



جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

**تحضير وتشخيص وتقدير طيفي لأيونات الكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II)  
باستخدام كاشفي شف وآزوشف جديدة**

رسالة مقدمة إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة  
الماجستير في علوم الكيمياء

كتبت بواسطة

**حسين مجيد مهدي**

بإشراف

أ.د. ساجد حسن كزار

ذو الحجة 1445 هـ

حزيران 2024 م

سُورَةُ النَّحْلِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَاللَّهُ أَخْرَجَكُمْ مِنْ بُطُونِ أُمَّهَاتِكُمْ لَا تَعْلَمُونَ شَيْئًا  
وَجَعَلَ لَكُمْ السَّمْعَ وَالْأَبْصَرَ وَالْأَفْئِدَةَ لَعَلَّكُمْ  
تَشْكُرُونَ

صدق الله العلي العظيم

(سورة النحل - الآية 78)

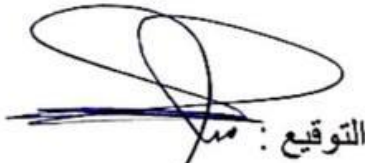
## إقرار المشرف

أقر بأن أعداد الرسالة الموسومة :

**تحضير وتشخيص وتقدير طيفي لأيونات الكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II)**

**باستخدام كاشفي شف وأزوشف جديدة**

قد جرى تحت بإشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة كربلاء وهي من متطلبات  
نيل درجة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).



التوقيع : مشرف

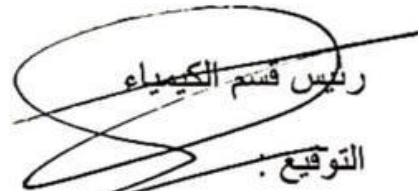
المشرف: أ.د.ساجد حسن كزار

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2024/

## إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف أشرح هذه الرسالة للمناقشة.



رئيس قسم الكيمياء

التوقيع :

الاسم: أ.د.محمد ناظم بهجت

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2024/

## إقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا اعضاء لجنة المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة الموسومة

تحضير وتشخيص وتقدير طيفي لأيونات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) باستخدام  
كاشفي شف وأزو شف جديدة

وقد ناقشنا الطالب حسين مجيد مهدي في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها جديرة بالقبول  
لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/كيمياء تحليلية وبتقدير ( امتياز )

### رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.د. منير عبد العالي عباس الدعيمي  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة  
التاريخ: ٢٠٢٤/٨/١٠

### عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م. د. شذى عبد الأمير جواد  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة  
التاريخ: ٢٠٢٤/٨/١٠

### عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.د. خديجة جبار علي  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة الكوفة /كلية التربية للبنات  
التاريخ: ٢٠٢٤/٨/١٠

### عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: أ.د. ساجد حسن كزار  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة كربلاء/كلية العلوم  
التاريخ: ٢٠٢٤/٨/١٠

### مصلحة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة

التوقيع:

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة  
التاريخ: ٢٠٢٤/٨/١٠

٦/٣٥

# الإهداء

إلى أنوار عرش الله قبل خلقهم واحتارت الأنام في وصفهم .....(محمد وآل بيته  
الطيبين الطاهرين).

إلى من كانت دعواتها نوراً يضيء دربي وسوراً يحميني إلى نبع العطف  
والحنان .....أمي العزيزة

إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم ..... أبي العزيز

إلى الينابيع التي روت أرض الاخوة حباً وولاء .....أخوتي وأخواتي

إلى رفيقة روحي وإلى من شجعتني على مواصلة مسيرتي العلمية والعملية رفيقة  
دربي وعزيزتي.....زوجتي الغالية

إلى القلوب العامرة بالمحبة والوفاء .....أصدقائي وزملائي الاوفياء

## الشكر والتقدير

الحمد لله الذي علم بالقلم علم الانسان ما لم يعلم, والصلاة والسلام على البشير النذير, والمعلم الخبير خاتم الأنبياء والمرسلين محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين الذين إذهب الله عنهم الرجس وطهرهم تطهيرا .

أتوجه أولاً بالشكر لله عز وجل الذي وفقني للوصول إلى هذه المرحلة العلمية, كما أتوجه بالشكر والأمتنان إلى الدكتور الفاضل (ساجد حسن كزار) لإقتراحه موضوع البحث وإشرافه على الرسالة ولآرائه التي اغنت محتواهما العلمي , ولما احاطني به من توجيهات ونصائح وتشجيع في كتابة البحث , ودعومه المتواصل لي لما كان له الأثر البالغ في الوصول إلى غايته , أسأل الله أن يجزيه عني خير الجزاء وفقه الله لكل خيرٍ وسدد خطاه.

كما أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية التربية للعلم الصرفة , جامعة كربلاء , ورئيس قسم الكيمياء أ.د. محمد ناظم بهجت , وأساتذة قسم الكيمياء لما ابذوه من مساعدة في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة ولتوجيهاتهم السديدة خلال مدة الدراسة.

كما أتقدم بالشكر إلى جميع اساتذتي وأخص بالذكر الدكتور(عمار عبد الحسين عواد) على مساعدته بالجانب العضوي من البحث وماقدمه لي من نصائح وتوجيهات ومواد طيلة فترة العمل, والدكتورة (شذى عبد الأمير جواد) والدكتورة (الآء جواد كاظم) والدكتورة (أنعام جودة راضي) والدكتورة (جهان حميد عبد الأمير), والأستاذ (اسامة حميد رشيد) والأستاذ (محمد طاهر عيسى) في مختبر الابحاث والفحوصات الكيميائية جامعة كربلاء - كلية التربية لما قدموه من مساعدة في تسهيل اجراء فحص عينات (UV-Vis) والأستاذ (منتظر حمودي عبد السادة) لما قدمه لي من مساعدة في توصيل العينات إلى جامعة البصرة لغرض القياس.

وفي الختام ماكان لهذا البحث أن يتم لولا عون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولاً وآخراً.

حُسين

## ...الخلاصة...

تضمنت الدراسة تحضير وتشخيص كاشفين أزو- آزوميثين وأزوميثين لتقدير كميات قليلة من الأيونات الفلزية الثقيلة الكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II) عن طريق تكوين معقدات ملونة معها, إذ حُضر الكاشف الأول بطريقة الأزوتة التقليدية بخطوتين تضمنت الخطوة الأولى(تحضير الأزو) من تفاعل الكاشف الأول (5-aminosalicylic) مع حامض النتروز لتكوين ملح الديازانيوم ومن ثم تفاعل ملح الديازانيوم مع (salicylic aldehyde) لتكوين الأزو, والخطوة الثانية(تكوين قاعدة شيف) مفاعلة الناتج في الخطوة الأولى مع (Thiosemicarbazide) عن طريق تفاعل التصعيد ليعطي الكاشف

5-((3-(2-carbamothioylhydrazineylidene)methyl-4-hydroxyphenyl) diazenyl)-2-hydroxybenzoic acid (CMHPHB)

أما الكاشف الثاني تم تحضيره بخطوة واحدة عن طريق التصعيد من تفاعل مركب (3-methylthiophene-2-carbaldehyde) مع مركب (Thiosemicarbazide) ليعطي الكاشف

2-((3-methylthiophen-2-yl)methylene)hydrazine-1-carbothioamide (MTMHC)

وشخص الكاشفين بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis) والأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وكذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكاربون  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$ , بينما شخصت المعقدات بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis) وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR), كما تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات مثل الذوبانية ودرجة الانصهار والتوصيلية الكهربائية.

كذلك تم تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات مثل تأثير الدالة الحامضية وتأثير تركيز محلول الكاشف وتأثير المدة الزمنية لأستقرارية المعقدات المتكونة بعد مرور 24 ساعة فكانت ثابتة تقريباً مما يبرهن ان المعقدات المحضرة قيد الدراسة تكون ذات ثبوتية واستقرارية عالية, وتأثير درجة الحرارة ووجد أنها مستقرة عند  $10-25^\circ\text{C}$ , وكذلك ترتيب الاضافة, كما تم تعيين مدى التراكيز الخطية التي تطاوع قانون بير- لامبرت عن طريق منحنيات المعايرة فكانت ضمن المدى

ppm (0.2946 – 5.893) بالنسبة لمعقد الكوبلت(II) و ppm (0.2934–5.869) بالنسبة لمعقد النيكل(II) و ppm (0.476 – 6.354) بالنسبة لمعقد النحاس(II) للكاشف (CMHPHB) و ppm (0.2946 – 5.893) بالنسبة لمعقد الكوبلت(II) و ppm (0.1467-5.869) بالنسبة لمعقد النيكل(II)

و ppm (0.1588-3.177) بالنسبة لمعقد النحاس (II) للكاشف (MTMHC) ومنها تم تحديد معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومعامل الارتباط لطريقة التقدير الطيفي.

كما تم دراسة تكافؤية المعقدات المحضرة لأيجاد نسبة الأيون الفلزي إلى الكاشف باستخدام طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة (طريقة جوب), تبين النتائج إلى أن النسبة كانت (2:1) (فلز: كاشف) لجميع المعقدات ولكلا الكاشفين.

كما تم حساب ثوابت الأستقرارية للمعقدات ووجد بأنها ذات أستقرارية عالية حيث كانت ثوابت الأستقرارية ( $1.5678 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$ ) ( $4.1850 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$ ) ( $4.6314 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$ ) لمعقد الكوبلت (II), النيكل (II) والنحاس (II) على التوالي مع الكاشف (CMHPHB). و ( $3.8054 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$ ) ( $3.4463 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$ ) ( $8.2495 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$ ) لمعقد الكوبلت (II), النيكل (II) والنحاس (II) على التوالي مع الكاشف (MTMHC).

فضلاً عن ذلك تم حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) للمعقدات المحضرة قيد الدراسة عند مدى من الدرجات الحرارية  $^\circ\text{C}$  (65-15) فوجد بأن ثوابت استقرار المعقدات لكلا الكاشفين تقل بارتفاع درجات الحرارة لأنها تفاعلات باعثة للحرارة وإن تفاعلات تكوين جميع المعقدات تحدث بصورة تلقائية وهذا ما لوحظ عبر قيم التغير بطاقة كبس الحرة القياسية, وعينت شحنة المعقدات الذائبة باستخدام جهاز التوصيلية الكهربائية فكانت النتيجة أن الكرة التناسقية جميعها تكون غير مشحونة ومن كل ماتقدم تم اقتراح الشكل الهندسي ثماني السطوح للمعقدات قيد الدراسة.

وكذلك تم تحديد توافق وضبط وحساسية الطريقة التحليلية الطيفية المستخدمة باستعمال محاليل قياسية من الايونات المنتخبة مع محاليل قياسية من الكاشفين بثلاث تراكيز مختلفة ومنها تم حساب كل من الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المؤي الذي كانت حدوده لا تتجاوز (3.000%) وحساب الخطأ النسبي المؤي الذي كانت حدوده لا تتجاوز ( $\pm 5.000$ ) وحساب نسبة الاستيعاديه ومنها نستنتج بأن الطريقة الطيفية المستخدمة تكون ذات دقة وضبط وحساسية جيدة.

بوساطة النتائج إعلاه نستنتج أن الطريقة المقترحة هي طريقة سريعة، وإقتصادية، صديقة للبيئة, سهلة التطبيق, ذات دقة جيدة وحساسية وانتقائية عاليتين.



## فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I	الإهداء	
II	الشكر والتقدير	
IV-III	الخلاصة	
VIII-V	فهرس المحتويات	
VIII	فهرس المخططات	
X- VIII	فهرس الجداول	
XII-X	فهرس الأشكال	
XIII-XII	فهرس المختصرات	
25-1	<b>الفصل الأول/ المقدمة</b>	<b>1</b>
1	مقدمة عامة	1.1
2	الثاوسيميكار بازايذ	2.1
3	قواعد شيف	3.1
4	مركبات الأزو	4.1
5	تحضير مركبات الأزو	5.1
6	تصنيف مركبات الأزو	6.1
6	تصنيف مركبات الأزو بحسب عدد مجاميع الأزو	1.6.1
6	مركبات الأزو الاحادية	1.1.6.1
6	مركبات الأزو الثنائية	2.1.6.1
7	مركبات الأزو الثلاثية	3.1.6.1
7	تصنيف مركبات الأزو أعتماذاً على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الأزو الجسرية	2.6.1
8	مركبات الأزو متجانسة الحلقة	1.2.6.1
8	مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة	2.2.6.1
9	بعض خصائص مركبات الأزو	7.1
9	تطبيقات مركبات الأزو	8.1
10	كيميااء الكوبلت, النيكل والنحاس	9.1
10	كيميااء الكوبلت(II)	1.9.1
11	وجود وأستعمالات الكوبلت(II)	1.1.9.1
12	بعض الطرائق المستعملة في تقدير الكوبلت (II)	2.1.9.1
14	كيميااء النيكل (II)	2.9.1
14	وجود وأستعمالات النيكل(II)	1.2.9.1
15	بعض الطرائق المستعملة في تقدير النيكل(II)	2.2.9.1
18	كيميااء النحاس (II)	3.9.1
19	وجود وأستعمالات النحاس(II)	1.3.9.1
19	بعض الطرائق المستعملة في تقدير النحاس(II)	2.3.9.1
25	أهداف الدراسة	10.1
40-26	<b>الفصل الثاني / الجزء العملي</b>	<b>2</b>

26	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
27	الأجهزة المستخدمة	2.2
30-28	تحضير الكواشف العضوية	3.2
29,28	تحضير الكاشف الأول	1.3.2
30,29	تحضير الكاشف الثاني	2.3.2
30	تحضير محاليل الكواشف	4.2
30	تحضير محلول الكاشف الأول (CMHPHB)	1.4.2
30	تحضير محلول الكاشف الثاني (MTMHC)	2.4.2
31	تحضير المحاليل القياسية	5.2
31	تحضير محلول أيون الكوبلت (II)	1.5.2
31	تحضير محلول أيون النيكل (II)	2.5.2
31	تحضير محلول أيون النحاس (II)	3.5.2
31	تحضير المحاليل المنظمة	6.2
31	الأختبارات الأولية	7.2
31	تشخيص الكواشف بتقنية الأشعة تحت الحمراء	1.7.2
32	تشخيص الكواشف بتقنية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ والكربون $^{13}\text{C-NMR}$	2.7.2
32	دراسة طيفية للكواشف المحضرة لتعيين الدالة الحامضية الفضلى والطول الموجي الأعظم بتقنية الأشعة ما فوق البنفسجية- المرئية	3.7.2
32	تعيين الطول الموجي الأعظم للامتصاص للمعقدات المحضرة	4.7.2
36-32	تعيين الظروف الفضلى للمعقدات	8.2
32	دراسة تأثير الدالة الحامضية	1.8.2
33	دراسة تأثير تركيز الكاشف	2.8.2
33	دراسة تأثير الزمن	3.8.2
33	دراسة تأثير درجة الحرارة	4.8.2
33	دراسة تأثير ترتيب الأضافة	5.8.2
34	دراسة منحنى المعايرة	6.8.2
34	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.8.2
34	طريقة النسب المولية	1.7.8.2
35	طريقة التغيرات المستمرة	2.7.8.2
35	دراسة استقرارية المعقدات في محاليلها	8.8.2
36	دراسة تعيين الدوال الترموداينمكية ( $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ ) لتكوين المعقدات	9.8.2
38,37	المعالجة الأحصائية للنتائج	10.8.2
37	التوافق	1.10.8.2
38	الدقة	2.10.8.2
39,38	تحضير المعقدات الصلبة	11.8.2
38	تحضير معقد الكوبلت (II) مع الكاشف (CMHPHB)	1.11.8.2
38	تحضير معقد النيكل (II) مع الكاشف (CMHPHB)	2.11.8.2

39	تحضير معقد النحاس (II) مع الكاشف (CMHPHB)	3.11.8.2
39	تحضير معقد الكوبلت (II) مع الكاشف (MTMHC)	4.11.8.2
39	تحضير معقد النيكل (II) مع الكاشف (MTMHC)	5.11.8.2
39	تحضير معقد النحاس (II) مع الكاشف (MTMHC)	6.11.8.2
40	دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة	12.8.2
40	دراسة التوصيلية الكهربائية	13.8.2
40	دراسة درجة الأنصهار للمعقدات الصلبة	14.8.2
40	دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR	15.8.2
87-41	<b>الفصل الثالث / النتائج والمناقشة</b>	<b>3</b>
42,41	أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشفين	1.3
41	طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف الأول (CMHPHB)	1.1.3
42	طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف الثاني (MTMHC)	2.1.3
44,43	دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشفين <sup>1</sup> H-NMR	2.3
43	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (CMHPHB)	1.2.3
44	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (MTMHC)	2.2.3
46,45	دراسة أطياف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون للكاشفين <sup>13</sup> C-NMR	3.3
45	طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون للكاشف (CMHPHB)	1.3.3
46	طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون للكاشف (MTMHC)	2.3.3
48,47	أطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للكاشفين	4.3
47	طيف الكاشف (CMHPHB)	1.4.3
48	طيف الكاشف (MTMHC)	2.4.3
49	الأختبارات الأولية لتفاعل الكاشفين مع عدد من الأيونات الفلزية وتحديد الأيونات المنتخبة للدراسة	5.3
52-49	أطياف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات الكاشفين المحضرة	6.3
84-52	دراسة الظروف الفضلى للمعقدات	7.3
54-53	تأثير الدالة الحامضية	1.7.3
56-54	تأثير تركيز الكاشف	2.7.3
57,56	تأثير المدة الزمنية	3.7.3
59-57	تأثير درجة الحرارة	4.7.3
60,59	تأثير ترتيب الأضافة	5.7.3
65-60	منحني المعايرة	6.7.3
65	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.7.3
67-65	طريقة النسب المولية	1.7.7.3
70-68	طريقة التغيرات المستمرة (جوب)	2.7.7.3
70	حساب ثابت الأستقرارية	8.7.3
74-71	دراسة تعيين الدوال الترمودينمكية للمعقدات	9.7.3
76,75	المعالجة الإحصائية للنتائج	10.7.3

75	التوافق	1.10.7.3
76	الضبط	2.10.7.3
84-77	تحضير المعقدات الصلبة	11.7.3
78,77	ذوبانية المعقدات الصلبة	12.7.3
78	التوصيلية المولارية للمعقدات الصلبة	13.7.3
84-79	دراسة اطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة	14.7.3
86,85	الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات	15.7.3
88-86	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية أخرى لتقدير أيونات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II)	16.7.3
89	الأستنتاجات	8.3
90	التوصيات	9.3
102-91	المصادر	
A-C	Abstract	

## فهرس المخططات

رقم الصفحة	العنوان	التسلسل
3	ميكانيكية تحضير قاعدة شيف	1-1
29	خطوات تحضير الكاشف (CMHPHB)	1-2
30	معادلة تحضير الكاشف (MTMHC)	2-2

## فهرس الجداول

رقم الصفحة	العنوان	التسلسل
14-12	طرائق تقدير الكوبلت (II) بأستخدام بعض الكواشف العضوية	1-1
18-15	طرائق تقدير النيكل (II) بأستخدام بعض الكواشف العضوية	2-1
24-20	طرائق تقدير النحاس (II) بأستخدام بعض الكواشف العضوية	3-1
26	المواد الكيميائية المستخدمة	1-2
30	الصيغ الجزيئية والخصائص الفيزيائية للكواشف المحضرة	2-2
47	الانتقالات الألكترونية للكاشف (CMHPHB)	1-3
48	الانتقالات الألكترونية للكاشف (MTMHC)	2-3
49	الانتقالات الألكترونية للمعقدات	3-3
53	تأثير الدول الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (CMHPHB)	4-3
53	تأثير الدول الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (MTMHC)	5-3
55	تأثير التركيز للكاشف (CMHPHB) مع الأيونات الفلزية	6-3
55	تأثير التركيز للكاشف (MTMHC) مع الأيونات الفلزية	7-3

58	تأثير التغير في درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (CMHPHB)	8-3
58	تأثير التغير في درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (MTMHC)	9-3
60	تأثير ترتيب الإضافة في امتصاصية المعقدات مع الكاشف (CMHPHB)	10-3
60	تأثير ترتيب الإضافة في امتصاصية المعقدات مع الكاشف (MTMHC)	11-3
64	التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت وقيم كل من معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومعامل الارتباط وحدي الكشف والتقدير للمعقدات مع الكاشف (CMHPHB)	12-3
65	التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت وقيم كل من معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومعامل الارتباط وحدي الكشف والتقدير للمعقدات مع الكاشف (MTMHC)	13-3
70	قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة مع الكاشف (CMHPHB)	14-3
70	قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة مع الكاشف (MTMHC)	15-3
71	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعقدات الكاشف الأول (CMHPHB) وعند درجات حرارة مختلفة	16-3
72	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعقدات الكاشف الأول (MTMHC) وعند درجات حرارة مختلفة	17-3
75	قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي لمعقدات الكاشف (CMHPHB)	18-3
75	قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي لمعقدات الكاشف (MTMHC)	19-3
76	قيم الخطأ المطلق والخطأ النسبي المئوي ونسبة الأستيعادية لمعقدات الكاشف الأول (CMHPHB)	20-3
76	قيم الخطأ المطلق والخطأ النسبي المئوي ونسبة الأستيعادية لمعقدات الكاشف الأول (MTMHC)	21-3
77	الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات الكاشف (CMHPHB)	22-3
77	الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات الكاشف (MTMHC)	23-3
77	ذوبانية الكاشف (CMHPHB) ومعقداته في مذيبات مختلفة	24-3
78	ذوبانية الكاشف (MTMHC) ومعقداته في مذيبات مختلفة	25-3
78	قيم التوصيلية الكهربائية لبعض الألكتروليتات بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) في مذيبات مختلفة	26-3
78	قيم التوصيلية الكهربائية لمعقدات الكاشف (CMHPHB) في مذيب الايثانول	27-3
79	قيم التوصيلية الكهربائية لمعقدات الكاشف (MTMHC) في مذيب الايثانول	28-3

80	مواقع حزم امتصاص أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (CMHPHB) ومعقدات الفلزية	29-3
82	مواقع حزم امتصاص أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (MTMHC) ومعقدات الفلزية	30-3
87	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة للكاشفين مع طرائق طيفية أخرى لتقدير الكوبلت (II) باستعمال كواشف مختلفة	31-3
87	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة للكاشفين مع طرائق طيفية أخرى لتقدير النيكل (II) باستعمال كواشف مختلفة	32-3
88	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة للكاشفين مع طرائق طيفية أخرى لتقدير النحاس (II) باستعمال كواشف مختلفة	33-3

## فهرس الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	التسلسل
3	مركب الثايوسيميكاربازايد	1-1
5	صبغة التارترازين Tartrazine	2-1
6	صبغة Sudan I	3-1
7	مركبات الأزو الثنائية	4-1
7	صبغة الأزو الثلاثية C.I. pigment Direct Brown 54	5-1
8	مركبات الأزو متجانسة الحلقة	6-1
8	مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة	7-1
9	مركبات الأزو الأروماتية	8-1
10	الصيغة التركيبية للمضاد الحيوي Prontosil	9-1
41	طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (CMHPHB)	1-3
42	طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (MTMHC)	2-3
43	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (CMHPHB)	3-3
44	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (MTMHC)	4-3
45	طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للكاشف (CMHPHB)	5-3
46	طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للكاشف (MTMHC)	6-3
47	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف (CMHPHB)	7-3
48	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف (MTMHC)	8-3
50	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت للكاشف (CMHPHB)	9-3
50	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل للكاشف (CMHPHB)	10-3
51	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس للكاشف (CMHPHB)	11-3
51	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت للكاشف (MTMHC)	12-3

52	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعد النيكل للكاشف (MTMHC)	13-3
52	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعد النحاس للكاشف (MTMHC)	14-3
54	تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (CMHPHB)	15-3
54	تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (MTMHC)	16-3
56	التركيز الأفضل للكاشف (CMHPHB) مع الأيونات الفلزية	17-3
56	التركيز الأفضل للكاشف (MTMHC) مع الأيونات الفلزية	18-3
57	يوضح تأثير الزمن في أمتصاصية المعقدات للكاشف (CMHPHB)	19-3
57	يوضح تأثير الزمن في أمتصاصية المعقدات للكاشف (MTMHC)	20-3
59	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (CMHPHB)	21-3
59	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (MTMHC)	22-3
62	منحني المعايرة لمعد الكوبلت (II) مع الكاشف (CMHPHB)	23-3
62	منحني المعايرة لمعد النيكل (II) مع الكاشف (CMHPHB)	24-3
62	منحني المعايرة لمعد النحاس (II) مع الكاشف (CMHPHB)	25-3
63	منحني المعايرة لمعد الكوبلت (II) مع الكاشف (MTMHC)	26-3
63	منحني المعايرة لمعد النيكل (II) مع الكاشف (MTMHC)	27-3
63	منحني المعايرة لمعد النحاس (II) مع الكاشف (MTMHC)	28-3
66	النسبة المولية لمعد الكوبلت (II) مع الكاشف (CMHPHB)	29-3
66	النسبة المولية لمعد النيكل (II) مع الكاشف (CMHPHB)	30-3
66	النسبة المولية لمعد النحاس (II) مع الكاشف (CMHPHB)	31-3
67	النسبة المولية لمعد الكوبلت (II) مع الكاشف (MTMHC)	32-3
67	النسبة المولية لمعد النيكل (II) مع الكاشف (MTMHC)	33-3
67	النسبة المولية لمعد النحاس (II) مع الكاشف (MTMHC)	34-3
68	التغيرات المستمرة لمعد الكوبلت (II) مع الكاشف (CMHPHB)	35-3
68	التغيرات المستمرة لمعد النيكل (II) مع الكاشف (CMHPHB)	36-3
69	التغيرات المستمرة لمعد النحاس (II) مع الكاشف (CMHPHB)	37-3
69	التغيرات المستمرة لمعد الكوبلت (II) مع الكاشف (MTMHC)	38-3
69	التغيرات المستمرة لمعد النيكل (II) مع الكاشف (MTMHC)	39-3
70	التغيرات المستمرة لمعد النحاس (II) مع الكاشف (MTMHC)	40-3
73	العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log Kst}$ لمعد الكوبلت مع الكاشف (CMHPHB)	41-3
73	العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log Kst}$ لمعد النيكل مع الكاشف (CMHPHB)	42-3
73	العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log Kst}$ لمعد النحاس مع الكاشف (CMHPHB)	43-3
74	العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log Kst}$ لمعد الكوبلت مع الكاشف (MTMHC)	44-3
74	العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log Kst}$ لمعد النيكل مع الكاشف (MTMHC)	45-3
74	العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log Kst}$ لمعد النحاس مع الكاشف (MTMHC)	46-3
80	طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (CMHPHB)	47-3
81	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعد الكوبلت (II) مع الكاشف (CMHPHB)	48-3

81	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) مع الكاشف (CMHPHB)	49-3
82	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) مع الكاشف (CMHPHB)	50-3
83	طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (MTMHC)	51-3
83	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف (MTMHC)	52-3
84	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) مع الكاشف (MTMHC)	53-3
84	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) مع الكاشف (MTMHC)	54-3
85	الشكل المقترح لمعقدات الأيونات الفلزية مع الكاشف (CMHPHB)	55-3
86	الشكل المقترح لمعقدات الأيونات الفلزية مع الكاشف (MTMHC)	56-3

## قائمة المختصرات

الرمز أو المختصر	المعنى
L.O.Q	Limit of Quantification
L.O.D	Limit of Detection
S	Sandell Function
$\epsilon$	Molar absorption coefficient
$\alpha$	Degree of dissociation
CMHPHB	5-((3-(2-carbamothioylhydrazineylidene)methyl-4-hydroxyphenyl) diazenyl)-2-hydroxybenzoic acid
MTMHC	2-((3-methylthiophen-2-yl)methylene)hydrazine-1-carbothioamide
S.D	Standard deviation
R.S.D	Relative standard deviation
d	Absolute error
Re	Recovery
$E_{rel}$	Relative error
UV -Vis.	Ultraviolet – Visible
FT-IR	Fourier Transform-Infrared spectroscopy
$^1\text{H-MNR}$	Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy
Abs	Absorbance
M:R	Metal:Reagent
Kst.	stability Constant
Kinst.	Instability Constant
T	Temperature
Vm	Volume metal
VR	Volume Reagent



$\Delta H$	Change in Enthalpy
$\Delta S$	Change in Entropy
$\Delta G$	Change in Gibbs Free energy
M-N	Metal – Nitrogen
M-S	Metal – Sulphur
TSC	Thiosemicarbazide
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl Sulphoxide
B.D.H	British Drug Houses
C.D.H	Central Drug House
CPE	Cloud point extraction
FAAS	Flame atomic absorption spectrophotometry
SPE	Solid-phase extraction
C.T.	charge transition

**الفصل الأول**

**المقدمة**

**Introduction**

## 1- المقدمة

## Introduction

## 1.1- مقدمة عامة

## General introduction

لا تزال أيونات المعادن، مثل الكوبلت والنحاس تستخدم في العديد من العمليات التكنولوجية<sup>[1]</sup>، ولهذا السبب فإن النفايات السائلة المائية غالبًا ما تحتوي على تركيزات كبيرة من هذه الأيونات المعدنية. إن تصريف مثل هذه النفايات السائلة في البيئة له عواقب سلبية خطيرة على جودة النظم البيئية، ويرجع ذلك أساسًا إلى أن الأيونات المعدنية تعتبر ملوثات ثابتة لا يمكن تدميرها أو تحللها<sup>[2]</sup> والأمراض المختلفة والخطيرة (مثل الأمراض العصبية والقلبية والكلى والجهاز الهضمي وغيرها) تنتج عن زيادة مستوى هذه الأيونات المعدنية في جسم الإنسان بسبب تلوث البيئة، ونتيجة لذلك، فإن اكتشاف وتحليل مثل هذه المعادن الثقيلة لا يزال يعتبر مهمًا من المراقبة البيئية<sup>[3]</sup>.

يمكن تقدير الكميات الضئيلة من الفلزات الثقيلة عن طريق الطرق الطيفية، يمكن جعل هذه المعادن تتفاعل مع مركبات مثل الكواشف لتكوين مركب ملون، ويعتمد امتصاص هذه العينات الملونة على تركيز المعادن الثقيلة. ويمكن تحليل ذلك طيفيًا بواسطة تطبيق قانون لامبرت بير<sup>[4]</sup>.

إن معظم الأيونات الفلزية تتفاعل مع مواد معينة مكونة معقدات تناسقية وهي مركبات تحتوي على أيون فلزي مركزي أو ذرة مركزية الموقع (حامض لويس) يوفر أوربتال فارغ محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات العضوية أو غير العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأخر تسمى الكواشف (قواعد لويس) إذ لها القابلية على تكوين معقدات ويستفاد من هذا التفاعل في تقدير عدد كبير من الأيونات الفلزية<sup>[5]</sup>.

وهناك عدة طرق في الكيمياء التحليلية لتقدير العناصر في العينات المختلفة ومنها طريقة التحليل الكروماتوغرافي، الطريقة الكهربائية، الطريقة الحرارية، الطريقة الضوئية، طريقة الاستخلاص، طريقة التذرية اللهبية والطريقة الطيفية وتعتمد الطريقة الطيفية على الاختلاف في أطراف الامتصاص للمعقدات أو الاختلاف في اللون وتخضع إلى قانون لامبرت- بير وتمتاز القياسات الطيفية بالسرعة والبساطة وأقل كلفة في تقدير العناصر لأنواع من النماذج وأكثر دقة من الطرق التحليلية التقليدية ولاسيما بالنسبة للنماذج الملونة<sup>[6]</sup>.

## 2.1- الثايوسيميکاربازايد

## Thiosemicarbazide

الثايوسيميکاربازايد هو أبسط مشتقات الهيدرازين من حامض الثايوکاربامايك Thiocarbamic acid، وتحظى كيمياء مشتقات الهيدرازين، مثل الثيوسيميکاربازايد، أهتماماً كبيراً في الكيمياء الطبية ومجالات البحث الأخرى بسبب تطبيقاتها التحليلية والتركيبية الواسعة وأنشطتها البيولوجية<sup>[7]</sup>، فتظهر المركبات التناسقية للثيوسيميکاربازايد ومشتقاته مع الأيونات الفلزية أنشطة بيولوجية واسعة و مثيرة للاهتمام<sup>[8]</sup>.

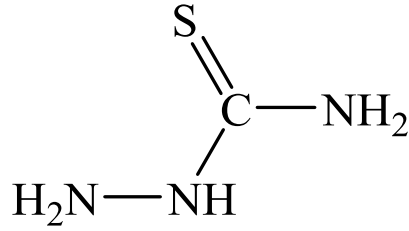
هناك العديد من الدراسات البحثية التي توضح خصائصها المضادة للفيروسات<sup>[9]</sup>، ومضادة للبكتيريا، ومضادة لفيروس نقص المناعة البشرية، ومضادة للسرطان، ومضادة للأورام<sup>[10]</sup> ومضادة للمبيدات الحشرية، ومضادة للتصلب، ومضادة للجراثيم ومضادة للطفيليات، مضادة للفطريات<sup>[11]</sup> ومضادة للأكسدة<sup>[12]</sup>. ومن بين الأشياء الأخرى لدى الثايوسيميکاربازايد أيضاً تطبيقات محتملة في مجالات أخرى مثل الزراعة، حيث يمكن استخدامه كمبيد للأعشاب ومبيد حشري<sup>[13]</sup>.

تمتلك الثيوسيميکاربازايد القدرة على تكوين معقدات مع الزنك والحديد والنيكل والنحاس والفلزات المعدنية الأخرى التي تلعب دوراً مهماً في العمليات البيولوجية<sup>[14]</sup>. وقد اجتذبت كيمياء معقدات المعادن الانتقالية للثايوسيميکاربازايد (TSC) الكثير من الاهتمام البحثي بسبب خصائصها الدوائية العديدة<sup>[15]</sup>. في هذه الدراسة تم اختيار عنصر الكوبلت والنيكل النحاس لتكوين معقد مع مشتقات الثايوسيميکاربازايد لأنها تعتبر من العناصر الثقيلة ذات التأثير على البيئة.

تكون مشتقات الثيوسيميکاربازايد معقدات تحتوي على العديد من أيونات المعادن الانتقالية بسبب خصائصها المميزة مثل ميل التناسق الأفضل والانتقائية الأفضل والاستقرار. يمكنهم التناسق على شكل روابط مركبة من كيتو أو إنول ويمكنهم تشكيل أوضاع تنسيق مختلفة مع أيونات معدنية مختلفة<sup>[16]</sup>.

تلعب مشتقات الهيدرازين، مثل الثايوسيميکاربازايد دوراً هاماً في تنظيم نمو النبات. لقد حظيت ذرتي الكبريت والنيتروجين المانحة للمزدوجات الألكترونية ومعقداتها التناسقية بأهتمام فريد بسبب نشاطها ضد فيروس الجدري والأنفلونزا. كذلك تدخل في بعض التطبيقات المهمة صناعياً مثل التأثيرات المضادة للتآكل<sup>[17]</sup>.

تعتبر هذه الروابط مثيرة للاهتمام لأنها تحتوي على العديد من مواقع التناسق المحتملة المختلفة مثل مجموعات الكبريت (C=S) وذرات النيتروجين في مجموعات (NH/NH<sub>2</sub>) كما موضح في الشكل (1-1).

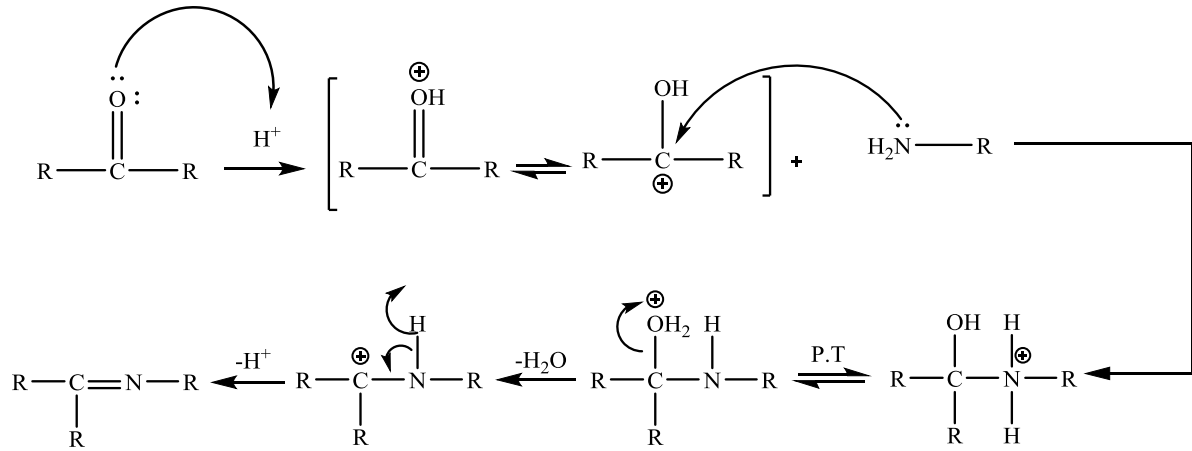


الشكل (1-1) مركب الثاوسيميكاربازايد

### Schiff base

### 3.1- قواعد شيف

قواعد شيف هي مركبات تحتوي على مجموعة الأزو ميثين (-CH=N-) [19,18] وتحتوي على الصيغة العامة  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}_3$ ، حيث  $\text{R}_3$  عبارة عن مجموعات ألكيل أو فينيل، مما يجعل قواعد شيف إيمينات مستقرة، وقد سميت هذه القواعد على أسم العالم هوغو شيف Hugo schiff الذي قام بتحضيرها، يمكن تحضير قاعدة شيف عن طريق تفاعل تكثيف مركبات الكربونيل الألديهيد (CHO) أو الكيتون (CO) مع أمينات أولية ( $\text{NH}_2$ ) أروماتية أو اليفاتية [20,21] كما موضح في مخطط التفاعل التالي (1-1) [22].



### المخطط (1-1) ميكانيكية تحضير قاعدة شيف

تعتبر مركبات قاعدة شيف واحدة من أكثر المركبات المستخدمة على نطاق واسع في مجال الكيمياء التناسقية بسبب المرونة الهيكلية وتطبيقها في مختلف المجالات. تمت دراسة عدد كبير من قواعد شيف ومعقداتها لخصائصها البيولوجية الواسعة الهامة مثل كونها مضادات لمرض السكر ، مضادات للأكسدة ، مضادات للميكروبات، مضادات للفطريات، مضادات لأنواع كثيرة من السرطان وقدرة معقدة تجاه بعض المعادن السامة [23-25].

حظيت مركبات بولي إيمين المعروفة باسم قواعد (Schiff) أو (poly azomethine) باهتمام شديد في السنوات الأخيرة بسبب تطبيقاتها الواسعة وخصائصها المهمة<sup>[26]</sup>.

تُستخدم قواعد شيف على نطاق واسع كمواد متفاعلة تحليلية لأنها تتيح تقديرًا بسيطًا وغير مكلف للعديد من المواد العضوية وغير العضوية. غالبًا ما تُستخدم قواعد شيف كمركبات مخليبة في مجال الكيمياء التناسقية، وتحظى معقداتها الفلزية باهتمام كبير لسنوات عديدة<sup>[27]</sup>.

## Azo Compounds

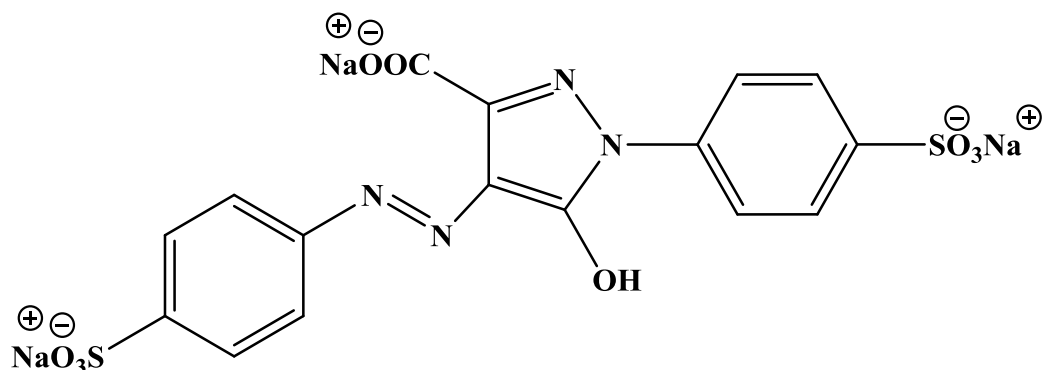
### 4.1 - مركبات الأزو

استعملت مركبات الأزو ومعقداتها بشكل واسع لما لها من أهمية في مجال الكيمياء اللاعضوية فضلًا عن تطبيقاتها الطيفية في الكيمياء التحليلية<sup>[28]</sup>. وحازت مركبات الأزو التي تحتوي على حلقات غير متجانسة على وجه الخصوص مساحة واسعة في المجالات المذكورة بسبب احتوائها على أكثر من مجموعة فعالة لها القابلية على تكوين معقدات كليتيّة ملونة مما يسهل من عملية التعيين الطيفي للتراكيز الضئيلة جدًا من أيونات الفلزات بأستعمال أطيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية. كما عرف للبعض الآخر منها استعمالات في مجال الصناعة النفطية لتلوين زيوت الكازولين ووقود الديزل. مضافاً لاستعمالها كألياف لأصباغ البولي أستر<sup>[29]</sup>.

تعتبر مركبات الأزو من المركبات العضوية التي حظيت باهتمام مستمر بالبحث العلمي، والكيمياء الطبية، الكيمياء التناسقية، الكيمياء المعقدة، وكيمياء صناعة الصلب، وكيمياء الكواشف العضوية<sup>[30]</sup>. حيث تحتوي مركبات الأزو على المجموعة النشطة (-N=N-) وتسمى مجموعة الأزو. كما تتأثر مجموعات الأزو بنوع المجموعات المعوّضة من حيث فعالية هذه المركبات وثباتها وسرعة تفاعلها، حيث أن لها تأثيرات مختلفة في دراسة خصائصها الفيزيائية والطيفية<sup>[31]</sup>.

مجموعة الأزو (-N=N-) هي أحد أنواع مجاميع الكروموفور، وهذه المجموعة الحاملة للون هي المسؤولة عن تلوين مركبات الأزو. قد تحتوي مركبات الأزو على مجموعة نشطة واحدة أو أكثر تسمى مجموعة الاكسوكروم Auxochromic التي تزيد من حساسية مركبات الأزو وهي مجموعة مغمقة أو مطورة ومثبتة للون حيث تعمل على زيادة الشدة اللونية مما يجعل هذه المركبات ومعقداتها مستقرة مثل (-COOH, -OH, -SH, -Br, -NH<sub>2</sub>)<sup>[32]</sup>.

ومن الأمثلة على أصباغ الأزو هي صبغة التارترازين Tartrazine وهي صبغة ذات لون أصفر كما موضح تركيبها في الشكل (1-2) أدناه<sup>[33]</sup>.



الشكل (2-1) صبغة التارترازين Tartrazine

## Preparation of Azo Compounds

### 5.1 - تحضير مركبات الأزو

تُحضّر مركبات الأزو بخطوتين:

الخطوة الأولى : عملية الأزوتة

تتضمن تكوين ملح الديازونيوم, عن طريق تفاعل الأمينات الألفاتية أو الأروماتية الأولية مع محلول حامض النيتروز ( $\text{HNO}_2$ ) الذي يحضر عن طريق تفاعل أحد الأحماض المعدنية المائية مثل حامض الهيدروكلوريك ( $\text{HCl}$ ) أو حامض الكبريتيك ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) مع محلول نترت الصوديوم ( $\text{NaNO}_2$ ) عند درجة حرارة منخفضة تتراوح ما بين  $0-5^\circ\text{C}$  ، حيث يتم برتنة مجموعة الهيدروكسيل وخروج جزيئة الماء [34].

الخطوة الثانية : خطوة الأقتران (الأزدواج)

أزدواج ملح الديازونيوم الناتج مع مركب نيوكليوفيلي وفير بالالكترونات مثل الفينولات في وسط قلوي لتعطي مركبات الأزو، إذ أن تفاعلات الازدواج تحدث عادة في الموقع بارا بالنسبة لمجموعة الفينول [35].

## Classification of Azo compound

## 6.1 - تصنيف مركبات الآزو

## 1.6.1- تصنيف مركبات الآزو بحسب عدد مجاميع الآزو

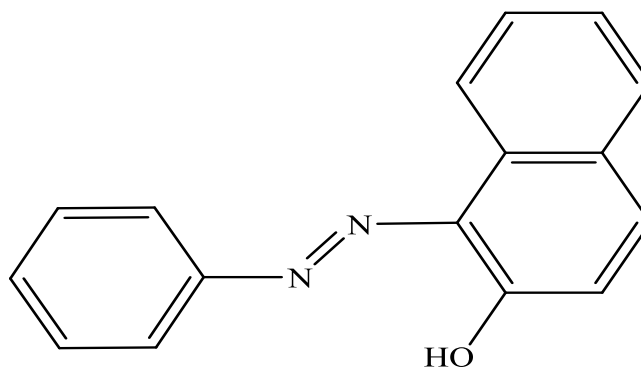
## Classification of azo compounds according to the number of azo groups

يمكن تصنيف مركبات الآزو تبعاً لعدد مجموعات الآزو التي تحتويها إلى مركبات الآزو الاحادية (mono-azo) ومركبات الآزو الثنائية (di-azo) ومركبات الآزو الثلاثية (tri-azo) ومركبات الآزو المتعددة (Poly-azo) [36].

## Mono Azo Compounds

## 1.1.6.1- مركبات الآزو الاحادية

وهي مركبات عضوية تتكون من مجموعتين عضويتين مرتبطتين بوساطة تفاعلات ازدواج مع مجموعة آزو واحدة في تركيبها مثل مركب Sudan I كما موضح في الشكل (3-1) [37].



(E)-1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-ol

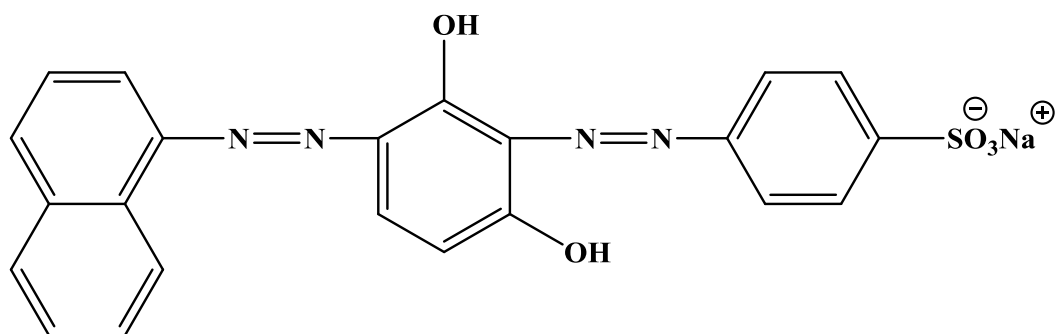
الشكل (3-1) صبغة Sudan I

## Di Azo Compound

## 2.1.6.1- مركبات الآزو الثنائية

تحتوي هذه المركبات على مجموعتي آزو في مركب واحد إذ تقسم مركبات الآزو المعوضة على الحلقات الأروماتية التي ترتبط بطرفي مجموعة الآزو إلى مركبات أحادية التعويض أو ثنائية التعويض اعتماداً على وجود مجموعة تعويضية واحدة أو أكثر في الموقع أورثو نسبة إلى هذه المجموعة ولمجموعة من الحلقات الأخرى كما موضح في الشكل (4-1) [38].





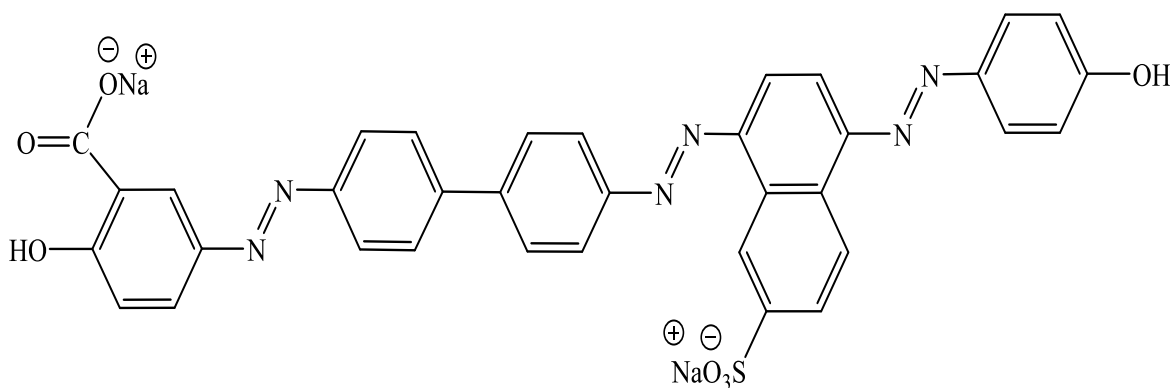
sodium 4-((2,6-dihydroxy-3-(naphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)diazenyl)benzenesulfonate

الشكل (4-1) مركبات الأزو الثنائية

Tri Azo Compounds

3.1.6.1- مركبات الأزو الثلاثية

تحتوي هذه المركبات في تكوينها على ثلاث مجاميع أزو جسرية التي ترتبط مع بعضها بعضاً بواسطة حلقات عضوية مختلفة وتحتوي على مجاميع قاعدية أو حامضية وتختلف أيضاً في مواقع التعويض لهذه المجاميع على الحلقات العضوية وهناك أكثر من ثلاث مجاميع أزو وتعتمد مركبات الأزو اعتماداً على عدد مجاميع الأزو المشاركة في تكوين هذه المركبات ومن أمثلة هذه المركبات مركب C.I. pigment Direct Brown 54 كما موضح في الشكل (5-1)<sup>[39]</sup>.



sodium 2-hydroxy-5-((E)-(4'-(E)-(4-((E)-(4-hydroxyphenyl)diazenyl)-7-sulfonatonaphthalen-1-yl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)diazenyl)benzoate

الشكل (5-1) صبغة الأزو الثلاثية C.I. pigment Direct Brown 54

2.6.1- تصنيف مركبات الأزو اعتماداً على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الأزو الجسرية

Classification of azo compounds based on the rings and ligands at both ends of the azo bridge group

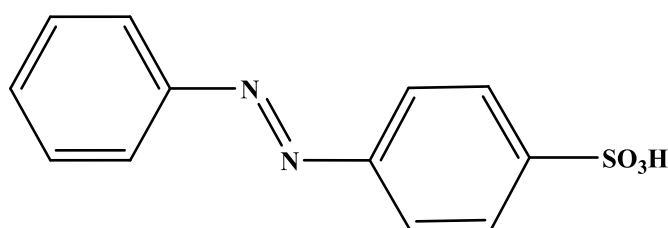
تصنف المركبات الاروماتية الأزوية إلى نوعين ، اعتماداً على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة

الأزو إلى مركبات الأزو متجانسة الحلقة ومركبات الأزو غير متجانسة الحلقة:

### Homocyclic Azo Compounds

#### 1.2.6.1- مركبات الأزو متجانسة الحلقة

لاحتوي حلقاتها الأروماتية في تركيبها على ذرات غير متجانسة مثل (N، O، S) مثال على ذلك الأزوبنزين ومشتقاته، وهذه المركبات هي من أكثر أنواع مركبات الأزو استخدامًا بسبب تطبيقاتها المختلفة في مختلف المجالات مثل المجالات الصناعية والطبية كما في الشكل (6-1)<sup>[40]</sup>.



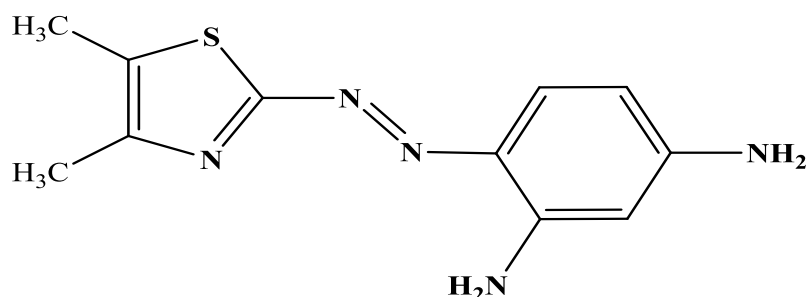
(E)-4-(phenyldiazenyl)benzenesulfonic acid

الشكل (6-1) مركبات الأزو متجانسة الحلقة

### Heterocyclic azo compounds

#### 2.2.6.1- مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة

يمتاز هذا النوع من المركبات بأحتوائه على ذرة واحدة أو أكثر مختلفة عن ذرة الكربون والذرات المختلفة الأكثر شيوعًا هي (N، O، S)، تستخدم مركبات الأزو الحلقية الغير متجانسة كمضادات للتآكل وكذلك كمثبطات للتآكل الحامضي للحديد، وتستخدم على نطاق واسع كصبغات<sup>[41]</sup> كما موضح في الشكل (7-1).

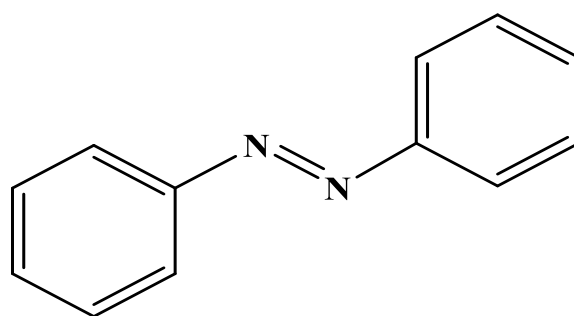


(E)-4-((4,5-dimethylthiazol-2-yl)diazenyl)benzene-1,3-diamine

الشكل (7-1) مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة

## 7.1- بعض خصائص مركبات الآزو Some properties of Azo Compounds

مركبات الآزو لها خصائص مميزة تحتوي في تركيبها على مجموعة الآزو واحدة أو أكثر (-N=N-) التي لها القدرة على الارتباط مع مجموعات مختلفة فعند ارتباطها مع مجموعة أليفاتية فتكون صيغتها (R-N=N-R) وتسمى مركبات الآزو الأليفاتية التي تعد مركبات غير واسعة الانتشار لأنها غير مستقرة سرعان ما تنفك إلى النايروجين والهيدروكربون، أما إذا ارتبطت مع مجموعة أروماتية (Ar-N=N-Ar) فتسمى عندئذ بمركبات الآزو الأروماتية<sup>[42]</sup> ومن الأمثلة على ذلك مركب الآزو بنزين Azo benzene كما موضح في الشكل (8-1)<sup>[43]</sup>.



(E)-1,2-diphenyldiazene

## الشكل (8-1) مركبات الآزو الأروماتية

تكون مركبات الآزو صلبة ولها القابلية على الذوبان في الماء والمذيبات الأخرى وتكون معظمها أملاح، لها أوزان جزيئية عالية، لها درجات أنصهار عالية ولذلك تم استخدامها في مجالات واسعة في الكيمياء، تكون ذات حساسية وانتقائية عاليتين، مقاومة للحوامض والقواعد، لها استقرار كيميائي وحراري عالي<sup>[44]</sup>، سريعة التفاعل مع الأيونات الفلزية لذلك أمكانية تكوينها معقدات مع العديد من الأيونات الفلزية و تمتلك ألوانا زاهية براقه ذات شدة عالية في الغالب الأحمر والبرتقالي والأصفر اعتمادا على التركيب الجزيئي<sup>[45]</sup>.

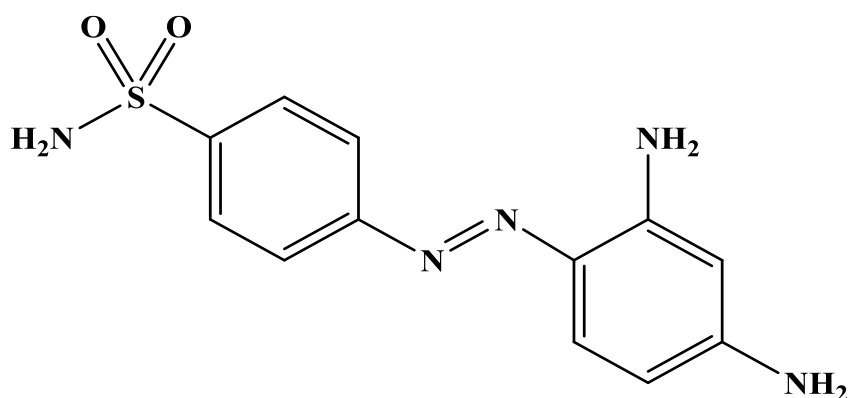
## 8.1 - تطبيقات مركبات الآزو Applications of Azo Compounds

إن مركبات الآزو ذات أهمية كبيرة بسبب تنوع تطبيقاتها الصناعية والبيولوجية والطبية حيث تمتلك أنشطة ملحوظة وتطبيقات مختلفة؛ يوجد العديد منها تجارياً بتكلفة منخفضة لذا يتم استخدامها بشكل كبير في الصناعات الدوائية ومستحضرات التجميل والليزر والأدوية والطلاء والبوليمرات والمواد القياسية والصناعات الغذائية على نطاق واسع مثل الملونات والمضافات الغذائية والعوامل الطبية

والحيوية<sup>[46]</sup> فضلاً عن إنها الأصباغ الأكثر استخداماً وتمثل أكثر من 60% إلى 70% من جميع الأصباغ المستخدمة في الصناعة<sup>[47]</sup>.

أظهرت مركبات الآزو المصنعة نشاطاً مضاداً للبكتيريا<sup>[48]</sup> والفطريات وخصائص مضادة لأنواع من الخلايا السرطانية وكمضادات للتأكسد ومضادات الأورام ومضادات السكر<sup>[49,50]</sup> وفي صناعة المنسوجات<sup>[45]</sup> ولها خصائص في مكافحة فيروس نقص المناعة في جسم الإنسان وتخليق البروتين وتنشيط الحامض النووي الرايبوزي منقوص الأوكسجين DNA والحامض النووي الرايبوزي RNA<sup>[51]</sup>. وكذلك في الطباعة وفي الخلايا الشمسية الحساسة<sup>[52]</sup>.

وفي مجال الأدوية فقد استخدمت كعقاقير مثبطة للبكتيريا وفي مجال الطب فيعتبر المركب Prontosil كما هو موضح في الشكل (9-1) الذي هو عبارة عن صبغة أزو حمراء أول دواء مضاد للبكتيريا<sup>[53]</sup>.



(E)-4-((2,4-diaminophenyl)diazenyl)benzenesulfonamide

الشكل (9-1) الصيغة التركيبية للمضاد الحيوي Prontosil

## 9.1- كيمياء الكوبلت, النيكل والنحاس

### Chemistry of Cobalt, Nickel and Copper

#### Chemistry of Cobalt

#### 1.9.1- كيمياء الكوبلت

هو عنصر كيميائي الرمز الكيميائي له Co وهو ينتمي إلى عناصر المستوى الفرعي d يقع الكوبلت في الدورة الرابعة بعد عنصر الحديد وقبل عنصر النيكل<sup>[54]</sup> وله كثير من خصائص الحديد والنيكل وعدده الذري 27 ووزنه الذري 58.9332g/mole وكثافته 8.9 g/cm<sup>3</sup> وينصهر عند 1459°C ويغلي عند 2870°C<sup>[55]</sup>.

تم اكتشاف الكوبلت عام 1737 م، على يد الكيميائي السويدي جورج برانت والكوبلت يصنف كيميائياً ضمن فلزات العناصر الانتقالية الاولى وهو فلز معدني لونه ابيض فضي يكون الترتيب الألكتروني للغلاف الأخير (غلاف التكافؤ)  $3d^7 4s^2$  [56] ويمتلك القدرة على تكوين معقدات ملونة تكون فيها اوربتالات d الخمسة غير مملوءه كلياً وله تكافؤان +2 و +3 وحالة الأكسدة +2 أثبت من +3 في حالة المركبات البسيطة. مثال ذلك مركبات الكلور مع الكوبالت، فالمركب  $CoCl_2$  ذو اللون الزهري أثبت من  $CoCl_3$  بينما درجة الأكسدة (+3) تزداد ثباتاً في المعقدات complexes. فالمركب  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  أثبت من  $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ .

يتميز الكوبالت بأنه يشكل معقدات متنوعة، خاصة مع الأمونيا  $NH_3$  والسيانيد CN والكاربونيل CO والنايتروسيل NO

### Occurrence & Uses of Cobalt

#### 1.1.9.1- وجود وأستعمالات الكوبلت [59-57]

يعدّ الكوبالت من العناصر قليلة الوفرة نسبياً في القشرة الأرضية، وتتراوح كميته فيها تقريبا 0.004% وزناً. ومن الصعب العثور على فلز الكوبالت على شكله الطبيعي الحر في الطبيعة؛ وهو غالباً ما يوجد مرتبطاً مع عناصر كيميائية أخرى ضمن معادن مختلفة، خاصةً مع الكبريت والزرنيخ، داخل المعادن المختلفة.

يمكن استحصال الكوبالت بشكل مباشر من خاماته؛ ولكن عادةً ما يُستحصل على هيئة ناتج إضافي من عمليات تعدين النحاس أو النيكل. توجد توضعات رسوبية كبيرة من خامات الكوبالت في أفريقيا، وخاصةً في جمهورية الكونغو الديمقراطية، والتي تساهم تقديراً بما نسبته 50% من الإنتاج العالمي لهذا الفلز. كذلك يوجد الكوبالت في مياه المحيطات، نظراً لمساهمته على هيئة فلز نزر في عملية التركيب الضوئي وفي عمليات تثبيت النتروجين، ولكونه من المغذيات الصغرى للعوالق النباتية والبكتيريا الزرقاء

وللكوبلت تطبيقات كثيرة ومهمّة، فهو يدخل في تركيب السبائك عالية الأداء لذلك يستخدم في صناعة المغناطيس الدائمة؛ كما يُستخدم في تركيب بطاريات السيارات الكهربائية وفي مجال التحفيز حيث يضاف بكميات قليلة للتفاعل الكيميائي بهدف تسريع التفاعل دون أن تتغير خواص المواد الكيميائية؛ يُستخدم الكوبالت أيضاً في عمليات الطلي الكهربائي نظراً لمظهره الجذاب ولصلادته ولمقاومته فعل الأكسدة، يدخل الكوبالت في تركيب السبائك التي تبدي قوة ميكانيكية ممتازة، واستقرار سطحي جيد، ومقاومة عالية للتآكل والأكسدة أما في الوقت الحالي فيستخدم الكوبالت بشكل كبير في مجال صناعة بطاريات أيونات الليثيوم.

2.1.9.1- بعض الطرائق المستعملة في تقدير الكوبلت (II)

Some methods used in determination of cobalt(II)

هناك العديد من الطرائق المستعملة في تقدير الكوبلت(II) منها الطريقة الطيفية, الطريقة الكهربية, الطريقة الحرارية, الطريقة الضوئية, طريقة التحليل الكهروموتوغرافي, طريقة الاستخلاص, طريقة التذرية اللهبية وطريقة الحقن الجرياني وغيرها والجدول(1-1) أدناه يمثل بعض هذه الطرائق:

الجدول(1-1) طرائق تقدير الكوبلت(II) بأستخدام بعض الكواشف العضوية.

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
1	Spectrophotometric method	(2-[2-Cefpodoxime proxtel azo]2-paracetamole)	تم تقدير الـ Co(II) في الخضراوات والأسماك وأوراق النباتات فيتكون معقد عند طول موجي 340 nm وكانت نسبة الفلز إلى الكاشف (1:1) ثم دراسة الظروف الفضلى مثل مدى التركيز: (1-7) ppm L.O.D = 0.50 ppm $\epsilon=3.8977 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ Sandell's sensitivity: $2.06 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ $R^2 = 0.9920$	[60]
2	Spectrophotometric method	Bis(salicylaldehyde) orthophenylene diamine	تم تقدير الـ Co(II) في بعض المياه البيئية الصالحة للشرب والملوثة فيتشكل معقد عند الطول الموجي الأعظم 458nm ليشكل معقد كليتي أحمر- برتقالي بنسبة مولية (1:1) يكون منحنى المعايرة خطيا عند مدى التركيز: (0.1-15)ppm $R^2=0.9950$ $\epsilon=1.109 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ Sandell's sensitivity: $20 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$	[61]
3	Spectrophotometric method	6-hexyl-4-(2-thiazolylazo) resorcinol	تم تقدير الـ $\text{Co}^{2+}$ في مياه الأمطار وأمبولات فيتامين B12 وكانت الظروف الفضلى عند طول موجي 553nm و درجة حموضة pH=7.8 L.O.D = 1.640 ppb $\epsilon = 2.63 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	[62]

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
4	Cloud point extraction (UA-CPE) and Spectrophotometric method	Ponceau Xylidine and EDTA in the presence of cationic surfactant, Cetyltrimethylammonium bromide; Hexadecyltrimethyl ammonium bromide)	تم تقدير الـ $Co^{2+}$ في تحليل عينات من التوابل المختلفة وكانت الظروف المثلى عند $pH=4$ والبيانات التحليلية التي تم الحصول عليها هي L.O.D= 0.76 ppb L.O.Q= 2.59 ppb RSD%= 4.8%	[63]
5	Flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS)		تم تقدير الـ $Co^{2+}$ في شاي البابونج L.O.D = 4.2 ppb L.O.Q = 14.1 ppb $R^2 = 0.9965$ RSD% = 4.7%	[64]
6	Switchable-hydrophilicity solvent-based liquid-phase microextraction	1-nitroso-2-naphthol	تم تقدير $Co(II)$ في الأغذية والمكملات الغذائية وكانت النتائج التي تم الحصول عليها L.O.D = 0.8 ppb Precision = 4.8%	[65]
7	Spectrophotometric Method	Diethyldithio carbamate	تم تقدير الكوبلت بطريقة PLS عند طيف امتصاص بحدود (290-500)nm ومدى التركيز: (0.5-4.0) ppm $R^2 = 0.9976$ L.O.D = 0.1588 ppm	[66]
8	Flame atomic absorption spectrometry	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	تم تقدير الكوبلت $Co^{+2}$ في عينات المياه الطبيعية. وكان مدى التركيز: (5 –350) ppb L.O.D =1.2 ppb $R^2 = 0.9970$	[67]

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
9	Flow Injection	2-(biphenyl-4-yl)-3-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono) methyl)imidazo [1,2-a]pyridine	تم تقدير الكوبلت $Co^{2+}$ في عينات حقن فيتامين B12 عند طول موجي $\lambda_{max}=530\text{ nm}$ $\epsilon=1.2157 \times 10^5\text{ L.mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ L.O.D = 2.28 ppm	[68]
10	Cloud Point Extraction Dual Wavelength Spectrophotometry	Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	تم تقدير الـ $Co^{2+}$ في مياه الصرف الصحي عند درجة حرارة $50^\circ\text{C}$ ودرجة حموضه $\text{pH} = 5$ وتتميز هذه الطريقة بخصائص الدقة العالية والتكرار الجيد وسرعة الكشف السريعة L.O.D = 2.12 ppb Recovery % = (96.9- 103.5)%	[69]

## Chemistry of Nickel

## 2.9.1- كيمياء النيكل

هو عنصرٌ كيميائي فلزي صلب رمزه (Ni) وعدده الذري (28) ووزنه الذري  $58.69\text{ gm/mol}$  وهو ينتمي إلى عناصر السلسلة الأنتقالية الأولى مجموعة (VIIB) ويقع في الدورة الرابعة، الترتيب الإلكتروني للغلاف الخارجي الأخير  $4s^2 3d^8$  كان أكسل فريدريك كرونستيد أول من تمكن من عزل واكتشاف فلز النيكل، وذلك في سنة 1751 ، كثافته عند درجة حرارة الغرفة  $8.91\text{ g.cm}^{-3}$  ودرجة انصهاره  $1455^\circ\text{C}$  ودرجة غليانه  $2913^\circ\text{C}$ ، النيكل فلزٌ متوسط الصلادة ، ولكنه مطاوع وقابل للسحب والطرق ، كما أنه قابل للصهر وللصقل؛ ويتميز بأنه موصلٌ جيّد للكهرباء. يمكن أن يتواجد النيكل بعدة حالات أكسدة يتراوح من (-1) إلى (+4) ولكن حالة الأكسدة (+2) هي الشائعة وهو معدن سام لامع، أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف، وهو يصنف ضمن الفلزات الثقيلة<sup>[70]</sup>.

## Occurrence & uses of Nickel(II)

## 1.2.9.1- وجود وأستعمالات النيكل(II)

من النادر العثور على النيكل في شكله الطبيعي الحر، بل يوجد غالباً في القشرة الأرضية ضمن معادن مختلفة، وذلك في معدن البنتلانديت بمرافقة الكبريت والحديد؛ وفي معدن الميلريت بمرافقة



الكبريت؛ وفي معدن النيكلين بمرافقة الزرنيخ، تبلغ وفرة النيكل في القشرة الأرضية مقدار 0.008%<sup>[71]</sup>.

يدخل النيكل ومركباته وسبائكه في مجال واسع من التطبيقات المختلفة في مجالات الحياة اليومية، من أهمها صناعة السبائك التي تتميز في مقاومتها للتآكل والحرارة وفي صناعة الفولاذ المقاوم للصدأ وفي صناعة البطاريات الكهربائية بما فيها بطاريات السيارات الكهربائية وفي مجال الطلي الكهربائي و صناعة إطارات النظارات، ونظراً لتمتع النيكل بمقاومة كيميائية تجاه الأحماض والقلويات فإنه يُستخدم في صناعة بعض التجهيزات المخبرية مثل البواتق<sup>[72]</sup>.

### 2.2.9.1- بعض الطرائق المستعملة في تقدير النيكل(II)

#### Some methods used in determination of Nickel(II)

هناك العديد من الطرائق المستعملة في تقدير النيكل (II) منها الطريقة الطيفية، الطريقة الكهربائية، الطريقة الحرارية، الطريقة الضوئية، طريقة التحليل الكهروموتوغرافي، طريقة الاستخلاص، طريقة التذرية اللهبية وطريقة الحقن الجرياني وغيرها والجدول(2-1) أدناه يمثل بعض هذه الطرائق:

#### الجدول(2-1) طرائق تقدير النيكل(II) باستخدام بعض الكواشف العضوية.

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
1	Spectrophotometric method	Rubeanic acid as color reagent	تم تقدير أيون النيكل (II) بطريقة طيفية وانتقائية عند درجة حموضة pH=9 وكان تفاعل نسبة (M:L) بنسبة (1:2) عند طول موجي: $\lambda=590 \text{ nm}$ كان المدى الخطي المطاوع لقانون بير يقع ضمن التراكيز: (0.6-2.45) ppm $R^2=0.9925$ $RSD\% =1.97\%$	[2]
2	Cloud point extraction	2-amino-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid	تم تقدير أيون النيكل (II) في عينات المياه الطبيعية ومياه الصرف الصحي عند درجة حموضة pH=5 التراكيز الخطية كانت ضمن المدى: (20-500) ppm L.O.D =10 ppm	[73]

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
3	Liquid-liquid microextraction (DLLME) method	3,5-dibromo-2-(((3-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol	تم تقدير كميات قليلة من أيون النيكل (II) في عينات الشاي الأخضر تم استخدام عينة الشاي الأخضر الصيني في دراسات الاستيعادية للتحقق من قابلية تطبيق الطريقة المطورة ودقتها. وكانت نتائج الاستيعادية قريبة من 100% مع قيم انحراف معياري منخفضة	[74]
4	Ultrasonic-assisted modified cloud point/solid phase extraction method	2- acetyl benzofuran thiosemicarbazone	تم تقدير أيون النيكل (II) عن طريق استخلاصه من عينات أسماك التونة كان المدى الخطي المطاوع لقانون بير يقع ضمن التراكيز: (0.11-590) ppb L.O.D =0.03 ppb RSD%=2.7% enrichment factor=56.9	[75]
5	Spectrophotometric method	Di-2-pyridil ketone benzoilhydrazone	تم تقدير أيون النيكل (II) في عينات المياه الطبيعية بطريقة بسيطة ورخيصة التكلفة و سريعة وتظهر حساسية عالية ودقة جيدة وأمكانية تطبيقها بسهولة عند درجة حموضة pH=6 ولوحظ وجود سلوك خطي بين الامتصاصية وتركيز النيكل عند التراكيز: ( $8.5 \times 10^{-7}$ - $1.72 \times 10^{-5}$ ) mol/L $R^2=0.9970$	[76]

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
6	Spectrophotometric method	1-(2 pyridylazo)-2-naphthol	تم تقدير أيون النيكل (II) في مياه الصرف الصناعي والعينات الصيدلانية بطريقة طيفية عند درجة حموضة pH=5.5 وعند طول موجي: $\lambda=570$ nm التراكيز المطاوعة لقانون لامبرت-بير هي: (0.5-4.0) ppb $\epsilon = 1.800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ Sandell's sensitivity= 3.3 ng.cm <sup>-2</sup>	[77]
7	Spectrophotometric method	2-pyridine carboxaldehyde isonicotinyl hydrazone	تم تقدير أيون النيكل (II) بطريقة طيفية وحساسة وانتقائية على عدة عينات حقيقية عند درجة حموضة pH=7 وكان تفاعل نسبة (M:L) عند طول موجي: $\lambda=363$ nm كان المدى الخطي المطاوع لقانون بير يقع ضمن التراكيز (0.01-1.4) ppm $\epsilon = 8.40 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ L.O.D= 0.001 ppm Sandell's sensitivity = $6.900 \times 10^{-4} \mu\text{g.cm}^{-2}$	[78]
8	Flame atomic absorption spectrometry	2- (5- bromo- 2- pyridilazo)- 5- (diethylamino)phenol	تم تقدير أيون النيكل (II) في عينات المياه الطبيعية والغذاء L.O.D = 15.0 ppb L.O.Q = 49.0ppb preconcentration factor=100	[79]
9	Flame atomic absorption spectrometry	Co <sub>2</sub> as a carrier without a chelating agent	تم تقدير كميات ضئيلة أيون النيكل (II) في عينات أوراق الشاي وعينات المياه تم الحصول على منحنى معايرة خطي عند التراكيز: (0.5-200) ppb RSD% = 1.7% L.O.D = 0.2 ppb	[80]

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
10	Spectrophotometric method	3- ((2-Hydroxyphenyl) imino) indolin- 2-one	تم تقدير أيون النيكل (II) بطريقة طيفية عن طريق تكوين معقد مع الكاشف المحضر بنسبه فلز: ليكند (2:1) عند درجة حموضة = 9 وطول موجي 575nm وكانت التراكيز المطاوعة لقانون بير ضمن النطاق (0.5-5.28)ppm $R^2 = 0.9988$ $\epsilon = 1.430 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ Sandell's sensitivity = $3.800 \times 10^{-2} \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$	[81]

### Chemistry of Copper(II)

### 3.9.1-كيمياء النحاس(II) [85-82]

هو عنصرٌ كيميائي رمزه Cu وعدده الذري (29) ووزنه الذري (63.546) هو ينتمي إلى عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مجموعة (IB) ويقع في الدورة الرابعة في الجدول الدوري إلى جانب الذهب والفضة؛ وتتميز تلك الفلزات بقابليتها الكبيرة للسحب والطرق، كما تتميز بمواصفاتها الجيدة من حيث الناقلية الحرارية والتوصيل الكهربائي وهي تعرف باسم فلزات النقود؛ يكون الترتيب الإلكتروني للغلاف الخارجي (الغلاف الأخير)  $4s^1 3d^{10}$ ، للنحاس لون بني محمر مميز؛ وهو فلز طري ومطاوع وقابل للسحب والطرق. يعدّ النحاس من الفلزات القليلة التي يمكن أن توجد في الطبيعة على شكلها الحرّ، ولكنّه يدخل أيضاً في تركيب عددٍ من المعادن في القشرة الأرضية، يمتلك النحاس حالتين أكسدة هي  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  وكثافته عند درجة حرارة الغرفة  $8.96 \text{ gm.cm}^{-3}$  وبذلك فهو ينتمي إلى الفلزات الثقيلة وتبلغ درجة انصهار النحاس  $1084.62^\circ\text{C}$  ودرجة غليانه  $2562^\circ\text{C}$ .

للنحاس نظيران مستقرّان، وهما  $^{63}\text{Cu}$  و  $^{65}\text{Cu}$ ، ويؤلف النظير  $^{63}\text{Cu}$  حوالي 69.17% أما النظير  $^{63}\text{Cu}$  فيؤلف 30.38% من النحاس في الطبيعة، أمّا باقي النظائر فهي نظائر مشعّة، يوجد النحاس في الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة على هيئة فلز ذي لون برتقالي مزهر، وعند التعرّض الطويل للهواء فإنه يفقد لمعانه ويأخذ درجة لون بنية محمرة.

**1.3.9.1- وجود وأستعمالات النحاس(II) [88-86]**

يعد النحاس أحد المعادن القليلة التي يمكن أن توجد في الطبيعة في شكل معدني حر قابل للاستخدام المباشر حيث يوجد النحاس بنسبة تصل إلى 50 جزء في المليون في القشرة الأرضية ، وبذلك يأتي في المرتبة الخامسة والعشرين بالنسبة للوفرة الطبيعية فيها. على الأغلب يوجد النحاس في الطبيعة مرتبطاً مع عناصر أخرى على هيئة معادن ومن الممكن العثور على النحاس في بعض الأحيان بشكله الطبيعي الحرّ من غير ارتباطٍ مع عناصر كيميائيةٍ أخرى. تشير بعض المصادر إلى أنّ وزن أكبر كتلةٍ من النحاس الطبيعي قد بلغ 420 طن، وكان قد عثر عليها سنة 1857 في ولاية ميشيغان الأمريكية.

يدخل النحاس بشكلٍ كبيرٍ ومهمّ في عددٍ من تطبيقات الحياة اليومية المعاصرة، وذلك يعود إلى خواصه المميّزة من حيث التوصيل الكهربائي والحراري فضلاً عن سهولة المعالجة الميكانيكية ومقاومته للتآكل. تنقسم تلك التطبيقات وفقاً إلى نسبة الاستهلاك عموماً إلى ثلاث فئات رئيسية: استخدامه في مجال التوصيل الكهربائي والحراري (60%)؛ ومجال العمارة والبناء (20%)؛ وفي مجال صناعة الآليات (15%). أمّا النسبة المتبقية (5%) فهي لمتفرقات تتضمن صناعة السبائك مثل النحاس الأصفر (الصُّفْر) والبرونز. كان للنحاس في الماضي استخدام واسع في مجال صناعة الأواني والقدور. من جهةٍ أخرى، لمركّبات النحاس الكيميائية أيضاً تطبيقات واسعة ومختلفة

**2.3.9.1- بعض الطرائق المستعملة في تقدير النحاس(II)****Some methods used in determination of copper(II)**

هناك العديد من الطرائق المستعملة في تقدير النحاس(II) منها الطريقة الطيفية، الطريقة الكهروكيميائية، الطريقة الحرارية، الطريقة الضوئية، طريقة التحليل الكهروموتوغرافي، طريقة الاستخلاص، طريقة التذرية اللهبية وطريقة الحقن الجرياني وغيرها والجدول(1-3) أدناه يمثل بعض هذه الطرائق:

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

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
1	Spectrophotometric Method	Murexide	تم دراسة تقنية طيفية حساسة ودقيقة وسريعة لتقدير Cu(II) في العينات التحليلية التي تستخدم كاشف الموريكسيد في مذيب مختلط بالماء والأيزوبروبانول عند طول موجي $\lambda_{max} = 470\text{nm}$ ودرجة حموضة $\text{pH} = 3.8$ ومدى التركيز: (0.2 - 4)ppm $\epsilon = 18700 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ اظهرت النتائج ان نسبة الفلز إلى الكاشف هي (2:1)	[89]
2	Spectrophotometric method	2-{4-[Bis(2-chloroethyl)amino]benzylidene}-N-(4-methylthio)phenyl]hydrazinecarbothioamide	تم تقدير Cu(II) في عينات المياة (الماء المقطر، ماء الصنبور) عند $\text{pH} = 6$ وكانت نسبة الفلز إلى الكاشف (2:1) وتم الحصول على البيانات التالية: مدى التركيز: (0.0191–0.3241)ppm LOD = 0.0063 ppm RSD% = 3.08%	[90]

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
3	Ion-selective electrodes method (potentiometric determination)	Erdosteine (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> )	<p>قدمت الدراسة مستشعر عجيبة الكربون المعدل كيميائياً لتقدير أيون النحاس Cu(II) بدقة وضبط عالي في المستحضرات الصيدلانية والمكملات الغذائية وكانت نتائج التحليل توضح أن نسبة النحاس إلى الإردوستاين هي (2:1) لتكوين المعقد وكان مدى التركيز</p> <p><math>(1.99 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2})</math> mol L<sup>-1</sup></p> <p>ضمن مدى حموضة: pH=(4-6)</p>	[91]
4	Solid-phase extraction (SPE)	4-((furan-2-ylmethylene) amino)-5-methyl-4 H-1,2,4-triazole-3-thiol	<p>تم تطوير طريقة حساسة وانتقائية ودقيقة للغاية لتقدير كميات ضئيلة جداً من النحاس (II) عن طريق الاستخلاص في الطور الصلب في عينات بيئية مختلفة (ماء، خضار، أغذية، وبيولوجية) تخضع لقانون بير ضمن المدى</p> <p>(5.0-190) ppb</p> <p>عند درجة حموضة : pH= 7.6</p> <p>وكانت نسبة النحاس إلى الكاشف (2:1) عند طول موجي:</p> <p><math>\lambda_{max} = 499 \text{ nm}</math> <math>\epsilon = 6.49 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}</math> L.O.D= 1.64 ppb L.O.Q= 5.4 ppb</p>	[92]

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
5	Spectrophotometric method	1-(pyrimidine)-4, 4, 6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol [PTPT] and pyridine	<p>تم تقدير النحاس (II) في عينات النفايات الالكترونية التي تخضع لقانون بير ضمن المدى:</p> <p>(1–20) ppm</p> <p>تم تكوين معقد مستقر مع النحاس في وجود البيريدين عند درجة حموضة pH= 9</p> <p>أظهر المركب الثلاثي Cu(II)-PTPT-Py بنسبة مولية (1:2:2) (M:L:Py) <math>\epsilon=2.8 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}</math></p> <p>Sandell's sensitivity: <math>0.469 \mu\text{g.cm}^{-2}</math></p> <p>R.S.D% = 0.11%</p>	[93]
6	Hybrid Microfluidic-Flow Injection	2,9-Dimethyl-1,10 phenanthroline (2,9 DMP) and uric acid is used as a reducing agent and carrier	<p>تقنية جديدة لتقدير تركيز النحاس(II) في محلوله المائي بواسطة شريحة ميكروفلويديك محلية الصنع وتم قياس ظروف التقنية عند طول موجي 454nm وكان المدى الخطي المطاوع لقانون بير يقع ضمن الترايز:</p> <p>(0.1–25) ppm</p> <p>وتم الحصول على البيانات التالية:</p> <p><math>R^2 = 0.9979</math></p> <p>L.O.D= 0.03 ppm</p> <p>L.O.Q= 0.09 ppm</p> <p>RSD% = 0.97 %</p> <p>Sandell's sensitivity: <math>2.467 \times 10^{-3} \mu\text{g.cm}^{-2}</math></p> <p><math>\epsilon = 1.947 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}</math></p>	[94]



Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
7	extraction and preconcentration method based on dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS)	sodium diethyldithiocarbamate $\text{NaS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	تم تقدير النحاس Cu(II) في سبع عينات من البيرة تراوح تركيز النحاس من (20.6 - 58.8) ppb  L.O.D= 3.2 ppb L.O.Q= 9.1 ppb RSD% = (3-16) %	[95]
8	Effervescence-assisted switchable hydrophilicity-solvent based liquid-phase microextraction	8-Hydroxyquinoline	طريقة حساسة وقابلة للتكرار واقتصادية وصديقة للبيئة وسريعة وسهلة التطبيق لتعزيز وتحديد محتويات Cu(II) في عينات الخضروات تم تحديد الظروف المثالية عند درجة حرارة 40°C ودرجة حموضة pH= 6 L.O.D=0.75ppb L.O.Q=2.52ppb RSD% =0.94%	[96]
9	Spectrophotometric method	1- phenyl-2-(2 hydroxy-4-nitrophenylhydrazo) butadione-1,3	تم تقدير النحاس في البازلاء والموز والفطر وكانت نسبة النحاس إلى الكاشف (2:1) عند طول موجي 456nm ودرجة حموضة pH=4 وكان المدى الخطي المطاوع لقانون بير يقع ضمن التراكيز (0.25-6.14) ppm $\epsilon=9750 \text{ L.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$	[97]

Seq.	Method	Reagent	Summary of Method	Ref.
10	Spectrophotometric method	(2,2[O-Tolidine-4,4-bis azo]bis[4,5-diphenyl imidazole])	<p>تم تطوير طريقة طيفية لتقدير أيون النحاس (II) في حشوة الأسنان وكانت نسبة النحاس إلى الكاشف (Cu:MBBAI) هي (2:1) عند درجة حموضة pH=5 وكان الحد الأقصى لأمتصاص المعقد عند:</p> <p><math>\lambda_{max} = 499 \text{ nm}</math></p> <p>وكان المدى الخطي المطاوع لقانون بير يقع ضمن التراكيز (5.0-80.0) ppm</p> <p><math>\epsilon = 0.127 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}</math></p> <p>L.O.D= 1.924 ppm</p> <p>L.O.Q= 6.42 ppm</p>	[98]

## 10.1- أهداف الدراسة

## Objectives of the Study

- 1- تحضير كاشفين من مركبات آزو- آز ووميثين وآزوميثين بطريقة الأزوتة التقليدية وطريقة التصعيد ودراسة تناسق هذه الكواشف مع عدد من الأيونات الفلزية قيد الدراسة.
- 2- تشخيص الكاشفين المحضرين بتقنيات (UV-Vis), (FT-IR), ( $^1\text{H-NMR}$ ) و ( $^{13}\text{C-NMR}$ ).
- 3- تقدير كميات قليلة من العناصر الأنتقالية الثقيلة طيفياً عن طريق تناسق الكواشف مع هذه العناصر وتكوين معقدات تناسقية.
- 4- تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات وتشمل تأثير الدالة الحامضية وتركيز الكاشف وتأثير الزمن ودرجة الحرارة وترتيب الأضافة وتعيين التراكيز التي تطوع قانون بير- لامبرت من خلال منحنى المعايرة وإيجاد نسبة (الفلز : للكاشف) في المعقدات بطريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة وحساب ثوابت الاستقرار ودراسة الدوال الترموديناميكية القياسية ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) للمعقدات عند درجات حرارية مختلفة.
- 5- دراسة توافق وضبط الطريقة التحليلية لتقدير ايونات الكوبلت(II), النيكل(II) والنحاس(II) باستخدام الكاشفين المحضرين.
- 6- تحضير المعقدات الصلبة وتشخيصها بتقنية (UV-Vis) و(FT-IR) ثم قياس التوصيلية المولارية الكهربائية لها وأقترح الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة.

**الفصل الثاني**

**الجزء العملي**

**Chapter Two**

**Experimental part**

## Experimental Par

## -2 الجزء العملي

## Chemicals Used

## 1.2- المواد الكيميائية المستخدمة

أستخدمت في هذه الدراسة المواد الكيميائية الموضحة في الجدول (1-2).

الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة

NO.	Name	Molecular formula	M.wt g/mol	Company	Purity%
1	Absolute Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	LIDA Chemical	99.99
2	5-Amino Salicylic acid	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	153.135	Merck	97
3	Ammonium acetate	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	77.08	Fluka	99
4	Ammonium hydroxide	NH <sub>4</sub> OH	35.03	B.D.H	98
5	Cobalt(II)chloride hexahydrate	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237.93	B.D.H	98
6	Copper(II)chloride dihydrate	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	170.48	B.D.H	99.0
7	Dimethyl formamide(DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73.09	sigma	97
8	Dimethyl Sulfoxide(DMSO)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO	78.13	B.D.H	98
9	Glacial acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	50.05	C.D.H	98
10	Hydrochloric acid	HCl	36.45	B.D.H	36
11	3-methylthiophene-2-carbaldehyde	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	126.18	MACLIN	98
12	Nickel(II)chloride anhydrous	NiCl <sub>2</sub>	129.6	B.D.H	99.0
13	Salicylaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122.12	B.D.H	99
14	Sodium Bicarbonate	NaHCO <sub>3</sub>	84.007	B.D.H	98
15	Sodium hydroxide	NaOH	40	B.D.H	98
16	Sodium nitrite	NaNO <sub>2</sub>	68.99	B.D.H	98
17	Thiosemicarbazide	CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S	91.14	B.D.H	99

## Apparatuses

## 2.2- الأجهزة المستخدمة

Oven BS size two, Gallenkamp, England

1- فرن التجفيف

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

2- مسخن مع محرك مغناطيسي

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

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

Balance BL 2105, Sartorius, Germany 3- ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

Melting point, SMP30, Strut, England

4- جهاز قياس درجة الانصهار

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

5- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

UV - Visible Spectrophotometer ( Shimadzu – UV – 1700)

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

6- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

FT-IR Test scan shimadzu model 8000, the IR spectra of the compounds (4000-400 cm-1 )

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

FT-IR Test scan shimadzu model 8400S, the IR spectra of the compounds (4000-400 cm-1 )

جامعة كربلاء – كلية العلوم – قسم الكيمياء

7- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية النوعية

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

8- جهاز مطياف الرنين النووي المغناطيسي

Bruker 400MHZ , <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR Spectrophotometer.

جامعة البصرة – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

## 3.2 – تحضير الكواشف العضوية

## Synthesis of Organic Reagents

## 1.3.2 – تحضير الكاشف الأول

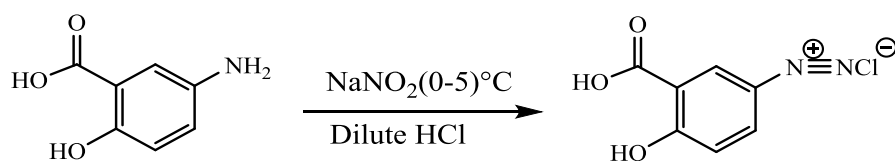
تم تحضير الكاشف بخطوتين:

## في الخطوة الأولى

تم إذابة (1.685g, 0.011mol) من 5-amino-2-hydroxybenzoic acid في 15mL من خليط من محلول مكون من (5mL حامض HCl المركز المذاب في 20mL ماء مقطر) ثم برد في حمام ثلجي بدرجة حرارة  $0-5^{\circ}\text{C}$  ثم أضيف إلى المحلول إعلاه بصورة تدريجية مع التحريك المستمر 6mL من (0.9g, 0.011mol) من نترات الصوديوم  $\text{NaNO}_2$  والمبرد بدرجة حرارة  $0-5^{\circ}\text{C}$  لتكوين ملح الدزانيوم ثم ترك المحلول لمدة 30 دقيقة لأتمام عملية الأزوتة وتكوين ملح الدزانيوم , ثم أضيف محلول ملح الدزانيوم إلى (1.353g, 0.011mol) من السلسلديهايد المذاب في 15mL من محلول 10% NaOH والمبرد إلى  $0-5^{\circ}\text{C}$  مع التحريك المستمر ثم تم تعديل الدالة الحامضية إلى pH=9 عن طريق إضافة محلول بيكاربونات الصوديوم  $\text{NaHCO}_3$  لأتمام التفاعل ثم ترك المحلول لمدة 15 دقيقة ثم تم تعديل الدالة الحامضية إلى pH=6 بواسطة إضافة قطرات من محلول HCl ثم غسل المحلول جيدا بالماء المقطر وتم ترشيحة وترك إلى اليوم التالي ليجف في الهواء.

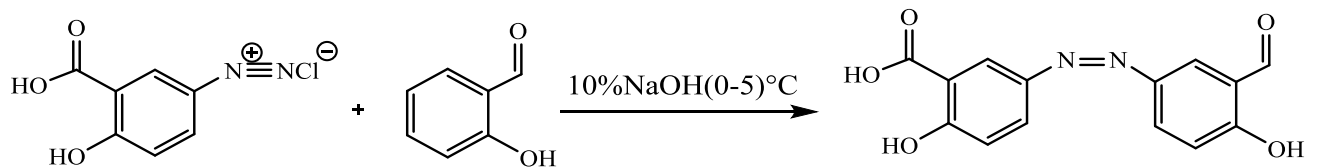
## في الخطوة الثانية

تم تحضير قاعدة شف في بيكر حجم 50mL تم تفاعل (1g, 0.0035mol) من مركب الأزو مع (0.319g, 0.0035mol) من الثايوسيميكاربازايد (TSC) في 10mL من الايثانول المطلق وأضافة قطرة واحدة من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد وتم التصعيد لمدة ساعتين مع التسخين والتحريك المستمر بدرجة حرارة  $75^{\circ}\text{C}$ , وبعد الأنتهاء من التفاعل ترك المحلول ليجف في درجة حرارة الغرفة وكانت نسبة الناتج 75.62%<sup>[9]</sup>.

**The First Step:**

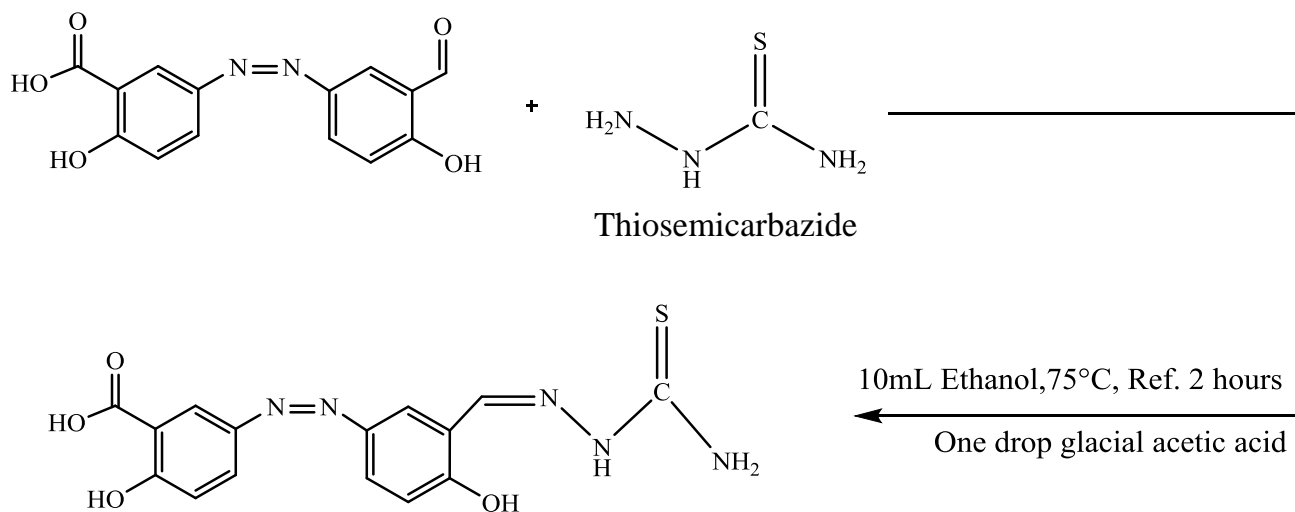
5-aminosalicylic acid

Diazonium salt



salicylic aldehyde

5-((3-formyl-4-hydroxyphenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzoic acid

**The Second Step:**

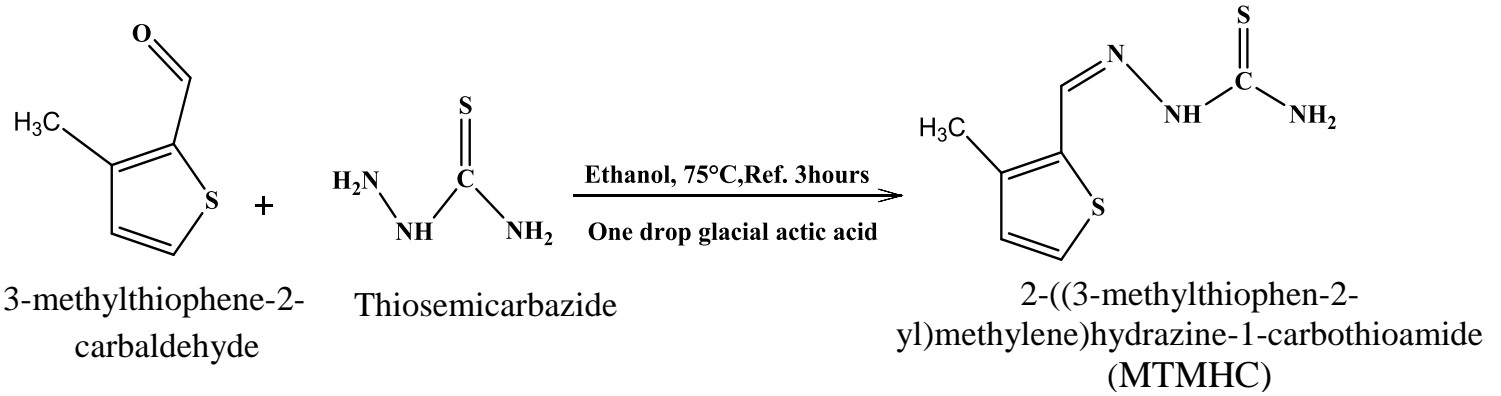
5-((3-(2-carbamothioylhydrazineylidene)methyl-4-hydroxyphenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzoic acid (CMHPHB)

**المخطط (1-2) خطوات تحضير الكاشف الأول (CMHPHB)****2.3.2 – تحضير الكاشف الثاني**

تم تحضير قاعدة شف في بيكر حجم 50mL حيث تم إضافة (0.253 g, 0.002 mol) من 3-methylthiophene-2-carbaldehyde المذاب في 5mL من الأيثانول المطلق ثم أضيف اليه تدريجياً مع التحريك المستمر (0.183 g, 0.002 mol) من الثايوسيميكاربازيد Thiosemicarbazide (TSC) المذاب في 5mL من الأيثانول المطلق وأضافة قطرة واحدة من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد وتم التصعيد لمدة ثلاث ساعات مع التسخين والتحريك المستمر



بدرجة حرارة 75°C, وبعد الانتهاء من التفاعل ترك المحلول ليجف في درجة حرارة الغرفة وكانت نسبة الناتج 70.94% [100].



المخطط (2-2) معادلة تحضير الكاشف الثاني (MTMHC)

جدول (2-2) الصيغ الجزيئية والخصائص الفيزيائية للكواشف المحضرة

رمز الكاشف	اللون	نسبة المنتج %	درجة الانصهار °C	الوزن الجزيئي g/mol	الصيغة الجزيئية
CMHPHB	أحمر فاتح	75.62	190-192	359.37	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S
MTMHC	اصفر فاتح	70.94	154-156	199.32	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>

## Preparation of Reagents Solutions

### 4.2- تحضير محاليل الكواشف

#### 1.4.2 - تحضير محلول الكاشف الأول (CMHPHB)

حُضِرَ محلول الكاشف بتركيز  $1 \times 10^{-2}$  M بإذابة (0.3594 g) من الكاشف في الإيثانول المطلق وأكمل الحجم إلى 100 mL بالمذيب نفسه, ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

#### 2.4.2- تحضير محلول الكاشف الثاني (MTMHC)

حُضِرَ محلول الكاشف بتركيز  $1 \times 10^{-2}$  M بإذابة (0.1994 g) من الكاشف في الإيثانول المطلق وأكمل الحجم إلى 100 mL بالمذيب نفسه, ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**Preparation of Standard Solutions****5.2- تحضير المحاليل القياسية****1.5.2 - تحضير محلول أيون الكوبلت (II)**

حُضِرَ محلول أيون الكوبلت بتركيز  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  بإذابة (0.238 g) من كلوريد الكوبلت (II) سداسي الماء  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  في الإيثانول المطلق وأكمل الحجم إلى 100 mL بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**2.5.2 - تحضير محلول أيون النيكل (II)**

حُضِرَ محلول أيون النيكل بتركيز  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  بإذابة (0.1296 g) من كلوريد النيكل (II) اللامائي  $\text{NiCl}_2$  في الإيثانول المطلق وأكمل الحجم إلى 100 mL بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**3.5.2- تحضير محلول أيون النحاس (II)**

حُضِرَ محلول أيون النحاس بتركيز  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  بإذابة (0.1705 g) من كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  في الإيثانول المطلق وأكمل الحجم إلى 100 mL بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

**Preparation of Buffer Solutions****6.2- تحضير المحاليل المنظمة**

حُضِرَت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01 M) من إذابة (0.7708g) من خلات الأمونيوم في 1000 mL من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة 1 L ومن هذا المحلول تم تحضير عدة محاليل في قناني حجمية سعة 100 mL بمدى واسع من الدوال الحامضية تراوحت بين (4-9) بإضافة قطرات من محلول الأمونيا وحامض الخليك المركزين إلى محلول خلات الأمونيوم قبل أكمال الحجم المطلوب.

**Primary Investigation****7.2- الأختبارات الأولية****1.7.2- تشخيص الكواشف بتقنية الأشعة تحت الحمراء**

تم قياس أطيايف الأشعة تحت الحمراء للكواشف المحضرة باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المجاميع الفعالة ضمن المدى ( $400-4000\text{cm}^{-1}$ ).

## 2.7.2- تشخيص الكواشف بتقنية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ والكاربون $^{13}\text{C-NMR}$

الغرض من هذا التشخيص هو لتحديد الصيغة التركيبية للكواشف المحضرة وإعطاء معلومات مفصلة عن بنية الجزيئات وذلك عن طريق معرفة عدد ونوع ذرات الهيدروجين و الكربون الموجودة في الكواشف.

### 3.7.2- دراسة طيفية للكواشف المحضرة لتعيين الدالة الحامضية الفضلى والطول الموجي الأعظم بتقنية الأشعة ما فوق البنفسجية- المرئية

في هذه الدراسة تم إيجاد الطول الموجي الأعظم والدالة الحامضية الفضلى للكواشف المحضرة وذلك بأخذ قنيتين حجميتين سعة (10mL) إذ وضع فيها (1mL) من محلول الكاشفين المحضرين بتركيز ( $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ) وأكمل الحجم إلى 10 mL بالمحلول المنظم بمدى (4-9) pH ليصبح التركيز النهائي ( $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ) وتم الحصول على مسح طيفي لها في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية وضمن المدى (200-800)nm مقابل الأيثانول المطلق والمحلول المنظم بوصفة مرجعاً وبأستعمال خلايا من الكوارتز سمك 1 cm.

### 4.7.2- تعيين الطول الموجي الاعظم للامتصاص للمعقدات المحضرة

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي مع (1mL) من محلول الكاشف وكلاهما بتركيز ( $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ) وأكمل الحجم بالإيثانول ليصبح التركيز ( $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ) ثم اجري مسح طيفي لهذا المحلول في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية عند المدى (200-800)nm مقابل الأيثانول المطلق كسائل مرجع.

## 8.2- تعيين الظروف الفضلى للمعقدات Optimum Conditions of complexes

### 1.8.2- دراسة تأثير الدالة الحامضية Study the pH effect

أُخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيونات الفلزية بتركيز ( $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ) مع (1mL) من محلول الكاشفين بالتركيز نفسه واكمل الحجم للعلامة بالمحلول المنظم وذلك بتغيير قيمة pH لكل محلول محضر بمدى (pH=4-9) فأصبح التركيز النهائي ( $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ) ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{\text{max}}$ ) لكل معقد لمعرفة الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد.

**2.8.2-دراسة تأثير تركيز الكاشف** **Study the effect of reagent concentration**

أُخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml) وضع فيها (1mL) من محلول الأيونات الفلزية بتركيز ( $1 \times 10^{-3}M$ ) ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من محلول الكاشفين بالتركيز ( $1 \times 10^{-3}M$ ) تراوحت بين (0.5-5mL) وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد للحصول على مدى واسع من التراكيز ( $5 \times 10^{-4}M$  -  $0.5 \times 10^{-4}$ ) ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الإيثانول والكاشف والمحلول المنظم بوصفه مرجعاً، أن الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد أفضل تركيز للكواشف.

**3.8.2 - دراسة تأثير الزمن** **Study the Effect of Time**

أُخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-3}M$ ) ثم أضيف لكل منها (1mL) من التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشفين وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الإيثانول والكاشف والمحلول المنظم بوصفه مرجعاً وعند فترات زمنية مختلفة تراوحت بين (2-90min) وكذلك تم قياس الامتصاصية بعد مرور 24 ساعة.

**4.8.2 - دراسة تأثير درجة الحرارة** **Study the Effect of Temperature**

أُخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-3}M$ ) ثم أضيف لكل منها التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشفين وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ووضعت المحاليل في حمام مائي ذو مديات من درجات الحرارة تراوحت بين  $(10-65)^{\circ}C$  ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الإيثانول والكاشف والمحلول المنظم بوصفه مرجعاً.

**5.8.2-دراسة تأثير ترتيب الأضافة** **Study the effect of addition order**

لدراسة تأثير هذا العامل تم تحضير معقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) مع محلول الكاشف بطرق مختلفة واتبعت الطرق التالية مع المعقدات الثلاثة وحسب الظروف الفضلى الخاصة بكل معقد.

1- أضافة (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-3}M$ ) ثم أضافة (1mL) من التركيز الأفضل من الكاشف وأكمل الحجم بالـ pH الفضلى.

2- إضافة (1mL) من التركيز الأفضل من الكاشف ثم إضافة (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-3} M)$  وأكمل الحجم بالـ pH الفضلى.

3- إضافة (1mL) من الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-3} M)$  ثم تعديل الدالة الحامضية بالـ pH الفضلى ثم إضافة (1mL) من التركيز الأفضل من الكاشف.

4- إضافة (1mL) من التركيز الأفضل من الكاشف ثم تعديل الدالة الحامضية بالـ pH الفضلى ثم إضافة (1mL) من الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-3} M)$ , بعدها قيس الامتصاص عند الطول الموجي الاعظم للامتصاص ( $\lambda_{max}$ ) لكل طريقة مقابل الأيثانول والكاشف والمحلل المنظم بوصفه مرجعاً.

### Study the Calibration Curve

### 6.8.2- دراسة منحنى المعايرة

اخدت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محاليل الأيونات الفلزية بتراكيز مختلفة تراوحت بين  $(1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3} M)$  أي ما يعادل (0.0589-58.933)ppm بالنسبة لأيون الكوبلت و(0.0586-58.69)ppm بالنسبة لأيون النيكل و (0.0635-63.54)ppm بالنسبة لأيون النحاس, ثم اضيف اليها التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشفين واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الايثانول والكاشف والمحلل المنظم بوصفه مرجعاً.

### Study the stoichiometry of complexes

### 7.8.2- دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة

تم دراسة تكافؤية الكاشف والفلز في المعقدات المحضرة باستعمال طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة وتتلخص كل طريقه كما يلي :

### Method of Proportionality

### 1.7.8.2- طريقة النسب المولية

اخدت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-3} M)$  واضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشفين تراوحت بين (0.5-4)mL وبالتركيز نفسة لكل معقد وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد, ثم قيس الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الايثانول والكاشف والمحلل المنظم بوصفه مرجعاً.

**Method of the Continuous Changes (Job)**

**2.7.8.2- طريقة التغيرات المستمرة**

أُخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع في كل منها حجور مختلفة تراوحت بين (0.5-4.5)mL من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-3})M$  ثم اضيف إليها حجور مختلفة من محاليل الكاشفين تراوحت بين (4.5-0.5)mL وبالتركيز الأفضل لهما لكل معقد بحيث يصبح في جميع القناني حجما متساويا واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد, ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{max})$  لكل معقد مقابل الايثانول والكاشف والمحلول المنظم بوصفه مرجعا, ورسمت العلاقة بين الامتصاصية والنسبة بين حجم الفلز إلى مجموع حجمي الفلز والكاشف.

**8.8.2- دراسة استقرارية المعقدات في محاليلها**

**Studying the Stability of Complexes in their Solutions**

تم دراسة استقرارية المعقدات المحضرة وذلك عن طريق حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات عند درجة حرارة المختبر, حيث تم اخذ مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-3}M)$  واضيف اليها حجور مختلفة من الكاشفين تراوحت بين (0.5-4mL) وبالتركيز الأفضل منه لكل معقد واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد, ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{max})$  لكل معقد مقابل محلول البلائك, ومن خلال الاستعانة بالمعادلات التالية<sup>[101]</sup>:



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

$$k_{st.} = \frac{(1-\alpha)c}{\alpha c(2\alpha c)^2} \quad \dots\dots\dots(2-2)$$

$$k_{st.} = \frac{(1-\alpha)}{4(\alpha^3 C^2)} \quad \dots\dots\dots(3-2)$$

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

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots\dots\dots(5-2)$$

حيث أن:

$M^{+2}$  : الأيون الفلزي R : الكاشف

$\alpha$  : درجة التفكك c : التركيز المولاري للمعقد

$K_{st}$  : ثابت الأستقرارية  $K_{inst}$  : ثابت عدم الأستقرارية

$A_m$  : امتصاص المعقد عند اعظم قيمة  $A_s$  : امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ

**9.8.2- دراسة تعيين الدوال الترموداينمكية ( $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ ) لتكوين المعقدات**

أُخذت قناني حجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) واضيف إليها حجوم مختلفة من الكاشف بالتركيز نفسه حيث اضيف إلى القنينة الأولى نقصان في الحجم للكاشف (2 mL) أي نسبة (الفلز: الكاشف) (2:1) الذي يعد التركيز المتفكك ويضاف إلى القنينة الثانية زيادة في حجم الكاشف (4 mL) أي نسبة (الفلز: الكاشف) (4:1) الذي يعد التركيز غير المتفكك ثم اكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد متكون وبعدها قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا عند درجات حرارية مختلفة ( $15, 25, 35, 45, 55, 65$ ) °C ورسمت العلاقة بين لوغارتم ثابت الأستقرارية ومقلوب درجة الحرارة . وتم حساب التغير في الطاقة الحرة بالاعتماد على ثابت الأستقرارية للمعقدات المحضرة في كل درجة حرارية من المعادلة التالية<sup>[102]</sup>:

$$\Delta G^\circ = -2.303 R T \log K_{st} \dots\dots\dots(6-2)$$

حيث أن:

R : الثابت العام للغازات وقيمة تساوي  $8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$

T : درجة الحرارة بوحدة الكلفن وتساوي  $T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$

ومن معادلة فان هوف Van't Hoff<sup>[103]</sup>:

$$\log k_{st} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots(7-2)$$

تم حساب التغير في أنثالبي التفاعل ( $\Delta H$ ) حيث رسمت العلاقة بين  $\log K_{st}$  و مقلوب درجة الحرارة المطلقة ( $1/T$ ) حيث يمثل الميل العلاقة التالية ومنها تم حساب ( $\Delta H$ ):

$$Slope = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} \dots\dots\dots(8-2)$$

اما المعادلة المستخدمة في حساب التغير في الأنثروبي ( $\Delta S$ )<sup>[104]</sup>

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(9-2)$$

**Statistical Treatment of the Results** **10.8.2- المعالجة الإحصائية للنتائج**

**Precision** **1.10.8.2- التوافق**

تم تعيين توافق الطريقة التحليلية بإيجاد الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي (R.S.D%) عن طريق إعادة القياس خمس مرات لثلاث تراكيز ولكل معقد مع تثبيت الظروف الفضلى لكل معقد وبعدها قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل والايتانول ومحلول الكاشف والمحلول المنظم بوصفه مرجعاً.

$$X' = \sqrt{\frac{\sum xi}{N}} \dots\dots\dots(10-2)$$

$$S. D = \sqrt{\frac{\sum(xi-x')^2}{N-1}} \dots\dots\dots(11-2)$$

$$R. S. D\% = \frac{S.D}{x'} \times 100 \dots\dots\dots(12-2)$$

حيث ان:

$x_i$  : الأمتصاصية لكل قراءة

N : عدد القراءات

$X'$  : المتوسط الحسابي(المعدل)



Accuracy

2.10.8.2- الدقة

تم تعيين ضبط الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير الأيونات الفلزية مع الكاشفات المحضره وذلك بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة ومن خلالها تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ( $E_{rel}\%$ ) ونسبة الاستيعادية ( $Re\%$ ) من خلال المعادلات التالية:

$$d = \text{Experimental value} - \text{True value} \dots\dots\dots(13-2)$$

$$E_{rel}\% = \frac{d}{\text{true value}} \times 100\% \dots\dots\dots(14-2)$$

$$Re\% = 100\% \pm E_{rel}\% \dots\dots\dots(15-2)$$

حيث ان :

d : الخطأ المطلق ويساوي الفرق بين القراءة التحليلية(التجريبية) والقراءة الحقيقية (المقبولة).

Preparation of Solid Complexes

11.8.2- تحضير المعقدات الصلبة

1.11.8.2- تحضير معقد الكوبلت(II) مع الكاشف (CMHPHB)

حُضر المعقد بنسبة مولية (فلز:كاشف) (2:1) من إضافة (0.002 mol, 0.7187 g) من الكاشف المذاب في 30mL من الايثانول المطلق إلى (0.001 mol, 0.238 g) من كلوريد الكوبلت سداسي الماء  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  المذاب في 15mL من المحلول المنظم الأفضل (pH=8) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة ( $65^\circ C$ ) لمدة ساعة ونصف ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب واعيد بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج 71.49%.

2.11.8.2- تحضير معقد النيكل(II) مع الكاشف (CMHPHB)

حُضر المعقد بنسبة مولية (فلز:كاشف) (2:1) من إضافة (0.002 mol, 0.7187 g) من الكاشف المذاب في 30mL من الايثانول المطلق إلى (0.001 mol, 0.130 g) من كلوريد النيكل اللامائي  $NiCl_2$  المذاب في 15mL من المحلول المنظم الأفضل (pH=8) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة ( $65^\circ C$ ) لمدة ساعة ونصف ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب واعيد بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج 75.77%.

**3.11.8.2- تحضير معقد النحاس (II) مع الكاشف (CMHPHB)**

حُضِر المعقد بنسبة مولية (فلز:كاشف) (2:1) من اضافة (0.002 mol, 0.7187 g) من الكاشف المذاب في 30mL من الايثانول المطلق إلى (0.001 mol, 0.171 g) من كلوريد النحاس ثنائي الماء  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  المذاب في 15mL من المحلول المنظم الأفضل (pH=6) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة (65°C) لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب و اعيد بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %66.31.

**4.11.8.2- تحضير معقد الكوبلت (II) مع الكاشف (MTMHC)**

حُضِر المعقد بنسبة مولية (فلز:كاشف) (2:1) من اضافة (0.002 mol, 0.399 g) من الكاشف المذاب في 30mL من الايثانول المطلق إلى (0.001 mol, 0.238 g) من كلوريد الكوبلت سداسي الماء المذاب في 15mL من المحلول المنظم الأفضل (pH=8) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة (65°C) لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب و اعيد بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %77.02.

**5.11.8.2- تحضير معقد النيكل (II) مع الكاشف (MTMHC)**

حُضِر المعقد بنسبة مولية (فلز:كاشف) (2:1) من اضافة (0.002 mol, 0.399 g) من الكاشف المذاب في 30mL من الايثانول المطلق إلى (0.001 mol, 0.13 g) من كلوريد النيكل اللامائي  $\text{NiCl}_2$  المذاب في 15mL من المحلول المنظم الأفضل (pH=7) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة (65°C) لمدة ساعة ونصف ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب و اعيد بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %78.85.

**6.11.8.2- تحضير معقد النحاس (II) مع الكاشف (MTMHC)**

حُضِر المعقد بنسبة مولية (فلز:كاشف) (2:1) من اضافة (0.002 mol, 0.399 g) من الكاشف المذاب في 30mL من الايثانول المطلق إلى (0.001 mol, 0.171 g) من كلوريد النحاس ثنائي الماء  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  المذاب في 15mL من المحلول المنظم الأفضل (pH=9) مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة (65°C) لمدة ساعة ونصف ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب و اعيد بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %73.12.

**12.8.2- دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة Study The Solubility of Solid Complexes**

دُرست ذوبانية المعقدات الصلبة المحضرة بمجموعة من المذيبات العضوية مثل ( ايثانول, ماء, اسيتون, ثنائي مثيل فورم اميد, ثنائي مثيل سلفوكسايد ) وذلك بأخذ كمية قليلة من رواسب المعقدات وإذابتها في 3mL من المذيبات اعلاه .

**13.8.2- دراسة التوصيلية الكهربائية Study the Electrical Conductivity**

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

**14.8.2- دراسة درجة الانصهار للكواشف والمعقدات الصلبة****Measuring the Melting Point of Reagents and Solid Complexes**

الغرض من هذه الدراسة هو المقارنة بين درجة انصهار الكاشف والمعقدات الصلبة للتأكد من تكوين المعقدات بوساطة الاختلاف بين درجة أنصهار الكاشف والمعقدات.

**15.8.2- دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR****Study the Fourier Transform – Infrared Spectroscopy**

تم قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء للكواشف والمعقدات الصلبة باستخدام الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المجاميع الفعالة ضمن المدى ( $400-4000cm^{-1}$ ).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Chapter Three

Result and

Discussion

3 - النتائج والمناقشة

Result & Dissusion

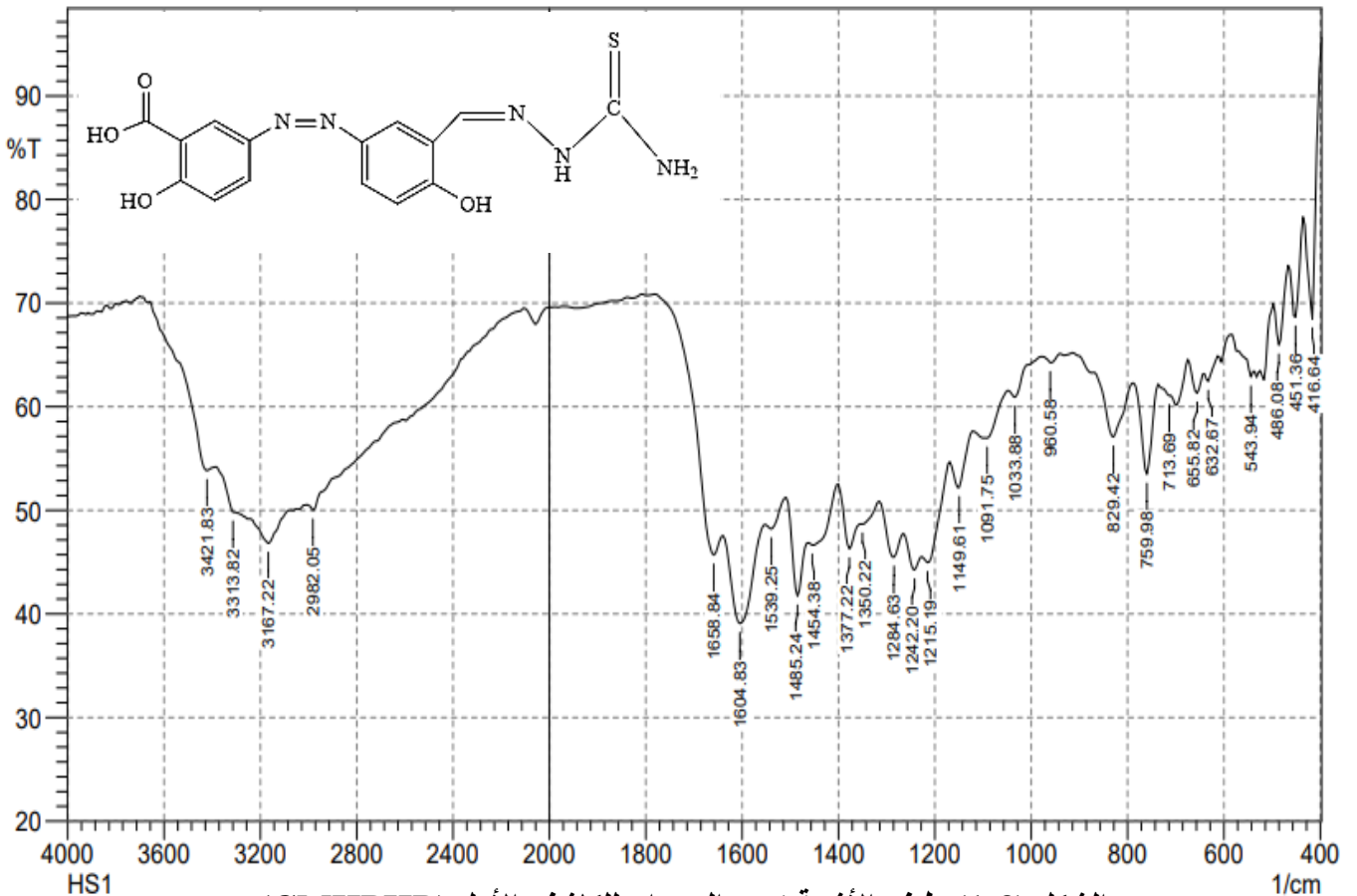
1.3- أطيف الأشعة تحت الحمراء للكاشفين

تم تشخيص الكاشفين بمطيافية الأشعة تحت الحمراء من أجل تحديد المجاميع الوظيفية الفعالة والتأكد من تحضير الكاشفين.

1.1.3- طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف الأول (CMHPHB)

يظهر طيف FT-IR للكاشف الجديد حزمة عريضة بسبب الأصرة الهيدروجينية تنتمي إلى (OH) مجموعة الكربوكسيل عند المدى  $(3421-2982) \text{ cm}^{-1}$ ، وحزمة عند  $3313 \text{ cm}^{-1}$  تنتمي إلى مجموعة (NH)، وحزمة عند  $3421 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى مجموعة  $(\text{NH}_2)$  وحزمة عند  $2982 \text{ cm}^{-1}$  تنتمي إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية، وحزمة عند  $1658 \text{ cm}^{-1}$  تنتمي إلى مجموعة (C=O)، حزمة عند 1604  $\text{cm}^{-1}$  تعود إلى مجموعة (C=N)، وحزمة عند  $1485 \text{ cm}^{-1}$  تنتمي إلى مجموعة الأزو (N=N)، وحزمة عند  $1149 \text{ cm}^{-1}$  تنتمي إلى مجموعة الثايوكاربونيل (C=S) كما في الشكل (1-3) [105].

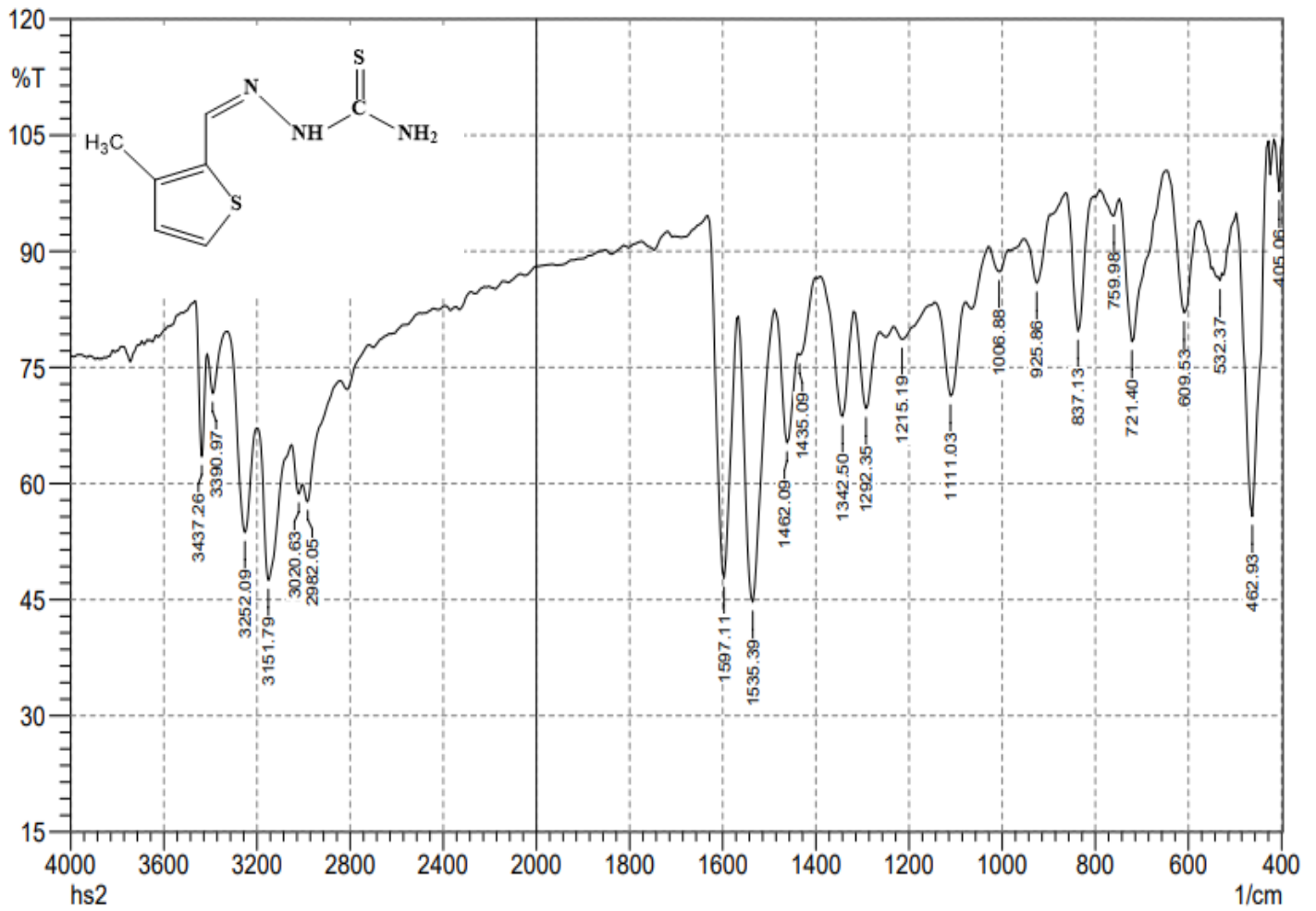
SHIMADZU



الشكل (1-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف الأول (CMHPHB)

2.1.3- طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف الثاني (MTMHC)

يظهر طيف FT-IR للكاشف الجديد حزمتين تنتمي إلى مجموعة (NH<sub>2</sub>) عند المدى (3437-3390)cm<sup>-1</sup> وحزمة عند 3252 cm<sup>-1</sup> تنتمي إلى مجموعة (NH)، حزمة عند 3020 cm<sup>-1</sup> تعود إلى مجموعة (=C-H) الأروماتية، حزمة عند 2928 cm<sup>-1</sup> تعود إلى مجموعة (-C-H) الأليفاتية، حزمة عند 1597 cm<sup>-1</sup> تعود إلى مجموعة (C=N) وحزمة عند 1111 cm<sup>-1</sup> تعود إلى مجموعة (C=S) كما في الشكل [106] (2-3).

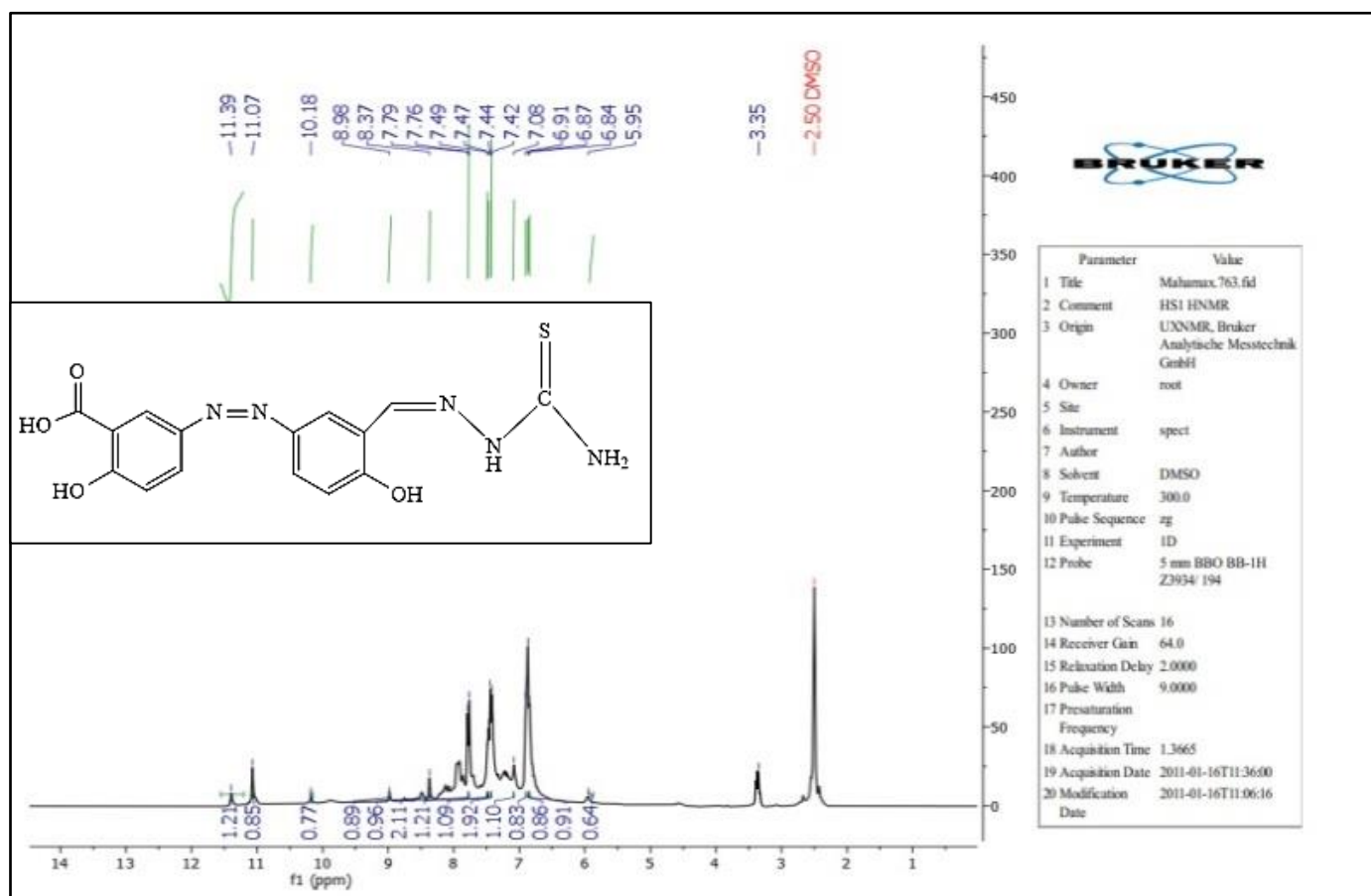


الشكل (2-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف الثاني (MTMHC)

### 2.3- دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشفين <sup>1</sup>H-NMR

#### 1.2.3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (CMHPHB)

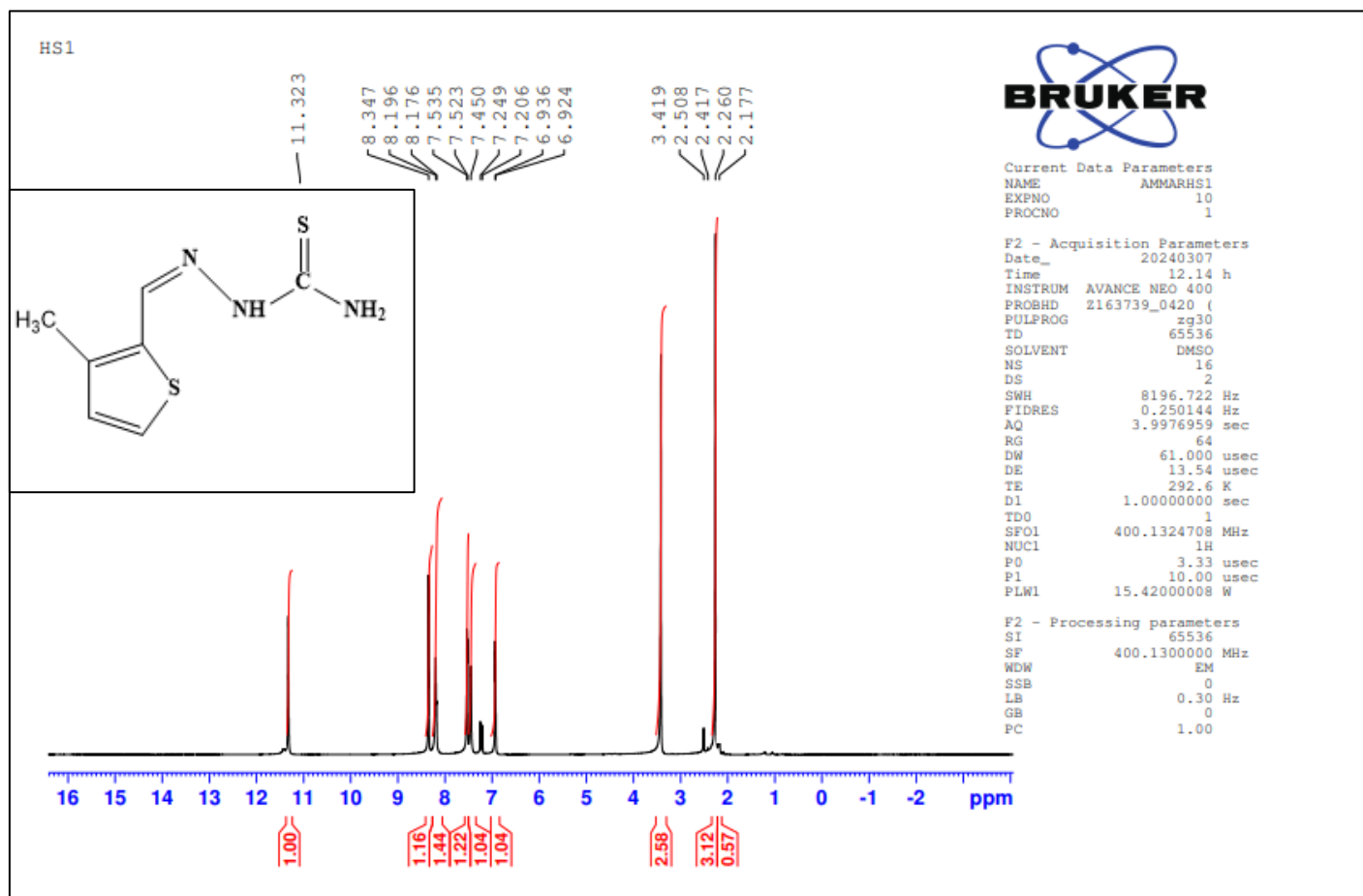
من الإشارات الظاهرة في الشكل (3-3)، تشير الإشارة المفردة عند الأراحة (  $\delta=5.95$  ) إلى بروتونات مجموعة الأمين ( $\text{NH}_2$ )، وتشير الإشارات المتعددة ضمن النطاق (  $\delta=6.84-7.79$  ppm, 6H) إلى بروتونات الحلقات الأروماتية، تشير الإشارة المفردة عند (  $\delta=8.98$  ) إلى بروتون مجموعة الأزو ميثين ( $\text{CH=N}$ )، وتشير الإشارة المفردة عند (  $\delta=10.18$  ) إلى بروتون مجموعة الهيدروكسيل ، تشير إشارة المفردة عند (  $\delta=11.07$  ppm, 1H) إلى بروتون مجموعة ( $\text{NH}$ )، وتشير الإشارة عند (  $\delta=11.39$  ppm, 1H) إلى بروتون مجموعة الكربوكسيل ( $\text{COOH}$ )، الإشارة عند 3.35 ppm دلالة على وجود الرطوبة  $\text{H}_2\text{O}$  والإشارة عند 2.5 ppm تشير إلى المذيب المستخدم لإذابة العينة  $[\text{DMSO-d}_6]^{[107]}$ .



الشكل (3-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (CMHPHB)

2.2.3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (MTMHC)

من الإشارات الظاهرة في الشكل (3-4)، تشير الإشارة المفردة عند الإزاحة  $\delta=2.417$  إلى بروتونات مجموعة الميثيل ( $\text{CH}_3$ )، وتشير الإشارات المتعددة ضمن النطاق  $\delta=6.924-7.523$  ppm إلى بروتونات الحلقة الأروماتية الغير متجانسة، تشير الإشارة المفردة عند  $\delta=7.535$  ppm إلى بروتون مجموعة الأمين الأولي ( $\text{NH}_2$ )، تشير الإشارة المفردة عند  $\delta=8.347$  ppm إلى بروتون مجموعة الأزو ميثين ( $\text{CH}=\text{N}$ )، تشير إشارة المفردة عند  $\delta=11.323$  ppm إلى بروتون مجموعة ( $\text{NH}$ )، الإشارة عند 3.419 ppm دلالة على وجود الرطوبة  $\text{H}_2\text{O}$  والإشارة عند 2.5 ppm تشير إلى المذيب المستخدم لإذابة العينة  $\text{DMSO-d}_6$  [108].



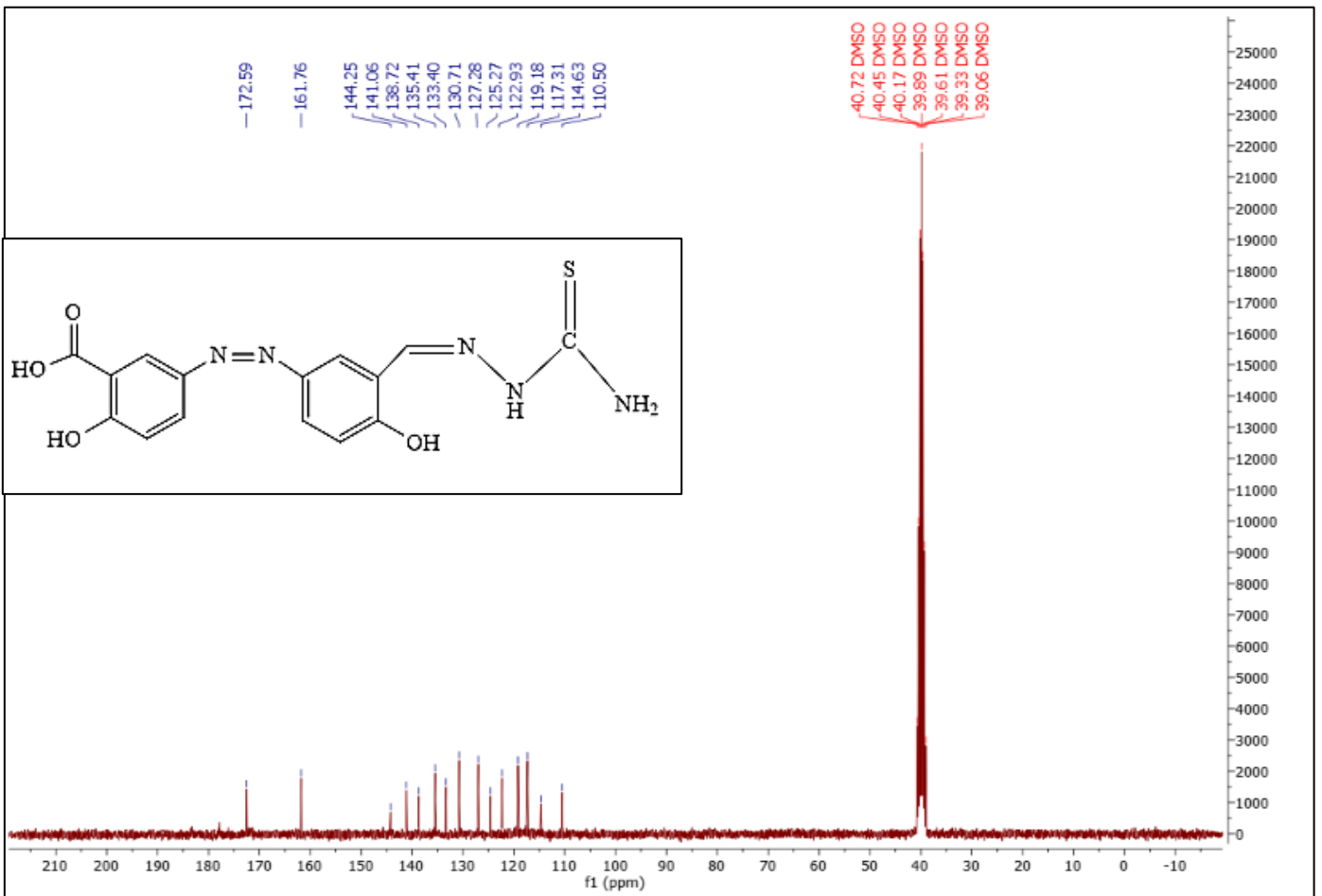
الشكل (3-4) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (MTMHC)



3.3- دراسة أطياف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون للكاشفين <sup>13</sup>C-NMR

1.3.3- طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون للكاشف (CMHPHB)

من الإشارات الظاهرة في الشكل (3-5)، تنتمي الإشارة عند ( $\delta = 110-135.41\text{ppm}$ ) إلى ذرات الكربون الموجودة في الحلقات الأروماتية، والإشارة عند ( $\delta = 138.72\text{ppm}$ ) تنتمي إلى كربون مجموعة الأيزوميثين ( $\text{CH}=\text{N}$ ) والأشارتين عند ( $\delta = 141.06\text{ ppm}$ ) و ( $\delta = 144.25\text{ ppm}$ ) تنتمي إلى ذرات الكربون المرتبطة بمجموعة OH في الحلقات الأروماتية وإشارة عند ( $\delta = 161.76\text{ ppm}$ ) تنتمي إلى كربون مجموعة الكربونيل ( $\text{C} = \text{O}$ )، وتظهر الإشارة الأخيرة عند ( $\delta = 172.59\text{ ppm}$ ) إلى كربون مجموعة الثايوكاربونيل ( $\text{C} = \text{S}$ ) ويعطي المذيب المستخدم DMSO-d6 سبعة إشارات تتمركز عند  $39.89\text{ ppm}$  [109].

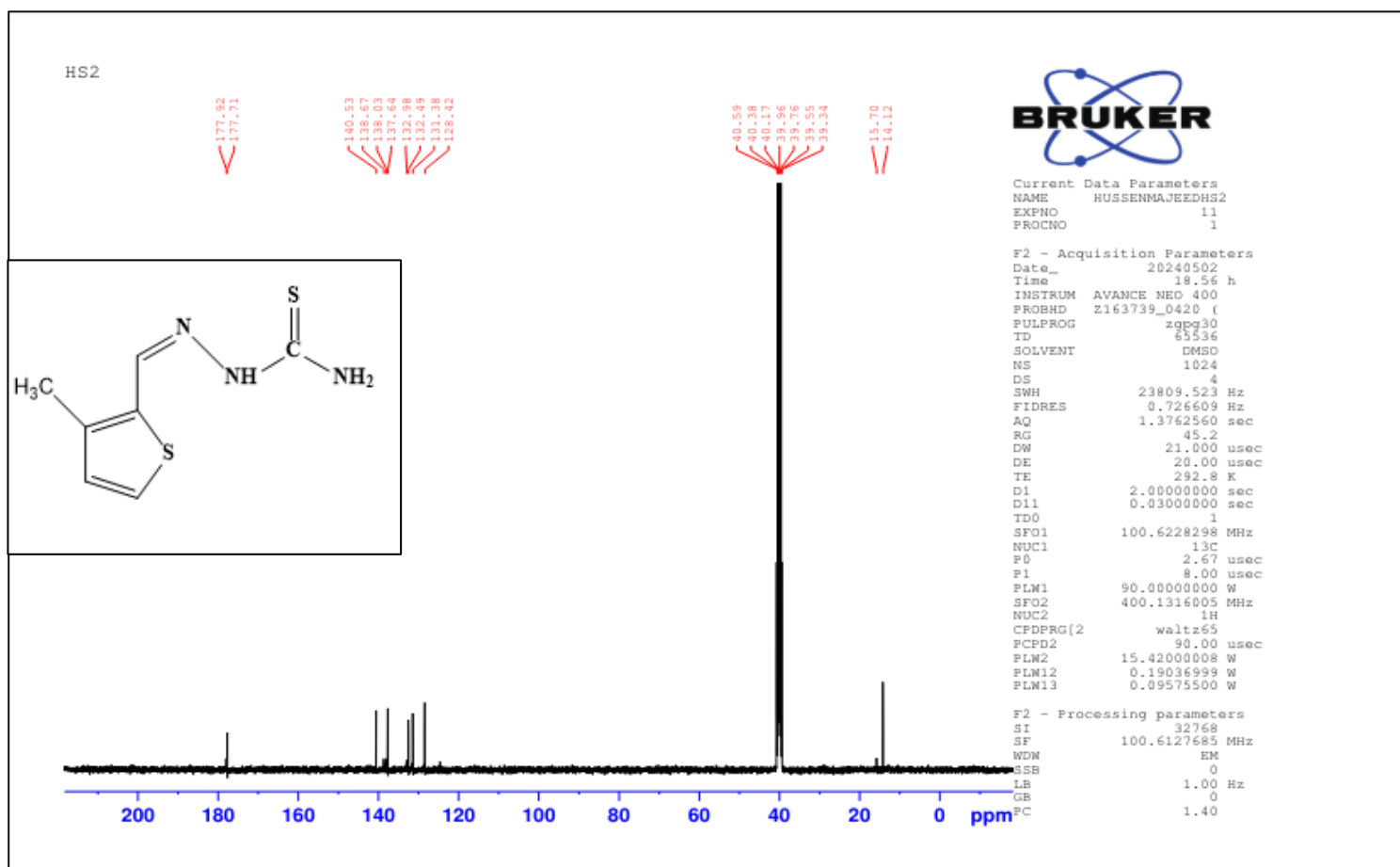


الشكل (3-5) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (CMHPHB)

## 2.3.3- طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون للكاشف (MTMHC)

من الإشارات الظاهرة في الشكل (3-6)، تنتمي الإشارة عند ( $\delta = 14.7612$  ppm) إلى كربون مجموعة الميثيل ( $\text{CH}_3$ )، تنتمي الإشارات عند ( $\delta = 128-140.53$  ppm) إلى ذرات الكربون الموجودة في الحلقة الأروماتية الغير متجانسة ما عدا الإشارة عند ( $\delta = 138.72$  ppm) تنتمي إلى كربون مجموعة الأيزوميثين ( $\text{CH}=\text{N}$ )، وتظهر الإشارة الأخيرة عند ( $\delta = 177.71$  ppm) إلى كربون مجموعة الثايوكاربونيل ( $\text{C} = \text{S}$ ) ويعطي المذيب المستخدم DMSO-d6 سبعة إشارات تتمركز عند 39.69

. [110] ppm



الشكل (3-6) طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للكاشف (MTMHC)

### 4.3- أطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للكاشفين

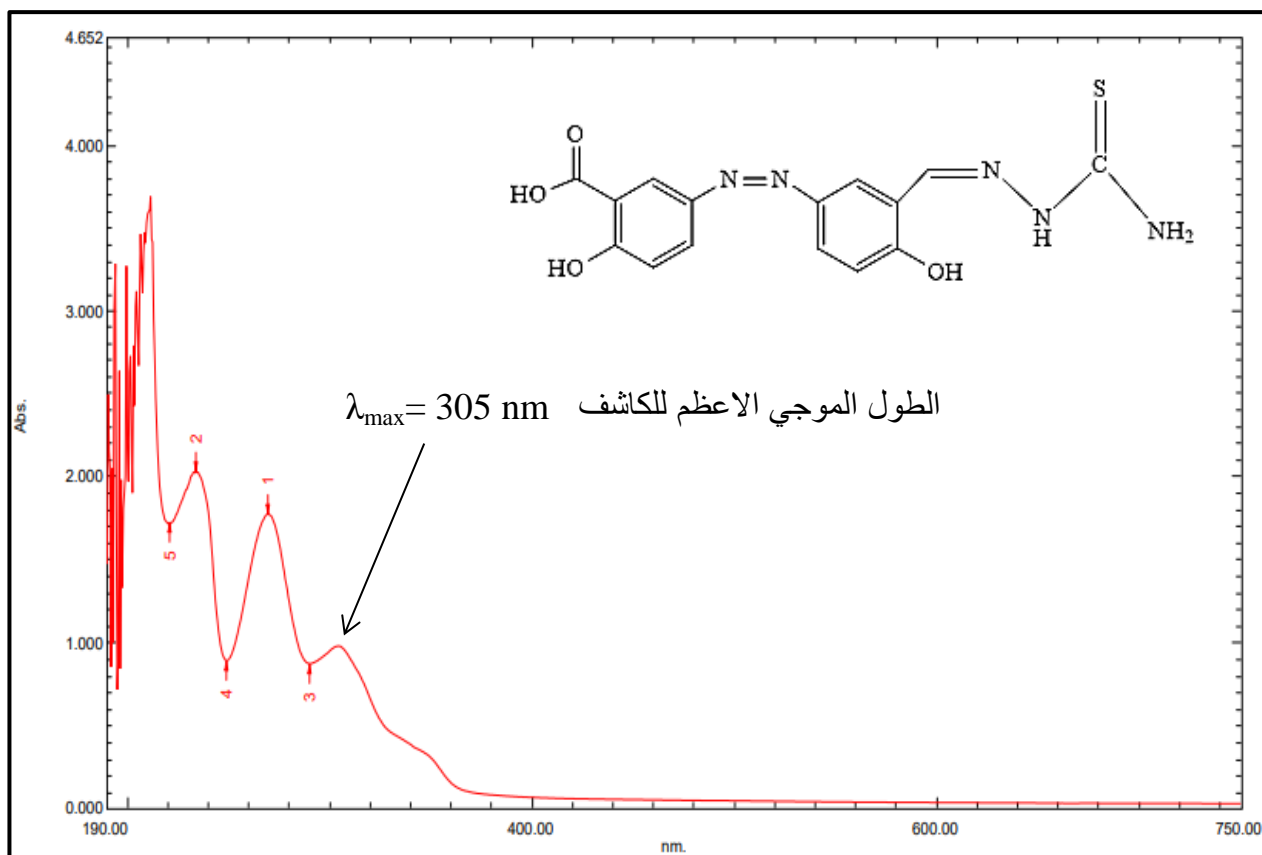
تم قياس الأطياف الإلكترونية للكاشفين ضمن المنطقة فوق البنفسجية- المرئية من الطيف باستخدام مذيب الإيثانول وبتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) لكل منهما وباستخدام خلايا من الكوارتز طول مسارها 1cm.

#### 1.4.3- طيف الكاشف (CMHPHB)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للكاشف ضمن المنطقة (190-750nm) ثلاث حزم أمتصاص عند الأطوال الموجية ( $\lambda=234nm$ ), ( $\lambda=269.5nm$ ) و ( $\lambda=305nm$ ) كما في الشكل (7-3) وحزم الأمتصاص للكاشف موضحة في الجدول (1-3)<sup>[111]</sup>.

الجدول (1-3) الأنتقالات الإلكترونية للكاشف (CMHPHB)

نوع الأنتقال	العدد الموجي ( $cm^{-1}$ )	الطول الموجي (nm)	الصيغة الجزيئية
$\pi \rightarrow \pi^*$	42735	234	$C_{15}H_{13}N_5O_4S$
$\pi \rightarrow \pi^*$	37105	269.5	
$n \rightarrow \pi^*$	32786	305	



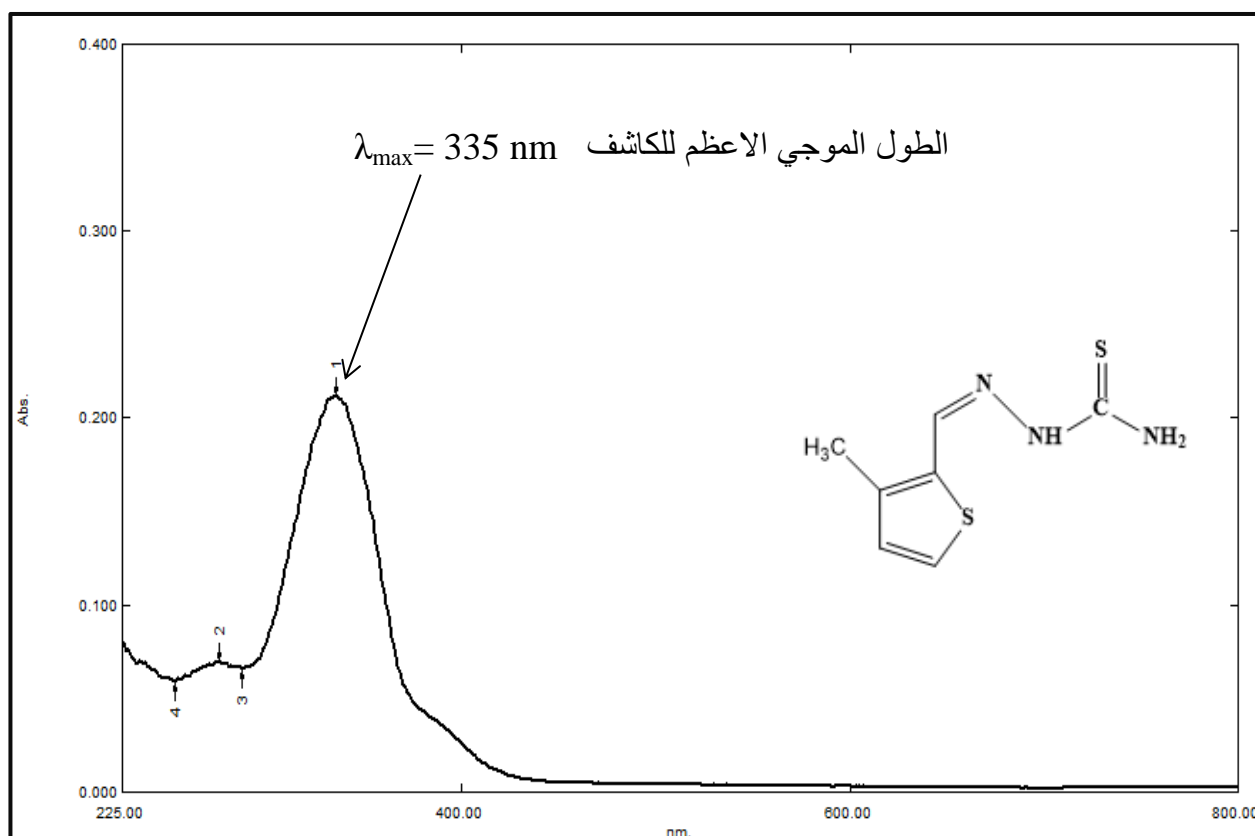
شكل (7-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للكاشف (CMHPHB)

2.4.3- طيف الكاشف (MTMHC)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للكاشف ضمن المنطقة (225-800nm) حزمتي أمتصاص عند الأطوال الموجية ( $\lambda=275\text{nm}$ ) و ( $\lambda=335\text{nm}$ ) كما في الشكل (8-3) وحزم الأمتصاص للكاشف موضحة في الجدول (2-3)

الجدول (2-3) الانتقالات الإلكترونية للكاشف (MTMHC)

نوع الانتقال	العدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ )	الطول الموجي (nm)	الصيغة الجزيئية
$\pi \rightarrow \pi^*$	36363	275	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$
$n \rightarrow \pi^*$	29850	335	



شكل (8-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للكاشف (MTMHC)

### 5.3- الأختبارات الأولية لتفاعل الكاشفين مع عدد من الأيونات الفلزية وتحديد الأيونات المنتخبة للدراسة

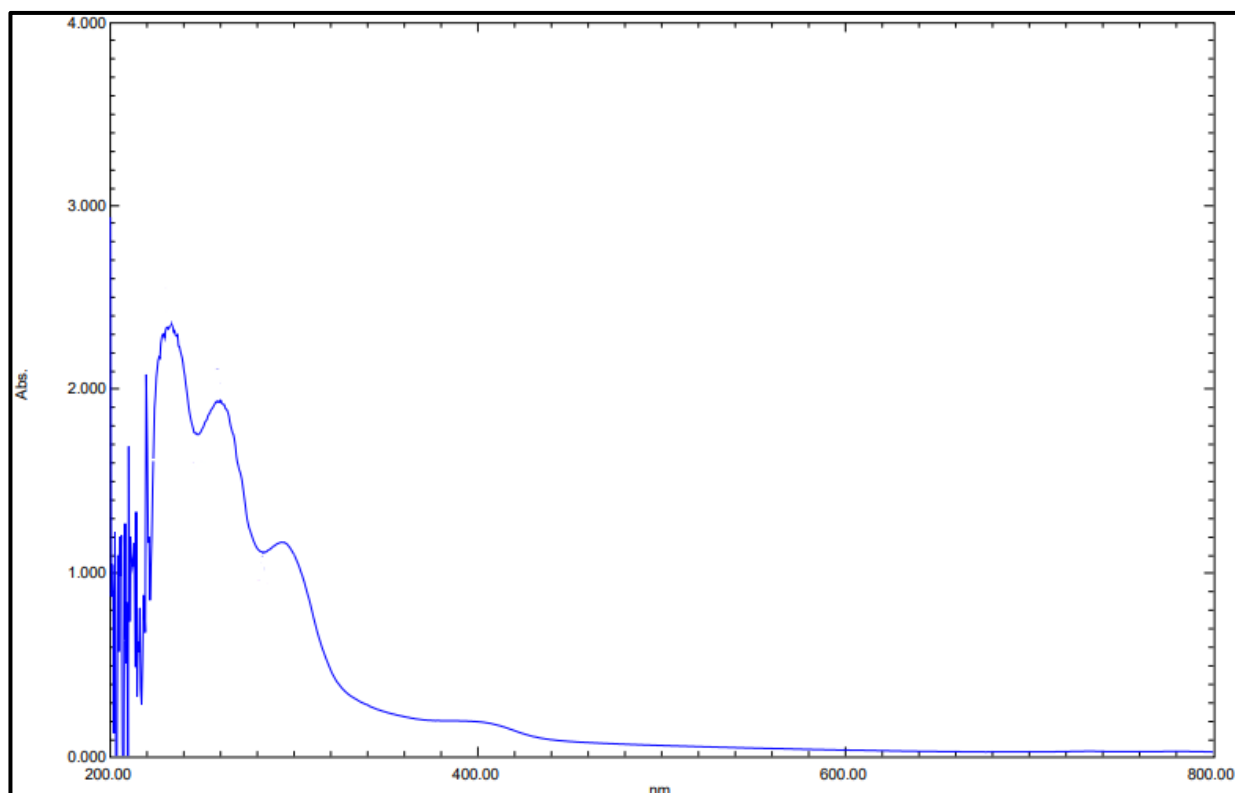
تم اختيار عدد من أملاح الأيونات الفلزية الثنائية (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) لمعرفة من منهم يمكن أن يتفاعل مع الكاشفين عن طريق التجربة من ملاحظة التغير اللوني المصاحب عند إضافة الكاشف إلى الأيونات الفلزية كفحص أولي وكذلك القياس بواسطة طيف (UV-VIS), وتم اختيار هذه الأيونات ( $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ) لتكوين معقدات تناسقين مع الكاشفين.

### 6.3- أطيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجة - المرئية لمعقدات الكاشفين المحضرة

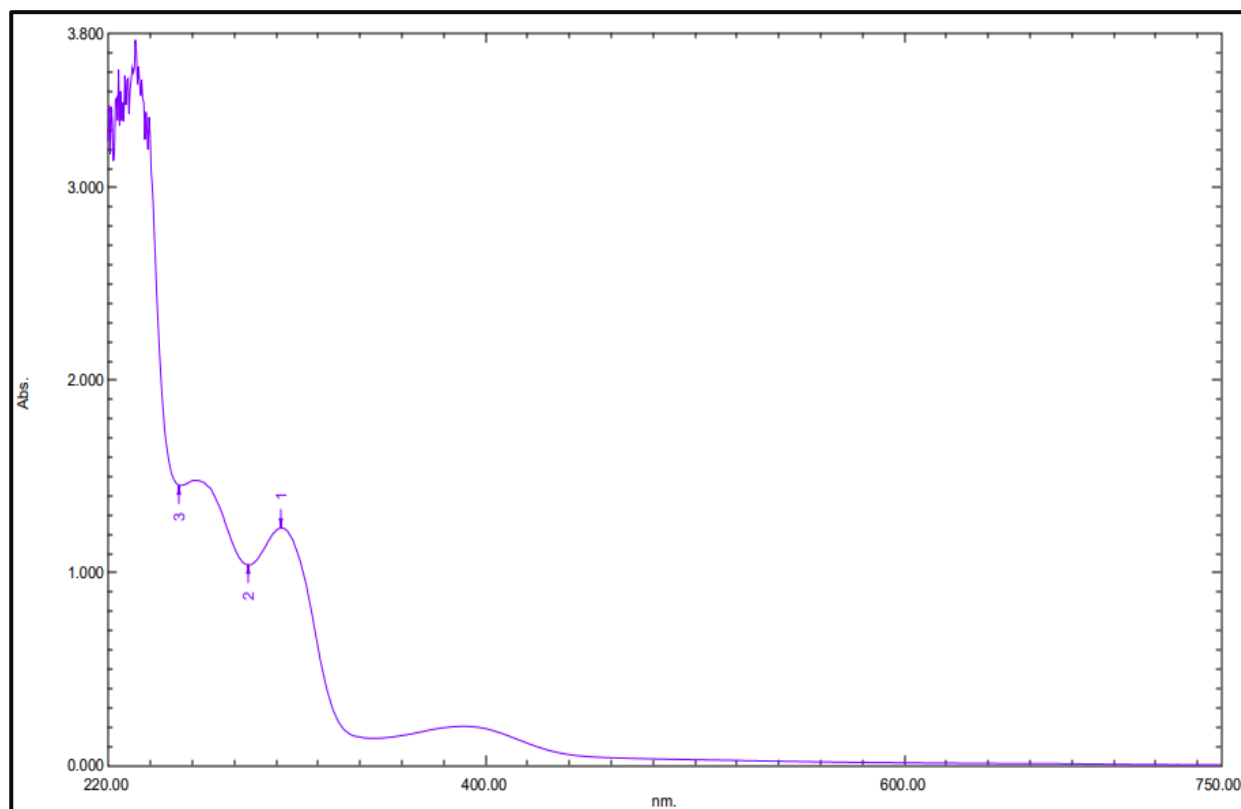
عند مقارنة طيف محلول الكاشفين مع أطيف محاليل مزجه مع الأيونات الفلزية ( $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ) كلاً على انفراد بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) لكل منهما لوحظ أنها تعاني انزياحاً أحمر نحو طول موجي أعلى مقارنة بطيف محلول الكاشفين الحر كما موضحة القيم في الجدول (3-3), وتمثل الأشكال (9-3), (10-3), (11-3), (12-3), (13-3) و (14-3) أطيف المعقدات لكلا الكاشفين<sup>[112]</sup>.

الجدول (3-3) الانتقالات الألكترونية للمعقدات

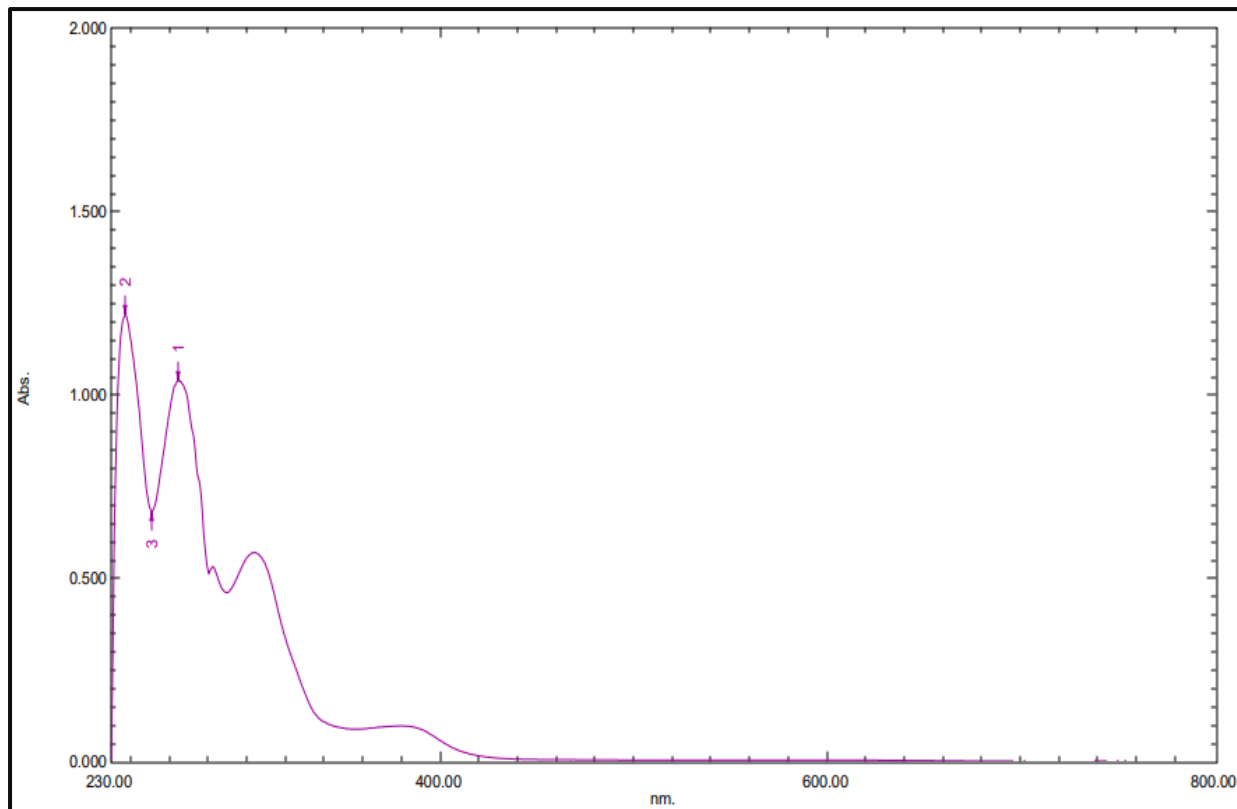
الصيغة الجزيئية للمعقد	الطول الموجي (nm)	العدد الموجي ( $cm^{-1}$ )	نوع الانتقال
[Co(C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	226	44247	C.T.
	263	38022	C.T.
	297	33670	C.T.
	410	24390	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$
[Ni(C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	234	42735	C.T.
	269	37174	C.T.
	302	33112	C.T.
	389	25706	$^3A_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$
[Cu(C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	240	41666	C.T.
	262	38167	C.T.
	300	33333	C.T.
	391	25575	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$
[Co(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	272	36764	C.T.
	335	29850	C.T.
	372	26881	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$
[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	265	37735	C.T.
	336	29761	C.T.
	375	26666	$^3A_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$
[Cu(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	246	40650	C.T.
	272	36764	C.T.
	361	27700	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$



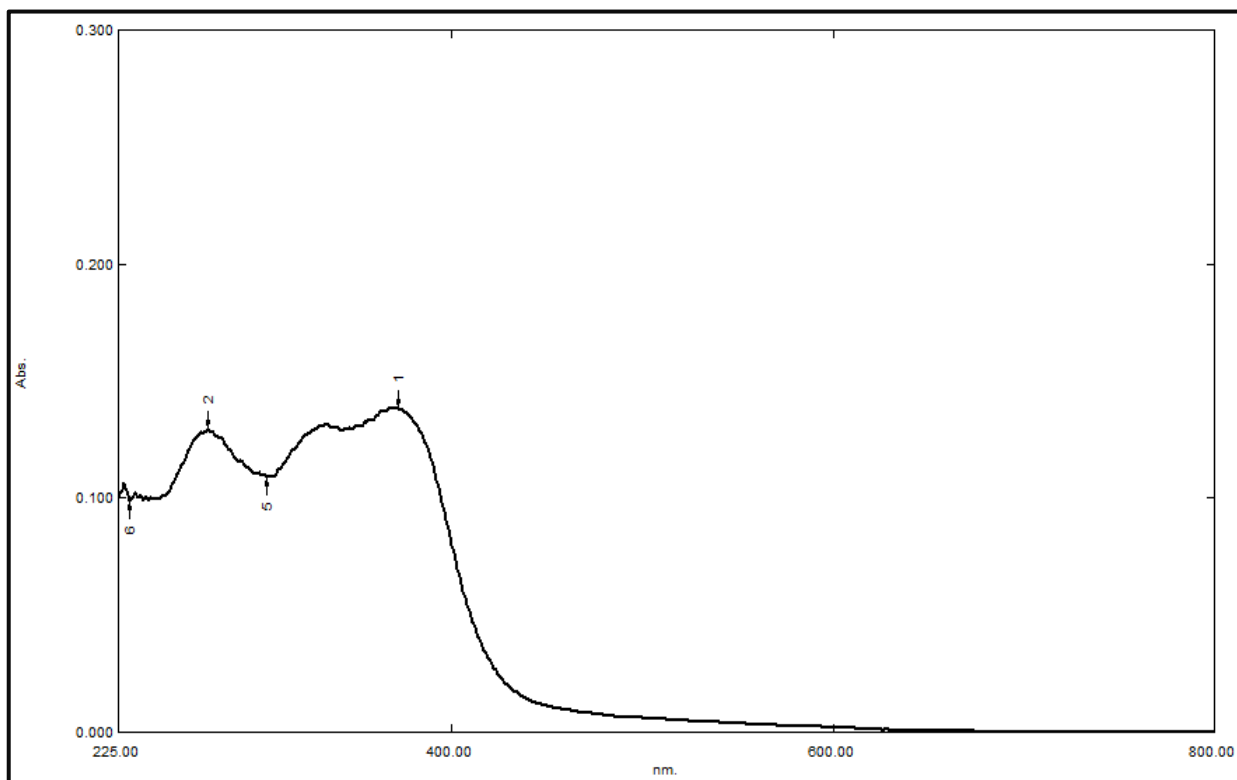
الشكل (9-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدد الكوبلت للكاشف (CMHPHB).



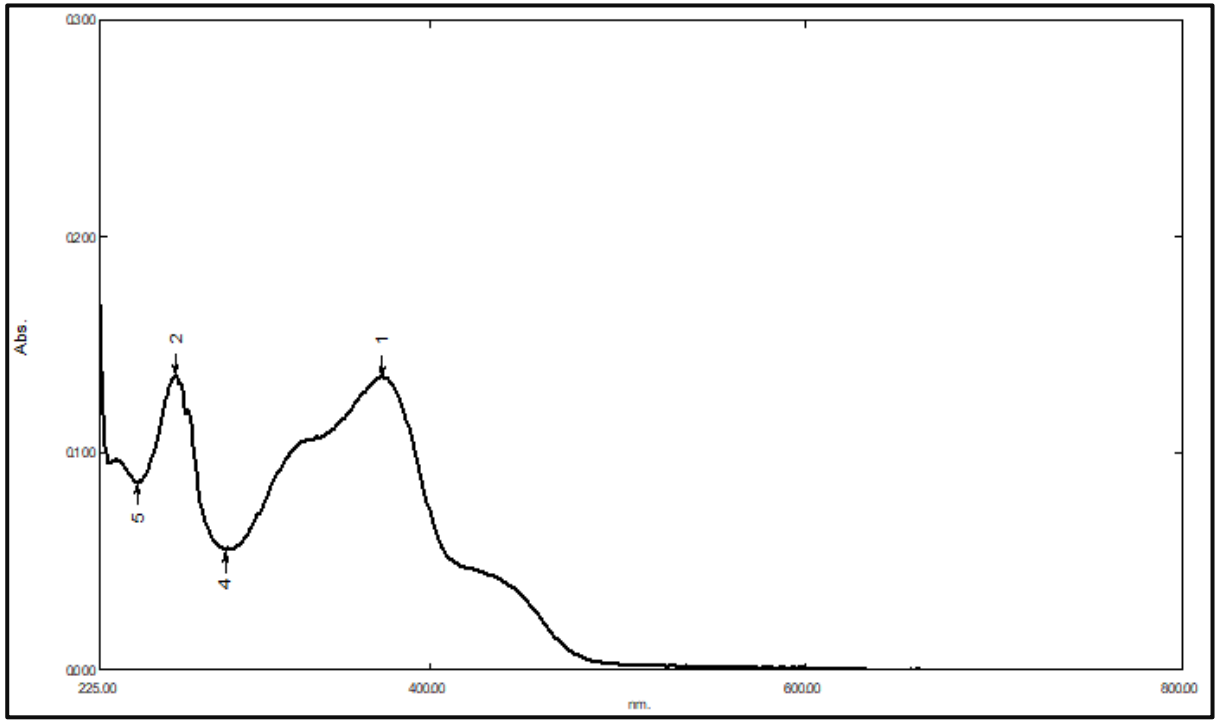
الشكل (10-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدد النيكل للكاشف (CMHPHB).



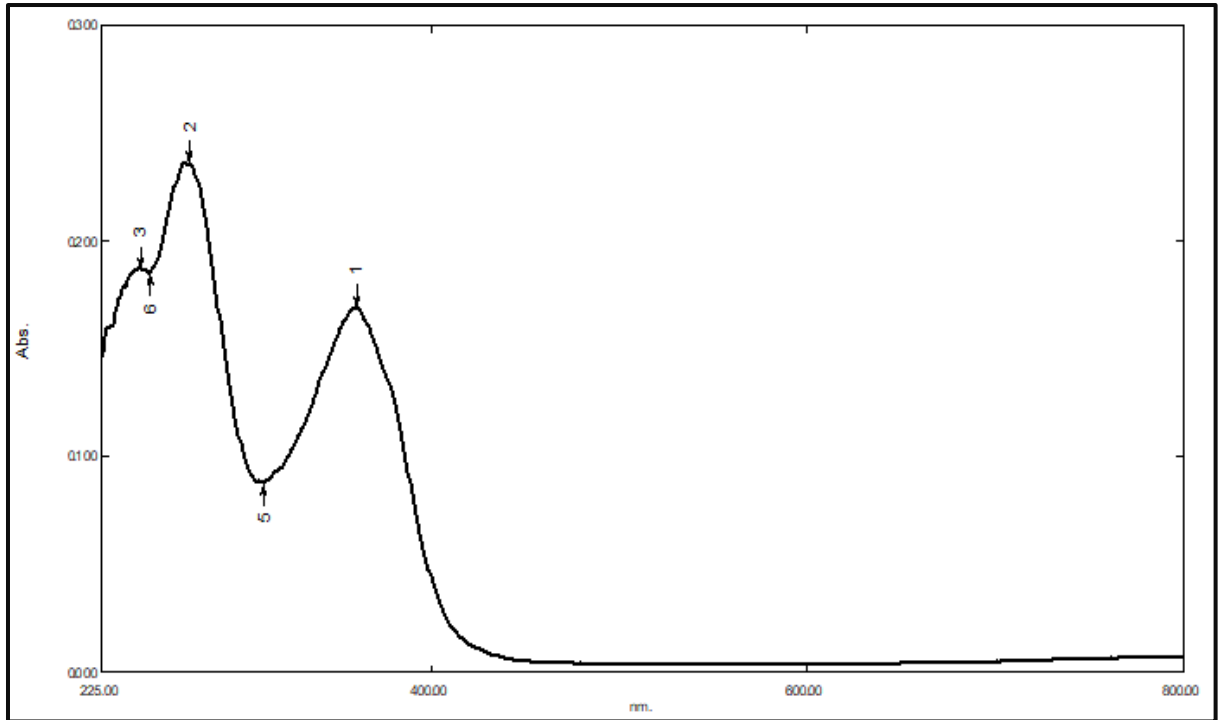
الشكل (11-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس للكاشف (CMHPHB).



الشكل (12-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت للكاشف (MTMHC).



شكل (13-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل للكاشف (MTMHC).



الشكل (14-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس للكاشف (MTMHC).

### 7.3- دراسة الظروف الفضلى للمعقدات

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



1.7.3- تأثير الدالة الحامضية

Study the Effect of pH

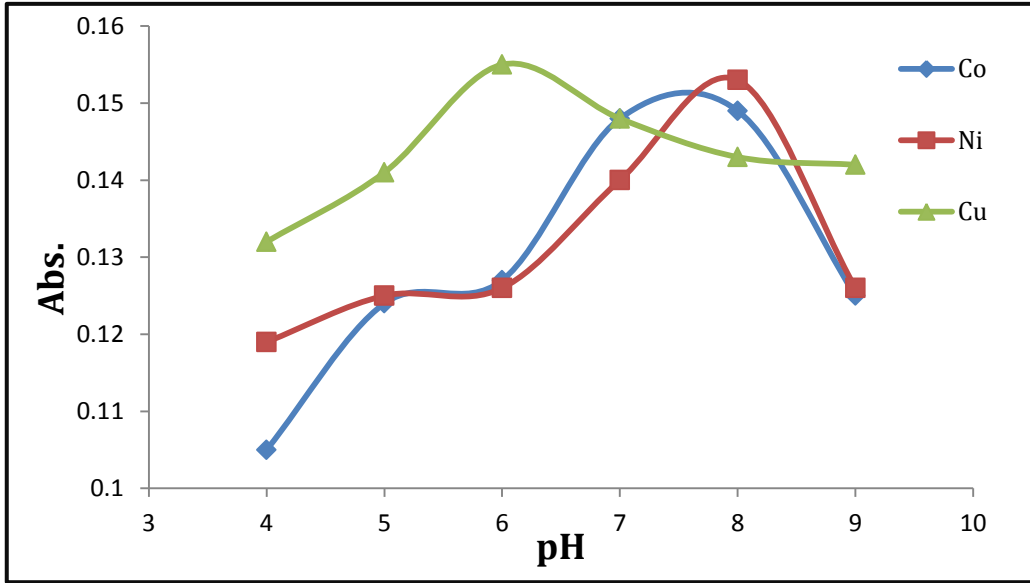
لغرض معرفة الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد تم اختيار مدى واسع من الدوال الحامضية تتراوح ما بين pH(4-9) من خلال قياس الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقدات وبتركيز ( $1 \times 10^{-4}$  M), حيث وجد أن أفضل دالة حامضية لمعقد الكوبلت عند (pH=8) والنيكل عند (pH=8) والنحاس عند (pH=6) بالنسبة للكاشف الأول (CMHPHB) ولمعقدات الكاشف الثاني (MTMHC) الدالة الحامضية الفضلى لمعقد الكوبلت (pH= 7) ومعقد النيكل عند (pH=8) ومعقد النحاس عند (pH=8) كما موضح في الجدولين (3-4) و(3-5), حيث لوحظ بوساطة الشكلين (3-15) (3-16), أن الشدة اللونية لمحاليل المعقدات تزداد تدريجياً لتصل إلى ذروتها عند الدالة الحامضية الفضلى وتعطي أعلى امتصاص ومن ثم تقل الشدة اللونية للمعقد بازدياد قيم الدالة الحامضية ويعود السبب إلى بدء ترسيب أيون العنصر أو بسبب تكوين أيونات معقدة غير مستقرة<sup>[113]</sup>.

جدول (3-4) تأثير الدول الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (CMHPHB)

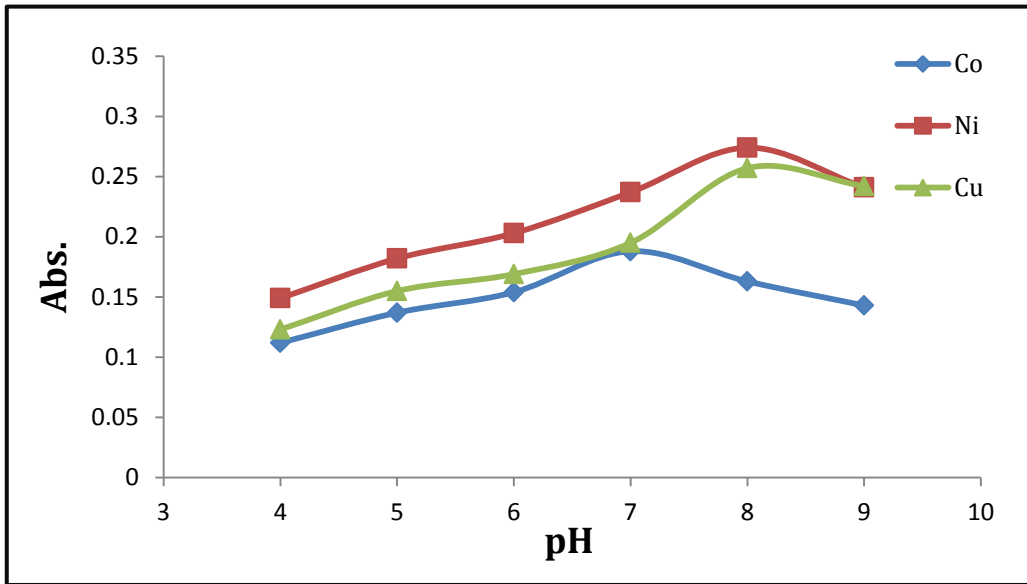
Metal ion complex with(CMHPHB)	pH/Abs.						
	$\lambda_{max}$ (nm)	4	5	6	7	8	9
Co(II)	410	0.105	0.124	0.127	0.148	<b>0.149</b>	0.125
Ni(II)	389	0.119	0.125	0.126	0.140	<b>0.153</b>	0.126
Cu(II)	391	0.132	0.141	<b>0.155</b>	0.148	0.143	0.142

جدول (3-5) تأثير الدول الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (MTMHC)

Metal ion complex with(MTMHC)	pH/Abs.						
	$\lambda_{max}$ (nm)	4	5	6	7	8	9
Co(II)	372	0.112	0.137	0.154	<b>0.188</b>	0.163	0.143
Ni(II)	375	0.149	0.182	0.203	0.237	<b>0.274</b>	0.241
Cu(II)	361	0.123	0.155	0.169	0.195	<b>0.257</b>	0.242



شكل (15-3) تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (CMHPHB)



شكل (16-3) تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (MTMHC)

### The Effect of Reagent Concentration

### 2.7.3- تأثير تركيز الكاشف

الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد أفضل تركيز للكاشفين المحضرين لتكوين المعقدات . إذ نلاحظ أن قيم امتصاصية محاليل المعقدات عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص تزداد لتبلغ ذروتها عند التركيز ( $4 \times 10^{-4} M$ ) لمعقد الكوبلت و ( $3 \times 10^{-4} M$ ) لمعقد النيكل و ( $2.5 \times 10^{-4} M$ ) لمعقد النحاس مع الكاشف الأول (CMHPHB), وعند التركيز ( $3 \times 10^{-4} M$ ) لمعقد الكوبلت و ( $1.5 \times 10^{-4} M$ ) لمعقد النيكل و ( $2 \times 10^{-4} M$ ) لمعقد النحاس مع الكاشف الثاني (MTMHC), كما موضح في الجدولين (3-6) و (3-7) والشكلين (3-17) و (3-18) والسبب يعود إلى دفع التفاعل بين الأيون الفلزي والكاشف

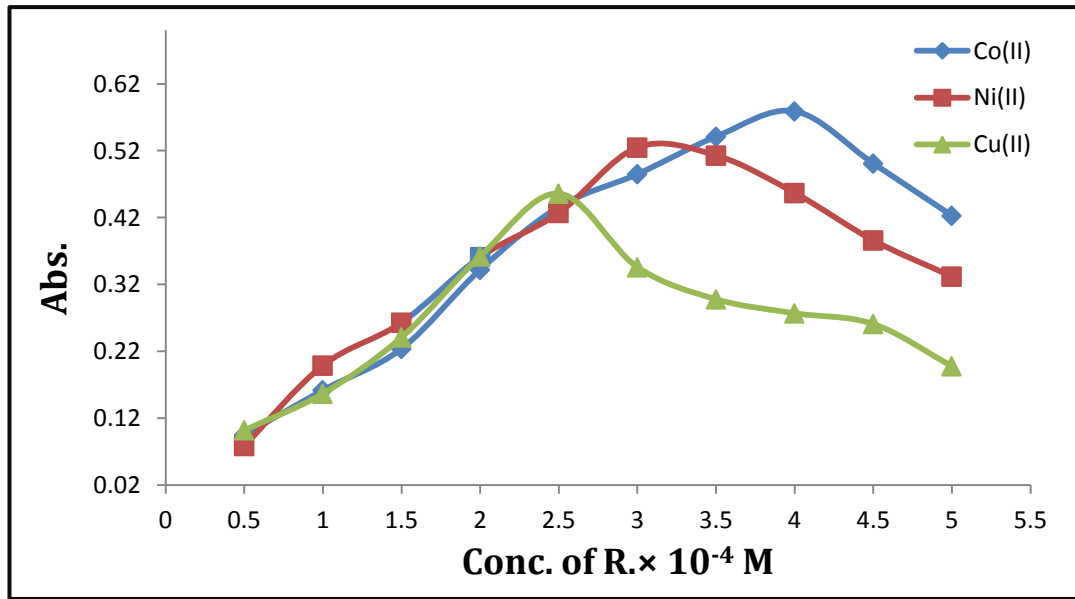
باتجاه تكوين المعقد وإعطاء أفضل شدة لونية ثم تبدأ قيم الامتصاص بالتناقص عند زيادة تركيز الكاشف وربما يعود السبب في ذلك إلى حصول امتلاء أو اكتفاء المجال التناسقي للأيون مع الكاشف أو عدم ذوبانية الكاشف في المذيب بشكل تام<sup>[113]</sup>.

جدول (6-3) تأثير تركيز الكاشف (CMHPHB) مع الأيونات الفلزية

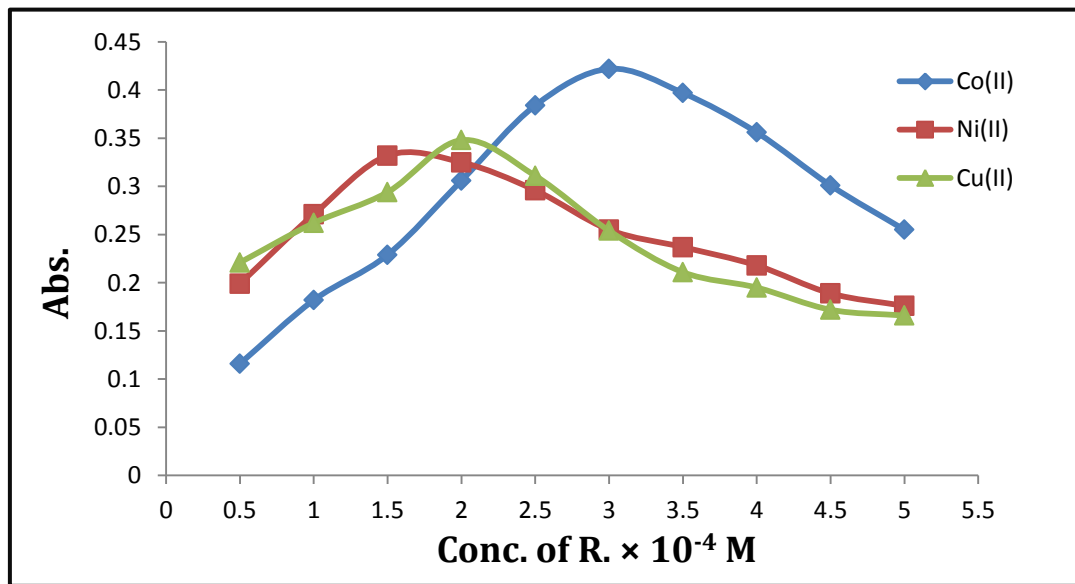
تركيز الكاشف 10 <sup>-4</sup> M	الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم		
	Co (II) (λ <sub>max</sub> =410nm)	Ni(II) (λ <sub>max</sub> =389nm)	Cu(II) (λ <sub>max</sub> =391nm)
0.5	0.095	0.079	0.102
1	0.162	0.199	0.157
1.5	0.224	0.263	0.241
2	0.342	0.361	0.362
2.5	0.436	0.427	0.456
3	0.485	0.525	0.346
3.5	0.541	0.513	0.298
4	0.579	0.457	0.277
4.5	0.501	0.386	0.261
5	0.423	0.332	0.198

جدول (7-3) تأثير لتركيز للكاشف (MTMHC) مع الأيونات الفلزية

تركيز الكاشف 10 <sup>-4</sup> M	الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم		
	Co (II) (λ <sub>max</sub> =372nm)	Ni(II) (λ <sub>max</sub> =375nm)	Cu(II) (λ <sub>max</sub> =361nm)
0.5	0.116	0.199	0.221
1	0.182	0.271	0.262
1.5	0.229	0.332	0.294
2	0.306	0.325	0.348
2.5	0.384	0.296	0.311
3	0.422	0.255	0.254
3.5	0.397	0.237	0.211
4	0.356	0.218	0.195
4.5	0.301	0.189	0.172
5	0.255	0.176	0.166



الشكل (17-3) التركيز الأفضل للكاشف (CMHPHB) مع الأيونات الفلزية



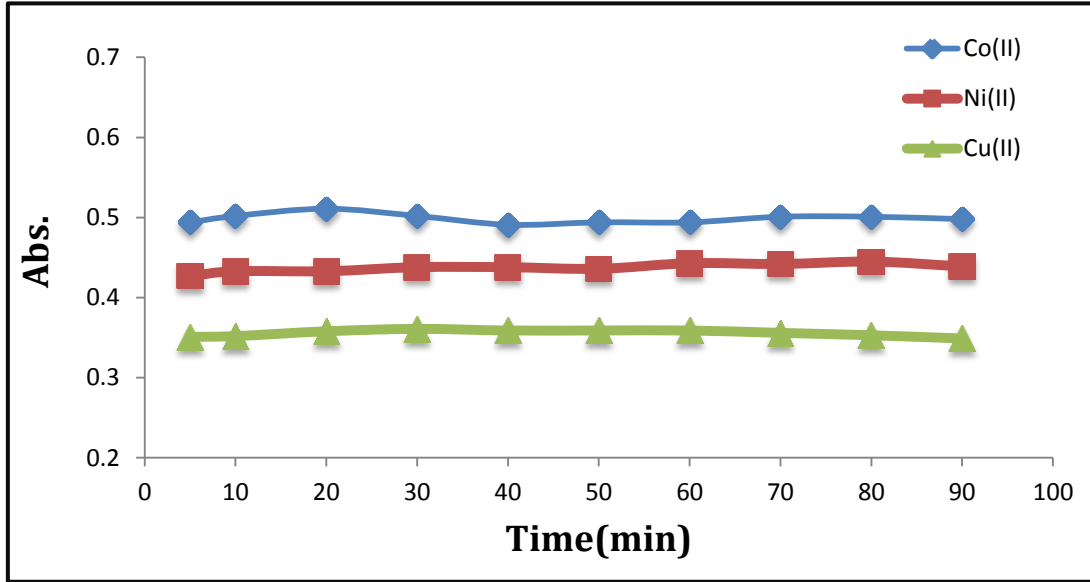
الشكل (18-3) التركيز الأفضل للكاشف (MTMHC) مع الأيونات الفلزية

### The Effect of Time

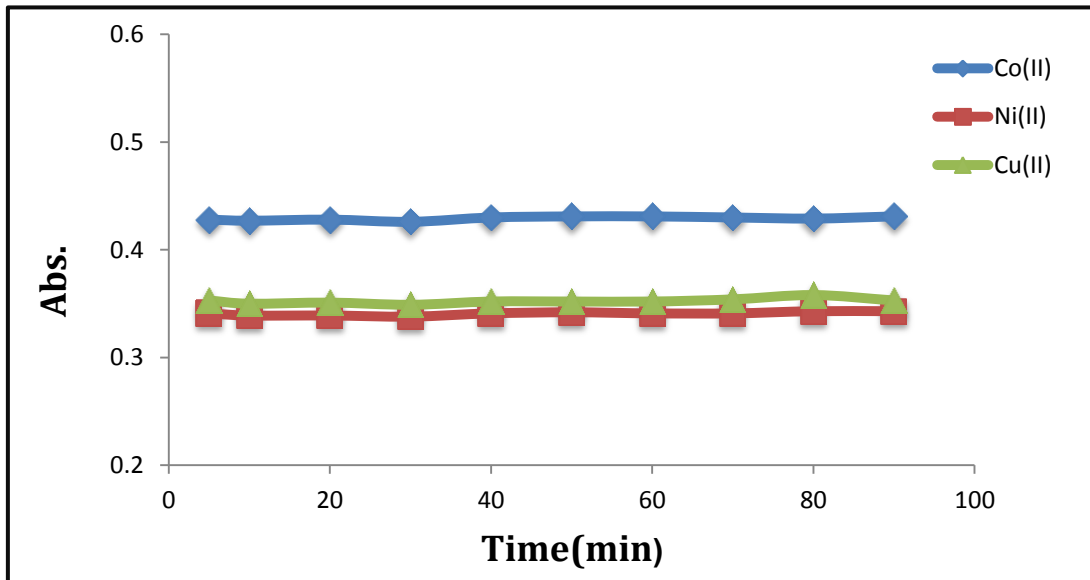
### 3.7.3- تأثير المدة الزمنية

في هذه الدراسة تمت معرفة تأثير الزمن على استقراريه المعقدات المحضرة للأيونات الفلزية المختارة في هذه الدراسة مع الكاشفين المحضرين (CMHPHB) و (MTMHC) كما موضح في الشكلين (19-3) و (20-3) عن طريق التغير الحاصل في امتصاص هذه المعقدات مع زيادة الفترة الزمنية وعند الطول الموجي للامتصاص الأعظم المحلول كل معقد إذ نلاحظ أن تفاعل الكاشفين

محلول الايونات الفلزية اكتمل مباشرةً عند اضافة محلول الكاشف إلى (CMHPHB) و (MTMHC) مع الايونات الفلزية اذ نلاحظ من الشكلين بقاء الامتصاصية ثابتة تقريباً عند فترات زمنية حتى تبلغ اقصاها (90min) وكذلك تم قياس الامتصاصية للمعدن بعد مرور 24 ساعة فكانت ثابتة تقريباً مما يبرهن ان المعقدات المحضرة قيد الدراسة تكون ذات ثبوتية واستقرارية عالية.



الشكل (19-3) يوضح تأثير الزمن في أمتصاصية المعقدات للكاشف (CMHPHB)



الشكل (20-3) يوضح تأثير الزمن في أمتصاصية المعقدات للكاشف (MTMHC)

### The effect of Temperature

### 4.7.3- تأثير درجة الحرارة

الغرض من هذه الدراسة هو معرفة قابلية المعقدات على الأستقرارية اتجاه الحرارة, إذ يتبين من النتائج العملية أن قيم امتصاص المعقدات تبلغ ذروتها وتعطي أفضل شدة لونية عند درجة الحرارة ما

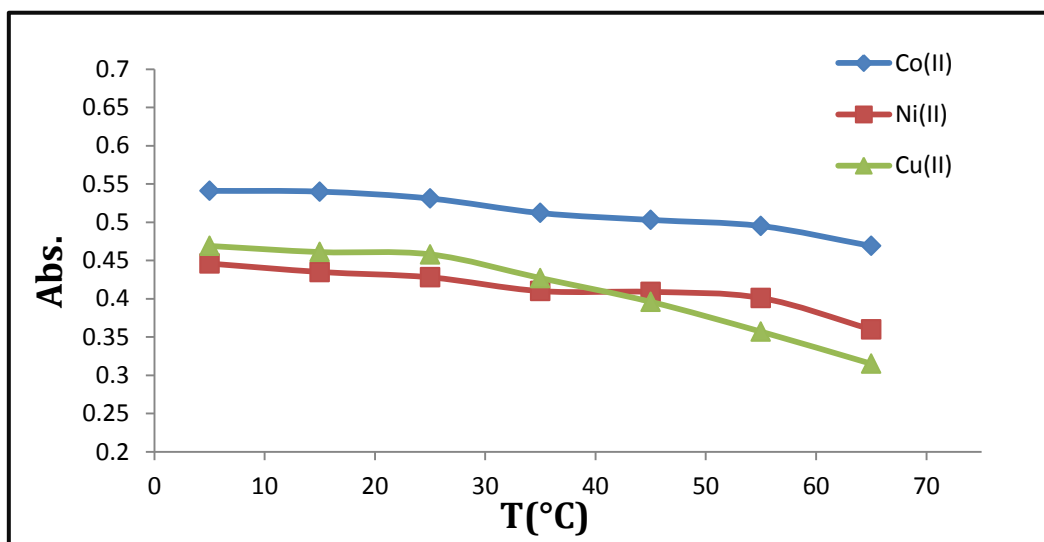
بين  $^{\circ}\text{C}$  (5-25) وهي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على أفضل امتصاص وبعدها تقل امتصاصية المعقدات بازدياد درجة الحرارة ويعود السبب إلى نقصان استقرارية المعقدات أو نتيجة تفككها في درجات الحرارة العالية<sup>[114]</sup> وقد تم استخدام درجة الحرارة  $25^{\circ}\text{C}$  في تحضير المحاليل في بقية التجارب وكما موضح في الجدولين (8-3) و (9-3) والشكلين (21-3) و(22-3).

جدول (8-3) يبين التغير في تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (CMHPHB).

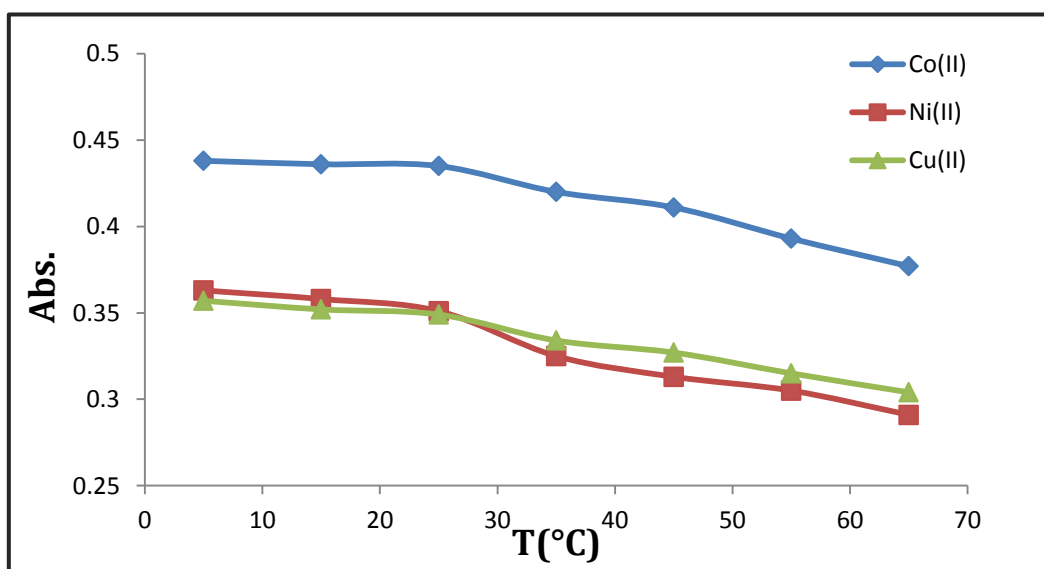
T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Co(II) ( $\lambda_{\text{max}}=410 \text{ nm}$ )	Ni(II) ( $\lambda_{\text{max}}=389 \text{ nm}$ )	Cu(II) ( $\lambda_{\text{max}}=391 \text{ nm}$ )
5	0.541	0.446	0.469
15	0.540	0.435	0.461
25	0.531	0.428	0.458
35	0.512	0.410	0.427
45	0.503	0.409	0.396
55	0.495	0.401	0.357
65	0.469	0.360	0.315

جدول (9-3) تأثير التغير في درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (MTMHC).

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Co(II) ( $\lambda_{\text{max}}=372\text{nm}$ )	Ni(II) ( $\lambda_{\text{max}}=375\text{nm}$ )	Cu(II) ( $\lambda_{\text{max}}=361\text{nm}$ )
5	0.438	0.363	0.357
15	0.436	0.358	0.352
25	0.435	0.351	0.349
35	0.420	0.325	0.334
45	0.411	0.313	0.327
55	0.393	0.305	0.315
65	0.377	0.291	0.304



الشكل (21-3) تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (CMHPHB)



الشكل (22-3) تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (MTMHC)

### The Effect of Addition Order

### 5.7.3- تأثير ترتيب الأضافة

لتوضيح تأثير ترتيب الأضافة لمكونات التفاعل في امتصاصية المعقدات المحضرة قيد الدراسة اعتمدت أربعة طرائق للأضافة، ومن ملاحظة النتائج في الجدولين (10-3) و (11-3) اظهر تأثيراً طفيفاً في قيمة الامتصاصية للمعقدات المحضرة قيد الدراسة فقد اعطى التعاقب الأول امتصاصاً عالياً بينما الثاني والثالث والرابع من المزج امتصاصاً أوطأ، وسبب ذلك يعود إلى تنافس الأيونات السالبة للحامض والقاعدة في الارتباط مع الفلز مما يؤدي إلى انخفاض قيم الامتصاص وهذا ما تشير إليه دراسات أخرى<sup>[115]</sup> وعليه فإن ترتيب الأضافة الممثل في التعاقب الأول هو الذي يوصى به في تقدير الأيونات الفلزية.

جدول (10-3) تأثير ترتيب الإضافة في امتصاصية المعقدات مع الكاشف (CMHPHB).

Sequence of addition number	Sequence of addition	Abs. of Co(II) complex	Abs. of Ni(II) complex	Abs. of Cu(II) complex
1	M+R+pH	0.525	0.424	0.459
2	R+M+pH	0.522	0.418	0.451
3	M+pH+R	0.523	0.423	0.453
4	R+pH+M	0.516	0.417	0.447

جدول (11-3) تأثير ترتيب الإضافة في امتصاصية المعقدات مع الكاشف (MTMHC).

Sequence of addition number	Sequence of addition	Abs. of Co(II) complex	Abs. of Ni(II) complex	Abs. of Cu(II) complex
1	M+R+pH	0.438	0.334	0.360
2	R+M+pH	0.431	0.327	0.355
3	M+pH+R	0.433	0.325	0.348
4	R+pH+M	0.428	0.317	0.344

حيث أن : M: الأيون الفلزي ، R: الكاشف ، pH: الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد

### Study of Calibration Curve

### 6.7.3- منحنى المعايرة

تم دراسة منحنى المعايرة لتحديد مدى التراكيز التي تطاوع قانون بير- لامبرت لمحاليل الأيونات الفلزية (II) مع الكاشفين المحضرين قيد الدراسة وعند مدى واسع من التراكيز تراوحت بين ppm (0.0589-58.933) بالنسبة لأيون الكوبلت(II) و ppm (0.0586-58.69) بالنسبة لأيون النيكل(II) و ppm (0.0635-63.54) بالنسبة لأيون النحاس(II) لكلا الكاشفين.

وتبين الأشكال (23-3), (24-3), (25-3), (26-3), (27-3) و (28-3), منحنيات المعايرة للمعقدات ومنها تم حساب معامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط كما تم حساب دالة ساندل وكل من حدي الكشف والتقدير الموضحة في الجدولين (12-3), (13-3) من خلال العلاقات التالية<sup>[116]</sup>:



$$A = \varepsilon bc \quad \dots\dots\dots(1-3)$$

$$S = \frac{At.wt}{\varepsilon} \quad \dots\dots\dots(2-3)$$

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

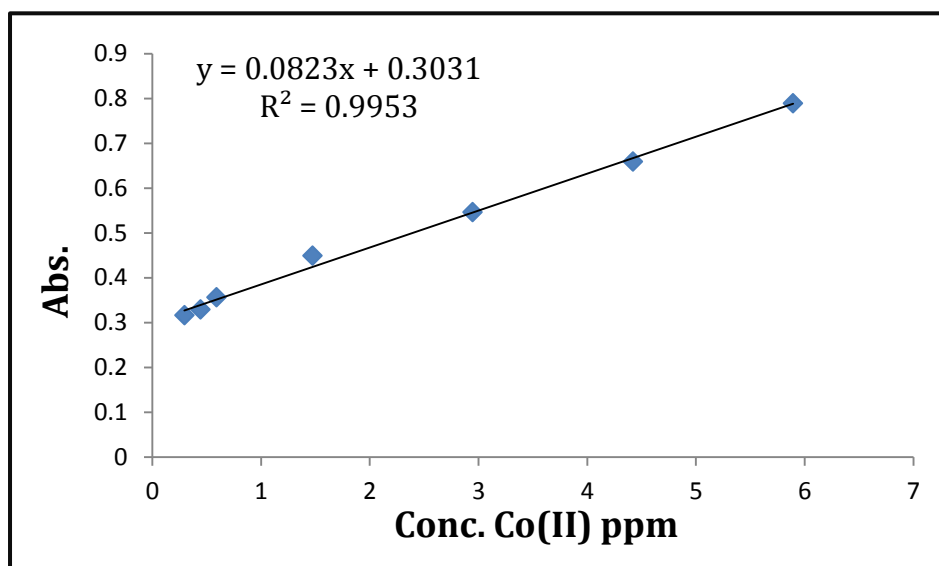
$$L.O.Q = \frac{10 S.D}{Slope} \quad \dots\dots\dots(4-3)$$

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum(xi-x')^2}{N-1}} \quad \dots\dots\dots(5-3)$$

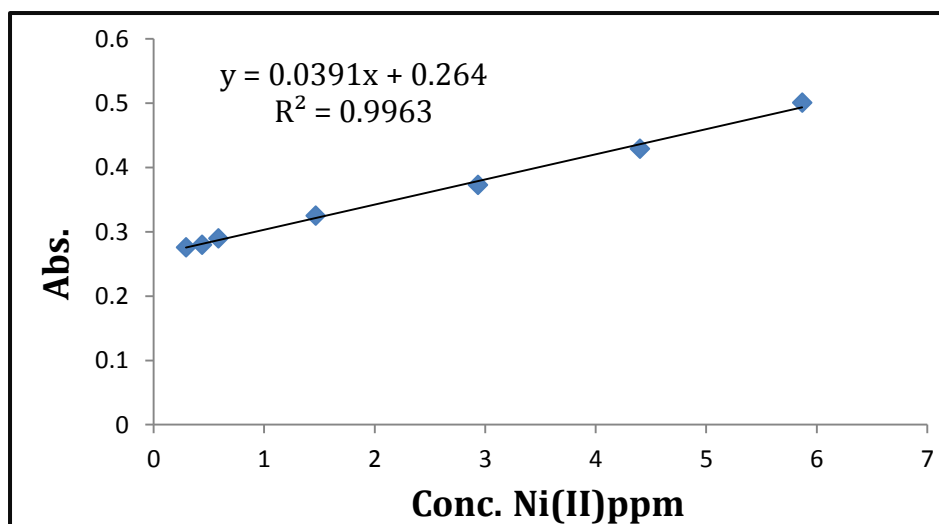
$$X' = \sqrt{\frac{\sum xi}{N}} \quad \dots\dots\dots(6-3)$$

حيث ان:

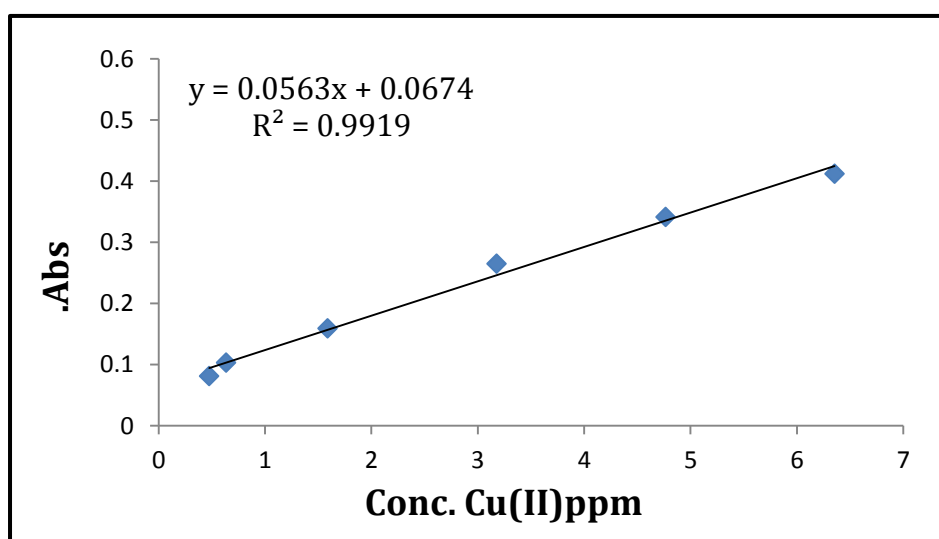
- |                       |                                  |
|-----------------------|----------------------------------|
| A: الامتصاصية         | ε: معامل الأمتصاص المولاري       |
| b: طول مسار الخلية    | c: التركيز الأيون الفلزي         |
| S: حساسية ساندل       | At.wt: الوزن الذري للأيون الفلزي |
| L.O.D: حد الكشف       | L.O.Q: حد التقدير                |
| S.D: الانحراف القياسي | xi: القراءة لكل امتصاصية         |
| X': المعدل            | N: عدد القراءات                  |



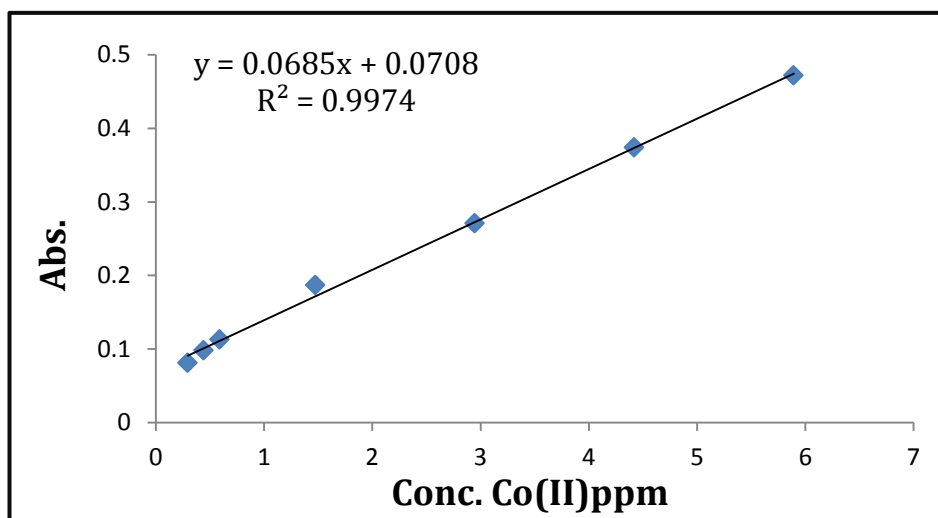
الشكل (23-3) منحنى المعايرة لمعقد الكوبلت II مع الكاشف (CMHPHB)



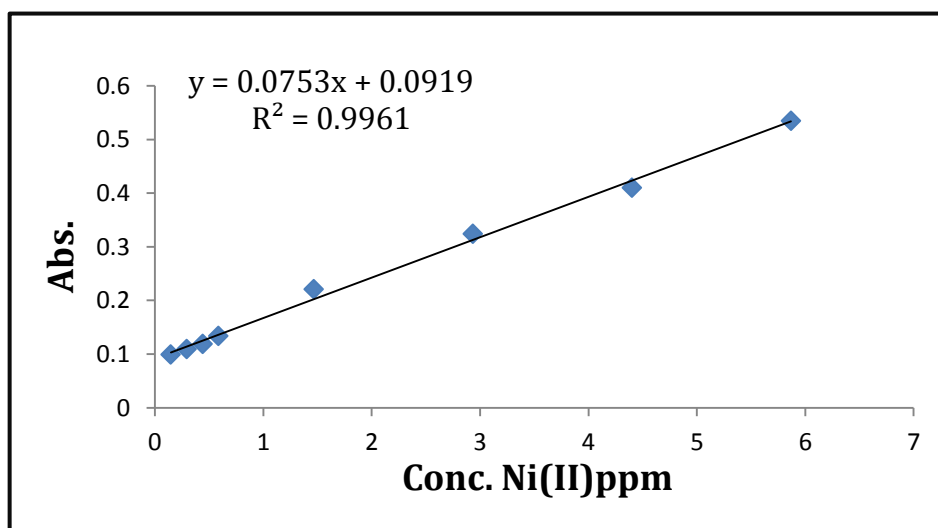
الشكل (24-3) منحنى المعايرة لمعقد النيكل II مع الكاشف (CMHPHB)



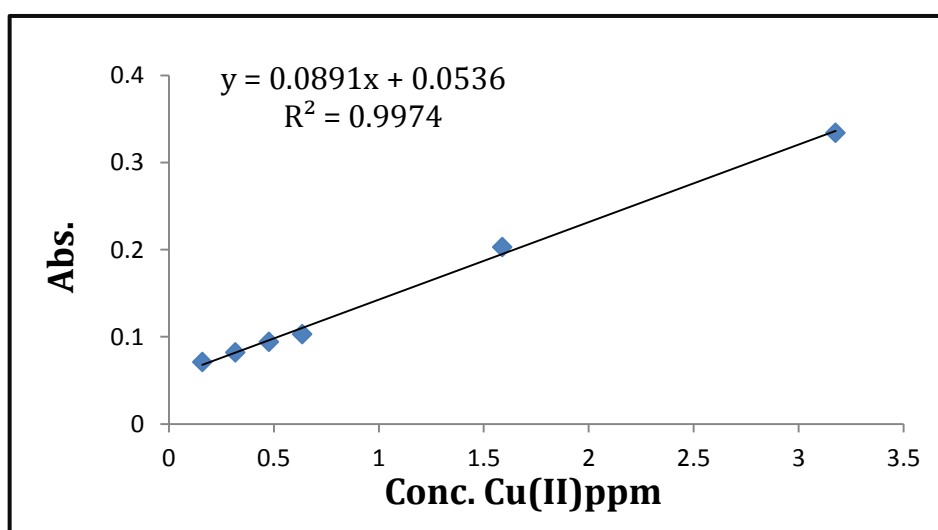
الشكل (25-3) منحنى المعايرة لمعقد النحاس II مع الكاشف (CMHPHB)



الشكل (26-3) منحنى المعايرة لمعقد الكوبلت II مع الكاشف (MTMHC)



الشكل (27-3) منحنى المعايرة لمعقد النيكل II مع الكاشف (MTMHC)



الشكل (28-3) منحنى المعايرة لمعقد النحاس II مع الكاشف (MTMHC)

ولبيان كيفية اجراء الحسابات التالية سوف نجد بيانات معقد الكوبلت (II) عن طريق المعادلات التي سبق ذكرها اعلاه وكما يلي:

$$A = \varepsilon bc$$

b: طول مسار الخلية ويساوي 1cm

$$0.316 = \varepsilon \times 1 \times 0.5 \times 10^{-5} \longrightarrow \varepsilon = 6.32 \times 10^4 \text{ L/mol.cm}$$

$$S = \frac{At.wt}{\varepsilon} = \frac{58.933}{6.32 \times 10^4} = 9.3248 \times 10^{-4} \mu\text{g/cm}^2$$

$$S.D_{\text{Blank}} = 0.0027$$

$$L.O.D = \frac{3 S.D}{\text{Slope}} = \frac{3 \times 0.0027}{0.0823} = 0.0984 \text{ ppm}$$

$$L.O.Q = \frac{10 S.D}{\text{Slope}} = \frac{10 \times 0.0027}{0.0823} = 0.3280 \text{ ppm}$$

جدول (12-3) التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت وقيم كل من معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومعامل الارتباط وحدي الكشف والتقدير للمعادن مع الكاشف (CMHPHB)

معقد الأيون الفلزي	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت (ppm)	0.2946 – 5.893	0.2934 – 5.869	0.476 – 6.354
معامل الامتصاص المولاري (ε) L/mol.cm	$6.32 \times 10^4$	$5.52 \times 10^4$	$1.08 \times 10^4$
حساسية ساندل ( $\mu\text{g/cm}^2$ )	$9.3248 \times 10^{-4}$	$1.0632 \times 10^{-3}$	$5.8833 \times 10^{-3}$
معادلة الخط المستقيم	$y=0.0823x+0.3031$	$y= 0.0391x+0.264$	$y=0.0563x+0.0674$
الميل	0.0823	0.0391	0.0563
معامل الارتباط $R^2$	0.9953	0.9963	0.9919
حد الكشف L.O.D	0.0984	0.2071	0.1438
حد التقدير L.O.Q	0.3280	0.6905	0.4795

جدول (13-3) التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت وقيم كل من معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومعامل الارتباط وحدي الكشف والتقدير للمعقدات مع الكاشف (MTMHC)

معقد الأيون الفلزي	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت (ppm)	0.2946 – 5.893	0.1467 – 5.869	0.1588 – 3.177
معامل الامتصاص المولاري (ε) L/mol.cm	$1.62 \times 10^4$	$3.96 \times 10^4$	$2.84 \times 10^4$
حساسية ساندل ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	$3.6378 \times 10^{-3}$	$1.482 \times 10^{-3}$	$2.2373 \times 10^{-3}$
معادلة الخط المستقيم	$y=0.0685x+0.0708$	$y=0.0753x+0.0919$	$y=0.0891x+0.0536$
الميل	0.0685	0.0753	0.0891
معامل الارتباط $R^2$	0.9974	0.9961	0.9974
حد الكشف L.O.D	0.1445	0.1147	0.0471
حد التقدير L.O.Q	0.4817	0.3824	0.1683

### 7.7.3- دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة

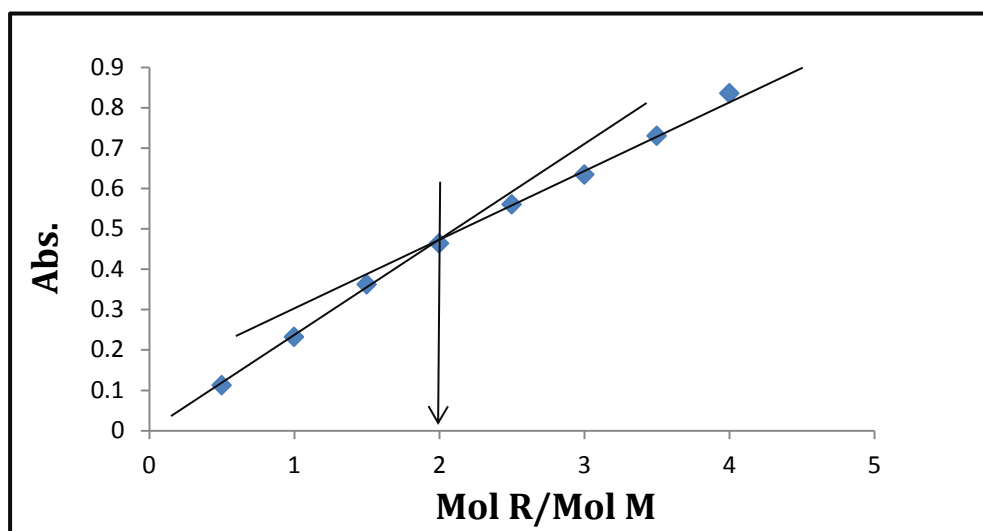
#### Studying the Stoichiometry of Complex Compositions

عُينت نسبة (فلز: كاشف) للمعقدات قيد الدراسة باستخدام طريقتي النسب المولية (Mole ratio method) والتغيرات المستمرة (Continuous variation method) وبينت النتائج أن جميع المعقدات كانت بنسبة مولية فلز : كاشف (2:1)

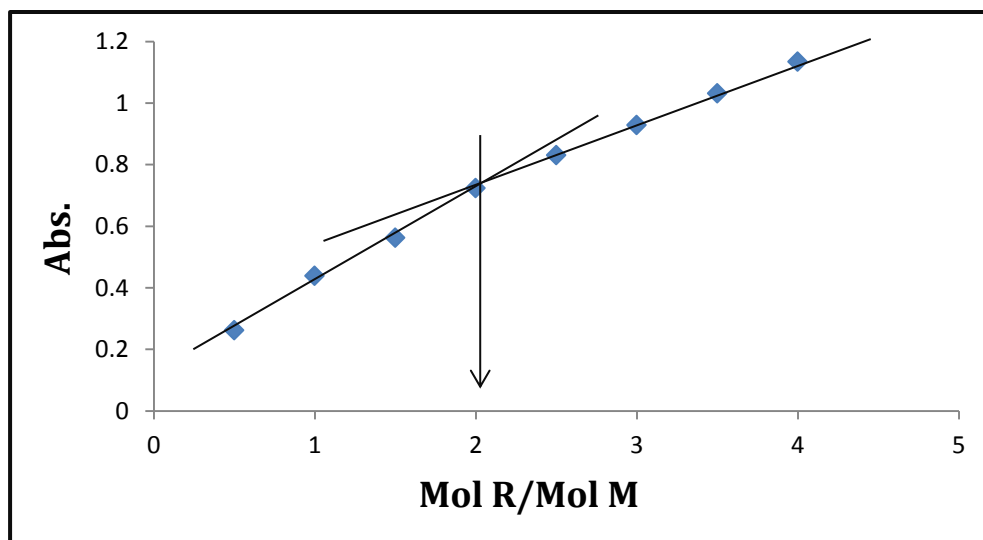
#### Mole Ratio Method

#### 1.7.7.3- طريقة النسب المولية

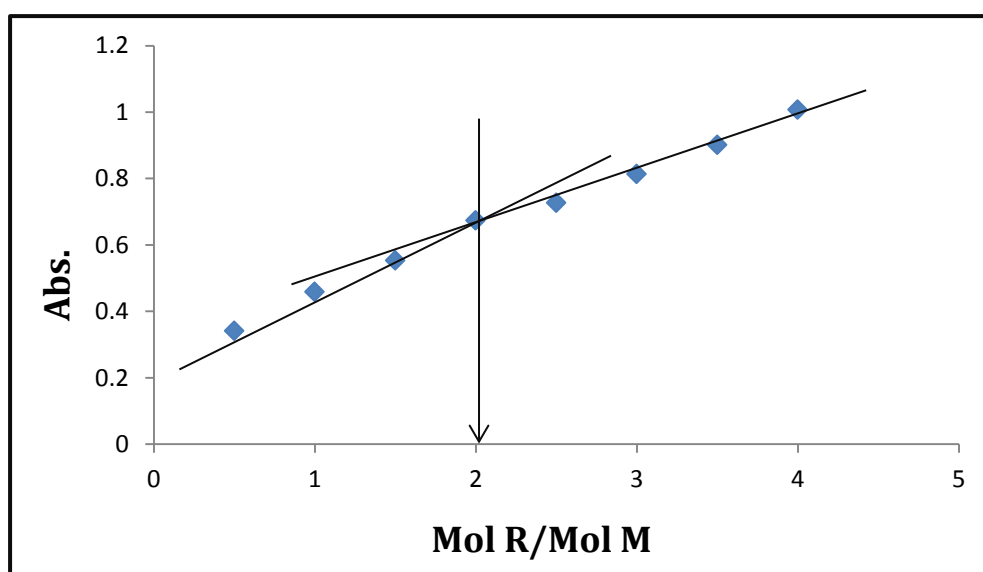
تعد من الطرائق الأكثر شيوعاً وبساطة في تحديد الصيغ المحتملة فضلاً عن اعطائها نتائج جيدة، وفي هذه الطريقة تم أخذ حجم ثابت من محاليل الأيونات الفلزية وحجوم مختلفة من محاليل الكاشفين وتبين النتائج لجميع المعقدات المحضرة قيد الدراسة مع الكاشفين (CMHPHB) و (MTMHC) هي بنسبة (2:1) (فلز: كاشف) كما موضح في الأشكال (29-3), (30-3), (31-3), (32-3), (33-3) و (34-3).



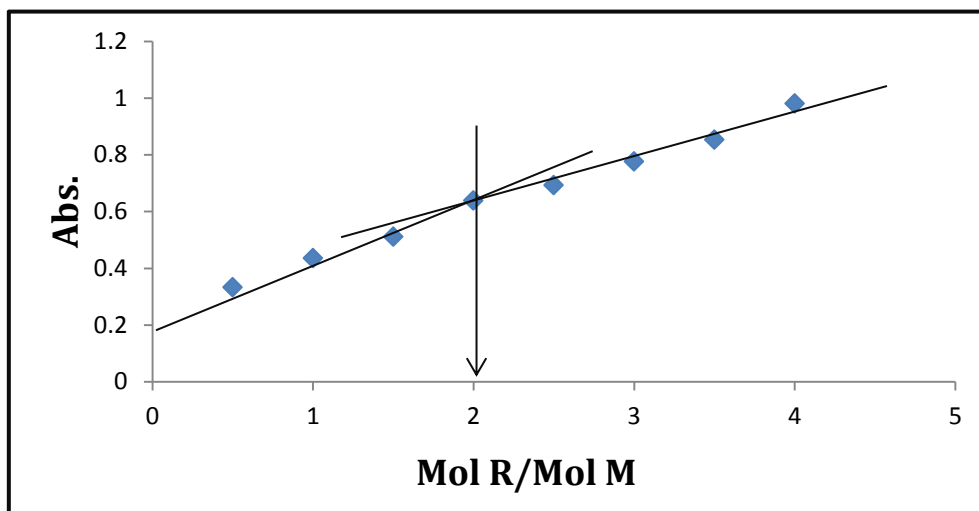
الشكل (29-3) النسبة المولية لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف الاول (CMHPHB)



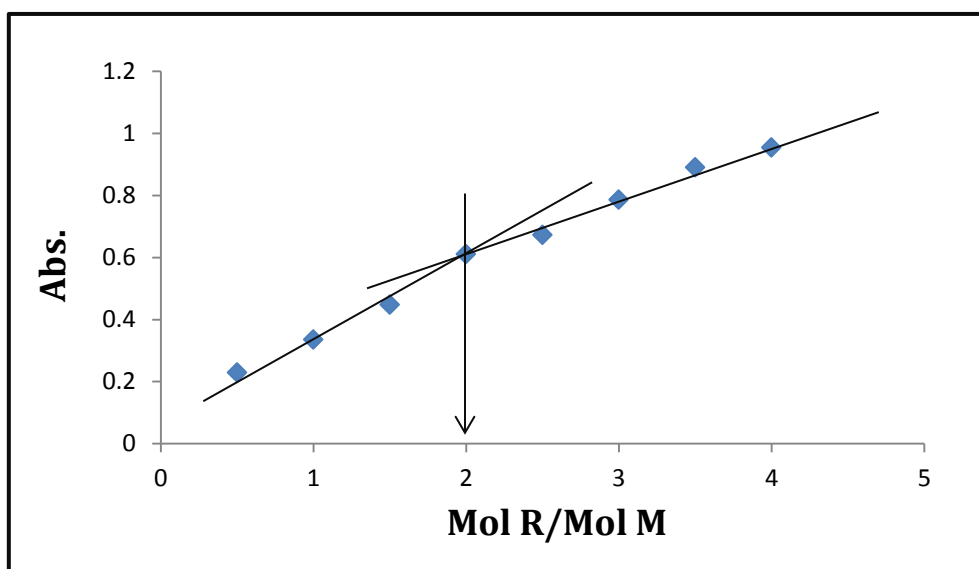
الشكل (30-3) النسبة المولية لمعقد النيكل (II) مع الكاشف الاول (CMHPHB)



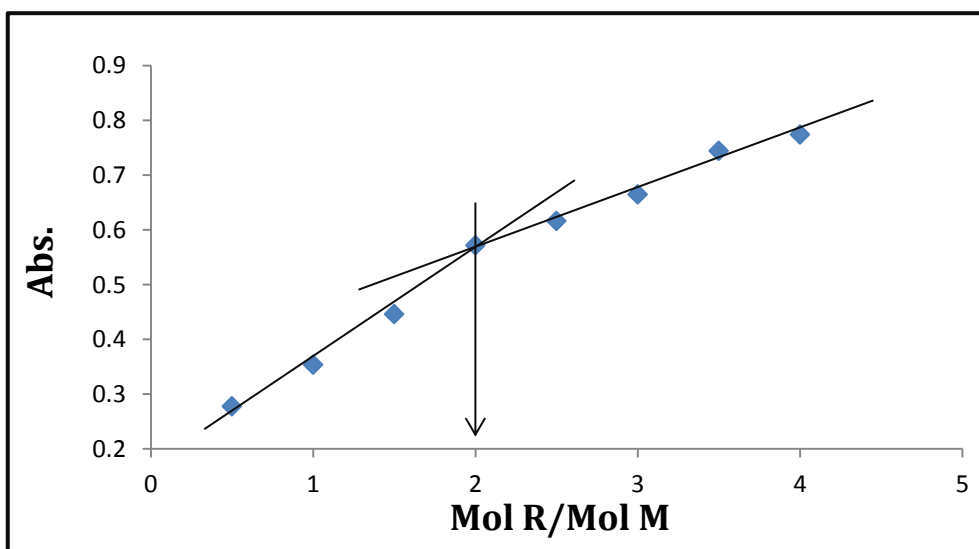
الشكل (31-3) النسبة المولية لمعقد النحاس (II) مع الكاشف الاول (CMHPHB)



الشكل (32-3) النسبة المولية لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف الثاني (MTMHC)



الشكل (33-3) النسبة المولية لمعقد النيكل (II) مع الكاشف الثاني (MTMHC)

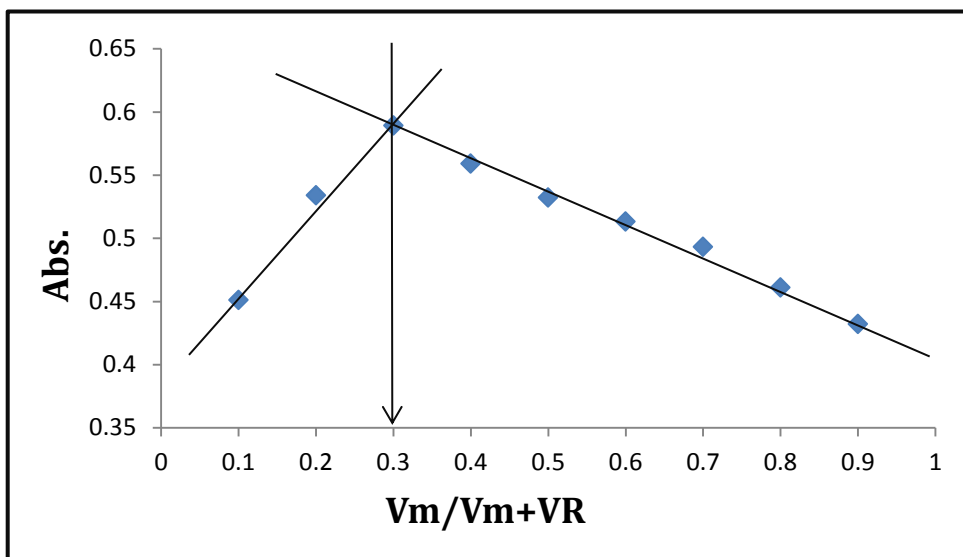


الشكل (34-3) النسبة المولية لمعقد النحاس (II) مع الكاشف الثاني (MTMHC)

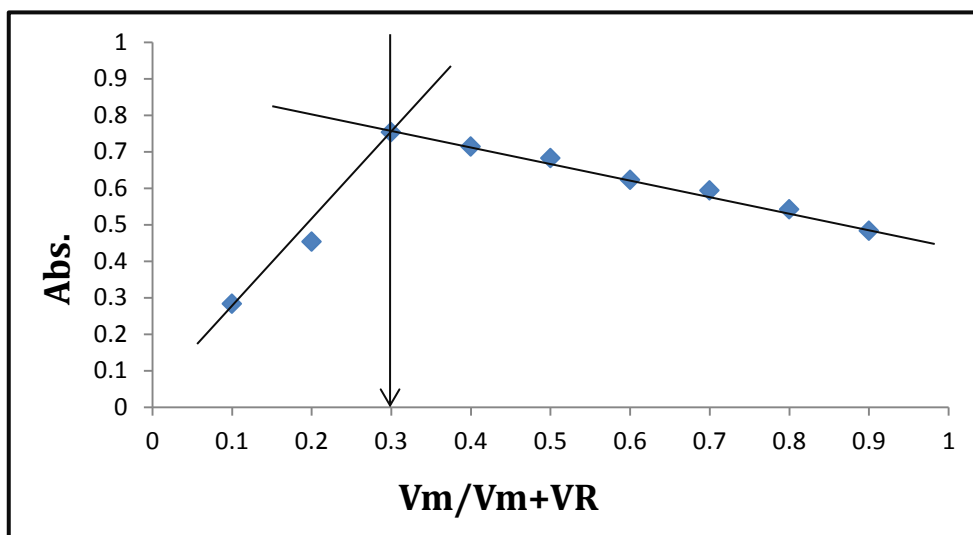
Continuous Variation Method

2.7.7.3- طريقة التغيرات المستمرة (جوب)

في هذه الطريقة مُزج حجوم مختلفة من محاليل الأيونات الفلزية مع حجوم مختلفة من محاليل الكاشفين وتبين من النتائج أن نسبة ( فلز : كاشف ) هي (2:1) لجميع المعقدات المحضرة مع الكاشفين (CMHPHB) و (MTMHC) كما موضح في الأشكال (35-3), (36-3), (37-3), (38-3), (39-3) و (40-3).

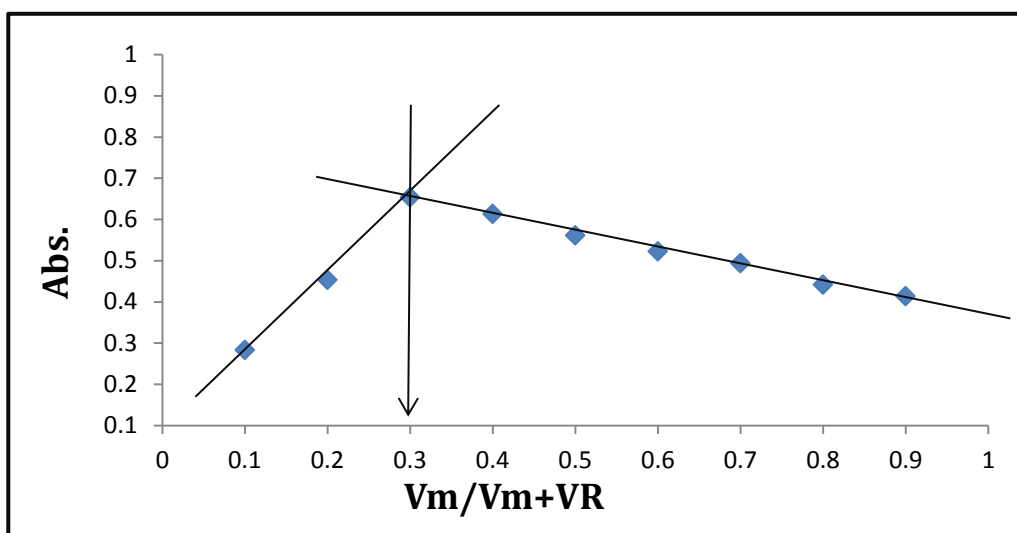


الشكل (35-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف (CMHPHB)

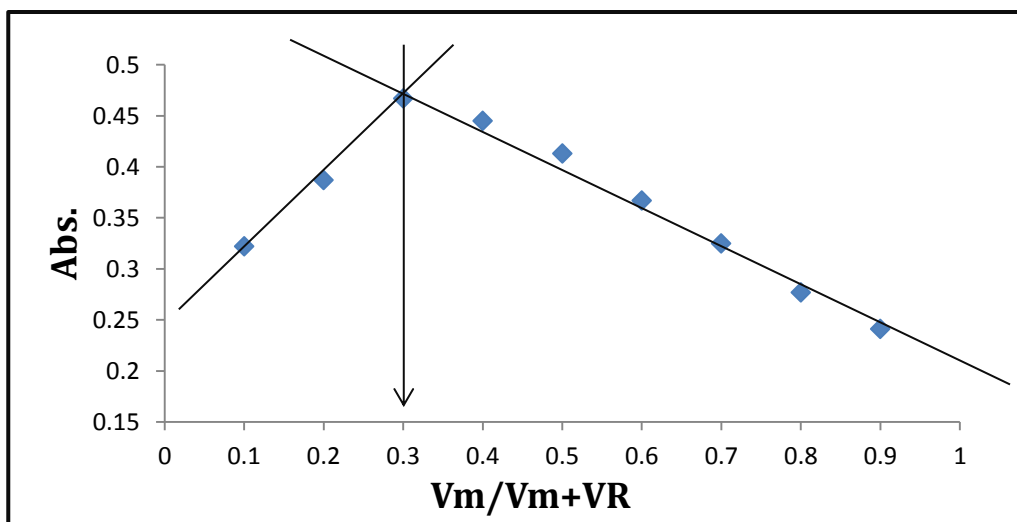


الشكل (36-3) التغيرات المستمرة لمعقد النيكل (II) مع الكاشف (CMHPHB)

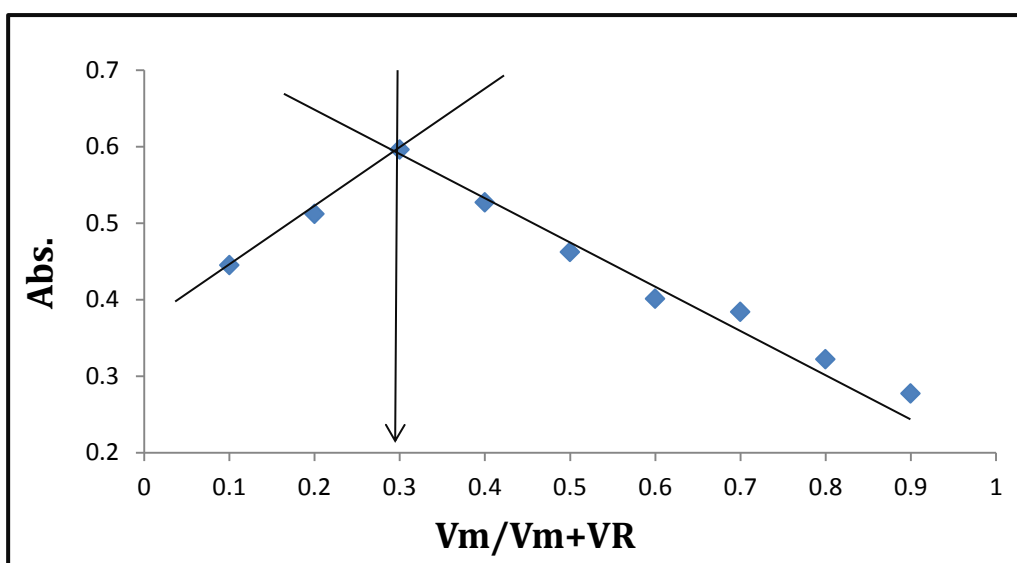




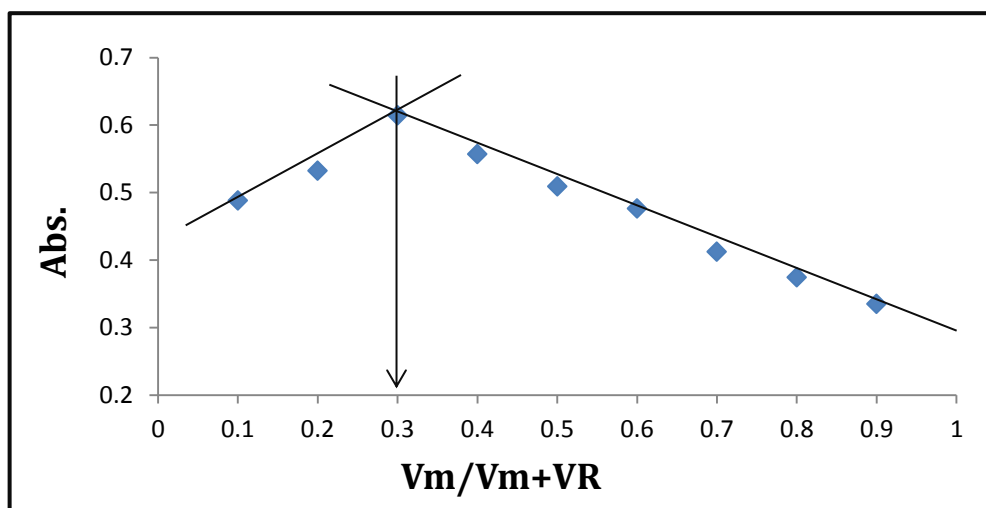
الشكل (37-3) التغيرات المستمرة لمعقد النحاس (II) مع الكاشف (CMHPHB)



الشكل (38-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف (MTMHC)



الشكل (39-3) التغيرات المستمرة لمعقد النيكل (II) مع الكاشف (MTMHC)



الشكل (3-40) التغيرات المستمرة لمعقد النحاس (II) مع الكاشف (MTMHC)

### 8.7.3- حساب ثابت الأستقرارية

#### Calculation of the Stabilization constant for Complexes

تم دراسة أستقراريه المعقدات المحضرة مع الكاشفين وذلك عن طريق حساب درجة التفكك وثابت الأستقرارية لمعقدات الأيونات الفلزية بالاعتماد على قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها, إذ يمكن اللجوء إلى الطرائق الطيفية في حساب ثوابت الأستقرارية للمعقدات المحضرة في محاليلها لاسيما إذا كانت المعقدات المعنية ملونة وقد حسبت الثوابت المشار إليها بالاستعانة بالمعادلات المذكورة آنفا في الفقرة (8.8.2) في الفصل الثاني والنتائج موضحة في الجدولين (3-14) و (3-15).

#### جدول (3-14) قيم درجة التفكك وثابت الأستقرارية للمعقدات المحضرة مع الكاشف (CMHPHB)

The controlling metal ion	As Value	Am Value	$\alpha$	$K_{st}$ L.mole <sup>-1</sup>	$K_{inst}$ mole.L <sup>-1</sup>	Log $K_{st}$
Co(II)	0.463	0.835	0.4455	$1.5678 \times 10^8$	$6.378 \times 10^{-9}$	8.1952
Ni(II)	0.841	1.275	0.3403	$4.1850 \times 10^8$	$2.3894 \times 10^{-9}$	8.6216
Cu (II)	0.674	1.007	0.3306	$4.6314 \times 10^8$	$2.1591 \times 10^{-9}$	8.6657

#### جدول (3-15) قيم درجة التفكك وثابت الأستقرارية للمعقدات المحضرة مع الكاشف (MTMHC)

The controlling metal ion	As Value	Am Value	$\alpha$	$K_{st}$ L.mole <sup>-1</sup>	$K_{inst}$ mole.L <sup>-1</sup>	Log $K_{st}$
Co(II)	0.638	0.981	0.3496	$3.8054 \times 10^8$	$2.6278 \times 10^{-9}$	8.5804
Ni(II)	0.611	0.954	0.3595	$3.4463 \times 10^8$	$2.9016 \times 10^{-9}$	8.5373
Cu (II)	0.572	0.794	0.2795	$8.2495 \times 10^8$	$1.2121 \times 10^{-9}$	8.9164

9.7.3- دراسة تعيين الدوال الترموداينمكية للمعقدات

**Determination of Thermodynamic Function of complexes**

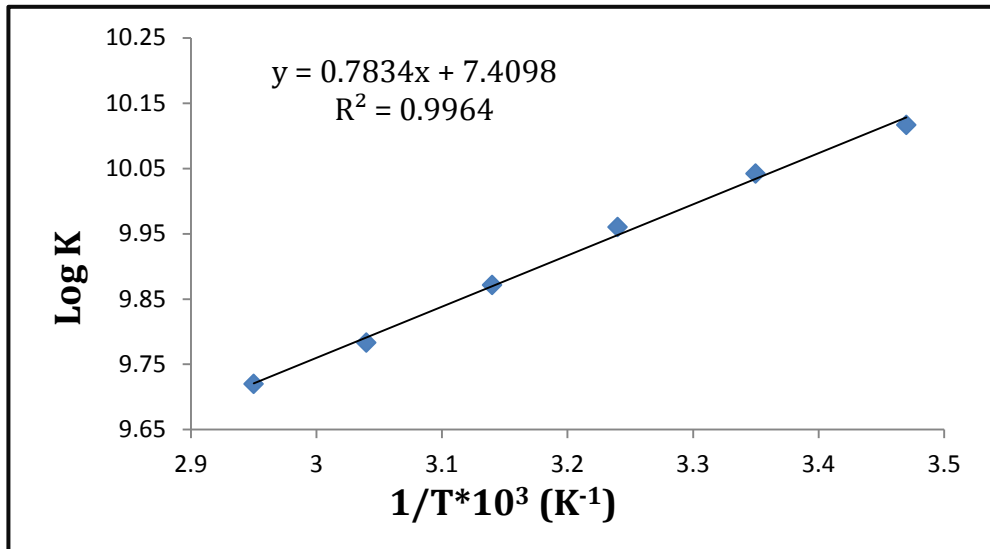
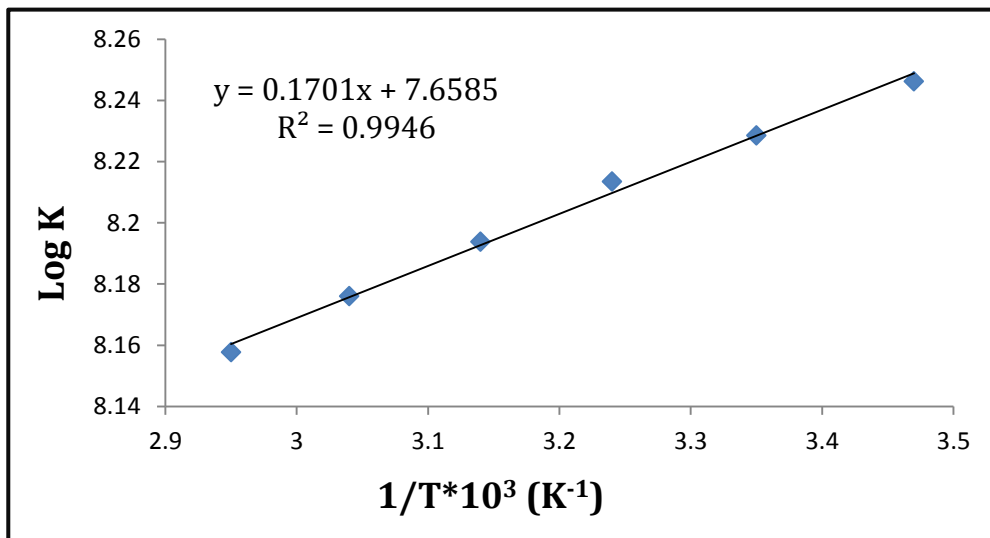
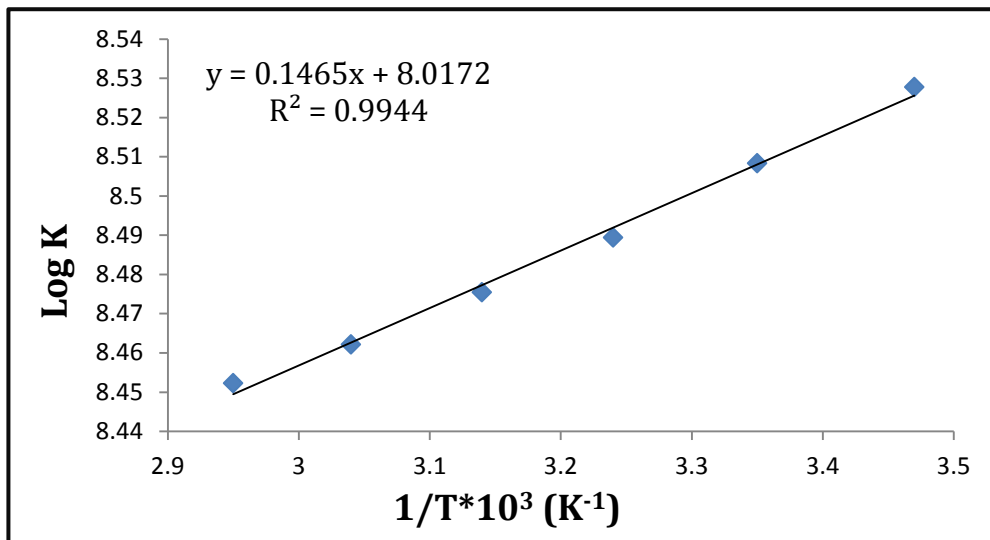
تهدف هذه الدراسة إلى معرفة تأثير درجة الحرارة على الدوال الديناميكية الحرارية لمعقدات الأيونات الفلزية , حيث تم حساب ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) عن طريق المعادلات المذكورة في الفصل الثاني الفقرة (9.8.2) وكما هو مبين في الجدولين (16-3) و(17-3) وكذلك الأشكال من (3-41) إلى (3-46). يتضح من النتائج في أن قيمة المحتوى الحراري السالبة ( $\Delta H$ ) تشير إلى أن التفاعل باعث للحرارة، وهذا بسبب الترابط القوي بين أيون المعدن والكاشف لتكوين المعقد، وأن قيم ( $\Delta G$ ) السالبة تشير إلى تلقائية التفاعل، وكما هو معروف فإن القيمة الموجبة للإنتروبي ( $\Delta S$ ) هي مقياس للعشوائية، لذا فإن نقصان قيمة ( $\Delta S$ ) دلالة على دفع التفاعل باتجاه اليمين أي باتجاه النواتج وتكوين المعقد.

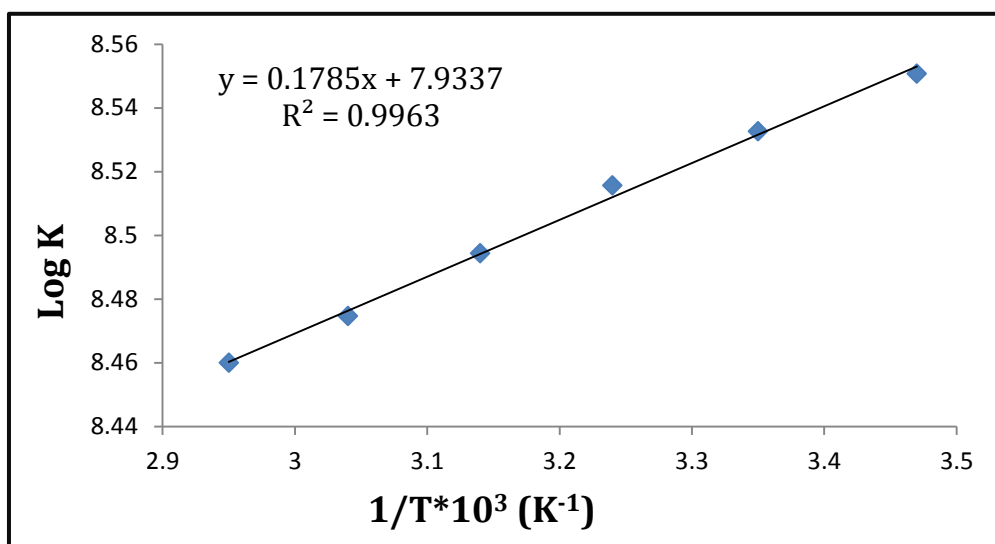
**جدول (16-3) قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعقدات الكاشف الأول (CMHPHB) وعند درجات حرارة مختلفة .**

Metal ion complex	T(K)	1/T×10 <sup>3</sup> (k <sup>-1</sup> )	Log K <sub>st</sub>	-ΔG° (KJ/mole)	-ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (KJ/mole.k)
Co(II)	288	3.47	8.2462	45.4645	0.0149	0.157858
	298	3.35	8.2285	46.9421		0.157519
	308	3.24	8.2135	48.4289		0.157232
	318	3.14	8.1938	49.8813		0.156855
	328	3.04	8.176	51.3382		0.156515
	338	2.95	8.1577	52.785		0.156164
Ni(II)	288	3.47	10.1163	55.7850	0.00141	0.1936
	298	3.35	10.0419	57.2975		0.1922
	308	3.24	9.9599	58.7367		0.1906
	318	3.14	9.8712	60.1036		0.1889
	328	3.04	9.7830	61.4398		0.1872
	338	2.95	9.7195	62.9020		0.1860
Cu(II)	288	3.47	8.5277	47.02495	0.0028	0.16327
	298	3.35	8.5083	48.54707		0.1629
	308	3.24	8.4893	50.06412		0.16254
	318	3.14	8.4754	51.60494		0.16227
	328	3.04	8.4621	53.14421		0.16202
	338	2.95	8.4522	54.70039		0.16183

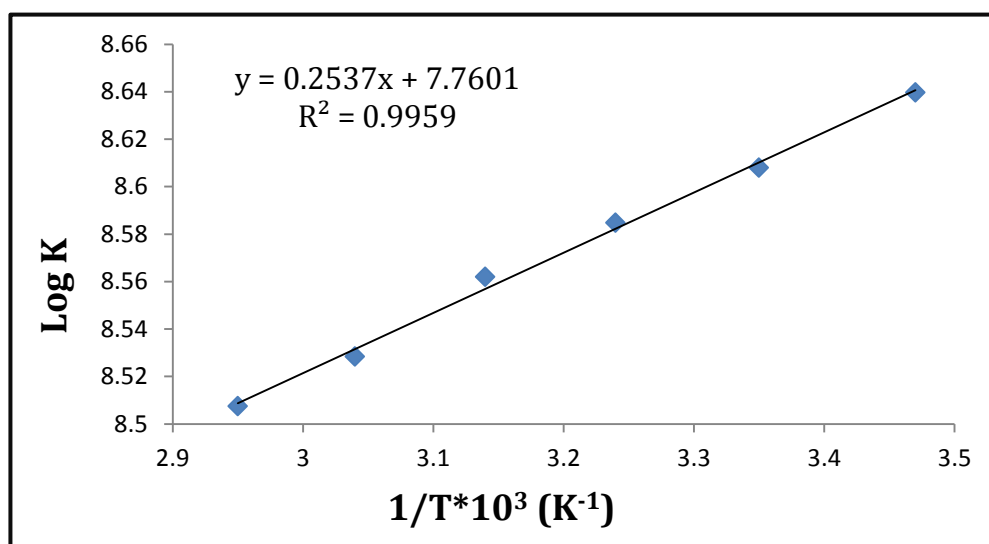
جدول (17-3) قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعقدات الكاشف الثاني (MTMHC) وعند درجات حرارة مختلفة .

Metal ion complex	T(K)	$1/T \times 10^3$ (k <sup>-1</sup> )	Log K <sub>st</sub>	$-\Delta G^\circ$ (KJ/mole)	$-\Delta H^\circ$ (KJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (KJ/k.mole)
Co(II)	288	3.47	8.5507	47.1433	0.00342	0.1602
	298	3.35	8.5326	48.6770		0.1599
	308	3.24	8.5156	50.2102		0.1596
	318	3.14	8.4943	51.7107		0.1591
	328	3.04	8.4746	53.2131		0.1588
	338	2.95	8.4599	54.7404		0.1585
Ni(II)	288	3.47	8.6396	47.6334	0.00485	0.1653
	298	3.35	8.6080	49.1070		0.1647
	308	3.24	8.5848	50.6181		0.1643
	318	3.14	8.562	52.1228		0.1638
	328	3.04	8.5283	53.5503		0.1632
	338	2.95	8.5075	55.0483		0.1628
Cu(II)	288	3.47	8.9595	49.3972	0.00386	0.1715
	298	3.35	8.9392	50.9965		0.1711
	308	3.24	8.9186	52.5864		0.1707
	318	3.14	8.8908	54.1245		0.1701
	328	3.04	8.8742	55.7223		0.1698
	338	2.95	8.8574	57.3124		0.1695

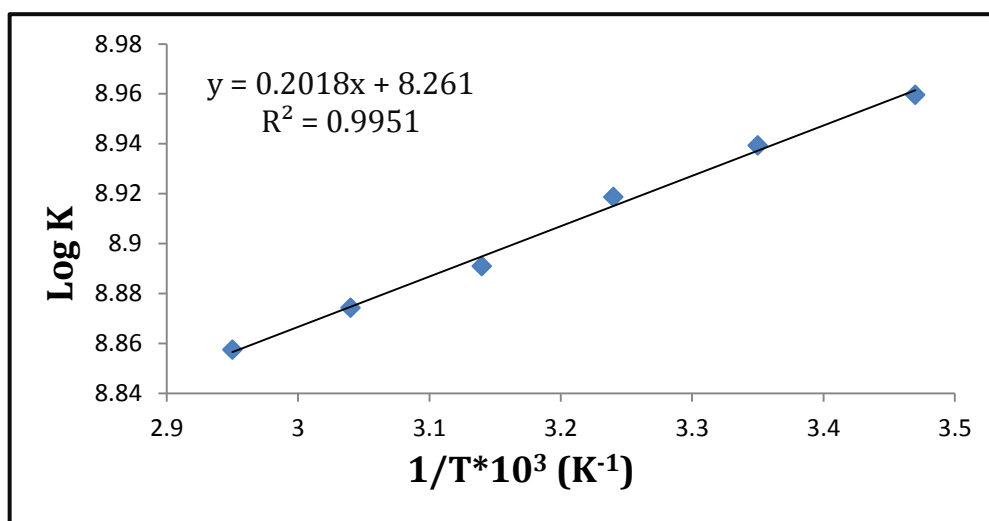
الشكل (41-3) العلاقة بين  $\text{Log Kst}$  و  $1/T$  لمعقد الكوبلت مع الكاشف (CMHPHB)الشكل (42-3) العلاقة بين  $\text{Log Kst}$  و  $1/T$  لمعقد النيكل مع الكاشف (CMHPHB)الشكل (43-3) العلاقة بين  $\text{Log Kst}$  و  $1/T$  لمعقد النحاس مع الكاشف (CMHPHB)



الشكل (44-3) العلاقة بين  $\text{Log Kst}$  و  $1/T$  لمعدد الكوبلت مع الكاشف (MTMHC)



الشكل (45-3) العلاقة بين  $\text{Log Kst}$  و  $1/T$  لمعدد النيكل مع الكاشف (MTMHC)



الشكل (46-3) العلاقة بين  $\text{Log Kst}$  و  $1/T$  لمعدد النحاس مع الكاشف (MTMHC)

## Statistical Treatment of the Results

## 10.7.3- المعالجة الاحصائية للنتائج

## Precision

## 1.10.7.3- التوافق

لمعرفة توافقية الطريقة المستخدمة تم حساب الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المنوي (R.S.D%) للمعادن المتكونة لكلا الكاشفين بالاعتماد على خمسة قراءات لكل معقد بثلاث تراكيز مختلفة, بوساطة النتائج في الجدولين (18-3) و (19-3) تبين أن الطريقة المستخدمة ذات توافقية عالية.

جدول (18-3) قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي لمعادن الكاشف (CMHPHB)

Metal ion complex	Conc.of ion(ppm)	S.D	R.S.D%
Co(II)	0.2946	0.0012	0.3779
	1.4733	0.0019	0.4226
	5.893	0.00095	0.1202
Ni(II)	0.2934	0.0011	0.3976
	0.5869	0.0017	0.5923
	5.869	0.0027	0.5380
Cu(II)	1.588	0.0018	1.1042
	4.765	0.0012	0.3196
	6.354	0.0016	0.3501

جدول (19-3) قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي لمعادن الكاشف (MTMHC)

Complex of metal ion	Conc.of ion(ppm)	S.D	R.S.D%
Co(II)	0.4419	0.00098	1.0176
	2.9466	0.0011	0.4017
	4.4199	0.0017	0.4511
Ni(II)	0.1467	0.0013	1.2720
	0.5869	0.0017	1.2611
	4.4017	0.0024	0.5794
Cu(II)	0.635	0.0018	1.7045
	1.588	0.00107	0.5239
	3.177	0.0021	0.6250

2.10.7.3- الضبط

Accuracy

تم ايجاد دقة الطريقة الطيفية التحليلية عن طريق حساب الخطأ النسبي المنوي (Erel%) ونسبة الاستيعادية (Re%) للمعدات المتكونة مع الكاشفين كما موضح في الجدولين (20-3) و (21-3) ومنها أستنتج أن الطريقة الطيفية ذات دقة وضبط جيدين في تقدير الأيونات الفلزية.

جدول(20-3) قيم الخطأ المطلق والخطأ النسبي المنوي ونسبة الاستيعادية لمعدات الكاشف الأول (CMHPHB)

Complex of metal ion	Analytical value(ppm)	d	Erel%	Re%
Co(II)	0.2946	-0.0012	-0.37	99.63
	1.4733	-0.0005	-0.11	99.89
	5.893	-0.0013	-0.16	99.84
Ni(II)	0.2934	-0.0006	-0.21	99.79
	0.586	0.0030	1.04	101.04
	5.869	-0.0008	-0.159	99.84
Cu(II)	1.588	-0.0040	-2.45	97.55
	4.765	-0.0004	-0.10	99.90
	6.354	0.0010	0.21	100.21

جدول(21-3) قيم الخطأ المطلق والخطأ النسبي المنوي ونسبة الاستيعادية لمعدات الكاشف الثاني (MTMHC)

Complex of metal ion	Analytical value (ppm)	d	Erel%	Re%
Co(II)	0.4419	0.0017	1.76	101.76
	2.9466	-0.0028	-1.02	98.98
	4.4199	-0.0028	-0.74	99.26
Ni(II)	0.1467	-0.0032	-3.13	96.87
	0.5869	-0.0008	-0.59	99.41
	4.4017	-0.0042	-1.01	98.99
Cu(II)	0.635	-0.0026	-2.46	97.54
	1.588	-0.0012	-0.58	99.42
	3.177	-0.0020	-0.59	99.41



11.7.3- تحضير المعقدات الصلبة

تم تحضير المعقدات الصلبة بالاعتماد على قيم النسب المولية والتغيرات المستمرة لكل معقد وتثبيت الظروف الفضلي المتبعة في تحضيرها وذلك بإذابة أملاح الأيونات الفلزية بالمحلول المنظم عند الدالة الحامضية الفضلي لكل معقد محضر قيد الدراسة وإذابة الكاشف بالإيثانول المطلق ومزجها معا وتم تسخين المزيج لمدة ساعة إلى ساعة ونصف وتم تكوين راسب ثم ترك ليجف وتم إعادة بلورته بالإيثانول المطلق حيث اتصفت المعقدات بأن لها ألواناً زاهية حيث تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية لها ويبين الجدولين (22-3) و(23-3) الصيغة الجزيئية واللون ونسبة الناتج للمعقدات الصلبة المحضرة .

جدول (22-3) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات الكاشف (CMHPHB)

الصيغة الجزيئية	اللون	درجة حرارة التفكك (°C)	نسبة الناتج %
[Co(C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	بني	185-187	72.6
[Ni(C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	بني محمر	192-194	77.5
[Cu(C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	أحمر	171-173	81

جدول(23-3) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات الكاشف (MTMHC)

الصيغة الجزيئية	اللون	درجة حرارة التفكك (°C)	نسبة الناتج
[Co(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	بني	188-190	79.2
[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	اخضر	164-166	86
[Cu(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	اصفر	203-205	73

12.7.3- ذوبانية المعقدات الصلبة

تم دراسة قابلية ذوبان الكاشفين والمعقدات الصلبة في عدد من المذيبات والنتائج مبينة في الجدولين (24-3) و (25-3)

الجدول (24-3) ذوبانية الكاشف (CMHPHB) ومعقداته في مذيبات مختلفة

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

الجدول (25-3) ذوبانية الكاشف (MTMHC) ومعقداته في مذيبات مختلفة

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

حيث أن: (+) إذابة تامه, (÷) إذابة جزئية, [7] غير ذائب

### 13.7.3- التوصيلية المولارية للمعقدات الصلبة

#### Molar Electrical Conductivity of complexes

تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) في مذيب الايثانول المطلق وعند درجة حرارة المختبر، وتبين من نتائج التوصيلية الموضحة في الجدولين (27-3) و(28-3) أن المعقدات تفتقر إلى الصفة الأيونية وهذه إشارة إلى أن الكرة التناسقية غير مشحونة، وهذا يعني أن الكلوريد الموجود في المعقدات يقع ضمن مجال التناسق، ويوضح الجدول (26-3) قيم التوصيلية المولارية لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة<sup>[117]</sup>.

جدول (26-3) قيم التوصيلية الكهربائية لبعض الألكتروليتات بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) في مذيبات مختلفة.

Solvent	Non-Electrolyte	Electrolyte Type			
		(1:1)	(1:2)	(1:3)	(1:4)
Ethanol	0-20	35-45	70-90	120	160
DMSO	0-20	30-40	70-80	-----	-----
DMF	0-30	65-90	150-170	200-240	300

جدول (27-3) قيم التوصيلية الكهربائية لمعقدات الكاشف (CMHPHB) في مذيب الايثانول

Molecular formula	Molar electrical conductivity ( $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ )
$[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4\text{S})\text{Cl}_2]$	15
$[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4\text{S})\text{Cl}_2]$	3
$[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4\text{S})\text{Cl}_2]$	10.5

جدول (28-3) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لمعقدات الكاشف (MTMHC) في مذيب الايثانول

Molecular formula	Molar electrical conductivity ( $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ )
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2)\text{Cl}_2]$	16
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2)\text{Cl}_2]$	14
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2)\text{Cl}_2]$	12.5

### 14.7.3- دراسة اطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة

#### Study the Fourier Transform – Infrared Spectroscopy

في هذه التقنية تم تشخيص الكاشفين ومعقداتهما في مدى تراوح بين  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  باستخدام بروميد البوتاسيوم KBr. لقد تم تحديد مواقع الحزم للكاشفين ومعقداتهما اذ تم تشخيص حزم الامتصاص للكاشفين وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصرهما مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات, تبدي معقدات هذه العناصر تشابها فيما بينها في معظم الاحيان في حين انها مختلفة تماما عن طيف الكاشف ويعود السبب لهذا التشابه إلى وجود نفس التأثيرات على اهتزاز المجاميع الفعالة للكاشف.

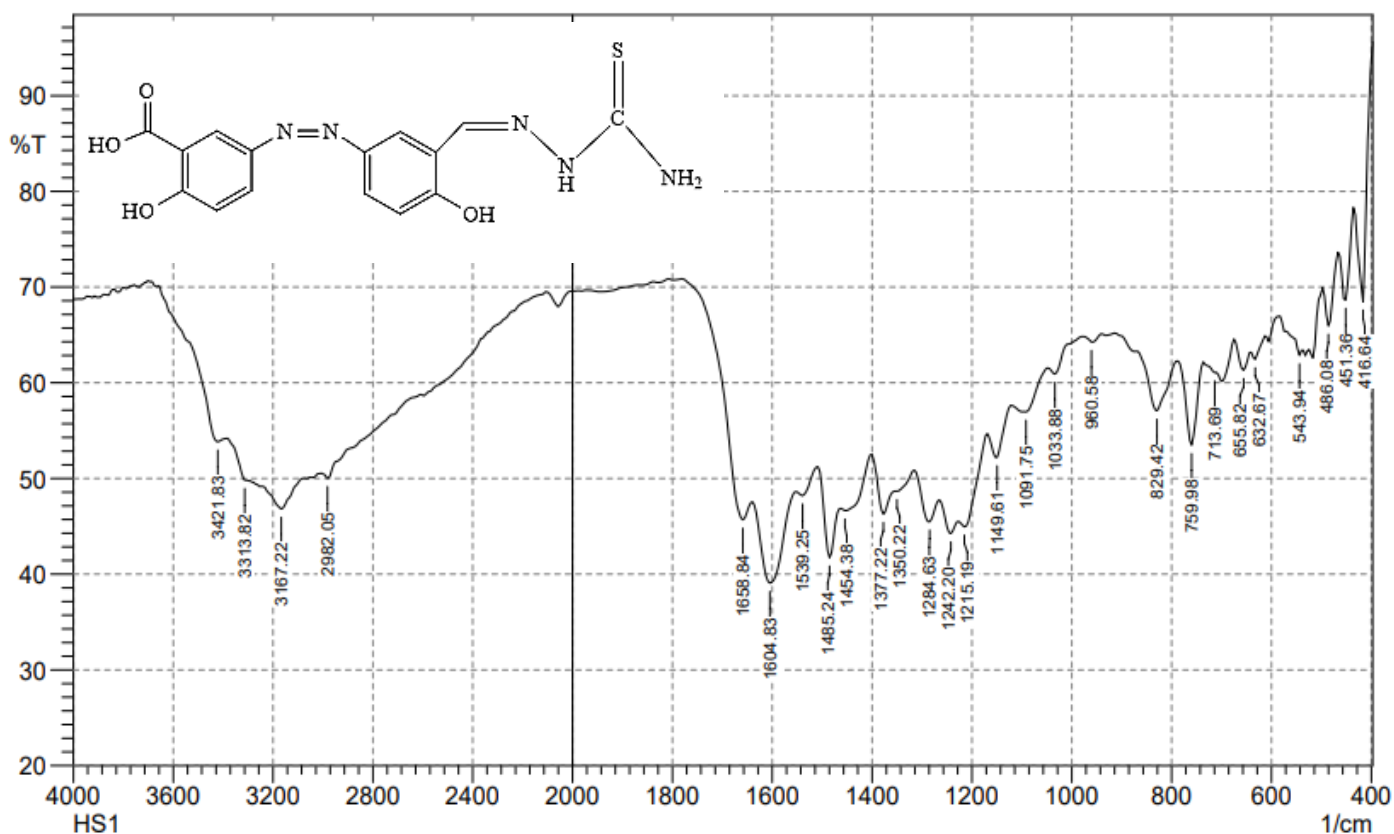
كذلك تم دراسة المنطقة المحصورة بين  $400-600 \text{ cm}^{-1}$  لتشخيص حزم الامتصاص الخاصة بأواصر (فلز – نتروجين) و (فلز – كبريت) فعند مقارنة طيف الكاشفين مع أطياف المعقدات لوحظ ظهور ترددات جديدة في أطياف المعقدات نتيجة لحدوث التناسق, فقد اظهرت اطياف المعقدات حزم امتصاص ضعيفة الى متوسطة الشدة عند هذه المنطقة تعزى الى اهتزازات الاصرة (M-N) و (M-S) وذلك لحصول انزياح واضح في المجموعة (C=N) والمجموعة (C=S).

يوضح الجدول (29-3) التغيرات الحاصلة في حزم الامتصاص للكاشف (CMHPHB) ومعقداته، وتوضح الاشكال (3-47)، (3-48)، (3-49) و (3-50) أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (CMHPHB) ومعقداته.

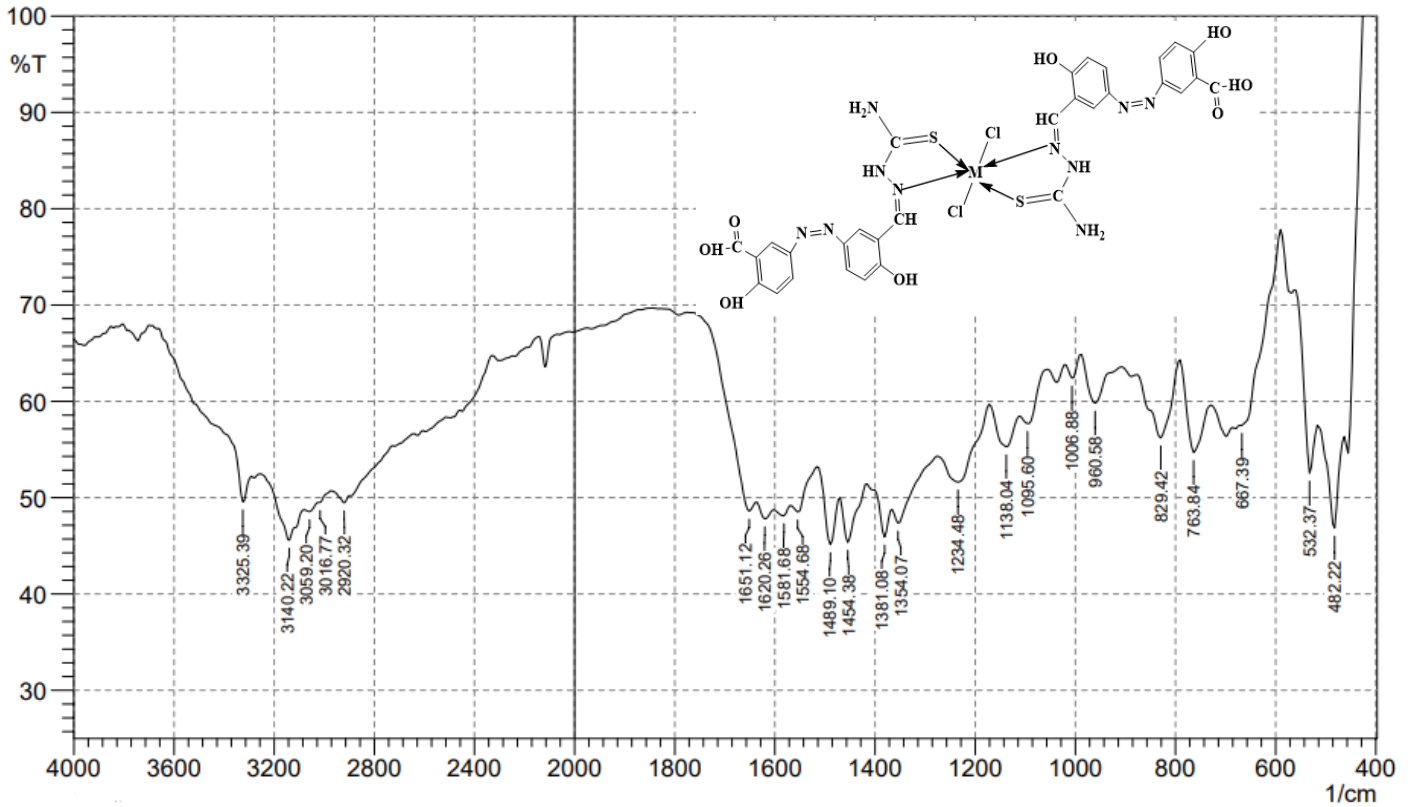
الجدول (29-3) مواقع حزم امتصاص أطيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (CMHPHB) ومعقداته الفلزية.

Compound	C=N	N=N	C=S	NH	M-N	M-S
Reagent (CMHPHB)	1604	1485	1149	3313	-	-
Co(II) complex	1620	1489	1138	3325	482	532
Ni(II) complex	1612	1481	1153	3414	466	597
Cu(II) complex	1612	1485	1157	-	470	597

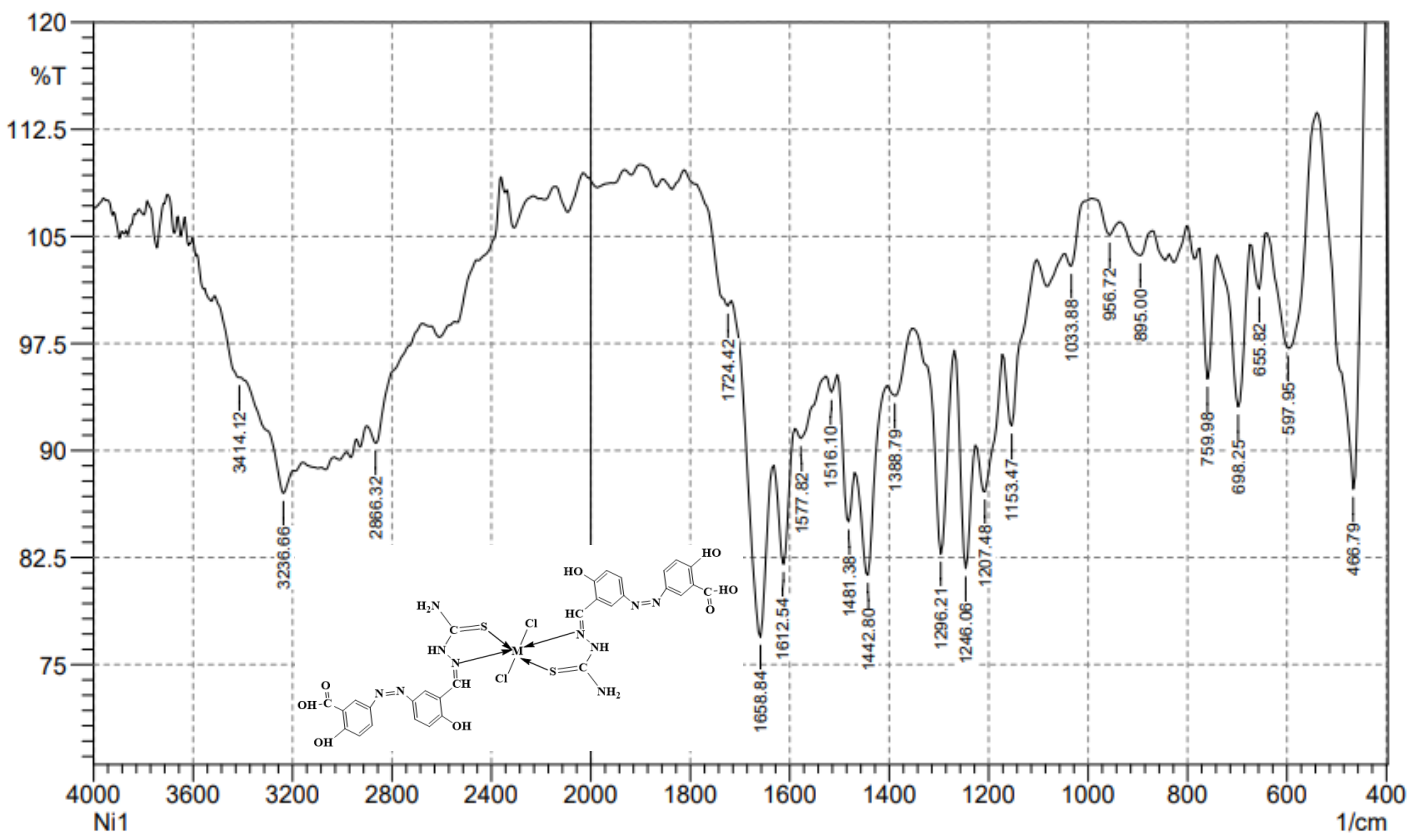
SHIMADZU



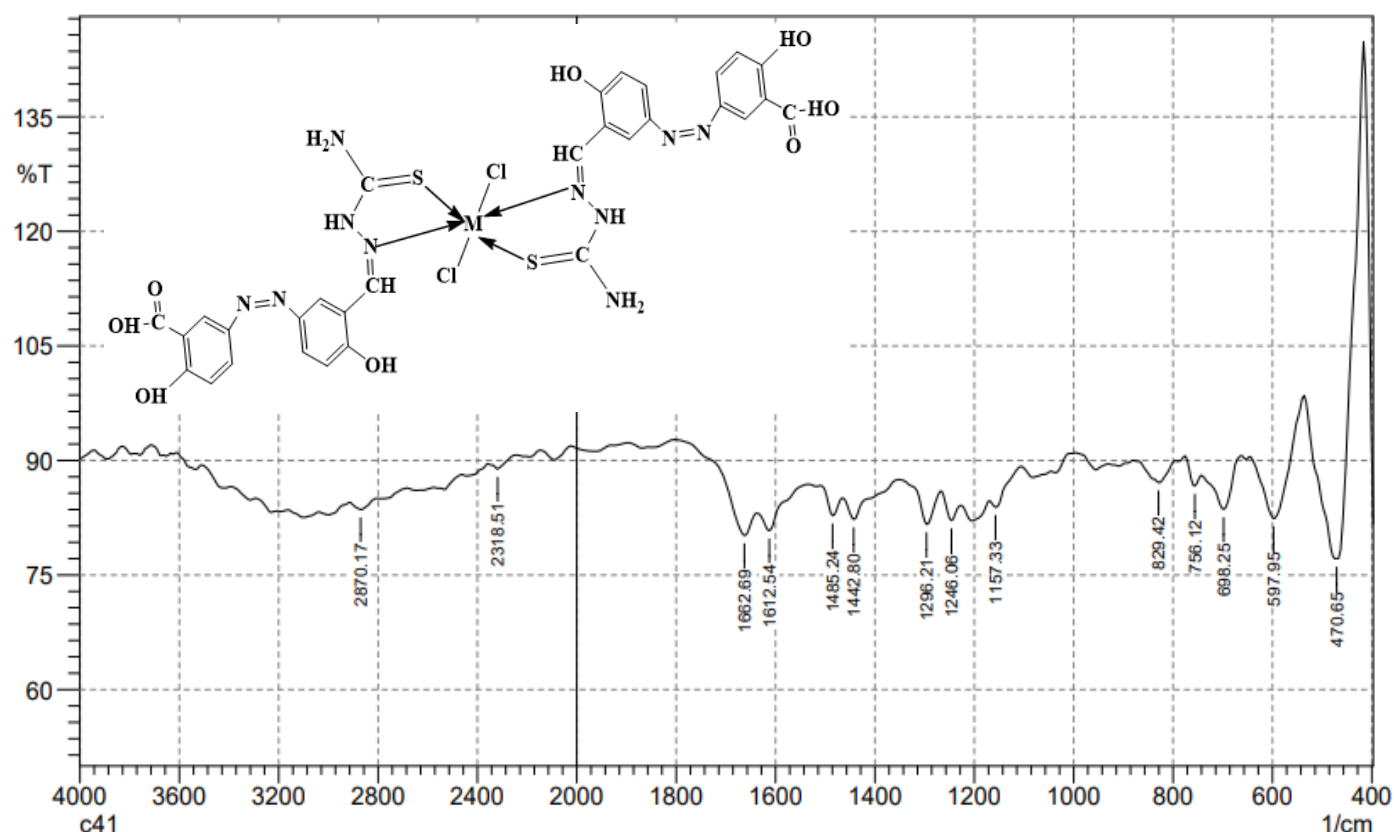
الشكل (47-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (CMHPHB)



الشكل (3-48) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف (CMHPHB)



الشكل (3-49) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) مع الكاشف (CMHPHB)

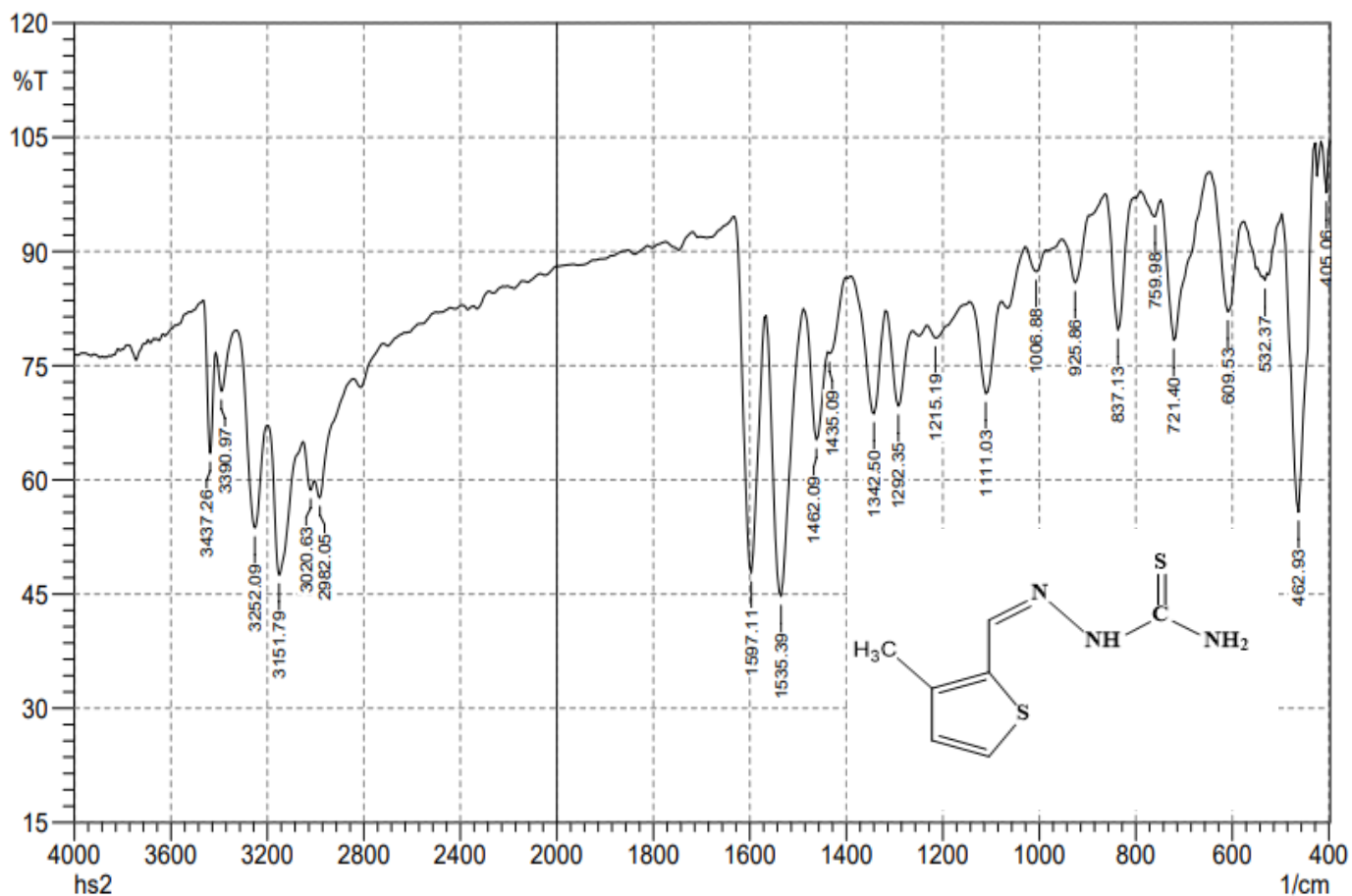


الشكل (30-50) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) مع الكاشف (CMHPHB)

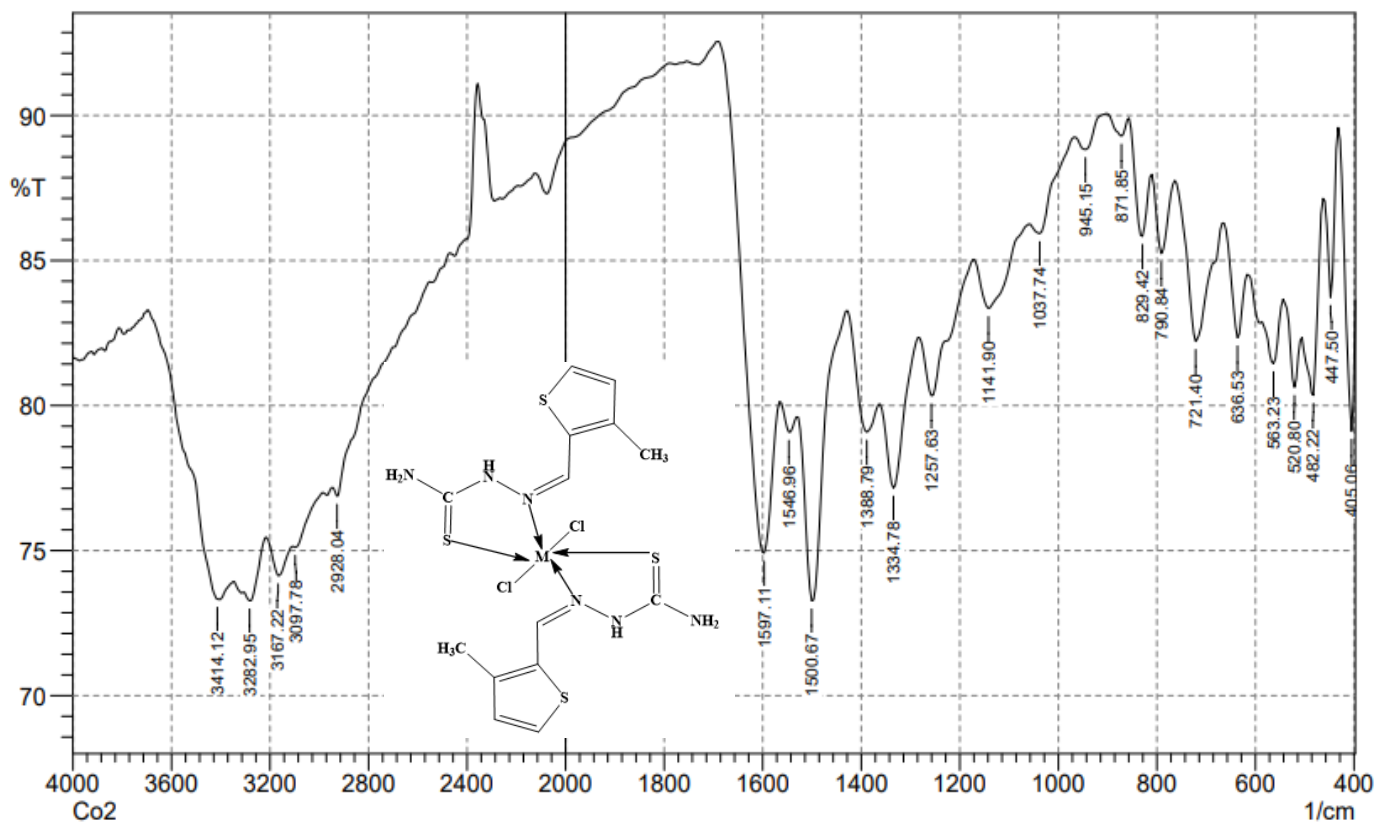
يوضح الجدول (30-3) التغييرات الحاصلة في حزم الامتصاص للكاشف (MTMHC) ومعقداته وتوضح الاشكال (30-51)، (30-52)، (30-53) و (30-54) أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (MTMHC) ومعقداته.

الجدول (30-3) مواقع حزم امتصاص أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (MTMHC) ومعقداته الفلزية.

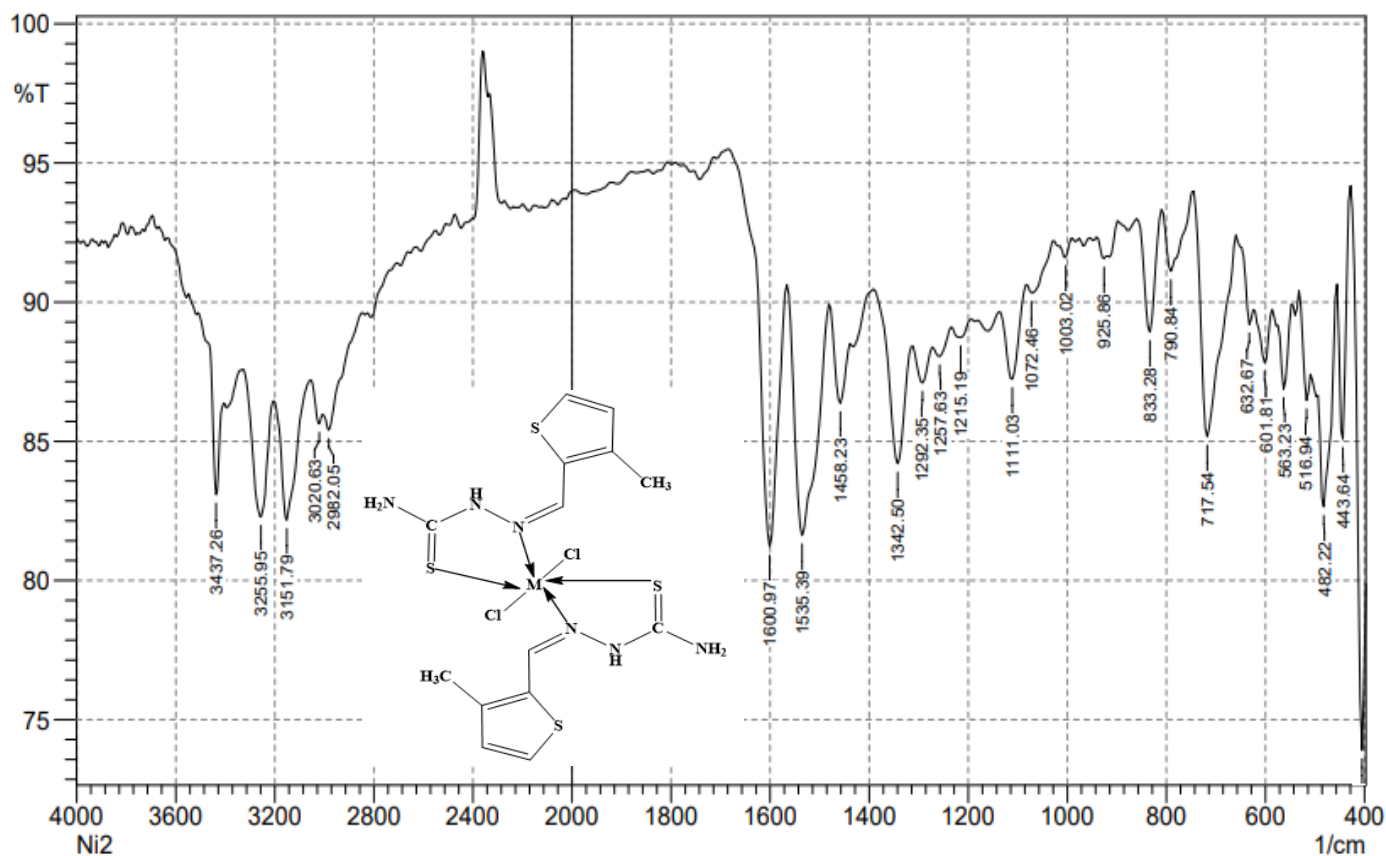
Compound	C=N	C=S	NH <sub>2</sub>	NH	M-S	M-N
Reagent (MTMHC)	1597	1111	3390 ,3437	3252	-	-
Co(II) complex	1597	1141	3414	3282	482	520
Ni(II) complex	1600	1111	3236	3255	482	516
Cu(II) complex	1593	1107	3410	3275	486	516



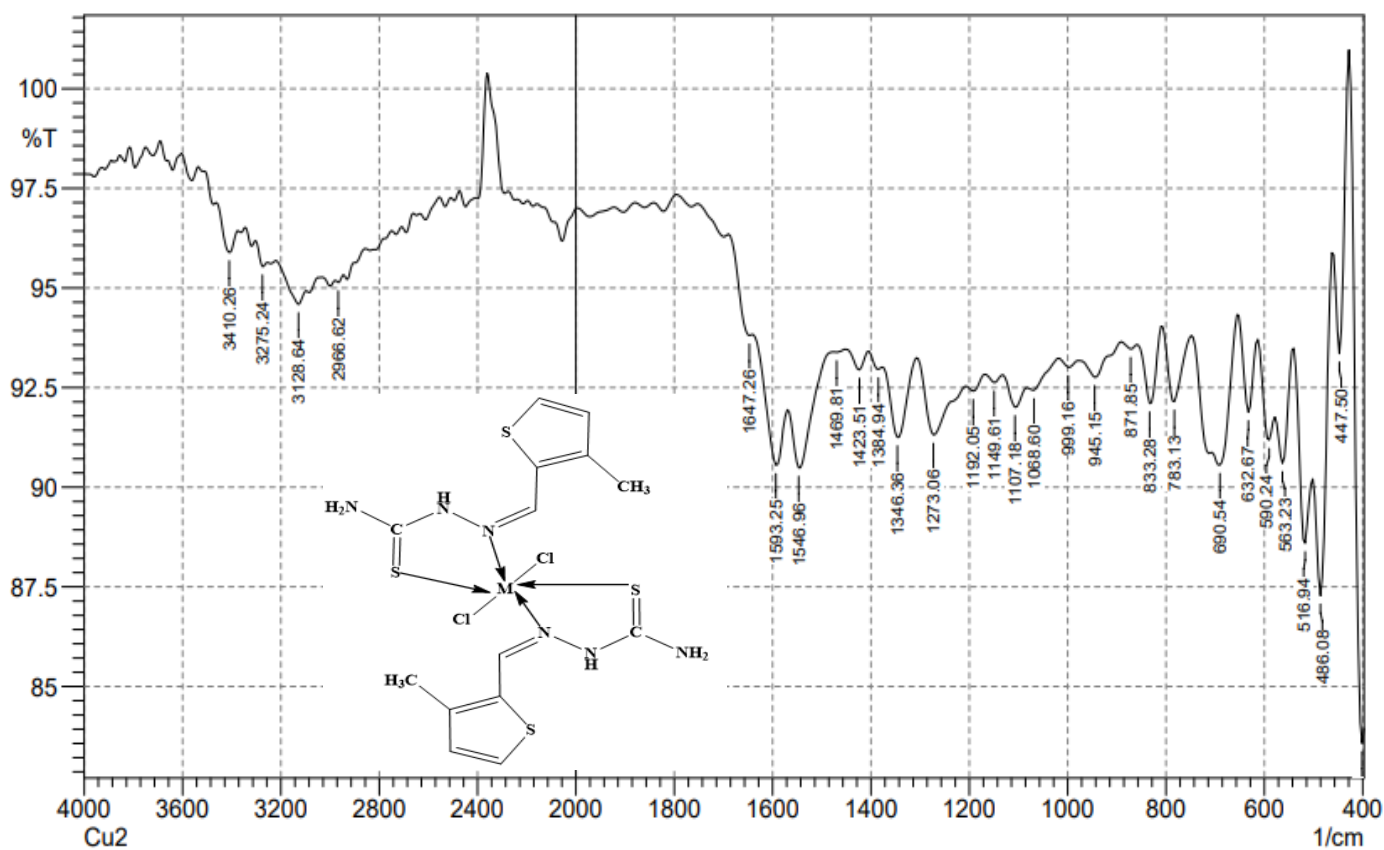
الشكل (51-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (MTMHC)



الشكل (52-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف (MTMHC)



الشكل (53-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) مع الكاشف (MTMHC)



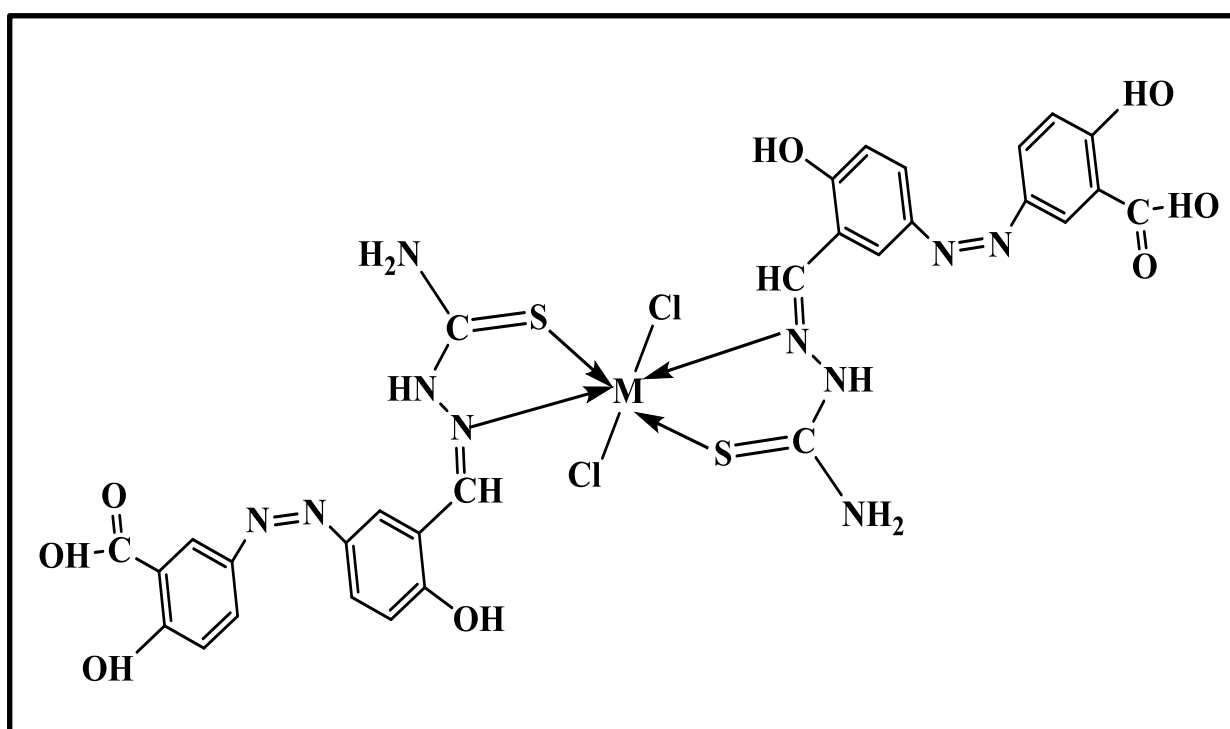
الشكل (54-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) مع الكاشف (MTMHC)



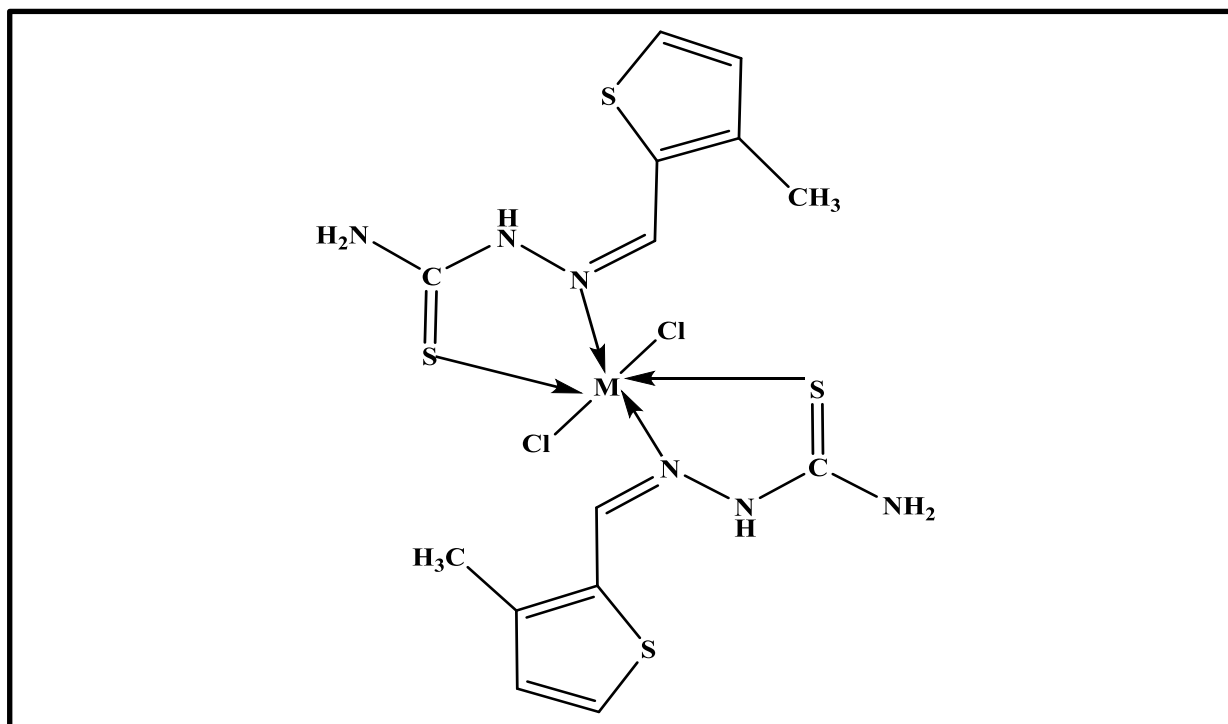
Suggested structure of complexes

15.7.3- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة بواسطة النتائج التي تم التوصل إليها من أطياف الأشعة تحت الحمراء وقياسات التوصيلية الكهربائية و دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة بطريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة نستنتج أن الكاشفين يسلكان سلوك ثنائي السن إذ يرتبط الكاشفين مع الأيون الفلزّي بنسبة مولية (1:2) (كاشف: فلز) في معقداته, وعليه تكون التراكيب الفراغية لجميع المعقدات ثمانية السطوح, ويبين الشكلين (3-55) و (3-56) الصيغة المقترحة لمعقدات الأيونات الفلزّية مع الكاشفين (CMHPHB) و (MTMHC).



الشكل (3-55) الشكل المقترح لمعقدات الأيونات الفلزّية مع الكاشف (CMHPHB)



الشكل (3-56) الشكل المقترح لمعقدات الأيونات الفلزية مع الكاشف (MTMHC)

16.7.3- مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية أخرى لتقدير أيونات الكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II)

**Comparing the proposed spectroscopic method with other spectroscopic methods for the determination of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) ions**

عند مقارنة الطريقة الطيفية في تقدير ايونات الكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II) مع طرائق طيفية أخرى تبين ان هذه الطريقة المستعملة في التقدير ذات دقة وحساسية وكفاءة عالية فضلا عن السهولة والسرعة في اعطاء النتائج كما موضح في الجداول (3-31), (3-32) و (3-33).

جدول(31-3) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة للكاشفين مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الكوبلت(II) باستعمال كواشف مختلفة

الكواشف	التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت (ppm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	S (µg / cm <sup>2</sup> )	L.O.D (ppm)	L.O.Q (ppm)	Ref.
(PTMH)	0.14-5.8	7.136×10 <sup>4</sup>	8.2585×10 <sup>-4</sup>	0.0133	0.0446	[118]
(MMPH)	0.14-5.8	5.996×10 <sup>4</sup>	9.8287×10 <sup>-4</sup>	0.0154	-	[119]
(CMHPHB)	0.2946 – 5.893	6.32×10 <sup>4</sup>	9.3248×10 <sup>-4</sup>	0.0984	0.3280	العمل الحالي
(MTMHC)	0.2946 – 5.893	1.62×10 <sup>4</sup>	3.6378×10 <sup>-3</sup>	0.1445	0.4817	العمل الحالي

من خلال النتائج أعلاه نلاحظ ان الكاشف (CMHPHB) اكثر حساسية من الكاشف (PTMH) وقيمة معامل الامتصاص المولاري للكاشف (CMHPHB) اعلى من قيمة معامل الامتصاص المولاري للكاشف (MMPH)

جدول(32-3) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة للكاشفين مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النيكل(II) باستعمال كواشف مختلفة

الكواشف	التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت (ppm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	S (µg / cm <sup>2</sup> )	L.O.D (ppm)	L.O.Q (ppm)	Ref.
(HPEDN)	1.10 – 7.10	0.2648×10 <sup>4</sup>	2.21×10 <sup>-2</sup>	0.3928	1.3082	[120]
(HIAP)	0.50- 5.28	1.40 ×10 <sup>4</sup>	3.8×10 <sup>-2</sup>	0.380	1.220	[81]
(CMHPHB)	0.2934 – 5.869	5.52×10 <sup>4</sup>	1.0632×10 <sup>-3</sup>	0.2071	0.6905	العمل الحالي
(MTMHC)	0.1467 – 5.869	3.96×10 <sup>4</sup>	1.482×10 <sup>-3</sup>	0.1147	0.3824	العمل الحالي

من خلال النتائج أعلاه نلاحظ ان قيمة معامل الامتصاص المولاري للكاشفين المحضرين أعلى من الكاشفين (HIAP) و (HPEDN), الكاشفين المحضرين اكثر حساسية من الكاشفين (HIAP) و (HPEDN) وكذلك حد كشف اقل للكاشفين المحضرين مقارنة بالكاشفين الاخرين.

جدول(3-33) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة للكاشفين مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النحاس(II) باستعمال كواشف مختلفة

الكواشف	التراكيز المطاوعة لقانون بير-لامبرت (ppm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	S (µg / cm <sup>2</sup> )	L.O.D (ppm)	L.O.Q (ppm)	Ref.
(MBBAI)	5.0 – 80.0	$0.127 \times 10^4$	$4.0 \times 10^{-2}$	1.924	6.415	[98]
(NPAS)	2.20 – 6.30	$2.60 \times 10^4$	$2.39 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$	-	[121]
(CMHPHB)	0.476 – 6.354	$1.08 \times 10^4$	$5.8833 \times 10^{-3}$	0.1438	0.4795	العمل الحالي
(MTMHC)	0.1588 – 3.177	$2.84 \times 10^4$	$2.2373 \times 10^{-3}$	0.0471	0.1683	العمل الحالي

من خلال النتائج أعلاه نلاحظ ان قيمة معامل الامتصاص المولاري للكاشفين المحضرين أعلى من الكاشف (MBBAI), والكاشف (CMHPHB) اكثر حساسية من الكاشفين (NPAS) و (MBBAI) وكذلك حد كشف اقل للكاشفين المحضرين مقارنة بالكاشفين الاخرين.

## Conclusions

## 8.3 - الاستنتاجات

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة نستنتج مايلي:

- 1- سهولة تحضير مركبات الأزو- آزوميثين و الأزوميثين بواسطة تفاعل الأزوتة والتصعيد وفق ظروف بسيطة.
- 2- لهذه المركبات قدرة عالية على التناسق والارتباط مع الأيونات الفلزية عن طريق تكوين معقدات ملونة معها لها طول موجي أعلى بكثير من قمم الامتصاص العظمى للكاشفين مما يشير إلى امكانية استعمال الكاشفين في التقدير الطيفي للأيونات المختارة قيد الدراسة.
- 3- عن طريق نتائج قيم معامل الامتصاص المولاري ودالة ساندل و التوافق والضبط نستنتج بأن الطريقة التحليلية المستخدمة حساسة وسهلة وسريعة وذات دقة وضبط وانتقائية جيدة وغير مكلفة.
- 4- عن طريق نتائج تعيين تكافؤية المعقدات بطريقة النسب المولية وطريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) تبين أن نسبة (فلز:كاشف) هي (2:1) لكل المعقدات المحضرة قيد الدراسة لكلا الكاشفين لهذا يسلكان الكاشفين سلوك ثنائي السن في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية المختارة.
- 5- عن طريق قيم ثوابت الأستقرارية تبين ان المعقدات المحضرة ذات أستقرارية عالية.
- 6- بينت نتائج الدوال الثرموديناميكية القياسية ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) لمعقدات الكوبلت والنيكل والنحاس بأن التفاعل تلقائي و باعث للحرارة.
- 7- تشير قيم التوصيلية الكهربائية أن جميع المعقدات تكون غير الكتروليتية وتكون معقدات ثمانية السطوح مع الأيونات الفلزية المختارة ضمن ظروف التجربة المنتخبة .
- 8- عن طريق تشخيص المعقدات بتقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء تم تأكيد تكوين المعقدات المحضرة.
- 9- الطريقة المستعملة في تقدير الأيونات مع الكاشفين المحضرين هي طريقة بسيطة وسريعة وحساسة وغير مكلفة .

## Recommendations

## 9.3 - التوصيات

- 1- أستعمال الكاشفين ومعقداتهما في دراسة الفعالية البيولوجية لما تحتويه على مجموعة الثايسوسيميكاربازايد وكذلك مجموعة الآزو والآزوميثين الفعالة التي تلعب دورًا مهمًا في العمليات البيولوجية لأنها تمتلك العديد من الخصائص الدوائية(مضادة للسرطان).
- 2- دراسة إمكانية استخدام الكاشفين في تقدير أيونات أخرى في أوساط مختلفة وذلك لتكوينها معقدات ملونة يتم الاستفادة منها في التقدير الطيفي في مجالات الطب والأدوية.
- 3- دراسة إمكانية استخدام الكاشفين في استخلاص بعض العناصر الانتقالية لقابليتهما على التناسق مع أيونات انتقالية أخرى.
- 4- أستعمال هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية أخرى مع العناصر التي يتفاعل معها الكاشفين مثل المياه الصناعية والمواد الغذائية والصيدلانية.
- 5- استخدام الكاشفين في طرق تحليلية أخرى مثل طريقة الحقن الجرياني ومقارنتها مع طريقة batch.

الفصل الرابع

المصادر

**Chapter four**

**References**

**References:**

- [1] P. Silva, S. M. Vilela, J. P. Tome, and F. A. A. Paz, "Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 19, pp. 6774-6803, 2015.
- [2] V. Fornea, S. Trupina, A. V. Iosub, and L. Bulgariu, "Spectrophotometric determination of Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions in mono and multi-component systems," *Bul. Inst. Polit. Iasi*, vol. 62, no. 66, pp. 9-20, 2016.
- [3] S. Mishra, S. P. Dwivedi, and R. Singh, "A review on epigenetic effect of heavy metal carcinogens on human health," *The open nutraceuticals journal*, vol. 3, no. 1, 2010.
- [4] S. Kulkarni, S. Dhokpande, and J. Kaware, "A review on spectrophotometric determination of heavy metals with emphasis on cadmium and nickel determination by UV Spectrophotometry," *International Journal Of Advanced Engineering Research And Science (IJAERS)*, vol. 2, no. 9, pp. 35-38, 2015.
- [5] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentals of analytical chemistry*. Saunders College Pub. Fort Worth, 1996.
- [6] D. Skoog, D. West, and F. Holler, "Fundamentals of analytical chemistry," 1988.
- [7] M. A. Bhat., Khan, A. A., Khan, S., Al-Omar, M. A., Parvez, M. K., Al-Dosari, M. S., & Al-Dhfyhan, A., "Synthesis and anti-Candidal activity of N-(4-aryl/cyclohexyl)-2-(pyridine-4-yl carbonyl) hydrazinecarbothioamide," *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 24, no. 5, pp. 1299-1302, 2014.
- [8] B. Rogalewicz., Pitucha, M., Świątkowski, M., Humeniuk, E., Adamczuk, G., Drózd, M., ... & Czyłkowska, A., "Structure-activity relationship and cytotoxicity of the new thiosemicarbazide derivatives and their Cu (II) complexes against prostate and melanoma cancer cells," *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol. 755, p. 109955, 2024.
- [9] D. C. Quenelle, K. A. Keith, and E. R. Kern, "In vitro and in vivo evaluation of isatin- $\beta$ -thiosemicarbazone and marboran against vaccinia and cowpox virus infections," *Antiviral Research*, vol. 71, no. 1, pp. 24-30, 2006.
- [10] Feun, L., Modiano, M., Lee, K., Mao, J., Marini, A., Savaraj, N., ... & MacDonald, S., "Phase I and pharmacokinetic study of 3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone (3-AP) using a single intravenous dose schedule," *Cancer chemotherapy and pharmacology*, vol. 50, pp. 223-229, 2002.
- [11] Costa R. F., Rebolledo, A. P., Matencio, T., Calado, H. D., Ardisson, J. D., Cortés, M. E., ... & Beraldo, H., "Metal complexes of 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones: structural, electrochemical



- and biological studies," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 58, no. 15, pp. 1307-1319, 2005.
- [12] E. A. Nyawade, N. R. Sibuyi, M. Meyer, R. Lalancette, and M. O. Onani, "Synthesis, characterization and anticancer activity of new 2-acetyl-5-methyl thiophene and cinnamaldehyde thiosemicarbazones and their palladium (II) complexes," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 515, p. 120036, 2021.
- [13] A. Al-Amiery, A. Rubaye, A. Kadhum, and W. Al-Azzawi, "Thiosemicarbazide and its derivatives as promising corrosion inhibitors: a mini-review," *Int J Corros Scale Inhib*, vol. 12, pp. 597-620, 2023.
- [14] M. H. Hekal, F. S. Abu El-Azm, and S. R. Atta-Allah, "Ecofriendly and highly efficient microwave-induced synthesis of novel quinazolinone-undecyl hybrids with in vitro antitumor activity," *Synthetic Communications*, vol. 49, no. 20, pp. 2630-2641, 2019.
- [15] D. Kovala-Demertzi, A. Boccarelli, M. Demertzis, and M. Coluccia, "In vitro Antitumor Activity of 2-Acetyl Pyridine 4N-Ethyl Thiosemicarbazone and Its Platinum (II) and Palladium (II) Complexes," *Chemotherapy*, vol. 53, no. 2, pp. 148-152, 2007.
- [16] A. Mermer and S. Alyar, "Synthesis, characterization, DFT calculation, antioxidant activity, ADMET and molecular docking of thiosemicarbazide derivatives and their Cu (II) complexes," *Chemico-Biological Interactions*, vol. 351, p. 109742, 2022.
- [17] P. T. Acharya, Z. A. Bhavsar, D. J. Jethava, D. B. Patel, and H. D. Patel, "A review on development of bio-active thiosemicarbazide derivatives: Recent advances," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1226, p. 129268, 2021.
- [18] S. A. A. Jawad and I. K. Kareem, "Synthesis, characterization of new azo-Schiff ligand type N2O2 and metal complexes with Di valance nickel, palladium and tetra valance platinum," *NeuroQuantology*, vol. 20, no. 1, p. 62, 2022.
- [19] J. Li, L. Pan, Z. Li, and Y. Wang, "Unveiling the migration of Cr and Cd to biochar from pyrolysis of manure and sludge using machine learning," *Science of The Total Environment*, vol. 885, p. 163895, 2023.
- [20] H. Hanoon, H. Abd Al Hussain, and S. Abass, "Synthesis and characterization of azetid-2-one and 1, 3-oxazepine derivatives using Schiff bases derived from 1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine," in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2063, no. 1: IOP Publishing, p. 012010, , 2021.
- [21] F. M. Alkhatib and H. M. Alsulami, "Synthesis, characterization, DFT calculations and biological activity of new Schiff base complexes," *Heliyon*, vol. 9, no. 8, 2023.
- [22] A. Arifah, R. Ningsih, A. Hanapi, Y. Setiadi, and B. S. Rattyanda, "Computational study of green production of vanilli planifolia based

- Schiff Base using Ionic Liquid Solvent: Tinjauan Komputasi dari Produksi Hijau Basa Schiff Berbasis Vanilli Planifolia Menggunakan Pelarut Cairan Ion," *Jurnal Teknologi Lingkungan*, vol. 24, no. 2, pp. 292-299, 2023.
- [23] S. Santhi, R. Renganathan, S. Amala, G. Suganya, and K. Abinaya, "Highly Selective and Sensitive Dual Channel New Schiff base Chemosensor based on 5- bromo- 2- hydroxybenzaldehyde and its Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) Complexes- Synthesis, Spectral and Theoretical characterization and Pharmacological applications," *Vietnam Journal of Chemistry*, 2023.
- [24] Abdel-Rahman L. H., Abdelghani, A. A., AlObaid, A. A., El-ezz, D. A., Warad, I., Shehata, M. R., & Abdalla, E. M., "Novel Bromo and methoxy substituted Schiff base complexes of Mn (II), Fe (III), and Cr (III) for anticancer, antimicrobial, docking, and ADMET studies," *Scientific reports*, vol. 13, no. 1, p. 3199, 2023.
- [25] M .R. Abolhassan, A. Divsalar, F. Badalkhani-khamseh, N. Kheiripour, M. Eslami-Moghadam, and H. Mirzaei, "Protein binding and anticancer activity of two newly synthesized Schiff base platinum (II) complexes: A theoretical and experimental study," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1289, p. 135917, 2023.
- [26] İ. Kaya, B. Akyüz, and Ş. Özel, "Synthesis, characterization, photophysical and surface properties of poly (amino naphthalene) and its poly (azomethine) compound," *Journal of Applied Polymer Science* ,p. e54021, 2023.
- [27] F. Purtaş, K. Sayin, G. Ceyhan, M. Kose, and M. Kurtoglu, "New azo-azomethine based copper (II) and zinc (II) complexes: Synthesis, electrochemistry, photoluminescence properties, density functional theory calculations and molecular docking," *Journal of Molecular Structure*, p. 135991, 2023.
- [28] N. Abd Alrazzak, "Synthesis of new azo compounds based on 4-aminosalicylic acid and study anti-corrosive activity," *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, vol. 38, no. 2, pp. 473-479.2024 ,
- [29] R. J. Chudgar, "Azo dyes," *Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [30] Salamou N. A., Jean-de-Dieu, T., Emmanuel, S. F., Germaine, M. T., Gabin, B. M. T., Simon, P. F., ... & Jules-Roger, K., "Synthesis, characterization, and antibacterial activity of a new poly azo compound containing N-arylsuccinimid and dibenzobarrelene moieties," *Heterocyclic Communications*, vol. 29, no. 1, p. 20220157, 2023.
- [31] N. M. Aljamali and H. S. Hassen, "Review on azo-compounds and their applications," *Journal of Catalyst & Catalysis*, vol. 8, no. 2, pp. 8-16p, 2021.

- [32] H. Alzain, V. Kalimugogo, K. Hussein, and M. Karkadan, "A Review of Environmental Impact of Azo Dyes," *Int. J. Res. Rev*, vol. 10, pp. 64-689, 2023.
- [33] R. A. B. Aldujaili, R. N. Talib, and A. A. younus Alhasan, "The Spectral Study and Biological Activity for Azo-Shiff Bases Derivatives containing Pyrimidine Ring," *Research Journal of Pharmacy and Technology*, vol. 16, no. 3, pp. 1289-1295, 2023.
- [34] M. Q. Abdulridha, A. A. S. Al-Hamdani, and I. A. Hussein, "Synthesis, Characterization and Antioxidant Activity of New Azo Ligand and Some Metal Complexes of Tryptamine Derivatives," *Baghdad Science Journal*, vol. 20, no. 3 (Suppl.), pp. 1046-1046, 2023.
- [35] M.-Y. Zhao, Y.-F. Tang, and G.-Z. Han, "Recent Advances in the Synthesis of Azo Compounds," 2023.
- [36] P. Barciela, A. Perez-Vazquez, and M. Prieto, "Azo dyes in the food industry: Features, classification, toxicity, alternatives, and regulation," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 178, p. 113935, 2023.
- [37] N. Patel Jay, K. Vaishnav Darshit, R. Joshi Pavan, and R. Tipre Devayani, "Bacterial enzymes for azo dye degradation: an insight," *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 27, p. 4, 2023.
- [38] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes," *Heliyon*, vol. 6, no. 1, 2020.
- [39] E. El-Sayed, A. El-Aziz, H. Othman, and A. G. Hassabo, "Azo dyes: Synthesis, Classification and Utilisation in Textile Industry," *Egyptian Journal of Chemistry*, 2024.
- [40] A. P. D. I. M. Shaheed, "College of Science Department of Chemistry," *Kerbala University*, 2023 .
- [41] H. K. Dakheel and A. A. Habeeb, "Synthesis and Characterization Studies of new Heterocyclic Azo Compound 2-[2<sup>-</sup>-(4, 5-Dimethyl thiazolyl azo)]-5-Amino Anilin with some Complexes Metal Ions," *Muthanna Journal of Pure Science (MJPS)*, vol. 10, no. 1, 2023.
- [42] N. S. Falah, S. A. Abdullah, and M. S. Jabir, "Synthesis, Characterization, and mass spectral fragmentation of novel Azo derivative and its divalent metal ion complexes," *Journal of Survey in Fisheries Sciences*, vol. 10, no. 3S, pp. 1436-1444, 2023.
- [43] E. Leonard, C. Takeda, and T. Akitsu, "Azobenzene-Containing Schiff-Bases—Syntheses and Dyes Applications," *Colorants*, vol. 3, no. 1, pp. 53-72, 2024.
- [44] M. M. Reda and L. A. Mohammed, "Preparation, Characterization and studied Biological Effect as Antioxidant of Azo Compound and Schiff base Complexes," *Journal of Survey in Fisheries Sciences*, vol. 10, no. 3S, pp. 1144-1156, 2023.

- [45] N. A. Razali and Z. Jamain, "Synthesis, chemical identification and biological application of Azo-based molecules containing different terminal group: A review," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1284, p. 135329, 2023.
- [46] R. I. Alsantali, Raja, Q. A., Alzahrani, A. Y., Sadiq, A., Naeem, N., Mughal, E. U., ... & Ahmed, S. A., "Miscellaneous azo dyes: A comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications," *Dyes and Pigments*, vol. 199, p. 110050, 2022.
- [47] A. Strebels, M. Behringer, H. Hilbig, A. Machner, and B. Helmreich, "Anionic azo dyes and their removal from textile wastewater through adsorption by various adsorbents: a critical review," *Frontiers in Environmental Engineering*, vol. 3, p. 1347981, 2024.
- [48] S. Prakash Somiya, G., Elavarasan, N., Subashini, K., Kanaga, S., Dhandapani, R., ... & Sujatha, V., "Synthesis and characterization of novel bioactive azo compounds fused with benzothiazole and their versatile biological applications," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1224, p. 129016, 2021.
- [49] N. A. Hussein and A. K. Abbas, "Synthesis, spectroscopic characterization and thermal study of some transition metal complexes derived from caffeine azo ligand with some of their applications," *Eurasian Chem Commun*, vol. 4, no. 1, pp. 67-93, 2022.
- [50] T. Aziz Nasim, H. A., Ahmad, K., Parveen, S., Ahmad, M. M., Majeed, H., ... & Ashfaq, M., "Rational synthesis, biological screening of azo derivatives of chloro-phenylcarbonyl diazenyl hydroxy dipyrimidines/thioxotetrahydropyrimidines and their metal complexes," *Heliyon*, vol. 9, no. 1, 2023.
- [51] H. Malik., Akhter, Z., Shahbaz, M., Yousuf, S., Munawar, K. S., Muhammad, S., ... & Ahmad, T., "Synthesis, spectroscopic characterization, single crystal, theoretical investigation, and biological screenings of azo-based moieties," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1270, p. 133867, 2022.
- [52] R. Khanum, S. A. RA, H. Rangaswamy, S. S. Kumar, A. P. Kumar, and A. Jagadisha, "Recent Review on Synthesis, Spectral Studies, Versatile Applications of Azo Dyes and its Metal Complexes," *Results in Chemistry*, p. 100890, 2023
- [53] H. A. Abd El Salam, M. S. Abdel-Aziz, E. R. El-Sawy, and E. Shaban, "Synthesis and Antibacterial Activity of Azo-Sulfa-Based Disperse Dyes and Their Application in Polyester Printing," *Fibers and Polymers*, pp. 1-10, 2023.
- [54] D. Liu ., Wang, X., Nie, L., Zhang, B., Zhou, J., Liu, H., & Xu, S., "Cobalt distribution and its relationship with bedrocks and cobalt mineralizations in China," *Ore Geology Reviews*, p. 105992, 2024.

- [55] M. Riazuddin Molla, G. Bhuiyan, S. Afrin, and A. Z. Z. Ahmed, "Temperature Dependent Liquid State Properties of Transition Metal Co: An Orbital Free Dft Calculation," Available at SSRN 4788941, 2024.
- [56] R. Trivedi and V. Mishra, "Exploring the structural stability order and electronic properties of transition metal M@ Ge<sub>12</sub> (M= Co, Pd, Tc, and Zr) doped germanium cage clusters—A density functional simulation," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1226, p. 129371, 2021.
- [57] A. Zeng., Chen, W., Rasmussen, K. D., Zhu, X., Lundhaug, M., Müller, D. B., ... & Liu, G., "Battery technology and recycling alone will not save the electric mobility transition from future cobalt shortages," *Nature communications*, vol. 13, no. 1, p. 1341, 2022.
- [58] K. Shah., K., Dai, R., Mateen, M., Hassan, Z., Zhuang, Z., Liu, C., ... & Li, Y., "Cobalt single atom incorporated in ruthenium oxide sphere: a robust bifunctional electrocatalyst for HER and OER," *Angewandte Chemie*, vol. 134, no. 4, p. e202114951, 2022.
- [59] G. A. Campbell, "The cobalt market revisited," *Mineral Economics*, vol. 33, no. 1-2, pp. 21-28, 2020.
- [60] D. A. Al-Yousefi and I. R. Ali, "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*, 2022, vol. 2386, no. 1: AIP Publishing .
- [61] M. J. Ahmed and M. N. Uddin, "A simple spectrophotometric method for the determination of cobalt in industrial, environmental, biological and soil samples using bis (salicylaldehyde) orthophenylenediamine," *Chemosphere*, vol. 67, no. 10, pp. 2020-2027, 2007.
- [62] K. B. Gavazov., Racheva, P. V., Milcheva, N. P., Divarova, V. V., Kiradzhiyska, D. D., Genç, F., & Saravanska, A. D., "Use of a hydrophobic azo dye for the centrifuge-less cloud point extraction—spectrophotometric determination of cobalt," *Molecules*, vol. 27, no. 15, p. 4725, 2022.
- [63] N. K. Temel and M. Çöpür, "Determination of trace cobalt (II) in spices samples by ultrasonic assisted cloud point extraction with spectrophotometry," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1284, p. 13543.2023 ,3
- [64] N. E. Karlıdağ, R. Demirel, H. Serbest, F. Turak, and S. Bakırdere, "Determination of cobalt in chamomile tea samples at trace levels by flame atomic absorption spectrophotometry after poly (vinyl alcohol)-magnetic hydrogel based dispersive solid phase extraction," *Analytical Methods*, vol. 15, no. 1, pp. 56-62, 2023.
- [65] L. B. Santos, R. d. S. de Assis, U. N. Silva, and V. A. Lemos, "Switchable-hydrophilicity solvent-based liquid-phase microextraction in an on-line system: Cobalt determination in food and water samples," *Talanta*, vol. 238, p. 123038, 2022.

- [66] N. T. Phuong, "Simultaneous spectrophotometric determination of Copper (II) and cobalt (II) using partial least-squares regression," 2022.
- [67] F. Salimi, M. Shamsipur, E. Koosha, and M. Ramezani, "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," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 102, no. 4, pp. 872-884, 2022.
- [68] S. M. Yaseen, B. B. Qassim, and N. O. Al-Lami, "Spectrophotometric Determination of Co (II) in Vitamin B12 Using 2-(biphenyl-4-yl)-3-((2-(2, 4-dinitrophenyl) hydrazono) methyl) imidazo [1, 2-a [pyridine as Ligand by Flow Injection–Merging Zone Analysis," *AL-Nahrain journal of science*, vol. 23, no. 3, pp. 24-38, 2020.
- [69] H. Liu, J. Xie, and H. Qian, "Simultaneous Determination of Mixed Heavy Metal Ions Cr (III) and Co (II) in Wastewater by Cloud Point Extraction Dual Wavelength Spectrophotometry," in *E3S Web of Conferences*, 2023, vol. 406: EDP Sciences, p. 01012 .
- [70] B. A. Ezeonuegbu., Machido, D. A., Whong, C. M., Japhet, W. S., Alexiou, A., Elazab, S. T., ... & Batiha, G. E. S., "Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies," *Biotechnology Reports*, vol. 30, p. e00614, 2021.
- [71] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA, 2012.
- [72] N. Khanna, K. Zadafiya, T .Patel, Y. Kaynak, R. A. R. Rashid, and A. Vafadar, "Review on machining of additively manufactured nickel and titanium alloys," *Journal of materials research and technology*, vol. 15, pp. 3192-3221, 2021.
- [73] A. Safavi, H. Abdollahi, M. H. Nezhad, and R .Kamali, "Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, no. 12, pp. 2897-2901, 2004.
- [74] A .F. Erulaş, M. Şaylan, S. Topal, B. T. Zaman, E. G. Bakırdere, and S. Bakırdere, "A new microextraction method for trace nickel determination in green tea samples: Solventless dispersion based dispersive liquid-liquid microextraction combined with slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrophotometry," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 94, p. 103623, 2020.
- [75] D. Mahmoodnezhad and A. Taheri, "Development of a new methodology for determination of Cd, Ni, and Co at trace levels by mixed ultrasonic-assisted cloud point/solid phase extraction in micro micellar media:

- Optimization through response surface methodology," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 111, p. 104594, 2022.
- [76] L. H. S. Terra, M. Encarnación, and V. Suarez-Iha, "A new spectrophotometric method with di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone for determination of nickel (II)," *Spectroscopy letters*, vol. 30, no. 4, pp. 625-639, 1997.
- [77] G. Shar and G. Soomro, "Spectrophotometric determination of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) with 1-(2 pyridylazo)-2-naphthol in micellar medium," *The Nucleus*, vol. 41, no. 1-4, pp. 77-82, 2004.
- [78] S. H. Guzar and Q.-h. Jin, "Simple, selective, and sensitive spectrophotometric method for determination of trace amounts of nickel (II), copper (II), cobalt (II), and iron (III) with a novel reagent 2-pyridine carboxaldehyde isonicotinyl hydrazone," *Chemical Research in Chinese Universities*, vol. 24, no. 2, pp. 143-147, 2008.
- [79] M. Soylak, I. Ungur, and O. Ozalp, "Magnetic solid- phase extraction of nickel (II) as the 2- (5- bromo- 2- pyridilazo)- 5- (diethylamino) phenol chelate on magnetite@ methacrylic ester copolymer prior to high- resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometric detection," *Instrumentation Science & Technology*, vol. 51, no. 4, pp. 447-464, 2023.
- [80] S. Z. Mohammadi, T. Shamspur, and Y. M. Baghelani, "Determination of copper, nickel, manganese and cadmium ions in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after simultaneous coprecipitation with Co (OH) 2," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 7, pp. 1751-1757, 2019.
- [81] B. W. Al-Mofti and A. A. Azrak, "Spectrophotometric Determination of Ni<sup>2+</sup> by 3-((2-Hydroxyphenyl) imino) indolin-2-one," *Journal of Natural Sciences, Life & Applied Sciences*, vol. 5, no. 2, 2021.
- [82] M. E. Lere and S. Suparno, "Metal Cu absorption in artificial waste Cu (SO<sub>4</sub>) using electrocoagulation method," in *AIP Conference Proceedings*, 2024, vol. 2622, no. 1: AIP Publishing .
- [83] P. Sun., Niu, Y., Chen, S., Guo, P., Duan, M., Chen, Y., ... & Wang, X., "Copper isotope fractionation during magma differentiation: Evidence from lavas on the East Pacific Rise at 10° 30' N," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 356, pp. 93-104, 2023.
- [84] C. Sakib-Uz-Zaman and M. A. H. Khondoker, "A Review on Extrusion Additive Manufacturing of Pure Copper," *Metals*, vol. 13, no. 5, p. 859, 2023.
- [85] M. Czepiel, M. Bańkosz, and A. Sobczak-Kupiec, "Advanced Injection Molding Methods," *Materials*, vol. 16, no. 17, p. 5802, 2023.
- [86] J. Emsley, *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements*. Oxford University Press, USA, 2011.

- [87] C. Hammond, "200¥." Section 4, Properties of the Elements and Inorganic Compounds.," CRC Handbook of Chemistry and Physics, Bjl'h Edition, vol. 2005, pp. 4-1, 2004.
- [88] V. Khanna., Singh, K., Kumar, S., Bansal, S. A., Channegowda, M., Khalid, M., & Chaudhary, V., "Engineering electrical and thermal attributes of two-dimensional graphene reinforced copper/aluminium metal matrix composites for smart electronics," ECS Journal of Solid State Science and Technology, vol. 11, no. 12, p. 127001, 2022.
- [89] K. M. Elsherif, Z. Alzalouk, A. Zubi, and S. Al-Ddarwish, "Metal Chelates of Copper and Nickel with Murexide in Mixed Isopropanol: Water Solvent: Spectrophotometric Study," Scientific Journal for Faculty of Science-Sirte University, vol. 3, no. 1, pp. 9-17, 2023.
- [90] A. Bařođlu, Ü. Ocađ, and A. K. Iyidođan, "Highly Efficient Spectrophotometric Determination of Cu<sup>2+</sup> ion in Aqueous Medium Using a thiosemicarbazone–derivative Ligand," Journal of Fluorescence, vol. 33, no. 3, pp. 1003-1015, 2023.
- [91] A. S. Saad, N. S. Ismail, N .S. Gaber, and E. S. Elzanfaly, "Erdosteine-based potentiometric sensor for real-time surveillance of copper traces in food supplements and shredded canned tuna," Journal of Food Composition and Analysis, vol. 115, p. 105026, 2023.
- [92] A. S. Amin, M. Y. Nassar, and A. Gomaa, "Utility of solid-phase extraction coupled with spectrophotometry for a novel green nano determination of copper (II) using 4-((furan-2-ylmethylene) amino)-5-methyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol," International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 103, no. 7, pp. 1550-1571, 2023.
- [93] S. B. Kharade., Chougale, R. K., Barache, U. B., Sanadi, K. R., Rathod, K. C., Gaikwad, S. H., ... & Kamble, G. S., "Design and optimization of sensitive analytical spectrophotometric method for micro determination of copper (II) from e-waste by using of novel chromogenic extractant ", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 267, p. 120502, 2022.
- [94] A. S. Farhood and D. N. Taha, "Hybrid Microfluidic-Flow Injection System for Determining Copper (II) in Aqueous Solution by Homemade Microfluidic-Chip ",Current Analytical Chemistry, vol. 19, no. 2, pp. 176-183, 2023.
- [95] J. R. Silveira, L. C. Brudi, S. R. Waechter, P. A. Mello, A. B. Costa, and F. A. Duarte, "Copper determination in beer by flame atomic absorption spectrometry after extraction and preconcentration by dispersive liquid–liquid microextraction," Microchemical Journal, vol. 184, p. 108181, 2023.
- [96] H. E. Pelvan and Ç. Arpa, "An effervescence-assisted switchable hydrophobicity solvent microextraction before microsampling flame



- atomic absorption spectrometry for copper ions in vegetables," International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 103, no. 9, pp. 1955-1970, 2023.
- [97] A. Ayvazova, G. Mughalovam, and F. Chiragov, "Spectrophotometric method for determination of copper) II) microquantities in a banana, mushrooms and pea," New Materials, Compounds and Applications, vol. 3, no. 1, pp. 23-28, 2019.
- [98] R. S. Hatam, I. M. Shaheed, and A. F. Hussain, "Spectrophotometric Determination of Copper (II) using 2, 2 [O-Tolidine-4-4 ,bis azo] bis [4, 5-diphenyl imidazole](MBBAI)," Baghdad Sci J, vol. 17, no. 1, pp. 287-294, 2020.
- [99] M. M. AL-Kishwan, M. A. AL-Daamy, and S. H. Kadhim, "Spectrophotometric determination of Cd (II) using reagent derived from unsubstituted imidazole ",in AIP Conference Proceedings, vol. 2830, no. 1: AIP Publishing, 2023.
- [100] S. Y. Hussaini, M. Abdulkadir, N. A. Panda, I. I. Fagge, H. I. Danjaji, and S. Sani, "Synthesis, Analysis and Antibacterial Studies of Co (II) and Ni (II) Schiff Base Complexes Derived from 2, 4-Dinitrophenylhydrazine and Benzaldehyde," Sch Int J Chem Mater Sci, vol. 6, no. 3, pp. 47-52, 2023.
- [101] A. A. Nayif, M. A. Al-Da'amy, and S. H. Kadhim, "Spectrophotometric determination of Ni (II) ion by using a new azo reagent (DMIPNI)," in AIP Conference Proceedings, vol. 2830, no. 1: AIP Publishing, 2023 .
- [102] P. W. Atkins and J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry. Oxford University Press, 2014.
- [103] P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, Atkins' physical chemistry. Oxford university press, 2023.
- [104] F. Ding, Y. Lu, L. Chen, and Y.-S. Hu, "High-Entropy Strategy for Electrochemical Energy Storage Materials," Electrochemical Energy Reviews, vol. 7, no. 1, p. 16, 2024.
- [105] J. S. Danilova, S. M. Avdoshenko, M. P. Karushev, A. M. Timonov, and E. Dmitrieva, "Infrared spectroscopic study of nickel complexes with salen-type ligands and their polymers," Journal of Molecular Structure, vol. 1241, p. 130668, 2021.
- [106] R. Silverstein, "Spectrometric Identification of Organic Compounds," (No Title), p. 126, 2014.
- [107] S. Hadi Kadhim and Q. Abd-Alla, "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, vol. 15, no. 1 ,p. 107, 2017.
- [108] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, and D. L. Bryce, "Spectrometric Identification of Organic Compounds," 2014.

- [109] G. Basseter and R. Silverstein, "Spectrophotometric identification of organic compounds," Wiley, New York, p. 111, 1992.
- [110] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, and D. L. Bryce, "Spectrometric identification of organic compounds," in Spectrometric identification of organic compounds, 2015, pp. 455-455.
- [111] M. Gaber, K. El- Baradie, N. El- Wakiel, and S. Hafez, "Synthesis and characterization studies of 3- formyl chromone Schiff base complexes and their application as antitumor, antioxidant and antimicrobial," Applied Organometallic Chemistry, vol. 34, no. 2, p. e5348, 2020.
- [112] M. M. Al-Mafrgy, H. A. Mohammed, and H. M. Alzahwi, "Synthesis and Characterization of Some Copper (II) Complexes with New Schiff Bases Ligands," Kirkuk Journal of Science, vol. 16, no. 1, pp. 28-47, 2021.
- [113] N. Turan, K. Buldurun, R. Adiguzel, A. Aras, F. Turkan ,and E. Bursal, "Investigation of spectroscopic, thermal, and biological properties of FeII, CoII, ZnII, and RuII complexes derived from azo dye ligand," Journal of Molecular Structure, vol. 1244, p. 130989, 2021.
- [114] M. S. Refat, H. A. Saad, A. A. Gobouri, M. Alsawat, A. M. A. Adam, and S. M. El-Megharbel, "Charge transfer complexation between some transition metal ions with azo Schiff base donor as a smart precursor for synthesis of nano oxides: An adsorption efficiency for treatment of Congo red dye in wastewater," Journal of Molecular Liquids, vol. 345, p. 117140, 2022.
- [115] M. Almáši, M. Vilková, and J. Bednarčík, "Synthesis, characterization and spectral properties of novel azo-azomethine-tetracarboxylic Schiff base ligand and its Co (II), Ni (II),(Cu (II) and Pd (II) complexes," Inorganica Chimica Acta, vol. 515, p. 120064, 2021.
- [116] E. N. Mezaal, K. A. Sadiq, and R. M. Rumez, "Spectrophotometric Method for Determination of Cu (II) Using a New Schiff Base Ligand," Journal of Applied Spectroscopy, vol. 91, no. 1, pp. 236-245, 2024.
- [117] E. Yousif, A. Majeed, K. Al-Sammarrae, N. Salih, J. Salimon, and B. Abdullah, "Metal complexes of Schiff base: preparation, characterization and antibacterial activity," Arabian Journal of Chemistry, vol. 10, pp . S1639-S1644, 2017.
- [118] M. W. Taher, S. H. Guzar, and H. Hanoon, "Spectrophotometric determination of Co (II) in analytical sample using anew chromogenic reagent (PTMH), 2022.
- [119] M. W. Taher, S. H. Guzar, and H. Hanoon, "Simple, selective, and sensitive spectrophotometric method for determination of trace a mount of cobalt (II), cadmium (II), lead (II), with a new reagent 1-[(3-methylthiophen-2-yl) methylene]-2-phenylhydrazine," in AIP Conference Proceedings, vol. 2830, no. 1: AIP Publishing, 2023 .
- [120] E. Raafid, M. A. Al-Da'amy, and S. H. Kadhim, "Determination and Identification of Nickel (II) Spectroscopy in Alloy Samples Using

- Chromogenic Reagent (HPEDN)," in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 871, no. 1: IOP Publishing, p. 012025, 2020 .
- [121] E. Hashem, M. Seleim, and A. M. El-Zohry, "Environmental method for spectrophotometric determination of copper (II)," Green chemistry letters and reviews, vol. 4, no. 3, pp. 241-248, 2011.

## Abstract

The study included the preparation and Characterization of two azo-azomethine and azomethine reagents for the determination of small quantities of the heavy metal ions cobalt(II), nickel(II) and copper(II) by forming colored complexes with them, The first reagent was prepared by the traditional diazotization method, in two steps. The first step included (Azo preparation) from react (5-aminosalicylic) with nitros acid to form diazonium salt and then diazonium salt reaction with (salicylic aldehyde) to form azo, and the second step(Schiff base preparation) is reaction the product from step one with (Thiosemicarbazide) to give the reagent

5-((3-(2-carbamothioylhydrazineylidene)methyl-4-hydroxyphenyl )diazonyl)-2-hydroxybenzoic acid (CMHPHB)

As for the second reagent, it was prepared in one step via the reflux reaction by react the compound (3-methylthiophene-2-carbaldehyde) with the compound (Thiosemicarbazide) to give the reagent 2-((3-methylthiophen-2-yl)methylene)hydrazine-1-carbothioamide (MTMHC)

Reagents characterization using ultraviolet-visible (UV-Vis) and infrared spectra (FT-IR) and nuclear magnetic resonance for proton and carbon ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ), while the complexes were characterization using the ultraviolet-visible (UV-Vis) and infrared spectrum (FT-IR), and some physical properties of the complexes were studied, such as solubility, melting point, and electrical conductivity.

Also the optimum conditions for the formation of complexes were determined, such as the effect of the pH, the effect of the concentration of the reagent solution, the effect of the time period for the stability of the complexes formed after 24 hours, which were almost constant, which proves that the

prepared complexes are of high constancy and stability, and the effect of temperature, and it was found that they are stable at (10-25)°C. As well as the order of addition, the range of linear concentrations that obey the Beer-Lambert law were determined through calibration curves, They were within the range (0.2946 - 5.893) ppm for the cobalt (II) complex and (0.2934 - 5.869) ppm for the nickel (II) complex and (0.476 - 6.354) ppm for the copper(II) complex of the reagent (CMHPHB), (0.2946 - 5.893) ppm for the cobalt(II) complex, (0.1467-5.869) ppm for the nickel(II) complex, and (0.1588-3.177) ppm for the copper(II) complex of the reagent (MTMHC). Also, the molar absorption coefficient, the sandell's sensitivity, and the correlation coefficient for the spectrophotometric estimation method were determined.

Also the equivalence of the prepared complexes was studied to finding the ratio of the reagent to the metal ion using the two methods, molar ratios and continuous changes(Job method), The results showed that the ratio was (1:2) (Metal: reagent) for all complexes and for both reagents.

The stability constants for the complexes were also calculated and were found to be highly stable, the stability constants were ( $1.5678 \times 10^8$  L.mol<sup>-1</sup>) ( $4.1850 \times 10^8$  L.mol<sup>-1</sup>) ( $4.6314 \times 10^8$  L.mol<sup>-1</sup>) for the complexes Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) respectively with reagent (CMHPHB). and ( $3.8054 \times 10^8$  L.mol<sup>-1</sup>) ( $3.4463 \times 10^8$  L.mol<sup>-1</sup>) ( $8.2495 \times 10^8$  L.mol<sup>-1</sup>) for the Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) complex, respectively with reagent (MTMHC).

The thermodynamic functions ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) were also calculated for the prepared complexes under study at a range of temperatures (15-65) °C, It was found that the stability constants of the complexes for both reagents decrease with increasing temperatures because they are heat-exothermic reactions, and the formation reactions of all Complexes occur spontaneously, and this is what

was observed through the change values of the standard gibbs free energy. The charge of the dissolved complexes was determined using an electrical conductivity device. The result was that all the complexes were uncharged, From all of the above, are propose the octahedral geometric shape of the complexes under study.

The precision, accuracy and sensitivity of the spectrophotometric analytical method used were also determined by using standard solutions of the selected ions with standard solutions of the two reagents at three different concentrations, From these, both the standard deviation and the relative standard deviation, whose limits were no more than (3.000%), and calculate the percentage relative error, whose limits were no exceeds ( $\pm 5.000$ ), and calculate the recovery ratio, and from this results we conclude that the spectroscopic method used has good accuracy, precision, and sensitivity.

From the above results, we conclude that the spectrophotometric method is fast, economical, environmentally friendly, easy to apply, has good precision, high sensitivity and selectivity.



**University of Kerbala**

**College of Education for Pure Science**

**Department of Chemistry**

**Preparation, Characterization and Spectrophotometric determination  
of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) ions using new Schiff and Azo  
Schiff reagents**

**A Thesis**

**Submitted to the Council of the Faculty of Education for Pure Sciences/  
University of Kerbala in Partial Fulfillment of the Requirements for Master  
Degree in Chemistry**

**Written By:**

**Hussain Majeed Mahdi**

**Supervised By :**

**Prof. Dr. Sajid Hassan Guzar**

June, 2024 A.D

Dhu al-Hijjah, 1445 A.H