



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية – كلية التربية- قسم الكيمياء

التحضير والتشخيص الطيفي و الحراري لبعض المعقدات الفلزية
المشتقة من ليكاند صبغة الازو الاحادية الجديدة غير متجانسة
الحلقة 2- [2- (1-هايدروكسي – 4 – مثيل فنيل) آزو]-إميدازول
و دراسة فعاليتها البايولوجية

رسالة قدمها

الطالب

سعد عزيز عطية

إلى مجلس كلية التربية / جامعة القادسية
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء
بكلوريوس علوم كيمياء 2007

بإشراف

الأستاذ الدكتور

خالد جواد العادلي

1438 هـ
محرم

2016 م
تشرين الأول

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ
وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ
وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ

صدق الله العظيم

الإهداء

إلى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب إلى من كلت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة إلى من
حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى القلب الكبير.

(والدي العزيز)

إلى من أرضعتني الحب والحنان إلى رمز الحب وبلسم الشفاء إلى القلب الناصع بالبياض

(والدتي الحبيبة)

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي إلى من هم أقرب إلي من روعي
إلى من شاركني حزن الأم وبهم أستمد عزتي وإصراري

(أخواني وأخواتي)

بكل الحب .. إلى رفيقة دربي إلى من سارت معي نحو الحلم خطوة بخطوة بذرناه معاً وحصدناه
معاً وسنبقى معاً بإذن الله .. جزاك الله خيراً

(زوجتي العزيزة)

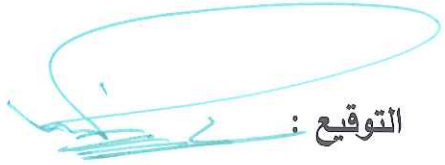
شكر وتقدير

الحمد لله والشكر على كل نعمائه والفضل له كل الفضل فيما نحن فيه من سوابغ النعم والآلاء الذي وهب لنا من فضله الأسباب التي أوصلتنا لما نحن فيه من رحمة. وأنا انتهي من كتابة بحثي وفي مثل هذه اللحظات يتوقف اليراع ليفكر العقل قبل ان يخط الحروف لتجمع في كلمات تتبعثر الأحرف عبثاً أحاول تجميعها في سطور لأقدم جزيل شكري وخالص امتناني لمن أضاء بعلمه عقل غيره وهدى بالجواب الصحيح حيرة سائله فأظهر بسماحته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين.....(الأستاذ الفاضل الدكتور خالد جواد كاظم العادلي) لتفضله بالإشراف على هذا البحث والذي لولا متابعته الدؤوبة وتوجيهاته الدقيقة لما أبصر النور راجياً من الله سبحانه وتعالى أن يوفقه لما فيه من الخير لخدمة العلم. و عرفاناً بالجميل أتقدم بجزيل الشكر والتقدير الى رئاسة قسم الكيمياء - كلية التربية المتمثلة برئيس القسم الأستاذ المساعد الدكتور ليث سمير والأستاذ هيثم كاظم وجميع الأساتذة والموظفين في القسم والشكر الجزيل الى التدريسي في جامعة القادسية كلية التقانات الاحيائية الاستاذ المساعد محمد عبد الوهاب العسكري و كذلك الشكر الجزيل الى التدريسي في قسم علوم الحياة كلية التربية جامعة القادسية الدكتور حيدر عبد الواحد وجميع زملائي من طلبة الدراسات وأخص بالذكر أخي وزميلي حسين علي كاظم والى كل من آزرني في عملي أدعو الله مخلصاً أن يمن عليهم بالصحة والعافية والعمر المديد لكي يكونوا منهلأ لطلاب العلم ومحبي المعرفة والشكر والتقدير لكل من أسهم في إخراج البحث بالمستوى العلمي المنشود جزاهم الله خير الجزاء سائلاً العلي التقدير أن يأخذ بأيدينا لما فيه الخير لخدمة العلم. والحمدلله رب العالمين وأفضل الصلاة وأتم التسليم على محمد وآله الطيبين الطاهرين.

إقرار المشرف على الرسالة

أقر بأن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت اشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة

القادسية وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية.

 : التوقيع

المشرف : د.خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية : أستاذ


العنوان : عميد كلية التربية / جامعة القادسية

التاريخ: 10 / 2016

إقرار رئيس القسم / مقرر لجنة الدراسات العليا

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

رئيس قسم الكيمياء

 : التوقيع

الاسم: د. ليث سمير جاسم

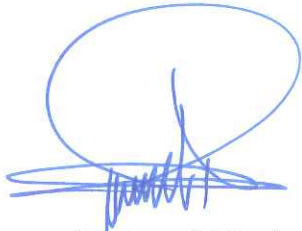
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 10 / 2016

إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة:

((التحضير والتشخيص الطيفي والحراري لبعض المعقدات الفلزية المشتقة من ليكاند صبغة الأزو
الاحادية الجديدة غير متجانسة الحلقة 2- [1-2- (1-هايدروكسي - 4 - مثل فيل) أزو]-
إميدازول و دراسة فعاليتها البايولوجية)) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ماورد
فيها من أخطاء لغوية وأصبحت الرسالة بذلك مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بالسلامة
اللغوية .



التوقيع

الاسم: د. علي كاظم علي المدني

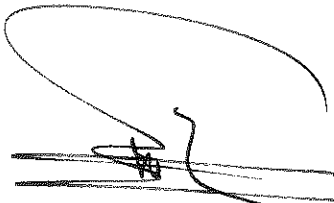
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2016 / 11 / 20

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة:

((التحضير والتشخيص الطيفي والحراري لبعض المعقدات الفلزية المشتقة من ليكاند صبغة الأزو
الاحادية الجديدة غير متجانسة الحلقة 2-1-2-1-هايدروكسي - 4 - مثل فنيل) آزو]-
إميدازول و دراسة فعاليتها البايولوجية)) قد قومت علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل
درجة الماجستير في علوم الكيمياء.



التوقيع

الاسم: د. عاشور حمود داود

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2016 / 12 / 22

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على رسالة الموسومة ب(التحضير والتشخيص الطيفي و الحراري لبعض المعقدات الفلزية المشتقة من ليكاند صبغة الازو الاحادية الجديدة غير متجانسة الحلقة 2- [2-1]- هايدروكسي - 4 - مثيل فنيل) آزو - [إميدازول و دراسة فعاليتها البايولوجية) وناقشنا الطالب (سعد عزيز عطية) في محتوياتها وفيما له علاقة بها بتاريخ 2017/1/30 وهي جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء / اللاعضوية وبدرجة (امتياز).


التوقيع

الاسم : الدكتور وليد علي محمود

اللقب العلمي : أستاذ

العنوان : جامعة بغداد / كلية العلوم للبنات

التاريخ: 2017/2/28

رئيس اللجنة

التوقيع :

الاسم: الدكتور محمد عبد الوهاب عاتي

اللقب العلمي : مدرس

العنوان: جامعة القادسية / كلية التقانات الاحيائية

التاريخ: 2017 /2/27

عضواً

التوقيع :

الاسم : الدكتورة شيماء عدنان بهجت

اللقب العلمي: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية/ كلية التربية

التاريخ: 2017/2/27

عضواً

التوقيع :

الاسم: الدكتور خالد جواد كاظم

اللقب العلمي : أستاذ

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: 2017 /2/27

عضواً ومشرفاً

مصادقة عمادة كلية التربية / جامعة القادسية

التوقيع :

الاسم : الدكتور خالد جواد العادلي

اللقب العلمي : أستاذ

التاريخ: 2017/ 2 /28

تضمن العمل تحضير ليكاند جديد من ليكاندات الآزو العضوية غير المتجانسة المشتقة من الاميدآزول هو ليكاند $[2-2-(1-هاييدروكسي - 4 - مئيل فنيل) آزو]-$ اميدآزول (HMePAI) شخص الليكاند بوساطة أطياف [بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ ، طيف الكتلة Mass Spectrometer ، الأشعة تحت الحمراء FT-IR و الأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV- Visible] و منحنى التحليل الحراري الوزني (TGA) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA) و حيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية المسح الإلكتروني (SEM) إضافة إلى التحليل الدقيق للعناصر (CHN) كما حضرت سلسلة جديدة من المعقدات المخلبية الصلبة لهذا الليكاند تضمن تسعة معقدات صلبة مع الأيونات الفلزية (III) Cr و (II) Mn و (III) Fe و (II) Ni و (II) Cu و (II) Zn و (II) Cd و (II) Hg ، تمت دراسة تأثير المذيب على الليكاند المحضر وحساب ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات طيفياً باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية وقد دلت كافة النتائج على أن تلك المعقدات تمتلك استقرارية عالية كما تمت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة وعند المقارنة مع الليكاند المحضر أعطت تغيرات واضحة حيث أظهرت هذه الأطياف حزمة جديدة لم تكن موجودة أصلاً في أطياف الليكاند وهذا يعزى إلى حدوث ارتباط بين الأيونات الفلزية قيد الدراسة و الذرات المانحة وهي ذرة النتروجين مجموعة الآزو القريبة من حلقة الفينيل وذرة نتروجين جزيئة الاميدآزول وذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل في الحلقة المتجانسة في جزيئة الليكاند فيما تم الحصول على حزم أخرى متميزة بتغيرات واضحة في الشكل والشدة والموقع وهذا دلالة على حصول عملية التناسق بين الأيونات الفلزية قيد الدراسة و الليكاند. تم تعيين النسبة المئوية للأيونات الفلزية في المعقدات المحضرة بواسطة مطياف الامتصاص الذري اللهبى ، تبين من

التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) التوافق الكبير بين النسب المحسوبة نظرياً و المتحصل عليها عملياً. بينت نتائج الحساسية المغناطيسية أن معقدات الكروم ثلاثي الشحنة والمنغنيز ثنائي الشحنة والنيكل ثنائي الشحنة والنحاس ثنائي الشحنة تمتلك صفات باراً مغناطيسية فيما امتلكت المعقدات الأخرى صفات داي مغناطيسية ، كذلك تمت دراسة التوصيلية المولارية للمعقدات المخبلية والمذابة في DMF وبتركيز 10×10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة المختبر أظهرت النتائج أن المعقدات كافة لا تمتلك الصفة الأيونية وهي محاليل ذات طبيعة غير الكتروليتية بينما وجد أن معقدات الكروم و الحديد والكوبلت تمتلك صفة أيونية وهي ذات طبيعة الكتروليتية من نوع (1:1) الكتروليت. من خلال النتائج التي تم التوصل إليها تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المخبلية والتي تبين من خلالها أن الليكاند الأزو أميدازول قيد الدراسة يسلك كليكاند ثلاثي السن حيث تم التناسق من خلال ذرة نتروجين حلقة الأميدازول و نتروجين مجموعة الأزو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة وأوكسجين مجموعة الهيدروكسيل لحلقة الفنيل مما يؤدي إلى تكوين معقدات مخبلية سداسية التناسق تتخذ الشكل الهندسي ثماني السطوح بالنسبة للمعقدات قيد الدراسة. كذلك تضمن البحث دراسة التأثير الحيوي لهذا الليكاند ومعقداته الفلزية في نمو نوعين من البكتريا باستخدام المذيب DMSO وتقنية الانتشار على وسط الأكار كمضادات للبكتريا *Staphylococcus aureuses* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصيغة كرام (Gram positive Bacteria) وبكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصيغة كرام (Gram Negative Bacteria) المسببات للكثير من الأمراض الشائعة .

وقد وجد أن لهذا الليكاند ومعقداته الفلزية فعالية حيوية متباينة كمضادات في تثبيط نمو البكتريا وقد اتضح من الدراسة أن الليكاند و المعقدات الفلزية المحضرة ذات فعاليات حيوية و عند مقارنتها مع الأدوية Cephalexin و Fluconazole تبين ان لها قدرة علاجية في مجال الطب.

كذلك تمت دراسة فحوصات حيوية وسمية هذه المركبات على الخلايا البشرية حيث تبين ان لها قدرة علاجية في جانب المضادات الحيوية و مرض السرطان و تم اختيار الليكاند المحضر (HMePAI) و معقده مع النيكل (II) حيث تمت دراسة خلايا مصابة بالسرطان و أخرى حية لغرض المقارنة و إمكانية استخدام هذا النوع من المركبات في مجال الطب و الصيدلة حيث تبين ان لها قدرة علاجية ضد سرطان الكبد (HepG2) .

الرموز والمختصرات

قائمة الرموز والمختصرات (List of Symbols and Abbreviations)

| المختصر | الاسم باللغة العربية | الاسم باللغة الانكليزية |
|--------------------|--|---|
| A | الامتصاصية | Absorbance |
| L:M | نسبة الفلز: الليكاند | Ratio Metal : Ligand |
| DMF | ثنائي مثيل فورم أمايد | Dimethyl formamide |
| DMSO | ثنائي مثيل سلفوكسايد | Dimethyl sulfoxide |
| UV-Visb | طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية | Ultraviolet-visible spectroscopy |
| ¹ H-NMR | طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي | Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy |
| FT-IR | طيف الأشعة تحت الحمراء | Infrared spectroscopy |
| C.H.N | التحليل الكمي الدقيق للعناصر | carbon (C), hydrogen (H), and analysis nitrogen (N) elemental |
| THF | رباعي هايدرو فيوران | Tetrahydrofuran |
| SEM | مجهر المسح الالكتروني | Scanning electron microscopy |
| XRD | حيود الأشعة السينية | X-ray Diffraction |
| FWHM | عرض القمم عند منتصف الشدة | Full width at half maximum |
| TGA | التحليل الحراري الوزني | Thermogravimetric analysis |
| DTG | التحليل الحراري الوزني التفاضلي | Derivative Thermogravimetric Analysis |
| DSC | المسح التفاضلي المسعري | Differential scanning calorimetry |
| r | معامل الارتباط | Correlation coefficient |
| t | الزمن | Time |
| PH | الدالة الحامضية | The concentration of hydrogen ions |
| TMS | رباعي مثيل السيلان | Tetramethylsilane |
| B.M | بور مغناطون | Bohr magnetons |
| M.P °C | درجة الانصهار | Melting point |
| T | درجة الحرارة المطلقة = 298 كلفن | Absolute temperature |
| K _C | الثابت العملي لقانون كولوراش | The Kohlrausch coefficient |
| Λ _M | التوصيلية المولارية للمحاليل | The molar conductivity solutions |
| Λ _∞ | التوصيلية الكهربائية عند التخفيف إلى ما لا نهاية | The molar conductivity at infinite dilution |
| μ _{eff} | العزم المغناطيسي المؤثر | Magnetic moment |

الرموز والمختصرات

| | | |
|---|--|----------------------|
| Atomic sensitivity | الحساسية الذرية | X_A |
| Molar sensitivity | الحساسية المولارية | X_M |
| Gravimetric sensitivity | الحساسية الغرامية | X_g |
| Correction factor | معامل التصحيح | D |
| Volume | الحجم | V |
| Equilibrium constant | ثابت التوازن | Keq |
| Stability constants of complexes | ثابت الاستقرار للمعقدات الفلزية | β |
| Dissociation constant of complexes | ثابت التفكك للمعقدات الفلزية | α |
| Molar absorptivity at molar ratio selected for the complex | الامتصاصية المولارية عند النسبة المولية المختارة للمعقد | As |
| Molar absorptivity at increase of ligand in solution | الامتصاصية المولارية عند وجود زيادة من الليكاند في المحلول | Am |
| Mole ratio ligand number associated with the ion metal | النسبة المولية (عدد الليكاندات المرتبطة بالأيون الفلزي) | n |
| The salt concentration of the ion user metal | تركيز الملح للأيون الفلزي المستعمل | c |
| Wavelength greatest | الطول الموجي الأعظم | λ_{max} |
| Photodissociation of the metallic elements | ثابت سرعة التفكك الضوئي للعناصر الفلزية | k_d |
| broad absorption peaks | حزمة امتصاص عريضة | br |
| Weak absorption peaks | حزمة امتصاص ضعيفة | w |
| very strong absorption peaks | حزمة امتصاص قوية جدا | Vs |
| Strong absorption peaks | حزمة امتصاص قوية | S |
| Medium absorption peaks | حزمة امتصاص متوسطة | m |
| Association metal - nitrogen | ارتباط فلز - نيتروجين | M-N |
| Association metal - oxygen | ارتباط فلز - أوكسجين | M-O |
| 1,3-Dimethyl-2-[4-N(N,N- Dimethyl amino phenyl azo)-Imidazole | 1,3-ثنائي مثل -2-[4-N,N-ثنائي مثل امينو فنل أزو]-اميدازول | PAI |
| 4-(2- pyridylazo)-2- Resorcinol | 4-(2-بيريديل أزو)-2-ريسورسينول | PAR |
| [2-(2- Hydroxy phenyl azo)-4,5-diphenyl Imidazole | [2-(2-هيدروكسي فينول أزو)-4,5-ثنائي فنل اميدازول | HAI |

الرموز والمختصرات

| | | |
|--|--|--------|
| 2-[1-(2-Hydroxy-5-Chloro phenyl)azo]- Imidazole | -[2 ⁻ -(1-هايدروكسي-4-كلورو فنل) آزو]- إميدازول | HCIPAI |
| 3-(4,5-dimethylthiazol- 2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide dye | | MTT |
| 2-[2 ⁻ -(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl)azo]-Imidazole | -[2 ⁻ -(1-هايدروكسي-4-مثيل فنل) آزو]- إميدازول | HMePAI |
| Inhibition Concentration Fifty | التركيز المثبط النصفى | IC50 |
| human hepatoma cell line | الخط الخلوي لخلايا الكبد السرطانية | HepG2 |
| A hepatic human cell line | الخط الخلوي لخلايا الكبد الاعتيادية | WRL |
| Physiological Salin Solution | المحلول الملحي الفسيولوجي | PBS |

المحتويات

| الصفحة | العنوان | التسلسل |
|--------|--|---------|
| | الفصل الأول / المقدمة | |
| 1 | مقدمة عامة. | 1-1 |
| 2 | أصباغ الآزو. | 2-1 |
| 4 | تصنيف و تسمية مركبات الآزو. | 3-1 |
| 5 | اعتماداً على ارتباط المجموعة الفعالة الجسرية بمجاميع عديدة: | 1-3-1 |
| 7 | اعتماداً على عدد مجاميع الآزو الداخلة في تركيبها. | 2-3-1 |
| 10 | اعتماداً على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو الجسرية. | 3-3-1 |
| 17 | تحضير أصباغ الآزو. | 4-1 |
| 19 | طرائق تناسق ليكنادات الآزو اميدازول. | 5-1 |
| 20 | ليكنادات أحادية السن. | 1-5-1 |
| 20 | ليكنادات ثنائية السن. | 2-5-1 |
| 21 | ليكنادات ثلاثية السن. | 3-5-1 |
| 22 | ليكنادات رباعية السن. | 4-5-1 |
| 23 | كيمياء الاميدازول. | 6-1 |
| 26 | مركبات الآزو إميدازول التركيب و الأهمية و الاستخدامات. | 7-1 |
| 28 | الأهمية البيولوجية و الكيميائية لمركبات الاميدازول . | 8-1 |
| 32 | الفعالية البيولوجية. | 9-1 |
| 34 | فحوصات سمية و حيوية الخلايا. | 10-1 |
| 37 | أهداف البحث | |
| | الفصل الثاني / العملي | |
| 39 | الجزء العملي. | 2 |
| 39 | المواد المستعملة. | 1-2 |
| 40 | الأجهزة المستعملة. | 2-2 |
| 44 | تحضير الليكاند 2^- [2- (1-هايدروكسي -4-مثيل فينيل) آزو]- | 3-2 |
| 46 | تحضير المحاليل المنظمة. | 4-2 |
| 46 | تحضير محاليل أملاح الفلزات. | 5-2 |
| 46 | تحضير محلول الليكاند (HMePAI) . | 6-2 |
| 46 | تحضير محاليل القياس الطيفي. | 7-2 |
| 46 | النسبة المولية . | 8-2 |
| 47 | تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعدّات الفلزية. | 9-2 |
| 47 | تحضير المعدّات الفلزية الصلبة . | 10-2 |

المحتويات

| | | | |
|---------------------------------|--|--|--------|
| 48 | [Cr(C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂]Cl | تحضير معقد الكروم(III) | 1-10-2 |
| 48 | [Mn(C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂] | تحضير معقد المنغنيز(II) | 2-10-2 |
| 49 | [Fe(C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂]Cl | تحضير معقد الحديد(III) | 3-10-2 |
| 49 | [Co(C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂]Cl | تحضير معقد الكوبلت(III) | 4-10-2 |
| 49 | [Ni(C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂] | تحضير معقد النيكل(II) | 5-10-2 |
| 50 | [Cu(C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂] | تحضير معقد النحاس(II) | 6-10-2 |
| 50 | [Zn(C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂] | تحضير معقد الزنك(II) | 7-10-2 |
| 51 | [Cd(C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂] | تحضير معقد الكاديوم(II) | 8-10-2 |
| 51 | [Hg((C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O) ₂)] | تحضير معقد الزئبق(II) | 9-10-2 |
| 52 | | القياسات الطيفية للمعقدات. | 11-2 |
| 53 | | قياسات التوصيلية المولارية. | 12-2 |
| 53 | | الحساسية المغناطيسية. | 13-2 |
| 54 | | دراسة تأثير المذيب. | 14-2 |
| 54 | | فحص الفعالية البيولوجية | 15-2 |
| 56 | | فحوصات سمية و حيوية الخلايا | 16-2 |
| الفصل الثالث /النتائج والمناقشة | | | |
| 61 | | تمهيد. | 1-3 |
| 61 | | أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹ H-NMR. | 2-3 |
| 61 | | طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للليكاند (HMePAI). | 1-2-3 |
| 62 | | طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹ H-NMR لمعقد النيكل(II). | 2-2-3 |
| 64 | | أطياف الكتلة. | 3-3 |
| 64 | | طيف الكتلة للليكاند الآزو. | 1-3-3 |
| 66 | | طيف الكتلة لمعقد النيكل(II). | 2-3-3 |
| 69 | | دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى. | 4-3 |
| 69 | | اختيار أملاح الفلزات. | 1-4-3 |
| 69 | | اختيار المحلول الدائري. | 2-4-3 |
| 70 | | تحديد التراكيز الفضلى. | 3-4-3 |
| 71 | | تحديد نسبة الفلز : الليكاند. | 4-4-3 |
| 75 | | دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية. | 5-3 |
| 75 | | حساب درجة التفكك و ثابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية. | 1-5-3 |
| 78 | | دراسة تأثير المذيب. | 2-5-3 |
| 79 | | تحضير المعقدات الصلبة للليكاند (HMePAI). | 6-3 |
| 80 | | التحليل الكمي الدقيق للعناصر. | 7-3 |
| 81 | | قياسات التوصيلية المولارية. | 8-3 |

| | | |
|------------------------------------|---|---------|
| 83 | قياسات الحساسية المغناطيسية. | 9-3 |
| 85 | معقد الكروم(III) . | 1-9-3 |
| 86 | معقد المنغنيز(II) . | 2-9-3 |
| 86 | معقد الحديد (III) . | 3-9-3 |
| 86 | معقد الكوبلت(III) . | 4-9-3 |
| 87 | معقد النيكل(II) . | 5-9-3 |
| 87 | معقد النحاس(II) . | 6-9-3 |
| 87 | معقدات الخارصين(II) والكادميوم(II) والزنك(II) . | 7-9-3 |
| 88 | الأطياف الإلكترونية. | 10-3 |
| 88 | أطياف الليكاند . | 1-10-3 |
| 89 | أطياف نقل الشحنة. | 2-10-3 |
| 89 | أطياف الأيون المرافق. | 3-10-3 |
| 90 | أطياف انتقال d-d. | 4-10-3 |
| 91 | معقد الكروم(III) . | 5-10-3 |
| 91 | معقد المنغنيز(II) . | 6-10-3 |
| 91 | معقد الحديد (III) . | 7-10-3 |
| 91 | معقد الكوبلت(III) . | 8-10-3 |
| 92 | معقد النيكل(II) . | 9-10-3 |
| 92 | معقد النحاس(II) . | 10-10-3 |
| 93 | معقد الخارصين(II) ومعقد الكادميوم(II) ومعقد الزنك(II) . | 11-10-3 |
| 100 | أطياف الأشعة تحت الحمراء . | 11-3 |
| 108 | الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات. | 12-3 |
| 109 | التحليل الحرارية. | 1-13-3 |
| 121 | تحليل حيود الأشعة السينية XRD. | 2-13-3 |
| 129 | تحليل مجهر المسح الإلكتروني. | 3-13-3 |
| الفصل الرابع / الفعالية البيولوجية | | |
| 133 | فحص السمية و الحيوية الخلوية (MTT) | 1-4 |
| 133 | تأثير الليكاند (HMePAI) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية (WRL) | 1-1-4 |
| 134 | تأثير معقد النيكل مع الليكاند (HMePAI) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية (WRL) | 2-1-4 |
| 146 | الفعالية البيولوجية . | 2-4 |

فهرست الأشكال

| الصفحة | العنوان | التسلسل |
|--------|---|---------|
| 17 | ميكانيكية و معادلة تحضير أصباغ الآزو | 1-1 |
| 19 | معادلة تفاعل الازدواج | 2-1 |
| 34 | كواشف تعيين حيوية الخلية | 3-1 |
| 45 | مخطط تحضير الليكاند $[2-2]^{-}$ (1-هايدروكسي-4- مثل فدل) آزو -إميدازول | 1-2 |
| 63 | طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (HMePAI) في مذيب DMSO | 1-3 |
| 64 | طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد النيكل (II) $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ في مذيب DMSO | 2-3 |
| 65 | طيف الكتلة لليكاند (HMePAI) | 3-3 |
| 67 | طيف الكتلة لمعقد النيكل (II) $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ | 4-3 |
| 71 | العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات العناصر الفلزية $\text{Cr(III),Mn(II),Fe(III),Co(III),Ni(II)}$ | 5-3 |
| 71 | العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات العناصر الفلزية $\text{Cu(II),Zn(II),Cd(II),Hg(II)}$ | 6-3 |
| 75 | منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (HMePAI) | 7-3 |
| 79 | أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند (HMePAI) في مذيبات مختلفة | 8-3 |
| 89 | الانتقالات الإلكترونية لطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية | 9-3 |
| 93 | الانتقالات الإلكترونية لمعقدات (d^9) ثمانية السطوح المشوهة | 10-3 |
| 95 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (HMePAI) | 11-3 |
| 95 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الكروم (III) ، $[\text{Cr}(\text{L})_2]\text{Cl}$ | 12-3 |
| 96 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد المنغنيز (II) ، $[\text{Mn}(\text{L})_2]$ | 13-3 |
| 96 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الحديد (III) ، $[\text{Fe}(\text{L})_2]\text{Cl}$ | 14-3 |
| 97 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الكوبلت (III) ، $[\text{Co}(\text{L})_2].\text{Cl}$ | 15-3 |
| 97 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد النيكل (II) ، $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ | 16-3 |
| 98 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد النحاس (II) ، $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ | 17-3 |
| 98 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الزنك (II) ، $[\text{Zn}(\text{L})_2]$ | 18-3 |
| 99 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الكاديوم (II) ، $[\text{Cd}(\text{L})_2]$ | 19-3 |
| 99 | طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الزنك (II) ، $[\text{Hg}(\text{L})_2]$ | 20-3 |
| 103 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند (HMePAI) | 21-3 |
| 103 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكروم (III) ، $[\text{Cr}(\text{L})_2]\text{Cl}$ | 22-3 |
| 104 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد المنغنيز (II) ، $[\text{Mn}(\text{L})_2]$ | 23-3 |
| 104 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الحديد (III) ، $[\text{Fe}(\text{L})_2]\text{Cl}$ | 24-3 |
| 105 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت (III) ، $[\text{Co}(\text{L})_2].\text{Cl}$ | 25-3 |
| 105 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل (II) ، $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ | 26-3 |
| 106 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس (II) ، $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ | 27-3 |
| 106 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الزنك (II) ، $[\text{Zn}(\text{L})_2]$ | 28-3 |
| 107 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكاديوم (II) ، $[\text{Cd}(\text{L})_2]$ | 29-3 |

فهرست الأشكال

| | | |
|-----|---|------|
| 107 | طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدن الزئبق (II) ، $[Hg(L)_2]$ | 30-3 |
| 109 | الشكل الفضائي لمعدنات الليكاند (HMePAI) قيد الدراسة | 31-3 |
| 116 | التحلل الحراري لليكاند (HMePAI) | 32-3 |
| 117 | التحلل الحراري لمعدن الكروم (III) ، $[Cr(L)_2]Cl$ | 33-3 |
| 117 | التحلل الحراري لمعدن المنغنيز (II) ، $[Mn(L)_2]$ | 34-3 |
| 118 | التحلل الحراري لمعدن الحديد (III) ، $[Fe(L)_2]Cl$ | 35-3 |
| 118 | التحلل الحراري لمعدن الكوبلت (III) ، $[Co(L)_2]Cl$ | 36-3 |
| 119 | التحلل الحراري لمعدن النيكل (II) ، $[Ni(L)_2]$ | 37-3 |
| 119 | التحلل الحراري لمعدن النحاس (II) ، $[Cu(L)_2]$ | 38-3 |
| 120 | التحلل الحراري لمعدن الزنك (II) ، $[Zn(L)_2]$ | 39-3 |
| 120 | التحلل الحراري لمعدن الكاديوم (II) ، $[Cd(L)_2]$ | 40-3 |
| 121 | التحلل الحراري لمعدن الزئبق (II) ، $[Hg(L)_2]$ | 41-3 |
| 127 | طيف الأشعة السينية لليكاند (HMePAI) | 42-3 |
| 129 | طيف حيود الأشعة السينية للمعدنات المحضرة | 43-3 |
| 131 | صور SEM لليكاند (HMePAI) | 44-3 |
| 132 | صور SEM لبعض المعدنات الفلزية المحضرة | 45-3 |
| 138 | يبين العلاقة بين الفعالية البيولوجية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) و التركيز لليكاند (HMePAI) | 1-4 |
| 139 | يبين العلاقة بين الفعالية البيولوجية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) و التركيز لليكاند (HMePAI) | 2-4 |
| 139 | يبين العلاقة بين الفعالية البيولوجية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) و تركيز معدن النيكل (II) | 3-4 |
| 140 | يبين العلاقة بين الفعالية البيولوجية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) و تركيز معدن النيكل (II) | 4-4 |
| 147 | يبين العلاقة بين التأثير البيولوجي للكاشف العضوي (HMePAI) و معدناته المحضرة مع البكتريا قيد الدراسة | 5-4 |
| 152 | تأثير الليكاند (HMePAI) و معدناته الفلزية المحضرة على نمو البكتريا | 6-4 |

فهرست الجداول

| الصفحة | العنوان | التسلسل |
|--------|--|---------|
| 39 | المواد الكيميائية المستعملة ونقاوتها والشركات المجهزة لها | 1-2 |
| 52 | بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند HMePAI ومعقداته الفلزية عند النسبة المولية 2:1 [L:M] والدالة الحامضية pH=7.0 | 2-2 |
| 65 | نواتج التجزؤ الكتلي لليكاند (HMePAI) | 1-3 |
| 67 | نواتج التجزؤ الكتلي لمعد النيكل (II) $[Ni(L)_2]$ | 2-3 |
| 70 | الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتركيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند HMePAI عند PH=7.0 | 3-3 |
| 73 | الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات المخيلية المقابلة للنسبة المولية [فلز: ليكاند] عند طول موجي معين والتركيز الأفضل لكل من الأيون الفلزي و الليكاند (HMePAI) | 4-3 |
| 77 | ثوابت الاستقرارية لمعقدات الأيونات الفلزية التي احتوتها الدراسة مع الليكاند (HMePAI) عند التركيز الأفضل ودرجة حرارة المختبر | 5-3 |
| 80 | الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزية لليكاند (HMePAI) | 6-3 |
| 81 | نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C,H,N) لكل من الليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية ونسبة كل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة | 7-3 |
| 82 | قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز 10×10^{-3} مولاري لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة | 8-3 |
| 83 | قيم التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (HMePAI) في مذيب DMF عند التركيز 10×10^{-3} مولاري ودرجة حرارة المختبر | 9-3 |
| 94 | الأطياف الإلكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتجهين للمعقدات الفلزية لليكاند HMePAI قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر | 10-3 |
| 108 | ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء (سم ⁻¹) لليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة | 11-3 |
| 115 | نتائج التحلل الحراري لليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة | 12-3 |
| 123 | يوضح زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية لكل من الليكاند (HMePAI) والمعقدات بالإضافة إلى قيم الزوايا 2θ | 13-3 |
| 125 | يوضح زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري وأعراض القمم عند منتصف الشدة لليكاند (HMePAI) و معقداته | 14-3 |
| 134 | تأثير الليكاند على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 و مقارنتها مع خط الخلايا الاعتيادية لنفس التركيز باستخدام اختبار MTT لفترة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م | 1-4 |
| 135 | تأثير معد النيكل مع الليكاند على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 و مقارنتها مع خط الخلايا الاعتيادية لنفس التركيز باستخدام اختبار MTT لفترة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م | 2-4 |
| 138 | يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) و التركيز لليكاند | 3-4 |
| 139 | يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) و التركيز لليكاند | 4-4 |
| 140 | يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) وتركيز معد النيكل (II) | 5-4 |
| 140 | يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) وتركيز معد النيكل (II) | 6-4 |

فهرست الجداول

| | | |
|-----|---|------|
| 143 | يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) للليكاند وخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) | 7-4 |
| 144 | يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) للليكاند وخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL). | 8-4 |
| 145 | يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد النيكل مع الليكاند وخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2). | 9-4 |
| 146 | يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد النيكل مع الليكاند وخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) | 10-4 |
| 147 | مدى تأثير الليكاند و معقداته المذوبة في DMSO وبتركيز 2 ml \ mg على نوعين من البكتريا المرضية وهي بكتريا (<i>Staphylococcus aureus</i> و <i>Escherichia coli</i>). | 11-4 |

1-1- مقدمة عامة

General Introduction

إن مصطلح الكيمياء التناسقية (coordination chemistry) يطلق على ذلك الجزء من الكيمياء اللاعضوية المعني بدراسة الخواص المشتركة للفلز المركزي و مجموعة الليكاندات المحيطة به. حيث توجد الكثير من الدراسات التي عنيت بدراسة الطرائق التحضيرية و الخواص الفيز كيميائية و تركيب المركبات التناسقية لأيونات العناصر الانتقالية و غيرها مع الليكاندات ذات الفعالية البيولوجية مثل جزيئة الهيموغلوبين⁽¹⁾. و كذلك نوقشت العوامل التي تؤثر على التناسق بين الليكاند و الايون الفلزي و من بين هذه العوامل طبيعة الايون الفلزي المركزي (حالة التكافؤ، التوزيع الالكتروني، إلى آخره) وعلى طبيعة كل ليكاند و ما يحتويه من ذرات واهبة للمساهمة في التكوين المخليبي للمعقد و على نوع المعقد فيما إذا كان توزيعه الفراغي الهندسي متجاورا (cis) أو متقابلاً (trans) و أيضاً تعتمد على الاستقرارية الثرموداينمكية و الحركية للمعقدات. و لم تقتصر كيمياء المركبات التناسقية على المجال الحياتي و إنما شملت مختلف المجالات الأخرى مثل دراسة تكتيك كيمياء الأصباغ و غيرها من التطبيقات واسعة الانتشار في الوقت الحاضر⁽²⁾.

تشمل كيمياء المركبات التناسقية حيزاً كبيراً من الكيمياء يمتد لطيف كامل من الأعمال النظرية الخاصة بالتأصر لتخليق المركبات العضوية الفلزية. إن الميزة الأساسية للمركبات التناسقية أنها تتضمن أواصر تناسقية بين حوامض و قواعد لويس و أن وظيفة الذرات أو الايونات الفلزية هي كحوامض لويس كذلك إن مدى قواعد لويس (واهبات المزدوج الالكتروني) يشمل على الأكثر أي الأصناف التي تملك واحداً أو أكثر من الأزواج الالكترونية غير المتأصرة. إن المركبات الواهبة للأزواج الالكترونية تشمل الجزئيات المتعادلة مثل H_2O و

تحتوي أزواج الكهرونية غير مشتركة التي تستطيع أن تعطىها لحوامض لتشكل أوامر تناسقية .
 في الواقع ان مدى المركبات التناسقية واسع جدا و متعدد التخصصات⁽³⁾.

ظهرت الكيمياء التناسقية في شكلها الحديث من حوالي أكثر من قرن من الزمان و عملية تحديد أساسيات الكيمياء التناسقية تعقدت بسبب البعد الزمني عن هذه الأحداث وقد بذلت جهود كبيرة لتحضير و وصف ما نسميه الآن بالمعقدات التناسقية حيث بدأت في القرن التاسع عشر وبواسطة ولكوت جيبس Wolcott Gibbs و فريديك جنث Frederick genth عام 1857 حيث نشرت أبحاثهم على ما أسموه قواعد الأمونيا و الكوبلت الذي وجه الانتباه لصنف من الأملاح التي لها أشكال و ألوان جميلة حيث إن هذه المركبات إما عضوية أو لا عضوية⁽⁴⁾. إنَّ للمعقدات التناسقية تطبيقات مهمة في مجال الكيمياء الصناعية والحياتية ومثال على ذلك الكيمياء التناسقية للبنزوئيازولات Benzothiazoles أحادية و ثنائية السن التي أثبتت تحضيرها وأهميتها مع العناصر الانتقالية للسلسلة الأولى (3d)⁽⁵⁾.

Azo Dyes

2-1- أصباغ الآزو:

تعرف أصباغ الآزو بأنها عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها ألواناً زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأوكسجين والحوامض والقواعد⁽⁶⁾، و تعتبر أصباغ الآزو من أهم أنواع الأصباغ المعروفة، فقد تم اكتشافها وتسميتها من قبل العالم Greiss⁽⁷⁾ سنة 1860 م حيث لاحظ وجود نرتي نيتروجين مرتبطين معاً بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة. يرجع سبب تسمية أصباغ الآزو بهذا الاسم إلى وجود مجموعة

الآزو الجسرية (-N=N-) ذات التهجين SP^2 المرتبطة بالنظام الأروماتي⁽⁸⁾ وتعتبر هاتان الذرتان كمجموعة جسرية تربط على طرفيها بين مجموعتين أليفاتية وتسمى حينئذ بأصباغ الآزو الأليفاتية وهي قليلة الانتشار والاستعمال بسبب تفككها السريع إلى هيدروكربون و نيتروجين و أما أصباغ الآزو الأورماتية فإن مجموعة الآزو (-N=N-) تربط بين مجموعتين أروماتيتين وهذا النوع هو الأكثر أهمية وانتشاراً بسبب الاستقرار العالي لهذه المركبات و استخداماتها المتعددة⁽⁹⁾.

ومن جهة أخرى تختلف ألوان أصباغ الآزو باختلاف تركيبها وطبيعة المجاميع المعوضه عليها، إذ إن زيادة عدد المجاميع الكروموفورية (Chromophore) المانحة للون أو زيادة الوزن الجزيئي يعمل على زيادة شدة اللون. وتؤثر المجاميع المعوضه على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية على شدة اللون وتسمى هذه المجاميع بالمجاميع الاكسوكرومية (Auxo Chromic group) ، وتعني مطورات اللون وهي مجاميع دافعة للإلكترونات وترتب حسب قوة تأثيرها كما يأتي:



وهذه المجاميع فضلاً عن أنها تزيد من شدة اللون، فهي تمنح جزيئة الصبغة صفات حامضية أو قاعدية وبالتالي تزيد من قدرتها على الاتصال بالمواد المراد صبغها^(10,11).

ترتبط الأصباغ بالمواد المراد صباغتها إما مباشرة أو بمساعدة مواد تسمى المثبتات ويحدث الارتباط بميكانيكيات مختلفة منها الامتزاز الفيزيائي أو عن طريق الاحتفاظ الميكانيكي بالصبغة أو قد ترتبط معها بوساطة أوامر تساهمية أو عن طريق تكوين معقدات فلزية أو تكوين المحاليل معها⁽¹²⁾، وترتبط الأصباغ مع الأنسجة في الغالب عن طريق المجاميع المانحة للون (الكروموفورات) والمثبتة له (الاكسوكرومات). وتطلق كلمة صبغة على المصطلحين

Dyes و Pigments حيث تمتاز المواد الملونة (Pigments) بأنها مواد ذات شكل بلوري خاص وتركيب كيميائي معروف وهي تحتفظ بتركيبها البلوري أو الجزيئي خلال عملية استخدامها في حين تطلق كلمة (Dyes) على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال استخدامها لعملية التحلل أو التبخير^(14,13).

1-3- تصنيف و تسمية مركبات الآزو

Classification And Nomenclature of Azo Compounds

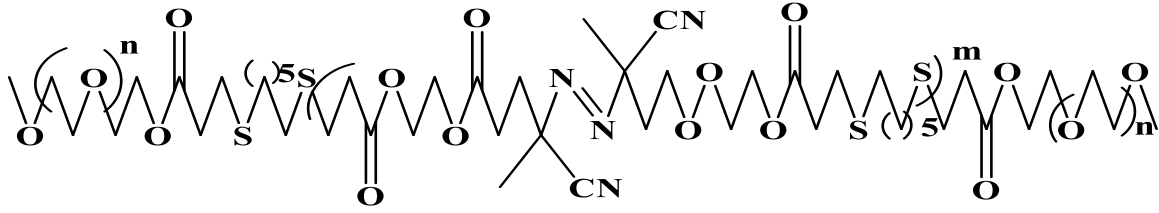
تعدّ مركبات الآزو من الكواشف العضوية ، حيث تحتوي على مجموعة الآزو الجسرية (- N = N-) ، بسبب التوسع الكبير في تحضير الأصباغ التي تنتمي إلى أنواع مختلفة من المركبات لذلك ارتبط تصنيفها وتسميتها العلمية بصعوبات كبيرة نتيجة تنوع تركيبها الكيميائي وطرق الحصول عليها ومجالات استخدامها و لأن الشركات المنتجة كانت تطلق على الأصباغ نفسها أسماءً مختلفة تجارية ليس لها صلة بالتركيب الكيميائي للصبغة، لذلك فقد دفعت الحاجة إلى وجود نظام تصنيف عالمي متفق عليه وقد تحقق ذلك فعلاً وأصبحت الأصباغ تصنف من خلال طريقتين رئيسيتين: الأولى منهما يعتمد على التركيب الكيميائي وهو يستخدم من قبل المصنعين للصبغات والثاني يعتمد على طبيعة استخدام الصبغة، وهذا النظام يستخدم من قبل المستهلك. وبذلك أصبح لكل صبغة نظام تصنيف رقمي يمثل الصيغة الكيميائية للصبغة ونظام اسمي يمثل استخدامات الصبغة، ويمكن تصنيف أصباغ الآزو حسب عدد مجاميع الآزو إلى أصباغ أحادية الآزو (Mono-azo) وأصباغ ثنائية الآزو (Di-azo) وأصباغ ثلاثية الآزو (Tri-azo) وأصباغ متعددة الآزو (Poly-azo)، أو قد تصنف أصباغ الآزو إلى أصباغ حامضية تبعاً لاحتوائها على مجاميع اكسوكروموية ذات طبيعة حامضية مثل OH - و SO₃H -

وCOOH - أو أصباغ قاعدية إذا احتوت على مجاميع مثل NR₂- وNRH- و-NH₂ وفي حالة احتواء الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها في هذه الحالة على عدد وقوة هذه المجاميع. و يمكن أن تصنف الأصباغ حسب تراكيبها الكيميائية إلى أصباغ الآزو و أصباغ المعقدات الفلزية وأصباغ الانثراكوينون... الخ أو طبقاً لاستخدامها مثل أصباغ فعالة و أصباغ نسيجية وتكون بعض الأصباغ ذائبة في الماء عند احتوائها على مجموعة واحدة من حامض السلفونيك (-SO₃H) أو أكثر، كما يمكن أيضاً أن تصنف هذه الأصباغ حسب طريقة الاستعمال إلى أصباغ مباشرة وأصباغ مثبتة وأصباغ مظهرة⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. وفي مجال الكيمياء اللاعضوية يوجد عدة أساليب لتصنيف مركبات الآزو ذات الأهمية البالغة سنتناولها بالتفصيل الآتي :-

1-3-1- اعتماداً على ارتباط المجموعة الفعالة الجسرية بمجاميع عديدة:-

أ- مركبات الآزو الأليفاتية Aliphatic Azo Compounds

وهي مركبات ترتبط فيها المجموعة الجسرية بمجاميع عديدة ومختلفة أليفاتية (R-N=N-H) ، فقد ترتبط مجموعة أليفاتية واحدة أو اثنتين من الطرفين للمجموعة الجسرية ، وتسمى هذه المركبات أصباغ الآزو الأليفاتية ، ويعد هذا النوع من المركبات من أشهر أنواع الأصباغ المعروفة والتي لا توجد في المنتجات الطبيعية⁽¹⁸⁾ ، وتعد هذه الأصباغ ومعقداتها الفلزية قليلة الانتشار و الاستعمال و ذلك لعدم ثباتها وتفككها السريع إلى الهيدروكربون والنيتروجين⁽¹⁹⁾، و يعتبر المركب اثلين كلايكول آزو المتعدد مثلاً على هذا النوع من المركبات و الموضحة صيغته التركيبية في أدناه⁽²⁰⁾:-

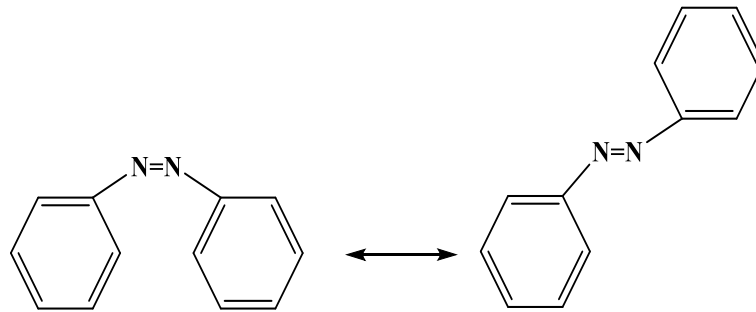


Poly(ethylene glycol)-B- Poly azo-B- Poly(ethylene glycol)

Aromatic Azo Compounds

ب- مركبات الآزو الأروماتية

يمثل هذا الصنف ضمن المركبات التي تكون فيها المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو الأروماتية (Ar-N=N-Ar) فتسمى عندئذ أصباغ الآزو الأروماتية ، ومن أحسن أمثلتها وأبسطها مركب الآزو بنزين (Azo benzene)⁽²¹⁾ الذي يمتلك صيغتي السيز و الترانس وفيها تقع حلقتا البنزين للشبيه سيز خارج المستوي لذرتي النيتروجين ويعود السبب إلى التأثيرات الفراغية التي تمنع وقوع الحلقتين في المستوي نفسه والذي سيؤدي بالنتيجة إلى منع حدوث الرنين بالشكل المتوقع⁽²²⁾، وكما موضح في الصيغ التركيبية أدناه :



Cis-Azo benzene

Trans-Azo benzene

أما تسمية مركبات أصباغ الآزو الأروماتية (Ar-N=N-Ar) فهناك تسمية كيميائية خاصة لكل مركب استناداً إلى أنظمة التسمية في المركبات العضوية المختلفة حيث هنالك عدة طرق منها إعطاء موقع وتسمية للمجموعة (Ar-N=N-) و ذلك بذكر موقع مجموعة الارتباط (Ar-N=N-) بجذر الاريل (Ar)، ثم فتح قوس وإعطاء رقم موقع ارتباط جذر الاريل (Ar) بمجموعة الآزو وذكر اسم مجموعة جذر الاريل (Ar) بعد ذلك ذكر كلمة (azo) والتي تمثل

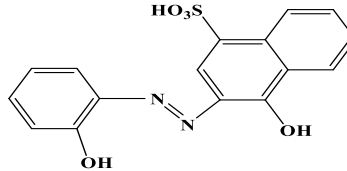
المجموعة (-N = N-) بعدها يتم غلق القوس وأخيراً ذكر الاسم التجاري الشائع أو العلمي لمجموعة الأريل (Ar) ، ونتيجة لكثرة أصباغ الأزو الأروماتية و تنوعها وما تملكه من إطالة في التسمية فسهولة التداول بها تم ذكر صيغة مختصرة لاسم مركب الأزو الأروماتي تمثل احرفاً مشتقة من اسم هذا المركب فظهرت مختصرات كثيرة لأسماء هذه المركبات العديدة⁽²³⁾. ويعتبر هذا النوع من الأصباغ واسع الانتشار و ذلك لاستقراريتها العالية و استخداماتها المتعددة في شتى مجالات الحياة .

1-3-2- اعتماداً على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبها:-

Mono Azo Compounds

أ- مركبات أحادية الأزو

هي مركبات تحتوي على مجموعة أزو واحدة ضمن تركيبها يمكن من خلالها التناسق مع بعض الأيونات الفلزية عن طريق إحدى ذرتي النتروجين للمجموعة وبذلك تسلك هذه المركبات سلوك ليكاندات أحادية السن كما في مركب الأزو بنزين، أما إذا أحتوى المركب على مجاميع معوضه واهبة للإلكترونات أو على حلقات غير متجانسة تحتوي على ذرات هجينة يمكنها التناسق عن طريق أزواجها الإلكترونية غير المشاركة فعندها يمكن أن تصنف إلى ليكاندات ثنائية السن أو إلى ثلاثية السن كما في مركب 2-[2-هيدروكسي فنل أزو]-1-نفثول-4-حامض الكبريتيك⁽²⁴⁾ والموضح صيغته التركيبية في أدناه:-



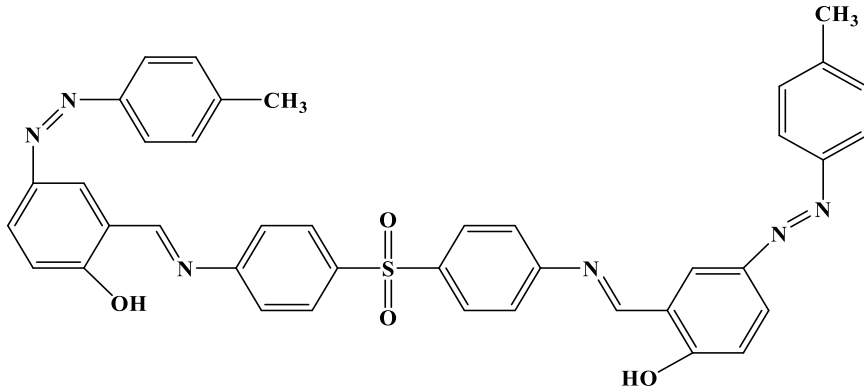
2-[2- Hydroxy phenyl azo]-1-naphthol-4-sulphonicacid

Bis Azo Compounds

ب- مركبات ثنائية الآزو

يضم هذا النوع المركبات التي تحتوي على مجموعتي آزو تربطان على اطرافهما حلقات متجانسة أو غير متجانسة إذ يختلف الليكاند في طبيعته اعتماداً على نوع الحلقات وطبيعة الذرات المانحة أو المجاميع المعوضه على جوانب مجاميع الآزو الجسرية كما في مركب 2-[4-(4-{4-[2-Hydroxy-5-p-tolyl azo benzylidene)amino]benzenesulfonyl} phenylimino) methyl]-4-p-tolylazo phenol

مثيل]-4-بارا-توليل آزو فينول⁽²⁵⁾ والموضحة صيغته التركيبية في أدناه :-

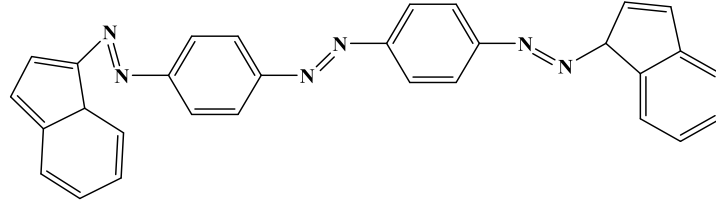


2-[4-(4-{4-[2-Hydroxy-5-p-tolyl azo benzylidene)amino]benzenesulfonyl} phenylimino) methyl]-4-p-tolylazo phenol

Tris Azo Compounds

ج- مركبات ثلاثية الآزو

تشمل مركبات الآزو التي تحتوي في تركيبها على ثلاث مجاميع آزو جسرية ترتبط فيما بينها بحلقات أروماتية مختلفة وهي تحتوي على معوضات حامضية أو قاعدية كما تتباين مواقع التعويض في هذه المعوضات على الحلقات الأروماتية⁽²⁶⁾ كما في مركب (E)-1,2-ثنائي{4- (E)-إيزولين-1-يلدايايزينيل} فنيل { داي أزين المبين في الصيغة الآتية:-

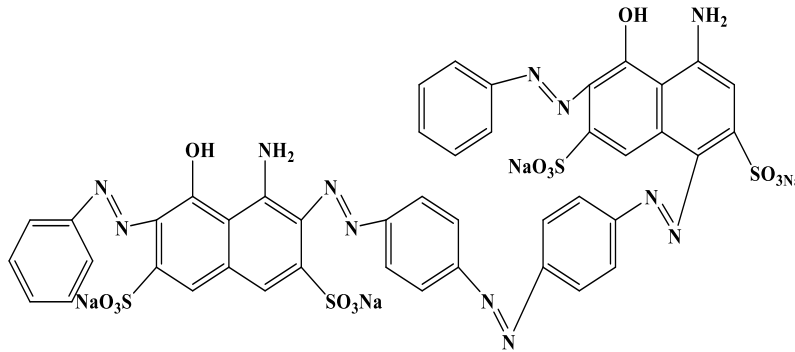


(E)-1,2-Bis{4-[(E)-azulen-1-yl]diazenyl}phenyl diazene

Poly Azo Compounds

د - مركبات متعددة الأزو

هذا النوع من المركبات يمكن أن يحتوي على أربعة أو أكثر من مجاميع أزو جسرية تربط فيما بينها حلقات أروماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضه متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية الحامضية أو القاعدية كما قد تختلف هذه المجاميع في مواقع تعويضها على الحلقات ولهذا السبب يصعب تسمية هكذا مركبات ، والمركب الآتي يحتوي على خمس مجاميع أزو (Penta azo) ⁽²⁷⁾ كما موضح في الصبغة (99 الخضراء المباشرة) المبينة في أدناه :



Direct Green 99

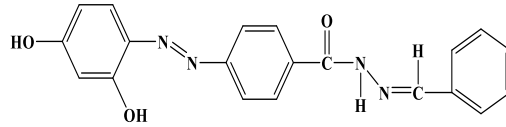
1-3-3-1- تصنيف مركبات الآزو اعتماداً على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي

مجموعة الآزو الجسرية:-

أ-مركبات الآزو متجانسة الحلقة Homocyclic Azo Compounds

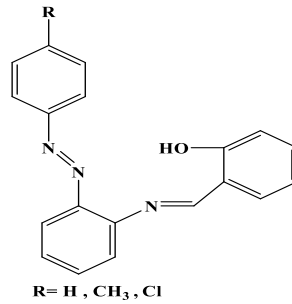
تمتاز هذه المركبات بكونها ليكاندات ضعيفة ، وقليلة الفعالية بسبب كون مجموعة الآزو هي المركز الوحيد للتناسق مع الايونات الفلزية سواءً كانت انتقالية أو ممثلة ، إذ لا تحتوي حلقاتها الأروماتية ذرات مغايرة (ذرات هجينة) مثل النتروجين ، أو الأوكسجين ، أو الكبريت وربما لا تحتوي أيضاً على معوضات، وقد تكون الحلقات الأروماتية معوضه بمجموعات حامضية أو قاعدية مثل NHR و NH_2 و CO_2H و OH وغيرها أو ربما تضم النوعين على الحلقة نفسها وتتوزع هذه المجموعات نسبة لمجموعة الآزو الجسرية أي تشغل مواقع مختلفة للحلقة الأروماتية⁽²⁸⁾. كما بينت الدراسات أهمية الموقع أورثو في الحلقات الأروماتية ولا سيما عند وجود مجموعات واهبة الالكترونيات في هذا الموقع إذ توفر مواقع ارتباط أخرى مع الايونات الفلزية المختلفة وتعطي الصفة المخيلية للمركب العضوي المستعمل كليكاند⁽²⁹⁾ ، وقد تكون هذه المجموعات المعوضه حلقات خماسية أو سداسية مع الايونات الفلزية وتمتاز المعقدات الكلتيية الحاوية حلقتين إحدهما خماسية والأخرى سداسية بكونها أكثر استقراراً من المعقدات الحاوية حلقتين خماسيتين⁽³⁰⁾ . ويعزى السبب إلى احتمالية ظهور حالات الرنين في الحلقات السداسية⁽³¹⁾ ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات :

المركب 4-[2،4-ثنائي هيدروكسي فنيل-1-يل) ثنائي ازينيل]-N-[فنيل-مثيلين] بنزو هايدرازيد و الموضحة صيغته التركيبية في أدناه⁽³²⁾:



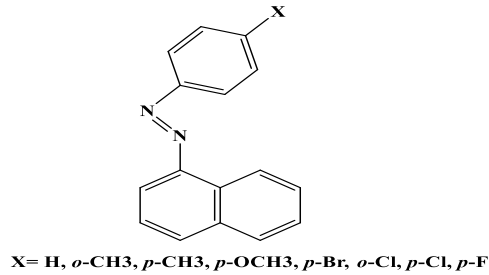
4-[2',4'-Dihydroxyphenyl-1-yl]diazenyl]-N'-[phenyl-methylene]benzohydrazide

وكذلك المركب 1-{2-(اريل آزو) فنل [فيل أمينو مثيل]-2-فينول⁽³³⁾:



1-{2-(Aryl azo)phenyl}iminomethyl}-2-phenol

وكذلك المركب فنل آزو نفثول⁽³⁴⁾:



Phenyl azo naphthol

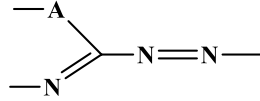
ب- مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة Heterocyclic Azo Compounds

تختلف الحلقة غير المتجانسة المرتبطة بمجموعة الآزو باختلاف الذرة أو الذرات المغايرة

التي تحتويها وباختلاف عدد أضلاع هذه الحلقة لذا تختلف تسمية هذه المركبات تبعاً لذلك. فقد

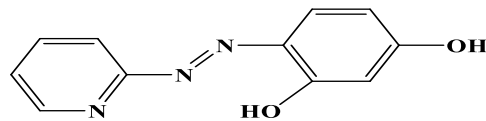
تحتوي الحلقة ذرة أو ذرات واهبة مثل النيتروجين أو الأوكسجين أو الكبريت وقد تكون الحلقات

الأروماتية معوضه بمجاميع حامضية أو قاعدية أو كليهما. تتوزع هذه المجاميع على مواقع مختلفة في الحلقة الأروماتية نسبة إلى مجموعة الآزو ومع هذا التباين في التركيب والمشغوع باختلاف في الصفات إلا أن جميع هذه الأنواع تشترك بوجود ذرة النيتروجين في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الآزو⁽³⁵⁾:



مما يجعلها قادرة على التناسق مع الايون الغلزي عن طريق المزدوج الالكتروني غير المتأصر لذرة النيتروجين الذي يساعد بدوره على تكوين حلقة فلزية خماسية الأضلاع مستقرة ، عند اشتراك إحدى ذرتي نيتروجين مجموعة الآزو ولاسيما البعيدة منهما عن الحلقة غير المتجانسة في عملية التناسق. حيث ان الذرة (A) هي اما أوكسجين (O) أو كبريت (S) أو نتروجين (N) و يختلف السلوك الفيزيائي والكيميائي لهذه الليكاندات باختلاف الحلقة غير المتجانسة حيث تختلف في الصفات القاعدية وقابلية الذوبان في المذيبات القطبية وغير القطبية وألوان المعقدات التي تكونها مع مختلف الايونات الفلزية⁽³⁶⁾. يمكن تقسيم مركبات الآزو هذه باختلاف الذرة (A) إلى الأنواع الآتية:

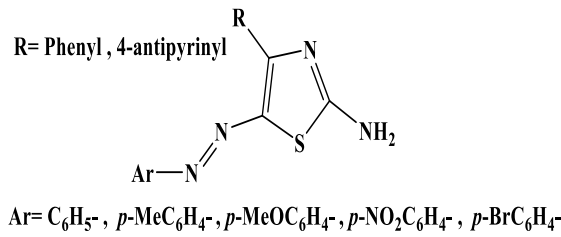
1-مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة مثل البريديل آزو وفيها تمثل الكربون الذرة (A) هذا يعني وجود ذرة مغايرة غير متجانسة (ذرة نيتروجين) و على سبيل المثال المركب الاتي 4-
[(2-بريديل آزو)]-ريسورسينول المبينة صيغته ادناه⁽³⁷⁾:



4-[(2-pyridylazo)]- resorcinol

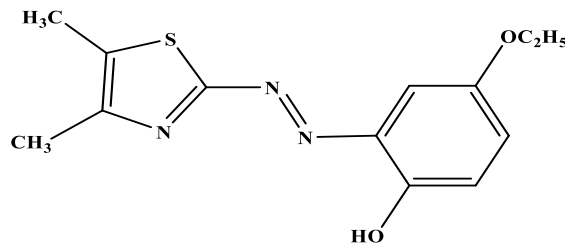
ويعد هذا النوع من الكواشف من الأصباغ الحامضية لاحتوائها على مجاميع الهيدروكسيل التي تمتاز بذوبانيتها العالية في المذيبات العضوية مثل الميثانول والإيثانول والكلوروفورم والبنزين وغيرها وعدم ذوبانها في الماء⁽³⁸⁾.

2- مركبات الثيازوليل آزو وتشمل هذه مركبات الثيازوليل و البنزوثيريازوليل آزو و فيها تمثل ذرة الكبريت الذرة (A) و هذا يعني وجود ذرتين مغايرتين في الحلقة غير المتجانسة هما النيتروجين و الكبريت، و على سبيل المثال المركب 2-امينو-5-اريل آزو ثيازول⁽³⁹⁾:



2-Amino-5-arylazothiazoles

وكذلك المركب 2-[2-(4,5-ثنائي مثيل ثيازوليل) آزو]-4-ايتوكسي فينول الموضح صيغته التركيبية أدناه⁽⁴⁰⁾:

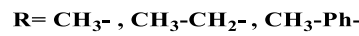
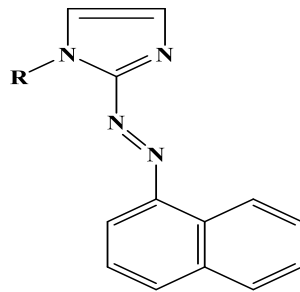


2-[2-(4,5-Dimethylthiazolyl)azo]-4-Ethoxyphenol

حظيت هذه الأنواع من الكواشف باهتمام عدد كبير من الباحثين من حيث كونها كواشف حساسة وسهلة التحضير وتمتاز محاليلها مع الأيونات الفلزية بشدة لونية أكثر من كواشف البريديل آزو، إن أغلب هذه الأنواع من الكواشف تكون شحيحة الذوبان في الماء باستثناء تلك

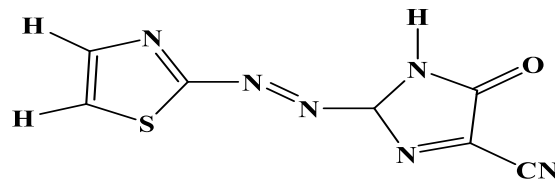
الحاوية على مجاميع حامضية مثل CO_2H و SO_3H وغيرها من المجاميع وتزداد قابليتها على الذوبان في الماء بإضافة المذيبات القطبية العضوية مثل الإيثانول وثنائي مثيل فورماميد (DMF) والأسيتون⁽⁴¹⁾. وتذوب بشدة في المذيبات قليلة القطبية مثل الكلوروفورم والبنزين و 1- بيوتان. وقد استغلت هذه الظاهرة في الاستخلاص الطيفي للأيونات الفلزية و الاستخلاص بالمذيب⁽⁴²⁾.

3-وهناك أنواع أخرى مثل مركبات الآزو إيميدازول و الإيميدازوليل آزو و البريميدازوليل آزو وفي مثل هذا النوع من المركبات تمثل ذرة النيتروجين الذرة (A) وهذا يعني وجود ذرتين مغايرتين في الحلقة غير المتجانسة التي إما أن تكون خماسية وحينئذ، تسمى الإيميدازول آزو، أو سداسية وعندها تسمى البريميديل. ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات ، نوضح في أدناه ما يأتي المركب 1-الكيل -2- (نغثايل -الفا-آزو) إيميدازول⁽⁴³⁾ :



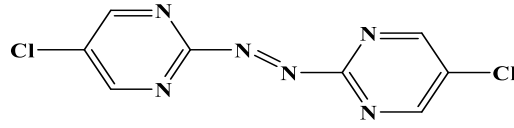
1-alkyl-2-(naphthyl-a-azo) imidazole

وكذلك المركب 2- إيميدازوليل-2-ثايوزوليل آزو⁽⁴⁴⁾ المبين أدناه:



2-imidazolyl-2-thiazolyl azo

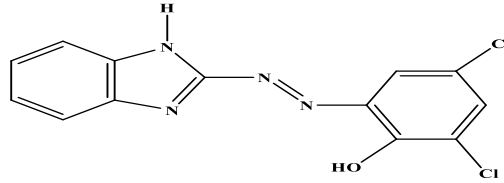
وكذلك المركب 2,2-آزو ثنائي (5-كلورو بايريميدين) ⁽⁴⁵⁾المبين أدناه:



2,2-azo bis (5-chloropyrimidine)

و كذلك المركب الليكاند⁻² [2⁻(بنزايمايدازوليل) آزو] -6,4- ثنائي كلورو فينول ⁽⁴⁶⁾المبين

أدناه:

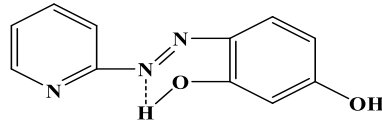


2-[2⁻(Benzimidazolyl) azo]-4,6-dichloro phenol

إن مجالات استخدام كواشف الآزو إמידازول تعد قليلة نوعا ما خاصة في مجال الكيمياء التحليلية ويعزى السبب في ذلك إلى قلتها مقارنة بالأعداد الهائلة لكواشف البريديل آزو والثيازوليل آزو ومشتقاتهما الكثيرة. ويعد كاشف 3,1-ثنائي مثل -2-[N,N)-ثنائي مثل امينو فنل آزو -] إמידازول ال(PAI) من كواشف الآزو إמידازول المميزة في مجال التعيين الطيفي لتقدير الكميات الضئيلة من ايون المغنسيوم الثنائي في المركبات الدوائية⁽⁴⁷⁾.

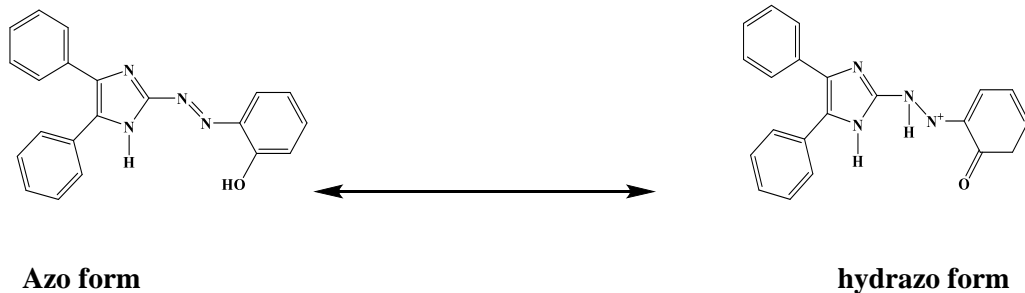
وتتميز مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة بالكثير من المميزات منها أنها تتصف بكونها مواداً صلبة ذات ألوان غامقة تتراوح بين البرتقالي والأحمر الغامق، و تمتاز بكونها شحيحة الذوبان في الماء ماعدا تلك المركبات التي تحتوي في تركيبها على مجاميع الكربوكسيل أو السلفونيل أما أملاحها الأحادية أو الثنائية فهي جيدة الذوبان في الماء، و كذلك تكون عديمة الذوبان في الحوامض والقواعد المخففة ولكنها تذوب في الحوامض القوية إذ تعطي معظمها

أيونات موجبة أما عند ذوبانها في المحاليل القاعدية القوية فإنها تعطي أيونات سالبة بسبب فقدانها البروتون من مجاميع التعويض، تظهر الفصائل المختلفة الموجبة والمتعادلة والسالبة لهذه المركبات ألواناً محددة ذات امتصاصية عظمى ($\lambda \max$) معينة في أطيايف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (Ultra violet – visible spectra)، و كذلك مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو الجسرية، حيث تظهر هذه المجموعة أصرة هيدروجينية جزيئية ضمنية مع ذرة نيتروجين مجموعة الأزو القريبة من الحلقة غير المتجانسة وثبت ذلك من خلال الأشعة السينية (X-ray) ودراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR)، كما هو الحال في المركب 4-(2-بريديل أزو)-2-ريسورسينول (PAR) وكما موضح في أدناه⁽²³⁾:



الأصرة الهيدروجينية الضمنية في جزيئة PAR

وجود حالة التوازن التوتومرية لمركبات الأزو إيميدازول الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو الجسرية كما موضح في أدناه للمركب [2-(2-هيدروكسي فينول أزو)-4, 5-ثنائي فنل إيميدازول (HAI)]:



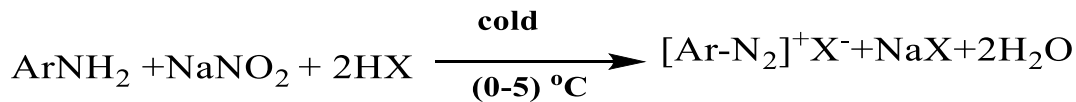
2[(2- Hydroxy phenol azo) -4 , 5- diphenyl imidazole

و كذلك تعتبر كواشف عضوية نتيجة لحساسيتها وانتقائيتها اتجاه الايونات الفلزية من العناصر الانتقالية والنموذجية ، وهذا ما تفوقت به مركبات البريميديل آزو على مثيلاتها من مركبات البريديل آزو⁽²³⁾ .

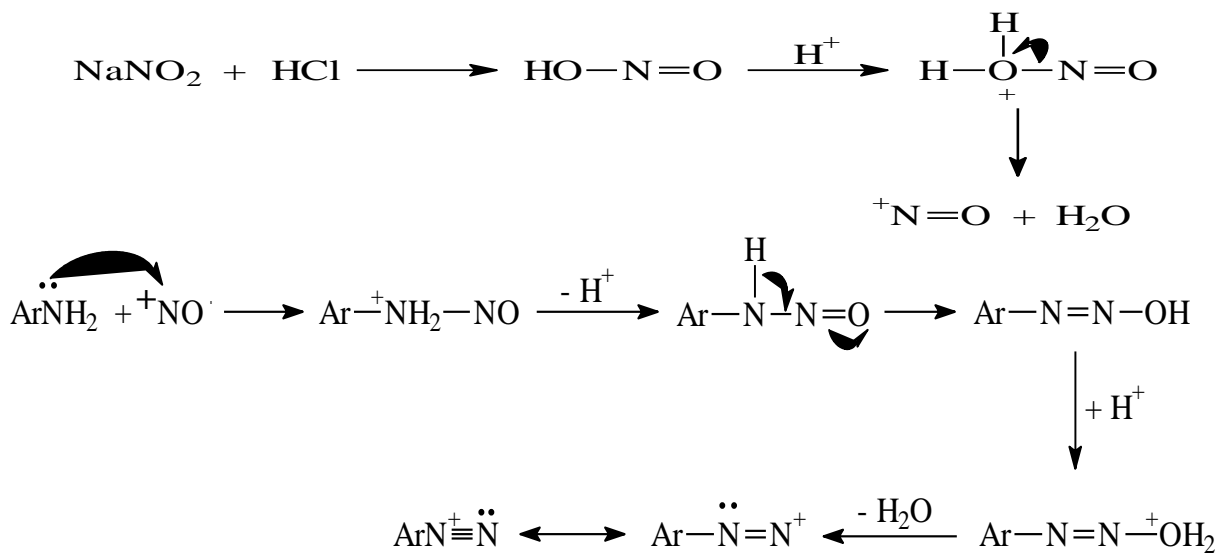
Preparation of Azo Dyes

4-1- تحضير أصباغ الآزو

إن أصباغ الآزو يمكن الحصول عليها بسهولة وبتكلفة بسيطة باستخدام تفاعلات الديزوه (الديازونيوم) و الأزواج أو الاقتران إذ إن الامينات الأروماتية الأولية تتفاعل بسرعة مع حامض النتروز في درجات الحرارة الواطئة معطية أملاحاً سهلة الذوبان في الماء وأطلق عليها اسم أملاح الديازونيوم (diazonium)⁽⁴⁸⁾، و كما موضح في المعادلات الكيميائية التالية :-



ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات الآتية:

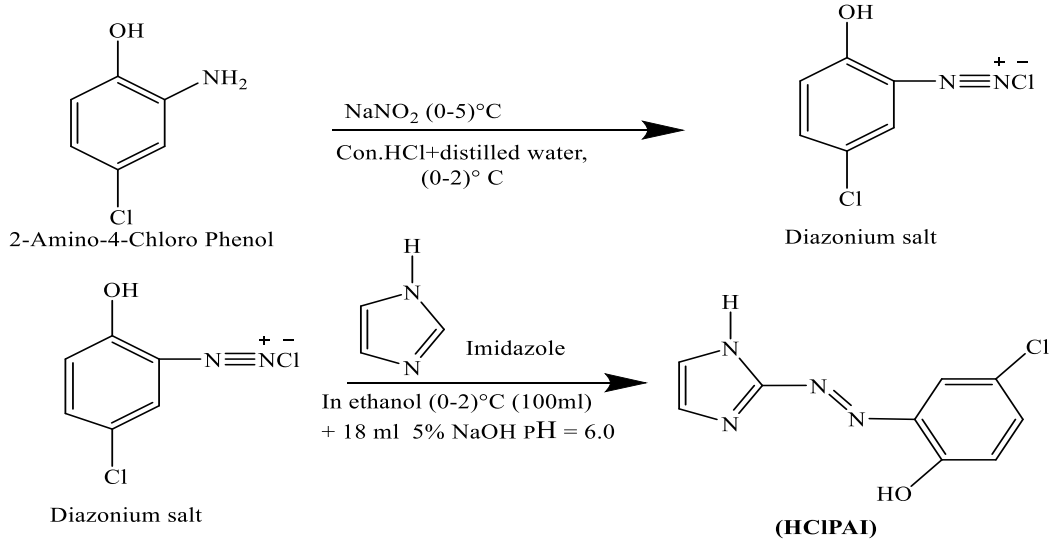


مخطط (1-1) ميكانيكية و معادلة تحضير أصباغ الآزو

أن ملح الديازونيوم الناتج يكون متوسط الثبات في الدرجات الحرارية المنخفضة (5-0)م و لكنه سريعاً ما يتفكك بارتفاع درجة الحرارة ويجري هذا التفاعل بواسطة نترتت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك في درجات الحرارة المنخفضة وتسمى العملية (بالديزرة) وقد اصطلح بـ (diazotization) على هذا التفاعل ويقابله في العربية (عملية ازدواج النيتروجين) (50,49).

لقد وجد A-Hantzsch ان أملاح الديازونيوم تكون أملاحاً معقدة مع كثير من الفلزات الثقيلة كالبلاتين والذهب والنحاس وتعد أملاح الديازونيوم ذات أهمية خاصة في مجال عمليات التكوين الكيميائي في الكيمياء العضوية، ومن خلالها يمكن تحضير كثير من المركبات العضوية^(52,51). تدخل مركبات الديازونيوم في تفاعلات خاصة تعرف باسم تفاعلات الازدواج (الاقتران)، وفيها يفقد ملح الديازونيوم ذرة هالوجين مثل الكلور مع ذرة هيدروجين نشيطة في مركب أروماتي آخر (الفينولات و الامينات) وذلك على هيئة حامض الهيدروكلوريك ويحتفظ المركب الناتج بمجموعة الأزو (-N=N-) و يجري هذا التفاعل في وسط قاعدي أو بوجود محلول هيدروكسيد الصوديوم⁽⁵³⁾. تمتلك أملاح الديازونيوم خواصاً الكتروفيلية electrophilic⁽⁵⁴⁾ التي تمكنها من الاقتران مع المركبات ذات الكثافة الالكترونية العالية وهذه تكون متوفرة في المركبات الأروماتية الحاوية على مجاميع -OH و -OR و -NH₂ و -NHR و -NR₂ وإن المركبات التي يمكن أن تزود مع أملاح الديازونيوم هي عديدة ومنها المركبات الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل فينولية مثل الفينولات والنافثولات و الأمينات الأروماتية والمركبات التي تضم مجموعة كيتونية و المركبات غير متجانسة الحلقة (Heterocyclic).

ومن الأمثلة على تفاعل الازدواج المركب 2-[(1-هايدروكسي-4-كلورو فنيل) آزو]- (55) : إמידآزول (HCIPAI) الموضح طريقة تحضيره في أدناه (55) :



معادلة (2-1) تفاعل الازدواج

5-1- طرائق تناسق ليكاندات الأزو إמידآزول

Coordination Methods of Azo Imidazole Ligands

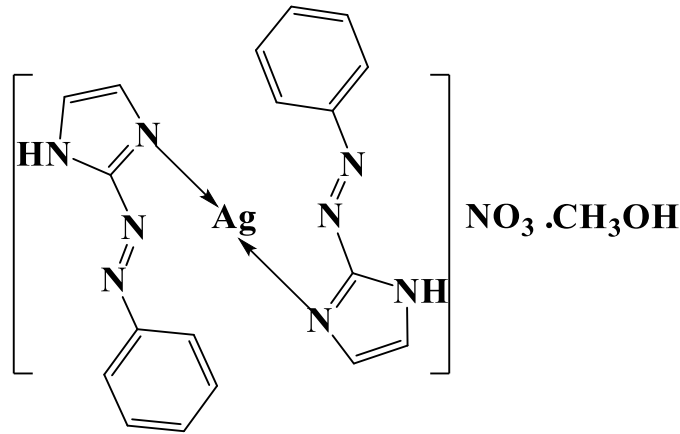
إن عملية التناسق هي تفاعل حامض مع قاعدة حيث إن الايون الفلزي هو حامض لويس بسبب النقص الالكتروني لوجود أوربيتالات فارغة لها القابلية على استيعاب الشحنة السالبة من الذرة المانحة من الليكاند (القاعدة) ، ومن أهم العوامل التي يعتمد عليها التناسق هو طبيعة الايون الفلزي والشحنة ونصف القطر وموقع الايون الفلزي في الجدول الدوري وكذلك طبيعة الليكاند من حيث تركيب الجزيئة وطبيعة الذرة المانحة وعددها وقابليتها على تكوين الحلقة الكليئية ، و كذلك هناك تأثير آخر هو تركيز ايون الهيدروجين المعروف بالدالة الحامضية (pH) حيث يحدث تنافس بين البروتون و الايون الفلزي للحصول على المزدوج الالكتروني غير المشارك للذرة المانحة وتكوين أسرة تناسقية وكذلك يمكن الأخذ بنظر الحسبان النسب المولية فلز : ليكاند [L:M] لما لها من الأثر الكبير في استقرار المعقد المتكون حيث يتناسق هذا النوع

من الليكاندات بطرائق متعددة حسب تغير ظروف التفاعل^(57,56) و يمكن تصنيف تناسق هذه الليكاندات إلى أربعة أنواع:-

Mono Dentate Ligands

ليكاندات أحادية السن

في هذا النوع من الليكاندات يرتبط الليكاند مع الأيون الفلزّي عن طريق الزوج الإلكتروني غير المشارك لذرة النيتروجين في حلقة الإميدازول وهو المركز الوحيد للتناسق لذلك تعد هذه الأنواع من الكواشف الكلابية الضعيفة ، مثال ذلك هو الليكاند2- [فنيل أزو] إمدازول حيث يتفاعل مع أيون الفضة مكون معقد تناسقي هو نترات بس [2- (فنيل أزو) إمدازول الفضة الأحادي حيث تكون صيغته التركيبية كالآتي⁽⁵⁸⁾:



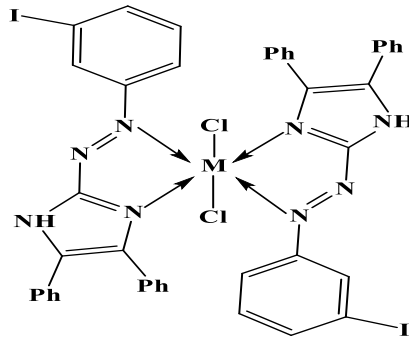
Nitrate bis [2-(phenyl azo)-imidazole silver ion

Bidentate Ligands

ليكاندات ثنائية السن

في هذا النوع من الليكاندات يتم الارتباط بينها وبين الأيونات الفلزّية عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الأمين في الموقع(3) لحلقة الإمدازول وذرة نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة من الليكاند لتكوين حلقة خماسية فلزية غير متجانسة

مستقرة مما يضيفي استقرارية عالية على المعقدات الكلابية المتكونة⁽⁵⁹⁾. لقد حضرت سلسلة من المعقدات ثمانية السطوح⁽⁶⁰⁾ لبعض أيونات السلسلة الانتقالية الأولى فضلاً عن أيونات المجموعة (IIB) من الجدول الدوري وذلك من مفاعلة الأيونات المذكورة مع الليكاند 2-[[3-أيدو فنيل أزو)]-4,5- ثنائي فنيل إيميدازول ونبين في أدناه الصيغة العامة للمعقدات سالفة الذكر:



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

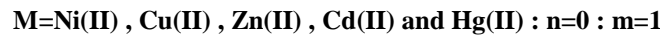
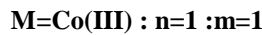
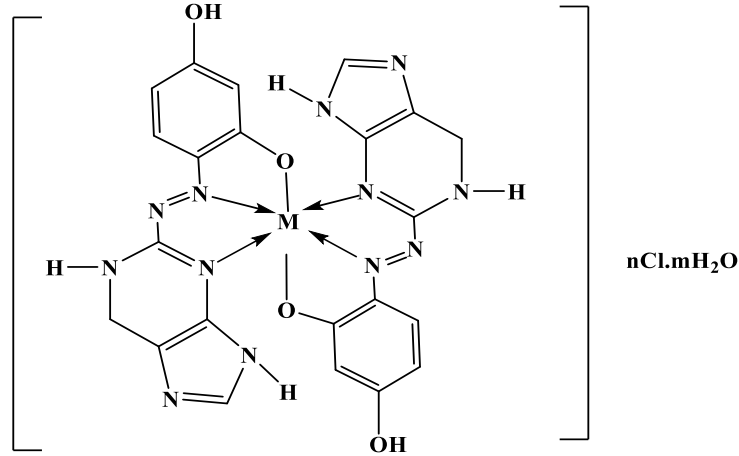
2-[[3-iodio phenyl azo)]-5,4 -di phenyl imidazole

Tridentate Ligands

ليكاندات ثلاثية السن

إن هذا النوع من الليكاندات يحتوي على ثلاثة مواقع للتناسق مع الايون الفلزّي ليكون المعقد الكليتي، إذ يمثل موقع التناسق الثالث مجموعة حامضية في الموقع أورثو على الطرف الآخر من مجموعة الأزو والحاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع SO_3H - و COOH - و OH - أو مجاميع قاعدية مثل مجموعة الأمينات في مركبات الأورثو أمينو، إذ يؤدي هذا الارتباط إلى تكوين حلقتين مستقرتين،⁽⁶¹⁾ حيث يرتبط هذا الليكاند بثلاثة مواقع للتناسق بعد فقدان بروتون مجموعة الهيدروكسيل لتكوين حلقتين خماسيتين فلزيتين مدغمتين مع أيونات الفلزّية منتخبة والشكل الفراغي المتوقع لهذه المعقدات التناسقية هو ثمانية السطوح ومثال

على ذلك المركب 2-[(2,4-ثنائي هيدروكسي فنيلازو)] - 1,9 ثنائي هيدروبايرين -6-ون
 2-[(2,4 - Dihydroxy Phenyle azo)] - 1,9 di hydropyrine -6 one
 الموضحة صيغته التركيبية في أدناه:-

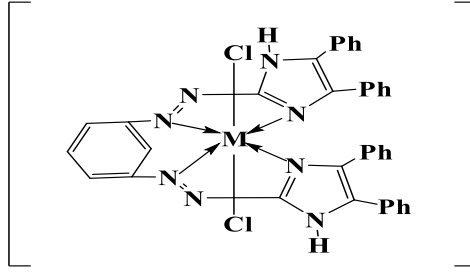


2-[(2,4 - Dihydroxy Phenyle azo)] - 1,9 dihydropyrine -6 one

Tetra dentate ligands

ليكاندات رباعية السن

خلال البحث عن ليكاندات الأزو إميذازول و الإميذازوليل أزو ومشتقاتهما العضوية لم نجد
 ليكاند رباعي المخلب إلا في الدراسة التي تضمنت تحضير معقدات مخلبية من تفاعل الليكاند
 3,1-ثنائي - [(5,4-ثنائي فنيلازوليل أزو)] - بنزين مع ايونات الكوبلت والنيكل والنحاس
 و الزئبق و الخارصين ثنائية التكافؤ⁽⁶²⁾ و إن الشكل الفراغي المقترح هو ثماني السطوح حيث
 كان التاسق من خلال أربع ذرات نيتروجين وتكوين قاعدة مربعة و إن أيوني الكلوريد يكونان في
 الأعلى والأسفل وكما مبين في الشكل الفراغي أدناه:-



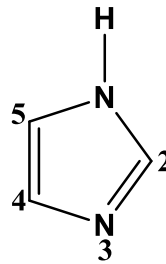
M= Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) and Hg(II)

Complexes of 1,3 di-[(4,5-diphenyl imidazole azo)]-benzene

Imidazole Chemistry

6-1 - كيمياء الإيميدازول

الإيميدازول هو من المركبات التي توجد في الأنظمة الكيميائية و البيولوجية، وهو عبارة عن جزيئة مستوية تتكون من حلقة خماسية تحتوي على ثلاث ذرات كاربون واثنين من النيتروجين حيث توجد ذرتا النيتروجين في المواقع 1,3 وذرة النيتروجين في الموقع (1) هو بايرول من نوع (N) وذرة النيتروجين في الموقع (3) هو بريدين من نوع N3,1 وكما مبين في صيغة التركيبية أدناه:



Imidazole Ring

أن تسمية جزيئة الإيميدازول النظامية هو 1و3 ثنائي آزول حيث تكون إحدى ذرتي النيتروجين مرتبطة بذرة هيدروجين و من خواص الإيميدازول أن له القدرة على الذوبان في الماء والمذيبات القطبية الأخرى ويسلك السلوك الأمفوتيري بسبب وجود المزدوج الإلكتروني على ذرة النيتروجين مما يمنحه امتلاك الصفات القاعدية و بالوقت نفسه يحتوي على بروتون واحد قادر

على فقدانه بسهولة و هذا يجعله يمتلك الصفات الحامضية وهو أقل حامضية من الحوامض الكاربوكسيلية و الأميدات لكنه أكثر حامضية من الكحولات⁽⁶³⁾.

تعتبر جزيئة الإמידazol من أبسط أنواع عائلة الإמידazol حيث تكون صيغته الجزيئية $C_3H_4N_2$ و يعتبر مركباً يمتلك الصفات الأروماتية لأنه يحتوي على ذرة نيتروجين في الحلقة تحتوي على مزدوج الكتروني غير متأصر يساهم في تثبيت الحلقة كذلك يمنح السلوك القاعدي للحلقة ويمتلك أيضاً بروتوناً حامضياً لذلك فهو يتفاعل مع الكثير من أيونات العناصر الفلزية لتكوين الأملاح⁽⁶⁴⁾.

تتميز جزيئة الإמידazol بأن لها سلوك الجزيئة الأروماتية المرتبطة بنظام ستة الكترونات حيث في هذه الحالة كل ذرة كاربون توجد في الحلقة تمتلك أوربتالاً عمودياً على الحلقة من نوع الفا وبيتا وكذلك تمتلك سحابة الكترونية من نوع باي(π) تحتوي على ثلاثة أزواج من الإلكترونات^(66,65). أن الزوج الإلكتروني على ذرة النيتروجين في الموقع (3) هو جزء من السحابة الإلكترونية كما هو تهجين SP^2 العمودي على المدارات ولذلك سوف توفر نقطة هجوم للبروتونات والإلكترونات الأخرى ، وأن احتواء الحلقة على ذرتين من النيتروجين يسبب انخفاض مستوى الطاقة للأوربيتالات مقارنة مع حلقة البنزين والبريدين وأيضاً يعمل على صعوبة الهجوم الألكتروفيلي على ذرة الكاربون مقارنة بحلقة مركبات البايرون و الفيوران. تتميز جزيئة الإמידazol بكونها كثيرة الذوبان في الماء وهذا يدل على تكوين الأصرة الهيدروجينية مع المذيب وتمتاز بدرجة غليان عالية تصل تقريبا إلى 256 م° وهذا إن دل على شيء فإنه يدل على أن الأصرة المتكونة مع المذيب هي الأصرة الهيدروجينية البينية⁽⁶⁷⁾.

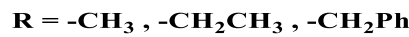
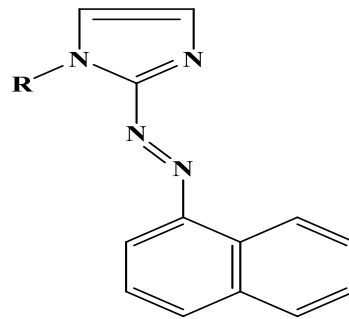
من خلال الحسابات للكثافة الإلكترونية توضح إن الهجوم الألكتروفييلي على جزيئة الإמידآزول يحدث عند الموقعين 2 و 4 للجزيئة غير متجانسة الحلقة لذلك وفقاً لهذه المعلومات تم تحضير الكثير من ليكاندات الآزو إמידآزول أو مشتقاته من خلال ازدواج ملح الديآزونيوم الناتج من أزوتة الأمينات الأروماتية المتجانسة وغير المتجانسة مع جزيئة الإמידآزول أو المجاميع المعوضه عند الموقعين 4 و 5 من الحلقة.⁽⁶⁸⁾ إن طريقة التحضير لملاح الديآزونيوم الناتج من أزوتة الأمين الأروماتي يكون في وسط حامضي معدني بوجود نترتيت الصوديوم بعدها ازدواج الملح الناتج من حلقة الإמידآزول أو مشتقاتها المختلفة في الموقعين 4 و 5 من الحلقة في الوسط القاعدي و ان هذه الطريقة من الطرق البسيطة والناجحة في تحضير ليكاندات الآزو إמידآزول⁽⁶⁹⁾.

يعتبر الإמידآزول هو نوع مهم من المركبات الأروماتية غير متجانسة الحلقة يدخل في عديد من المجالات منها الكيميائي والبيولوجي ، وأن إدخال جزيئة الإמידآزول في عملية تحضير المركبات يعد ذا أهمية كبيرة وخاصةً في مجال الأدوية، وخلال العقد الماضي أحتلت مشتقات الإמידآزول مكانة فريدة ومميزة في مجال الكيمياء الطبية حيث لديهم مجموعة واسعة من الفعالية البيولوجية وهي المسكنات المعروفة والمضادات الحيوية الخاصة بالالتهابات ومثبطات تراكم الصفائح الدموية و أدوية مضادة للصرع ويمكن العثور عليها في العديد من تراكيب الأدوية الأخرى مثل Cimetidine⁽⁷⁰⁾، Flumazenil و Dacarbazine وتستخدم مركبات الإמידآزول ومشتقاتها بمختلف المجالات حيث تستخدم أصباغ الآزو إמידآزول ذات الألوان البراقة في عملية صباغة النايلون و الصوف و القطن و المطاط و (Polester) و كذلك مضادات للأكسدة و عوامل مساعدة في كثير من الصناعات المهمة و كذلك تعتبر مضادة للجراثيم والبكتريا⁽⁷¹⁾.

7-1- مركبات الآزو إيميدازول:- التركيب ، الأهمية و الاستخدامات

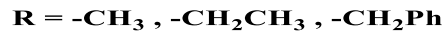
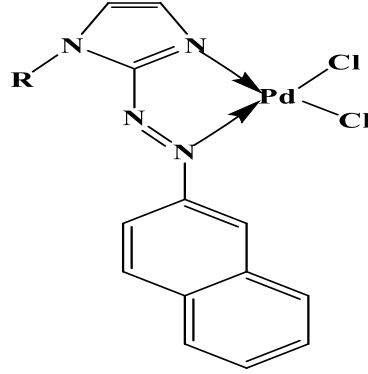
Imidazole Azo Compounds :- Structure ,Importance and Applications.

تعتبر مركبات الآزو إيميدازول مركبات أروماتية حلقيه غير متجانسة ذات فعالية عالية تملك ذرات مختلفة مثل النتروجين و الأوكسجين تساهم في التآصر مع العناصر المختلفة وإن كمية قليلة من هذه العناصر تعمل على تثبيط النشاط البيولوجي، وأن استعمال مركبات الآزو إيميدازول في مختلف المجالات حيث يستعمل في العلوم والتكنولوجيا وكذلك لها دور هام في مجال التعيين الطيفي لتقدير الكميات الضئيلة جدا من العناصر وخاصة أيونات العناصر الانتقالية و ذلك بسبب الحساسية والانتقائية العاليتين لهذا النوع من المركبات تجاه أيونات العناصر الانتقالية مثال المركب 1-الكيل-2(نفثاليل-ألفا-آزو) إيميدازول⁽⁷²⁾.

**1-Alkyl-2(naphthyl- α -azo)imidazole**

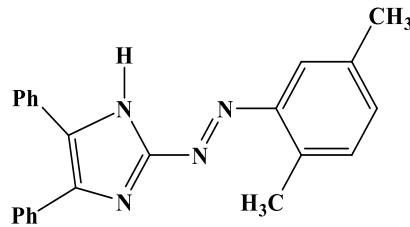
من أهم مميزات مركبات الآزو إيميدازول إنها تحتوي على مجموعة آزو ميثين (N=N-C=N-) ومن فوائد هذه المجموعة هو استعمالها في تثبيت حالات الأكسدة الواطئة للفلزات عند ارتباطها مع ليكاندات الآزو وبالاعتماد على هذه الحقيقة تم تحضير العديد من المعقدات مع العديد من ليكاندات الآزو إيميدازول ودراسة السلوك الفيزيائي تجاه الأكسدة

والاختزال وكما مبين في معقد البالاديوم مع ليكاند 1- الكيل-2- [نفثايل-بارا-آزو] إيميدازول⁽⁷³⁾.



Palladium(II) Complex of 1-alkyl-2-[(naphthyl-β-azo)]imidazole.

من الأمور التي تم استثمارها في ليكاندات الآزو إيميدازول و معقداتها الفلزية صفة اللون السائدة في المحاليل العضوية و المائية في مجال الكيمياء التحليلية ، وكذلك هناك صفة أخرى مهمة لمركبات الآزو إيميدازول و هي صفة انتقائية التعقيد مع الايونات الموجبة لبعض ايونات العناصر الانتقائية حيث تم استخلاص بعض أيونات العناصر الانتقالية مثل الكوبلت الثنائي بطريقة الاستخلاص بالمذيب على هيئة معقد تآصري أيوني باستعمال المركب 2- [1,4]-ثنائي (مثيل فنيل) آزو - إيميدازول المبين تركيبه ادناه⁽⁷⁴⁾:



2-[2-(1,4- Dimethyl phenyl) azo]-imidazole

وتستعمل مركبات الآزو إيميدازول الأروماتية في مجال الدلائل الحامضية و القاعدية حيث ان العديد من هذه المركبات تم تحضيرها على شكل كواشف مخلبية وتم دراسة التحليل

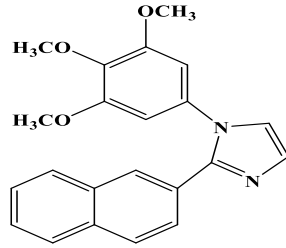
الطيفي وتحديد كمية العناصر, وكذلك في المجال الطبي تم استعمال مركبات الآزو إמידازول كمضادات للسرطان وذلك لتكوينها معقدات مع أيونات العناصر الانتقالية حيث ان هذه المعقدات لها القدرة على الارتباط مع قواعد ال DNA الخاصة بالخلايا السرطانية من خلال أوامر (N-N) مخلبية^(76,75). أما في مجال الصناعة فقد تم تحضير عدد كبير من الأصباغ البوليمرية من نوع بولي آزو إמידازول والتي يوجد في تركيبها الآزو بنزين و كذلك في تطبيقات تخزين البيانات البصرية ومفاتيح الإلكترونيات الضوئية حيث إن مركبات الآزو الضوئية تعكس الضوء عند تعرضها للأشعة وتظهر آيزومرات سيس و ترانس عند تعرضها للأشعة وتظهر كذلك خلال الاسترخاء الحراري وهذا يسبب تغيراً في خواص الجزيئات⁽⁷⁷⁾. أن عملية التغير في الخصائص الكيميائية والفيزيائية نتيجة تعرضها للإشعاع تحصل بصورة واسعة في مجال البصريات و الإلكترونيات البصرية⁽⁷⁸⁾.

1-8- الأهمية البيولوجية و الكيميائية لمركبات الإמידازول

Biological and Chemical Importance of Imidazole Compounds

يتميز مركب الإמידازول بأن له فائدة دوائية جيدة جدا حيث اكتشف ان هنالك امكانية لاستخدامها كأدوية في علاج مرض السرطان وأنواع أخرى من الكائنات الدقيقة كالفيروسات و البكتيريا كما اكتشف ان لبعضها تأثيرا جيدا في علاج الايدز ايضا السبب الذي دفع الكيميائيين إلى الاهتمام بتحضير مركبات جديدة تتضمن الإמידازول ومن ثم دراسة تأثيراتها الدوائية حيث استخدم الإמידازول كمضاد للسرطان فقد تمكنت البحوث الحديثة من تحضير مركبات تسمى النكلوزيدات المشتقة من تايازوفورين (Tiazofurin) وقد وجد ان المركب اميدازوفورين لديه

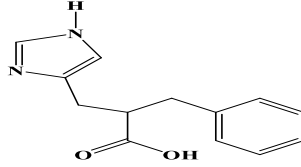
القدرة كعلاج للسرطان⁽⁷⁹⁾. وايضا حضرت العديد من المركبات الأخرى الحاوية على الإמידازول وقد أظهرت نتائج الفحوصات لهذه المركبات بأن لها تأثيراً ذا فعالية قوية⁽⁸⁰⁾. حيث تبين ان لهذه المركبات القدرة على علاج أنواع مختلفة من السرطانات مثل سرطان الدم و سرطان الرئة و سرطان الرقبة و كذلك أنواع أخرى من السرطانات و كذلك تضخم الكبد، و يوجد هنالك الكثير من هذه المركبات المهمة مثلا مركبات اميدات النفثال خماسي الحلقة (pentacyclcnaphthalimides)⁽⁸¹⁾. كذلك تم تحضير مركبات جديدة للإמידازول حيث أظهرت هذه المركبات فعاليتها ضد سرطان الثدي ، حيث أظهرت النتائج ان طبيعة المجاميع الكيميائية الموجودة ضمن بنية المركبات لها دور كبير في تحديد فعالية هذه المركبات ، فاذا كانت هذه المجموعة قاعدية كان لهذه المركبات فعالية كبيرة في الحد من انتشار هذا المرض⁽⁸²⁾ و كذلك سرطان الخلايا اللمفاوية ومن بين هذه المركبات المركب 2-نفثال-1- (5,4,3 ثلاثي ميثوكسي فنل)-HI-إמידازول⁽⁸³⁾:



2-naphthyl-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1H-imidazol

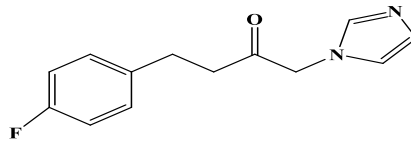
وكذلك استعمل الإמידازول كمثبط لمثبط أنزيم كربوكسي ببتيداز حيث انه من الانزيمات المهمة التي تنتج في البنكرياس انزيم كربوكسي ببتيداز حيث إن لهذا الانزيم دوراً مهماً في الكثير من العمليات الحيوية في جسم الإنسان منها الهضم و تخثر الدم و الولادة وفي بعض الأحيان يعاني هذا الانزيم من وجود مثبط يؤثر على فعاليته و للتخلص من هذه المشكلة تم تحضير مركبات تحتوي على الإמידازول في تركيبها حيث أثبتت فعاليتها العالية ضد مثبط

انزيم كربوكسي ببتيداز ومن بين هذه المركبات المركب 2-(4-إميدازول) حامض الهيدروسينامك المين صيغته في أدناه⁽⁸⁴⁾ :



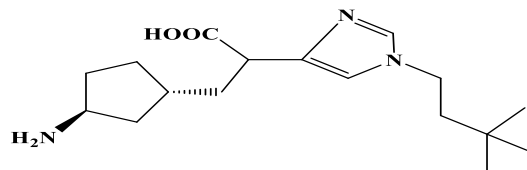
2-(4-imidazolyl) hydrocinnamic acid

و كذلك استعمل الإמידازول كمثبط لمثبط انزيم هيمي أوكسي جينيز حيث لمعالجة مشكلة تثبيط انزيم هيمي أوكسي جينيز تم تحضير مركبات جديدة للإميدازول أثبتت بعد إجراء الفحوصات لها أن لها فعالية كبيرة ضد مثبط انزيم هيمي أوكسي جينيز ومن بين هذه المركبات المركب 2-أوكسي-فلورو 1-(H1-إميدازول-1-يل)-4-فينيل بيوتين⁽⁸⁵⁾:



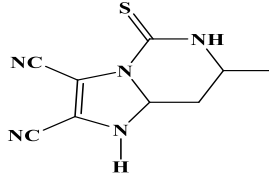
2-oxy-floro 1-(1H-imidazol-1-yl)-4-phenylbutanes

كما استعمل الإמידازول كمضاد للجلطات الدماغية والقلبية حيث تم تحضير مركبات جديدة تحتوي على الإמידازول وهي عبارة عن مشتق حامض الإמידازول حيث وجد أن لها فعالية جيدة ضد الجلطة ومن بين هذه المركبات المركب امينو الكيل الحلقي إميدازول حامض الخليك⁽⁸⁶⁾:



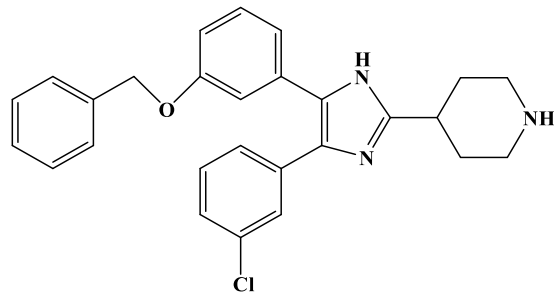
Cyclic amino alkyl imidazole acetic acid

وكذلك استعمل الإמידازول كمضاد للالتهابات حيث تم تحضير مركبات جديدة تحتوي على الإמידازول حيث وجد أن لها فعالية في علاج الالتهابات ومن بين هذه المركبات المركب-7مئ-5- ثايوكسي-8,8,7,6,5,1a-سداسي هايدرواميدازو[1-2-f] بايريميدين-3,2-ثنائي كاربونترايل⁽⁸⁷⁾:



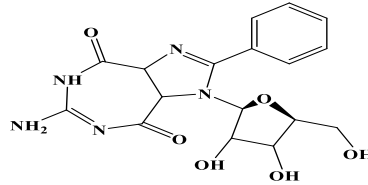
7-methyl-5-thioxo-1,5,6,7,8,8a-hexahydroimidazo[1,2-f]pyrimidine-2,3-dicarbonitrile

وكذلك استعمل الإמידازول كمضاد للبكتريا حيث من المعلوم ان العمل في مجال المضادات الحيوية من أهم المجالات في جانب الأدوية ويعزى سبب ذلك إلى تطوير البكتريا لنفسها من تطوير طريقة مقاومتها لأدوية المضادات الحيوية، و للتغلب على هذه الحالة يتم تحضير مضادات جديدة حيث تثبت المضادات الجديدة أنها أكثر فعالية من سابقتها ومن أهم أنواع البكتريا التي تستعمل مركبات الإמידازول للقضاء عليها هي الاشريكية القولونية (*Escherichia Coli*) و المكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus aureus*) ومن بين هذه المركبات المركب 1-(3-كلورو فنل)-5-(4-فينوكسي فنيل)-3-(4-بي بريدايل) باي ريزول⁽⁸⁸⁾ :



1-(3-chlorophenyl)-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(4-piperidyl) pyrazole

و كذلك استعمل الإמידازول كمضاد للفيروسات حيث إن الأجسام الدقيقة المسماة الفيروسات مسؤولة عن العديد من الأوبئة و الأمراض التي تفتك بملايين البشر سنويا باختلاف مراحلهم العمرية من أطفال و شباب و كبار في السن حيث تتميز بأن لها قدرة كبيرة على مقاومة الأدوية كالمضادات الحيوية وكما نلاحظ حيث سنويا تظهر فيروسات جديدة فتاكة ، و من أهم هذه الفيروسات فيروس الحصبة والذي يقتل مئات الآلاف من الأطفال سنويا حيث يتميز هذا الفيروس بظهور أنواع جديدة منه سنويا مقاومة للمضادات الحيوية المستعملة لمكافحة مما يضطر إلى اكتشاف علاجات جديدة ومن أهم هذه المركبات المركب 6-امينو-5,4-ثنائي هايدرو-8-2-فينيل-1-(D-رايوفورانوسيل) اميدازو[3,1] [4, 5] [e-ثنائي زيبين-8,4-دايون⁽⁸⁹⁾ والموضحة صيغته التركيبية في أدناه:



6-Amino-4,5- dihydro-8H-2-phenyl-1-(D- ribofuranosyl)imidazo[4,5-e][1,3] diazepine-4,8-dione

Biological activity

9-1- الفعالية البيولوجية

البكتريا أحياء مجهرية بدائية النواة يتراوح قطرها بين (0.5-1.0) مايكرومتر (الماكرومتر=10⁶ من المتر) وأبعادها بين (1-6) مايكرومتر ونظراً لكون حجمها صغيراً فإن النسبة بين حجمها و مساحتها السطحية تكون أكبر من تلك التي لمثيلاتها من الكائنات الحية كبيرة الحجم التي من خلالها تدخل المغذيات أو تخرج الفضلات ، و يكون الماء تقريبا نسبة

مئوية تبلغ (80-90)% من وزنها وتحتوي المواد الصلبة في الخلية على الكربون و النتروجين و الفسفور و الكبريت و الأوكسجين والهيدروجين وتحتاج البكتريا كذلك إلى عناصر أخرى ولكن بكميات اقل مثل الحديد و المنغنيز و المغنسيوم و البوتاسيوم و الخارصين و الكاديوم والكوبلت (91,90). أن أنواع البكتريا إما موجبة لصبغة كرام (Gram Positive) ومثالها الاجناس (*Micrococcus SPP* , *Staphylococcus aureus SPP* , *Streptococcus SPP*) أو سالبة لصبغة كرام (Gram Negative) ومثالها الأجناس (*Escherichia Coli SPP* , *Proteus SPP* , *Pseudomonas SPP* , *Klebsiella SPP*)⁽⁹²⁾ و سوف نبين في ادناه توضيح موجز لبعض من انواع البكتريا المرضية المعزولة التي استعملت في دراسة الفعالية البيولوجية:-

Escherichia Coli

1- الاشريكية القولونية

عصيات ذات صفة سالبة لصبغة كرام و هي متحركة و تنتج من تخمر سكر اللاكتوز وتكون واسعة الانتشار في الطبيعة وتكون موجودة في التربة والمياه السطحية وتعيش بصورة طبيعية في الأمعاء وهي في الحالة الاعتيادية غير مرضية ولكن هناك سلالات مرضية تسبب التهاب غشاء البريتوني الجوفي بعد تسربها إليه من خلال جدار الأمعاء أو ربما تؤدي إلى التهاب الكلية أو المثانة أو المعدة والأمعاء الحاد في الأطفال وقد تكون العصيات سبباً لالتهاب كيس الصفراء و في حالات نادرة قد تسبب التعفن و الالتهاب في بطانة القلب الداخلية. (94,93)

Staphylococcus aureus

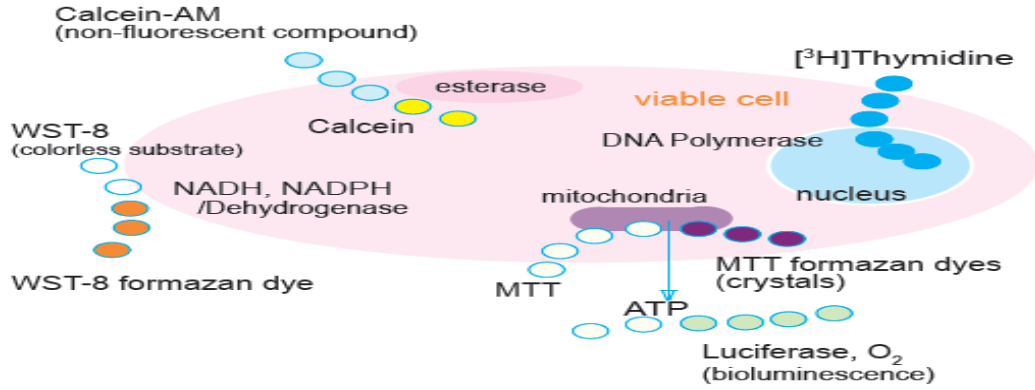
2- المكورات العنقودية الذهبية

وهي مكورات عنقودية موجبة لصبغة كرام ، غير متحركة وقد تكون زوجية أو أحادية و تكون موجودة في نطاق واسع و بشكل خاص في الهواء والغبار حيث بوساطة الإنسان المريض أو

ناقل الجراثيم Carriers تصل إلى تلك المواقع ، وتتكاثر بغزارة في الأنف وسرعان ما يستعمر Conlonized هذا النوع المولودين حديثاً في المستشفى إذ يحملون هذه الجراثيم في أنوفهم خلال أسبوعين من الولادة . تعد المكورات العنقودية الذهبية من أهم اسباب الاصابة في الاسنان وتصيب الجلد أو لواحقه appendages كالبثرات والدمامل والحببات ومن بين الأمراض الأخرى التي يمكن إن يسببها هذا النوع التهاب نقي العظم وذات الرئة القصبية والاضطرابات المعوية وتكون احد الاسباب للتسمم الغذائي وعند فحصها بالمجهر وجد إن قطرها (0.7 - 1.0) مايكرون و تنمو بصورة جيدة على الوسط المغذي مولر هنتون (Muller Hinton Agar) وعلى الأوساط الأخرى المألوفة تحت الظروف الهوائية . (95,94)

10-1- فحوصات سمية و حيوية الخلايا

Cell viability and Cytotoxicity Assays



شكل (3-1) كواشف تعين حيوية الخلية

ان فحوصات سمية و حيوية الخلايا تستخدم لاختبارات الأدوية و اختبارات سمية المواد الكيميائية للخلايا، الشكل المبين أعلاه يشمل كواشف مختلفة تستخدم لتحديد حيوية الخلية. هذه الفحوصات تستند إلى وظائف الخلية المختلفة مثل فعالية الانزيم و نفاذية غشاء الخلية و

التصاق الخلية و انتاج الادنين ثلاثي الفوسفات و انتاج مرافق الانزيم و فعالية اخذ النيوكليوتايد وهناك العديد من العلماء أسسوا طرقاً مثل طريقة تكوين المستعمرة وطريقة البلورة البنفسجية و طريقة أخذ الثايمدين المعلم بالتريتيوم و طريقة التترازول الأصفر، و طريقة املاح التترازوليوم الذائب بالماء، و التي تستخدم لحساب عدد الخلايا الحية⁽⁹⁶⁾.

التريبان الأزرق هو فحص مشهور الاستخدام لصبغ الخلايا الميتة و في هذه الطريقة يتم تحديد حيوية الخلية بواسطة حساب الخلايا غير المصبوغة بواسطة المجهر أو الآت أخرى و على أي حال صبغ التريبان الازرق لا يمكن ان يستخدم ليميز بين الخلايا السليمة و الخلايا الحية و لكن فاقدة لوظائف الخلية⁽⁹⁷⁾. اما في طريقة تكوين المستعمرة فأن عدد مستعمرات الخلايا يحسب باستخدام المجهر كدليل على فعالية الخلية⁽⁹⁸⁾. أما في طريقة اخذ الثايمدين المعلم بالتريتيوم و الثايمدين ثلاثي البروتون فيدخل في نواة الخلية بسبب نمو الخلية، و ان كمية التريتيوم في النواة تقاس باستخدام حاسب الوميض.

مع ان فحص اخذ الثايمدين المعلم بالتريتيوم حساس لتحديد التأثير على نشاط بلمرة (DNA)، لكنه يتطلب نظيراً اشعاعياً و الذي يسبب مخاوف مختلفة⁽⁹⁹⁾.

من بين الفحوصات المستندة للأنزيم، فحص ال (MTT) علما أن اسمه الكامل هو **3-(4,5-dimethylthiazol- 2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide (MTT dye) dye** assay for Cell viability حيث يعتبر اشهر طريقة لتحديد نشاطات ديهايديروجينيز المايكوكونديريا في الخلايا الحية. في هذه الطريقة ال (MTT) يختزل إلى تكوين بنفسجي بواسطة ال (NADH). على أي حال، ال (MTT) غير ذائب في الماء، و يكون بلورات بنفسجية على شكل محقنة في الخلايا⁽¹⁰⁰⁾.

طور العالم دوجيندو أملاح تترازوليوم عالية الذوبان في الماء سميت التترازوليومات الذائبة في الماء. هذه الأملاح تنتج أصباغ فورمازان ذائبة في الماء و مناسبة لفحوصات التكاثر و سمية الخلية حيث تتميز هذه الأملاح بكونها تستقبل الكترونيين من الخلايا الحية لتولد صبغة فورمازان برتقالية مصفرة أو بنفسجية⁽¹⁰¹⁾.

أهداف البحث:

إن الهدف من عملنا يمكن تلخيصه بالمحاور الآتية :-

1. تحضير ليكاند صبغة الأزو الجديدة غير متجانسة الحلقة [2-2]-[1-2] هایدروكسي - 4 - (مثيل فنيل) أزو]-إميدآزول(HMePAI) و تشخيصها طيفياً و دراسة خصائصها الحرارية و تحضير بعض معقداته التناسقية مع بعض الايونات الفلزية المنتخبة وهي الكروم والكوبلت والحديد ثلاثي الشحنة والمنغنيز والنيكل والنحاس والخاصين والكاديوم والزنبق ثنائية الشحنة وعزلها وتنقيتها وتثبيت بعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية.
2. تشخيص تراكيب الليكاند المحضر ومعقداته الفلزية بالوسائل التحليلية والتشخيصية ومنها التحليل العنصري الدقيق (C.H.N) وحساب نسبة الفلز في معقده وتسجيل أطياف كل من الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) وأطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الكتلة (Mass Spectrometer) وطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) مشفوعةً بنتائج المعيارية المغناطيسية والتوصيل الكهربائي المولاري والتي تساعد في اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات المخلبية المحضرة.
3. دراسة الثبات الحراري لليكاند المحضر و معقداته الفلزية باستخدام منحنى التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري التفاضلي (DTA) و التحليل الحراري المسعري (DSC).
4. دراسة خصائص السطح لكل من الليكاند ومعقداته الفلزية من حيث هيئة السطوح لهذه المركبات و شكل و حجم الدقائق النانوية و توزيع البلورات و التجمعات فيما بينها و ذلك باستخدام تقنية مجهر المسح الالكتروني (SEM).

5. دراسة التركيب البلوري و بعض الخصائص التركيبية البلورية مثل الطور البلوري، والحجم البلوري وحساب التباعد بين المستويات البلورية d-spacing بين الليكاند والمعقدات وذلك باستخدام تقنية الاشعة السينية (XRD).
6. توضيح التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وإمكانية استعمالها في المجال الطبي من خلال تأثيرها في تثبيط نمو اجناس مختلفة من البكتريا مثل *Staphylococcus aureus* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصبغة كرام (Gram positive Bacteria) وبكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria).
7. دراسة فحوصات سمية و حيوية هذه المركبات على الخلايا البشرية و إمكانية استخدامها كأدوية في جانب المضادات الحيوية و كعلاج لمرض السرطان و تم اختيار الليكاند المحضر (HMePAI) و معقد النيكل (II) حيث تم دراسة خط خلايا مصابة بالسرطان هو خط خلايا سرطان الكبد (HepG2) و آخر لخلايا طبيعية (WRL) لغرض المقارنة و إمكانية استخدام هذا النوع من المركبات في مجال الطب و الصيدلة كدواء ضد سرطان الكبد من نوع (HepG2).

Experimental Part

الجزء العملي

أجريت التجارب وتم تحضير المحاليل وغسل جميع الأدوات الزجاجية باستخدام الماء

المقطر (Distilled Water) و الإيثانول و الاسيتون.

Using Material

1-2:-المواد المستعملة

تم استخدام مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة من عدة شركات و الجدول أدناه

يوضح المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها.

جدول(1-2)المواد الكيميائية المستخدمة ونقاوتها والشركات المجهزة لها.

| No. | Name | Structure formula | Company | Purity% |
|-----|-----------------------------------|---|---------------|---------|
| 1 | Ammonia | NH ₃ | Scharlau | 99 |
| 2 | Ammonium acetate | CH ₃ CO ₂ NH ₄ | FLUKA | 99 |
| 3 | 2-Amino-4-methethyl phenol | C ₇ H ₉ NO | T.C.I | 99 |
| 4 | Cadmium(II) Chloride dehydrate | CdCl ₂ . 2H ₂ O | FLUKA | 99 |
| 5 | Chromium(III)chloride hexahydrate | CrCl ₃ . 6H ₂ O | MERCK | 99.9 |
| 6 | Cobalt(II)chloride hexahydrate | CoCl ₂ .6H ₂ O | Ridel- deHaën | 99 |
| 7 | Copper(II) chloride dehydrate | CuCl ₂ .2H ₂ O | MERCK | 99 |
| 8 | Diethyl ether | C ₄ H ₁₀ O | Scharlau | 99.5 |
| 9 | Dimethyl Sulfoxide(DMSO) | C ₂ H ₆ SO | B.D.H | 98 |
| 10 | Ethanol absolute | C ₂ H ₅ OH | J.T.BAKER | 99.9 |
| 11 | Ferric(III)chloride hexahydrate | FeCl ₃ .6H ₂ O | MERCK | 99.9 |
| 12 | Formic acid | HCOOH | S.C.R | 99 |
| 13 | Hydrochloric acid | HCl | B.D.H | 35 |

| | | | | |
|----|-----------------------------------|--|--------------------|------|
| 14 | Imidazole | C ₃ H ₄ N ₂ | SEGMA- ALDERICH | 99 |
| 15 | Manganese(II)chloride tri hydrate | MnCl ₂ .3H ₂ O | MERCK | 99.9 |
| 16 | Mercury(II) Chloride | HgCl ₂ | FLUKA | 99 |
| 17 | Nickel(II) chloride hexahydrate | NiCl ₂ .6H ₂ O | MERCK | 99.9 |
| 18 | Sodium hydroxide | NaOH | B.D.H | 98 |
| 19 | Sodium nitrite | NaNO ₂ | B.D.H | 98 |
| 20 | Tetrahydrofuran | C ₄ H ₈ O | S.C.R | 99 |
| 21 | Zink(II) chloride | ZnCl ₂ | MERCK | 99 |

Instruments

2-2- الأجهزة المستعملة

استعملت الأجهزة الآتية في إنجاز القياسات التحليلية والطيفية والحرارية والفيزيائية

والخواص المغناطيسية و الفعالية البيولوجية لليكاند المحضر ومعقداته الفلزية:-

Electrical Balance

1- الميزان الكهربائي

تم ضبط الأوزان المطلوبة من الليكاند وأملاح الأيونات الفلزية والمواد الأخرى المستعملة

بواسطة الميزان الكهربائي الحساس ذي المراتب العشرية الأربع ، من نوع (GMBH) لشركة

Sartorius الألمانية في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

Melting Point Measurements

2- قياس درجات الانصهار

تم قياس درجات انصهار الليكاند ومعقداته الفلزية الصلبة المحضرة باستعمال

الجهاز Electrothermal9300 M.P في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

3-جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV- Visb. Spectrophotometer

تم قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاند ومعقداته الفلزية الصلبة

باستعمال الجهاز **T80-PG-Spectrophotometer** واستعمل جهاز **Jenway-**

spectrophotometerJ-7310 لقياس الامتصاصية لتعيين النسب المولية وقانون بير

لامبرت في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

4- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra Spectrophotometer

تم قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته الفلزية في حالتها الصلبة ومزجها

مع بروميد البوتاسيوم على شكل أقراص باستعمال الجهاز **Shimadzu FT-IR 8400S**

Spectrophotometer في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

5-جهاز مطيافية بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR Spectrophotometer

أجري قياس طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند المحضر ومعقده مع

النكل (II) باستعمال الجهاز **Spectrophotometer Bruker 400 MHZ** باستعمال

(DMSO-d₆) كمذيب و **(TMS)** كمرجع قياسي في جامعة أصفهان في الجمهورية الإسلامية

الإيرانية.

6-مطيافية الكتلة Mass Spectrophotometer

تم قياس أطيف الكتلة لليكاند **(HMePAI)** المحضر ومعقده مع النكل (II) في درجة

حرارة 90-110م° باستعمال جهاز **Shimadzu Agilent Technologies 5973C** في

جامعة كاشان في الجمهورية الإسلامية الإيرانية.

7- التحليل الدقيق للعناصر Elemental Micro Analysis (C.H.N)

عينت نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين **(C.H.N)** لليكاند المحضر ومعقداته

الفلزية قيد الدراسة باستعمال جهاز **EURO EA 300 C.H.N Element analysis 2012** في كلية العلوم للبنات جامعة بابل.

8-تعيين نسبة الفلز Determination of Metal Percentage

تم حساب تراكيز جميع الأيونات الفلزية باستعمال مطياف الامتصاص الذري من نوع :-

Shimadzu (A.A)680 G Atomic Absorption Spectrophotometer في

المختبر الخدمي / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد. ومطياف الامتصاص

الذري اللهب من نوع:-

PG-AA500-Spectrophotometer Atomic Absorption-Flame Emission

Spectrophotometer في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

9-قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية Molar Conductivity Measurements

أجريت قياسات التوصيل الكهربائي المولاري لمحاليل المعقدات الفلزية المحضرة والمذابة

في ثنائي مثيل فورم أمايد(DMF) باستعمال الجهاز **Cond.720(WTW)** ذات قطب البلاتين

في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

10-القياسات المغناطيسية Magnetic Measurements

قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكليتيية الصلبة في درجة حرارة المختبر

باستعمال الجهاز :- **Balance Magnetic Susceptibility Model-M.S.B Auto** في

قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة النهرين.

11-المسخن الكهربائي ذو المحرك المغناطيسي Hot Plate with Magnetic Stirrer

استعمل جهاز المسخن الكهربائي ذو المحرك المغناطيسي لتحضير الليكاند ومعقداته

الفلزية الصلبة وهو من نوع **LabTech** كوري المنشأ في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

Oven**12-الفرن الكهربائي**

تم تجفيف الليكاند ومعداته الفلزية المحضرة باستعمال فرن من نوع **Lab Tech** كوري المنشأ في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

Thermo gravity Analysis Derivate**13-التحليل الحراري الوزني**

استعمل جهاز التحليل الحراري الوزني لبيان مدى استقرار هذه المعقدات بدرجات حرارة عالية نسبياً بمدى (20-735) م° بالاعتماد على خاصية فقدان الحرارة الوزني وكذلك يوضح سرعة فقدان الوزن بدلالة الزمن باستعمال الجهاز **RheometricScientific TGA-1000** و منشأ الجهاز **PL-TG**, إنكليزي الصنع حيث أجري القياس في جامعة تربية مدرس في الجمهورية الإسلامية الإيرانية.

Scanning Electron Microscopy (SEM)**14-مجهر المسح الإلكتروني**

استعمل جهاز المسح الإلكتروني (SEM) لأخذ صورة مكبرة جداً بقوة تكبيرية تبلغ **20.0KX** لعينة ما باستعمال حزمة الكترونية مسلطة على سطح المادة حيث يمكن من خلالها رؤية أبعاد نانوية للجسيمات. وتم إجراء هذا القياس في جامعة أصفهان في الجمهورية الإسلامية الإيرانية باستعمال الجهاز **kyky EM3200**

X-Ray Diffraction**15- جهاز حيود الأشعة السينية**

لمعرفة الطبيعة البلورية للمعدن الفلزية المحضرة فإن تقنية الانحراف للأشعة السينية بزوايا محددة تتيح معرفة خواصها وأشكالها البلورية الهندسية والمسافات بين الذرات كذلك قياس الحجم

البلوري لمعادلة شيرر (schirrer) وتم القياس باستعمال جهاز Bestic Germany
Alminium في جامعة كاشان في الجمهورية الإسلامية الإيرانية.

16-جهاز التعقيم Autoclave

تم تعقيم الوسط الزراعي والأطباق من البكتريا باستخدام جهاز من نوع (AMAUUOBT) انكليزي المنشأ في مستشفى الديوانية التعليمي .

17-الحاضنة Incubator

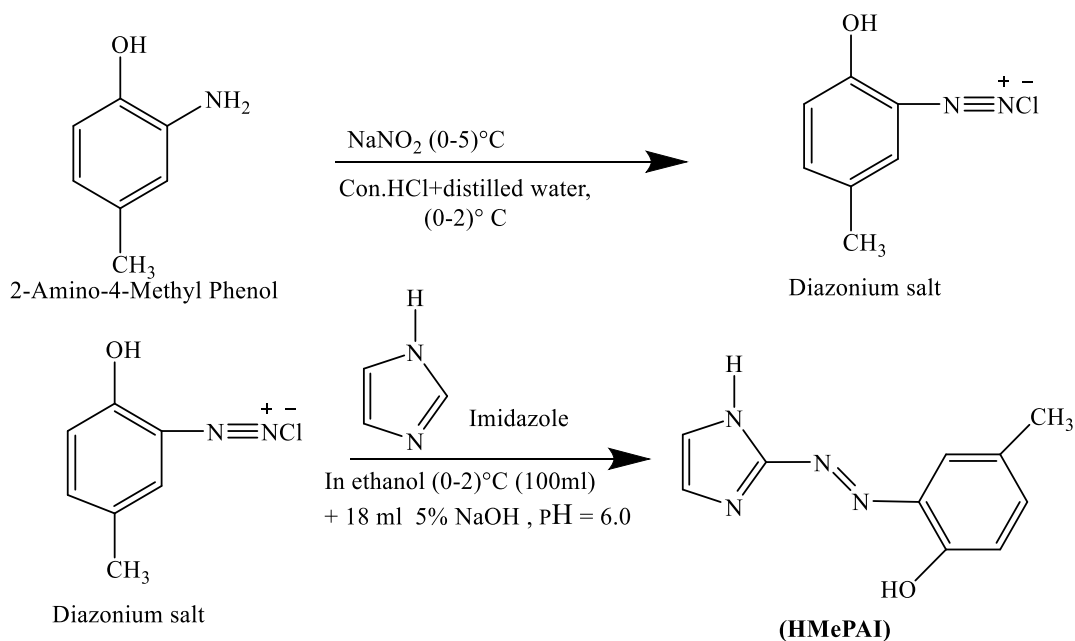
استخدمت الحاضنة لنمو البكتريا من نوع (Incubator) هولندي المنشأ في مختبر الدراسات العليا \قسم علوم الحياة \كلية التربية\جامعة القادسية.

3-2- تحضير الليكاند [2⁻-(1-هايدروكسي-4-مethyl phenyl) azo]-Imidazole

Preparation of Ligand 2-[2⁻-(1-Hydroxy-4-methyl phenyl) azo]-Imidazole (HMePAI)

حُضِر الليكاند أعلاه بالاعتماد على الطريقة المقترحة من قبل الباحث خالد العادلي وجماعته^(103,102) مع إجراء بعض التحويرات على طريقة العمل حيث أذيب 1.3 غرام من 2-أمينو-4-مثل فينول في مزيج مكون من 4 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز و 40 مل من ماء خالي من الايونات، ثم برد المزيج إلى درجة (0-2) م° وأضيف له محلول 0.9 غرام من نترات الصوديوم المذابة في 30 مل ماء مقطر وبشكل قطرة فقطرة مع التحريك والتبريد المستمر مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5 م°، ترك المحلول ليستقر لمدة عشرين دقيقة لإتمام عملية الأزوتة ، بعدها أضيف محلول كلوريد الديازونيوم هذا قطرة فقطرة مع التحريك والتبريد المستمر إلى محلول 0.9 غرام من الاميدازول المذاب في مزيج من 50 مل إيثانول و 20 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 5% المبرد إلى درجة (0-2) م° لوحظ تلون المحلول باللون

الأخضر الفاتح ثم إلى البني ثم إلى البني الداكن ثم إلى الأحمر الغامق وبعد إتمام عملية الإضافة ترك المحلول في حالة حركة مستمرة لمدة ساعة واحدة بعدها ترك المحلول إلى اليوم التالي ، حمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك المخفف عند الدالة الحامضية $\text{pH}=6.0$ رُشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر البارد وأعيد بلورته باستعمال الإيثانول المطلق لوحظ تكون بلورات حمراء غامقة لماعة وضع الراسب في فرن حراري عند درجة حرارة 60°C لساعات عدة ثم حفظ الراسب في قنينة معتمة، وسيتم إدراج بعض الخصائص الفيزيائية لهذا الليكاند في الفصل الثالث من هذه الرسالة ، ونوضح في أدناه مخطط التفاعل الكيميائي لتحضير الليكاند (HMePAI) في خطوتي الأزوتة (Diazotization) و الازدواج (Coupling) الموضحتين في المخطط (1-2) في أدناه:-



مخطط(1-2): تحضير الليكاند [2⁻-(1-هايدروكسي-4-مethyl فنيل) آزو]-اميدآزول

Preparation of Buffer Solutions

4-2- تحضير المحاليل المنظمة

حُضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01)مولاري من إذابة 0.7708غرام من خلات الأمونيوم في 1 لتر من الماء المقطر اللأأيوني (DDW) وتم الحصول على الدالة الحامضية المطلوبة والتي تساوي 7.

Preparation of Metal Salts Solutions

5-2- تحضير محاليل أملاح الفلزات

حُضرت محاليل أملاح كلوريدات فلزات الكروم(III) والمنغنيز(II) والحديد (III) والكوبلت (III) والنيكل(II) والنحاس(II) و الخارصين(II) والكادميوم(II) والزنئبق(II) وذلك من إذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي (يكون وزن الملح الفلزي مساوي لنتاج قسمة الوزن الجزيئي لكل ملح على 1000 كما مبين في الفقرة 2-10) في المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة 2-4 وبتركيز (10^{-2} - 10^{-5})مولاري ثم انتخبت التراكيز الفضلى من بينها.

Preparation of Ligand Solution

6-2:- تحضير محلول الليكاند

حُضر محلول الليكاند من إذابة 0.202 غرام من الليكاند (HMePAI) المحضر في الفقرة(2-3) في الإيثانول وبتركيز مماثل لتركيز املاح الفلزات المحضرة في الفقرة (2-5).

Preparation of Standard Solutions

7-2:- تحضير محاليل القياس الطيف

لغرض إجراء القياس الطيفي لمحاليل أيونات الفلزات مع الليكاند(HMePAI) قيد الدراسة تم مزج محلول ملح كل فلز من الفلزات قيد الدراسة مع ما يقابله من الحجم والتركيز نفسه من محلول الليكاند المذاب في الإيثانول المطلق عند الدالة الحامضية $pH=7.0$ و التركيز المذكورين في الفقرتين (2-5) و(2-6) من هذا الفصل.

Mole Ratio

8-2:- النسبة المولية:

تم حساب نسبة الفلز: الليكاند[L:M] بالاعتماد على طريقة النسبة المولية حيث قيست

الامتصاصية المولارية لمجموعة من المحاليل عند أفضل تركيز حيث مزج الفلز و الليكاند المحضرة إذ احتوت هذه المحاليل على كمية ثابتة من إحدى المكونتين (مكونة محلول ملح الفلز) مع كميات متغيرة من المكونة الثانية (مكونة محلول الليكاند) حيث تم مزج 1مل من محلول ملح كل فلز بتركيز معين ودالة حامضية فضلى مع أحجام متغيرة من محلول الليكاند تتراوح ما بين (0.25 - 3.5) مل من التركيز نفسه من محلول الليكاند وبفارق مقداره 0.25 مل بين محلول وآخر. ومن رسم الخطوط البيانية بين النسبة المولية للفلز: الليكاند على الإحداثي السيني والامتصاصية المولارية على الإحداثي الصادي تم الحصول على النسبة المولية في محاليل المعقدات، وسنتطرق إلى ذلك بشيء من التفصيل لاحقاً.

9-2- تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعقدات الفلزية :

Determination Calibration Curves of Metal Complexes

بعد الحصول على الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) من خلال إجراء المسح الطيفي للمعقدات الفلزية بعدها حُضرت مجموعة من المحاليل بتركيز (1.25×10^{-4} - 2.5×10^{-4}) مولاري لكل من الليكاند والأيونات الفلزية قيد الدراسة حيث خلطت أحجام متكافئة لكليهما وتم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل منها ومن ثم رسمت العلاقة بين التركيز وقيم الامتصاصية إذ كانت علاقة خطية مطاوعة لقانون لامبرت - بير وتبين من ذلك أن التراكيز الفضلى لليكاند (HMePAI) هي (1.25×10^{-4} - 2.5×10^{-4}) مولاري.

10-2- تحضير المعقدات الفلزية الصلبة Preparation of Metal Solid Complexes

حُضرت المعقدات الفلزية الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها من تركيز ونسبة مولية عند دالة حامضية pH=7.0 التي تم إيرادها في الفقرة (2-7) ويبين الجدول (2 - 2) بعضاً من الخصائص الفيزيائية لهذه المعقدات الذي سوف تذكر لاحقاً.



2-10-1:- تحضير معقد الكروم(III)

حُضِرَ معقد الكروم(III) بنسبة مولية 2:1 ، [L:M] وذلك من إضافة 0.404 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.2664 غرام (0.001) مول من كلوريد الكروم(III) سداسي الماء المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH}=7.0$ حيث تغير اللون في لحظة المزج إلى بني مصفر بعدها سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب بني غامق رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية و درجة الانصهار له.



2-10-2:- تحضير معقد المنغنيز(II)

حضر معقد المنغنيز(II) بنسبة مولية 2:1، [L:M]، وذلك من إضافة 0.0404 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.1799 غرام (0.001) مول من كلوريد المنغنيز(II) ثلاثي الماء المذاب في 30 مل من المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH}=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أرجواني محمر بعدها سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب برتقالي محمر رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.



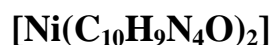
3-10-3:- تحضير معقد الحديد(III)

حضر معقد الحديد(III) بنسبة مولية 2:1، [L:M] وذلك من إضافة 0.404 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.2703 غرام (0.001) مول من كلوريد الحديد(III) سداسي الماء المذاب في 30 مل من المحلول المنظم عند الدالة الحامضية pH=7.0 حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى بني فاتح بعدها سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب بني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.



2-10-4:- تحضير معقد الكوبلت(III)

حُضِرَ معقد الكوبلت (III) بنسبة مولية 2:1، [L:M] وذلك من إضافة 0.404 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.2379 غرام (0.001) مول من كلوريد الكوبلت(II) سداسي الماء المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية pH=7.0 حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أرجواني محمر بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب أرجواني غامق رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.



2-10-5:- تحضير معقد النيكل(II)

حُضِرَ المعقد أعلاه بنسبة مولية 2:1، [L:M] و ذلك من إضافة 0.404 غرام

(0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.2377 غرام **(0.001)** مول من كلوريد النيكل (II) سداسي الماء المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH}=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أخضر فاتح بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب زيتوني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.



6-10-2: تحضير معقد النحاس (II)

حُضِرَ معقد النحاس (II) بنسبة مولية 2:1، [L:M]، و ذلك من إضافة 0.404 غرام **(0.002)** مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.1705 غرام **(0.001)** مول من كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH}=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أخضر فاتح بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب أخضر غامق رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.



7-10-2: تحضير معقد الخارصين (II)

حُضِرَ معقد الخارصين (II) بنسبة مولية 2:1، [L:M]، و ذلك من إضافة 0.404 غرام **(0.002)** مول من المذاب في 20 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.1363 غرام **(0.001)** مول من كلوريد الزنك (II) المذاب في 30 مل في المحلول

المنظم عند الدالة الحامضية $pH=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى الأحمر المصفر بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب بني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2-10-8- تحضير معقد الكاديوم (II) $[Cd(C_{10}H_9N_4O)_2]$

حُضِرَ معقد الكاديوم (II) بنسبة مولية 2:1، [L:M]، و ذلك من إضافة 0.404 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.2193 غرام (0.001) مول من كلوريد الكاديوم (II) المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $pH=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى البرتقالي المحمر بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب أرجواني محمر رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2-10-9- تحضير معقد الزئبق (II) $[Hg(C_{10}H_9N_4O)_2]$

حُضِرَ معقد الزئبق (II) بنسبة مولية 2:1، [L:M]، و ذلك من إضافة 0.404 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.2715 غرام (0.001) مول من كلوريد الزئبق (II) المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $pH=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى البني الفاتح بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 40 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب بني محمر

رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللايوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

جدول (2 - 2): بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية عند النسبة المولية

[L:M]:2:1 والذالة الحامضية pH=7.0 .

| الصيغة الجزيئية | اللون | m.P °C | النسبة المئوية % |
|-------------------------|--------------|--------|------------------|
| Ligand=HL (HMePAI) | احمر غامق | 130 | 81 |
| [Cr(L) ₂]Cl | جوزي غامق | 192 | 78 |
| [Mn(L) ₂] | برتقالي محمر | 198 | 63 |
| [Fe(L) ₂]Cl | جوزي | 185 | 67 |
| [Co(L) ₂]Cl | ارجواني غامق | 193 | 74 |
| [Ni(L) ₂] | زيتوني | 201 | 71 |
| [Cu(L) ₂] | اخضر غامق | 195 | 82 |
| [Zn(L) ₂] | جوزي | 205 | 86 |
| [Cd(L) ₂] | ارجواني محمر | 210 | 66 |
| [Hg(L) ₂] | جوزي محمر | 200 | 79 |

Spectral Measurements of Complexes

11-2:-القياسات الطيفية للمعقدات

شخصت المعقدات المحضرة من خلال أجهزة قياس الأطياف الالكترونية (طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية, UV-Vis) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR حيث جرى تسجيل أطياف IR لهذه المركبات على شكل أقراص صلبة من بروميد البوتاسيوم (KBr) عند المدى (4000-400) سم⁻¹ و كذلك أجريت قياسات أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-Vis للمحاليل الليكاند والمعقدات المحضرة والمذابة في الإيثانول بتراكيز تتراوح ما بين

($10^{-4} \times 2.5 - 10^{-4} \times 1.25$) مولاري باستعمال خلايا من نوع كوارتز ذات طول مسار 1 سم وتم إجراء القياسات عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max})، وتم دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (HMePAI) ومعقده مع النيكل (II) باستعمال TMS مرجعاً قياسياً و باستعمال المذيب (DMSO-d_6) كما سجلت أطياف الكتلة Mass Spectra لليكاند المحضر ومعقده مع النيكل (II) وكذلك قياس المسح الإلكتروني (SEM) والتحليل الحراري الوزني (TGA) وقياس حيود الأشعة السينية (X-RD) لليكاند المحضر و معقداته الفلزية قيد الدراسة.

Molar Conductivity Measurements

12-2- قياسات التوصيلية المولارية

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل (Λ_m) المعقدات الكليزية موضوع دراستنا في مذيب ثنائي مثيل فورم أماميد (DMF) عند التركيز (1×10^{-3}) مولاري لكل محلول عند درجة حرارة المختبر.

Magnetic Susceptibility

13-2- الحساسية المغناطيسية

أجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية الصلبة عند درجة حرارة المختبر باستعمال طريقة فراداي (Faraday method) وذلك بوضع النموذج المراد قياس حساسيته المغناطيسية الغرامية في أنبوب زجاج حراري صغير تدلى من كفة ميزان حساس وضع بين قطبي مغناطيس كهربائي قوي تمهيداً للحصول على قيمة الحساسية الغرامية (X_g) تم تحويل قيم الحساسية المذكورة إلى الحساسية المولارية (X_M) ومن ثم إلى الحساسية الذرية (X_A) بعد استخراج قيمة معامل التصحيح (D) من جداول لثوابت باسكال وبذلك تم حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) على وفق القانون الآتي:

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

إذ تمثل كل من:

=T درجة الحرارة المطلقة

B.M = بور. مغناطون وهي وحدة قياس العزم المغناطيس.

Study The Effect of The Solvent

14-2:-دراسة تأثير المذيب

تم استعمال مذيبات مختلفة لغرض دراسة تأثير تغير المذيب على الليكاند (HMePAI) حيث استعملت مذيبات مختلفة القطبية مثل حامض الفورميك وثنائي اثيل ايثر و ثنائي ميثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) و رباعي هايدرو فوران (THF) عند التركيز ($10^{-3} \times 1$) مولاري عند درجة حرارة المختبر وذلك بإذابة وزن معين من الليكاند في المذيب المستخدم ، ثم أستعمل جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) لمعرفة التغير في الامتصاص المولاري والطول الموجي الأعظم (λ_{max}) .

Biological activity assay

15-2- فحص الفعالية البيولوجية

لقد أجريت دراسة الفعالية البيولوجية لليكاند المحضر ومعقداته الفلزية قيد الدراسة، حيث تضمنت هذه الدراسة استخدام صنفين من البكتريا المرضية المعزولة والمشخصة مختبرياً باستخدام الاختبارات الكيموحياتية والمجهرية وتعد هذه البكتريا المعزولة من المسببات المرضية لكثير من الأمراض وقد تضمنت نوعين مختلفين من البكتريا السالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria) وهي *Escherchia Coli* والموجبة لصبغة كرام

Staphylococcus aureus (Gram positive Bacteria) المسببات للكثير من الامراض الشائعة .

preparation of Culture Media

2-15-1- تحضير الوسط الزرعي

تم تحضير الوسط الزرعي (الأكار) من نوع مولر هنتون (Muller Hinton Agar) تبعا لتعليمات الشركة المجهزة (BIOMARK LABORATORIES) الهندية وذلك بإذابة (38) غم من الوسط الزرعي في 1000 مليلتر من الماء المقطر المغلي في دورق زجاجي ومزجت جيدا، ليذيب الوسط الزرعي بصورة تامة ، تبع ذلك وضع الوسط الزرعي في جهاز المؤصدة (Autoclave) وبدرجة حرارة (121) م° وتحت ضغط 15 باوند/ أنج² لمدة (15) دقيقة، ثم صب الوسط في أطباق زجاجية معقمة (Petri dish) بمعدل (15-20) مللتر للطبق الواحد و تركت لحين إتمام التصلب بعدها وضعت الأطباق في الحاضنة لمدة (24) ساعة وبدرجة حرارة (37) م° للتأكد من عدم وجود اي تلوث فيها.

Preparation of solutions

2-15-2- تحضير المحاليل

حضرت محاليل الليكاند و معقداتها قيد الدراسة بإذابة 0.01 غرام من كل مركب في (5) مللتر من مذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت النقي (DMSO-d₆) لكل من الليكاند ومعقداته الفلزية والتي أجري عليها اختبار فعاليتها البيولوجية.

Processing Method

2-15-3- طريقة المعالجة

تم نشر البكتريا في الأطباق وعلى سطح الوسط الغذائي (Mueller-Hinton agar) باستخدام (Loopful)، وكذلك تم عمل ثلاث حفر بقطر 6 ملم في هذه الأطباق بوساطة الثاقب الفليني (Cork- borer) المعقم بالكحول مع مراعاة ترك مسافة مناسبة بين حفرة وأخرى

لتلافي تداخل مناطق التثبيط فيما بينها. أضيفت المحاليل المحضرة إلى هذه الحفر بمقدار 0.1 مل باستخدام (Micropipette) ووضعت في الحاضنة لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 37°م. قيس بعدها مقدار التثبيط (Inhibition Zone) للمركبات باستخدام المسطرة الملمتريّة.

16-2- فحوصات سمية و حيوية الخلايا Cell viability And Cytotoxicity Assays

16-2-1- خطوط الخلايا: Cell Line

استخدمت في هذه الدراسة خطوط خلايا هي خط الخلايا السرطانية لسرطان الكبد **HepG2**، وخط الخلايا الطبيعية للمقارنة والتي تم الحصول عليها من جامعة ملايا \ كلية الطب \ قسم الصيدلة \ مركز التحري عن العلاجات الجديدة في ماليزيا University Of Malaya Kuala Lumpur \ Faculty Of Medicine \Department Of Pharmacology\Centre For Natural Product Research And Drug Discovery in Malaysia. وقد تم ادامة وتنمية خلايا الخطوط السرطانية واجراء الفحوصات عليها في نفس الجامعة.

16-2-2 -تنمية خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد **HepG2**:

Growth of Cells for liver Cancer Cell Line (HepG2):

اتبعت طريقة Freshney لتنمية خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد **HepG2**

وكالاتي:-

1. نوبت خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد **HepG2** باستخدام حمام مائي بدرجة حرارة

37م.

2. وضعت خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد **HepG2** في طبق زرع للخلايا الحيوانية بقطر 25 سم² يحتوي على الوسط الزرع RPMI-1640 وعلى 10 % مصل دم عجل البقر.
3. حضنت الأوعية المحتوية على المعلق الخلوي والوسط الزرع في حاضنة 5% CO₂ بدرجة حرارة 37 م° لمدة 24 ساعة.
4. بعد مدة يوم من الحضن وعند التأكد من وجود نمو في المزرعة الخلوية وخلوها من التلوث تم إجراء مزارع ثانوية لها.
5. فحصت الخلايا باستخدام المجهر المقلوب Inverted microscope للتأكد من حيويتها وخلوها من التلوث ونموها إلى العدد المطلوب (500 – 800) ألف خلية امل تقريباً.
6. نقلت الخلايا إلى كابينة النمو وتم التخلص من الوسط الزرع المستخدم.
7. غسلت الخلايا باستخدام المحلول الملحي الفسيولوجي Physiological Salin (PBS) Solution و تم التخلص منه وكررت العملية مرتين ولمدة 10 دقائق لكل مرة.
8. أضيفت كمية كافية من انزيم التربسين إلى الخلايا وحضنت لمدة 30 – 60 ثانية بدرجة حرارة 37م° وتم مراقبتها إلى أن تحولت من طبقة أحادية الخلايا إلى خلايا مفردة عندئذ تم إيقاف عمل الانزيم بإضافة وسط تنمية جديد محتوي على مصل دم عجل البقر.

9. جمعت الخلايا في انابيب الطرد المركزي ووضعت في جهاز الطرد المركزي بسرعة

2000 دورة \ دقيقة ولمدة 10 دقائق بدرجة حرارة الغرفة، لترسيب الخلايا والتخلص

من الترسين والوسط الزرعي المستخدم.

10. تم التخلص من الراشح وتم تعليق الخلايا في وسط زرعي جديد يحتوي على 10%

مصل دم عجل البقر.

11. تم اجراء فحص عدد الخلايا بأخذ حجم معين من المعلق الخلوي مضافاً اليه نفس

الحجم من صبغة التريبان الأزرق (Trypan Blue) لمعرفة عدد الخلايا ونسبة

حيويتها باستخدام شريحة Hemacytometer وحسب المعادلة:

$$C = N \times 10^4 \times F / \text{ml}$$

حيث ان: -

$C =$ عدد الخلايا في مل واحد من المحلول

$N =$ عدد الخلايا في الشريحة

$F =$ عامل التخفيف

$10^4 =$ ابعاد الشريحة

12. تم حساب نسبة حيوية الخلايا في العينة باستخدام شريحة Hemacytometer

أيضا حسب المعادلة: -

$$100 \times \frac{\text{الخلايا الحية}}{\text{الخلايا الكلية}} = \text{نسبة حيوية الخلايا الحية}$$

13. وزع المعلق الخلوي في اوعية جديدة ثم حضن في حاضنة 5% CO₂ بدرجة حرارة 37م ولمدة 24 ساعة.

3-16-2 اختبار صبغة 3-(5,4ثنائي مثيل ثايوزول-2-يل)-5,2-ثنائي فنل رباعي زوليوم بروميد (صبغة MTT) لفحص حيوية الخلايا:

3-(4,5-dimethylthiazol- 2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide (MTT dye)dye
Assay for Cell Viability

Test Principle 16-2-3-1- مبدأ الاختبار:

تم في هذا الاختبار تحديد تأثير السمية الخلوية لليكاند (HMePAI) و معقده مع النيكل (II) على الخلايا السرطانية و الخلايا الاعتيادية لغرض بيان مدى فعاليتها السمية على خلايا جسم الانسان و امكانية استخدامها كأدوية للسرطان و غيرها من الأمراض.

Work Method 16-2-3-2- طريقة العمل:

1. جهزت خلايا الخطوط السرطانية باتباع نفس الخطوات الموضحة في الفقرة (2-16-2)

ثم تم وضع المعلق الخلوي في صفيحة ذات 96 حفرة مسطحة القاعدة وحضنت في

حاضنة 5% CO₂ بدرجة حرارة 37م لمدة 24 ساعة.

2. تم إضافة 100 مايكرو لتر من المعلق الخلوي في كل حفرة.

3. تم إضافة التراكيز المحضرة من الليكاند (HMePAI) و معقده مع النيكل (II) مع

(400, 200,100, 50, 25,12.5,6.25,3.125,1.5µg/ml) إلى الحفر وبواقع

(3) حفرة لكل تركيز.

4. حضنت الصفيحة لمدة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م.

5. تم إضافة 10 مل من محلول MTT لكل حفرة بتركيز 0.45 ملي غرام ١ مل.
6. حضنت الصفيحة لمدة 4 ساعات بدرجة حرارة 37 م.
7. تم إضافة 100 مايكرو لتر من محلول الإذابة Solubilization لكل حفرة لتذويب Formazan Crystals.
8. تم قراءة الامتصاصية للعينة على الطول الموجي 570 نانومتر باستخدام جهاز الاليزة (ELASIS).

24-16-التحليل الاحصائي:-

حللت البيانات إحصائياً باستخدام برنامج SPSS النسخة رقم 20 وفق اختبار تحليل التباين ANOVA وتم مقارنة المتوسطات الحسابية باختبار DNCN متعدد الحدود ، حيث تم التعبير عن البيانات كمعدل مع وجود خطأ معياري \pm و تم رسم البيانات باستخدام برنامج Graph Pad Prism النسخة رقم 6. وقد تم مناقشة الحسابات في الفصل الرابع من هذه الرسالة.

1-1-تمهيد

لقد تم تنقية الليكاند الجديد المحضر (HMePAI) من خلال إعادة بلورته من الإيثانول المطلق الساخن، يمتاز الليكاند المحضر في أعلاه بقدرته على الذوبان في المذيبات العضوية مثل الكحولات والأثير والكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون وعدم قابليته على الذوبان في الماء وتمتاز المحاليل الكحولية لهذا المركب وخصوصاً في الإيثانول باستقرارها العالي نسبةً إلى محاليلها مع المذيبات الأخرى ، لذلك تمت دراسة محاليل المعقدات الفلزية لهذا الليكاند باختيار الإيثانول مذيباً وتم حفظ المحاليل الكحولية لهذا المركب بعيداً عن الضوء خلال العمل وذلك للحساسية العالية لهذه المحاليل تجاه الضوء ، لقد تم تشخيص الليكاند العضوي المحضر (HMePAI) من خلال طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ وطيف الكتلة وأطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية والأشعة تحت الحمراء فضلاً عن التحاليل الدقيقة للعناصر، أما المعقدات الفلزية لهذا المركب فقد تم تشخيصها من خلال التحاليل الدقيقة للعناصر وقياس نسب الفلزات وأطياف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية- المرئية والحساسية المغناطيسية وطيف الكتلة وطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لبعض المعقدات الفلزية المحضرة وكذلك دراسة التوصيلية المولارية لتلك المعقدات وسيتم إدراج هذه المحاليل مع نتائج تحاليل معقداتها الفلزية لاحقاً لغرض المقارنة.

3-2- أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) (106,105)

3-2-1- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HMePAI)

 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of ligand (HMePAI)

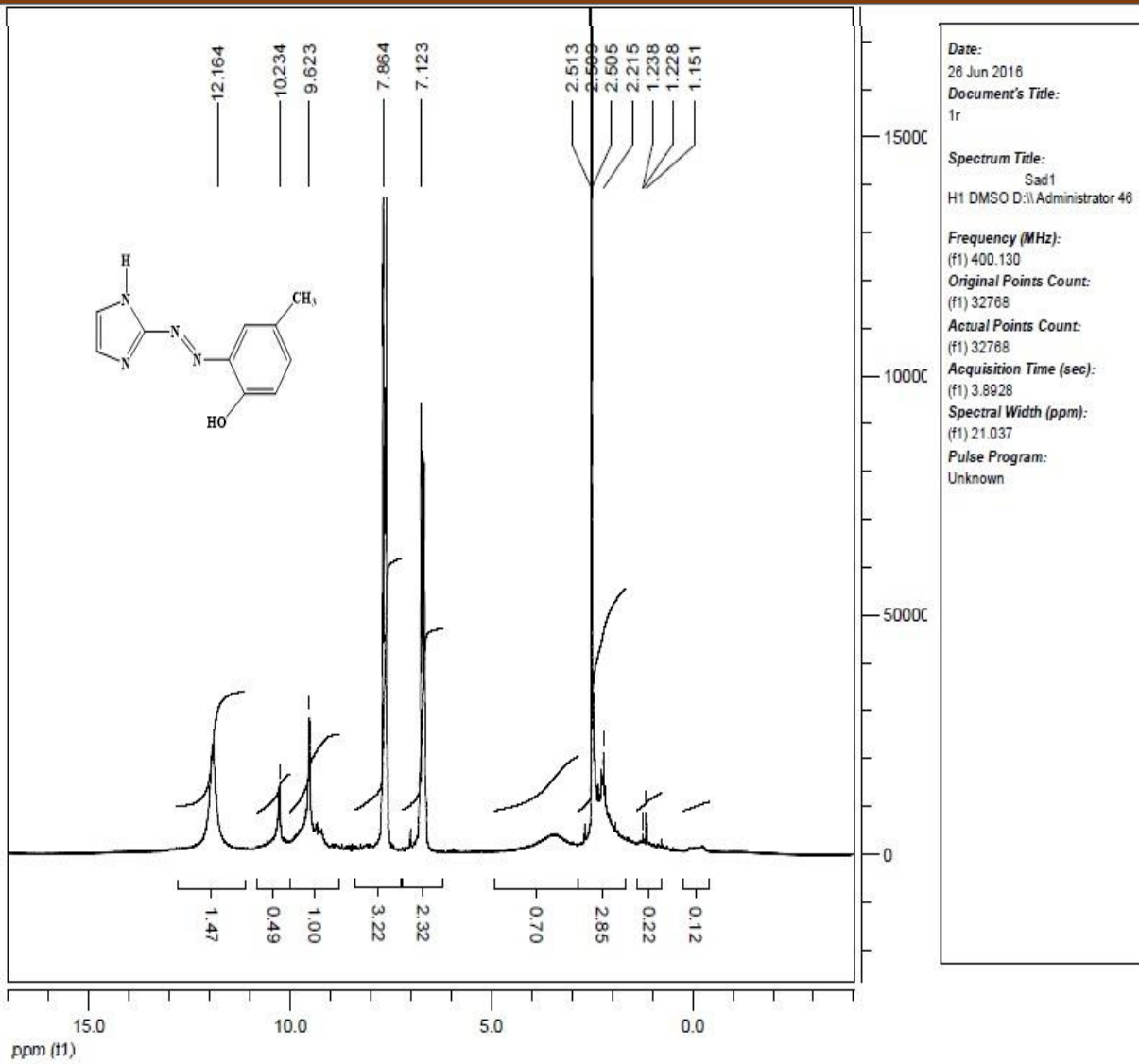
تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند الأزو اميدأزول (HMePAI) باستعمال ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت DMSO مذيباً و TMS بوصفه مرجعاً قياسياً حيث أظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية 12.164 ppm وهي تعود إلى بروتون

هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل (OH) في حين ظهرت الحزمة الأحادية عند 10.234 ppm وهي تعود إلى بروتون مجموعة الأمين NH لحلقة الاميدازول بينما ظهرت حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية 9.623 ppm وهي تعود إلى بروتونات H₄ و H₅ لحلقة الاميدازول في حين أظهرت حزمة ثنائية عند الإزاحة الكيميائية 7.864 ppm تعود إلى بروتونات H₃ و H₅ و حزمة متعددة عند الإزاحة الكيميائية 7.123 ppm تعود إلى بروتونات حلقة الفينيل بينما ظهرت حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية (1.151-1.238) ppm تعود إلى بروتونات مجموعة الميثيل (-CH₃) أما الحزمة الأحادية عند الإزاحة الكيميائية (2.505-2.513) ppm فهي تعود إلى بروتونات الهيدروجين للمذيب DMSO-d₆ ، و يوضح الشكل (3-1) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HMePAI).

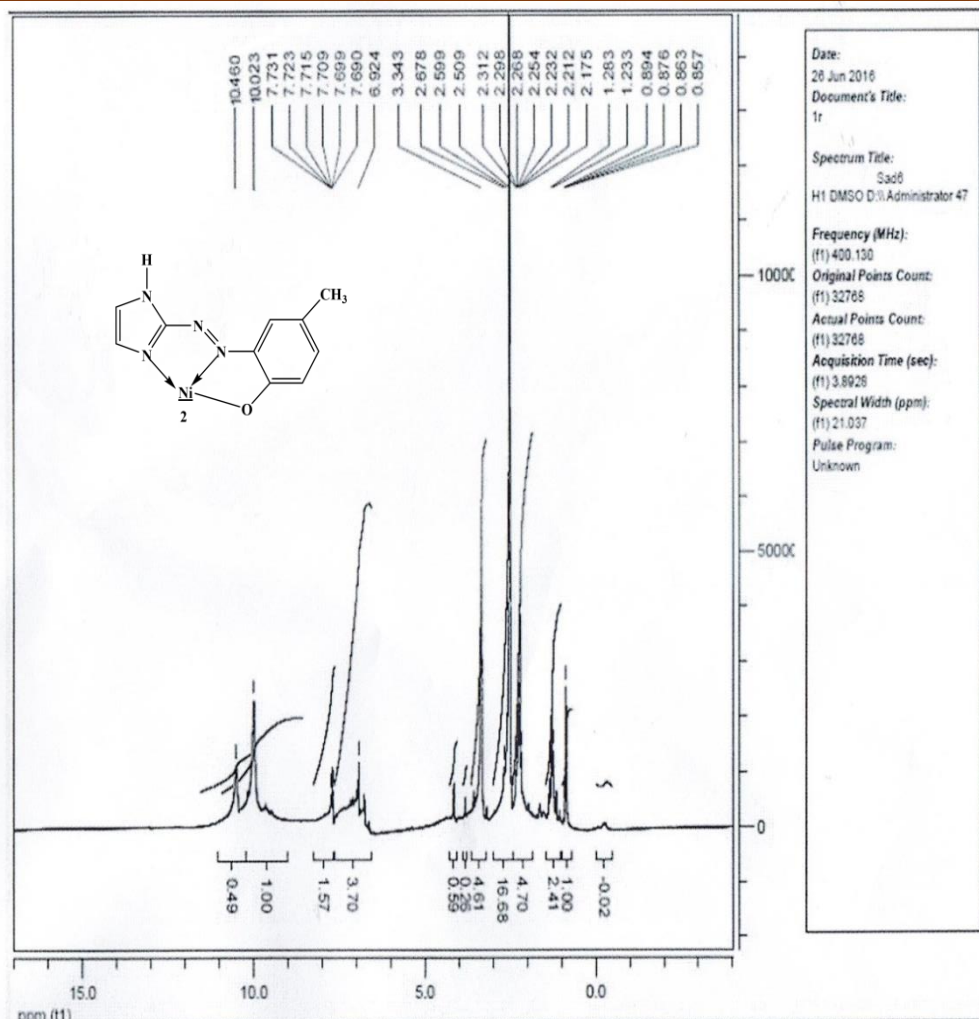
3-2-2:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لمعقد النيكل (II)

¹H-NMR Spectrum of Ni(II)-Complex

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لمعقد النيكل ثنائي التكافؤ باستخدام DMSO كمذيب و TMS كمرجع وبالمقارنة مع ما ورد في الأدبيات^(52,46) فقد تبين لنا ظهور حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية 10.046 ppm تعود إلى بروتون H₁ لمجموعة الأمين NH بينما ظهرت حزمة ثنائية عند 10.023 ppm تعود إلى بروتونات H₄ و H₅ لحلقة الاميدازول أما الحزمة عند الإزاحة الكيميائية (7.690-7.731) ppm فتعود إلى بروتونات H₃ و H₅ لحلقة الفينيل و كذلك ظهرت حزمة احادية عند المدى (7.7-6.924) ppm تعود إلى بروتونات حلقة الفينيل و بينما أظهرت حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية (1.233-1.283) ppm تعود إلى بروتونات مجموعة الميثيل (-CH₃) اما الحزمة الأحادية عند الإزاحة الكيميائية (2.509- 2.678) ppm فهي تعود إلى بروتونات الهيدروجين للمذيب DMSO- d₆ كما تبين لنا عدم ظهور حزمة مجموعة (OH) دلالة على اشتراكها بالتناسق بسبب فقدان بروتونها وتكوين معقد النيكل ، كما حدث تغير في الشدة والموقع للحزم مقارنة مع طيف الليكاند ويبين الشكل (3-2) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النيكل الثنائي.



شكل (1-3): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (HMePAI) في مذيب DMSO



شكل (3-2): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لمعدن النيكل (II) [Ni(L)₂]

The Mass Spectra

3-3- أطياف الكتلة

Mass Spectrum of Azo ligand (HMePAI)

3-3-1- طيف الكتلة للليكاند الأزو

تم تسجيل طيف الكتلة للليكاند العضوي الجديد (HMePAI) حيث أعطى مجموعة من

الذرات الموضحة في الشكل (3-3) كما وضحت التجزئات الكتلية المقترحة للليكاند أعلاه في المخطط (1-)

(3) حيث ظهرت ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 201.9$ تعود إلى الوزن الجزيئي للليكاند أعلاه والذي يساوي

(202.22) ذو الصيغة [C₁₀H₁₀N₄O] للليكاند في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 199.9$ وهي تعود إلى

الايون ⁽¹⁰⁵⁾[C₁₀H₈N₄O]⁺ نتيجة فقدان بروتونين في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 171.1$ مقابلة للأيون

⁽¹⁰⁷⁾[C₉H₇N₄]⁺ نتيجة فقدان مجموعة المثيل وذرة الاوكسجين بينما نتيجة فقدان مجموعة الأزو (-N=N-)

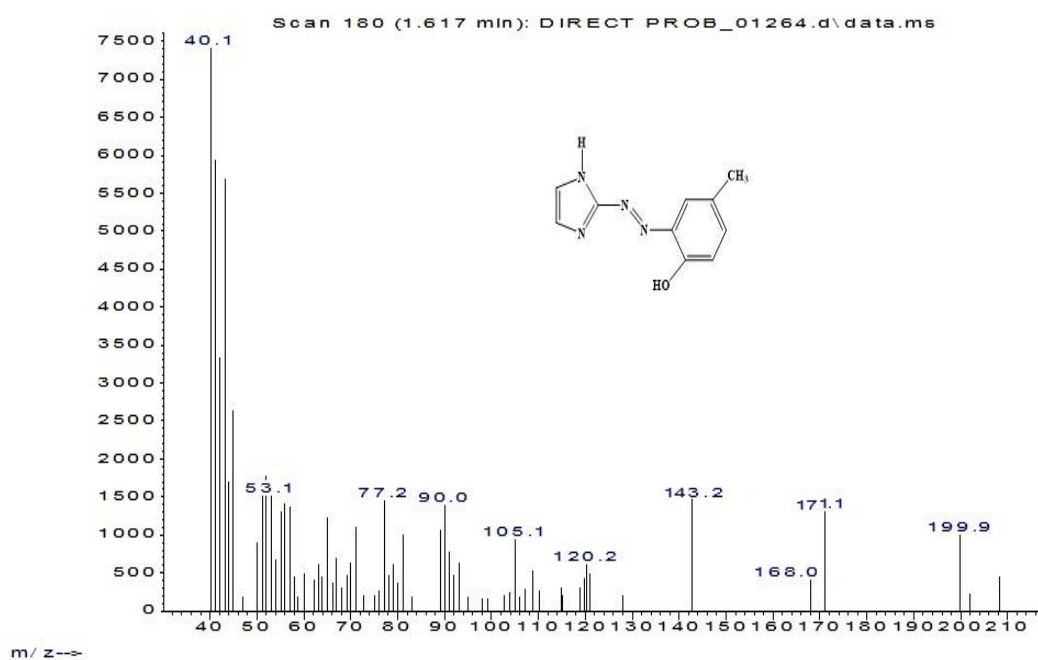
ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 143.2$ مقابلة للأيون $[C_9H_7N_2]^+$ أما الذروتان $m/z^+ = 68.1$ و 40.1 ظهرتان $m/z^+ = 143.2$ مقابلة للأيون $[C_9H_7N_2]^+$ أما الذروتان $m/z^+ = 68.1$ و 40.1 ظهرتان مقابلة للأيون $[C_3H_4N_2]$ و $[C_3H_4]$ ⁽¹⁰⁸⁾ على التوالي ، أما الذروات الأخرى مثل $m/z^+ = 53.1$ و $m/z^+ = 77.2$ فهي تقابل الأيونين $[C_6H_5]^+$ و $[C_4H_5]^+$ ⁽¹⁰⁹⁾ و يوضح الجدول (1-3) نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (HMePAI).

جدول(1-3): نواتج التجزؤ الكتلي لليكاند (HMePAI)

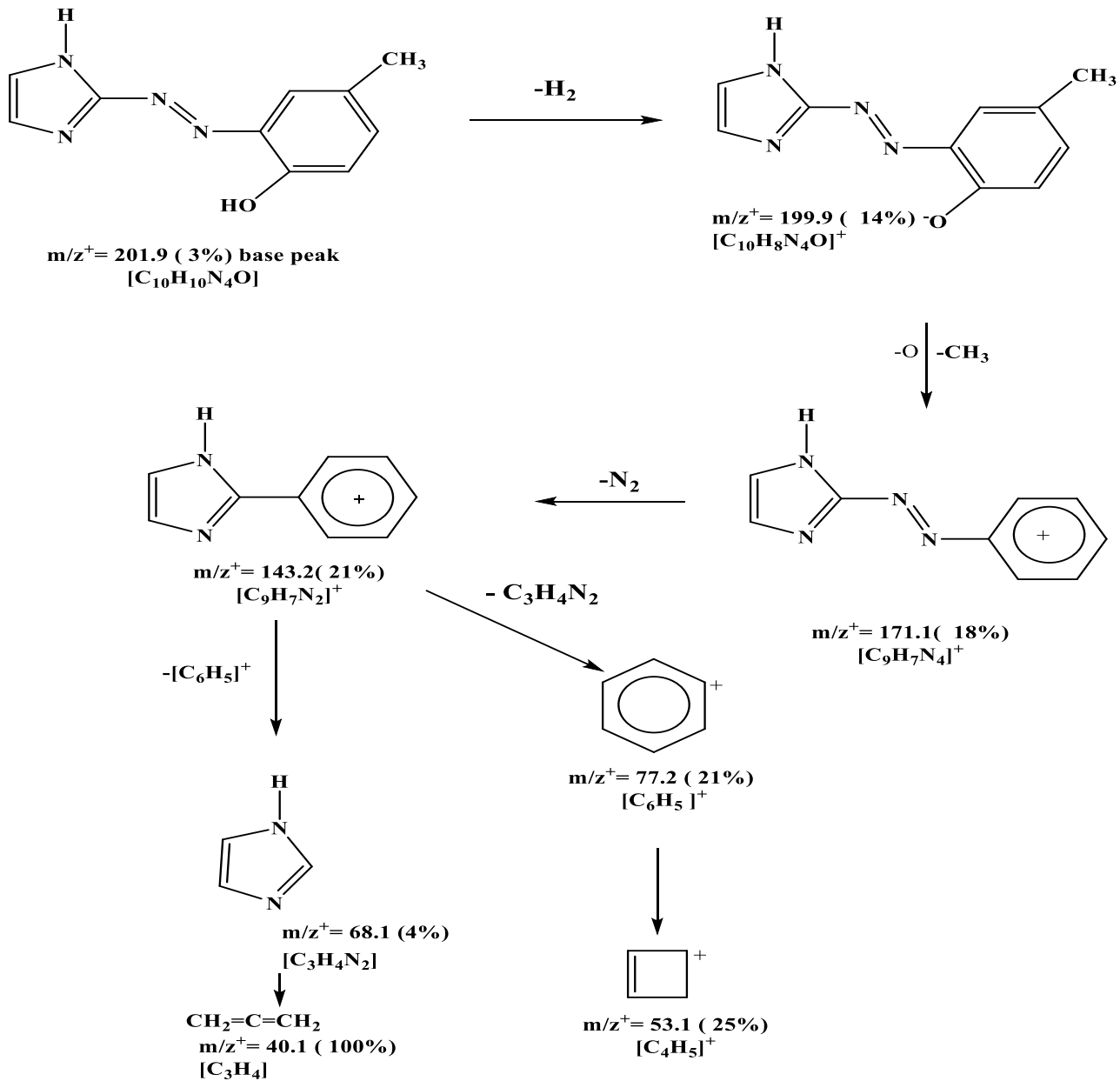
| Fragment | m/z^+ Exact mass | Relative Abundance(%) |
|----------------------|-----------------------|--------------------------|
| $[C_{10}H_{10}N_4O]$ | 201.9 | 3 |
| $[C_{10}H_8N_4O]^+$ | 199.9 | 14 |
| $[C_9H_7N_4]^+$ | 171.1 | 18 |
| $[C_9H_7N_2]^+$ | 143.2 | 21 |
| $[C_3H_4N_2]$ | 68.1 | 4 |
| $[C_3H_4]$ | 40.1 | 100 |
| $[C_6H_5]^+$ | 77.2 | 21 |
| $[C_4H_5]^+$ | 53.1 | 25 |

1

Abundance



شكل(3-3): طيف الكتلة لليكاند (HMePAI)



مخطط (1-3): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (HMePAI)

Mass Spectrum of Ni(II)- Complex

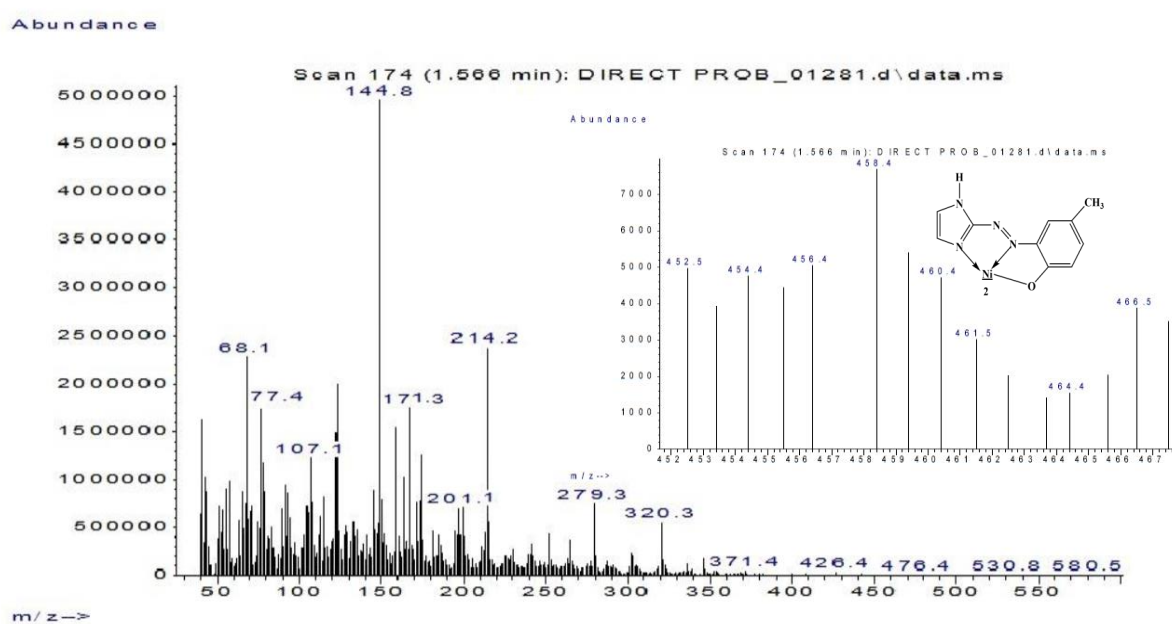
2-3-3-: طيف الكتلة لمعقد النيكل (II)

سجل طيف الكتلة لمعقد النيكل (II) وقد أعطى مجموعة من الذروات والموضحة في الشكل (3-4) والمخطط (2-3) يوضح التجزؤات الكتلية المقترحة للمعقد أعلاه حيث أعطى ذروة رئيسية عند 461.5 m/z^+ تعود إلى الوزن الجزيئي لمعقد النيكل $[C_{20}H_{18}N_8O_2Ni]$ والذي وزنه الجزيئي (461.35) تدعم التركيب المقترح لمعقد النيكل الثنائي Ni(II) حيث أظهر طيف الكتلة ذروة عند $m/z^+ = 259.6$ تعود إلى

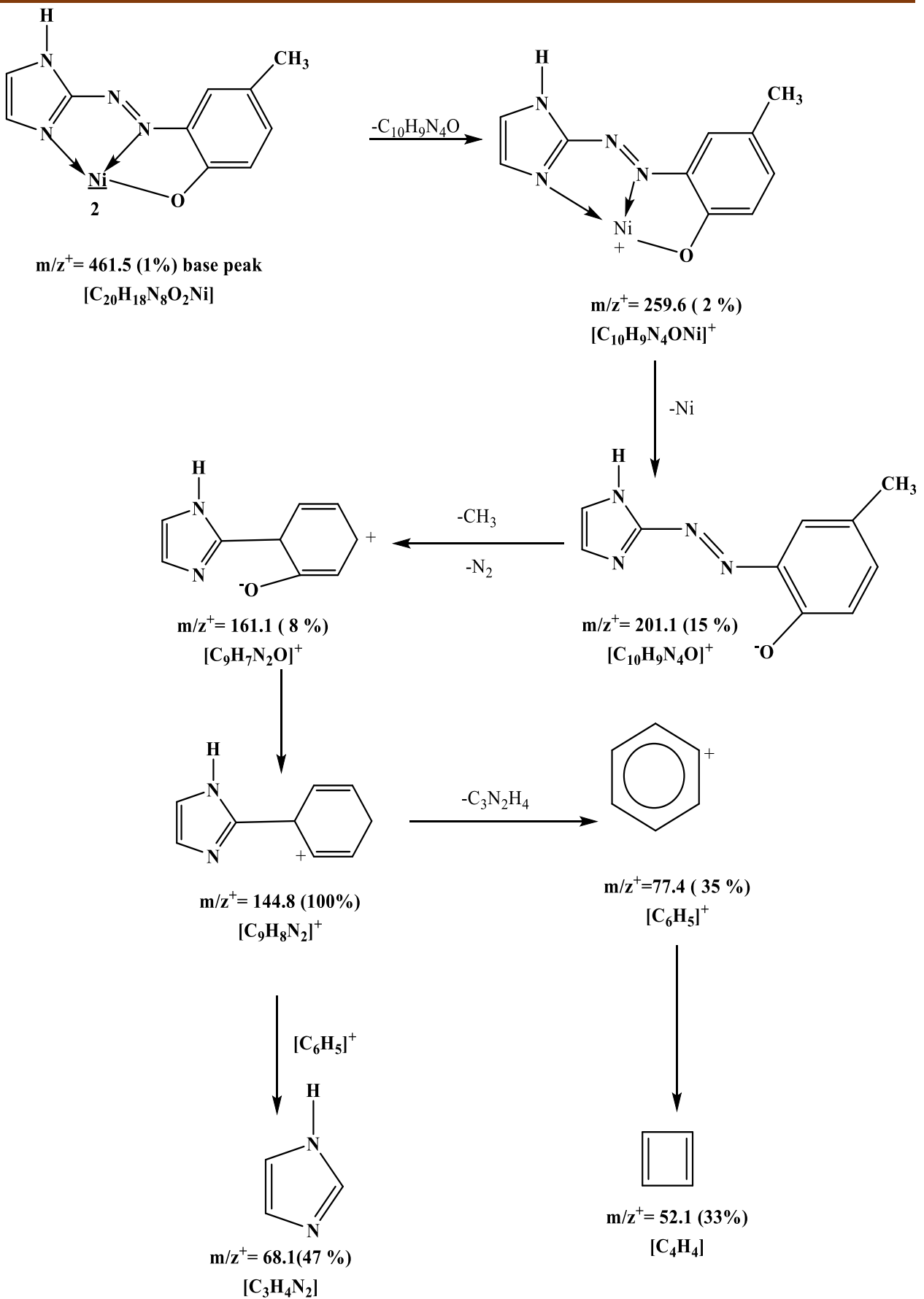
الايون $[C_{10}H_9N_4ONi]^+$ بسبب فقدان الايون $[C_{10}H_9N_4O]^+$ $(^{105})$ ، في حين ظهرت ذروة عند 201.1
 $m/z^+ = 161.1$ تعود إلى الايون $[C_{10}H_9N_4O]^+$ $(^{107})$ بسبب فقدان ايون النيكل بينما الذروة عند
تعود إلى الايون $[C_9H_7N_2O]^+$ $(^{108})$ بسبب فقدان مجموعة المثيل $(-CH_3)$ و مجموعة الأزو الجسرية
 $(-N=N-)$ الذروات الأخرى مثل 144.8 و 68.1 و 77.4 و 52.1 m/z^+ ترجع إلى $[C_9H_8N_2]^+$ و
 $[C_3H_4N_2]$ و $[C_6H_5]^+$ و $[C_4H_4]$ $(^{109})$ على التوالي. حدة هذه الحزم تعطي فكرة عن استقرارية الأجسام
المتجزئة ، ويوضح الجدول (2-3) نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد النيكل (II).

جدول (2-3): نتائج التجزؤ الكتلي لمعقد النيكل (II) $[Ni(L)_2]$

| Fragment | m/z^+ Exact mass | Relative Abundance(%) |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------|
| $[C_{20}H_{18}N_8O_2Ni]^+$ | 461.5 | 1 |
| $[C_{10}H_9N_4ONi]^+$ | 259.6 | 2 |
| $[C_{10}H_9N_4O]^+$ | 201.1 | 15 |
| $[C_9H_7N_2O]^+$ | 161.1 | 8 |
| $[C_9H_8N_2]^+$ | 144.8 | 100 |
| $[C_3H_4N_2]$ | 68.1 | 47 |
| $[C_6H_5]^+$ | 77.4 | 35 |
| $[C_4H_4]$ | 52.1 | 33 |



شكل (3-4): طيف الكتلة لمعقد النيكل (II) $[Ni(L)_2]$



مخطط (2-3): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد النيكل (II) ، $[Ni(L)_2]$

3-4:- دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية و الليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى

أن تأصر ليكاندات الآزو مع مختلف العناصر من الجدول الدوري والظروف الفضلى لتحضير هذه المعقدات وسلوك هذه الليكاندات مع العناصر في محاليلها المائية أو غير المائية موضع لآراء الكثير من المختصين لذلك فهناك الكثير من الدراسات الطيفية المتنوعة التي اختصت بهذا الجانب وأكثرها أنتشاراً هي دراسات الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. سنتطرق في هذا الفصل بشيء من التفصيل إلى الظروف الفضلى للتراكيز والنسب المولية والتي تم تحديدها لتحضير المعقدات الكيليتية الصلبة للأيونات الفلزية المنتخبة مع ليكاند صبغة الآزو الجديد 2- [2⁻ (1-هايدروكسي - 4- مثل فنيل) آزو]-إميدازول (HMePAI)

Metal salts selection

3-4-1:- اختيار أملاح الفلزات

لتحضير محاليل معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاند (HMePAI) فقد تم اختيار أملاح الفلزات على درجة عالية من النقاوة مع اختيار الأيون السالب وذلك لمنع حدوث التدخلات الطيفية وقد تم اختيار الكلوريدات دون غيرها من الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والكبريتات والبروميدات (ماعدا كلوريد الفضة لم يتم اختياره كونه صعب الإذابة في المحاليل المائية) ، وكان لابد من أن تكون هذه المحاليل راتقة وخالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تؤدي إلى انعكاس الضوء أو امتصاصه أو تشتته أثناء القياس الطيفي.(110)

The buffer solution selection

3-4-2:- اختيار المحلول الدارئ

تم تحضير محلول خلات الأمونيوم كما أشرنا في الفقرة (2-4) من الجزء العملي حيث تم اختياره لكونه من المحاليل الجيدة في إذابة الأيونات كونه يوفر نسبة استخلاص عالية للمعقدات بالمقارنة مع المحاليل المنظمة الأخرى مثل خلات الصوديوم وثنائي فثالات والسترات(111,112).

Optimum concentrations determination

3-4-3-: تحديد التراكيز الفضلى

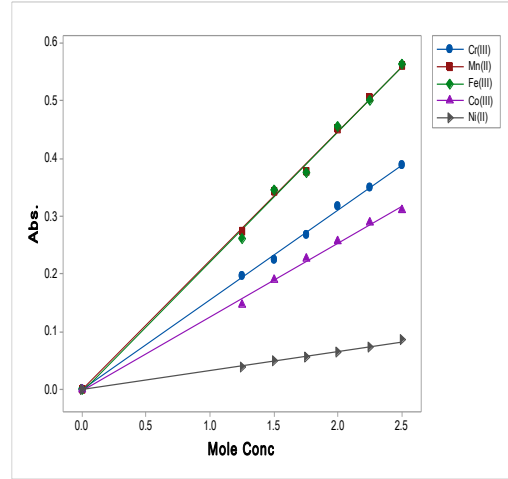
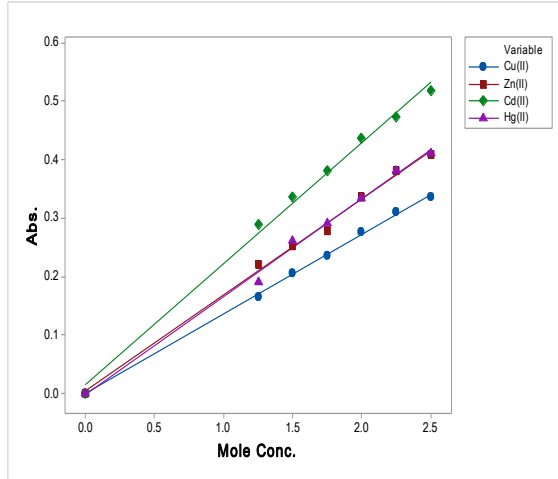
لقد تم دراسة مدى واسع من التراكيز ما بين $(10 \times 10^{-2} - 10 \times 10^{-5})$ مولاري لأيونات جميع العناصر المعنية بالدراسة ، لقد استبعد العديد من هذه التراكيز لأسباب عديدة منها عدم كفاءتها للقياس الطيفي وظهور قمم امتصاص خارج حدود القياس وذلك لأنها إما محاليل غير راتقة كما في حالة التراكيز العالية وهي $(10 \times 10^{-2} - 10 \times 10^{-3})$ مولاري أو تكون خارجة عن مواقع القياس الطيفي، وعلى الرغم من خضوع بعض التراكيز لقانون لامبرت - بير لكنها تكون غير كفؤة للدراسة وذلك لكونها عديمة اللون تقريباً كما في حالة التراكيز المنخفضة وهي (10×10^{-5}) مولاري وأن الإشارة الدالة على المعقد كانت من الضعف بحيث يصعب تحسسها من قبل الجهاز لذلك تم استبعادها ، من هنا تبين أن التراكيز التي يجب العمل بها تكون ضمن المدى $(1.25 \times 10^{-4}) - (2.5 \times 10^{-4})$ مولاري لكل أيون فلزي حيث يوضح الشكلان (3-5) و(3-6) العلاقة الخطية لمنحني المعايرة للتراكيز المختارة لمحاليل مزج هذه الأيونات مع الليكاند (HMePAI) والامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) و $pH=7.0$ لكل أيون فلزي وقد أدرجت القيم التي تم الحصول عليها في الجدول (3-3).

جدول(3-3): الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد

الدراسة مع الليكاند(HMePAI) عند $pH=7.0$.

| Metal Ion Complex | $(\lambda_{max})nm$ | Molar Conc. $\times 10^{-4}$ | | | | | |
|-------------------|---------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1.25 | 1.50 | 1.75 | 2.00 | 2.25 | 2.5 |
| Cr(III) | 480 | 0.196 | 0.224 | 0.267 | 0.317 | 0.349 | 0.413 |
| Mn(II) | 447 | 0.275 | 0.343 | 0.377 | 0.452 | 0.505 | 0.581 |
| Fe(III) | 472 | 0.261 | 0.346 | 0.375 | 0.456 | 0.5 | 0.564 |
| Co(III) | 505 | 0.147 | 0.19 | 0.226 | 0.256 | 0.303 | 0.310 |
| Ni(II) | 635 | 0.038 | 0.05 | 0.055 | 0.064 | 0.073 | 0.086 |
| Cu(II) | 665 | 0.155 | 0.205 | 0.23 | 0.275 | 0.315 | 0.332 |

| | | | | | | | |
|--------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zn(II) | 476 | 0.229 | 0.253 | 0.278 | 0.336 | 0.38 | 0.408 |
| Cd(II) | 450 | 0.300 | 0.350 | 0.382 | 0.436 | 0.460 | 0.480 |
| Hg(II) | 475 | 0.19 | 0.26 | 0.29 | 0.334 | 0.381 | 0.402 |



شكل(3-6): العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول

شكل(3-5): العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي

الأعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات

الأعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات

العناصر الفلزية (Cu(II),Zn(II),Cd(II),Hg(II))

العناصر الفلزية (Cr(III),Mn(II),Fe(III),Co(III),Ni(II))

مع الليكاند (HMePAI) عند PH=7.0

مع الليكاند (HMePAI) عند PH=7.0

Metal: Ligand ratio determination

3-4-4-- تحديد نسبة الفلز: الليكاند

تعتبر الطرق الطيفية من الطرق المهمة التي تساعد الباحث على إيجاد الصيغ التركيبية المحتملة

للمعقدات ولغرض إيجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات فقد استعملت أطيف الأشعة فوق البنفسجية -

المرئية حيث أظهرت هذه الأطياف قمم امتصاص واضحة ومميزة لمحاليل هذه المعقدات ، وتتضمن هذه

الطريقة تحديد النسب المكونة للمعقد من الايون الفلزي والليكاند ، وهناك العديد من الطرق المستخدمة

لتحديد نسبة الفلز: الليكاند ومن الطرق الطيفية هي طريقة النسبة المولية (Mole Ratio Method)

والمقدمة من قبل Yoe و Jones وطريقة المتغيرات المستمرة (Continuous Variation Method) التي

قدمها (Job) وجرى تحويلها من قبل (Vosbury and cooper) وتعد طريقة النسبة المولية هي الأفضل

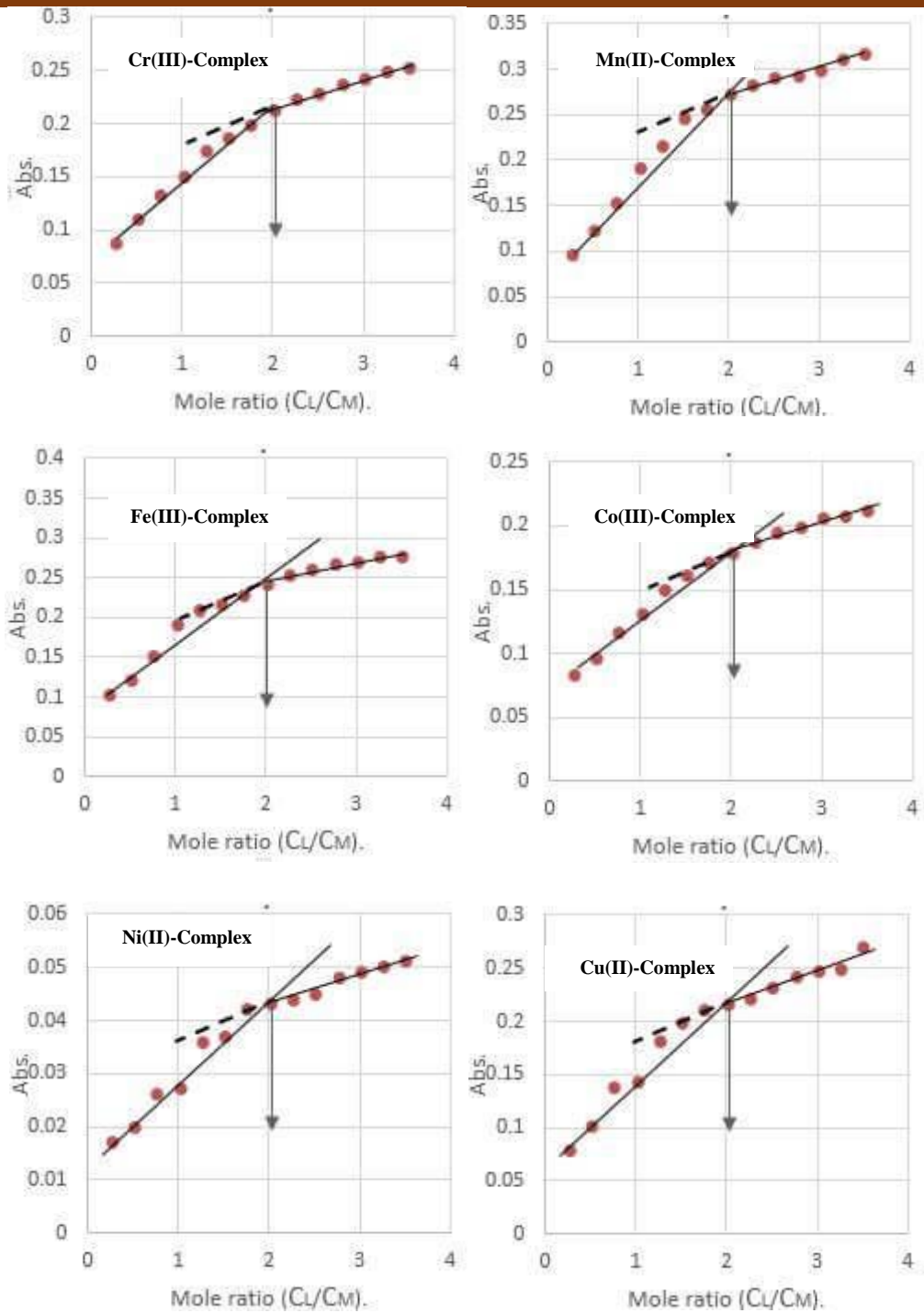
لأنها أكثر الطرق شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات في محاليلها حيث أنها تعطي أفضل النتائج مع ليكاندات الأزو بشكل عام مضافاً إلى بساطتها ، حيث تتلخص هذه الطريقة بقياس الامتصاصية لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من تركيز الليكاند مع ثبوت تركيز الأيون الفلزي عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) المعين سابقاً والانتباه إلى عدم ظهور أي امتصاص لكلتا المكونتين في تلك المنطقة(113-115) .

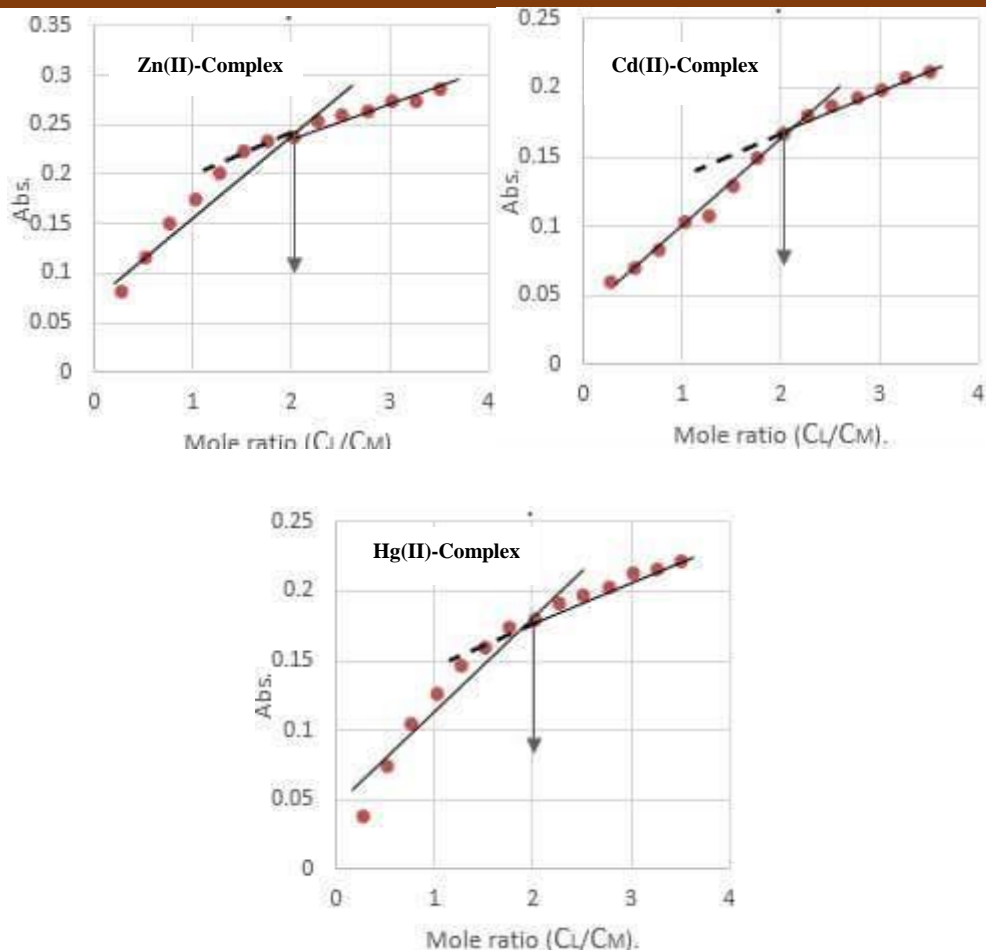
وقد تم رسم العلاقة بين الامتصاصية المولارية المتمثلة بالمحور الصادي ونسبة تركيز الفلز: الليكاند لمحاليل المزج المتمثلة بالمحور السيني ثم رسمت الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هذه هي النسبة المولية المبتغى تعيينها لكل أيون فلزي في معقده وجدير بالملاحظة أن محاليل المعقدات عند تحضيرها تزداد شدة ألوانها مع الاقتراب من نقاط التقاطع الدالة على نسبة (الفلز: الليكاند) ، ويستمر اللون ثابتاً عند اجتياز هذه النقطة الأمر الذي يدل على أن المعقد المتكون ثابت في محلوله ، ويوضح الشكل (3-7) المنحنيات البيانية التي تم الحصول عليها لمحاليل ايونات Cr(III) و Mn(II) و Fe(III) و Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) على التوالي مع الليكاند (HMePAI) وتمثل نقاط تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة [الفلز: الليكاند] الداخلة في تركيب المعقد، ويوضح الجدول(3-4) قيم الامتصاصية المستحصلة لهذه المحاليل حيث أن 2 مول من الليكاند مكافئ إلى 1 مول من الفلز ويلاحظ من هذه المنحنيات أن النسبة المولية ولكافة المعقدات الفلزية هي 2:1 [فلز: ليكاند](102,116) .

جدول(3-4): الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات المخيلية المقابلة للنسبة المولية [فلز: ليكاند] عند طول موجي معين

والتركيز الأفضل لكل من الأيون الفلزي و الليكاند(HMePAI)

| M : L | Absorbance of complexes | | | | | | | | |
|----------|-------------------------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Cr(III) | Mn(II) | Fe(III) | Co(III) | Ni(II) | Cu(II) | Zn(II) | Cd(II) | Hg(II) |
| 1 : 0.25 | 0.066 | 0.065 | 0.102 | 0.053 | 0.011 | 0.059 | 0.071 | 0.060 | 0.038 |
| 1 : 0.5 | 0.109 | 0.122 | 0.121 | 0.096 | 0.020 | 0.101 | 0.115 | 0.070 | 0.074 |
| 1 : 0.75 | 0.133 | 0.172 | 0.151 | 0.116 | 0.026 | 0.137 | 0.151 | 0.083 | 0.105 |
| 1 : 1.00 | 0.150 | 0.191 | 0.190 | 0.130 | 0.027 | 0.143 | 0.175 | 0.103 | 0.126 |
| 1 : 1.25 | 0.174 | 0.215 | 0.210 | 0.149 | 0.036 | 0.181 | 0.200 | 0.108 | 0.147 |
| 1 : 1.50 | 0.187 | 0.245 | 0.217 | 0.161 | 0.037 | 0.198 | 0.223 | 0.129 | 0.160 |
| 1 : 1.75 | 0.199 | 0.255 | 0.227 | 0.171 | 0.042 | 0.210 | 0.234 | 0.150 | 0.174 |
| 1 : 2.00 | 0.212 | 0.272 | 0.241 | 0.179 | 0.043 | 0.215 | 0.238 | 0.166 | 0.180 |
| 1 : 2.25 | 0.222 | 0.281 | 0.252 | 0.187 | 0.044 | 0.221 | 0.253 | 0.180 | 0.191 |
| 1 : 2.50 | 0.228 | 0.291 | 0.259 | 0.194 | 0.045 | 0.232 | 0.259 | 0.187 | 0.197 |
| 1 : 2.75 | 0.236 | 0.292 | 0.267 | 0.199 | 0.048 | 0.242 | 0.263 | 0.193 | 0.203 |
| 1 : 3.00 | 0.242 | 0.299 | 0.268 | 0.206 | 0.049 | 0.247 | 0.273 | 0.198 | 0.213 |
| 1 : 3.25 | 0.248 | 0.310 | 0.276 | 0.207 | 0.050 | 0.248 | 0.274 | 0.207 | 0.216 |
| 1 : 3.50 | 0.252 | 0.317 | 0.277 | 0.212 | 0.051 | 0.269 | 0.286 | 0.212 | 0.222 |





شكل (3-7): منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (HMePAI)

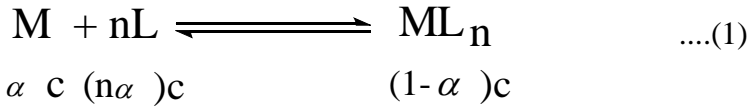
3-5-: دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية

Stability Studies of Metal Complexes Solutions

3-5-1- حساب درجة التفكك و ثابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية

Calculation Degree of Dissociation and Stability Constant for Metal Complexes

أن الهدف من دراسة النسبة المولية للمعقدات الكلتيية هو إيجاد نسبة الليكاند إلى الفلز وكذلك يمكن الاستفادة منها في حساب ثابت الاستقرارية وذلك عن طريق أخذ قيم الامتصاص الناتجة لمحاليل مزج الليكاند مع الأيون الفلزي المراد إجراء الاستقرارية له، لذلك استخدمت المعادلات التالية لغرض حساب ثوابت الاستقرارية لكل المعقدات الفلزية قيد الدراسة^(117,118) و كما يأتي:



إذ يمثل (M) الأيون الفلزي .

ويمثل (L) الليكاند .

فيما تمثل (n) النسبة المولية (عدد الليكاندات المرتبطة بالأيون الفلزي) .

c = تركيز الملح للأيون الفلزي المستعمل.

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \quad \dots(2)$$

حيث β تمثل ثابت التكوين أو (ثابت الاستقرار) للمعقدات الفلزية المتكونة

وعندما $n = 1$ فإن قيمة β هي:

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

وعندما $n = 2$ فإن قيمة β تصبح:

$$\beta = \frac{(1-\alpha)}{4\alpha^3 c^2} \quad \dots(4)$$

تم حساب قيم β (ثابت الاستقرار) للمعقدات الفلزية المتكونة من المعادلة (4) بعد حساب قيمة α التي

تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة (5) :-

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

حيث ان : A_s = قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد .

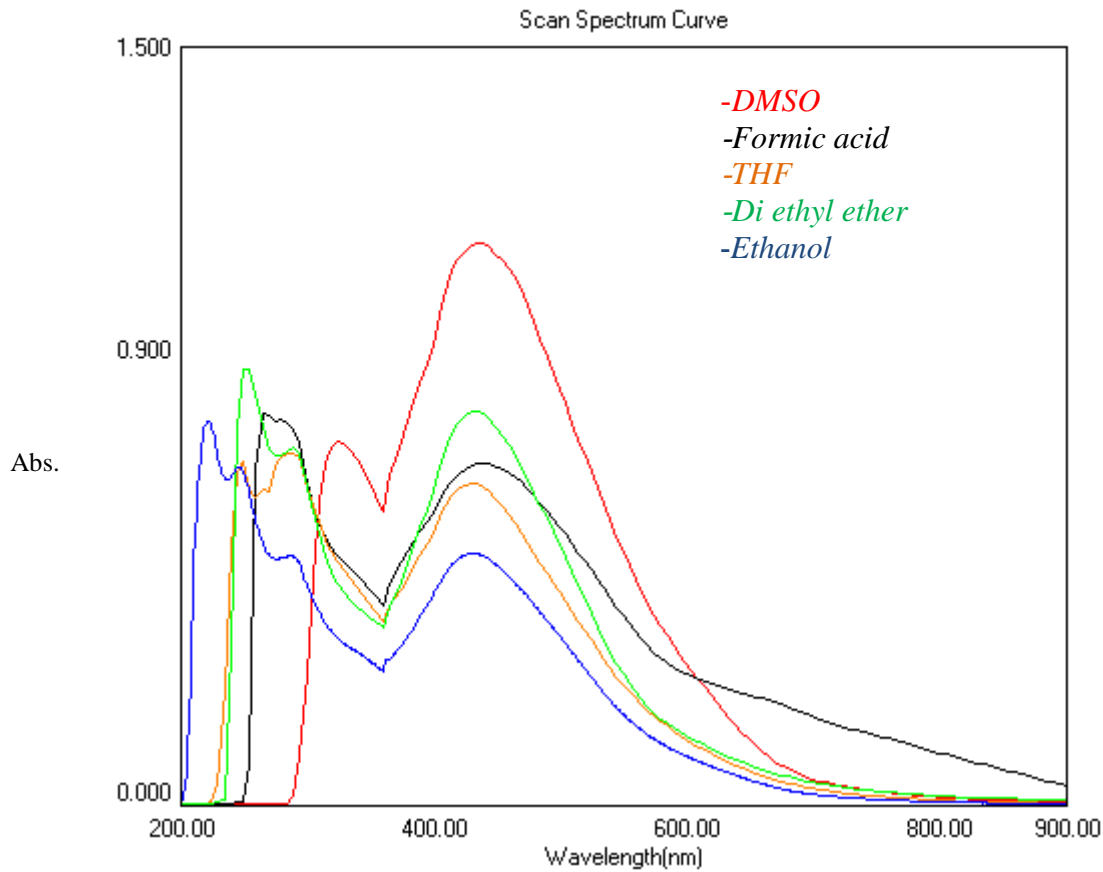
A_m = قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من الليكاند في المحلول.

ومن نتائج ثوابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية تبين أن معقد المنغنيز هو الأكثر استقراراً ثم يليه النيكل ثم الحديد ثم الخارصين ثم الكوبلت ثم الكروم ثم الزئبق ثم الكاديوم وأخيراً معقد النحاس، يتبين من نتائج ثوابت الاستقرارية للمعقدات ($k_{sta.}$) إن معقد المنغنيز هو أكبر استقرارية ومقاربة لاستقراره معقد النيكل وكلاهما أكثر استقرارية من بقية المعقدات الأخرى ويعود سبب ذلك إلى عدة أمور منها نسبة الكاشف إلى الفلز وبهذا ستكون قيمة ثابت الاستقرارية أعلى و زيادة استقرارية المعقدات المتكونة بزيادة عدد الحلقات الخماسية والسداسية المتكونة من ارتباط الكاشف مع الايون الفلزي و زيادة استقرارية المعقدات المتكونة بزيادة الشحنة الموجبة (عدد التأكسد) للأيون الفلزي ومن العوامل المهمة أيضا هو نسبة الشحنة إلى نصف القطر أو ما يسمى بالجهد الأيوني⁽¹¹⁹⁾، وقد ادرجت قيم الامتصاصية As و Am وقيم كل من α و β و $\text{Log } \beta$ في الجدول (7-3).

جدول(5-3): ثوابت الاستقرارية لمعقدات الأيونات الفلزية التي احتوتها الدراسة مع الليكاند(HMePAI) عند التركيز الأفضل ودرجة حرارة المختبر.

| Metal ion | (λ_{max})nm | As | Am | α | β $L^2.Mol^{-1}$ | Log β |
|-----------|-----------------------|-------|-------|----------|---------------------------|-------------|
| Cr(III) | 480 | 0.212 | 0.252 | 0.159 | 12.66×10^8 | 9.10 |
| Mn(II) | 447 | 0.272 | 0.317 | 0.142 | 33.30×10^8 | 9.52 |
| Fe(III) | 472 | 0.241 | 0.277 | 0.130 | 19.56×10^8 | 9.30 |
| Co(III) | 505 | 0.179 | 0.212 | 0.156 | 18.15×10^8 | 9.26 |
| Ni(II) | 635 | 0.043 | 0.051 | 0.157 | 24.20×10^8 | 9.38 |
| Cu(II) | 665 | 0.215 | 0.269 | 0.201 | 6.15×10^8 | 8.79 |
| Zn(II) | 476 | 0.238 | 0.286 | 0.168 | 19.50×10^8 | 9.29 |
| Cd(II) | 450 | 0.166 | 0.212 | 0.217 | 8.51×10^8 | 8.93 |
| Hg(II) | 475 | 0.180 | 0.222 | 0.189 | 9.81×10^8 | 8.99 |

لمعرفة المذيب الأفضل عن باقي المذيبات الأخرى لاعتماده في عملية تحضير الليكاند ومعقداته الفلزية وأثناء إجراء القياسات المختبرية تم دراسة تأثير المذيب لعدة مذيبات مختلفة كإيثانول و حامض الفورميك وثنائي أميل أثير و ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) ورباعي هايدرو فيوران (THF)، فقد تم دراسة أطيف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية لليكاند من خلال أخذ عدة مذيبات عند تركيز 1×10^{-3} مولاري وفي درجة حرارة المختبر ولجميع المذيبات المستخدمة حيث أوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (HMePAI) تأثير المذيب على تغيير قيم الامتصاص الأعظم (λ_{max}) ، إن الطيف الالكتروني للكاشف بوجود مذيبات مختلفة يظهر واضحاً في الشكل (3-8) والذي يعطي فروقات واضحة في الأطوال الموجية العظمى للكاشف في المذيبات المختلفة ، وعند النظر في هذه الاختلافات يمكن إعطاء بعض التفسيرات إذ ان موقع مجموعة الأزو يمكن ان يتأثر من خلال ظاهرة التوتامية وكذلك المجاميع المختلفة المرتبطة بالكاشف، وتتأثر الأواصر الهيدروجينية الضمنية التي يمكن الكشف عنها في عموم المركبات العضوية من خلال الإزاحة الزرقاء للطول الموجي الاعظم عند تغير المذيب ، وكذلك يتأثر الطول الموجي الأعظم للكاشف وخصوصاً المركبات الفينولية عنه من الحلقات الأروماتية وخصوصاً الانتقالات الالكترونية $\pi - \pi^*$ و $n - \pi^*$ عند تغير المذيب ، كما إن ثابت العزل الكهربائي ومعامل الانكسار لهما تأثير كبير في تغيير موقع قمة الامتصاص للكاشف ⁽¹²⁰⁾. ويوضح الشكل (3-8) طيف ليكاند صبغة الأزو (HMePAI) في عدة مذيبات مختلفة:-



شكل (3-8): أطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند (HCIPAI) في مذيبات مختلفة

6-3: تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (HMePAI)

Preparation of Solid Complexes for Ligand (HMePAI)

بعد ما تم الحصول على القيم الفضلى من التراكيز والنسب المولية فقد تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة للأيونات الفلزية مع الليكاند الجديد (HMePAI) وحسب الطريقة المشار لها سابقاً في الفقرة (10-2) من الجزء العملي وذلك من خلال إضافة محلول كحولي لليكاند إلى محاليل الأيونات الفلزية في محاليلها الدائرة الفضلى وبنسبة مولية تم تحديدها لكل أيون فلزي من خلال القياسات الطيفية سألفة الذكر وعند $\text{pH}=7.0$ و يمكن تلخيصها في الجدول (3-6) .

جدول(3-6): الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزية لليكاند (HMePAI)

| Metal ion | Metal Conc.×10 ⁻⁴ | M:L Ratio |
|-----------|------------------------------|-----------|
| Cr(III) | 2.00 | 1:2 |
| Mn(II) | 1.50 | 1:2 |
| Fe(III) | 2.25 | 1:2 |
| Co(III) | 1.75 | 1:2 |
| Ni(II) | 1.50 | 1:2 |
| Cu(II) | 2.00 | 1:2 |
| Zn(II) | 1.50 | 1:2 |
| Cd(II) | 1.50 | 1:2 |
| Hg(II) | 1.75 | 1:2 |

إن قابلية ذوبان المعقدات الفلزية الصلبة تبين عدم ذوبانها في الماء بينما أعطت ذوبانية عالية في أغلب المذيبات العضوية مثل الكحول المثيلي والأسيتون وثنائي مثيل فورماميد(DMF) وثنائي مثيل أوكسيد الكبريت(DMSO) ورباعي هايدرو فيوران (THF)، شخّصت هذه المعقدات بتقنيات مختلفة منها التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) واستغلّت أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والأشعة تحت الحمراء وطيف بروتون الرنين المغناطيسي وطيف الكتلة لبعض من هذه المعقدات الفلزية في عملية التشخيص كما تم الاستعانة بحسابات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية لاقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات وسندرج هذه النتائج ومناقشتها على التوالي.

Elemental Micro Analysis C.H.N

3-7- التحليل الدقيق للعناصر

شخص ليكاند الأزو غير متجانس الحلقة الجديد (HMePAI) ومعقداته الفلزية الصلبة وذلك بواسطة التحليل العنصري الدقيق (C.H.N) وقد سجلت نتائج هذه التحاليل في الجدول (3-7) وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع القيم المحسوبة نظرياً وجد التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المضافة من (فلز : ليكاند) مما يدعم صحة الصيغ المقترحة لهذه المعقدات.

جدول(3-7): -نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C,H,N) لكل من الليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية ونسبة كل فلز

من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة

| المركبات | اللون | درجة الانصهار °م | نسبة المنتوج % | الصيغة الجزيئية (الوزن الجزيئي) | النظري (العملي) % | | | |
|--------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|---|-------------------|----------------|------------------|------------------|
| | | | | | C | H | N | M |
| HMePAI = HL | احمر غامق | 130 | 81 | C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O (202.21) | 59.18 (59.40) | 4.91 (4.98) | 27.13 (27.71) | ----- |
| [Cr(L) ₂] Cl | جوزي غامق | 192 | 78 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Cr Cl (489.86) | 49.23 (49.04) | 3.59 (3.70) | 23.22 (22.87) | 10.89 (10.61) |
| [Mn(L) ₂] | برتقالي محمر | 198 | 63 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Mn (457.35) | 52.12 (52.52) | 4.05 (3.97) | 24.95 (24.50) | 12.23 (12.01) |
| [Fe(L) ₂] Cl | جوزي | 185 | 67 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Fe Cl (493.71) | 48.88 (48.65) | 3.58 (3.67) | 22.93 (22.69) | 11.65 (11.31) |
| [Co(L) ₂] Cl | ارجواني غامق | 193 | 74 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Co Cl (496.80) | 50.71 (50.38) | 3.67 (3.80) | 23.67 (23.50) | 12.48 (12.36) |
| [Ni(L) ₂] | زيتوني | 201 | 71 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Ni (461.11) | 52.55 (52.09) | 4.02 (3.93) | 24.37 (24.30) | 13.71 (12.73) |
| [Cu(L) ₂] | اخضر غامق | 195 | 82 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Cu (465.96) | 51.72 (51.55) | 3.77 (3.89) | 24.38 (24.05) | 14.07 (13.64) |
| [Zn(L) ₂] | جوزي | 205 | 86 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Zn (467.82) | 51.59 (51.35) | 3.93 (3.88) | 24.10 (23.95) | 14.19 (13.98) |
| [Cd(L) ₂] | ارجواني محمر | 210 | 66 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Cd (514.82) | 46.47 (46.66) | 3.42 (3.52) | 21.85 (21.76) | ----- |
| [Hg(L) ₂] | جوزي محمر | 200 | 79 | C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂ Hg (603.00) | 40.36 (39.84) | 3.07 (3.01) | 18.83 (18.58) | ----- |

Ligand=HL=(HMePAI)

Molar Conductivity Measurement

3-8: - قياسات التوصيلية المولارية

تعتبر هذه التقنية من التقنيات المهمة والمستخدمه لمعرفة الصيغ الأيونية للمعقدات الفلزية في محاليلها قد تم اللجوء إلى حساب التوصيلية المولارية لمحاليل هذه المعقدات حيث لوحظ أن درجة التوصيل الكهربائي تتناسب طردياً مع الفصائل المشحونة في المحلول وبالتالي نلاحظ تكون ذات قيمة واطئة مقارنة

للصفر عندما لا يمتلك المعقد اية صفة أيونية في محلوله. وكثير ما تستخدم المذيبات العضوية مثل سيانيد الميثيل والنيتروميثان وثنائي ميثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) وثنائي ميثيل فورماميد (DMF) والإيثانول وغيرها، وذلك لامتلاكها ثابت عزل عالٍ ولزوجة واطئة أما بالنسبة للماء فيستبعد عادةً بوصفه مذيباً في عملية قياس التوصيل المولاري في الكيمياء التناسقية بسبب تحلل المعقدات الكليزية في الماء في بعض المرات أو لصعوبة ذوبانها غالباً وندرج في الجدول (3-8) قيم التوصيلية المولارية لألكتروليتات مختلفة لبعض المذيبات المذكورة^(122,121).

جدول(3-8): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز 1×10^{-3} مولاري لأنواع مختلفة من الأليكتروليجات في

مذيبات مختلفة

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

وقد تم دراسة التوصيلية المولارية لكافة المعقدات في درجة حرارة المختبر باستخدام مذيب ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) وقد أدرجت النتائج في الجدول (3-9)، لقد دلت هذه النتائج على إن قيم التوصيلية المولارية لكل المعقدات الفلزية المحضرة ماعدا معقدات الكروم(III) والحديد(III) والكوبلت(III) تكون ذات قيم واطئة مما يدل على انعدام الصفة الأيونية فيها وقد قورنت هذه النتائج مع ما ورد في الأدبيات^(124,123) حيث وجد أن التوصيلية المولارية المستحصلة لهذه المعقدات مقارنة إلى تلك القيم المستحصلة للعديد من المعقدات غير الأيونية، بينما تزداد قيم التوصيلية المولارية لمعقد الكروم(III) والحديد(III) والكوبلت(III) وبشكل واضح وهذا يدل على وجود الصفة الأيونية فيها اعتماداً على وجود أيون الكلوريد الواقع خارج كرة

التناسق كأيون مرافق ولغرض التأكد من وجود أيونات الكلوريد خارج كرة التناسق تم إضافة المحلول المائي لنترات الفضة $AgNO_3$ إلى محاليل معقدات الكروم(III) والحديد(III) والكوبلت(III) حيث لوحظ تكون راسب أبيض وهذا يدل على وجود أيونات الكلوريد خارج كرة التناسق وقد قورنت هذه النتائج مع ما ورد في الأدبيات ولوحظ أن هناك تقارباً بين القيم المستحصلة عملياً والقيم النظرية وفق ما ورد في الأدبيات أما بقية محاليل المعقدات الفلزية عند إضافة محلول نترات الفضة $AgNO_3$ إليها فلم تعط أي راسب أو ظهور أي تعكره وهذا تأكيد على عدم وجود أيونات كلوريد خارج كرة التناسق كأيونات مرافقة وهذا يتفق مع نتائجنا التي تم توقعها في اقتراح الشكل الفضائي لتلك المعقدات الفلزية^(125,126).

جدول(3-9): قيم التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (HMePAI) في مذيب DMF عند

التركيز (1×10^{-3}) ودرجة حرارة المختبر

| Metal ion | Cr(III) | Mn(II) | Co(III) | Fe(III) | Ni(II) | Cu(II) | Zn(II) | Cd(II) | Hg(II) |
|--------------------------------------|---------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Molar Conductivity $S.Cm^2.mol^{-1}$ | 78.21 | 12.28 | 68.59 | 71.09 | 11.84 | 12.17 | 14.66 | 10.86 | 12.43 |

9-3:- قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic Susceptibility Measurements

تعتبر قياسات الحساسية من التقنيات الخاصة بالإلكترونات المنفردة حيث تعتبر من الوسائل الناجحة والبسيطة تكمل في نتائجها بقية الوسائل التشخيصية من أجل الوصول إلى اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات⁽¹²⁷⁾، إذا احتوت الذرة المركزية على إلكترون منفرد أو أكثر فالمعقد سيعطي خواصاً بارامغناطيسية أما عدم احتواء الذرة المركزية على إلكترونات منفردة سيؤدي ذلك بدوره إلى ظهور الخواص الدايا مغناطيسية للمعقد قيد الدراسة^(128,129)، تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية المحضرة عند درجة (298 °k) كما صحت الدايا مغناطيسية للذرات في الجزيئات والجذور اللاعضوية والأيونات الفلزية باستعمال (ثوابت باسكال) وقد حسبت قيم العزم المغناطيسي (μ_{eff}) وفقاً للمعادلات الآتية:

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

$$X_A=X_M-D$$

$$X_M=X_g \times \text{M.wt}$$

$$X_g= CL/10^9 \text{m} \times (R-R_0)$$

إذ تمثل كل من:

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة} = 289\text{K}$$

$$X_A = \text{الحساسية الذرية.}$$

$$X_M = \text{الحساسية المولارية.}$$

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

$$D = \text{معامل التصحيح الدايمغناطيسي.}$$

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

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

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

$$1.53=C$$

$$1 \text{ cm}=L$$

$$R = \text{حساسية الانبوبة مع المادة}$$

$$R_0 = \text{حساسية الانبوبة وهي فارغة}$$

$$m = \text{وزن النموذج} = \text{وزن الانبوبة مع المادة} - \text{وزن الانبوبة وهي فارغة.}$$

وستتاول في أدناه طريقة حساب μ_{eff} العزم المغناطيسي الفعال لمعقد النيكل (II) و بنفس الطريقة حسبت

للمعقدات الفلزية قيد الدراسة: -

Ni(II)-Complex

$$X_g= CL/10^9 \text{m} \times (R-R_0)$$

$$X_g = 1.53 \times 10^{-9} (2.087 - 2.078) \times (50 - \text{zero})$$

$$X_g = 7.9796 \times 10^{-6}$$

$$X_m = X_g \times M_{wt} = 7.9796 \times 10^{-6} \times 461.11 = 3.6795 \times 10^{-3}$$

$$X_A = X_m - D$$

حساب معامل التصحيح للمعقد : D

$$H = 18x - 2.93 \times 10^{-6} = -52.74 \times 10^{-6}$$

$$C = 20x - 6 \times 10^{-6} = -120 \times 10^{-6}$$

$$C_{ring} = 18x - 0.24 \times 10^{-6} = -4.32 \times 10^{-6}$$

$$N = 8x - 5.57 \times 10^{-6} = -44.56 \times 10^{-6}$$

$$N_{ring} = 4x - 4.61 \times 10^{-6} = -18.44 \times 10^{-6}$$

$$O = 2x - 4.61 \times 10^{-6} = -9.22 \times 10^{-6}$$

$$N = C = 2 \times 8.15 \times 10^{-6} = 16.3 \times 10^{-6}$$

$$N = N = 2 \times 1.8 \times 10^{-6} = 3.6 \times 10^{-6}$$

$$C = C = 8 \times 5.5 \times 10^{-6} = 44 \times 10^{-6}$$

$$Ni^{+2} = -12.8 \times 10^{-6}$$

وبعد جمع القيم نحصل على معامل التصحيح للمعقد

$$D = -198.2 \times 10^{-6}$$

$$X_A = X_m - D = 3.6795 \times 10^{-3} + 198.2 \times 10^{-6} = 3.8777 \times 10^{-3}$$

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{X_A T} = 2.828 \sqrt{3.8777 \times 10^{-3} \times 298}$$

$$\mu_{eff} = 3.04 \text{ BM}$$

Chromium(III)– Complex

1-9-3:- معقد الكروم(III)

لقد بينت قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد الكروم ثلاثي التكافؤ أنه يمتلك صفات باراً

مغناطيسية $\mu_{eff} = 3.61 \text{ B.M}$ والتي تبين أن البرم عالي وأن الشكل المقترح هو ثماني السطوح المنتظم

وتهجين الذرة المركزية هو d^2sp^3 ويمتلك الترتيب الإلكتروني $(t_2g^3 eg^0)$ وهو من معقدات الأوربیتال

الداخلي (130,102).

Manganes (II) - Complex

3-9-2:- معقد المنغنيز (II)

إن قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد المنغنيز (II) كانت $\mu_{\text{ef}}=1.81 \text{ B.M}$ دلالة على وجود صفة بارا مغناطيسية والتي تبين أن معقد المنغنيز (II) هو من معقدات البرم الواطئ وأن الشكل المقترح هو ثماني السطوح غير المنتظم وهو مشوه ونوع التشوه هو (Z-out) وذلك لوجود الكترون واحد منفرد في غلاف 3d ويؤخذ الترتيب $(t_2g^5 eg^0)$ وأن تهجين الذرة المركزية لأيون المنغنيز ثنائي التكافؤ هو d^2sp^3 وهو من معقدات الأوربييتال الداخلي^(121,106,102).

Ferric (III) - Complex

3-9-3:- معقد الحديد (III)

دلت قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد الحديد (III) بأنه يمتلك صفات مغناطيسية حيث كانت قيمة العزم المغناطيسي هي $\mu_{\text{ef}}=1.78 \text{ B.M}$ دلالة على وجود صفة البارامغناطيسية والتي تبين أن البرم واطئ وأن الشكل المقترح هو ثماني السطوح غير المنتظم وهو معقد مشوه ونوع التشوه هو (Z-out) وذلك لوجود الكترون واحد منفرد في غلاف 3d ويؤخذ الترتيب $(t_2g^5 eg^0)$ وأن تهجين الذرة المركزية لأيون الحديد ثنائي التكافؤ هو d^2sp^3 وهو من معقدات الأوربييتال الداخلي^(131,121,106).

Cobalt(III) – Complex

3-9-4:- معقد الكوبلت (III)

أثبتت قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد الكوبلت (III) بأن هذا المعقد ذو صفات داي مغناطيسية وهو يأخذ الترتيب الإلكتروني $(t_2g^6 eg^0)$ وهذا يشير إلى أن أيون الكوبلت (II) يتأكسد إلى أيون الكوبلت (III) بعملية الأكسدة حيث تغير حالة الأكسدة بوجود الهواء والتي تظهر في المحلول المائي لملاح الكوبلت الثنائي بالأكسدة التلقائية إلى الكوبلت الثلاثي بوجود ليكاند قوي مثل مركبات الأزو اميدآزول والتي وجدت في هذا المعقد حيث إن البرم واطئ وأن الشكل المقترح هو ثماني السطوح المنتظم وتهجين الذرة المركزية هو d^2sp^3 وهو من معقدات الأوربييتال الداخلي^(133,132).

Nickel(II) - Complex

5-9-3:- معقد النيكل(II)

لقد تم قياس الحساسية المغناطيسية لمعقد النيكل(II) وكانت قيمة العزم المغناطيسي هي $\mu_{\text{eff}}=3.08 \text{ BM}$ دلالة على وجود صفة البارامغناطيسية وان سببها وجود الكترونين منفردين غير مشاركة وهي ذات برم عالٍ وقد أخذ معقد النيكل(II) شكل ثماني السطوح المنتظم ذي الترتيب $(t_2g^6 eg^2)$ وأن تهجين الذرة المركزية هو SP^3d^2 ويدعى معقد أوربيتال خارجي وهذا يتفق مع ما ورد في الأدبيات الخاصة بمعقدات النيكل(II) ثماني السطوح^(135,134).

Copper(II) –Complex

6-9-3:- معقد النحاس(II)

إن قيمة العزم المغناطيسي لمعقد النحاس(II) دلت على أن هذا المعقد له صفات بارامغناطيسية وإن قيمة العزم المغناطيسي المؤثر كانت $\mu_{\text{eff}}=1.78 \text{ BM}$ تعود لوجود الكترون واحد منفرد في الغلاف $3d$ وأن الشكل المقترح لهذا المعقد هو ثماني السطوح المشوه (Z-in أو Z-out) وتمتلك الترتيب $(t_2g^6 eg^3)$ ذا التهجين SP^3d^2 وهو معقد أوربيتال خارجي^(137,136,105).

7-9-3:- معقدات الخارصين(II) والكادميوم(II) والزنبق(II)

Zn(II) , Cd(II) and Hg(II) – Complexes

أن قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات أعلاه أعطت قيم عزوم مغناطيسية أقل من الواحد وهذا يدل على إن هذه المعقدات لها صفات داي مغناطيسية وأن الشكل الهندسي المقترح لها هو ثماني السطوح المنتظم للخارصين والكادميوم والزنبق ثنائية التكافؤ وتمتلك الترتيب $(t_2g^6 eg^4)$ وأن تهجين هذه المعقدات هو SP^3d^2 وجميعها معقدات أوربيتال خارجي⁽¹³⁸⁾.

تم ادراج نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية المحضرة التي شملتها الدراسة في

الجدول (3-10).

10-3:- الأطياف الإلكترونية

Electron Spectra

تتميز محاليل معقدات العناصر الانتقالية بألوانها البراقة لذا فهي تظهر مناطق امتصاص في المنطقة المرئية من الطيف ويرافقها مناطق امتصاص أخرى في المناطق القريبة من المنطقة تحت الحمراء والمناطق ما فوق البنفسجية وذلك بسبب احتواء الذرات لهذه العناصر أو أيوناتها على مستويات ثانوية (d) الممتلئة جزئياً بالإلكترونات^(140,139). يمكن تصنيف الأمتصاصات في الأطياف الإلكترونية إلى ما يلي: -

1-10-3:- أطياف الليكاند

Ligand Spectra

تحتوي الجزيئات العضوية غير المشبعة على أوربيتالات مضادة للتأصر (π^*) ذات درجة استقرار واضحة وتكون مستعدة لاستيعاب الإلكترونات وعند سلوك هذه الجزيئات كليكاندات في معقدات الفلزات الانتقالية تظهر قمم امتصاص قوية ومميزة في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف بسبب الانتقالات المسموحة ($\pi \rightarrow \pi^*$) حيث توجد أربعة أنواع من الامتصاص التابعة لطيف الليكاند نتيجة للانتقالات الآتية:-

أ:- انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$: وتحصل في المركبات المشبعة التي لا تحتوي على ذرات غير متجانسة وتحتاج إلى طاقة عالية ومثال على ذلك هو الألكانات.

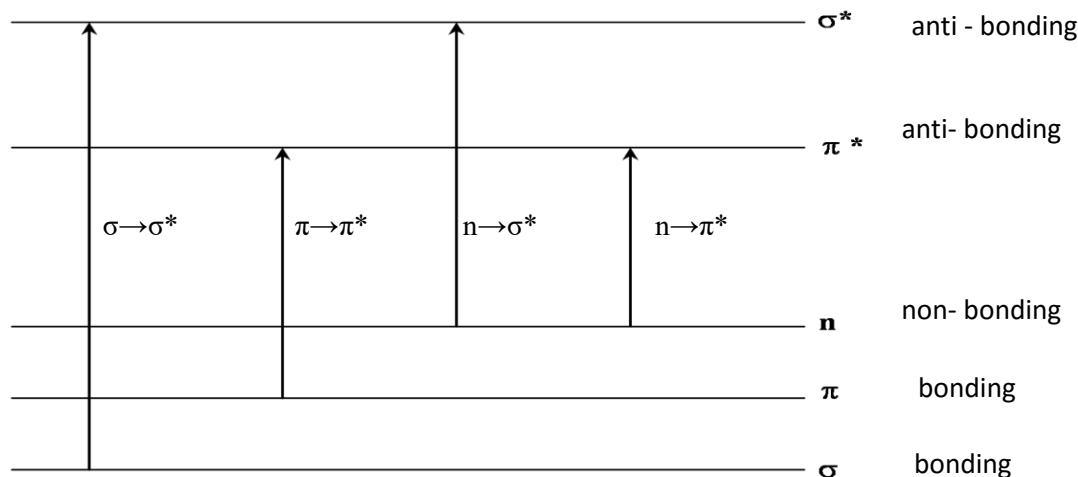
ب:- انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$: يحصل هذا النوع من الانتقالات في المركبات المشبعة التي تحتوي على ذرات غير متجانسة حاملة لزوج إلكتروني منفرد غير مشترك في التأصر مثل الأوكسجين والنتروجين والكبريت والهالوجينات مثل هذا الانتقال الأيوني يحتاج إلى طاقة عالية. ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات هي الكحولات والأمينات وهاليدات الألكيل ومركبات ثنائية الكبريتيد المشبعة وأحادية الكبريتيد.

ج:- انتقالات $n \rightarrow \pi^*$: هذا النوع من الانتقالات يحصل في المركبات غير المشبعة التي تحتوي على أصرة مزدوجة أو ثلاثية تشترك معها ذرة غير متجانسة حاملة لزوج إلكتروني منفرد غير مشترك في التأصر أو مقترنة بالأصرة المزدوجة، هذا النوع من الانتقالات يحتاج إلى طاقة أقل من طاقة الانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ ،

ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات المحتوية على مجموعة (C=N) مثل مشتقات الأميدازول ومشتقات البريديين و 1-10- فينانثرولين.

د:- انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$: يحصل هذا النوع من الانتقالات في المركبات غير المشبعة التي تحتوي على آواصر مزدوجة أو ثلاثية، ومن الأمثلة على هذه المركبات الأوليفينات والدايينات والأنظمة الأروماتية،

ويوضح الشكل (3-9) هذه الأنواع من الانتقالات وكما يلي⁽¹⁴¹⁾



شكل (3-9) الانتقالات الإلكترونية لطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية.

Charge Transfer Spectra

2-10-3:-أطياف نقل الشحنة

تحدث هذه الانتقالات الإلكترونية بين الفلز والليكاند بسبب التآصر الناتج بينهما، إن أوربيتالات الفلز هي المستقبلية للإلكترونات أكثر من كونها واهبة في مثل هذه الحالة سيكون نقل الشحنة من الليكاند إلى الأيون الفلزي (L→M) سهلاً نسبياً كلما كانت حالة تأكسد الليكاند عالية مما يؤدي إلى اختزال الفلز والعكس صحيح عند الانتقال الإلكتروني من الفلز إلى الليكاند (M→L) سيؤدي بالنتيجة إلى تأكسد الفلز.

Counter ion Spectra

3-10-3:-أطياف الأيون المرافق

تنتج هذه الأطياف من ارتباط أيون المعقد موجباً أو سالباً بأيون مرافق (counter ion) ذي حجم كبير مثل

أيون النترات أو الكبريتات أو البيركلورات وغيرها ولكن يفضل استبعاد مثل هذه الأيونات تجنباً للتدخلات الطيفية عند الرغبة في تعيين طيف الآيون الفلزي.

d-d Transition Spectra

4-10-3:- أطياف انتقال d-d

تنتج هذه الأطياف من خلال إثارة الكترون بين مستويين للطاقة يتمثلان كلاهما بأوربيتالات (d) للفلز ويعتبر هذا النوع من الانتقالات غير المسموح بها بحسب قاعدة لابورت (Laporte Rule) لذلك تكون قمم هذا النوع من الانتقالات ضعيفة تظهر في المنطقة المرئية من الضوء، إذ يعتمد الطيف الذي يظهره المعقد على طاقة انحلال المستوي الثانوي (d) وعلى عدد الإلكترونات التي تشغلها الأوربيتالات المذكورة ويضاف لها حالة الأكسدة للآيون الفلزي وعدد وأنواع الليكاندات المشاركة في تكوين المعقد والشكل الفراغي له (142).

سجلت الأطياف الإلكترونية للمعقدات الفلزية المحضرة في دراستنا هذه باستعمال الإيثانول المطلق كمذيب وقد أعطت المعقدات المحضرة أطياف (d-d) فضلاً عن أطياف انتقال الشحنة وأن جميع هذه المعقدات أظهرت أمتصاصاً عند طول موجي أعلى مما هو عليه في الليكاند الحر.

تم دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند الحر (HMePAI) بتركيز 1×10^{-3} مولاري في مذيب الإيثانول المطلق عند المدى (200-1100) نانومتر وفي درجة حرارة الغرفة حيث أظهر الطيف الإلكتروني لليكاند الحر (HMePAI) ثلاث قمم عند 222 نانومتر (45045) سم⁻¹ و 247 نانومتر (40485) سم⁻¹ تابعة للانتقال الإلكتروني $\pi^* - \pi$ لحقة الإמידازول (143,106)، أما القمة الثالثة فعند 431 نانومتر (23202) سم⁻¹ تابعة للانتقال الإلكتروني $\pi - \pi^*$ نتيجة انتقال الشحنة الإلكتروني بسبب وجود التعاقب في حلقة الاميدازول . ويوضح الجدول (3-11) جميع الانتقالات الإلكترونية لليكاند (HMePAI) ومعقداتها الفلزية قيد الدراسة.

Chromium(III) – Complex

3-10-5:- معقد الكروم(III)

تم دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكروم (III) بتركيز 1×10^{-3} مولاري في مذيب الإيثانول المطلق حيث أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد قمتي امتصاص عند 240 نانومتر (41667) سم⁻¹ و 480 نانومتر (20833) سم⁻¹ وسبب هاتين الحزمتين انتقالات مركز الليكاند (Center Ligand) و ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ على التوالي في بيئة ثماني السطوح^(108,102).

Manganes(II) - Complex

3-10-6:- معقد المنغنيز(II)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد المنغنيز (II) ثلاث قمم امتصاص كانت عند 250 نانومتر (40000) سم⁻¹ و 295 نانومتر (33898) سم⁻¹ و 447 نانومتر (22371) سم⁻¹ تعود إلى انتقالات مركز الليكاند (Center Ligand) و ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ و ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}(P)$ على التوالي في بيئة ثماني السطوح^(144,108,102).

Ferric (III) - Complex

3-10-7:- معقد الحديد(III)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الحديد (III) ثلاث قمم امتصاص عند 254 نانومتر (39370) سم⁻¹ و 312 نانومتر (32051) سم⁻¹ و 472 نانومتر (21186) سم⁻¹ تعود إلى انتقالات مركز الليكاند (Center Ligand) و ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$ و ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}(P)$ على التوالي في الشكل الهندسي ثماني السطوح^(145,121,106).

Cobalt(III) – Complex

3-10-8:- معقد الكوبلت(III)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت (III) أربع قمم امتصاص حيث ان القمم الأولى و الثانية عند 256 نانومتر (39063) سم⁻¹ و عند 297 نانومتر (33670) سم⁻¹ على التوالي تنسب إلى انتقالات مركز الليكاند (Center Ligand) بينما القمم الثالثة و الرابعة تقع عند 505 نانومتر

(19802) سم⁻¹ و 970 نانومتر (10309) سم⁻¹ على التوالي تنسب إلى انتقالات $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g(F)}$ و $^1A_{1g} \rightarrow ^2T_{1g(F)}$ على التوالي في بيئة ثماني السطوح^(146,136,108).

Nickel(II) – Complex

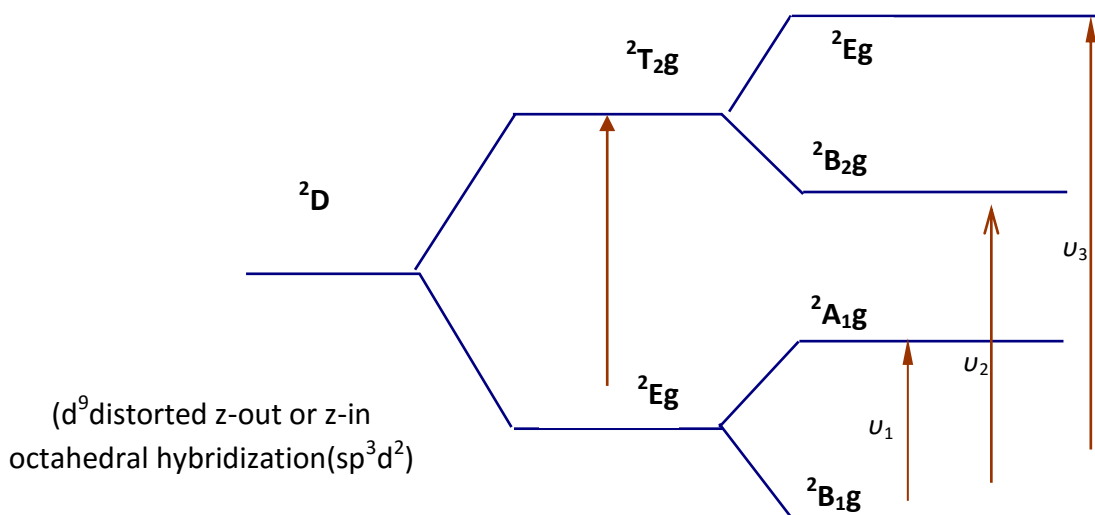
9-10-3:-معقد النيكل(II)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل(II) ثلاث قمم امتصاص عند 975 نانومتر (10256) سم⁻¹ و 635 نانومتر (15748) سم⁻¹ و 475 نانومتر (21053) سم⁻¹ التي ربما تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(F)}$ و $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(P)}$ و $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g(F)}$ على التوالي بينما القمة عند 256 نانومتر (39062) سم⁻¹ تنسب إلى انتقالات مركز الليكاند (Center Ligand) و الشكل الهندسي لهذا المعقد هو ثماني السطوح⁽¹⁴⁷⁾.

Copper(II) - Complex

10-10-3:- معقد النحاس(II)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد النحاس(II) ذي اللون الأخضر الغامق قمة امتصاص مفردة عريضة متماثلة في المنطقة 665 نانومتر (15038) سم⁻¹ عرض القمة يدل على ثلاثة انتقالات الكترونية هي $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g} (v_1)$ و $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g} (v_2)$ و $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g (v_3)$ التي تكون متشابهة في الطاقة و تعطي ارتفاعاً لحزمة امتصاص عريضة واحدة فقط $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ عرض القمة ربما بسبب تأثيرات جان تيلر. كل هذه البيانات اقترحت شكل هندسي ثماني السطوح مشوه لجميع ايونات معقد النحاس(II) ونوع التشوه هو إما مضغوط (Z-in) أو مجرور (Z-out)^(148,108,106,102) ، وكما موضح في الشكل (3-10).



شكل (10-3): الانتقالات الإلكترونية لمعقدات (d⁹) ثمانية السطوح المشوهة

11-10-3:- معقدات الخارصين(II) و الكادميوم (II) و الزئبق(II)

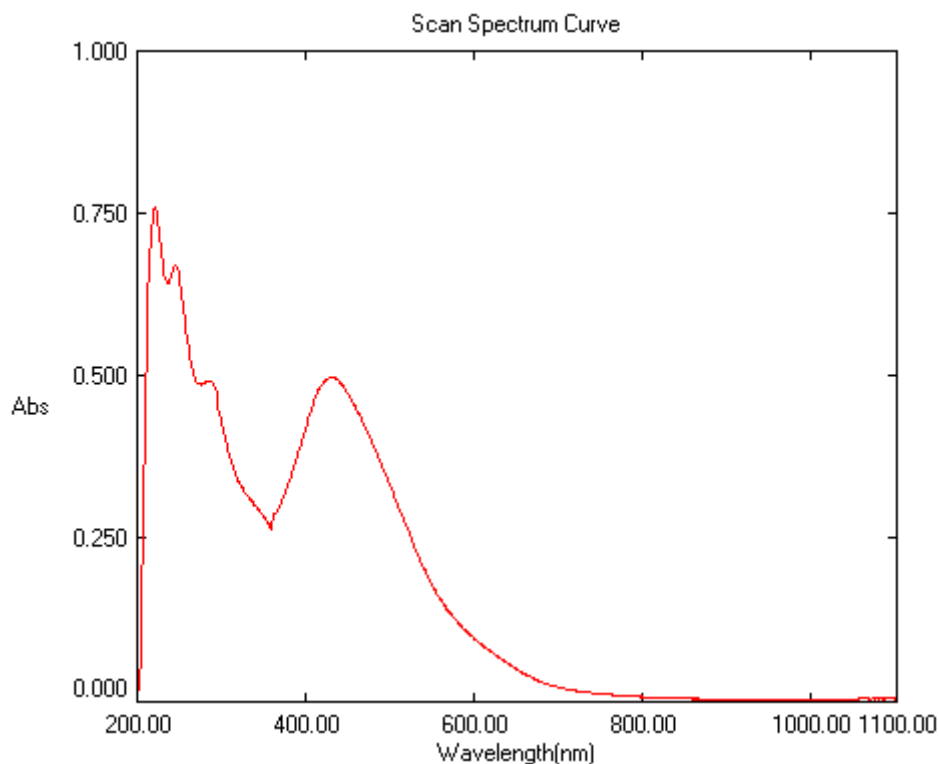
Zn(II),Cd(II) and Hg(II) Complexes

تم دراسة الأطياف الإلكترونية لمعقدات الخارصين(II) و الكادميوم (II) و الزئبق(II) أ في الإيثانول المطلق وبتركيز 1×10^{-3} مولاري وقد تبين أن أطياف هذه المعقدات لا تعطي انتقالات d-d وذلك لأنها تمتلك (d¹⁰) في غلاف تكافؤها الخارجي ولكن أعطت قمم امتصاص عند 476 نانومتر (21008) سم⁻¹ و 452 نانومتر (22124) سم⁻¹ و 479 نانومتر (20877) سم⁻¹ و هذه تعود إلى حزم انتقال الشحنة (M→π* L) و في بيئة ثمانية السطوح^(149,122,116).

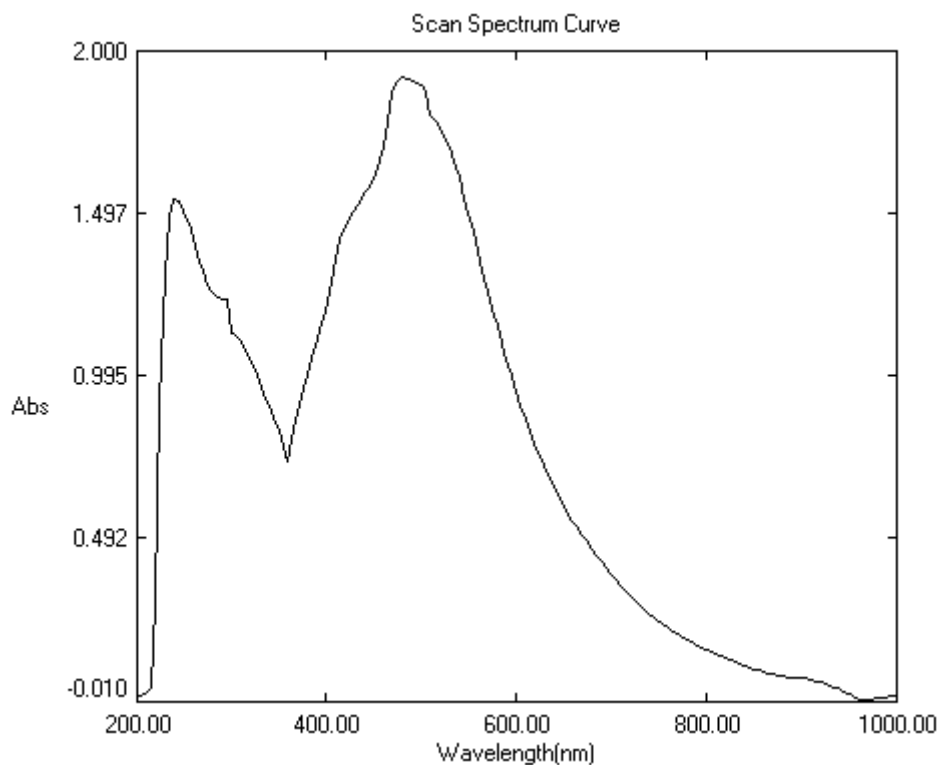
جدول (3-10): الأطياف الإلكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتجهين للمعقدات الفلزية للليكاند

(HMePAI) قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر

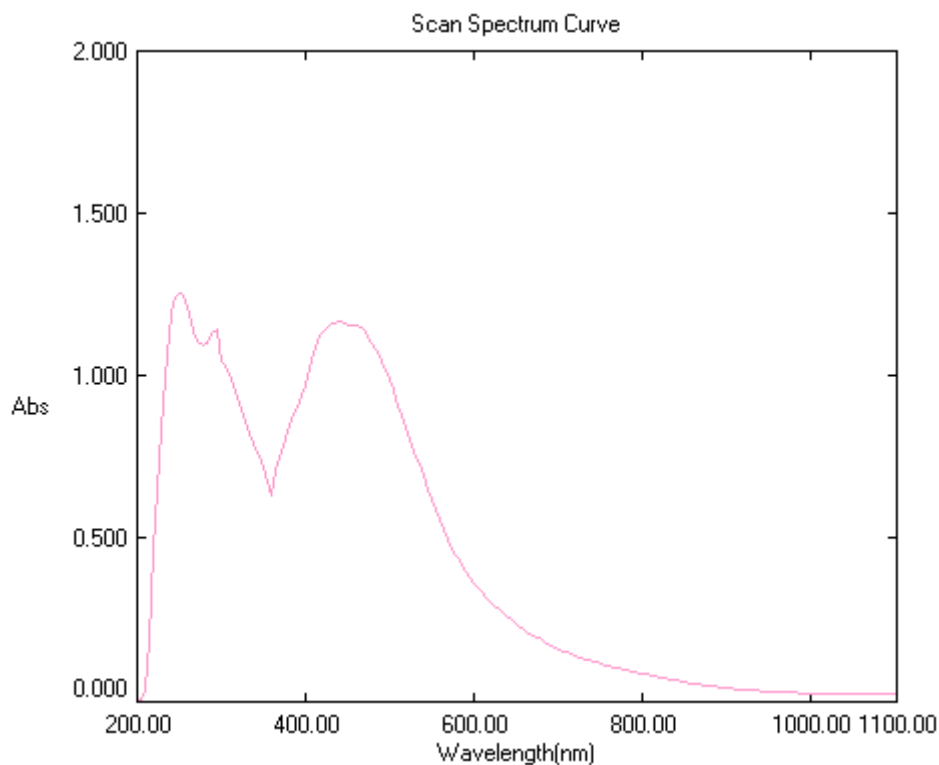
| Compounds | λ_{max} (nm) | Absorption bands(cm^{-1}) | Transitions | μ_{eff} (B.M) | Geometry | Hybridization |
|--------------------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--|--------------------------|
| Ligand=HL (HMePAI) | 222 | 45045 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | ----- | ----- | ----- |
| | 247 | 40485 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | | | |
| | 431 | 23202 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | | | |
| [Cr(L) ₂] Cl | 240 | 41667 | Center ligand | 3.61 | Octahedral (Regular) | d^2sp^3 |
| | 480 | 20833 | $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g(F)}$ | | | |
| [Mn(L) ₂] | 250 | 40000 | Center ligand | 1.81 | Octahedral (distorted) (Z-out) | d^2sp^3 (Low spin) |
| | 295 | 33898 | $^2A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g(G)}$ | | | |
| | 447 | 22371 | $^2A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g(P)}$ | | | |
| [Fe(L) ₂] Cl | 254 | 39370 | Center ligand | 1.78 | Octahedral (distorted) (Z-out) | d^2sp^3 (Low spin) |
| | 312 | 32051 | $^2A_{1g} \rightarrow ^2T_{1g(G)}$ | | | |
| | 472 | 21186 | $^2A_{1g} \rightarrow ^2T_{1g(P)}$ | | | |
| [Co(L) ₂] Cl | 256 | 39063 | Center ligand | Dia | Octahedral (Regular) | d^2sp^3 (Low spin) |
| | 297 | 33670 | Center ligand | | | |
| | 505 | 19802 | $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g(F)}$ | | | |
| | 970 | 10309 | $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g(F)}$ | | | |
| [Ni(L) ₂] | 475 | 21053 | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(P)}$ | 3.08 | Octahedral (Regular) | Sp^3d^2 (high spin) |
| | 635 | 15748 | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(F)}$ | | | |
| | 975 | 10256 | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g(F)}$ | | | |
| [Cu(L) ₂] | 665 | 15038 | $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ | 1.78 | Octahedral (distorted) (Z-in or Z-out) | Sp^3d^2 |
| [Zn(L) ₂] | 476 | 21008 | $d\pi(Zn)^{+2} \rightarrow \pi^*(L)$ | Dia | Octahedral (Regular) | Sp^3d^2 |
| [Cd(L) ₂] | 452 | 19861 | $d\pi(Cd)^{+2} \rightarrow \pi^*(L)$ | Dia | Octahedral (Regular) | Sp^3d^2 |
| [Hg(L) ₂] | 479 | 20877 | $d\pi(Hg)^{+2} \rightarrow \pi^*(L)$ | Dia | Octahedral (Regular) | Sp^3d^2 |



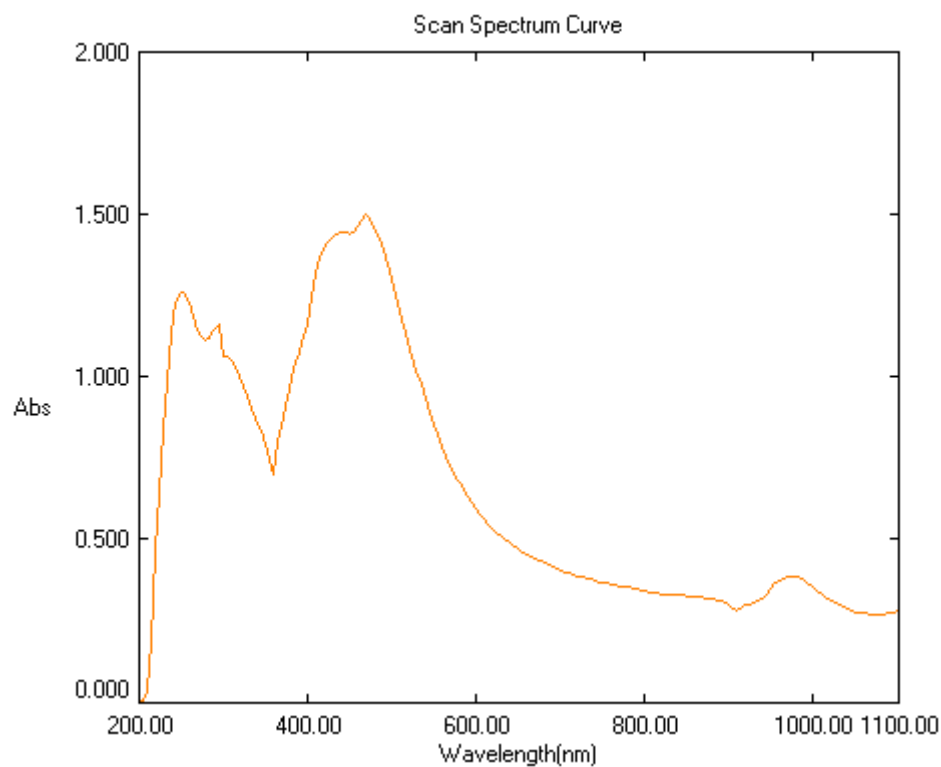
شكل (3-11): طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (HMePAI)



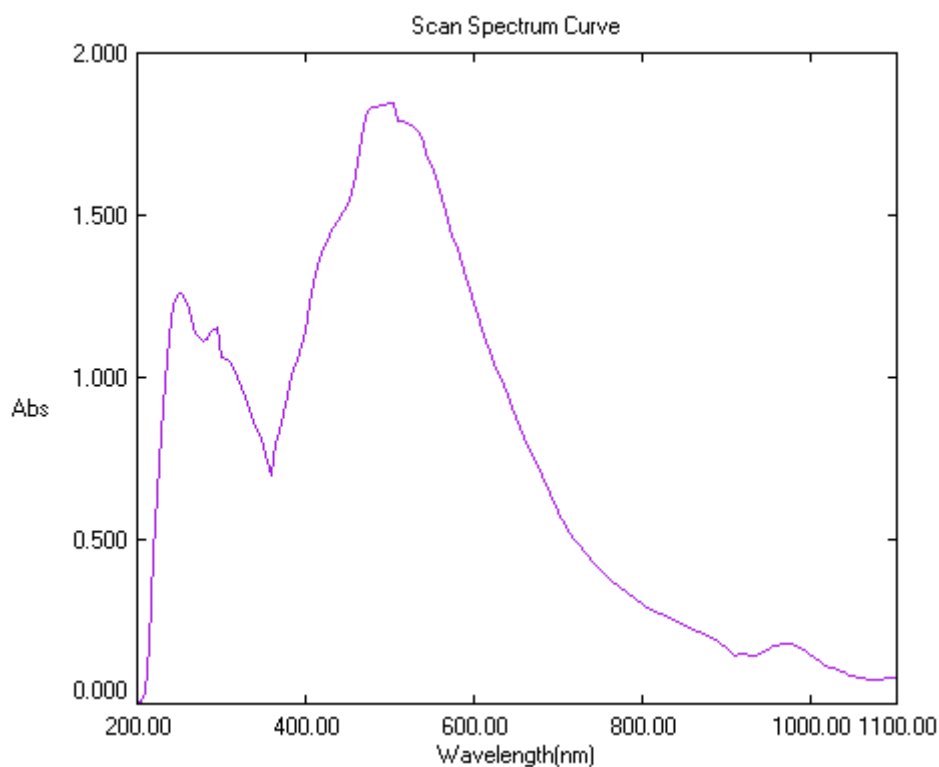
شكل (3-12): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكروم (III) ، $[Cr(L)_2]Cl$



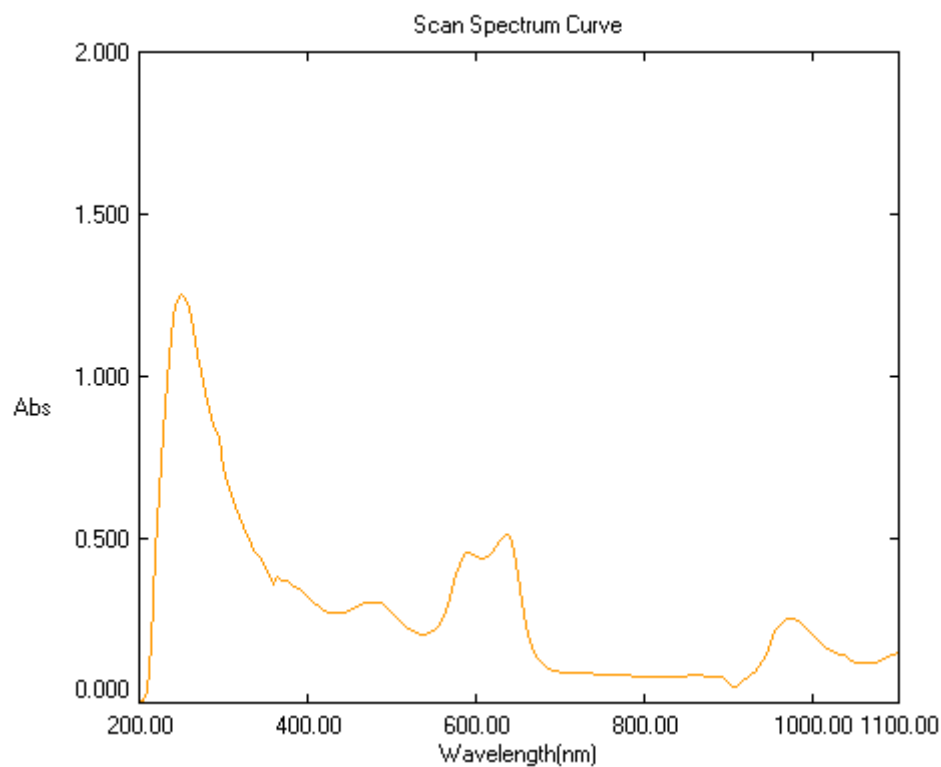
شكل (3-13): طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد المنغنيز (II) ، $[Mn(L)_2]$



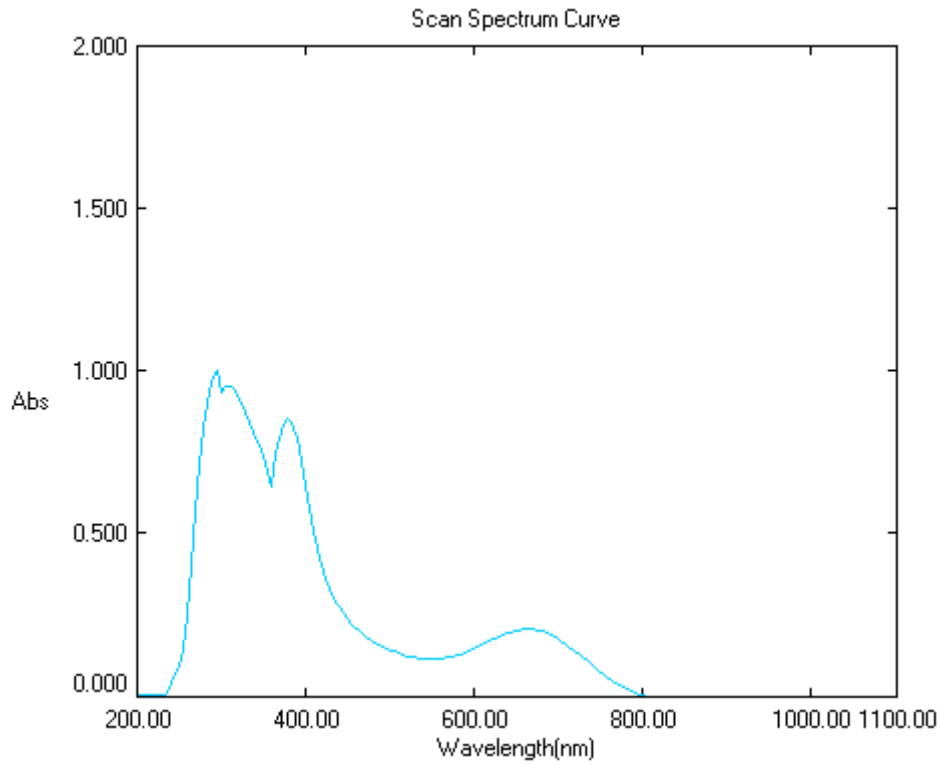
شكل (3-14): طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الحديد (III) ، $[Fe(L)_2]Cl$



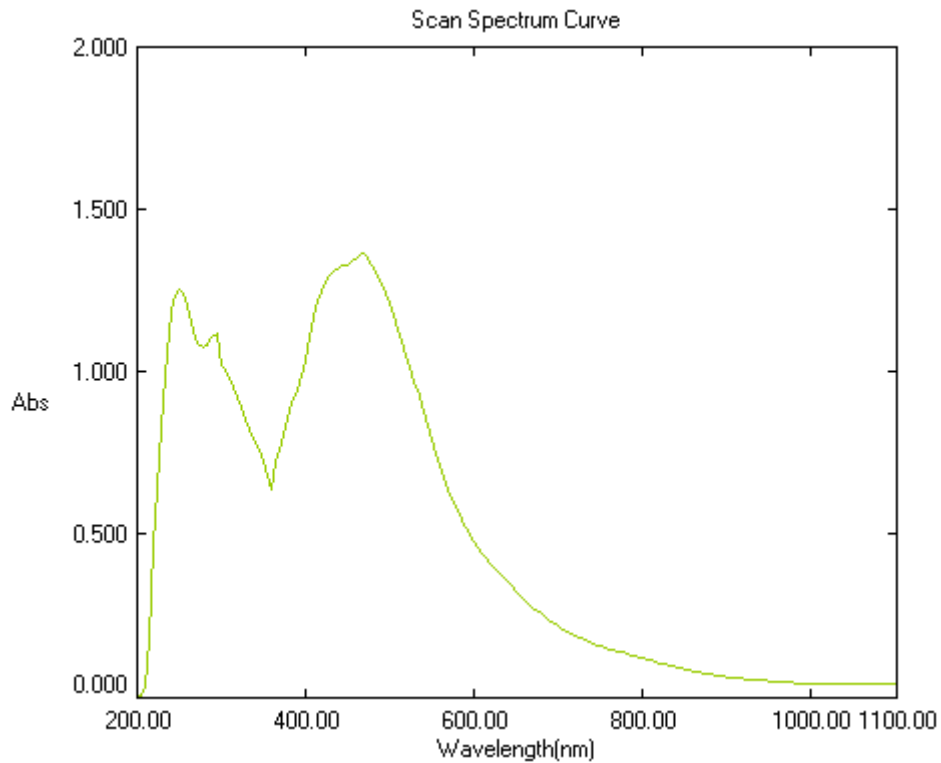
شكل(3-15): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت(III) ، $[\text{Co}(\text{L})_2]\cdot\text{Cl}$



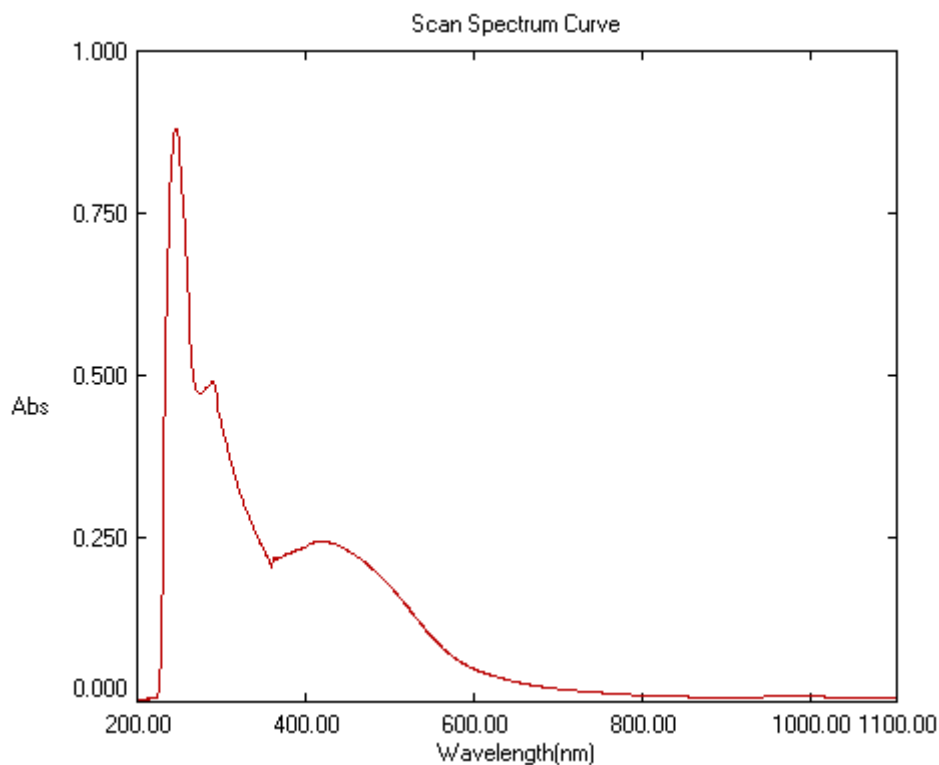
شكل(3-16): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل(II) ، $[\text{Ni}(\text{L})_2]$



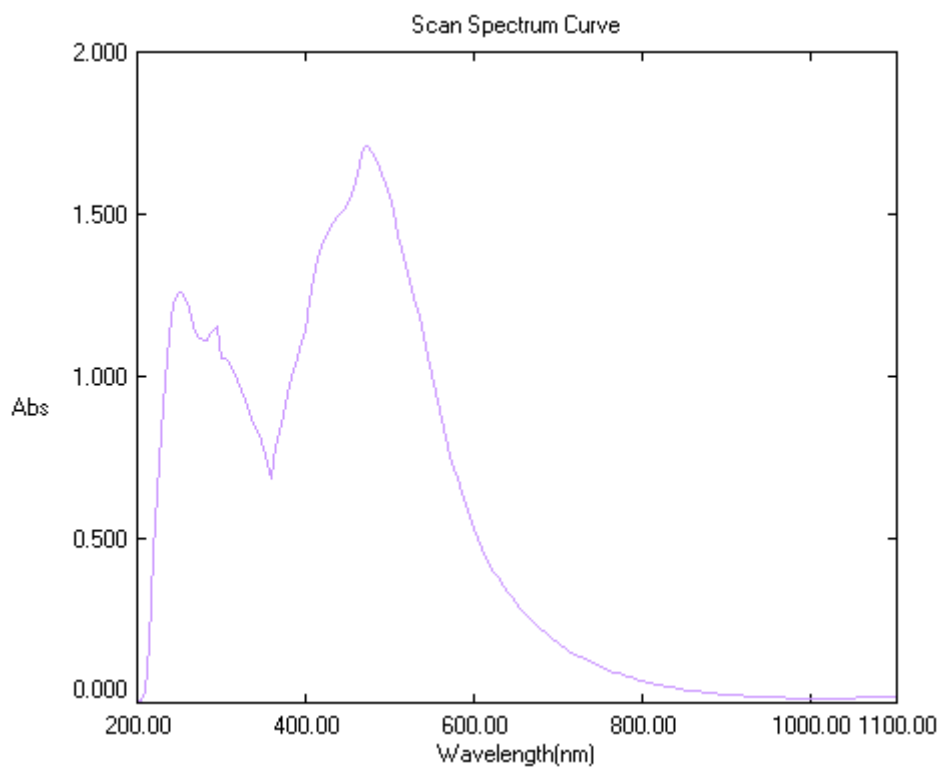
شكل(3-17): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس (II) ، $[Cu(L)_2]$



شكل(3-18): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الزنك (II) ، $[Zn(L)_2]$



شكل (3-19): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكاديوم (II) ، $[Cd(L)_2]$



شكل (3-20): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الزئبق (II) ، $[Hg(L)_2].H_2O$

لقد بينت دراسة أطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VISB). للمعقدات الصلبة المذابة في الايثانول بتركيز $10^{-4} \times (1.0 - 2.0)$ مولاري ظهور قمم الامتصاص في المواقع نفسها التي ظهرت فيها قمم امتصاص محاليل مزج الأيونات الفلزية مع الليكاند والمبينة في الفقرة (3-4-4) من هذا الفصل وبالأخص المحاليل الدالة على النسبة المولية المختارة للفلز: الليكاند لكل أيون فلزي ، وعلى العموم فإن جميع هذه المعقدات تظهر امتصاصاً عند الطول الموجي الأعظم λ_{max} أعلى مما هو عليه في الليكاند الحر بما يقارب (23-201) نانومتر ، وكما مبين في الأشكال (3-11) إلى (3-20) وهذه النتائج تتفق مع ما ورد في الأدبيات^(151,150) حول حصول إزاحة حمراء في معقدات هذا النوع من المركبات.

Infrared Spectra

11-3:- أطيف الأشعة تحت الحمراء

لقد تم تشخيص مواقع الحزم في أطيف المعقدات الفلزية بالاعتماد على ما توافر في الأدبيات⁽¹⁵²⁾⁻ ⁽¹⁵⁷⁾ حول مواقع حزم كل من الإמידازول ومجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) و يلاحظ في الأشكال من (3-22) إلى (3-30) أن الحزم في أطيف المعقدات الفلزية قد عانت من تغيرات في الشدة والموقع إذا ما قورنت مع حزم الليكاند الحر (HMePAI) والموضحة بالشكل (3-21) بالإضافة إلى ذلك حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم وإن هذه التغيرات الحاصلة دليل على حدوث التناسق وتكوين المعقدات التناسقية ، ومن أجل دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الحر المحضر (HMePAI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة ارتأينا تقسيم الأطيف إلى منطقتين طيفيتين هما المنطقة المحصورة بين 1700-4000 سم⁻¹ والمنطقة المحصورة بين 400-1700 سم⁻¹ .

1. منطقة الطيف المحصورة بين 1700 - 4000 سم⁻¹

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الأزو (HMePAI) والموضح بالشكل (3-21) حزمة امتصاص عريضة و ضعيفة الشدة عند التردد 3420 سم⁻¹ تعزى إلى الاهتزازات الأمتطاطية للأصرة (OH) لمجموعة الهيدروكسيل في الليكاند وأن هذه الحزمة لا وجود لها في جميع المعقدات الفلزية لليكاند

(HMePAI) دلالة على حدوث تأصر عن طريق مجموعة الكربوكسيل بعد ان تفقد بروتونها (102)، وكذلك يلاحظ في طيف الليكاند حزمة امتصاص متوسطة عند 3181 سم⁻¹ تعزى إلى الاهتزازات الأمتطاطية للأصرة (NH) لمجموعة الأمين لحلقة الإמידازول وتظهر هذه الحزم في نفس موقع أطياف المعقدات الفلزية تقريباً حيث لم تعان هذه الحزمة أي تغيرات في الموقع والشدة مما قد يشير إلى عدم ارتباط الأيون الفلزي عن طريق ذرة نتروجين هذه المجموعة كذلك بقاء هذه الحزمة في هذا المدى يدل على بقاء البروتون مرتبطاً بذرة النتروجين وبالتالي فإن هيدروجين مجموعة (NH) يدل على عدم تناسق الليكاند مع الايون الفلزي (158).

أظهر طيف الليكاند الحر حزمتين ضعيفتين عند 3080 سم⁻¹ و 2961 سم⁻¹ تعزى إلى التردد الأمتطاطي للأصرة (C-H) الأروماتية والأليفاتية على التوالي وقد لوحظ أن هذه الحزم وعند مقارنتها مع أطياف المعقدات الفلزية قيد الدراسة لم يحصل لها تغير في الشدة والموقع خلال عملية التناسق وذلك لعدم تأثرها بعملية التناسق لبعدها عن موقع التناسق.

2. منطقة الطيف المحصورة بين 400-1700 سم⁻¹

تعتبر هذه المنطقة مهمة جداً في طيف الأشعة تحت الحمراء عند تفسير المعقدات الفلزية كونها تضم معظم حزم الامتصاص العائدة للمجاميع الفعالة في كل من أطياف الليكاند ومعقداته على حد سواء ومنها مجاميع (N=N) و (C=N) و (C=C) وغيرها من المجاميع الفعالة مضافاً إلى ذلك الاهتزازات العائدة للأصرة (فلز-نتروجين) و (فلز-أوكسجين).

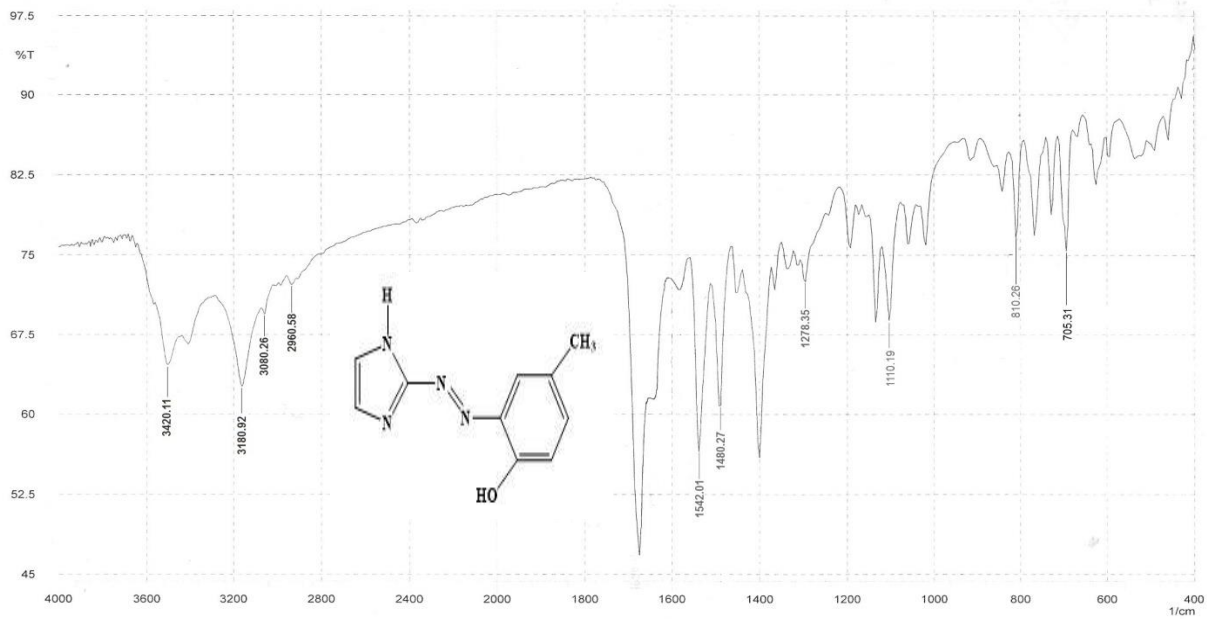
أظهر طيف ليكاند صبغة الأزو غير متجانس الحلقة (HMePAI) حزمة امتصاص قوية عند التردد 1645 سم⁻¹ تعود إلى التردد الأمتطاطي للأصرة (C=N) في حلقة الاميدازول (N₃) وقد أوضحت أطياف المعقدات الفلزية تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة لهذه الحزمة حيث تراح إلى ترددات أقل تكون في المدى (1542-1605) سم⁻¹ في طيف المعقدات الفلزية جميعها ، ويعزى سبب هذا الاختلاف إلى مشاركة المزدوج

الإلكتروني لذرة النيتروجين حلقة الإמידازول (N_3) في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة (106,102).

أظهر طيف الليكاند الحر حزمة امتصاص حادة الشدة عند التردد 1468 سم⁻¹ تعود إلى الاهتزازات الأمتطاطية لمجموعة الآزو الجسرية ($N=N$) وقد عانت هذه المنطقة من الطيف تغيرات في أطراف المعقدات الفلزية قيد الدراسة من حيث شكل وشدة ومواقع الحزم فيها مما يدل على إقحام مجموعة الآزو في عملية التناسق مع أيونات العناصر الفلزية عن طريق ذرة النيتروجين لمجموعة الآزو القريبة من حلقة الفينيل حيث تراج إلى ترددات أقل تكون في المدى (1458-1450) سم⁻¹ لطيف المعقدات الفلزية (159,108).

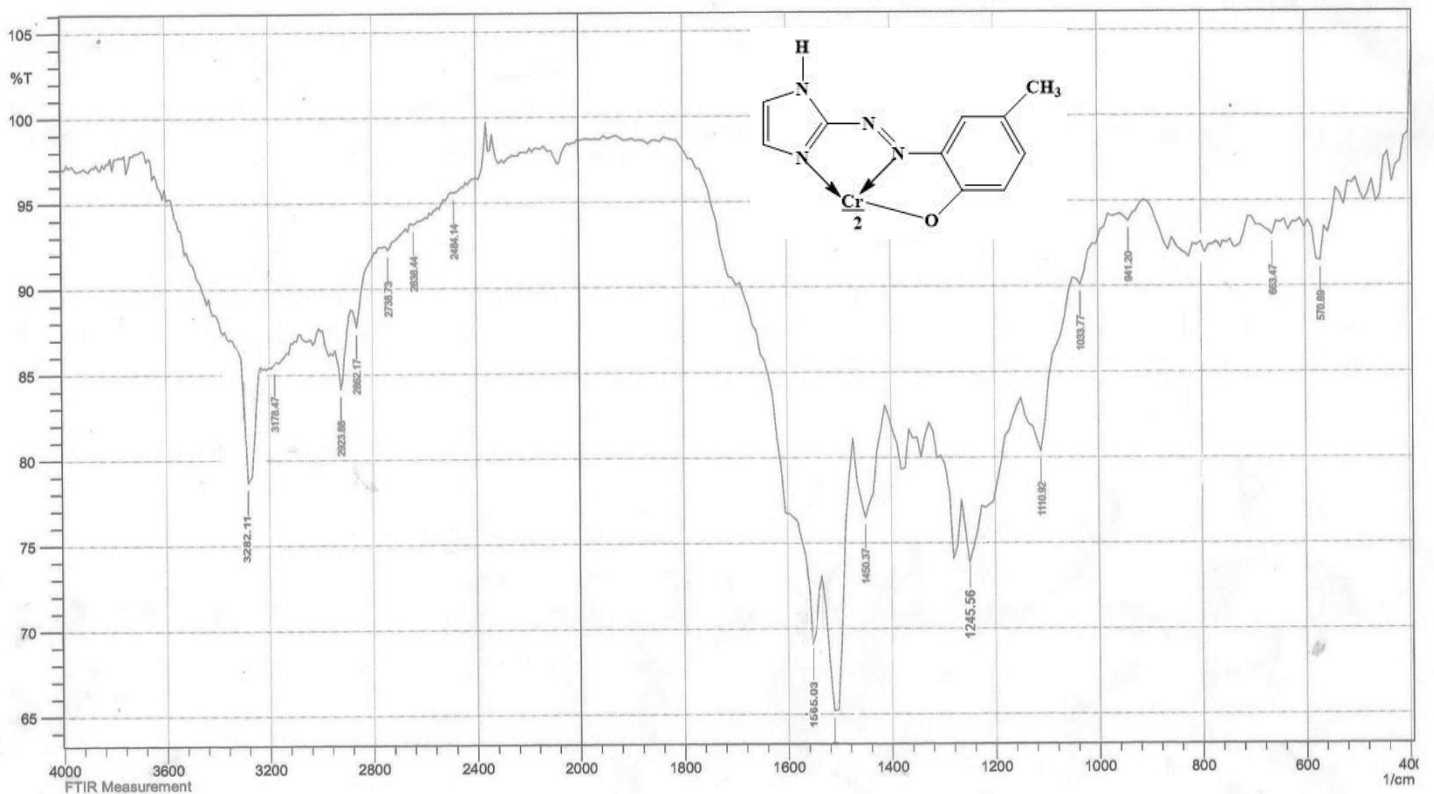
أظهرت أطراف المعقدات الفلزية ترددات لحزم جديدة لم تظهر في طيف الليكاند الحر عند الترددات (562-578) سم⁻¹ و (432-480) سم⁻¹ حيث تعود هذه الحزم إلى الترددات الأمتطاطية للأواصر فلز- أوكسجين (M-O) و فلز- نيتروجين (M-N) على التوالي (160,102)، لذلك فإن طيف الأشعة تحت الحمراء يشير إلى كون الليكاند (HMePAI) يسلك كليكاند ثلاثي السن خلال عملية التناسق عن طريق ذرة النيتروجين لحلقة الإמידازول غير المتجانسة (N_3) وذرة النيتروجين لمجموعة الآزو القريبة لحلقة الفينيل وذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية ليعطي حلقتين خماسيتين كينيتية تؤدي إلى زيادة استقرارية المعقدات الفلزية التناسقية المتكونة.

أن التغيرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة والتي يوضحها الجدول (3-11) دليل يضاف إلى ما سبق من أدلة حول حصول عملية التناسق بين الليكاند والأيونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية.

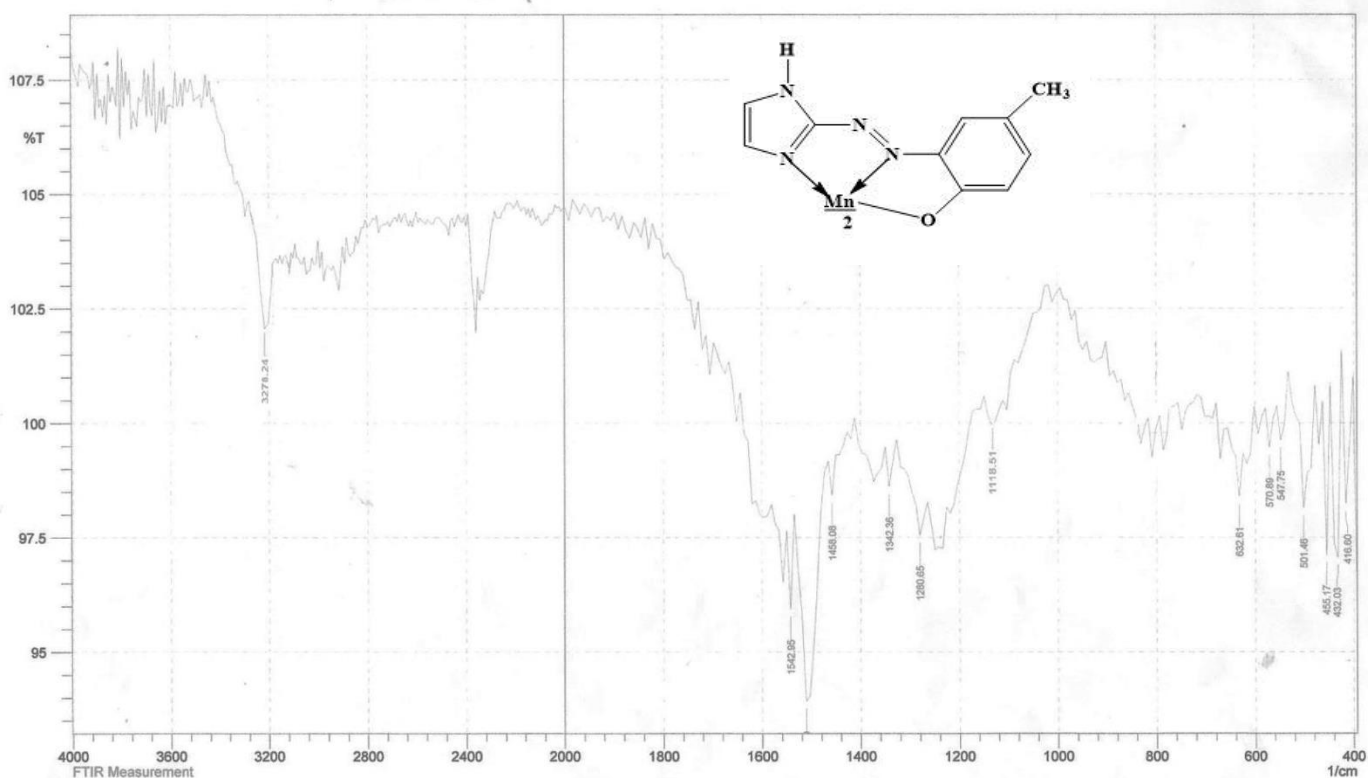


شكل (21-3): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr للليكاند (HMePAI).

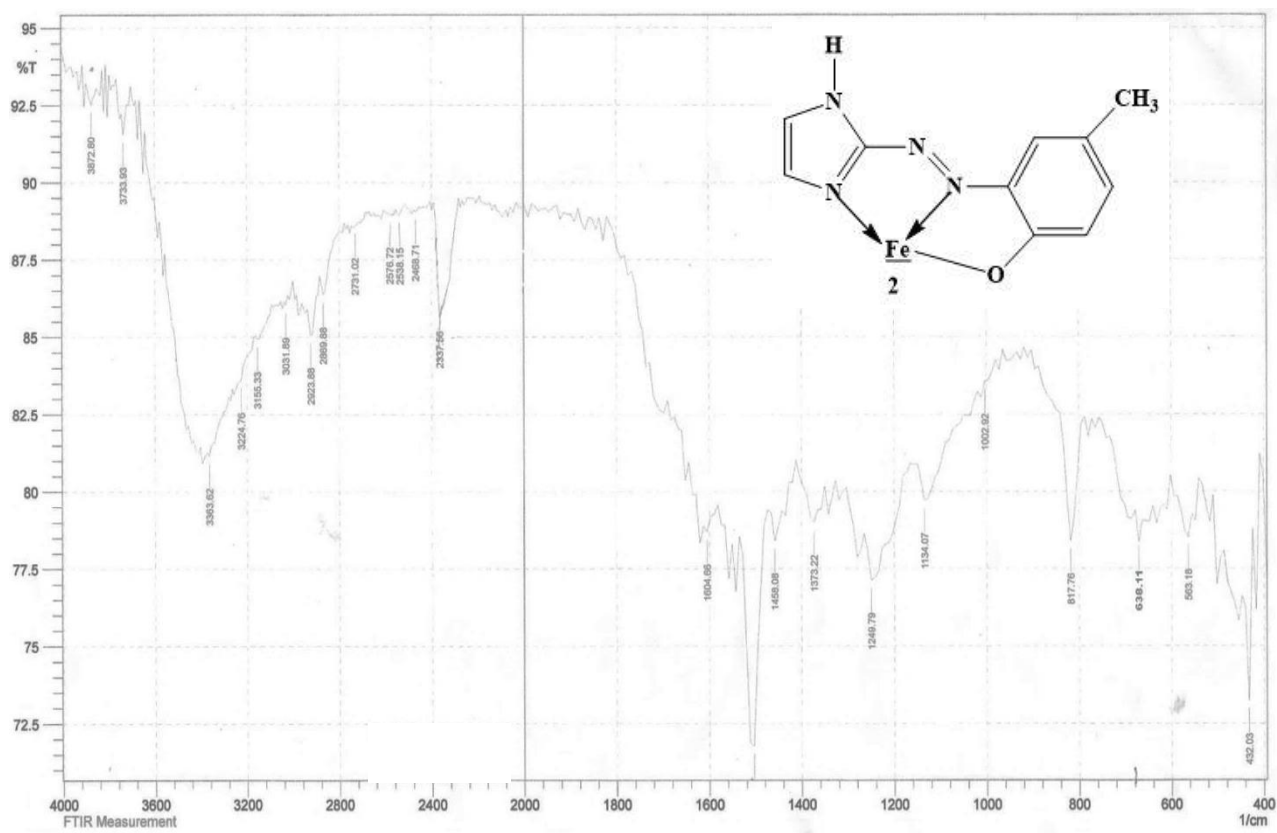
SHIMADZU



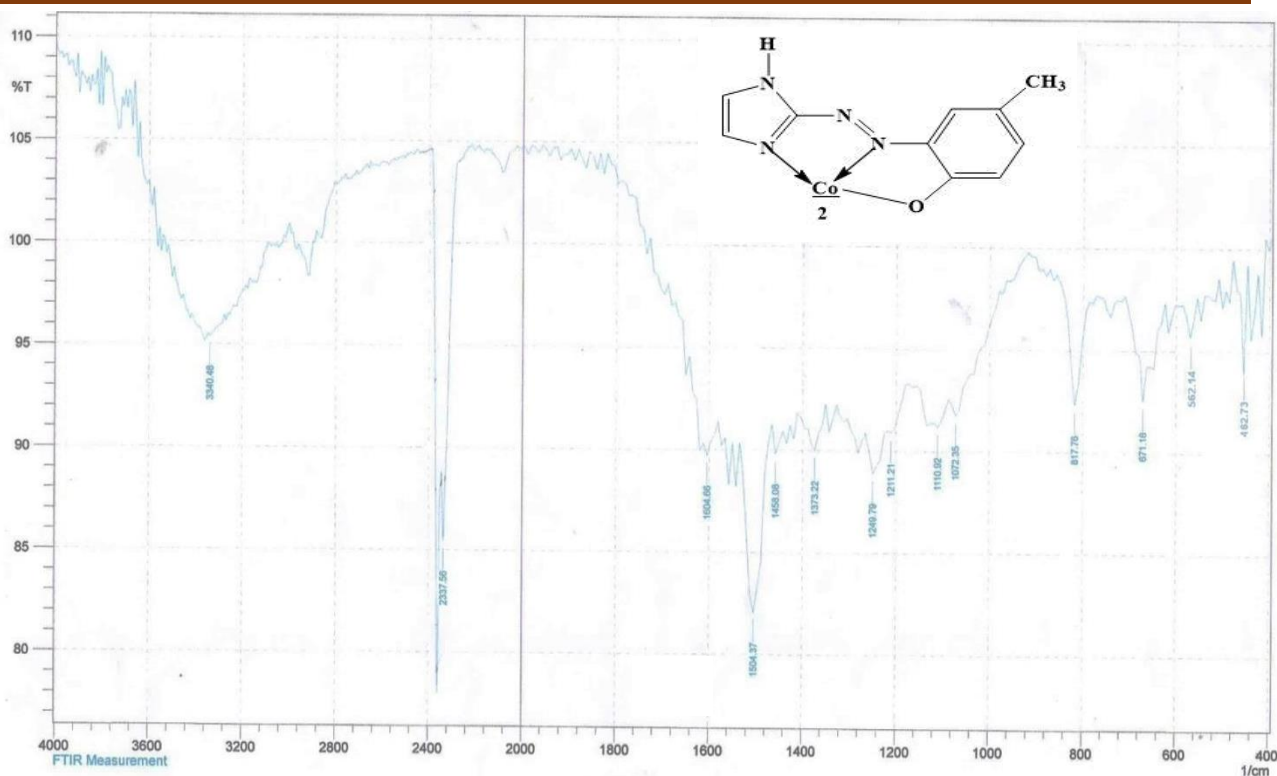
شكل(22-3): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكروم (III) ، $[Cr(L)_2].Cl$



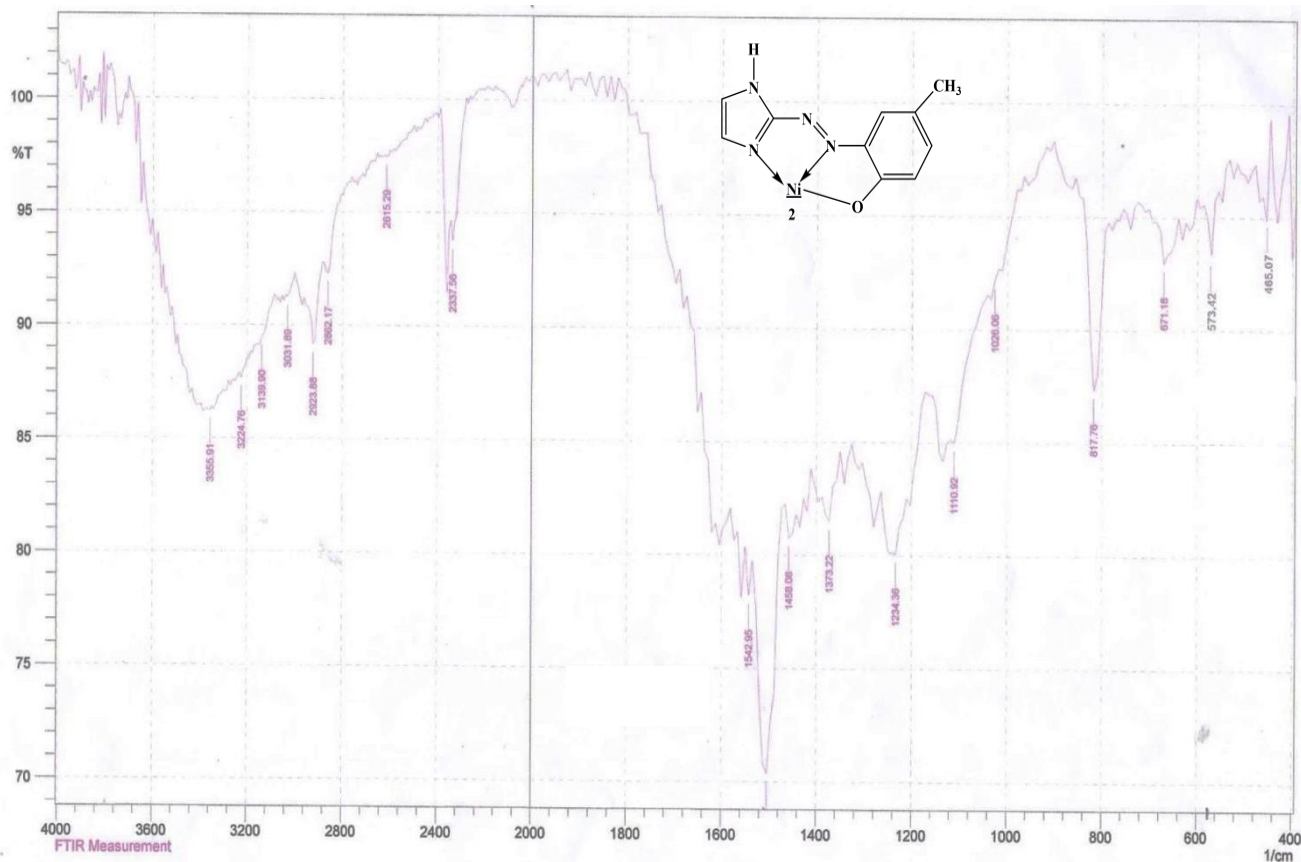
شكل(3-23): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد المنغنيز (II) ، $[Mn(L)_2]$



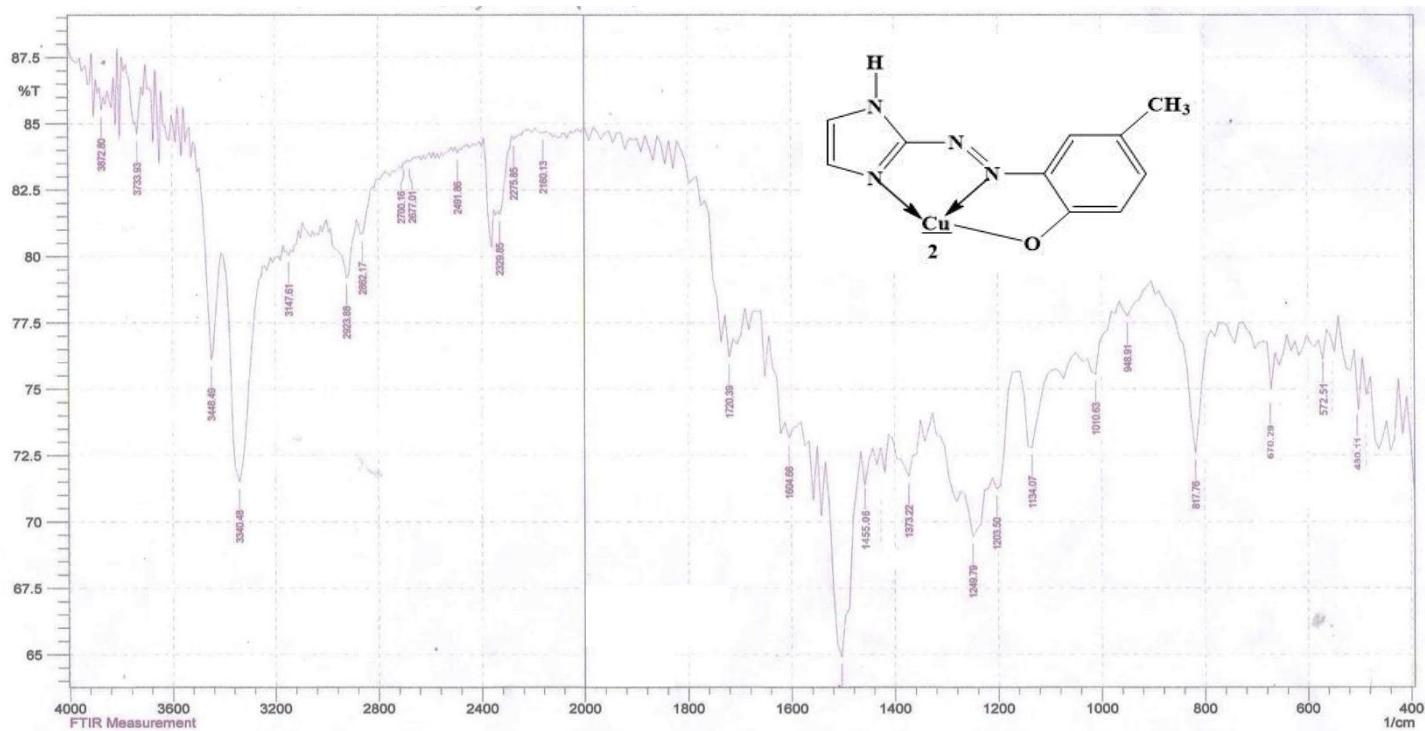
شكل(3-24): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الحديد (III) ، $[Fe(L)_2] Cl$



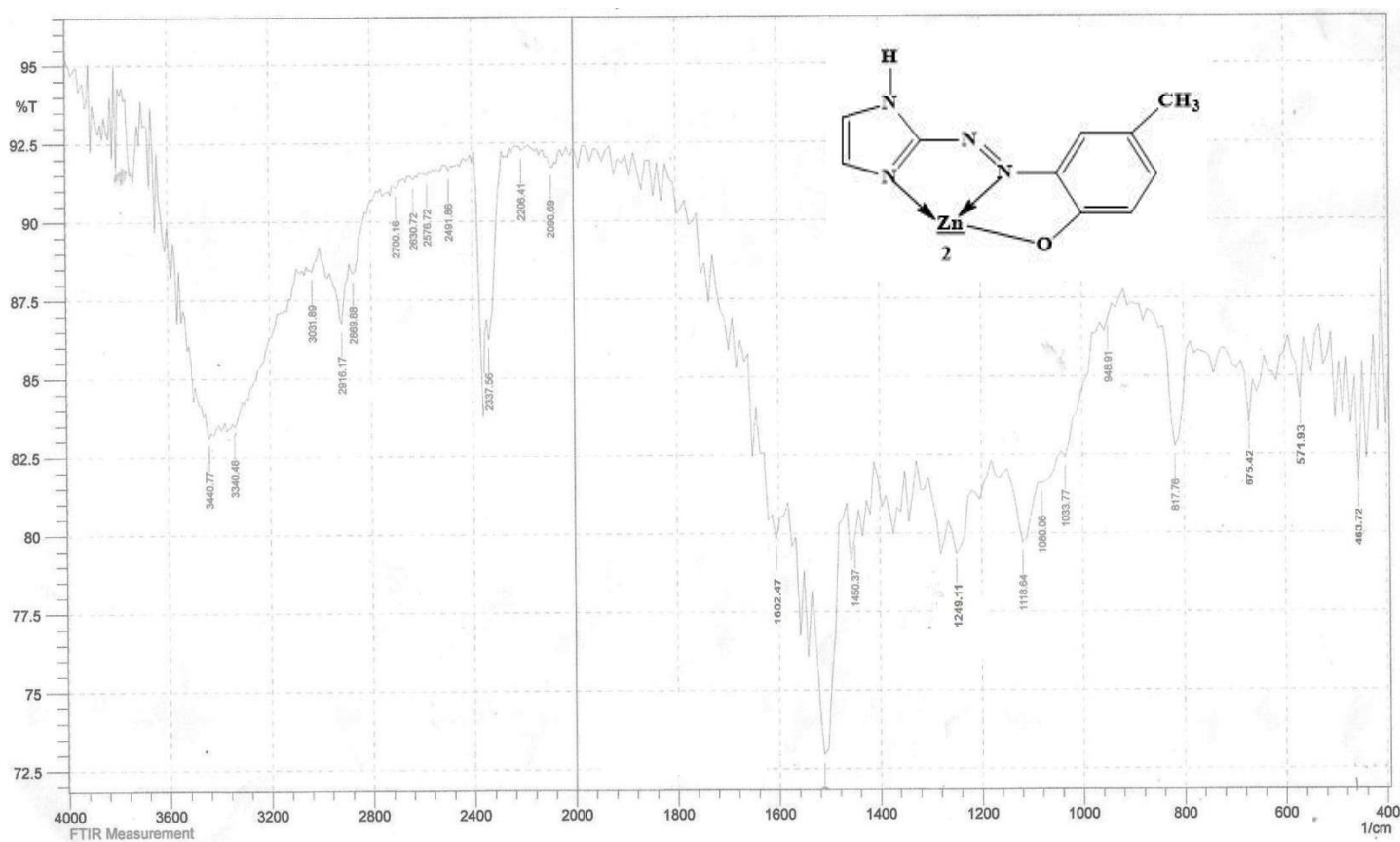
شكل(3-25): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت(III) ، $[Co(L)_2]Cl$



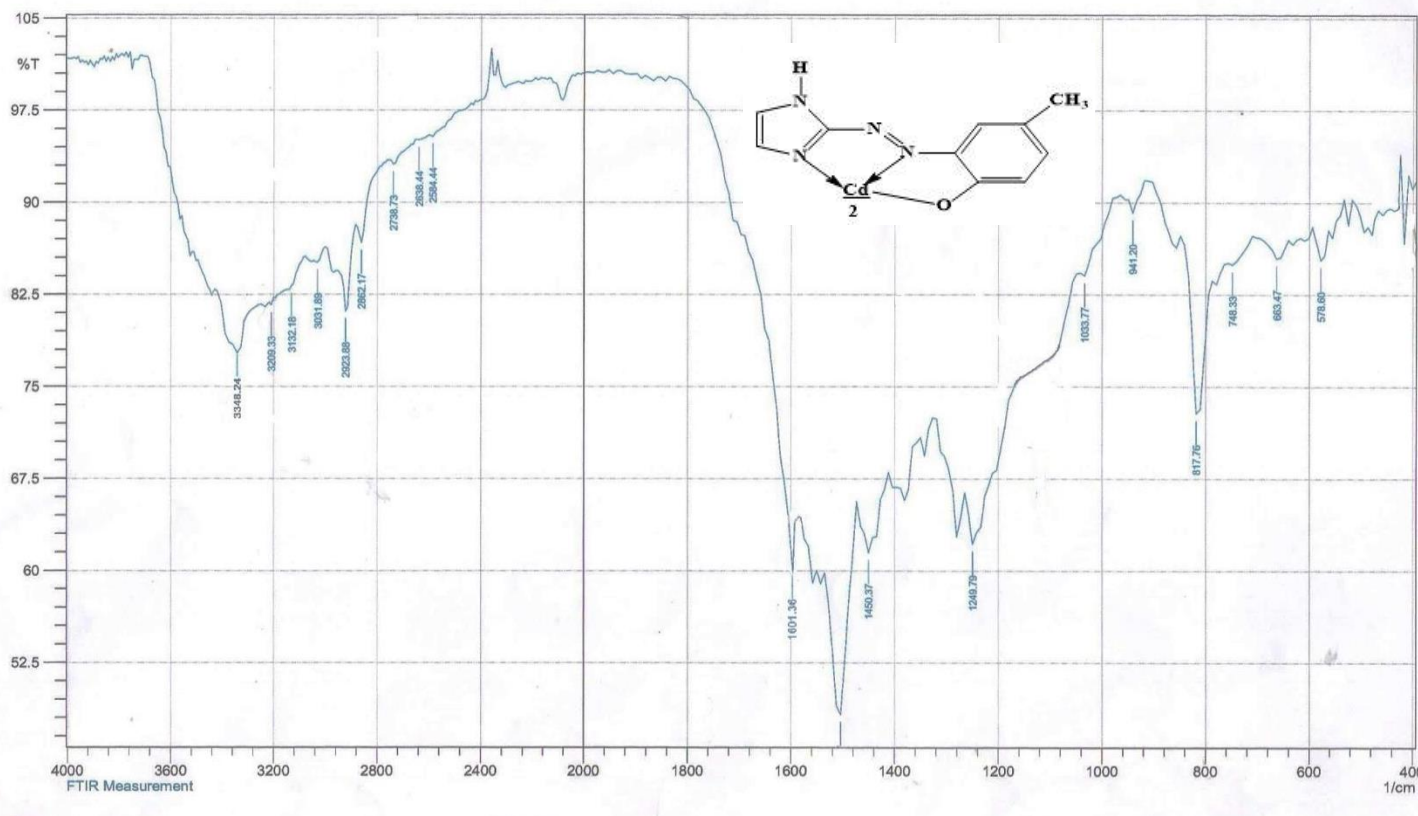
شكل(3-26): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل(II) ، $[Ni(L)_2]$



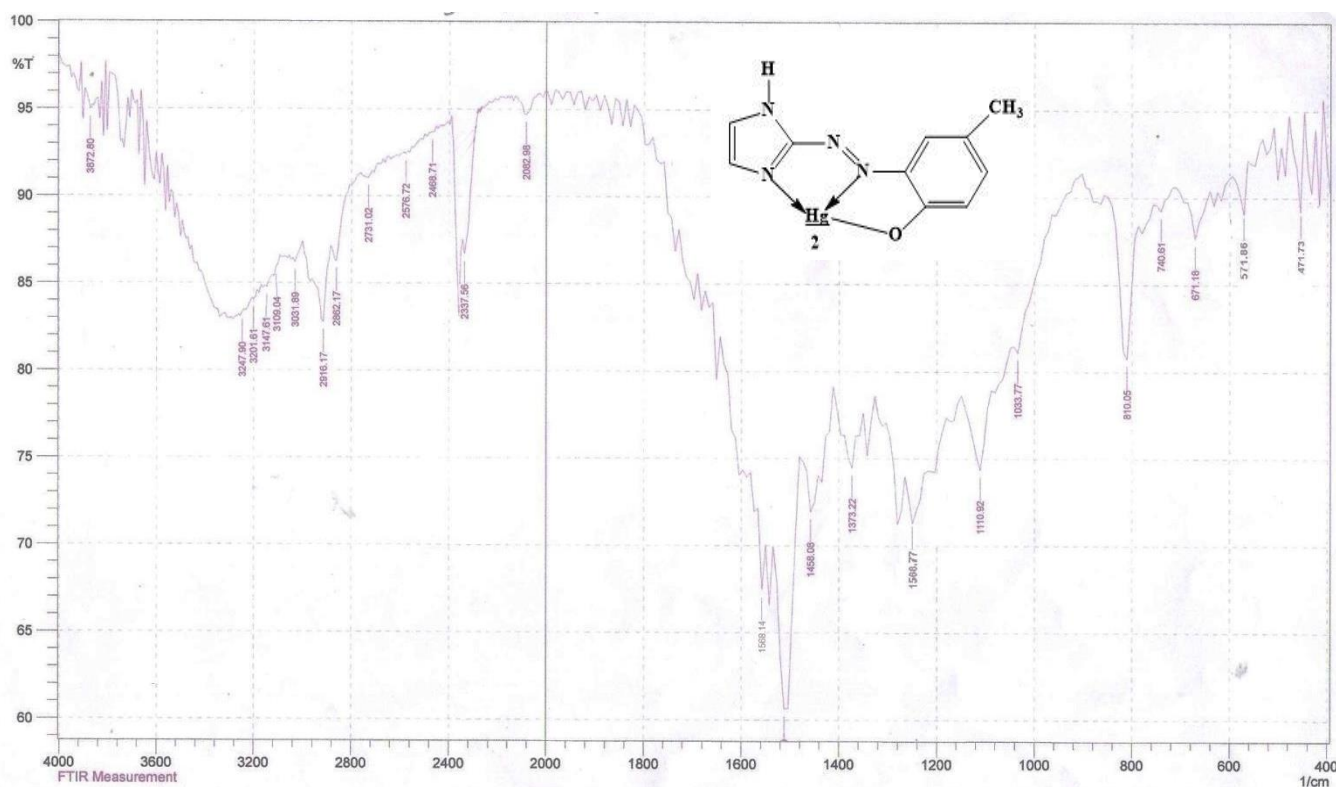
شكل (3-27): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس (II) ، $[Cu(L)_2]$



شكل (3-28): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الزنك (II) ، $[Zn(L)_2]$



شكل(3-29): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكاديوم (II) ، $[Cd(L)_2]$



شكل(3-30): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الزئبق (II) ، $[Hg(L)_2]$

جدول (11-3): ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء (سم⁻¹) لليكاند ومعقداته الفلزية قيد الدراسة

| Group | Ligand | Cr(III) | Mn(II) | Fe(III) | Co(III) | Ni(II) | Cu(II) | Zn(II) | Cd(II) | Hg(II) |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ν (OH) | 3420 br.w | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| ν (NH) | 3181 m. | 3282 s. | 3278 m. | 3363 m. br. | 3341 m. br. | 3356 m.br. | 3340 s. | 3340 w. br. | 3348 m.br. | 3248 m. |
| ν (C=N) | 1645 Vs. | 1565 m. | 1542 m. | 1604 w. | 1605 w. | 1542 w. | 1604 w. | 1602 w. | 1601 w. | 1568 w. |
| ν(C = C) | 1542 Vs. | 1510 s. | 1512 s. | 1518 s. | 1504 s. | 1515 s. | 1515 s. | 1518 s. | 1515 s. | 1518 m. |
| ν (N=N) | 1480 m. | 1450 m. | 1458 w. | 1458 w. | 1458 w. | 1458 w. w. | 1454 w. | 1450 w. | 1450 w. | 1458 w. |
| ν (C-N=N-C) | 1278w. 750m. | 1245m. 663w. | 1281w. 633m. | 1250w. 638w. | 1249w. 671w. | 1234w. 671s. | 1250w. 670w. | 1249w. 675w. | 1249w. 663w. | 1249w. 671w. |
| ν(Benz. R. Deff.) | 1110 m. | 1110 w. | 1118 w. | 1134 w. | 1110 w. | 1111 w. | 1134 m. | 1118 w. | 1119 w. | 1110 w. |
| ν(Imi- R. Deff.) | 810 m. | 810 s. | 818 s. | 817 s. | 818 s. | 818 s. | 818 s. | 817 m. | 818 s. | 810 s. |
| ν (M-O) | ----- | 570 w. | 571 w. | 563 w. | 562 w. | 573 w. | 572 w. | 572 w. | 578 w. | 571 w. |
| ν (M-N) | ----- | 465 w. | 455 w. | 432 w. | 462 w. | 465 w. | 480 w. | 464 w. | 438 w. | 472 w. |

HL=ligand (HMePAI)

Vs = very strong , S = strong , m= medium , w = weak , br =broad

12-3:- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

Proposed Structural Formula of complexes

بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع مختلف

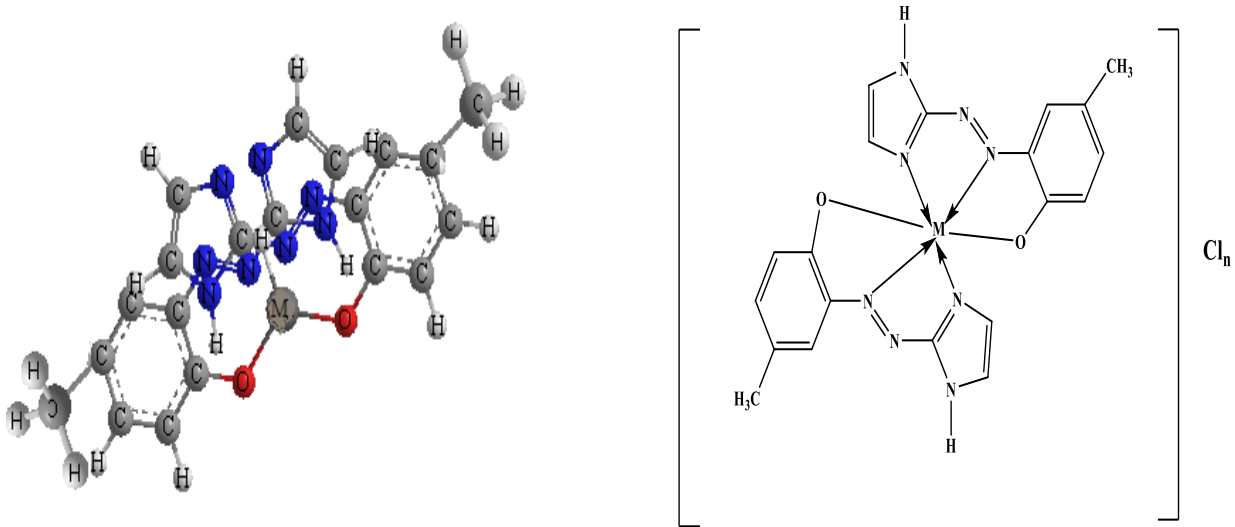
الأيونات الفلزية من خلال النتائج الطيفية والتحليلية التي تم التوصل إليها فمن المتوقع أن يكون سلوك جزيئة

الليكاند (HMePAI) ثلاثي السن حيث يتناسق مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة من خلال ذرة نيتروجين

حلقة الإמידازول الحاوية على المزدوج الإلكتروني غير التآصري ونيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة

عن حلقة الاميدازول وأوكسجين مجموعة الهيدروكسيل الفينولية بعد فقدانها لبروتونها ليكون حلقتين خماسيتين.

من خلال النتائج العديدة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة والتي وردت في الجداول (3-6) و(3-7) فإنها تشير إلى أن العدد التناسقي لأيونات الفلزية الكروم والحديد والكوبلت ثلاثي التكافؤ والمنغنيز والنيكل والنحاس والخاصين والكاديوم والزنك ثنائي التكافؤ التي تم دراستها في معقداتها التناسقية مساوٍ إلى (6) وبذلك يكون الشكل الفراغي المقترح لهذه المعقدات ثماني السطوح والذي يوضحه الشكل (3-31).



شكل (31-3): الشكل الفراغي لمعقدات الليكاند (HMePAI) قيد الدراسة

M= Cr(III), Fe(III) and Co(III) ; n=1

M= Mn(II); Ni(II) ; Cu(II) ; Zn(II) ; Cd(II) and Hg(II) ; n=0

Thermal Analysis

13-3:- التحاليل الحرارية

تعد تقنية التحليل الحراري الوزني تقنية متميزة، إذ تُستخدم لدراسة السلوك الحراري وللتحقق من نسب المكونات العضوية و اللاعضوية في المعقدات، إذ تم دراسة حرارية للمعقدات الفلزية وقد لوحظ استقرارها الحراري الجيد و أتمت المعقدات الفلزية الصلبة بعدم تأثرها بالهواء والرطوبة مما يدل على الثبات الحراري

والنقاوة العاليتين مضافاً لذلك درجات انصهارها العالية التي تعطي دليلاً آخر على استقرارية المعقدات الفلزية المحضرة لذلك تم دراسة الثبات الحراري لليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية الصلبة باستخدام تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري التفاضلي (DTG) والتحلل الحراري المسعري التفاضلي (DSC) ، ابتداء بدرجات الحرارة الاعتيادية إلى درجة 735°C بجو خامل من غاز النيتروجين و بمعدل درجة حرارة $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و كما موضح في الأشكال التالية من (32-3) إلى (41-3) و كذلك الجدول (12-3)(163-161).

أظهر منحنى TGA لليكاند ومعقداته يمر بعدة مراحل للفقدان بالوزن، أذ تكون عند مدى من درجات الحرارة تراوح (110-310) م°، وتتم خلال هذه المرحلة عملية فقدان المواد الطيارة كالغازات مثل CO_2 و الرطوبة و الماء الممتز ، وكما يلاحظ عدم فقدان قبل الدرجة الحرارية 100°C بسبب ان العينة قد تم تجفيفها قبل إجراء التحليل ، أما عند مديات الدرجات الحرارية التي تتراوح بين (300-735) م°، فقد وجد خلال هذه المرحلة اعلى مقدار فقدان بالوزن، ويعود السبب في هذا الفقدان إلى التفكك الحراري لليكاند وفقدان المجاميع الفعالة ، اما منحنى DTG فقد اظهر ان مقدار سرعة الفقدان في الوزن تبدأ بالارتفاع بعد درجة 395°C وصولاً إلى درجة حرارة 735°C م° ، كما يلاحظ في منحنى DSC وجود قمم ماصة للحرارة مرافقة إلى قمم منحنى DTG ، لذا فإن المواد المتبقية المحتملة التكوين بعد إتمام التحليل الحراري الوزني إلى المعقدات تكون عبارة عن ذرات الفلزات(164-167).

الصيغة العامة لليكاند ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$) لوحظ إن تفكك الليكاند (HMePAI) يمر بخمس مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (116-25) م° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO_2 حيث يفقد من وزنه 1.75% ،أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (116-297) م° حيث يتم فقدان مجموعة المثل (CH_3) إذ يفقد من وزنه 15.49% ،أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري(297-431) م° حيث يتم فقدان مجموعة (OH) حيث يفقد من وزنه 31.58% ،أما المرحلة

الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (431-512) حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 57.33%، أما المرحلة الخامسة فتكون ضمن مدى حراري (512-586) وعند الوصول إلى درجة حرارة 586 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+) 451 , (+) 532 حيث يفقد من وزنه 88.60% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 720 م ° ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية . أما بالنسبة لمعقد الكروم (III) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA أنه يمر باربعة مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (159-35) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 2.96%، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (159-233) م ° حيث يتم فقدان مجموعة المثيل (CH₃) إذ يفقد من وزنه 15.65%، أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (233-442) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 31.08%، أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (442-576) وعند الوصول إلى درجة حرارة 576 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+) 507 , (+) 548 حيث يفقد من وزنه 89.77% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 705 م ° ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات الكروم Cr ، أما بالنسبة لمعقد المنغنيز (II) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA انه يمر باربعة مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (160-34) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 3.33%، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (160-312) م ° حيث يتم فقدان مجموعة المثيل (CH₃) إذ يفقد من وزنه 21.29%، أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (312-465) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 33.9%، أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (465-568) وعند الوصول إلى درجة حرارة 568 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC

(+497) , (+537) حيث يفقد من وزنه 83.1% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 705°م ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات المنغنيز Mn ، أما بالنسبة لمعقد الحديد (III) أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA انه يمر بأربع مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (131-36) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 2.35% ، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (131-224) م ° حيث يتم فقدان مجموعة المثل (CH₃) إذ يفقد من وزنه 15.08% ،أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (224-338) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 28.75% ،أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (338-494) وعند الوصول إلى درجة حرارة 494 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+371) , (+458) حيث يفقد من وزنه 83.61% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 705°م ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات الحديد Fe ، أما بالنسبة لمعقد الكوبلت(III) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA انه يمر بأربع مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (153-38) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 2.36% ،أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (231-448) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 34.21% ويرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+250) ، أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (448-596) وعند الوصول إلى درجة حرارة 596 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+510) , (+533) , (+579) حيث يفقد من وزنه 81.95% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 705°م ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات الكوبلت Co ، أما بالنسبة لمعقد النيكل(II) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA

انه يمر بأربع مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (33-160) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 2.98% ، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (160-235) م ° حيث يتم فقدان مجموعة المثيل (CH₃) إذ يفقد من وزنه 15.64% ، أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (235-441) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 31% ، أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (441-578) وعند الوصول إلى درجة حرارة 578 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند إذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+) 493 , (+) 592 حيث يفقد من وزنه 89.78% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 705 م ° ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات النيكل Ni ، أما بالنسبة لمعقد النحاس (II) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA انه يمر بأربع مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (36-163) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 3.32% ، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (163-315) م ° حيث يتم فقدان مجموعة المثيل (CH₃) إذ يفقد من وزنه 21.31% ، أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (315-463) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 34.02% ، أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (463-567) وعند الوصول إلى درجة حرارة 567 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند إذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+) 312 , (+) 508 حيث يفقد من وزنه 82.89% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 705 م ° ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات النحاس Cu ، أما بالنسبة لمعقد الخارصين (II) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA انه يمر بأربع مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (37-133) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 2.34% ، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (226-133) م ° حيث يتم فقدان مجموعة المثيل (CH₃) إذ يفقد من وزنه 15.06% ، أما المرحلة الثالثة فتكون

ضمن مدى حراري (226-339) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 28.73% ،أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (339-493) وعند الوصول إلى درجة حرارة 493 م ° يتم فقدان حلقة الاميدآزول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC 386(+), 474(+) حيث يفقد من وزنه 83.63% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 705 م ° ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات الخارصين Zn ، أما بالنسبة لمعقد الكادميوم(II) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA انه يمر بربع مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (155-36) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 2.33% ،أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (155-229) م ° حيث يتم فقدان مجموعة المثل (CH₃) إذ يفقد من وزنه 15.73% ،أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (229-446) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 34.18% ،أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (446-598) وعند الوصول إلى درجة حرارة 598 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC 422(+), 545(+) حيث يفقد من وزنه 82.01% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين الوصول لدرجة حرارة 705 م ° ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات الكادميوم Cd ، أما بالنسبة لمعقد الزئبق(II) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA أنه يمر بربع مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (161-36) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 2.95% ،أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (231-161) م ° حيث يتم فقدان مجموعة المثل (CH₃) إذ يفقد من وزنه 15.67% ،أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (231-444) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو -N=N- على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 31.06% ،أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (444-574) وعند الوصول إلى درجة حرارة 574 م ° يتم فقدان حلقة الإמידازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى

DSC 470(+), 537(+), حيث يفقد من وزنه 89.76% بعد ذلك يبقى مستقرًا إلى حين الوصول لدرجة

حرارة 705م° ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية أهمها ذرات الزئبق Hg.

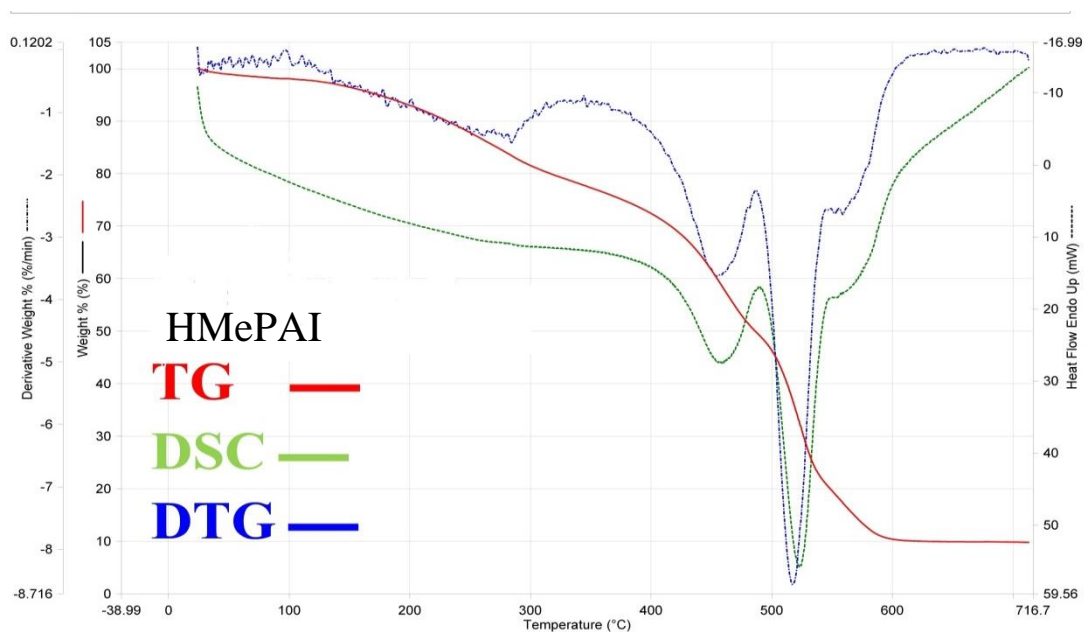
جدول (3-12): نتائج التحلل الحراري لليكاند(HMePAI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة

| Compound | TG Range (°C) | DTG _{Max} (°C) | Mass loss% | Assignment | Residue | DSC(°C) |
|---|---------------|-------------------------|------------|---|---------|---------|
| (HMePAI)=HL C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O | 25-116 | 286 | 1.75 | Evolution of Co ₂ and moisture | | 451 (+) |
| | 116-297 | 450 | 15.79 | Loss CH ₃ group | - | 532 (+) |
| | 297-431 | 521 | 31.58 | Loss OH group | | |
| | 431-512 | | 57.35 | Loss Azo group | | |
| | 512-586 | | 88.60 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |
| [Cr (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 35-159 | 210 | 2.96 | Evolution of Co ₂ and moisture | Cr | 507 (+) |
| | 159-233 | 481 | 15.65 | Loss CH ₃ group | | 548 (+) |
| | 233-442 | 539 | 31.08 | Loss Azo group | | |
| | 442-576 | | 89.77 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |
| [Mn (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 34-160 | 493 | 3.33 | Evolution of Co ₂ and moisture | Mn | 497 (+) |
| | 160-312 | 532 | 21.29 | Loss CH ₃ group | | 537 (+) |
| | 312-465 | | 33.90 | Loss Azo group | | |
| | 465-568 | | 83 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |
| [Fe (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 36-131 | 202 | 2.35 | Evolution of Co ₂ and moisture | Fe | 371 (+) |
| | 131-224 | 363 | 15.08 | Loss CH ₃ group | | 458 (+) |
| | 224-338 | 450 | 28.75 | Loss Azo group | | |
| | 338-494 | | 83.61 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |
| [Co (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 38-153 | 37 | 2.36 | Evolution of Co ₂ and moisture | Co | 252 (-) |
| | 153-231 | 252 | 15.69 | Loss CH ₃ group | | 512 (+) |
| | 231-448 | 536 | 34.21 | Loss Azo group | | 535 (+) |
| | 448-596 | 579 | 81.95 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | 577 (+) |
| [Ni (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 33-160 | 492 | 2.98 | Evolution of Co ₂ and moisture | Ni | 493 (+) |
| | 160-235 | 591 | 15.64 | Loss CH ₃ group | | 592 (+) |
| | 235-441 | | 31 | Loss Azo group | | |
| | 441-578 | | 89.78 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |
| [Cu (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 36-163 | 217 | 3.32 | Evolution of Co ₂ and moisture | Cu | 312 (+) |
| | 163-315 | 309 | 21.31 | Loss CH ₃ group | | 508 (+) |
| | 315-463 | 502 | 34.02 | Loss Azo group | | |
| | 463-567 | | 82.85 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |
| [Zn (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 37-133 | 467 | 2.34 | Evolution of Co ₂ and moisture | Zn | 470 (+) |
| | 133-226 | 533 | 15.06 | Loss CH ₃ group | | 537(+) |
| | 226-339 | 619 | 28.73 | Loss Azo group | | |
| | 339-493 | | 83.63 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |

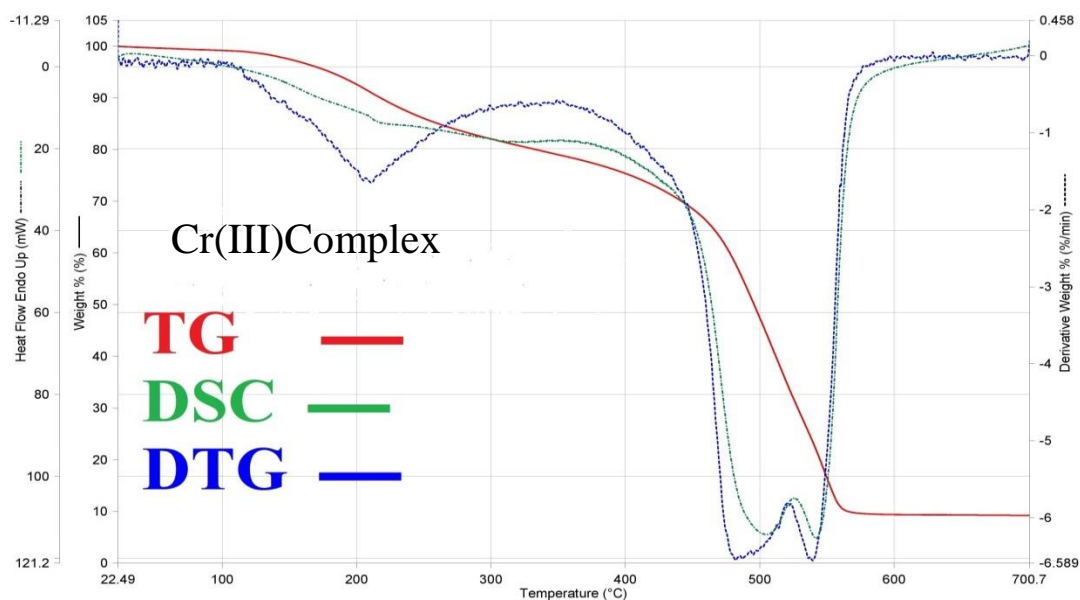
Results Discussion

الفصل الثالث- النتائج والمناقشة

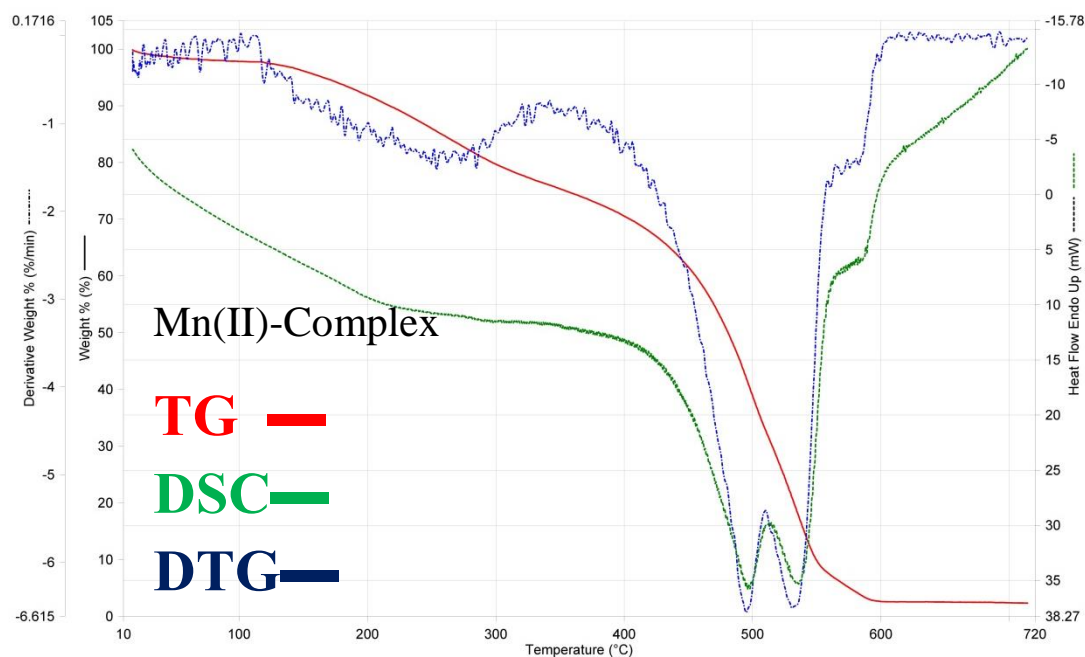
| | | | | | | |
|--|---------|-----|-------|---|----|---------|
| [Cd (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 36-155 | 213 | 2.33 | Evolution of CO ₂ and moisture | Cd | 422 (+) |
| | 155-229 | 421 | 15.73 | Loss CH ₃ group | | 545(+) |
| | 229-446 | 534 | 34.18 | Loss Azo group | | |
| | 446-598 | | 82.01 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |
| [Hg (C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 36-161 | 209 | 2.95 | Evolution of CO ₂ and moisture | Hg | 506 (+) |
| | 161-231 | 480 | 15.67 | Loss CH ₃ group | | 549(+) |
| | 231-444 | 540 | 31.06 | Loss Azo group | | |
| | 444-574 | | 89.76 | Loss Imidazole Ring And A part of the ligand | | |



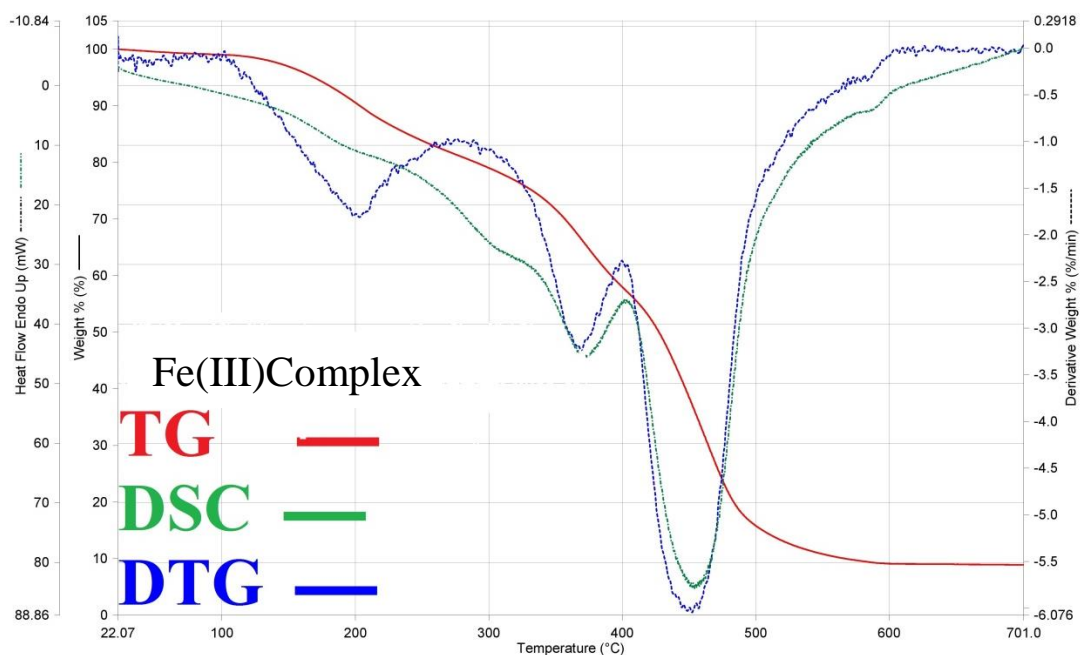
شكل (32-3): التحلل الحراري للبيكاند (HMePAI)



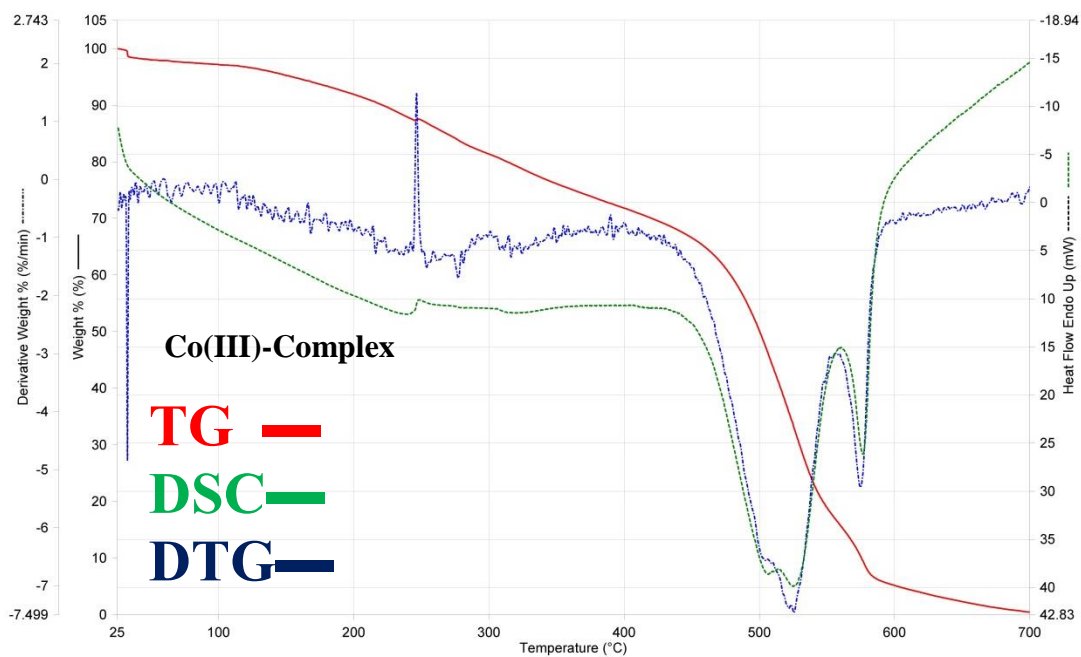
شكل (33-3): التحلل الحراري لمعقد الكروم (III) ; $[\text{Cr}(\text{L})_2] \text{Cl}$



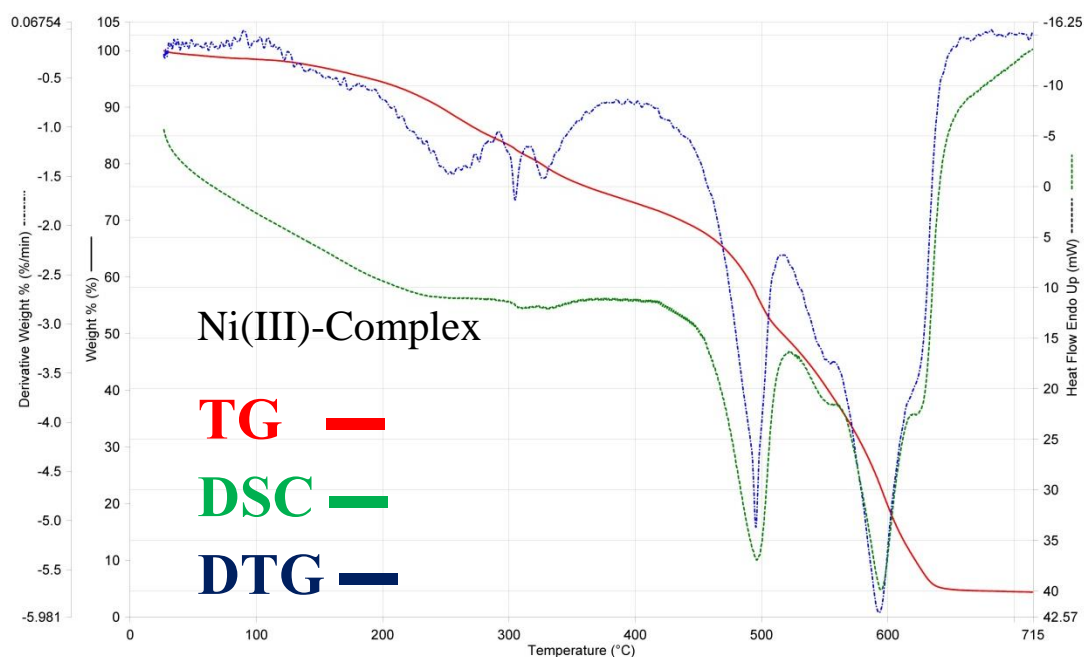
شكل (34-3): التحلل الحراري لمعقد المنغنيز (II) ; $[\text{Mn}(\text{L})_2]$



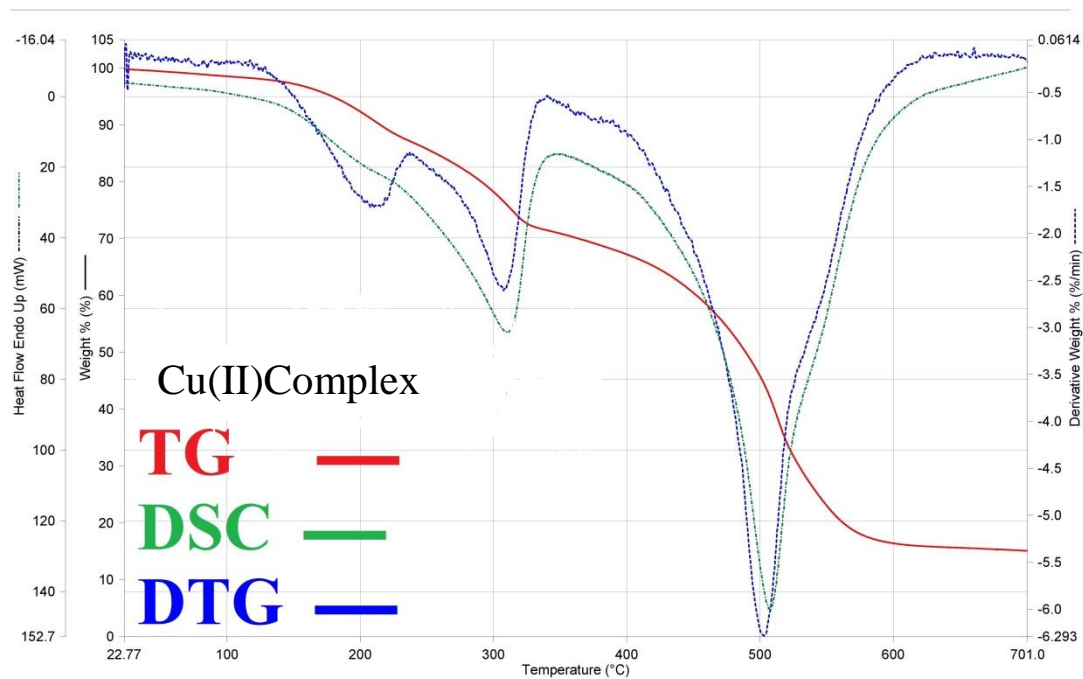
شكل (35-3): التحلل الحراري لمعقد الحديد (III) ; $[Fe(L)_2] Cl$



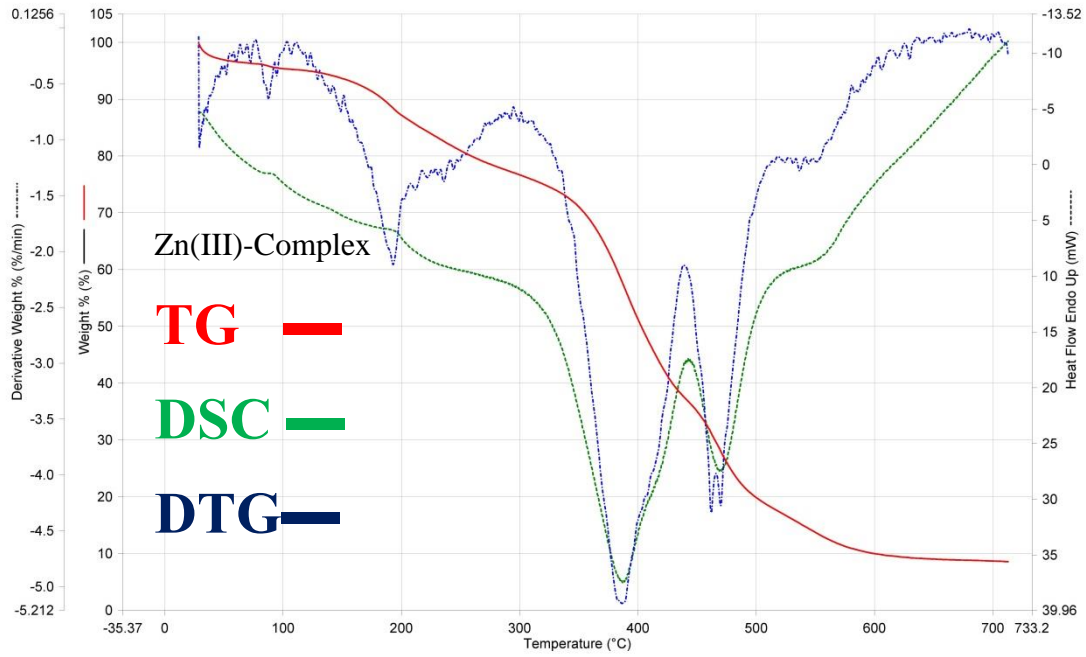
شكل (36-3): التحلل الحراري لمعقد الكوبلت (III) ; $[Co(L)_2] Cl$



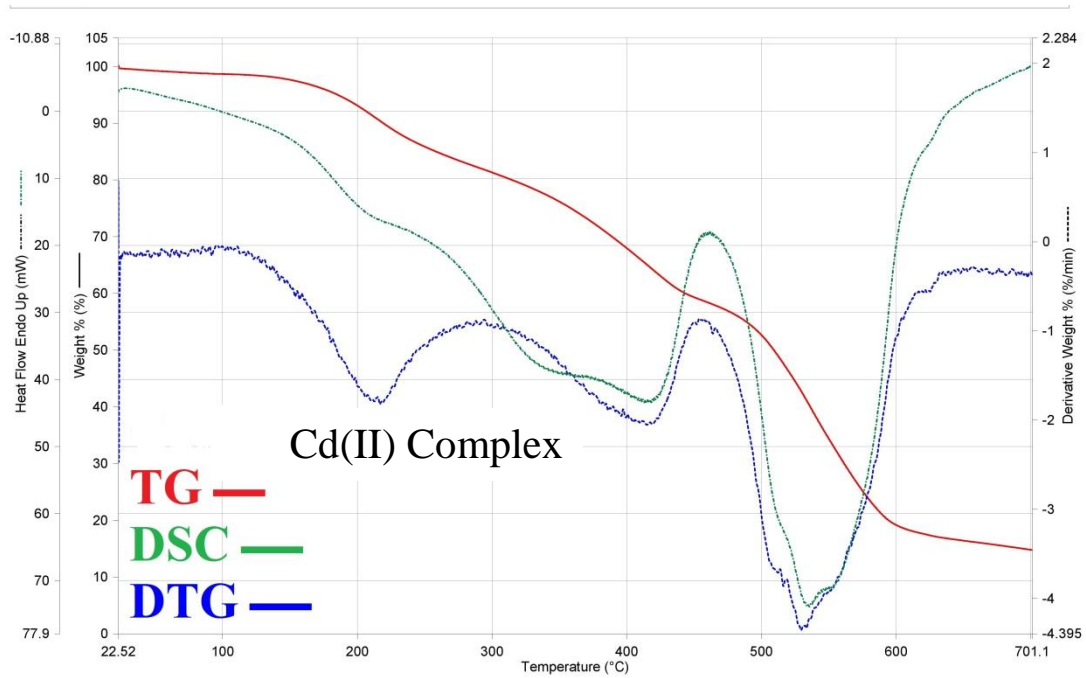
شكل (37-3): التحلل الحراري لمعقد النيكل (II) ; $[\text{Ni}(\text{L})_2]$



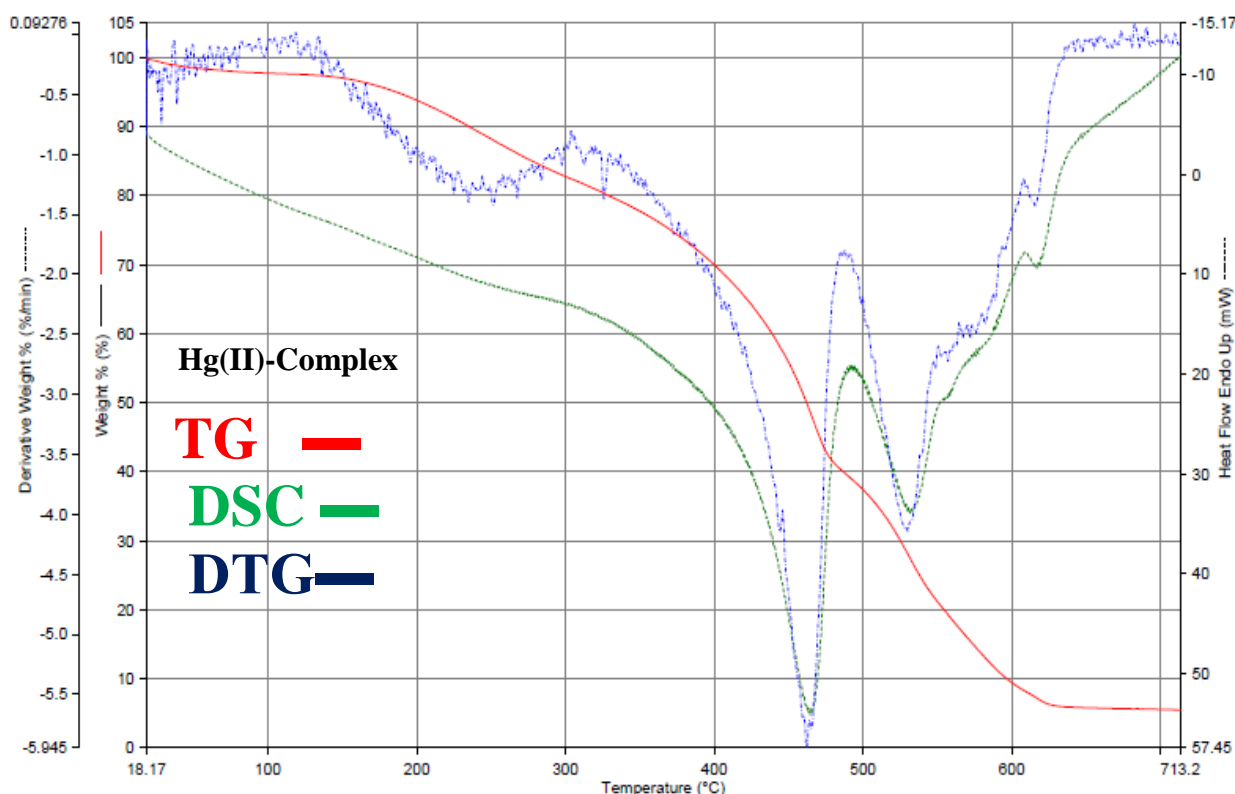
شكل (38-3): التحلل الحراري لمعقد النحاس (II) ; $[\text{Cu}(\text{L})_2]$



شكل (39-3): التحلل الحراري لمعقد الخارصين (II) ; $[Zn(L)_2]$



شكل (40-3): التحلل الحراري لمعقد الكاديوم (II) ; $[Cd(L)_2]$



شكل (3-41): التحلل الحراري لمعقد الزئبق (II) ; $[Hg(L)_2]$

X-ray diffraction (XRD)

3-14:- تحاليل حيود الأشعة السينية

تمت دراسة التراكيب البلورية لكل من الليكاند و معقداته في حالتها الصلبة باستخدام حيود الأشعة السينية ضمن المدى الزاوي $2\theta(20^\circ-80^\circ)$ ، لمعرفة بعض خصائصها التركيبية مثل التركيب البلوري، والحجم البلوري كما يمكن تقدير مدى نقاوتها.

هنالك قمم حيود يحصل لها استعراض لعدة امور فالاستعراض في قمم الانحراف لليكاند والمعقدات المحضرة يعود إلى اربعة أمور رئيسية: الشد الدقيق micro-strains مثل عدم تكون الشبكة البلورية lattice deformation، والتصدع البلوري faulting نتيجة لحصول تشوهات للبلورة، ومجال حجم البلورة domain size of the crystal، وتوزيع حجم المجال distribution of domain size^(169,168)

وبالنظر إلى أطراف حيود الاشعة السينية نلاحظ ان طيف الليكاند (HMePAI) يشير إلى ان هذا المركب بلوري بصورة تامة تقريبا وذلك بسبب كون الحزم جميعها حادة ، بينما نلاحظ في اطراف معقدات

الليكاند ان طبيعتها تختلف من معقد إلى اخر حيث نلاحظ ان معقدات الكروم (III) Cr و الحديد Fe (III) و الكاميوم Cd (II) تكون نسبة الطبيعة البلورية (crystalline nature) اكثر من نسبة الطبيعة غير البلورية amorphous structure وذلك بسبب كون الحزم الحادة اكثر من الحزم غير الحادة (الحزم العريضة) بينما نلاحظ في معقدات المنغنيز Mn (II) و النحاس Cu(II) و الخارصين Zn(II) ان نسبة الطبيعة البلورية crystalline nature تساوي تقريبا نسبة الطبيعة غير البلورية amorphous structure و ذلك لكون الحزم الحادة تساوي الحزم العريضة تقريبا بينما نلاحظ في معقدات الكوبلت Co (III) و النيكل Ni (II) و الزئبق Hg(II) ان نسبة الطبيعة البلورية crystalline nature اقل من نسبة الطبيعة غير البلورية amorphous structure و ذلك لكون الحزم الحادة اقل من الحزم العريضة مع ملاحظة ان عدم وجود قمم حادة تكون دلالة على عدم تكون شبكة بلورية نتيجة وجود الشد الدقيق micro-strains والتصدع البلوري، حيث تدل القمم العريضة في مطيافية الاشعة السينية على التراكيب غير البلورية amorphous structure بينما تدل القمم الحادة على التراكيب البلورية crystalline nature او شبه البلورية semi crystallin و تعتمد حدة هذه القمم على الترتيب البلوري وخصائص الشبكة البلورية والمستويات البلورية ، ظهور قمم حادة في المعقدات المحضرة دلالة على وجود مستويات بلورية وتركيب بلوري crystalline nature (170).

استخدم قانون براغ Bragg's law (171) لحساب التباعد بين المستويات البلورية d-spacing

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

اذ يمثل: -

d هي التباعد بين المستويات البلورية

n هو عدد صحيح (1,2,3...).

λ يمثل الطول الموجي للأشعة السينية والذي تكون قيمته، 1.540598 \AA $\text{CuK}\alpha = 0.1540598 \text{ nm}$

θ هي زاوية الانحراف.

الجدول (3-13) يوضح زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية لكل من الليكاند والمعدن بالإضافة إلى قيم

الزوايا 2θ

| Compound | $2\theta_{Obs.}$ (degree) | $d_{Obs.}$ spacing(\AA°) | Intensity (I/I_0) % |
|---|------------------------------|---|----------------------------|
| HL= HMePAI | 27.5 | 3.2413 | %19 |
| | 32 | 2.7946 | %100 |
| | 45.5 | 1.9919 | %40 |
| | 54 | 1.6967 | %6 |
| | 56.5 | 1.6274 | %15 |
| | 66.5 | 1.4049 | %12 |
| | 73.25 | 1.2912 | %2 |
| | 75.5 | 1.2582 | %14 |
| Cr(III)-Complex [Cr(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 21.25 | 4.1778 | %31 |
| | 28 | 3.1841 | %31 |
| | 32 | 2.7946 | %100 |
| | 45.5 | 1.9919 | %38 |
| | 56.5 | 1.6274 | %17 |
| | 66.5 | 1.4049 | %8 |
| Mn(II)-Complex [Mn(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 23.5 | 3.7826 | %65 |
| | 32 | 2.7946 | %100 |
| | 46 | 1.9714 | %56 |
| | 57 | 1.6143 | %31 |
| | 59.5 | 1.5523 | %21 |
| | 66.5 | 1.4049 | %21 |
| | 75.5 | 1.2582 | %23 |
| Fe(III)-Complex [Fe(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 21.5 | 4.1298 | %29 |
| | 23 | 3.8637 | %34 |
| | 27.5 | 3.2408 | %28 |
| | 31.75 | 2.8160 | %100 |
| | 32.75 | 2.7323 | %55 |
| | 40.25 | 2.2388 | %13 |
| | 45.5 | 1.9919 | %53 |

| | | | |
|--|-------|--------|------|
| | 47 | 1.9318 | %16 |
| | 53 | 1.7264 | %11 |
| | 56.5 | 1.6274 | %17 |
| | 58.5 | 1.5765 | %12 |
| | 66.5 | 1.4049 | %9 |
| | 68.5 | 1.3687 | %8 |
| | 75.5 | 1.2582 | %14 |
| Co(III)-Complex [Co(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 23.5 | 3.7826 | %97 |
| | 32.5 | 2.7527 | %100 |
| | 46 | 1.9714 | %71 |
| | 57 | 1.6143 | %36 |
| | 67 | 1.3956 | %29 |
| | 75.5 | 1.2582 | %27 |
| | 76.75 | 1.2408 | %24 |
| Ni(II)-Complex [Ni(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 21.75 | 4.0828 | %100 |
| | 32 | 2.7946 | %88 |
| | 46.5 | 1.9514 | %51 |
| | 57 | 1.6143 | %30 |
| | 75.5 | 1.2582 | %22 |
| Cu(II)-Complex [Cu(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 22.75 | 3.9056 | %64 |
| | 32 | 2.7946 | %100 |
| | 46 | 1.9714 | %57 |
| | 56.75 | 1.6209 | %31 |
| | 66.75 | 1.4002 | %27 |
| | 70.25 | 1.3388 | %24 |
| | 75.5 | 1.2582 | %25 |
| Zn(II)-Complex [Zn(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 22 | 4.0370 | %72 |
| | 31.75 | 2.8160 | %100 |
| | 42.25 | 2.1373 | %31 |
| | 45.5 | 1.9919 | %73 |
| | 56.75 | 1.6209 | %28 |
| | 66.5 | 1.4049 | %19 |
| | 75.5 | 1.2582 | %19 |
| Cd(II)-Complex [Cd(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 24.25 | 3.6673 | %44 |
| | 32 | 2.7946 | %100 |
| | 34.25 | 2.6160 | %35 |

| | | | |
|---|-------|--------|------|
| | 45.75 | 1.9816 | %61 |
| | 56.75 | 1.6209 | %27 |
| | 66.5 | 1.4049 | %19 |
| | 75.5 | 1.2582 | %24 |
| Hg(II)-Complex [Hg(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 23.25 | 3.8227 | %100 |
| | 32.25 | 2.7735 | %84 |
| | 41.75 | 2.1618 | %42 |
| | 45.75 | 1.9816 | %52 |
| | 56.75 | 1.6209 | %30 |
| | 59.25 | 1.5583 | %26 |
| | 75.5 | 1.2582 | %21 |

كما استخدمت معادلة ديبي-شرر Debye-Scherer⁽¹⁷²⁾ لحساب الحجم البلوري لليكاند

(HMePAI) و معقداته الفلزية المحضرة نظراً لوجود مستوي بلوري وشبكة بلورية crystalline nature

وكما يأتي:-

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

حيث تمثل D معدل الحجم البلوري،

k عامل الشكل shape factor والذي تكون قيمته عادة حوالي 0.9،

λ تمثل الطول الموجي للأشعة السينية والذي تكون قيمته $\text{CuK}\alpha = 0.154059 \text{ nm}$ ،

β تمثل العرض الكلي لنصف الارتفاع الاعظم FWHM،

θ هي زاوية الانحراف

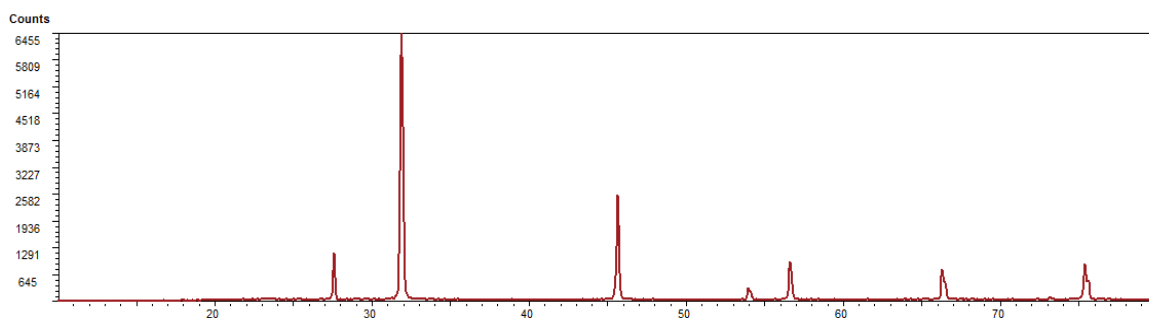
الجدول (3-14) يوضح زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة لليكاند (HMePAI) معقداته الفلزية المحضرة

| Compound | Pos. [°2Th.] | FWHM [°2Th.] | Crystallite Size D(nm) | Lattice Strain |
|------------|--------------|--------------|---------------------------|----------------|
| HL= HMePAI | 27.5869 | 0.1771 | 48.26 | 0.0031 |
| | 31.8806 | 0.2362 | 36.55 | 0.0036 |
| | 45.6412 | 0.1771 | 50.85 | 0.0018 |
| | 54.0206 | 0.2362 | 39.44 | 0.0020 |
| | 56.6248 | 0.2362 | 39.92 | 0.0019 |
| | 66.3400 | 0.3542 | 27.99 | 0.0024 |

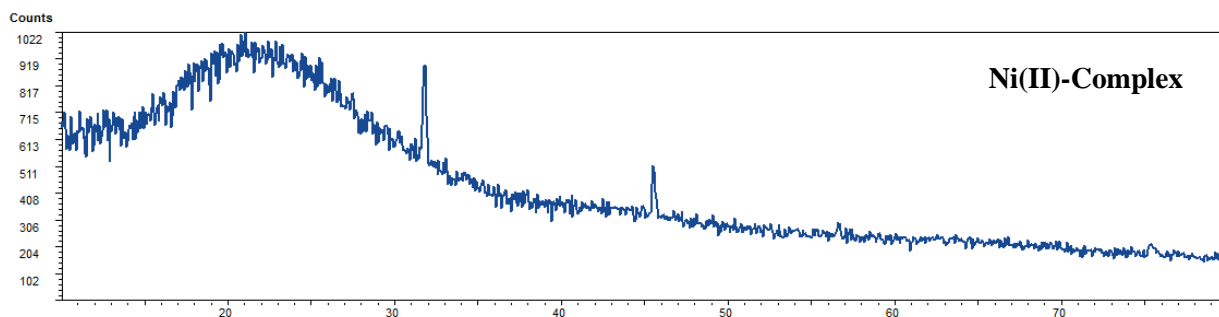
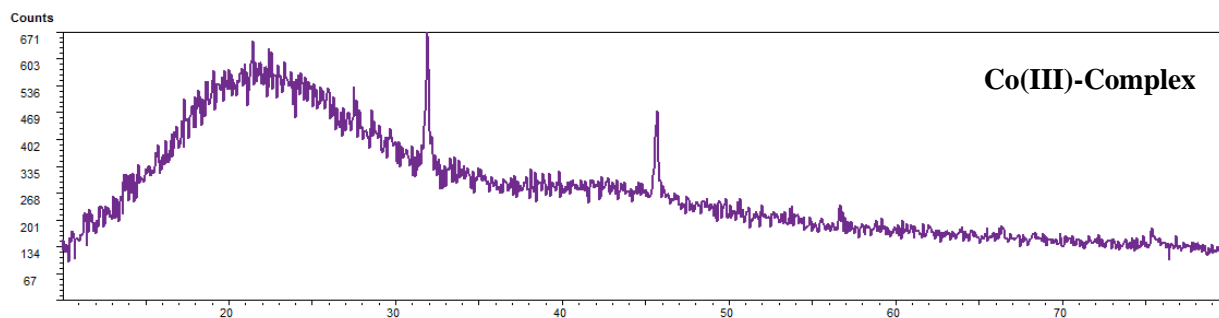
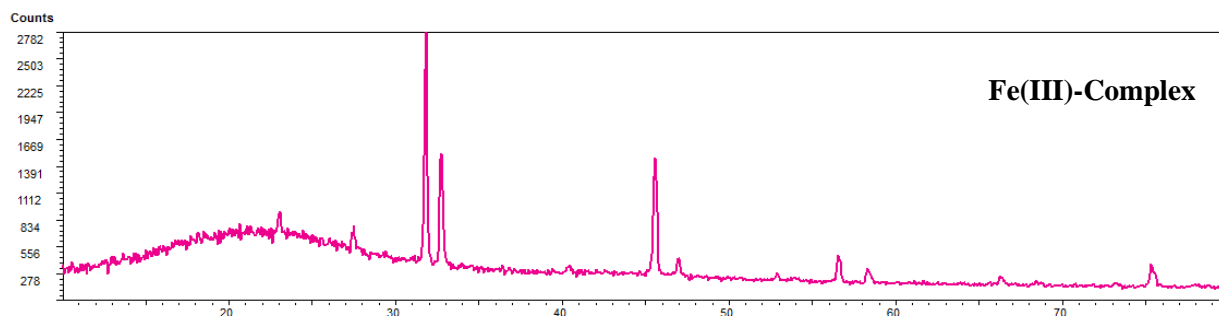
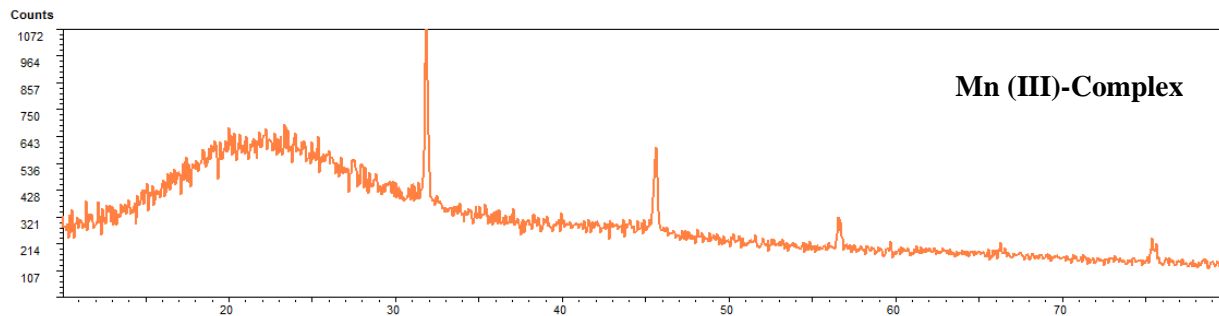
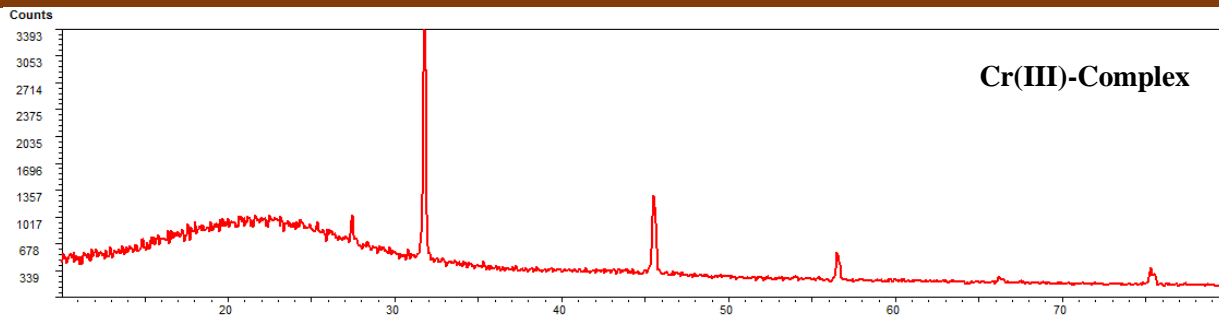
| | | | | |
|--|---------|--------|-------|--------|
| | 73.1937 | 0.1771 | 58.37 | 0.0010 |
| | 75.3998 | 0.2880 | 36.42 | 0.0016 |
| Cr(III)-Complex [Cr(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 27.4319 | 0.3542 | 24.12 | 0.0063 |
| | 31.7620 | 0.2362 | 36.54 | 0.0036 |
| | 45.5145 | 0.1771 | 50.83 | 0.0018 |
| | 56.5346 | 0.2362 | 39.9 | 0.0019 |
| | 66.2849 | 0.3542 | 27.99 | 0.0024 |
| | 75.3267 | 0.3600 | 29.12 | 0.0020 |
| Mn(II)-Complex [Mn(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 31.8420 | 0.1771 | 48.74 | 0.0027 |
| | 45.5842 | 0.2362 | 38.12 | 0.0025 |
| | 56.5969 | 0.2952 | 31.93 | 0.0024 |
| | 75.4764 | 0.4320 | 24.29 | 0.0024 |
| Fe(III)-Complex [Fe(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 23.0329 | 0.1771 | 47.84 | 0.0038 |
| | 27.4571 | 0.1771 | 48.25 | 0.0032 |
| | 31.8039 | 0.2362 | 36.54 | 0.0036 |
| | 32.7477 | 0.1771 | 48.85 | 0.0026 |
| | 45.5547 | 0.2362 | 38.11 | 0.0025 |
| | 46.9529 | 0.1771 | 51.10 | 0.0018 |
| | 56.5666 | 0.2362 | 39.90 | 0.0019 |
| | 58.3699 | 0.2952 | 32.21 | 0.0023 |
| | 66.3066 | 0.2362 | 41.97 | 0.0016 |
| | 75.3659 | 0.2880 | 36.41 | 0.0016 |
| Co(III)-Complex [Co(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂].Cl | 31.8958 | 0.1771 | 48.75 | 0.0027 |
| | 45.6464 | 0.2362 | 38.13 | 0.0024 |
| | 56.6933 | 0.4320 | 21.83 | 0.0035 |
| Ni(II)-Complex [Ni(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 31.7813 | 0.2362 | 36.54 | 0.0036 |
| | 45.5279 | 0.2160 | 41.68 | 0.0022 |
| Cu(II)-Complex [Cu(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 31.9043 | 0.1771 | 48.75 | 0.0027 |
| | 45.6348 | 0.2362 | 38.13 | 0.0024 |
| | 56.6501 | 0.3542 | 26.62 | 0.0029 |
| | 75.4511 | 0.4320 | 24.29 | 0.0024 |
| Zn(II)-Complex [Zn(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 31.8421 | 0.1771 | 48.74 | 0.0027 |
| | 45.5741 | 0.1771 | 50.84 | 0.0018 |
| | 56.6119 | 0.2952 | 31.94 | 0.0024 |
| | 75.4110 | 0.4320 | 24.28 | 0.0024 |

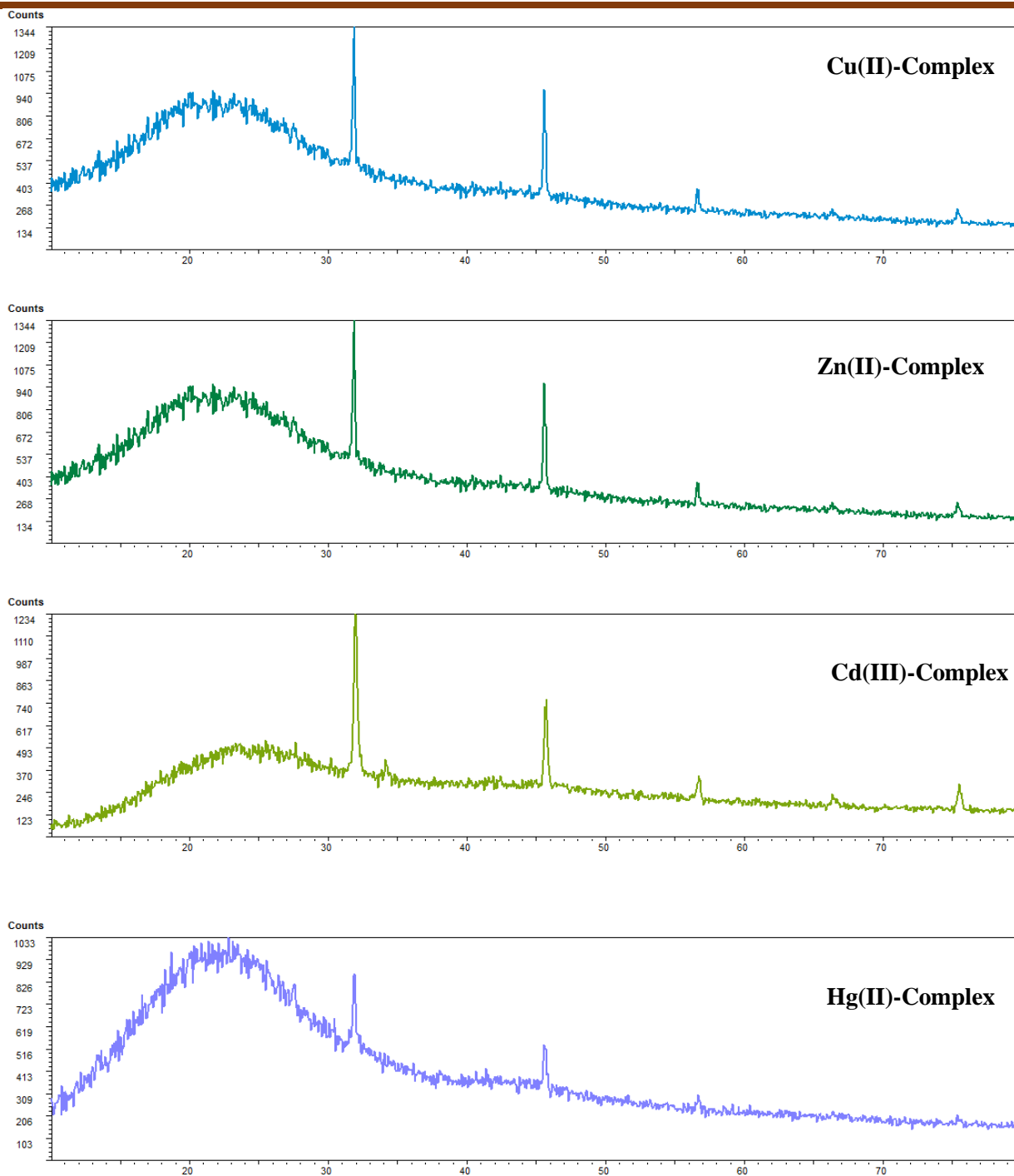
| | | | | |
|---|---------|--------|-------|--------|
| Cd(II)-Complex [Cd(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 31.9590 | 0.2952 | 29.25 | 0.0045 |
| | 34.1917 | 0.4723 | 18.39 | 0.0067 |
| | 45.6891 | 0.2952 | 30.51 | 0.0031 |
| | 56.7272 | 0.2952 | 31.95 | 0.0024 |
| | 66.4988 | 0.7085 | 14.01 | 0.0047 |
| | 75.5104 | 0.3600 | 29.16 | 0.0020 |
| Hg(II)-Complex [Hg(C ₁₀ H ₉ N ₄ O) ₂] | 31.8700 | 0.2362 | 36.55 | 0.0036 |
| | 45.6097 | 0.3600 | 25.01 | 0.0037 |

يظهر طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لليكاند ثنائي قمم تشخيصية حادة عند $2\theta = 27.5^\circ$ و $2\theta = 32^\circ$ و $2\theta = 45.5^\circ$ و $2\theta = 54^\circ$ و $2\theta = 56.5^\circ$ و $2\theta = 66.5^\circ$ و $2\theta = 73.25^\circ$ وتدل هذه القمم أعلاه على حالة البلورية crystalline nature لليكاند ، إذ قورنت أطراف حيود المعقدات مع الليكاند، ومن نتائج الجدول (3-13) المبين أعلاه ومن خلال قانون براغ فإن مسافة التباعد بين مستوياته البلورية d-spacing في طيف حيود الليكاند تختلف عند مقارنتهما مع المعقدات الفلزية إذ لوحظ إزاحة القمة الظاهرة في المعقدات الفلزية إلى قيمة زاوية الحيود الأقل بسبب زيادة مسافة التباعد بين مستويات البلورية للمعقدات (174,173).



شكل (3-43): طيف حيود الأشعة السينية لليكاند (HCIPAI)





شكل (3-44): طيف حيود الاشعة السينية للمعقدات المحضرة

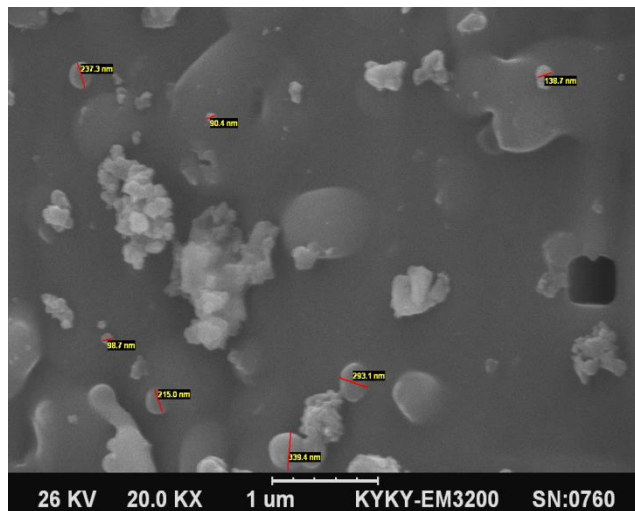
15-3 :- تحاليل مجهر المسح الالكتروني (SEM) Scanning Electron Microscopy

يستخدم مجهر المسح الالكتروني لدراسة التركيب البلوري وهيئة السطح وشكل وحجم الدقائق وتوزيع البلورات، إذ تم استخدام تقنية مجهر المسح الالكتروني لالتقاط صورة لسطوح بلورات الليكاند ومعقداته حيث أظهر اختلافاً واضحاً في التراكيب البلورية وتجانس السطح ، وتم الاعتماد في تقنية مجهر المسح الالكتروني

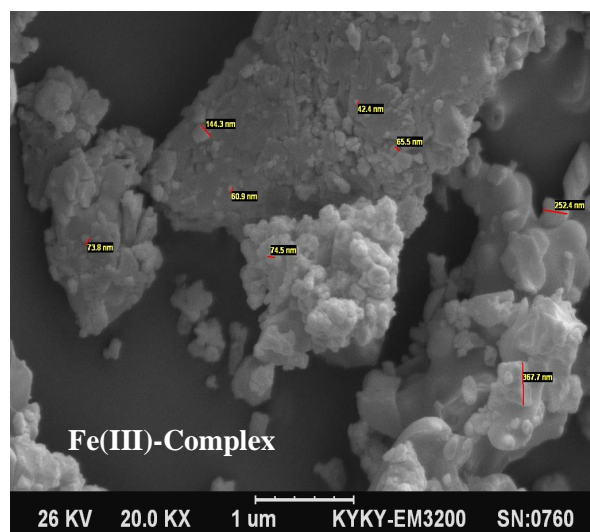
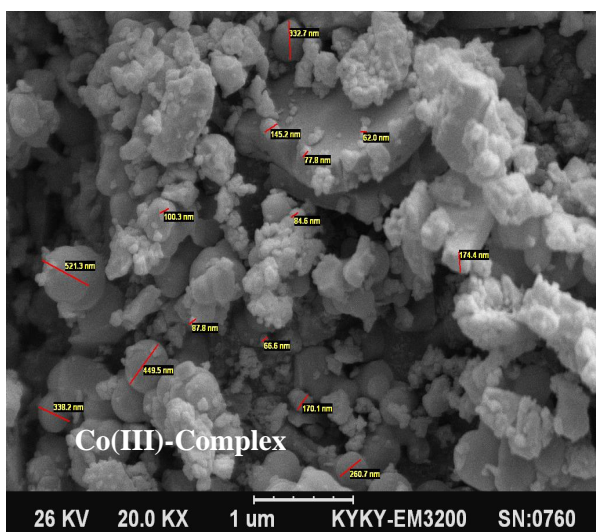
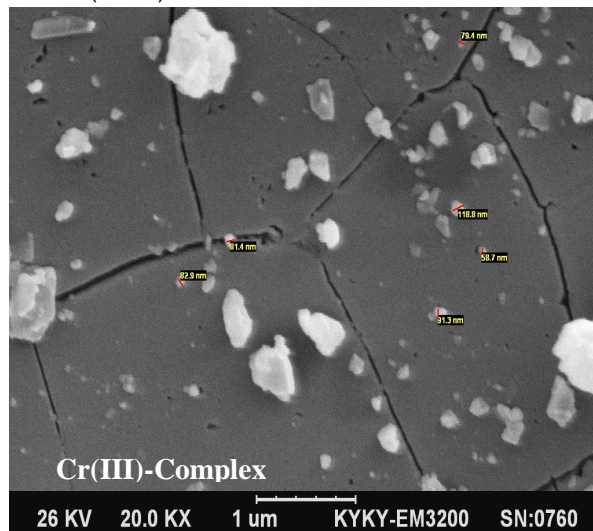
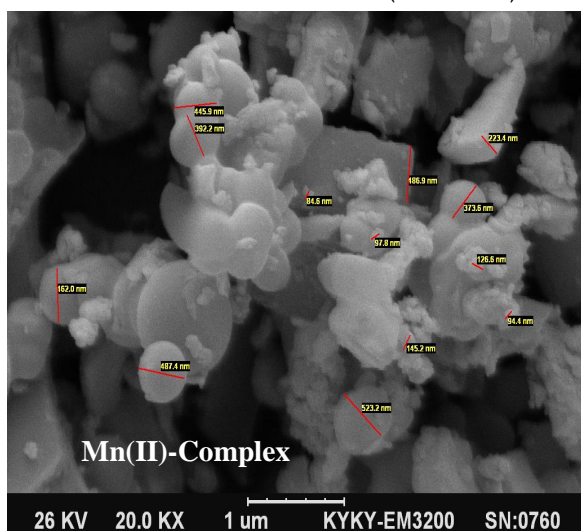
على مسافة مقطع عرضي $1 \mu\text{m}$ و قوة تكبير $\text{Mag} = 20.00 \text{ K X}$ وحسب ما موضحة في الشكلين (45-3) و (46-3) ، إذ تم دراسة خصائص سطح morphology لكل من الليكاند والمعقدات من حيث الحجم والشكل للجسيمات والتجمعات فيما بينها aggregations، إضافة لتوزيع هذه الجسيمات وذلك باستخدام تقنية المجهر الماسح الالكتروني، إذ تعتمد خصائص وفعالية كلاً الليكاند والمعقدات بشكل كبير على طبيعة وهيئة سطحه، يبين صورة تحليل SEM لليكاند له شكل محيطي كروي spherical shape وبمعدل حجم دقائق تراوح بين 85 نانومتر مع نسبة أقل من التجمعات ، وأن وجود بعض التجمعات يعود إلى عملية تكتل التي لها فعل كبير في تجمع الجسيمات الأولية، كما ومن الصعب تقادي هذه الظاهرة وذلك بسبب استخدام درجات الحرارة العالية لأجل إكمال عملية إنماء بلورات الليكاند والمعقدات (176,175).

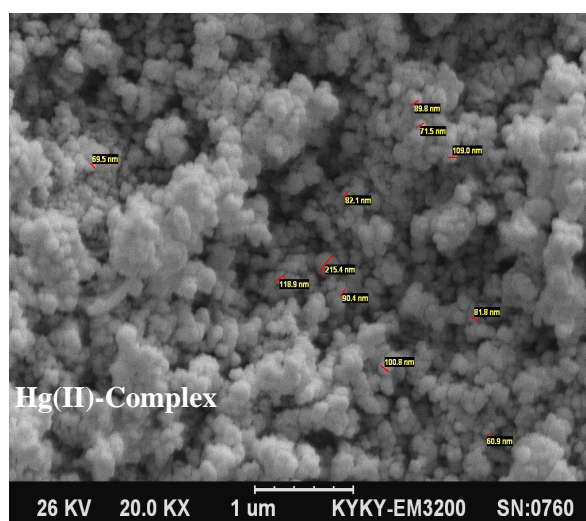
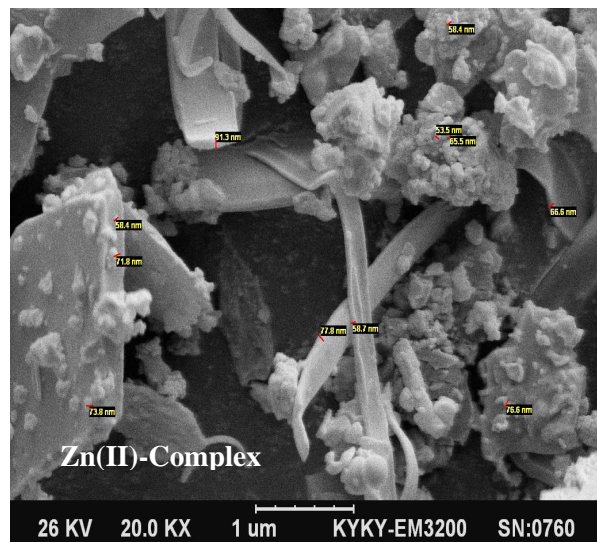
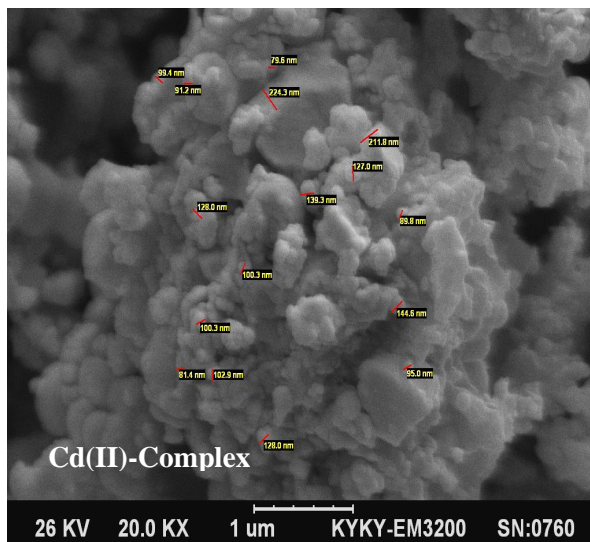
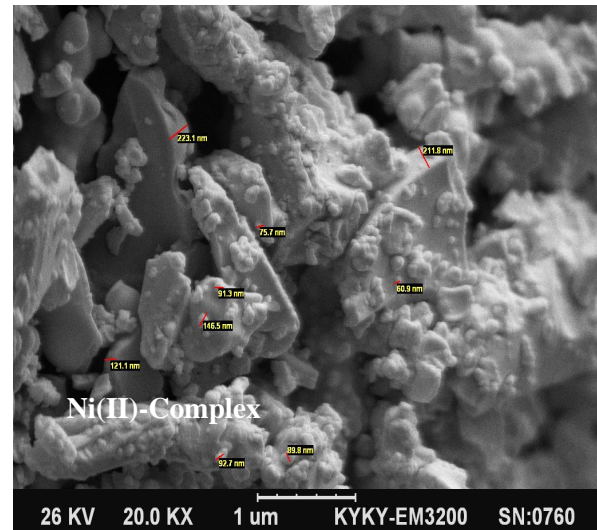
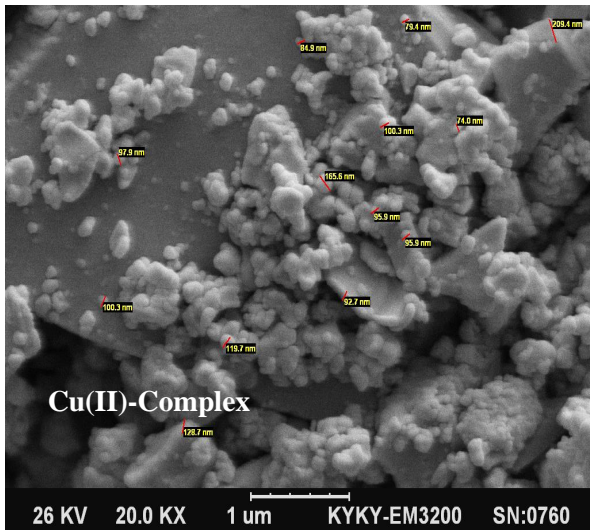
إذ إن تحليل SEM لمعقد الكروم (III) أظهره على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 175 نانومتر . اما تحليل SEM لمعقد المنغنيز (II) فقد أظهره على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 145 نانومتر . بينما تحليل SEM لمعقد الحديد (III) أظهره على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 155 نانومتر. بينما تحليل SEM لمعقد الكوبلت (III) أظهره على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 120 نانومتر. في حين تحليل SEM لمعقد النيكل (II) أظهره على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 150 نانومتر، كما ان تحليل SEM لمعقد النحاس (II) يبين لنا انه على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 160 نانومتر، بينما في جانب معقد الخارصين (II) عند دراسة تحليل SEM أظهره على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 150 نانومتر. اما تحليل SEM لمعقد الكاديوم (II) فقد أظهره على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 130 نانومتر، بينما عند اخذ تحليل SEM لمعقد

الزئبق (II) ظهر شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 125 نانومتر .



شكل (3-45): صور SEM للجكاند (HMePAI)





شكل (3-46): صور SEM للمعقدات المحضرة

1-4- فحص السمية و الحيوية الخلوية (MTT):-**Cell viability and Cytotoxicity Assay(MTT):-**

عرضت الخط الخلوي السرطاني للكبد(HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية (WRL) لتراكيز تراوحت بين(1.5µg - 400 µg \ ml) لكل من مركبي الليكاند و معقده مع النيكل لمدة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م. كما وتم تقييم مدى التأثير السمي باستخراج النسبة المئوية لمعدل تثبيط النمو (Inhibition Rate) مقارنة بالسيطرة (نموها 100%).

1-1-4- تأثير الليكاند (HMePAI) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد(HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية(WRL):

يبين الجدول (1-4) تأثير الليكاند (HMePAI) على نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد(HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية(WRL) حيث وجدت أقل نسبة تثبيط لنمو الخلايا عند التركيز 25 µg \ ml وأعلى نسبة للتثبيط عند التركيز 400 µg \ ml لخلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية(WRL) و للعلم استعملت الخلايا الاعتيادية للمقارنه مع الخلايا السرطانية للكبد و بيان مدى امكانية استعماله كدواء.

وكما لوحظ ان نسب التثبيط للليكاند (HMePAI) تختلف حسب نوع الخط الخلوي ، إذ يتراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع الليكاند بين (99.62% - 31.06%) لخلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد(HepG2)، وبين (99.58% - 75.85 %) لخلايا الخط الخلوي الاعتيادي(WRL). كما لوحظ أعلى نسبة تثبيط للليكاند للخط الخلوي السرطاني

للكبد (**HepG2**) عند التركيز $400 \mu\text{g} \setminus \text{ml}$ إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع الليكاند 31.06% بينما لوحظ أن أعلى نسبة تثبيط لليكاند (**HMePAI**) للخط الخلوي الاعتيادي (**WRL**) بنفس التركيز أعلاه إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع الليكاند هي 75.85% .

جدول (1-4) تأثير الليكاند على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد **HepG2** و مقارنتها مع خط الخلايا الاعتيادية لنفس التركيز باستخدام اختبار **MTT** لفترة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م°

| التركيز المستخدمة ($\mu\text{g} \setminus \text{ml}$) \ النسبة المئوية لمعدل الخلايا الحية (المعدل \pm الخطأ القياسي) | | | | | الخطوط الخلوية |
|---|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| 25 | 50 | 100 | 200 | 400 | |
| 99.62 ± 1.025 | 93.87 ± 1.478 | 76.93 ± 2.650 | 53.46 ± 1.940 | 31.06 ± 1.872 | خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 |
| 99.58 ± 0.9146 | 95.45 ± 0.7687 | 96.72 ± 2.148 | 84.95 ± 1.075 | 75.85 ± 3.364 | خلايا الخط الخلوي الطبيعي WRL |

1-4-2- تأثير معقد النيكل مع الليكاند (**HMePAI**) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية

للكبد (**HepG2**) و كذلك الخلايا الاعتيادية (**WRL**):

فقد وجدت أقل نسبة تثبيط لنمو الخلايا عند التركيز $25 \mu\text{g} \setminus \text{ml}$ وأعلى نسبة للتثبيط عند التركيز $400 \mu\text{g} \setminus \text{ml}$ لخلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (**HepG2**) و كذلك الخلايا الاعتيادية (**WRL**) و للعلم استعملت الخلايا الاعتيادية للمقارنة مع الخلايا السرطانية للكبد و بيان مدى إمكانية استعماله كدواء.

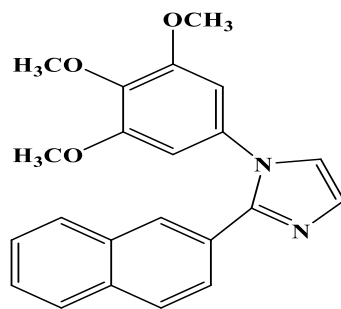
وقد لوحظ أن نسب التثبيط لليكاند (HMePAI) تختلف حسب نوع الخط الخلوي ، إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع (معدن النيكل مع الليكاند) بين (47.07% - 99.62%) لخلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2)، و بين (90.86 % - 99.57%) لخلايا الخط الخلوي الاعتيادي (WRL). كما لوحظ أعلى نسبة تثبيط لليكاند للخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2) عند التركيز 400 µg/ml إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع الليكاند 47.07 % بينما لوحظ أن أعلى نسبة تثبيط لليكاند للخط الخلوي الاعتيادي (WRL) بنفس التركيز أعلاه إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع الليكاند 90.86 % و يوضح الجدول (2-4) تأثير معدن النيكل مع الليكاند (HMePAI) على نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية (WRL).

جدول (2-4) تأثير معدن النيكل مع الليكاند على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 و مقارنتها

مع خط الخلايا الاعتيادية لنفس التركيز باستخدام اختبار MTT لفترة 24 ساعة ودرجة حرارة 37م.

| التركيز المستخدمة (µg \ ml) \ النسبة المئوية لمعدل الخلايا الحية (المعدل ± الخطأ القياسي) | | | | | الخطوط الخلوية |
|---|------------------|------------------|------------------|-----------------|--|
| 25 | 50 | 100 | 200 | 400 | |
| 99.62 ±1.025 | 95.41 ±.4547 | 85.64 ±1.643 | 66.43 ±2.509 | 47.07 ±2.652 | خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 |
| 99.57 ±0.4550 | 95.25 ±0.6013 | 95.72 ±0.7588 | 95.76 ±0.5190 | 90.86 ±2.208 | خلايا الخط الخلوي الطبيعي للكبد WRL |

أوضحت النتائج ظهور تأثيرات سمية على نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية لجميع تراكيز الليكاند ويعزى هذا التأثير التثبيطي لليكاند إلى احتوائه على حلقة الأميدازول الذي له فعالية في تثبيط نمو الخلايا السرطانية أو توقف نموها، ومن دراسات سابقة لمركبات جديدة تحتوي على الاميدازول ومن ثم دراسة تأثيراتها الدوائية حيث استخدمت مركبات الاميدازول كمضاد للسرطان حيث تمكنت البحوث الحديثة من تحضير مركبات تسمى النكلوزيدات المشتقة من تايازوفورين (Tiazofurin) وقد وجد أن المركب اميدازوفورين لديه القدرة كعلاج للسرطان^(79, 177). وأيضا حضرت العديد من المركبات الأخرى الحاوية على حلقة الاميدازول وقد أظهرت نتائج الفحوصات لهذه المركبات بأن لها تأثيراً ذا فعالية حيوية قوية⁽⁸⁰⁾. و قد تبين ان لهذه المركبات القدرة على علاج أنواع مختلفة من السرطانات مثل سرطان الدم و سرطان الرئة و سرطان الرقبة و كذلك أنواع أخرى من السرطانات و كذلك تضخم الكبد، و من هذه المركبات مركبات اميدات النفثال خماسي الحلقة (pentacyclcnaphthalimides)⁽⁸¹⁾. كذلك تم تحضير مركبات جديدة للاميدازول حيث أظهرت هذه المركبات فعاليتها الحيوية ضد سرطان الثدي ، حيث أظهرت النتائج أن طبيعة المجاميع الكيميائية الموجودة ضمن بنية المركبات لها دور كبير في تحديد فعالية هذه المركبات ، فإذا كانت هذه المجموعة قاعدية كان لهذه المركبات فعالية كبيرة في الحد من انتشار هذا المرض⁽⁸²⁾ و كذلك سرطان الخلايا اللمفاوية ومن بين هذه المركبات المركب 2-نفثاليل-1-(3,4,5-ثلاثي ميثوكسي فنل)-H1-اميدازول⁽⁸³⁾ الموضحة صيغته التركيبية في أدناه:

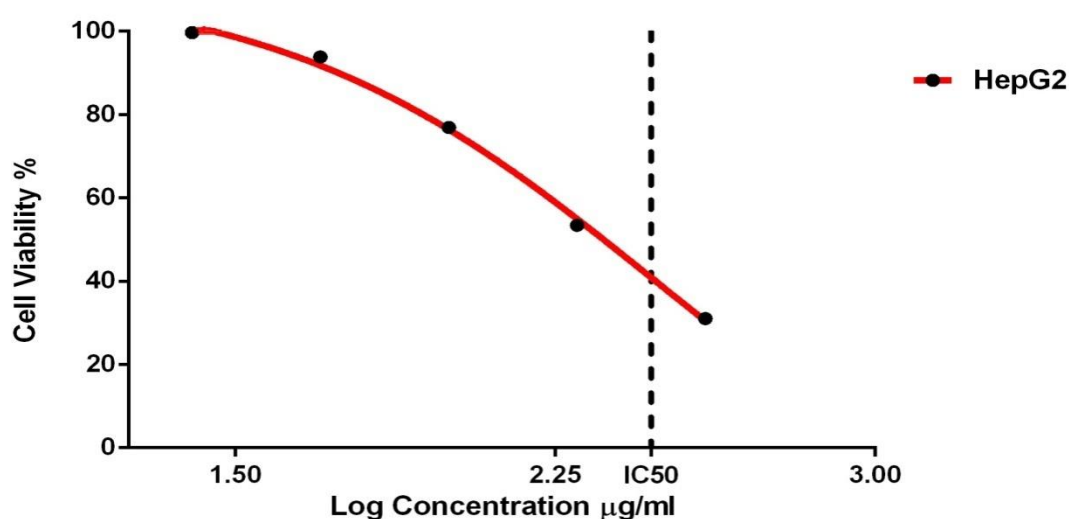


2-naphthyl-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1H-imidazol

حيث أنها تمتلك سمية عالية ضد الخلايا للخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و الاعتيادية للكبد (WRL). تباينت سمية الخلايا السرطانية من خط خلوي إلى آخر و يرجع ذلك إلى اختلاف خلايا الخطوط الخلوية السرطانية و الاعتيادية في مستقبلاتها، حيث إن جزيئة الاميدازول تمتلك القابلية التثبيطية ضد الخلايا السرطانية و الاعتيادية وذلك بالتأثير على مستقبلات معينة على أسطح هذه الخلايا ومن خلال تلك المستقبلات تكون الخلايا مستجيبة للموت الخلوي المبرمج Apoptosis⁽¹⁸⁰⁾.

كما بينت النتائج أن نوع وتركيز المركب المستخدم عاملان مهمان في تحديد نسبة تثبيط الخلايا. إذ وجد أن زيادة تركيز كلا المركبين الليكاند و معقد النيكل مع الليكاند (II) يزيد من نسبة تثبيط نمو الخلايا للخطوط السرطانية و الاعتيادية ويطلق على هذه الظاهرة بالاعتماد على الجرعة Dose dependent، وهذا يتفق مع ما توصل إليه الكثير من العلماء^(179,178) حيث يزداد معدل الفعالية بزيادة التركيز وكما مبين في الأشكال (1-4)، (4-4) وكذلك نلاحظ في جميع الجداول كلما زاد التركيز زاد عدد الخلايا المقتولة و قل عدد الخلايا الحية وكما مبين في الصف رقم اربعة في جميع الجداول مع العلم ان عملية تفاعل التراكيز المختلفة لمركبات الليكاند ومعقده مع النيكل (II) يتم تكرارها ثلاث مرات (تسمى ثلاثة مكررات) و كما مبين في الصف رقم واحد في جميع الجداول وكذلك نشير إلى الصف رقم ستة الذي يبين نسبة الخطأ زاد او ناقص بمقدار

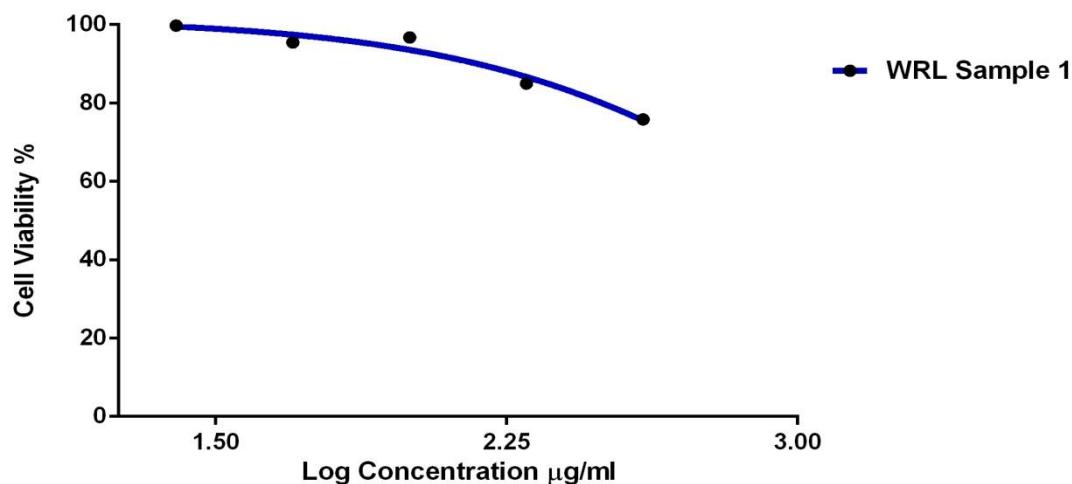
معين (\pm) في جميع الجداول و من الأمور التي تلاحظ من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من خلال تفاعل الليكاند و معقده مع النيكل (II) مع الخلايا السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية للكبد (WRL) انه بعد ان يصبح التركيز أقل من $25 \mu\text{g} \setminus \text{ml}$ لم يعد هناك تأثير لهذه المركبات على الخلايا الحية السرطانية و الاعتيادية وكما مبين في الصف رقم اربعة في جميع الجداول.



الشكل (1-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) و التركيز لليكاند (HMePAI)

الجدول (3-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) و التركيز لليكاند

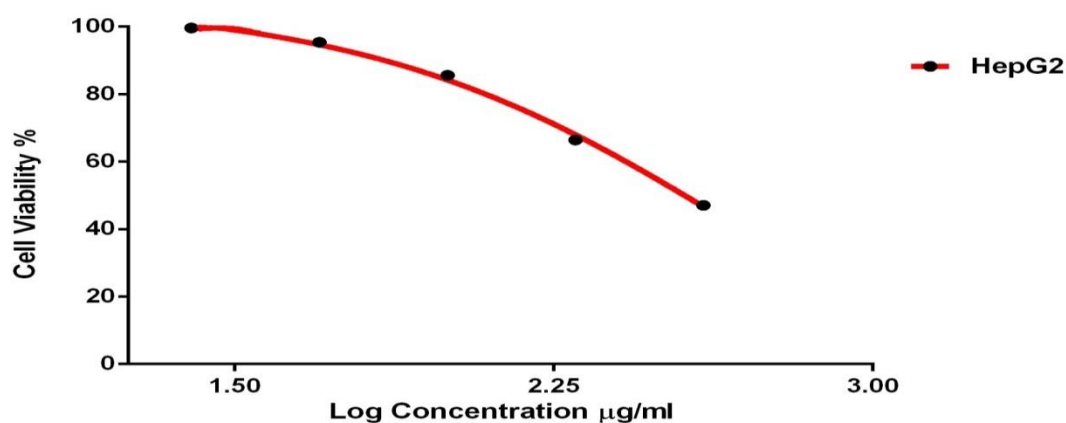
| | | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
|----|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-----|
| | | 400 | 200 | 100 | 50 | 25 | 12.5 | 6.25 | 3.125 | 1.5 |
| | | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y |
| 1 | Number of values | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 4 | Mean | 31.06 | 53.46 | 76.93 | 93.87 | 99.62 | | | | |
| 5 | Std. Deviation | 3.243 | 3.360 | 4.590 | 2.559 | 1.775 | | | | |
| 6 | Std. Error of Mean | 1.872 | 1.940 | 2.650 | 1.478 | 1.025 | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | |
| 8 | Lower 95% CI of mean | 23.00 | 45.12 | 65.53 | 87.51 | 95.21 | | | | |
| 9 | Upper 95% CI of mean | 39.11 | 61.81 | 88.33 | 100.2 | 104.0 | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | |
| 11 | Sum | 93.17 | 160.4 | 230.8 | 281.6 | 298.9 | | | | |



الشكل (2-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) و التركيز لليكاند

الجدول (4-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) و التركيز لليكاند

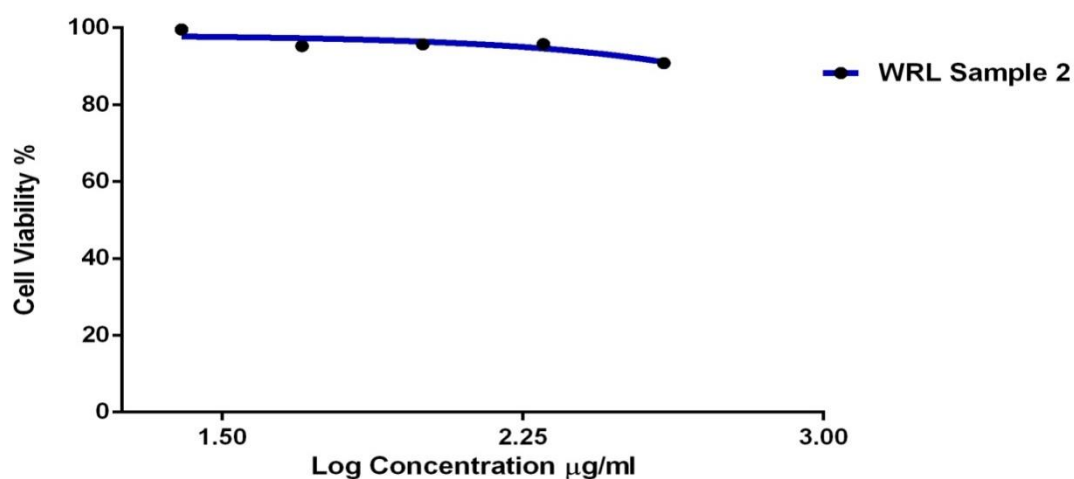
| | | A | B | C | D | E | F | G | H |
|----|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| | | 400 | 200 | 100 | 50 | 25 | 31.2 | 15.7 | 7.35 |
| | | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y |
| 1 | Number of values | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | Mean | 75.85 | 84.95 | 96.72 | 95.45 | 99.58 | | | |
| 5 | Std. Deviation | 5.827 | 1.863 | 3.720 | 1.331 | 1.584 | | | |
| 6 | Std. Error of Mean | 3.364 | 1.075 | 2.148 | 0.768 | 0.914 | | | |
| 7 | | | | | 7 | 6 | | | |
| 8 | Lower 95%CI of mean | 61.37 | 80.33 | 87.48 | 92.14 | 95.65 | | | |
| 9 | Upper 95%CI of mean | 90.32 | 89.58 | 106.0 | 98.75 | 103.5 | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | Sum | 227.5 | 254.9 | 290.2 | 286.3 | 298.8 | | | |



الشكل (3-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) و تركيز معقد النيكل (II)

الجدول(5-4)يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد(HepG2) وتركيز معقد النيكل(II)

| | | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
|----|---------------------|-------|-------|-------|--------|-------|------|------|-------|-----|
| | | 400 | 200 | 100 | 50 | 25 | 12.5 | 6.25 | 3.125 | 1.5 |
| | | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y |
| 1 | Number of values | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 4 | Mean | 47.07 | 66.43 | 85.64 | 95.41 | 99.62 | | | | |
| 5 | Std. Deviation | 4.593 | 4.345 | 2.845 | 0.7875 | 1.775 | | | | |
| 6 | Std. Error of Mean | 2.652 | 2.509 | 1.643 | 0.4547 | 1.025 | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | |
| 8 | Lower 95%CI of mean | 35.66 | 55.63 | 78.57 | 93.45 | 95.21 | | | | |
| 9 | Upper 95%CI of mean | 58.48 | 77.22 | 92.71 | 97.37 | 104.0 | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | |
| 11 | Sum | 141.2 | 199.3 | 256.9 | 286.2 | 298.9 | | | | |



الشكل (4-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد(WRL) وتركيز معقد النيكل(II)

الجدول(6-4)يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد(WRL) وتركيز معقد النيكل(II)

| | | A | B | C | D | E | F | G | H |
|----|---------------------|-------|--------|--------|--------|--------|------|------|------|
| | | 400 | 200 | 100 | 50 | 25 | 31.2 | 15.7 | 7.35 |
| | | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y | Y |
| 1 | Number of values | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | Mean | 90.86 | 95.76 | 95.72 | 95.25 | 99.57 | | | |
| 5 | Std. Deviation | 3.825 | 0.8989 | 1.314 | 1.042 | 0.7881 | | | |
| 6 | Std. Error of Mean | 2.208 | 0.5190 | 0.7588 | 0.6013 | 0.4550 | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | Lower 95%CI of mean | 81.36 | 93.52 | 92.45 | 92.67 | 97.61 | | | |
| 9 | Upper 95%CI of mean | 100.4 | 97.99 | 98.98 | 97.84 | 101.5 | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | Sum | 272.6 | 287.3 | 287.2 | 285.8 | 298.7 | | | |

لقد وجد في بعض الدراسات حالة عكسية بخلاف ما توصلنا إليه في نتائج دراستنا هذه حيث وجد كلما زاد التركيز تقل نسبة تثبيط الخلايا السرطانية أي إن العلاقة عكسية بين التركيز ونسبة التثبيط وهذه الحالة تسمى بالتضادية في تأثير الجرعات (Hormesis) و هي ظاهرة بايولوجية شائعة في علم السموم، تتميز بوجود تعاكس بعمل الجرعات الواطئة بالمقارنة مع الجرعات العالية حيث يتم الاستفادة من هذه الظاهرة في تأثير الجرعات من الجرعات الواطئة لبعض المركبات السامة أو الملوثات في علاج بعض الأمراض المستعصية كالسرطان والزهايمر إذ إن للجرعات الواطئة من بعض المركبات القدرة على قتل الخلايا السرطانية دون التأثير في الخلايا الطبيعية⁽¹⁸¹⁾.

اعتمد التأثير التثبيطي على التراكيز الواطئة أكثر من التراكيز العالية وهذا يعتمد على عدة عوامل منها تركيز المادة والوزن الجزيئي إذ انه كلما كان تركيز المادة قليلاً كلما سهل ذلك اختراقها للغشاء الخارجي في جدار الخلية ولكن ليس للحد من التخفيف الذي يفقدها فاعليتها السمية وكما بينا في أعلاه⁽¹⁸²⁾.

كما بينت النتائج أن نوع المركب يلعب دوراً مهماً في نسبة تثبيط نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية و الاعتيادية حيث نلاحظ هنالك فروقات واضحة بين الليكاند ومعقده مع النيكل (II) و كما مبين في الجداول من (4 - 1) إلى (4 - 4) حيث وجد ان كلا المركبين يؤثر على نمو خلايا الخطوط السرطانية و الاعتيادية وبنفس التراكيز ومدة التعرض ولكن نلاحظ ان معقد النيكل (II) مع الليكاند (HMePAI) أفضل من الليكاند نفسه لأنه يحافظ على نسبة خلايا طبيعية (WRL) أعلى مما يحافظ عليه الليكاند و هذا شيء مهم جداً في هذا المجال وكما موضح في الجدولين (4 - 2) و (4 - 4) أعلاه كما نلاحظ ان الليكاند له فعالية

سمية ضد الخلايا السرطانية للخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2) أعلى من فعالية معقد النيكل (II) وكما موضح في الجدولين (4 - 1) (4 - 3) أعلاه.

مما تقدم يتضح بأن لليكاند سمية خلوية ضد الخلايا السرطانية أفضل من معقد النيكل (II) فقد تم استخدام الليكاند (HMePAI) ومعقده مع النيكل في اختبار MTT لغرض معرفة آلية تأثير الليكاند و معقده مع النيكل على الخلايا السرطانية وآلية حث الخلايا السرطانية على الموت الخلوي المبرمج Apoptosis وفي أي طور من أطوار دورة الخلية السرطانية يحثها على التوقف.

ومن الأمور المهمة التي يجب الإشارة إليها والتي تم التوصل لها من خلال الفحوصات التي أجريت بين مركبات الليكاند و معقده مع النيكل (II) و بين خلايا الخطوط السرطانية (HepG2) هو ما يسمى التركيز المثبط النصفى (Inhibition Concentration Fifty) و الذي يرمز له (IC50) حيث ان هذا التركيز يقتل نصف الخلايا تقريبا حيث نلاحظ في حالة تفاعل الليكاند مع خط الخلايا السرطانية للكبد (HepG2) فإن التركيز المثبط النصفى يساوي 299.9 µg \ ml حيث نلاحظ ان التركيز المثبط النصفى (IC50) يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبين في الشكل (4-1) و الجدول (4-3) و الصف رقم سته في الجدول (4-7).

الجدول(7-4):يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى(IC50)لليكاند وخلايا الخط السرطاني للكبد(HepG2).

| Nonlin fit | | A HePG ₂ |
|------------|--|------------------------|
| | | Y |
| 1 | Log(inhibitor) vs. response (three parameters) | |
| 2 | Best-fit values | |
| 3 | Bottom | -30.76 |
| 4 | Top | 112.2 |
| 5 | Log IC50 | 2.477 |
| 6 | IC50 | 299.9 |
| 7 | Span | 143.0 |
| 8 | Std. Error | |
| 9 | Bottom | 17.38 |
| 10 | Top | 3.433 |
| 11 | Log IC50 | 0.1213 |
| 12 | Span | 15.08 |
| 13 | 95% confidence Intervals | |
| 14 | Bottom | -105.5 to 44.02 |
| 15 | Top | 97.44 to 127.0 |
| 16 | Log IC50 | 1.955 to 2.999 |
| 17 | IC50 | 90.16 to 997.4 |
| 18 | Span | 78.08 to 207.9 |
| 19 | Goodness of fit | |
| 20 | Degrees of freedom | 2 |
| 21 | R square | 0.9970 |
| 22 | Absolute Sum of Square | 9.832 |
| 23 | Sy.x | 2.217 |
| 24 | | |
| 25 | Number of points | |
| 26 | Analyzed | 5 |

و بالمقارنة مع خلايا الخط الاعتيادي للكبد(WRL) نلاحظ ان التركيز المثبط النصفى في حالة

تفاعل الليكاند مع خط الخلايا الاعتيادي للكبد(WRL) يساوي 1236 µg \ ml وهذه تعتبر

نتيجة جيدة أي ان الليكاند يقتل الخلايا السرطانية و يكون تأثيره قليلاً جداً على الخلايا

الاعتيادية لانها تحتاج إلى تركيز عالٍ حتى يقتل نصفها حيث يبلغ حوالي اربعة أضعاف

التركيز المطلوب لقتل نصف الخلايا السرطانية و هذه النتيجة مهمة في مجال بحثنا هذا وكذلك

نلاحظ ان التركيز المثبط النصفى(IC50) لا يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبين

في الشكل (2-4) و الجدول (4-4) و الصف رقم ستة في الجدول (4-8) .

الجدول (4-8) يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لليكاند وخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL).

| Nonlin fit | | A WRL |
|------------|--|-----------------------|
| | | Y |
| 1 | Log(inhibitor) vs. response (three parameters) | |
| 2 | Best-fit values | |
| 3 | Bottom | -4.703 |
| 4 | Top | 101.5 |
| 5 | Log IC50 | 3.092 |
| 6 | IC50 | 1236 |
| 7 | Span | 106.2 |
| 8 | Std. Error | |
| 9 | Bottom | 192.7 |
| 10 | Top | 3.380 |
| 11 | Log IC50 | 1.057 |
| 12 | Span | 190.2 |
| 13 | 95% confidence Intervals | |
| 14 | Bottom | -833.9 to 824.5 |
| 15 | Top | 86.96 to 116.0 |
| 16 | Log IC50 | -1.454 to 7.638 |
| 17 | IC50 | 0.03512 to 4.348e+007 |
| 18 | Span | -712.2 to 924.6 |
| 19 | Goodness of fit | |
| 20 | Degrees of freedom | 2 |
| 21 | R square | 0.9566 |
| 22 | Absolute Sum of Square | 16.96 |
| 23 | Sy.x | 2.912 |
| 24 | | |
| 25 | Number of points | |
| 26 | Analyzed | 5 |

وكما نلاحظ في حالة تفاعل معقد النيكال (II) مع الليكاند مع خط الخلايا السرطانية

للكبد (HepG2) فإن التركيز المثبط النصفى يساوي $1476.2 \mu\text{g} / \text{m}$ حيث نلاحظ ان التركيز

المثبط النصفى (IC50) لا يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما ميبين في الشكل (4-3) و

الجدول (4-5) و الصف رقم سته في الجداول (4-9).

الجدول(4-9)يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50)لمعقد النيكل مع الليكاند وخلايا الخط السرطاني للكبد(HepG2).

| Nonlin fit | | A HePG ₂ |
|------------|--|------------------------|
| | | Y |
| 1 | Log(inhibitor) vs. response (three parameters) | |
| 2 | Best-fit values | |
| 3 | Bottom | -25.55 |
| 4 | Top | 107.3 |
| 5 | Log IC50 | 2.678 |
| 6 | IC50 | 476.2 |
| 7 | Span | 132.8 |
| 8 | Std. Error | |
| 9 | Bottom | 25.56 |
| 10 | Top | 2.396 |
| 11 | Log IC50 | 0.1544 |
| 12 | Span | 23.86 |
| 13 | 95% confidence Intervals | |
| 14 | Bottom | -135.5 to 84.44 |
| 15 | Top | 96.97 to 117.6 |
| 16 | Log IC50 | 2.013 to 3.342 |
| 17 | IC50 | 103.1 to 2199 |
| 18 | Span | 30.14 to 235.5 |
| 19 | Goodness of fit | |
| 20 | Degrees of freedom | 2 |
| 21 | R square | 0.9967 |
| 22 | Absolute Sum of Square | 6.257 |
| 23 | Sy.x | 1.769 |
| 24 | | |
| 25 | Number of points | |
| 26 | Analyzed | 5 |

وبالمقارنة مع خلايا الخط الاعتيادي للكبد(WRL) نلاحظ ان التركيز المثبط النصفى في حالة تفاعل معقد النيكل(II) مع خط الخلايا الطبيعية للكبد (WRL) يساوي $142711 \mu\text{g/ml}$ و هذه تعتبر نتيجة ممتازة أي أن معقد النيكل(II) مع الليكاند يقتل الخلايا السرطانية و يكون تأثيره غير محسوس على الخلايا الاعتيادية لأنها تحتاج إلى تركيز عالٍ جدا حتى يقتل نصفها حيث يبلغ حوالي ثلاثمائة ضعف التركيز المطلوب لقتل نصف الخلايا السرطانية و هذه النتيجة مهمة في مجال بحثنا حيث نلاحظ ان التركيز المثبط النصفى (IC50) لا يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبين في الشكل (4-4) و الجدول (4-6) و الصف رقم ستة في الجدول (4-10).

الجدول(2-10)يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50)لمعقد النيكل مع الليكاند وخلايا الخط الاعتيادي للكبد(WRL)

| | Nonlin fit | A WRL |
|----|--|----------------|
| 1 | Log(inhibitor) vs. response (three parameters) | Ambiguous |
| 2 | Best-fit values | |
| 3 | Bottom | ~-2426 |
| 4 | Top | 98.17 |
| 5 | Log IC50 | ~-5.154 |
| 6 | IC50 | ~-142711 |
| 7 | Span | ~-2524 |
| 8 | Std. Error | |
| 9 | Bottom | ~-1.449e+006 |
| 10 | Top | 2.259 |
| 11 | Log IC50 | ~-250.0 |
| 12 | Span | ~-1.449e+006 |
| 13 | 95% confidence Intervals | |
| 14 | Bottom | (Very wide) |
| 15 | Top | 88.45 to 107.9 |
| 16 | Log IC50 | (Very wide) |
| 17 | IC50 | (Very wide) |
| 18 | Span | (Very wide) |
| 19 | Goodness of fit | |
| 20 | Degrees of freedom | 2 |
| 21 | R square | 0.7561 |
| 22 | Absolute Sum of Square | 9.329 |
| 23 | Sy.x | 2.160 |
| 24 | | |
| 25 | Number of points | |
| 26 | Analyzed | 5 |

Biological activity:-

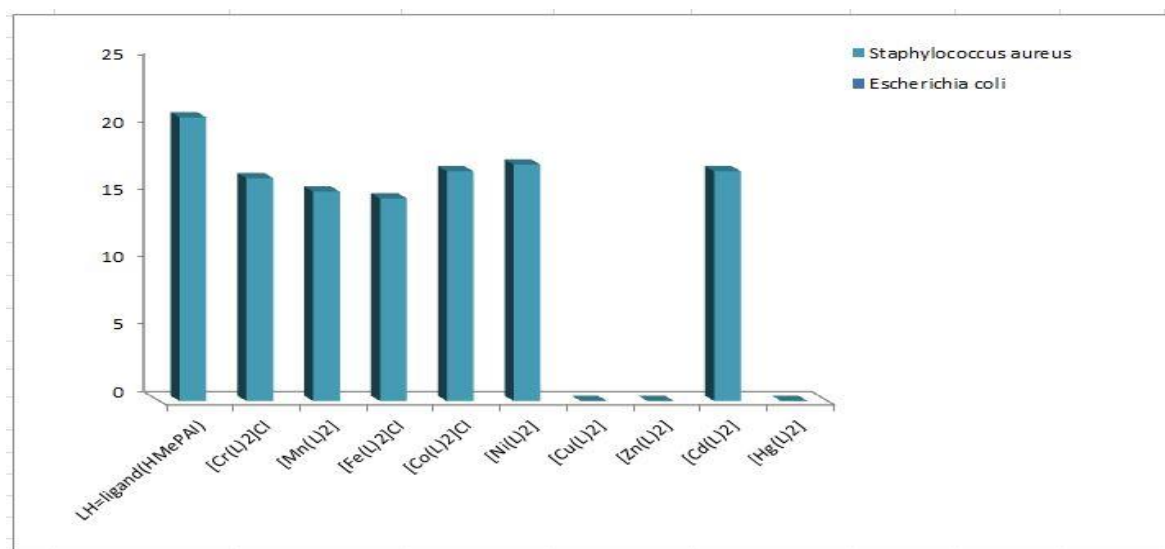
4-2-الفعالية البيولوجية:-

من أجل دراسة تأثير الفعالية البيولوجية لليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية المحضرة مع أيونات $\text{Cr}^{(III)}$ و $\text{Mn}^{(II)}$ و $\text{Fe}^{(III)}$ و $\text{Co}^{(III)}$ و $\text{Ni}^{(II)}$ و $\text{Cu}^{(II)}$ و $\text{Zn}^{(II)}$ و $\text{Cd}^{(II)}$ و $\text{Hg}^{(II)}$ فقد استخدم نوعان من البكتريا المرضيه، عزلت كلياً من حالات مرضية بشرية، وهذه البكتريا هي *Staphylococcus aureuse* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصيغة كرام Gram positive Bacteria وبكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصيغة كرام Gram Negative Bacteria. أعمدت طريقة الحفر(wells) في حساب التأثير المثبط أو القاتل، حيث تتضمن عمل ثلاث حفر بقطر 6mm بواسطة الثاقب الفليني Cork Borer ثم يفاص قطر التنشيط بواسطة المسطرة حيث جرت عملية تنمية البكتريا في وسط الـ (Mueller-Hinton ager) بدرجة 37م، وقد أدرجت نتائج التنشيط في الجدول (4-9) والشكل (2-5) و الشكل (4-5) حيث نلاحظ ان الليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية المحضرة ليس لها تأثير على الفعالية البيولوجية لبكتريا *Escherichia coli* بينما نلاحظ ان الليكاند ومعقداته الفلزية

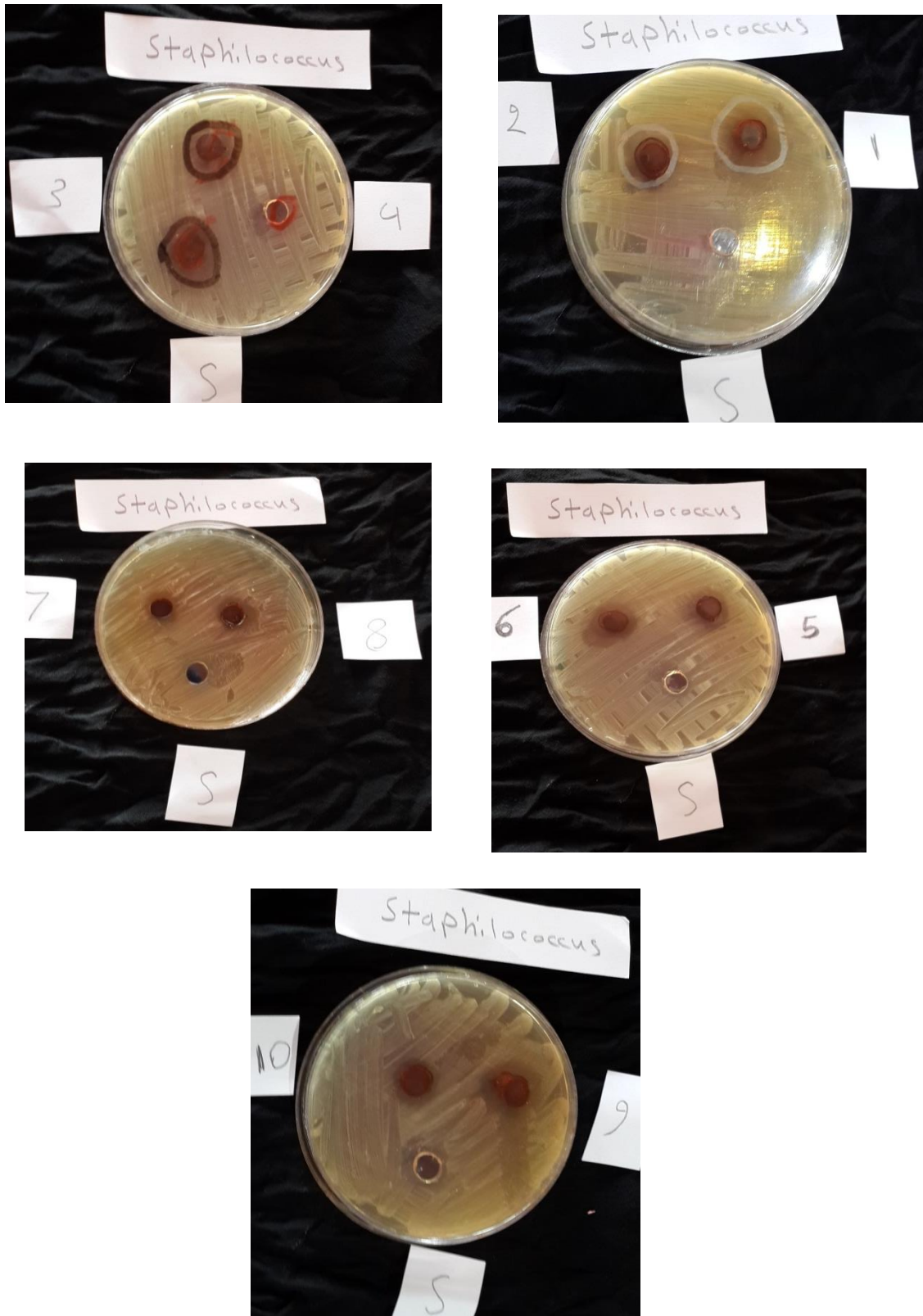
المحضرة لها تأثير على الفعالية البيولوجية لبكتريا *Staphylococcus aureus* باستثناء معقدات الليكاند مع النحاس و الخارصين والزنبق .

جدول (11-2):- مدى تأثير الليكاند و معقداته المذوبة في DMSO وبتركيز $mg \text{ ml}^{-2}$ على نوعين من البكتريا المرضية وهي بكتريا (*Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli*).

| compound | <i>Escherichia coli</i> | <i>Staphylococcus aureus</i> |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| LH=ligand(HMePAI) | 0 | 21 |
| [Cr(L) ₂]Cl | 0 | 16.5 |
| [Mn(L) ₂] | 0 | 15.5 |
| [Fe(L) ₂]Cl | 0 | 15 |
| [Co(L) ₂]Cl | 0 | 17 |
| [Ni(L) ₂] | 0 | 17.5 |
| [Cu(L) ₂] | 0 | 0 |
| [Zn(L) ₂] | 0 | 0 |
| [Cd(L) ₂] | 0 | 17 |
| [Hg(L) ₂] | 0 | 0 |

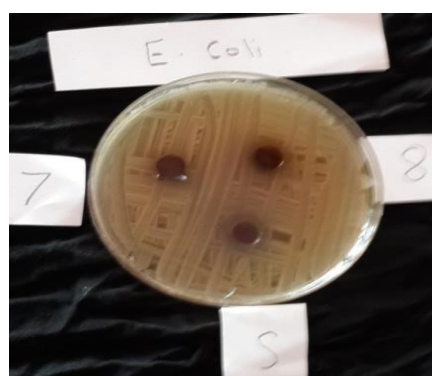
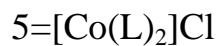
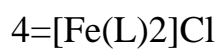
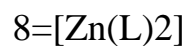
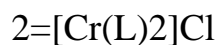


الشكل (4-5) يبين العلاقة بين التأثير البيولوجي للكاشف العضوي (HMePAI) و معقداته المحضرة مع البكتريا قيد الدراسة.



(A) *Staphylococcus aureus*

1= LH=ligand(HMePAI).



(B) Escherichia coli

1= LH=ligand(HMePAI)

2=[Cr(L)2]Cl

7=[Cu(L)2].

3=[Mn(L)2]

8=[Zn(L)2]

4=[Fe(L)2]Cl

9=[Cd(L)2]

5=[Co(L)2]Cl

10=[Hg(L)2]

6=[Ni(L)2]

S=Solvent(DMSO)

الشكل (4-6) تأثير الليكاند (HMePAI) ومعقداته الفلزية المحضرة على نمو البكتريا.

لقد لوحظ من النتائج بأن اللكاند و معقداته تملك فعالية حيوية ضد بكتريا المكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus aureus*) حيث تفسر الفعالية الحيوية للمعقدات الفلزية على أساس النظرية المخليبية و مفهوم التغلب ، حيث وفقا لمفهوم التغلب لنفاذية الخلية ، الغشاء الدهني الذي يحيط الخلية يفضل مرور المواد الذائبة دهنيا فقط ، لأنه الذوبانية الدهنية عامل مهم في السيطرة على النشاط المضاد للأحياء المجهرية (البكتريا و الفطريات) . فيما يتعلق بالمخليبية، قطبية الايون الفلزي تقلل لدرجة كبيرة ، بسبب تداخل اوربیتال الليكاند و المشاركة الجزئية للشحنة الموجبة للأيون مع المجاميع المانحة و الاكثر ، انها تزيد انتشار الالكترونات على كل الحلقة المخليبية و تعزز الالفية الدهنية للمعقد . هذه الزيادة في الالفية الدهنية تؤدي إلى كسر حاجز النفاذية للخلية و بالتالي تؤخر العمليات الخلوية الطبيعية⁽²⁴⁾ .

- بناءً على ما تم التوصل إليه من نتائج التشخيص الطيفية والتحليلية لليكاند صبغة الأزو غير متجانس الحلقة المحضر (HMePAI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة نستنتج ما يأتي: -
1. تم تحضير ليكاند صبغة الأزو (HMePAI) بطريقة الأزوتة التقليدية مع بعض التحويرات وكانت وفق ظروف مبسطة.
 2. تبين الصيغة التركيبية المقترحة للمعقدات وبشكل واضح سلوك الليكاند (HMePAI) بصفة ليكاند ثلاثي السن عند تناسقه مع الأيونات الفلزية لتكوين حلقتين خماسيتين تزيد من استقرارية المعقدات الفلزية المتكونة وكما بينت النتائج المستحصلة من الدراسة.
 3. اتسمت المعقدات الكليتيية الصلبة المحضرة بعدم تأثرها بالرطوبة والضوء والحرارة بالإضافة الى درجات انصهارها العالية مما يشير الى استقراريتها العالية.
 4. أن النسبة المولية (فلز: ليكاند) هي [2:1] ولجميع المعقدات الفلزية قيد الدراسة وقد امتلكت هذه المعقدات صفة غير الكتروليتية وهي ذات طبيعة غير أيونية باستثناء المعقدات الفلزية للأيونات Cr (III) و Fe(III) و Co(III) كانت ذات طبيعة الكتروليتية من نوع (1:1) الكتروليت.
 5. سهولة تحضير مركبات الأزو بعد تثبيت الظروف المثلى من دالة حامضية ونسب مولية وتركيز
 6. التحليل الحراري TGA أثبتت استقرارية الحرارية لليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة وعدم تأثره بالظروف المحيطة، ونواتج التحليل الحراري هو اكاسيد الفلزات .

7. دراسة حيود الاشعة السينية **XRD** أوضحت ان الليكاند يمتلك نظاماً بلوري بينما المعقدات

تملك انظمة بلورية متفاوتة في النسب البلورية و غير البلورية التي تحتويها.

8. صورة **SEM** بينت عدم تجانس سطوح المعقدات المحضرة.

9. توضيح التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وإمكانية استعمالها في المجال الطبي من خلال

تأثيرها في تثبيط نمو انواع من البكتريا مثل *Staphylococcus aureus* ممثلة عن البكتريا

الموجبة لصبغة كرام (**Gram positive Bacteria**) و بكتريا *Escherichia coli* ممثلة

عن البكتريا السالبة لصبغة كرام (**Gram Negative Bacteria**).

10. دراسة فحوصات حيوية و سمية هذه المركبات على الخلايا البشرية و إمكانية استخدامها

كأدوية في جانب المضادات الحيوية و كعلاج لمرض السرطان و تم اختيار الليكاند المحضر

(**HMePAI**) و معقده مع النيكل (**II**) في اجراء الفحوصات على الخط الخلوي السرطاني

(**Cell line**) للكبد **HepG2** باستخدام اختبار **MTT** حيث تم دراسة خلايا مصابة بالسرطان

و أخرى حية لغرض المقارنة و إمكانية استخدام هذا النوع من المركبات في مجال الطب و

الصيدلة كدواء ضد أنواع عديدة من السرطانات وقد وجد ان لكلا المركبين اعلاه تأثيراً سميّاً على

الخلايا السرطانية يزداد بزيادة التركيز .

بناءً على ما تقدم من استنتاجات يمكن اقتراح التوصيات الآتية:-

1. استعمال الليكاند (HMePAI) في الكيمياء التحليلية للتقدير الطيفي أو لاستخلاص أيونات العناصر قيد الدراسة وللأيونات الفلزية الأخرى وذلك لأن لها القدرة على تكوين معقدات مخلبية ملونة مع الليكاند قيد الدراسة يتم الاستفادة منه في مجال التقدير الطيفي في مجالات الطب والأدوية .

2. إمكانية دراسة استعمال الليكاند (HMePAI) في مجال الصناعة في أحبار الطباعة وإنتاج الأقلام الملونة بصفة أصباغ لها استقرارية عالية اتجاه الرطوبة والضوء والحرارة.

3. إمكانية تحضير ليكاندات أزو جديدة مشتقة من مركبات حلقة غير متجانسة أخرى مشتقة من الإמידازول للحصول على نوع جديد من ليكاندات الأزو أميدازول.

4. الليكاند وبعض معقداته الفلزية تمتلك مدى واسعاً من الفعالية البيولوجية وأثبتت انها تلعب دوراً أساسياً بسبب انها مكافحة للأمراض الفطرية ومضادة للديدان في الحيوانات المجترة .

5. استخدام الليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة كمثبطات لأنواع من البكتريا والفطريات المسببة للكثير من الأمراض الشائعة وكذلك استعمل كدواء مضاد للكآبة وفق ما ورد في الأدبيات بهذا الخصوص والاستفادة منه في مجال الطب والأدوية.

6. التحاليل الحرارية للمعقدات TGA أوضحت أن عملية التفكك او الفقدان تمر بعدة مراحل وتحدث العملية من خلال 3 الى 4 خطوات وهذا دليل على الاستقرار الحراري الجيد وبهذا الدليل يمكن استخدامه كمادة مضافة الى بعض البوليمرات الصناعية المحضرة الجديدة مثل بوليمر البولي إيميد وهذه الإضافة تؤدي الى الثبات و زيادة الاستقرار الحراري وبالتالي تعدد أغراض

استعمالها واستخدامها في مجال الفضاء والأسلحة العسكرية وفي الصناعات الالكترونية والكهربائية مثل عوازل الكهرباء.

7. إجراء دراسة لليكاندات ومعقداتها المحضرة بطيف الرنين النووي المغناطيسي والتحليل الحرارية.

8. صورة مجهر المسح الالكتروني SEM أظهرت جسيمات أقطارها في حيز النانو بالنسبة إلى الليكاند ومعقداته الفلزية وهذا يدل على خواص جديدة ومحسنة يعتمد على حجمها وهذه الخواص مهمة وفريدة مثل التفاعلية الكيميائية والسلوك الضوئي الذي تتمتع به الذي يصبح قادراً على امتصاص وانعكاس الأشعة فوق البنفسجية الذي يمكن استخدامه في الشاشات الشمسية والنظارات.

9. إمكانية استخدام أكاسيد المعقدات الفلزية المختلفة المركبة نانويًا كمواد تستطيع القضاء على السموم البيولوجية في الماء من خلال المحفزات الضوئية والأكسدة، وكذلك إن الجسيمات النانوية لأوكسيد الحديد الأسود أثبتت قدرتها على إزالة الزرنيخ السام من الماء، وهناك استخدام لبعض المواد النانوية مثل جسيمات الحديد لتحويل المعادن الثقيلة مثل الرصاص والزرنيق إلى شكل غير قابل للذوبان وفق ما ورد في الأدبيات بهذا الخصوص.

10. استثمار الدراسات الحرارية TGA و XRD و SEM في المجالات الصناعية والطبية من خلال الكشف عن الصفات الكيميائية والفيزيائية لهذه الأطياف .

11. دراسة معقداتها في التوصيل الكهربائي والالكتروليتي .

12. إمكانية استخدام الليكاند و معقداته في مجال صناعة الأدوية مثل المضادات الحيوية و الأدوية المضادة للسرطان.

- 1- Stryer, *Biochemistry.*, (1988), p.144.
- 2- Bipin, B. Mahapatra, *J. Indian chem. Soc.*, Vol. LXV, June (1988).
- 3- James .E .House, *Inorganic Chemistry.*,(2008),575-583.
- 4- Geoffrey A. Lawrance, *Introduction To Coordination Chemistry.*, (2010) p.14.
- 5- A. M. Al- Rabiyy , M. Sc. *Thesis, Mustansiriyah University* (1999).
- 6- L ABD-ALREDHA R.AL-RUBAIE and R. JAMEEL MHESSN, *E-Journal of Chemistry* 9(1) , (2012) , 465-470
- 7- K. Cai, H. He, Y.Chang, W. Xu, *Green and Sustainable Chemistry .*, 4, (2014), 111-119.
- 8- N. K. Agnihotri ; S. Rathani ; V. K. Singh and H. B. Singh ; *Anal. Sci.* ,Vol. 20, No. 6 ,(2004),P 955-959.
- 9- C.T .Keerthi Kumar ,J. Keshavayya, T. Rajesh and S.K.Peethambar , *International. J. of Pharmacy and Sci.*,Vol.5,No.1,(2013), pp. 296–301
- 10- Hai-Guang Zhang, , Xu-Tang Tao, Kao-Shan Chen, Chun-Xue Yuan, Min-Hua Jiang , *Synthetic Metals .*, 161,(2011) 354-359
- 11- Denis Jacquemin, Alexandre Lewalle , Eric A. Perpete , *Chemical Physics Letters.*, 457,(2008) 91-95
- 12- L.G. Angelini, L. Pistelli, P. Belloni and S. Panconesi, *Industrial Crops and Products*, 6, 3, (1997), 303-312.
- 13- H. Motiei, A. Jafari, R. Naderali, *Optics & Laser Technology.*, 88, (2016), 68–74
- 14- Sanja Papic, Natalija Koprivanac, Ana Lonc aric Boz ic , Azra Metes, *Dyes and Pigments*, 62, (2004), 291–298.
- 15- M.S.Masoud,E.Abd El-Moniem Khalil,S.Abou El-Thana Abo El-Enein and H.M.Kamel,*E.J.of Chem.*,2(3),(2011),420-432.
- 16- Anitha,K.R.V.Reddy and K.S .V..Rao, *J.C hem .Pharm .Res.*,3(3),(2011),511-519.
- 17- T.Abd-Alameer Helal , *I.J.of Innovative and Applied Research.*, Vol.2,No.3,(2014),35-46.
- 18- A. F. bickel and W. A. waters, *Rec. trav. chim.* 69, 312, (1950),1490-1494.
- 19- Q. F. Hu, G. Y. Yang, Z. J. Huang and J. Y. Yin, *Talanta*, 58, (2002) ,467-473.

- 20- Hao Sun, Daniel J. Dobbins, Yuqiong Dai, Christopher P. Kabb, Shijian Wu, Jawaher A. Alfurhood, Carlos Rinaldi, and Brent S. Sumerlin, *ACS Macro Lett.*, 5, (2016), 688-693
- 21- Swatil, G., R. Karnawat, I. K. Sharma and P. S. Verma, *Int. J. of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2(2), (2011), 332-338.
- 22- A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi and G. Orlandi, *J. AM. Chem. Soc.*, Vol. 126, No. 10, (2004), 3235-3243.
- 23- A.K.Hassan Al-Rekabey, *M.Sc.Thesis.*, University of Kufa, (2006).
- 24- Swati, Manu Gupta, Romila Karnawat, IK Sharma, PS Verma, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.*, Vol. 2, No. April – June, (2011), 805-811.
- 25- B. C. Dixit and D. M. Patel, *E-Journal of Chemistry.*, 8(3), 2011, 1218-1225.
- 26- Alexandru Constantin Razus, Liviu Birzan, Victorita Tecuceanu, Cristian Enache, *REV. CHIM. (Bucharest).*, 62, No. 4 (2011), 361-364.
- 27- Sylwia Mozia, Antoni W. Morawski, Masahiro Toyoda, Tomoki Tsumura, *Desalination.*, 250, (2010), 666–672.
- 28- A. A. Al-hassani, A. H. Al-Khafagy and A. M. Ali; *World Journal of Pharmaceutical Research.*, (2014), Vol 3, Issue 10, 218-231.
- 29- K. Sui; S. M. Peng and S. Bhattacharya, *Polyhedron.*, 18 (1999) 631
- 30- J. C. Bailar; JR., *Coord. Chem. Rev.*, 100 (1990) 1.
- 31- E. Elmoosalamy and A. Amin, *Monat Shefte Chem.*, 128 (1997) 23.
- 32- Nasreen R. Jber, Rana S. Abood and Yasmeen A. Al-Dhaief, *Journal of Al-Nahrain University* Vol.14 (4), 2011, 50-56
- 33- Poulami Pattanayak, Debprasad Patra, and others, *J. Chem. Sci.*, Vol. 125, No. 1, (2013), 51–62.
- 34- Suman Kinchia¹, Bidya S. Joshi¹, and others, *Rasayan J. Chem.*, Vol. 5, No.4, (2012) 460-462.
- 35- Das, B. G. Chand, J. S. Wu, T. -H. Lu, and C. Sinha; *J. Molecular Structure.*, (2007), 17,842.
- 36- Khalid J. Al-adilee; *Nat. J. Chem.*, (2007) 28, 585.
- 37- Ann E. Visser, Scott T. Griffin, and others, *Journal of Chromatography B*, 743 (2000) 107–114.
- 38- Z. Marczenko; “Spectrophotometric Determination of Elements”, John Wiley and Sons, New York, (1976).

- 39- M.A. Metwally , E. Abdel-latif , and others, *Dyes and Pigments* 60 (2004) 249–264.
- 40- Suman Kinchia¹, Bidya S. Joshi¹, and others, *Rasayan J. Chem.*, Vol. 5 , No.4,(2012) 460-462
- 41- K. Teo and J. Chem.; *Analyst.*, 126 (2001) 534.
- 42- K. Gavazor, V. Lekova and G. Patronov; *Acta. Chim. Slov.*, 53 (2006) 506-511.
- 43- Dibakar Sardar , Papiya Datta , and others , *Journal of Organometallic Chemistry* 732 (2013) 109-115.
- 44- Per-Olof Astrand , keld L. Bak , Stephan P.A. Sauer , *Chemical Physics Letters* 343(2001) 171-177.
- 45- Biprajit Sarkar, Stephanie Frantz , and others , *Journal of Molecular Structure* 890 (2008) 133–138.
- 46- Khalid J. Al-adilee and B. A. Hatem, *J. Adv. Chem.*, 11 (3) ,(2015), 3412-3425.
- 47- K.L. Mutafichiev; *Turk. J. Chem.*, 27(2003) 619-626.
- 48- Jinjing Qiu, Bingtao Tang, Benzhi Ju, Yuanji Xu, Shufen Zhang , *Dyes and Pigments* .,136 ,(2017), 63-69.
- 49- Hassan Valizadeh a, and others , *Dyes and Pigments* .,113, (2015), 522-528.
- 50- N.M. Abood Al-Saadi , *M.Sc. Thesis.* ,University of Baghdad,(2008)
- 51- Miao Yang, Inna Soroka , Mats Jonsson , *Radiation Physics and Chemistry.*,(2016) , 1-15.
- 52- Khalid J. AL- Adilee, A. K. Abass, A. M. Taher, *J. Molec. Struct.*, 1105, (2016), 378–397
- 53- Nadiya Koukabi and others, *Dyes and Pigments* .,(2015),1-21.
- 54- A. Trostchansky, H. Rubbo, *Archives of Biochemistry and Biophysics.*, (2016), 1-7.
- 55- H.A. Kadhim , *M.Sc.Thesis.*,University of Al-Qadisiyah,(2016).
- 56- Z. J. M. Al-Khafaji ; *M. Sc. Thesis.*, Unversity of Kufa, (2013).

- 57- J. E. Huheey; "*Inorganic Chemistry*", Harper and Row Publishers, 2nd Ed., New York, (1978),55-57.
- 58-S.S.Raj,H.k.Fun,X.F.Chen,X.H.Zhu and X.Z.You,*Acta.Cryst.*,55,1644 ,(1999).
- 59- S.S.S.Raj, H.K.Fun, X.F.Chen, X.H.Zhu and X.Z.You; *Acta Cryst.*, 55, 1644, (1999).
- 60- T.Mathur, V.Ray, B.Baruri and C.Sinha; *J.Coord. Chem.*, 58, 399,(2005).
- 61- Yousif H. Khalaf , *J. of Al – Anbar for pure science*, 2008 ,vol.2: No.3.
- 62- A. R. Ibrahim; *M. Sc. Thesis.*, Unversity of Kufa, (2012).
- 63- Bhatnagar.A,Sharma.P.K and Kumar.N, *I.J.P.R.*,Vol.3,No.1,(2011), pp.268-282
- 64- - Zainab.A.Abdulzahra,Abid Allah.M.Ali,*International.J.of Novel .R .*
- 65- Theresa.M.Tallon,*D.Sc.Thesis.*,The National Unversity of Ireland, (2010).
- 66- M.Sreedevi,A.Raghavendra.Guru.Prasad,Y.N.Spoorthy and L .K . Ravindranath, *J.Chem.Technology.andMetallurgy.*,49,4,(2014),329-344.
- 67- Bharti.Ashish,Pandeya.S.N, *I.J.R.A.P.*,2(4),(2011),1124-1129.
- 68- Khalid.J.Al-Adilee,*J.Al-Qadisiya for pure.Sci.*,12(3),(2007),134-146.
- 69- Bi.Bi.Fatemeh.Mirjalili,Abdolhamid.Bamoniri and Ali.Akbari , *Current.Chemistry.Letters.*,1,(2012),109-114.
- 70Jawaharmal,H.S.Lamba.Smitma.Narwal,Gurvirender.Singh,Dev.Rishik a.Saini,Appramdeep.Kaur and Sumit .Narwal ,*Indo .Global.J.P.Sci.*,2 (2),(2012),147-156.
- 71- Jasminsugantha Malar.S and Abbs Fen.Reji TF,*I.J.C.P.S.*,Vol.3(3), (2012).
- 72- Dibakar Sardar , Papia Datta and others , *Journal of Organometallic Chemistry* , 732 , (2013) 109-115.
- 73- P. Pratihar , T.K. Mondal and others , *Inorganica Chimica Acta* , 363 (2010) 831–840.
- 74- Shawket.K. Jawad , Zainab.A.Muttalib and Rafah.Mohamed.Diab , *J.of thi-Qar University.*,Vol.7,No.1,(2011).

- 75- J.H.Tomma,*I.H.J.P.A.S.*,Vol.23(3),(2010).
- 76- Prithwiraj.Byabartta,*Scholarly.Research.Exchange.Chemistry.*,(2010)
- 77- M.Koszykowska,M.Tokarek,S.kucharski,*Materials.Science-Poland.*, Vol.27,No.3,(2009).
- 78- Avijit.Nandi,Chandana.Sen,Debashis.Mallick,Randhir.K.Sinha and Chittaranjan.Sinha,*Advances in Materials Physics and Chemistry.*,3, (2013),133-145.
- 79- Palmarisa Franchetti, Stefano Marchetti, and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, 11, (2001), 67-69.
- 80- Fabio Bellina Silvia Cauteruccio, and others, *Eur. J. Org. Chem.* , (2008), 5436–5445
- 81- Feng Li, Jingnan Cui, Lianying Guo, , and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, 15, (2007), 5114–5121.
- 82- Ioannis K. Kostakis, Nicole Pouli, , and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, 16, (2008), 3445–3455.
- 83- Cenzo Congiu, Maria Teresa Cocco and Valentina Onnis, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, (2008), 989–993.
- 84- Min Su Han and Dong H. Kim , *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, 11, (2001), 1425–1427.
- 85- Gheorghe Roman, John G. Riley, , and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, 15, (2007), 3225–3234.
- 86- Philippe G. Nantermet, James C. Barrow, ,and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, 14, (2004), 2141–2145.
- 87- Sham M. Sondhi, Nirupma Singh, , and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, 13, (2005), 6158–6166.
- 88- Akihiko Tanitame, Yoshihiro Oyamada, and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, 12, (2004), 5515–5524,
- 89- Ning Zhang, Huan-Ming Chen, and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12, (2002), 3391–3394.
- 90- D.Faeke Aziz Al-Taey , *Principles Of Microbiology .*,(1990)
- 91- D. C. Turk , I. A. Porter , "Medical Microbiology" , 24 , (1984).

- 92- E. Jawetz , J. L. Melnick and E. A. Adelberg , "Medical Microbiology" , 21st Edition Appleton and lang , (1998)
- 93- D.Mehde Al-Semake , *Medical Microbiology*.,(1983).
- 94- I. A. Porter , D. C. Turk "A short Textbook of Medical Microbiology" , (1986).
- 95- R. I. Vollum , "Fairbrothers Textbook of Bacteriology" , 1983 .
- 96- Sanjaya Kumar Swain, Debasish Sarkar*,*Journal of Asian Ceramic Societies*,(2014).
- 97- R. Sasikala, K. Karthikeyan, D. Easwaramoorthy, I. Mohammed Bilal and S. Kutti Rani, Environmental Nanotechnology Monitoring and Management.,(2016), 1-31.
- 98- S. Rudzok, U. Schlink, O. Herbarth , M. Bauer , *Toxicology and Applied Pharmacology*.,244, (2010), 336–343.
- 99- Xiaolu Li, Jing Guo, Qian Zhai, Jing Xia, Gang Yi, *Analytica Chimica Acta* ., (2016), 1-7.
- 100- Regina Scherließ, *International Journal of Pharmaceutics*, 411, (2011), 98–105.
- 101- Wei Zhang , Min Zhu , Feng Wang ,and others, *Analytical Biochemistry*., 509, (2016), 33-40.
- 102- Khalid J. AL-Adile, Hassan A. Habeeb AL-Shamsi and M. N. Dawood , *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.*, 7(4), (2016), 2882- 2905
- 103- Khalid J. AL-Adilee , *Res . J . Pharm.Bio.Chem.Sci.* , 6(5) , (2015) , 1297-1308.
- 104- S. Zhang, S. Wang, Y. wen and K. Jiao., *Molecules* , 8, (2003) ,866.
- 105- M.B.Halli,K.Mallikarjun and Sadu Suryakant S;*J.Chem.Pharm.Rese* , 7(3) , (2015) , 1797-1804
- 106- Khalid J.AL-Adilee and Hussein A.K. , *J.Molecular Structuer* , (2016).
- 107- Vogel.A.I. "*A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*" , 3rd ed . , Longman ELBS , London , (1968)
- 108- Khalid J.AL-Adilee , Ahmed K.Abass and Ali M.Taher , *J.molecular Structure* , 1108 , (2016) , 378-397.

- 109- S.chandra , M.Tyagi and K.Sharma , *J.Iran.chem. Soc.* , 6(2) , (2009) , 310-316.
- 110- Yu. A. Zolotov, *Extraction of Chelate Compounds.*, Science Publishers London,(1970).
- 111- M. Sirki and M. Koren-Markovic, *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, 6,(1988),771.
- 112- Abid-Allah M. Ali, H. J. Mohammed and A. J. Khadhim , *The Islamic University J.*, 16 (1),(2008), 85-94.
- 113- V. Srilalitha, A. Raghavendra, G. Prasad , L. R. K. R. Ravindranath, *Physics, Chemistry and Technology*, 8(1), (2010), 15 – 24.
- 114- Joseph S. Renny, Laura L. Tomasevich, Evan H. Tallmadge, and David B. Collum, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 52, (2013), 2–18.
- 115- F. R. Mansour, N. D. Danielson, *Microchemical J.*, 103, (2012) 74–78.
- 116- Khalid J.AL-Adilee , Khamis A.Abedalrazaq and Zainab M., *Asian J.Chemistry* , 25(18) , (2013) , 1075-10481.
- 117- H.Irving and R.J.P.Williams , *J.Chem.Soc.* , (1953) , 3192
- 118- Khalid J.AL-Adilee , *Nat.J.Chem*; 28 , (2007) , 585-602.
- 119- م. ناجي الزكوم ، "كيمياء العناصر الانتقالية" ، جامعة البصرة ، (1986) ، ص.284-119.
- 120- H. J. Mohammed, *j. al-qadisiyah p. sci.*, 13(1), (2008), 1-9.
- 121- Khalid J.AL-Adilee and Dunya YO , *J.Chem.Chem.Eng* ; 6 , (2012) , 1016-1028.
- 122- Zainab J.Mohammed , Abbas H. and Abid Allah M.Ali , *Intreational J.Current Rese.* 5(12) , (2013) , 3705-3710.
- 123- S. Thawarkar, N. D. Khupse and A. Kumar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17,(2015), 475-482.
- 124- Tzi-Yi Wu, L. Hao, Pin-Rong Chen, Jian-Wei Liao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013), 2606 – 2624.
- 125- Kalyanasundaram, k. Grätzel, *M. Coord.Chem.Rev.*, 177, (1998), 347-414.

- 126- J. Hadi and H. Jarallah, *Res.J. Pharmac. Biological and Chemical. Sci.*, 4(1), (2013), 292-301.
- 127- S. Chandra, M. Tyagi and K. Sharma. *J. Iran. Chem. Soc.*, 6(2), (2009), 310 -316.
- 128- Housecroft, C. E., Sharpe, A. G., *In Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, 3, (2008).
- 129- F.B. Hokins, R. Robson and H. Schaap, *J. Inorg. Nucl.Chem. Letters.*, 8 (25), (1972).
- 130- Yamauch , H.Tanaka and Uno ; *Talanta* , 15 , (1968) , 177-182.
- 131- Mahapatra , B.B.Pujar , S.K. , *Transition metal chem.* 8 , (1983) , 202-2013.
- 132- C.T.Ballausen , *Introduction to ligand field theory* , Mc Graw-Hill , New York , (1962).
- 133- Kurahashi , M., *Bull . Chem . Soc. Japn* 47(8) , (1974) , 2067-2072.
- 134- Rao and K.Hussain Reddy , *Indian J.Chem.* , 35(A) , (1996) , 681-689.
- 135- P.K.Ghosh , S.Saha and A-Mahapatra , *Chemistry Central J.*, 1(23) , (2007) , 1-8.
- 136- K. T. Chung, S.C. Chen and Y.Y. Zhu, *Enciron. Toxicol. Chem.*, 16, (1997), 1366-1369.
- 137- G.Valamary and R.Subbalaksmi , *Indian J. Applied Rease.* ,3, (2013) , 43-48.
- 138- A.Oatto, S.Yamal ; "*An elements of Magnetic Chemistry*", 2nd Ed. East west , New Delni , 101 , (1993).
- 139- D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes.*, Mc Graw-Hill Publishing Co, London, 11, (1968), 146.
- 140- A. Mostafa, N. El-Ghossein, G. B. Cieslinski, H. S. Bazzi, *J. Molec. Struct.*, 1054–1055, (2013), 199-208.
- 141- K. Onda, et al, *Acc. Chem. Res.*, 47, (2014), 3494.
- 142- Al-Mukhtar and I. A. Mustafa, *Inorganic and Coordination Chemistry, Arabic Version Mosul University Press.*, 469, (1988), 618-647.

- 143- S.Chandra M.Tyagi and K.Sharma , *J.Iran.Chem.Soc* , 6(2) , (2009) , 310-316.
- 144- Mangsupl , Sirpaisarnpipat S. and chaichit N.,*Anal.Sci.*, 19 , (2003) , 1345-1353.
- 145- Dey k., Nandi k.k. , *Indian J. of Chem .* , 35(A) , (1996) , 766-773
- 146- Bailer , J. C., Emeieus H.Nypholm R.*Comperhensive Inorganic Chemistry* , Pergamonpress , (1973).
- 147- Rao and K.Hussain Reddy , *Indian J.Chem.* , 35(A) , (1996) , 681-689.
- 148- M.B.Halli , K.Mallikarjun and sadu suryakant S., *J.Chem and Pharm.Res.* , 7(3) , 1797-1804.
- 149- Pal and C.Sinha ; *proc.Indian Acad.Sci.*, 113(3) , (2001) , 173-201.
- 150- L. Ben Haj Hassen, K. Ezzayani, Y. Rousselin, C. Stern, H. Nasri, C.E.Schulz, *J. Molec. Struct.*1110, (2016), 138–142.
- 151- E. Kuchar, T. Ziakova and M. Vackova, *Chem. Comm.*, 39, (1974),115.
- 152- F.Karipcin, E.Kabalcalar, *Acta. Chem. Slov.*, 54, (2007),242-247.
- 153- R. Golbedaghi , M. Rezaeivala, L. Albeheshti, *J.Molec. Struct.*, 1076, (2014) 673–678.
- 154- N. Mintcheva, I. Georgieva, T. Mihaylov, N. Trendafilova, M. Tanabe, K. Osakada, *J. of Organometallic Chemistry*, 697(1), (2012), 23–32.
- 155- T. Mihelj , V. Tomasica, N. Biliškovb, F. Liu, *Spectrochimica Acta Part A: Molec. and Biomolecular Spectroscopy*, 124,(2014), 12–20.
- 156- G. Varga, Z. Csendes, G. Peintler, Ot. Berkesi, P.Sipos, I. Pálinkó, *Spectrochimica Acta Part A: Molec. and Biomolecular Spectroscopy*, 122, (2014), 257–259.
- 157- T. J. Bednarchuk, V. Kinzhybalo, O. Bednarchuk, A. Pietraszko, *J. Molec. Struct.*, 1120, (2016), 138-149.
- 158- R.Mahmoud , A.M.Hammam , S.A.El-Gyar and S.A-Ibrahim , *Monat-Shefte fur Chemie.* ,117 , (1986) , 313-319
- 159- Yildiz M.Keles , A.Kaya and S.Dincer; *Chem.Sci.Trans.* 2(2) , (2013) , 547-553

- 160- S.Saha , T.Majumdar and Mahapatra , *Transition Met.Chem.* , 31 ,(2006) , 1017-1023.
- 161- B. S. Kusmariya, S. Tiwari, A. Tiwari, A. P. Mishra, G. A. Naiku, U. J. Pandit, *J. Molec. Struct.*, 1116, (2016), 279–291.
- 162- E. Helen, P. Bai, S.Vairam, *Asia J. Chem.*, 25(1), (2013), 209-216.
- 163- M. Arshad,Saeed-ur-Rehman and others, *Turk. J. Chem.*, 32, (2008), 593-604 L. Mitu, M. Ilis, N. Raman, M. Imran and S. Ravichandran, *E-J. Chem.*, 9 (1), (2012), 365-372..
- 164- L. Mitu, M. Ilis, N. Raman, M. Imran and S. Ravichandran, *E-J. Chem.*, 9 (1), (2012), 365-372..
- 165- M. H. Soliman, G. G. Mohamed, *Spectrochimica Acta Part A: Molec. and Biomolecular Spectroscopy*, 107, (2013), 8–15.
- 166- A.Z. El-Sonbati , M.A. Diab, A.A. El-Bindarya, G.G. Mohamed, Sh. M. Morgan, M.I. Abou-Dobara, S.G. Nozh, *J. Molec. Liquids*, 215, (2016), 423–442.
- 167- A.Z. El-Sonbati , M.A. Diab, A.A. El-Bindarya, G.G. Mohamed, Sh. M. Morgan, M.I. Abou-Dobara, S.G. Nozh, *J. Molec. Liquids*, 215, (2016), 423–442.
- 168- A. Masoudiasl, M. Montazerozohori, R. Naghiha, A. Assoud, P. McArdle, M. S. Shalamzari, *Mater. Sci. and Engineering C*, 61, (2016) ,809–823.
- 169- S. Bai, J. Hu, Li, R. Luo, *A. J. Mater. Chem*, 21, (2011), 12288-12294.
- 170- V. S. Gavhane, A. S. Rajbhoj and S. T. Gaikwad, *Der Pharma Chemica*, 8(2), (2016), 275-280.
- 171- R. Abazari, D. A. R. Mahjoub, S.Sanati, *RSC Adv.*, 4, (2014), 56406-56414.
- 172- Abou-Dobara Mi, El-Sonbati Az, D. Ma, A. A. EL-Bindary and S. M. Morgan , *J. Microbial Biochem Technol* , (2014), 1948-5948.
- 173- R. M. A. Q. Jamhour, *Canadian Chemical Transactions*, 2 (3), (2014), 306-315.
- 174- S. Sayyar, E. Murray, B. C.Thompson, J. Chung, D. L. Officer, S. Gambhir, G. M.Spinks, G. G. Wallace, *J. Name*, 1, (2012), 1-3.

- 175- M. Montazerozohori, S. M. Jahromi, A. Naghiha, *J. Indust. Engi. Chem.*, 2127(10), (2014).
- 176- M. Shakir, S. Hanif, M. A. Sherwani, O. Mohammad, S. I. Al-Resayes, *J. Molec. Struct.*, 1092, (2015), 143–159.
- 177-John C Hackett, Young-Woo Kim, Bin Su and Robert W. Brueggemeier, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13, (2005), 4063–4070 .
- 178-Elizabeth J.Campbell, MargreetC .M.Vissers, and others , *Free Radical Biology and Medicine*, 99, (2016), 451–462.
- 179-Min Ji Lee, BS, Kyuseok Kim, MD, PhD, *Journal of Surgical Research*, (2016),1-28.
- 180- Moteki H., Hibasmai H., *Oncology. Reports*, 9(2002)757-760.
- 181- Calabrese J. and Baldwin L. *Hum. Exp. Toxicol*, 21, (2002) 91-97.
- 182- Arshad N., Neubauer C. and others , *Poultry Science*. 87(2008) 240-249.

Abstract

A new heterocyclic mono azo ligand 2-[2⁻-(1-Hydroxy-4-methyl phenyl) azo]-Imidazole (HMePAI) was prepared by reaction between a diazonium chloride salt solution of 2-amino-4-methyl phenol with Imidazole in alkaline ethanolic solution.

Nine metal complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), ions were prepared and characterized completely by various analytical and spectral techniques like elemental analysis (C.H.N), metal contents, Molar Conductance, Magnetic moments, ¹H-NMR, mass spectra, IR, electronic spectral, XRD spectra, SEM and Thermal studies (TGA&DSC).

The structural studies results indicated that ligand (HMePAI) behaves as a tridentate in case of 1:2 [ratio metal : ligand] complexes.

The spectral studies suggested geometrical shape of compounds are octahedral around the metal ions.

Biological activity studies of ligand (HMePAI) and its metal complexes against two types of bacteria, *Staphylococcus* (gram positive) and *Escherichia coli* (gram negative) by agar plate diffusion technique. The biological activity was also conducted cells viability and cytotoxicity assays on ligand and Ni(II) – complex by using the lines of cancerous liver cells of the type HEPG2 and compared with line of the ordinary cells.



Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Al-Qadisiyah
College of Education

**Synthesis , Spectral and Thermal Identification Some of Metal
Complexes Derived From New heterocyclic Mono azo dye ligand
2-[(2'-Hydroxy-4-methyl phenyl) azo]- Imidazole and Biological
Activity studies.**

A Thesis Submitted

to the Council of the College of Education /
University of Al-Qadisiyah

in Partial Fulfillment of the Requirements of the M.Sc.

Degree in Chemistry

By

SAAD AZIZ ATYHA

B.SC Chemistry 2007

Supervised by

Prof. Dr.

Khalid J.Al-Adilee

2016A.D

1437A.H

