشأن موقع التناسق المتاحة في الليكاندين وكيفية ارتباطهما مع مختلف الايونات الفلزية يمكن أن نستنتج بأن كلا الليكاندين (PTMH) و (MMPH) سلكا سلوك ثنائي السن ، الليكاند الأول والثاني متعادلان يرتبطان مع الايون الفلزي بنسب مولية (1 فلز : 2 ليكاند) في معقداته ، يبين الشكلين (3-57) و (3-58) الصيغ المقترحة لمعقدات الايونات الفلزية مع الليكاندين (PTMH) و (MMPH) على التوالي .



شكل(3-57) الشكل المقترح لمعقدات الايونات الفلزية (II) مع الليكاند (PTMH) .



شكل(3-58) الشكل المقترح لمعقدات الايونات الفلزية (II) مع الليكاند (MMPH) .

8.3- الاستنتاجات

Conclusions

1. تم تحضير الليكاندين (PTMH) و (MMPH) بطريقة التصعيد وذات منتج عال.
2. عن طريق أستعمال تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والرنين النووي المغناطيسي (1H -NMR) والرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون (^{13}C -NMR) وطيف الكتلة تم تأكيد تكوين الليكاندات المحضرة .
3. امكانية استخدام الكاشفين (PTMH) و (MMPH) طيفيا بتقدير كميات مايكروغرامية من الكوبلت (II) و الكادميوم (II) و الرصاص (II) اذ انه يكون معها معقدات ملونة وهذه المعقدات لها قمم امتصاص عظمى .
4. شهدت أطيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمعقدات (Pb (II) , Cd (II) , Co(II) مع الكاشفين (PTMH) و (MMPH) قمم للأطوال الموجية أعلى من قمم الامتصاص العظمى للكاشفين مما يشير الى امكانية استخدامها في التقدير الطيفي للعناصر المختارة قيد الدراسة .
5. إن طريقة تقدير (Pb(II) , Cd(II) , Co(II) مع الكاشفين المحضرين طريقة سريعة وبسيطة بعد تثبيت الظروف الفضلي من الدالة الحامضية وتركيز الليكاند وزمن استقراره المعقدات وتأثير درجة الحرارة وتعاقب الاضافة ومطاوعته لقانون لامبرت - بير لمدى واسع من التراكيز .
6. إن القيم السالبة للدوال الترموديناميكية لمعقدات (Pb(II) , Cd(II) , Co(II) دليل على تلقائية التفاعل وان هذا التفاعل باعث للحرارة .
7. تتبين نتائج الدوال الحركية ان جميع المعقدات لكلا الليكاندين تخضع لمعادلة من الدرجة الثانية .
8. بعد التوصل الى نتائج تعيين تكافؤية المعقدات بطريقة النسب المولية وطريقة جوب يتبين أن نسبة الليكاند للأيون هي (1 : 2) اي مول واحد من الأيون الفلزي مع مولين من الليكاند لكل المعقدات المحضرة قيد الدراسة لهذا يسلك الليكاند سلوك ثنائي السن في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية المختارة قيد الدراسة .
9. عن طريق 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 .

Recommendations**9.3- التوصيات**

- 1- دراسة امكانية استخدام الليكاندين (PTMH) و (MMPH) في تقدير أيونات أخرى في أوساط مختلفة وذلك بتكوينها معقدات ملونة مع الليكاند يتم الاستفادة منه في التقدير الطيفي في مجالات الطب والادوية.
- 2- امكانية استخدام الليكاندين (PTMH) و (MMPH) المحضرين قيد الدراسة في دراسة استخلاص بعض العناصر الانتقالية لقابليته على التناسق مع الكثير من هذه الايونات.
- 3- استخدام هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية أخرى مع العناصر التي يتفاعل معها الليكاندين مثل المياه الصناعية ، التربة ، المواد الصيدلانية ، المواد الغذائية وغيرها.
- 4- دراسة الفعالية البيولوجية لهذه الليكاندات المحضرة وذلك لاحتوائها على مجموعة الازوميثين الفعالة.

المصادر

Reference

1. Lawrance, G. A. *Introduction to coordination chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
2. Evans, J. D. *et al.* Metal–organic frameworks in Germany: From synthesis to function. *Coord. Chem. Rev.* **380**, 378–418 (2019).
3. Bányai, I. Dynamic NMR for coordination chemistry. *New J. Chem.* **42**, 7569–7581 (2018).
4. Mahapatra, D. K., Bharti, S. K., Asati, V. & Singh, S. K. Perspectives of medicinally privileged chalcone based metal coordination compounds for biomedical applications. *Eur. J. Med. Chem.* **174**, 142–158 (2019).
5. Xiong, N., Zhang, G., Sun, X. & Zeng, R. Metal-metal cooperation in dinucleating complexes involving late transition metals directed towards organic catalysis. *Chinese J. Chem.* **38**, 185–201 (2020).
6. Alghool, S., Abd El-Halim, H. F. & Dahshan, A. Synthesis, spectroscopic thermal and biological activity studies on azo-containing Schiff base dye and its Cobalt (II), Chromium (III) and Strontium (II) complexes. *J. Mol. Struct.* **983**, 32–38 (2010).
7. Gao, C., Wang, J., Xu, H. & Xiong, Y. Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 2799–2823 (2017).
8. Liu, X. & Hamon, J.-R. Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **389**, 94–118 (2019).
9. Sharma, N., Prakash, R. & Chaturvedi, K. Spectroscopic and antimicrobial studies of mixed ligand complexes of transition metal (II) ions with nitro quinoline and dibenzoyl methane. *Sci. Rev. Chem. Commun.* **2**, 108–114 (2012).
10. Yamashita, M. & Xu, Q. Special Issue of 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018). *Coord. Chem. Rev.* **394**, (2019).
11. Hanoon, H. D., Abd Al Hussain, H. A. & Abass, S. K. Synthesis and characterization of azetid-2-one and 1, 3-oxazepine derivatives using

- Schiff bases derived from 1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine. in *JPCS* .vol. 2063 12010 (IOP Publishing, 2021).
12. Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **131**, 118–119 (1864).
 13. Croitor, L. *et al.* Evolution from discrete mononuclear complexes to trinuclear linear cluster and 2D coordination polymers of Mn (II) with dihydrazone Schiff bases: Preparation, structure and thermal behavior. *Polyhedron* **206**, 115329 (2021).
 14. Orr, S. A., Andrews, P. C. & Blair, V. L. Main Group Metal-Mediated Transformations of Imines. *Chem. Eur. J.* **27**, 2569–2588 (2021).
 15. Nicastro, G. *et al.* Controlled Hydrolysis of Odorants Schiff Bases in Low-Molecular-Weight Gels. *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 3105 (2022).
 16. Kostova, I. & Saso, L. Advances in research of Schiff-base metal complexes as potent antioxidants. *Curr. Med. Chem.* **20**, 4609–4632 (2013).
 17. Şener, İ., Şener, N. & Gür, M. Synthesis, structural analysis, and absorption properties of disperse benzothiazol-derivative mono-azo dyes. *J. Mol. Struct.* **1174**, 12–17 (2018).
 18. Hammett, L. P. Physical organic chemistry in retrospect. *J. Chem. Educ.* **43**, 464 (1966).
 19. Xie, C. *et al.* Ambient-temperature synthesis of primary amines via reductive amination of carbonyl compounds. *ACS Catal.* **10**, 7763–7772 (2020).
 20. Morrison, R. T. RN Boyd Organic Chemistry. *Univers. B. stall, New Delhi, (Ed. IV)* **1277**, (1983).
 21. Halder, S., Hazra, A. & Roy, P. Colorimetric and fluorescence sensing of pH with a Schiff-base molecule. *J. Lumin.* **195**, 326–333 (2018).
 22. Mohammad Nasir Uddin, Abdus Salam, and J. S. & Chemistry", "Modern. Pb (II) complexes of Schiff bases derived from benzoylhydrazine as the antibacterial agents. *Sci. Publ. Gr.* **3**, 7–14 (2015).

23. Dalia, S. A. *et al.* A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application. *Int. J. Chem. Stud.* **6**, 2859–2866 (2018).
24. Udhayakumari, D. & Inbaraj, V. A review on Schiff Base fluorescent Chemosensors for cell imaging applications. *J. Fluoresc.* **30**, 1203–1223 (2020).
25. Ardean, C. *et al.* Factors influencing the antibacterial activity of chitosan and chitosan modified by functionalization. *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 7449 (2021).
26. Altowyan, A. S., Ahmed, H. A., Gomha, S. M. & Mostafa, A. M. Optical and thermal investigations of new schiff base/ester systems in pure and mixed states. *Polymers (Basel)*. **13**, 1687 (2021).
27. Sun, J., Yang, Y., Wang, J. & Lu, B. Ammonia assisted regulation of nitrogen-type in carbonaceous support applied for oxygen reduction reaction. *Appl. Surf. Sci.* **558**, 149958 (2021).
28. Song, Z. *et al.* Quantitative MALDI-MS assay of steroid hormones in plasma based on hydroxylamine derivatization. *Anal. Biochem.* **616**, 114089 (2021).
29. Barmatov, E. & Hughes, T. Degradation of a schiff-base corrosion inhibitor by hydrolysis, and its effects on the inhibition efficiency for steel in hydrochloric acid. *Mater. Chem. Phys.* **257**, 123758 (2021).
30. Pollack, R. M., Kayser, R. H. & Damewood Jr, J. R. The effect of solvent on intramolecular general base catalysis in the hydrolysis of. alpha.,. beta.-unsaturated Schiff bases. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8232–8237 (1977).
31. Kazancı, A. *et al.* Synthesis, characterization and bioactivities of dative donor ligand N-heterocyclic carbene (NHC) precursors and their Ag (I) NHC coordination compounds. *Polyhedron* **193**, 114866 (2021).
32. Kimura, I. *et al.* Maternal gut microbiota in pregnancy influences offspring metabolic phenotype in mice. *Science*. **367**, 8429 (2020).
33. Baile, P., Fernández, E., Vidal, L. & Canals, A. Zeolites and zeolite-based materials in extraction and microextraction techniques. *Analyst* **144**,

- 366–387 (2019).
34. Zhou, J. *et al.* Selective Cu (II) ion removal from wastewater via surface charged self-assembled polystyrene-Schiff base nanocomposites. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **545**, 60–67 (2018).
35. Swallow, A. J. *Radiation Chemistry of Organic Compounds: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials*. vol. 2 (2016).
36. Shah, S. S. *et al.* Synthesis and antioxidant activities of Schiff bases and their complexes: An updated review. *Bio Interface Res Appl. Chem.* vol **10**, 6936–6963 (2020).
37. Fadl, A. M., Abdou, M. I., Laila, D. & Sadeek, S. A. Application insights of Schiff base metal complex/SiO₂ hybrid epoxy nanocomposite for steel surface coating: correlation the protective behavior and mechanical properties with material loading. *Prog. Org. Coatings* **136**, 105226 (2019).
38. Indrawan, E., Jalinus, N. & Syahril, S. Project based learning in vocational technology education study of literature. *Int. J. Sci. Technol. Res.* **9**, 2821–2825 (2020).
39. Zhang, W. *et al.* Hydrazone-Linked Heptazine Polymeric Carbon Nitrides for Synergistic Visible-Light-Driven Catalysis. *Chem. Eur. J.* **26**, 7358–7364 (2020).
40. Al Zoubi, W. & Ko, Y. G. Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: part I. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3574 (2017).
41. Ishii, Y. *et al.* Progress in proton-detected solid-state NMR (SSNMR): Super-fast 2D SSNMR collection for nano-mole-scale proteins. *J. Magn. Reson.* **286**, 99–109 (2018).
42. Zhang, J., Xu, L. & Wong, W.-Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coord. Chem. Rev.* **355**, 180–198 (2018).
43. Al-Sammaraie, A. T. A. & Hamoodi, O. G. Synthesis Schiff Base And

- Loaded On To The Urethane Foam For Crosslinking Polymers Which Have Analytical Efficiency. *Diyala J. Pure Sci.* **11**, (2015).
44. Khadim, A. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Derivatives of Cefaclor. (2019).
45. Li, X., Zhang, D., Liu, Z., Xu, Y. & Wang, D. Synthesis, characterization of a ternary Cu (II) Schiff base complex with degradation activity of organophosphorus pesticides. *Inorganica Chim. Acta* **471**, 280–289 (2018).
46. Zafar, W., Sumrra, S. H. & Chohan, Z. H. A review: pharmacological aspects of metal based 1, 2, 4-triazole derived Schiff bases. *Eur. J. Med. Chem.* **222**, 113602 (2021).
47. Xu, Z. *et al.* Isatin hybrids and their anti-tuberculosis activity. *Chinese Chem. Lett.* **28**, 159–167 (2017).
48. Song, X.-Q. *et al.* Syntheses, characterization, DNA/HSA binding ability and antitumor activities of a family of isostructural binuclear lanthanide complexes containing hydrazine Schiff base. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **38**, 733–743 (2020).
49. Szklarzewicz, J., Jurowska, A., Hodorowicz, M. & Gryboś, R. Thermal and long period stability of series of V (V), V (IV) and V (III) complex with Schiff base ligands in solid state. *Sci. Technol. Innov.* **4**, (2019).
50. Chatterjee, S. The Protein/RNA World and the Origin of Life. (2019).
51. Hossain, M. S., Roy, P. K., Zakaria, C. M. & Kudrat-E-Zahan, M. Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: A review. *Int. J. Chem. Stud* **6**, 19–31 (2018).
52. Schnedermann, C. *et al.* Evidence for a vibrational phase-dependent isotope effect on the photochemistry of vision. *Nat. Chem.* **10**, 449–455 (2018).
53. Reghioua, A., Barkat, D., Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S. & Khan, M. R. Synthesis of Schiff's base magnetic crosslinked chitosan-glyoxal/ZnO/Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced adsorption of organic

- dye: modeling and mechanism study. *Sustain. Chem. Pharm.* **20**, 100379 (2021).
54. Abbasi, A. & Shakir, M. An inner filter effect based Schiff base chemosensor for recognition of Cr (VI) and ascorbic acid in water matrices. *New J. Chem.* **42**, 293–300 (2018).
55. Ceyhan, G. *et al.* Structural characterization of some Schiff base compounds: Investigation of their electrochemical, photoluminescence, thermal and anticancer activity properties. *J. Lumin.* **143**, 623–634 (2013).
56. Pan, X., Jiang, J., Li, J., Wu, W. & Zhang, J. Theoretical design of near-infrared Al³⁺ fluorescent probes based on salicylaldehyde acylhydrazone schiff base derivatives. *Inorg. Chem.* **58**, 12618–12627 (2019).
57. Smith, M. B. *Organic synthesis*. (Academic Press, 2016).
58. Munshi, A. M. *et al.* Ball-milling synthesis technique for Cu (II)-Schiff base complexes with variable anions; characterization, potentiometric study and in-vitro assay confirmed by in-silico method. *Inorg. Chem. Commun.* **127**, 108542 (2021).
59. Joseph, J. & Rani, G. A. B. Metal based SOD mimetic therapeutic agents: Synthesis, characterization and biochemical studies of metal complexes. *Arab. J. Chem.* **10**, S1963–S1972 (2017).
60. Talei Babil Olyai, M. R. Synthesis and Characterization of New Mercury (II) Complexes with Bidentate Chelating Schiff Base Iminopyridine Ligand. *J. Appl. Chem. Res.* **11**, 14–22 (2017).
61. AlAllaf, T. A. K. & Sheet, A. Z. M. Platinum group metal Schiff-base complexes. 2. Palladium and nickel complexes. *Asian J. Chem.* **8**, 305–314 (1996).
62. Selvi, G. *et al.* Synthesis, catalytic, cytotoxic, and antibacterial properties of new Ru (II) and Pd (II) complexes bearing bidentate Schiff base ligand. *Inorg. Nano-Metal Chem.* **51**, 1697–1706 (2021).

63. Yadav, M., Sharma, S. & Devi, J. Designing, spectroscopic characterization, biological screening and antioxidant activity of mononuclear transition metal complexes of bidentate Schiff base hydrazones. *J. Chem. Sci.* **133**, 1–22 (2021).
64. Horrocks Jr, W. D., Johnston, D. L. & Rohrbaugh, W. L. Crystal and molecular structure of the tetrahydrally coordinated complex dibromo [cis-endo-N, N-di (4-methylbenzylidene)-meso-2, 3-butanediamine] nickel (II). *Inorg. Chem.* **10**, 547–552 (1971).
65. Kargar, H. *et al.* Novel oxovanadium and dioxomolybdenum complexes of tridentate ONO-donor Schiff base ligand: Synthesis, characterization, crystal structures, Hirshfeld surface analysis, DFT computational studies and catalytic activity for the selective oxidation of benzyl. *Inorganica Chim. Acta* **523**, 120414 (2021).
66. Britovsek, G. J. P. *et al.* Iron and cobalt ethylene polymerization catalysts bearing 2, 6-bis (imino) pyridyl ligands: synthesis, structures, and polymerization studies. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8728–8740 (1999).
67. Pokpa, H. *et al.* Syntheses, characterization, and X-ray crystal structure of heteronuclear dicyanamide-bridged Cu/Na Assembled with Salen-type Schiff Base and Dicyanamide. *JOSR-JAC.* **14**, 57-64 (2021).
68. Tai, X., Yin, X., Chen, Q. & Tan, M. Synthesis of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligand derived from 2, 2'-bis (p-methoxyphenylamine) and salicylaldehyde. *Molecules* **8**, 439–443 (2003).
69. Speranza, G. Carbon nanomaterials: Synthesis, functionalization and sensing applications. *Nanomaterials* **11**, 967 (2021).
70. Kaya, S., Erkan, S. & Karakaş, D. Computational investigation of molecular structures, spectroscopic properties and antitumor-antibacterial activities of some Schiff bases. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **244**, 118829 (2021).

71. Chachkov, D. V & Mikhailov, O. V. A new chemical compound with an unusual ratio of number of carbon and nitrogen atoms–C (N 12): quantum-chemical modelling. *RSC Adv.* **11**, 35974–35981 (2021).
72. Tomar, D. *et al.* Synthesis, Characterization, Antimicrobial, MTT assay, DFT study of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) Complexes with some New Schiff Base Ligands. *Egypt. J. Chem.* **64**, 1–2 (2021).
73. Ghanghas, P., Choudhary, A., Kumar, D. & Poonia, K. Coordination metal complexes with Schiff bases: Useful pharmacophores with comprehensive biological applications. *Inorg. Chem. Commun.* **130**, 108710 (2021).
74. Demoulin, B. *et al.* Control of protonated Schiff base excited state decay within visual protein mimics: a unified model for retinal chromophores. *Chem. Eur. J.* **27**, 16389–16400 (2021).
75. Cutter, G. A. & Bruland, K. W. Rapid and noncontaminating sampling system for trace elements in global ocean surveys. *Limnol. Oceanogr. Methods* **10**, 425–436 (2012).
76. Byrne, E. K. & Theopold, K. H. Redox chemistry of tetrakis (1-norbornyl) cobalt. Synthesis and characterization of a cobalt (V) alkyl and self-exchange rate of a Co (III)/Co (IV) couple. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1282–1283 (1987).
77. Coplen, T. B. & Shrestha, Y. Isotope-abundance variations and atomic weights of selected elements: 2016 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **88**, 1203–1224 (2016).
78. Mehri, A. Trace elements in human nutrition (II)—an update. *Int. J. Prev. Med.* **11**, (2020).
79. Al-Yousefi, D. A. & Ali, I. R. Spectrophotometric determination of transition elements by cloud point extraction with use laboratory by thiazol azo reagent and applied in environmental samples. in *AIP Conference Proceedings* vol. 2386 30007 (AIP Publishing LLC, 2022).

80. Shar, G. A. & Soomro, G. A. Spectrophotometric determination of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) with 1-(2 pyridylazo)-2-naphthol in micellar medium. *Nucl.* **41**, 77–82 (2020).
81. Baghdād, J. *Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Science*. (Baghdad University, Faculty of Education Ibn Al-Haitham, 2017).
82. Gwaram, N. S. Synthesis and characterization of a Schiff base Cobalt (III) complex and assessment of its anti-cancer activity. *Chemsearch J.* **8**, 56–67 (2017).
83. Hadi Kadhim, S. & Abd-Alla, Q. I, Jawad Hashim T. Synthesis and Characteristic Study of Co (II), Ni (II) And Cu (II) Complexes of New Schiff Base Derived from 4-Amino Antipyrine. *Int J Chem Sci* **15**, 107 (2017).
84. Shar, G. A. & Soomro, G. A. Determination of cobalt (II) with 1-nitroso-2-naphthol in micellar medium by first derivative spectrophotometry. *Nucl.* **44**, 33–37 (2020).
85. Ghali, A. A. & Mashkour, D. Z. Combined-Cloud Point Extraction and Spectrophotometric Detection of Copper (II) by Using a New Synthesized Ligand. *J. Chem. Pharm. Res.* **8**, 279–287 (2016).
86. Moghadam, M. R., Jahromi, S. M. P. & Darehkordi, A. Simultaneous spectrophotometric determination of copper, cobalt, nickel and iron in foodstuffs and vegetables with a new bis thiosemicarbazone ligand using chemometric approaches. *Food Chem.* **192**, 424–431 (2016).
87. Mussa, Y. O., Ghali, A. A. & Hussei, A. S. Cloud Point Extraction, Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Co (II) and Cu (II) using 15-Crown-5. *Indian J. Forensic Med. Toxicol.* **14**, 1143–1152 (2020).
88. Raafid, E., Al-Da'amy, M. A. & Kadhim, S. H. Determination and Identification of Nickel (II) Spectroscopy in Alloy Samples Using Chromogenic Reagent (HPEDN). in *IOP Conference Series: Materials*

- Science and Engineering* vol. 871 12025 (IOP Publishing, 2020).
89. Salimi, F., Shamsipur, M., Koosha, E. & Ramezani, M. A new dispersive micro-solid phase extraction based on rejection property method combined with FAAS for the simultaneous determination of cobalt and copper after optimisation by Box-Behnken design. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **102**, 872–884 (2022).
90. Al-Saidi, H. M. & Alharthi, S. S. Efficiency enhancement of the spectrophotometric estimation of cobalt in waters and pharmaceutical preparations using dispersive liquid–liquid microextraction and microcells with long optical paths. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **253**, 119552 (2021).
91. Sălăvăstru, C. M., Bucur, L., Bucur, G. & Țiplica, G.-S. Coatings. *Kanerva's Occup. Dermatology* 939–952 (2020).
92. Chen, H. Selenastrum Capricornutum Biosorption in the Binary System of Cadmium (II) and Copper (II). (2019).
93. Burton, J. D. & Statham, P. J. Trace metals in seawater. in *Heavy metals in the marine environment* 5–25 (CRC Press, 2018).
94. Walker, J. D., Newman, M. C. & Enache, M. *Fundamental QSARs for metal ions*. (CRC Press, 2012).
95. Salehi, N., Moghimi, A. & Shahbazi, H. Magnetic nanobiosorbent (MG-Chi/Fe₃O₄) for dispersive solid-phase extraction of Cu (II), Pb (II), and Cd (II) followed by flame atomic absorption spectrometry determination. *IET nanobiotechnology* **15**, 575 (2021).
96. Reddy, S. A. *et al.* Extractive spectrophotometric determination of trace amounts of cadmium (II) in medicinal leaves and environmental samples using benzildithiosemicarbazone (BDTSC). *J. Hazard. Mater.* **152**, 903–909 (2008).
97. Amiri-Yazani, T., Zare-Dorabei, R., Rabbani, M. & Mollahosseini, A. Highly efficient ultrasonic-assisted pre-concentration and simultaneous

- determination of trace amounts of Pb (II) and Cd (II) ions using modified magnetic natural clinoptilolite zeolite: response surface methodology. *Microchem. J.* **146**, 498–508 (2019).
98. Mohammadi, S. Z., Roohparvar, R. & Taher, M. A. Simultaneous separation-preconcentration and determination of trace amounts of mercury and cadmium in fruits, vegetables and biological samples. *J. Anal. Chem.* **71**, 42–49 (2016).
99. Gürkan, R., Altunay, N. & Yıldırım, E. Combination of ultrasonic-assisted cloud point extraction with flame AAS for preconcentration and determination of trace amounts of silver and cadmium in dried nut and vegetable samples. *Food Anal. Methods* **9**, 3218–3229 (2016).
100. Sa'adi, A. & Es'haghi, Z. Azo-phenol ligand surface-active magnetic graphene oxide nanosheets as solid-phase adsorbents for extraction of cadmium in food samples. *J. Food Meas. Charact.* **13**, 579–591 (2019).
101. Azeem, S. M. A., Hanafi, H. A., El-Nadi, Y. & El-Shahat, M. F. Separation of nickel and cadmium from aqueous solutions by flow injection preconcentration onto cation functionalized polyurethane foam. *Microchem. J.* **166**, 106192 (2021).
102. Jasim, E. Q., Alasadi, E. A., Fayadh, R. H. & Muhamman-Ali, M. A. Synthesis and Antibacterial Evaluation of Some Azo-Schiff Base Ligands and Estimation the Cadmium Metal by Complexation. *Syst. Rev. Pharm.* **11**, 677–687 (2020).
103. Nalawade, A. M. *et al.* Development of a reliable analytical method for the precise extractive spectrophotometric determination of cadmium (II) by using of chromogenic reagent: analysis of real samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1–20 (2020).
104. Liu, X., Zhu, Z., Bao, Z., Zheng, H. & Hu, S. Determination of trace cadmium in rice by liquid spray dielectric barrier discharge induced plasma– chemical vapor generation coupled with atomic fluorescence

- spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **141**, 15–21 (2018).
105. Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. & Deng, Q. Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid–liquid microextraction combined with UV–vis spectrophotometry. *Microchem. J.* **97**, 249–254 (2011).
106. Hashem, E. Y. Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **58**, 1401–1410 (2002).
107. Jung, J., Zhang, L. & Zhang, J. *Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials, and applications*. vol. 8 (Crc Press, 2015).
108. Lewis, R. A. *Hawley's condensed chemical dictionary*. (John Wiley & Sons, 2016).
109. De Callatay, F. The Graeco-Roman economy in the super long-run: lead, copper, and shipwrecks. *J. Rom. Archaeol.* **18**, 361–372 (2005).
110. Khoshmaram, L. Air-assisted liquid–liquid microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace Pb in biological and aqueous samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **101**, 838–848 (2021).
111. Zaky M, Z. M., Kh, E., Kh, E. & Gomaa A, G. A. Direct Spectrophotometric Determination of Lead (II) in Industrial Samples using 1, 3-Benzenediamine, N, N'-bis (2-furanylmethylene) in Presence of Surfactant. *Bull. Fac. Sci. Zagazig Univ.* **2017**, 134–148 (2017).
112. Ahmed, M. J. & Mamun, M.-A. Spectrophotometric determination of lead in industrial, environmental, biological and soil samples using 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole. *Talanta* **55**, 43–54 (2001).
113. Ruengsitagoon, W., Chisvert, A. & Liawruangrath, S. Flow injection spectrophotometric determination of lead using 1, 5-diphenylthiocarbazone in aqueous micellar. *Talanta* **81**, 709–713 (2010).

114. Soni, M. Spectrophotometric determination of lead in water samples using salicylaldehyde isonicotinoylhydrazone. *J. Pharmacogn. Phytochem.* **7**, 3971–3973 (2018).
115. Jagirani, M. S., Uzcan, F. & Soylak, M. A selective and sensitive procedure for magnetic solid-phase microextraction of lead(II) on magnetic cellulose nanoparticles from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric detection. *J. Iran. Chem. Soc.* **18**, 1005–1013 (2021).
116. Ahmed, M. J., Islam, M. T. & Aziz, S. A Highly Selective and Sensitive Spectrophotometric Method for the Determination of Lead at Ultra-trace Levels in Some Real, Environmental, Biological, Food and Soil Samples Using 5, 7-Dibromo-8-Hydroxyquinoline. *Chem. Sci. Int. J.* **26**, 1–19 (2019).
117. Deepa, K., Raj, Y. P. & Lingappa, Y. Spectrophotometric determination of lead in medicinal leaf and environmental samples using 5-methylthiophene-2-carboxaldehyde ethylenediamine (MTCED). *Der Pharm. Lett.* **6**, 380–388 (2014).
118. Mohsen, S. & Hoidy, W. H. Spectrophotometric Determination of Cobalt (II) and Lead (II) Using (1, 5-Dimethyl-2-Phenyl-4-((2, 3, 4-Trihydroxy Phenyl) Diazenyl)-1H-Pyrazol-3 (2H)-One) as Organic Reagent: Using It as Antimicrobial and Antioxidants. *Nano Biomed. Eng.* **12**, (2020).
119. Zayed, M. A., Mahmoud, W. H., Abbas, A. A., Ali, A. E. & Mohamed, G. G. A highly sensitive, selective and renewable carbon paste electrode based on a unique acyclic diamide ionophore for the potentiometric determination of lead ions in polluted water samples. *RSC Adv.* **10**, 17552–17560 (2020).
120. Uslu, H. *et al.* A novel analytical method for sensitive determination of lead: Hydrogen assisted T-shape slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.* **137**, 155–159 (2018).

121. Perelonia, K. B. S. *et al.* Validation of an analytical method for the determination of cadmium, lead and mercury in fish and fishery resources by graphite furnace and cold vapor atomic absorption spectrometry. *Food Control* **130**, 108363 (2021).
122. Osman, D. *et al.* The requirement for cobalt in vitamin B12: A paradigm for protein metalation. *Biochim. Biophys. Acta (BBA)-Molecular Cell Res.* **1868**, 118896 (2021).
123. Emsley, J. *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements*. Oxford University Press(2011).
124. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. & Bochmann, M. *Advanced inorganic chemistry*. (1999).
125. Harris, E. D. Copper in human and animal health. in *Trace elements in health, a review of current issues* 44–73 (1983).
126. Amari, T., Ghnaya, T. & Abdelly, C. Nickel, cadmium and lead phytotoxicity and potential of halophytic plants in heavy metal extraction. *South African J. Bot.* **111**, 99–110 (2017).
127. Al-Bassam, K. S. & Taka, A. S. (Scientific Note) A RECONNAISSANCE SURVEY OF Cd CONTENT IN KIDNEY STONES OF IRAQI PATIENTS. *IRAQI Bull. Geol. Min.* **7**, 87–91 (2011).
128. Rogers, D. T. *Environmental Compliance and Sustainability: Global Challenges and Perspectives*. (CRC Press, 2019).
129. Gossel, T. A. & Bricker, J. D. *Principles of clinical toxicology*. CRC Press (2018).
130. Thornton, I. Research in Applied Environmental Geochemistry, with particular reference to Geochemistry and Health. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* **10**, 317–329 (2010).
131. Hembrom, S., Singh, B., Gupta, S. K. & Nema, A. K. A comprehensive evaluation of heavy metal contamination in foodstuff and associated human health risk: a global perspective. in *Contemporary environmental*

- issues and challenges in era of climate change* 33–63 (2020).
132. Turner, A. & Solman, K. R. Lead in exterior paints from the urban and suburban environs of Plymouth, south west England. *Sci. Total Environ.* **547**, 132–136 (2016).
133. Papanikolaou, N. C., Hatzidaki, E. G., Belivanis, S., Tzanakakis, G. N. & Tsatsakis, A. M. Lead toxicity update. A brief review. *Med. Sci. Monit.* **11**, RA329 (2005).
134. Gautam, K., Pradhan, S., Thuppil, V., Pyakurel, D. & Shrestha, A. Blood lead level among school children in an industrial city of Nepal. *J. Pathol. Nepal* **7**, 1091–1094 (2017).
135. Dunn, C. L. & Pandya, D. D. *Indian Hygiene and Public Health.* (2013).
136. Hage, D. S. Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. in *Elsevier Inc.* (2013).
137. AL-Adilee, K. J., Abass, A. K. & Taher, A. M. Synthesis of some transition metal complexes with new heterocyclic thiazolyl azo dye and their uses as sensitizers in photo reactions. *J. Mol. Struct.* **1108**, 378–397 (2016).
138. Obonga, W. O., Omeje, E. O., Uzor, P. F. & Ugwu, M. O. Spectrophotometric determination and thermodynamic parameters of charge transfer complexation between stavudine and chloranilic acid. *Trop. J. Pharm. Res.* **10**, 817–823 (2011).
139. الحيدري-عبد المحسن عبد الحميد ، التحليل الكيميائي الاولي ، بغداد ، مطبعة جامعة بغداد ، ص 167,168,174 (1992).
140. Duan, C.-Y., Tian, Y.-P., You, X.-Z. & Mak, T. C. W. Crystal structure and third-order nonlinearity of nickel (II) and copper (II) complexes with S-methyl β -N-(4-nitrobenzal) methylenedithiocarbazate. *Polyhedron* **16**, 4097–4103 (1997).
141. Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263.

142. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. *Fundamentals of analytical chemistry*. (Cengage learning, 2013).
143. Srivastava, A. K., Yadav, P., Srivastava, K. & Prasad, J. Synthesis, characterization, biological and electrochemical investigation of copper (II) complexes containing 4-chloro-2-[2, 6-diisopropylphenylimino) methyl] phenol Schiff base ligand and aromatic diinines. *Chem. Data Collect.* **32**, 100659 (2021).
144. Thota, A., Boga, K., Arukula, R., Narayan, R. & Rao, C. R. K. Dianiline conjugated Schiff base molecule: Electrical and electrochemical properties. *Synth. Met.* **247**, 240–247 (2019).
145. Anand, T., Kumar, A. S. K. & Sahoo, S. K. A novel Schiff base derivative of pyridoxal for the optical sensing of Zn²⁺ and cysteine. *Photochem. Photobiol. Sci.* **17**, 414–422 (2018).
146. Raafid, E., Al-Da'amy, M. A. & Kadhim, S. H. Spectrophotometric determination of Cu (II) in analytical sample using a new chromogenic reagent (HPEDN). *Indones. J. Chem.* **20**, 1080–1091 (2020).
147. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. A. *Introduction to spectroscopy*. (Cengage learning, 2014).
148. Dhahir, S. A., Aziz, N. M. & Bakir, S. R. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of complexes of some metal ions with 2-[2-amino-5-(3, 4, 5-trimethoxy-benzyl)-pyrimidinyl-4-azo]-4-bromo-phenol. *Red* **180**, 69 (2012).
149. Halli, M. B., Mallikarjun, K. & Sadu Suryakant, S. Preparation, characterization and biological studies of metal (II) complexes derived from a Schiff's base 5-(2-phenyldiazenyl)-2-hydroxybenzaldehyde. *J. Chem. Pharm. Res.* **7**, 1797–1804 (2015).
150. A.Frak, H. H. and S. Y. No Title. *Kerbala Univ. Sci. J.* **7**, 1–9 (2009).
151. AL-Khafagi, A. A., Mashkoo, M. S. & Kahlol, M. K. Determination of Naltrexone by using Phentermine as a New Spectrophotometric

- Coupling Agent. *Syst. Rev. Pharm.* **11**, 1655–1660 (2020).
152. Lu, M.-M. *et al.* Multiscale assembly of grape-like ferroferric oxide and carbon nanotubes: a smart absorber prototype varying temperature to tune intensities. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19408–19415 (2015).
153. Atiyah, M. H. & Hussain, A. F. Spectrophotometric Determination of Micro Amount of Copper (II) Using a New of (Azo) Derivative, Study of Thermodynamic Functions and Their Analytical Application. *Syst. Rev. Pharm.* **11**, 171–181 (2020).
154. Z. Marczenko. Spectrophotometric Determination of Elements. *John Wiley Sons, Inc., Warsaw* **3**, (1976).
155. Lin, Q. *et al.* Colorimetric chemosensor and test kit for detection copper (II) cations in aqueous solution with specific selectivity and high sensitivity. *Dye. Pigment.* **98**, 100–105 (2013).
156. Renny, J. S., Tomasevich, L. L., Tallmadge, E. H. & Collum, D. B. Method of continuous variations: applications of job plots to the study of molecular associations in organometallic chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 11998–12013 (2013).
157. Vosburgh, W. C. & Cooper, G. R. Complex ions. I. The identification of complex ions in solution by spectrophotometric measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 437–442 (1941).
158. Asadi, M., Khah, M. S. & Kianfar, A. H. Thermodynamics of Cobalt (III) Schiff base complexes in various solvents. *J. Iran. Chem. Soc.* **7**, 38–44 (2010).
159. Kianfar, A. H. & Abroshan, I. Spectrophotometric study of complexation between some Salen type Schiff bases and dimethyltin (IV) dichloride. *Chem. Sci. Trans* **2**, 17–24 (2013).
160. T Al-Ramadhani, S. Spectrophotometric Determination of Thymol in Pharmaceutical Preparation via Diazotization Reaction with 4-aminoacetophenone. *Rafidain J. Sci.* **25**, 44–56 (2014).

161. Sonba, H. J. & Ridha, S. H. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Eriochrome Black-T from Aqueous Media on Rice bran and on its coal. *مجلة الكوفة للكيماء / Kufa J. Chem.* (2010).

Abstract

The study included the preparation and diagnosis of two new ligands from schiff base, to estimate the ions of the elements (Cobalt, cadmium , lead) using a selective spectral method. (PTMH) 1-phenyl-2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine has been prepared by condensation reaction (phenylhydrazine) with (thiophene-2-carbaldehyde) .

As for (MMPH) 1-[(3-methylthiophen-2-yl)methylene]-2-phenylhydrazine has prepared by condensation reaction (phenylhydrazine) with (3-methylthiophene-2-carbaldehyde).

The ligands diagnosed with available spectrophotometric methods which is infrared (FT-IR) spectroscopy, $^1\text{H-NMR}$ proton nuclear magnetic resonance spectrum , $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of carbon isotopes , mass spectrum and UV-Visible Spectrum as well as melting point , prepared complexes with cobble, cadmium and lead ions .

The optimal conditions for the formation of complexes were determined, such as the effect of the concentration of the reagent solution , the acidity function, the time period for the stability of the formed complexes, the effect of temperature on the stability of the complexes and the order of addition , The ranges of concentrations that obey the Beer-Lambert law were also determined through calibration curves within the range (0.14-5.8) $\mu\text{g/mL}$ for the cobalt(II) complex ,(0.28-11.2) $\mu\text{g/mL}$ for the cadmium(II) complex and (0.51-20.7) $\mu\text{g/mL}$ for the lead(II) complex for both ligands , from that , sandell's sensitivity, molar absorption coefficient and correlation coefficient were determined for the spectrophotometric estimation method and for the first ligand (PTMH) the results were $(8.2585 \times 10^{-4} \mu\text{g/cm}^2$, $2.776 \times 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$, $8.9774 \times 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$) , $(7.136 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $4.048 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ and $2.308 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) $(0.9994$, 0.999 , $0.9995)$ for (cobalt, cadmium and lead) respectively .While the results of the second ligand(MMPH) were $(9.8287 \times 10^{-4} \mu\text{g/cm}^2$, $2.16181 \times 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$, $1.0882 \times 10^{-2} \mu\text{g/cm}^2$), $(5.966 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $5.2 \times 10^4 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$,

$1.904 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), (0.9993, 0.9989, 0.9998) for (cobalt, cadmium and lead) respectively. The equivalence of the prepared complexes was also studied by finding the ratio of the metal ion to the detector (M:L) using the molar ratios method and the method of continuous changes. The results indicate that the ratio was ligand(2:1) metal for all the complexes and for both ligands. The stability constants were also calculated ($2.0544 \times 10^{10} \text{ L/mol}$, $6.7640 \times 10^9 \text{ L/mol}$ and $3.6150 \times 10^9 \text{ L/mol}$) for (cobalt, cadmium and lead) complexes, respectively, for (PTMH). While the results for (MMPH) were ($4.9011 \times 10^9 \text{ L/mol}$, $2.0032 \times 10^{10} \text{ L/mol}$ and $2.2907 \times 10^9 \text{ L/mol}$) for the same complexes in sequence. In addition, the thermodynamic functions (ΔG° , ΔH° , ΔS°) were calculated for the prepared complexes under study at different temperatures (288-338)K, It was found that the stability constants of the complexes for both ligands decrease with increasing temperature, Because they are exothermic reactions, and the reactions of forming all complexes occur spontaneously, and this is what was observed through the values of change in free energy.

The reaction kinetics of each element were also studied using first-order and second-order pseudo-equivalences, and it was found that the second-order equation is the most applicable for (cobalt, cadmium and lead) and for both ligands, and the reaction rate constant and reaction rate were calculated for both ligands for the same complexes.

Also, the precision, accuracy and sensitivity of the spectroscopic analytical method used were determined by using standard solutions of the selected ions with standard solutions of ligands, From it, the standard deviation, the relative standard deviation and the percent relative error, whose limits did not exceed (± 5), and the percentage recovery with three different concentrations, The spectral method used was characterized by being of good accuracy, selectivity and selectivity.



University of Karbala

Collage of Education for Pure Science

Department of Chemistry

The use of a selective spectroscopic method for the determination of ions of elements Co(II), Cd(II) and Pb(II) by their complexes with ligand Schiff (PTMH) and (MMPH).

A Thesis:

Submitted to The Council of College of Education for pure Science
University of Karbala /In Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master in Chemistry Sciences

By:

Mohammed Wasfy Taher

Supervised by

Asst. Professor Dr. Sajid Hassan Guzar

Second Supervised

Asst. Professor Dr. Haitham Dalol Hanoon

(2022 A.D)

(1444 A.H)