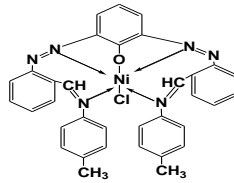


3-11-1:-التناسق عن طريق ذرتي نيتروجين مجموعتي الازو والازوميثين

Coordination by nitrogen atoms of azo and azo methine

يتضمن هذا النوع من التناسق تكوين حلقة كليتيية فلزية عن طريق تناسق ذرتي النيتروجين للمجموعتين الفعالتين مع الايون الفلزي وذلك من خلال اقحام المزدوج الالكتروني غير التاصري لذرتي النيتروجين للمجموعتين المذكورتين في اعلاه ومن الامثلة على هذا النوع من التناسق معقد النيكل ثنائي مع الليكاند 6,2- ثنائي [2- (4- ميثيل فنييل امين) بنزين أزو] -

4- هايدروكسي فينول (85) والمبينة صيغته التركيبية ادناه:-

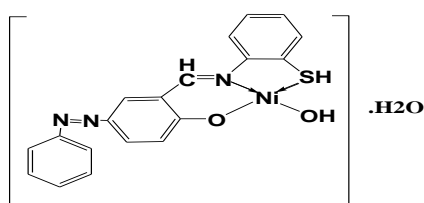
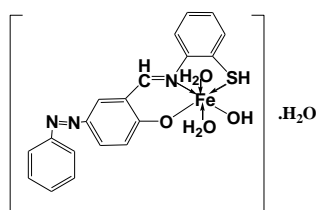
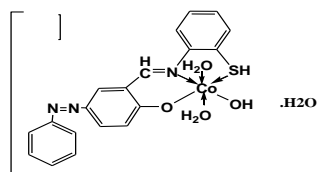
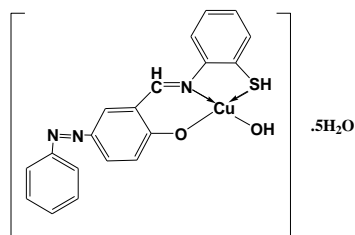


12-1:-بعض استخدامات ليكاندات الازو- ازو ميثين ومعقداتها الفلزية

Some application of azo-azomethine and its metallic complex

يعود السبب في أهمية هذه الليكاندات وفعاليتها لاحتوائها على ذرة النيتروجين في تركيب كل من المجموعتين الفعالتين الازو والازو ميثين ويدعمهما احيانا احتواء هذه الليكاندات على مجاميع أخرى مثل مجموعة الهيدروكسيل والكاربوكسيل والامين وغيرها وبناء" على ذلك سوف نذكر بعض الأمثلة لايضاح أهمية هذا النوع من المركبات العضوية , ففي دراسة حديثة (86) المتضمنة تحضير الليكاند المشتق من تفاعل قاعدة شف (السلسلديهايد و 2- امينو فينول) مع الاثلين حيث استخدمت معقداته الفلزية لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية

التكافؤ والحديد ثلاثي التكافؤ في تثبيط تاكل الستيل لحامض الهيدروكلوريك في درجة حرارة 30 م⁰ حيث كانت نسبة كفاءة الحماية 90% عند تركيز 3×10^{-4} مولاري كأقل تركيز وكان الشكل الفراغي المقترح لمعقد للكوبلت (II) والحديد (III) ثماني السطوح وللنيكل (II) والنحاس (II) هو مربع مستوي وكما مبين في ادناه:-



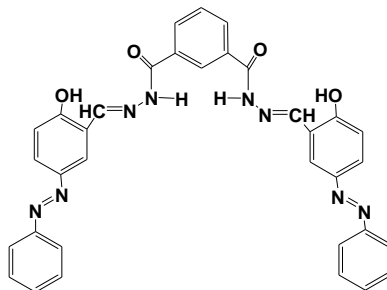
اما في مجال الاستخلاص فقد تم تحضير الليكاند ثنائي -N- (5-فنيل أزو -2-

هايدروكسي-1-بنزلدین)-6,2-بردايل هايدرازيد⁽¹⁸⁾ رباعي التناسق حيث استخدم في تقنية

استخلاص سائل -سائل لاستخلاص الايونات الفلزية الكوبلت والكاميوم ثنائية التكافؤ والكروم

ثلاثي التكافؤ من الطور المائي الى الطور العضوي وكان الليكاند مستخلص جيد للايونات

المذكورة اعلاه من المحلول المائي ونبين في مايلي الصيغة الفراغية المقترحة لهذا الليكاند:-



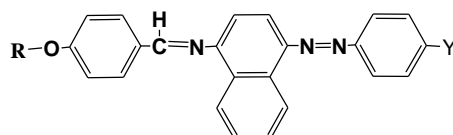
وفي مجال البلورات السائلة فقد تمكن Thaker وجماعته⁽⁸⁷⁾ من تحضير سلسلة من

ليكاندات الازو-ازو ميثين الجديدة وهي 4-(4-n-الكوكسي بنزليدين امينو)-نفثالين -

-4معوض -1-ازو-بنزين وقد بينت نتائج تحاليل المسح الحراري التفاضلي (DSC)

والمجهر المستقطب امتلاك جميع الليكاندات صفات بلورية سائلة وفي ادناه الصيغ التركيبية

لليكاندات المحضرة:-



where Y=H,CH₃,OCH₃,Cl,Br
R=C₈H₁₇ and C₁₅H₃₃

وقد استعمل الكثير من ليكاندات الازو-ازو ميثين لتحضير الاغشية الانتقائية ومنها

الليكاند 2,2-N,N-ثنائي (سالسيد امينو)ازو بنزين الذي استعمل في تحضير غشاء متعدد

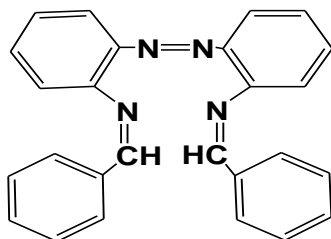
كلوريد الفينيل (PVC) لايون الهيدروجين وقد بينت نتائج تحضير القطب استجابته النرنستية

(Nernstian) لمدى واسع من التراكيز للايون المذكور (1.0 x 10⁻² الى 1.0 x 10⁻¹² مولاري)

وفي درجة حرارة 20 م⁰ وقد بلغ حد الكشف (5.05 x 10⁻³) مولاري وقد استخدم القطب أيضا"

كقطب كاشف في التسحيح المجاهدي للحوامض مع محلول هيدروكسيد الصوديوم⁽⁸⁸⁾ وفي ادناه

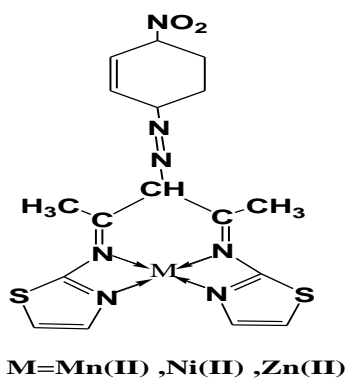
الصيغة التركيبية للمركب:-



وفي دراسة أخرى⁽⁸⁹⁾ تم تحضير الليكاند 3-(4-نايترو بنزين ازو)-4,2-ثنائي(-)

2ثيازول امين)-بنتان في تقدير الايونات الفلزية المنغنيز والنيكل والخاصين ثنائية التكافؤ

ونورد في ادناه الصيغة التركيبية للمعقدات المذكورة:-



M=Mn(II), Ni(II), Zn(II)

Biological activity

13-1:-الفعالية الحيوية

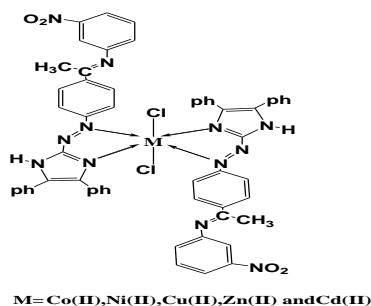
اوضحت الدراسات الحديثة^(91,90) بان الكثير من الاحياء المجهرية (*Micro organism*) تسبب

أنواعاً مختلفة من الأمراض كما انها تتأثر بشكل فاعل بالمركبات العضوية واللاعضوية وفي

الآونة الاخيرة اتجهت معظم الدراسات الحديثة إلى دراسة الفعالية التثبيطية لهذه المركبات على

الاحياء المجهرية المرضية وكان لاكتشاف العوامل الكيميائية العلاجية دور كبير للسيطرة على

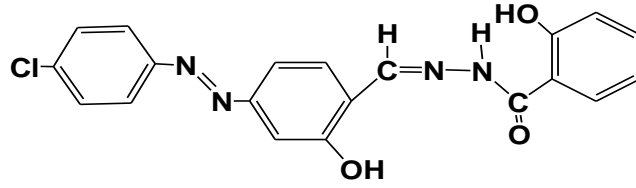
هذه الامراض والقضاء عليها. استعملت في هذه الدراسة نوعان من البكتريا المسببان امراض متعددة للانسان بعضها سالبة لصبغة كرام (*Gram negative*) وهي *Eschershia Coli* والاخري موجبة لصبغة كرام (*Gram positive*) وهي *Staphylococcus aureus* "فضلا" عن نوعين من الفطريات هما *Candida albicans* و *Aspergillus niger* وذلك من اجل معرفة مدى حساسيتها تجاه المركبات المحضرة وبناء" على ذلك سوف نذكر بعض الامثلة لايضاح الاهمية البايولوجية لهذا النوع من المركبات العضوية . ففي دراسة حديثة⁽⁹²⁾ حضرت سلسلة من معقدات الفلزات الانتقالية الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والكادميوم ثنائية التكافؤ من تفاعل 1-(4-امينو فينول) اثلنديين-3-نايترو انيلين -كلوريد الديازونيوم مع 5,4-ثنائي مثيل اميدازول وبينت اثرها الحيوي تجاه البكتريا الموجبة والسالبة (صبغة كرام) ويوضح الشكل الآتي الصيغة التركيبية للمعقدات المحضرة:-



وبينت دراسة حديثة⁽⁹³⁾ قابلية الليكاند (N-E)-[5-(4-كلوروفينول)ثنائي

زنل)-2-هايدروكسي بنزلدلين].-2-هايدروكسي بنزو هايدرازيد (CDHBHZ) على تثبيط أنواع

مختلفة من البكتريا والفطريات ونبين في ادناه الصيغة التركيبية لهذا الليكاند:-

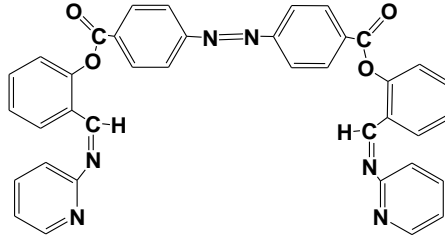


كذلك بينت دراسة اخرى⁽⁹⁴⁾ الدور المميز لليكاند ثنائي (2-بريدين)-2-يل

امينو(فنييل)-4,4-(دايزين-2,1-دايل) ثنائي بنزوات (BPPD,L) ومعقداته على تثبيط

مجموعة من البكتريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام وانواع مختلفة من الفطريات ونبين في ادناه

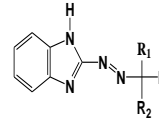
الصيغة التركيبية لليكاند:-



وقد قام الباحث Murthy وجماعته⁽⁹⁵⁾ بتحضير ليكاند بنزاميدازوليل ازو الذي هو اثيل-[H1]-

بنزاميدازول-2-يلدايزنل(سيانو)(خلات) والذي ثبت فعاليته البايولوجية في تثبيط انواع مختلفة

من البكتريا وفي ادناه الصيغة التركيبية لليكاند المحضر:-



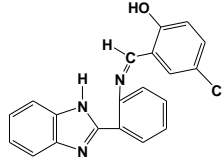
$R_1 = CN$, $R_2 = COOC_2H_5$

كذلك اجريت دراسة⁽⁹⁶⁾ لتحضير معقدات فلزية مثل الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية

التكافؤ مع ليكاند قاعدة شف المشتق من البنزاميدازول الذي هو 2-[[Z]]-2-H1-

بنزاميدازول-2-يل(فنييل)امينو{مثيل}-4-كلورو فينول وقد اثبت جدواه ومعقداته بانها

مضادات تجاه البكتريا الموجبة والسالبة (صبغة كرام) ونبين في ادناه الصيغة التركيبية للمركب المذكور:-



Aim of Research

14-1:-الهدف من البحث

لقد تبين لنا من خلال البحث والتقصي الأهمية الكبيرة لمركبات الأزو – آزوميثين ومعقداتها الفلزية التي تعود الى مجموعتي الأزو والأزوميثين الداخلة في تركيب هذه المركبات لذا تتلخص أهداف البحث بالآتي :-

1. تحضير ليكاندي أزو-آزوميثين غير متجانسي الحلقة الجديدين مع عدد من المركبات التناسقية المشتقة منهما وذلك من تفاعل أيونات كل من الكوبلت والنيكل والنحاس والخراسين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ.

2. الدراسة الاكاديمية التي يمكن من خلالها معرفة السلوك الفيزيائي والكيميائي والبنائي لهذا النوع من الليكاندات ومعقداتها الفلزية وتشخيص الليكاندين المحضرين ومعقداتهما الفلزية بالوسائل الطيفية والتحليلية المتوفرة مثل التحليل الذري الدقيق للعناصر (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 spectra) وطيف بروتون النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) مشفوعاً بنتائج المعيارية المغناطيسية والتوصيل الكهربائي المولاري والتي تساعد في إقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات الكليتيية المحضرة.

3. بيان التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وإمكانية استعمالها في المجال الطبي من خلال تأثيرها في تثبيط نمو اجناس مختلفة من البكتريا *Staphylococcus aureus* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصبغة كرام (Gram positive Bacteria) وبكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria) وتثبيط نمو الفطريات المرضية *Candida albicans* و *Aspergillus niger* المسببة للكثير من الامراض الشائعة

Experimental

2:-الجزء العملي

استعمل الماء المقطر (Distilled Water) لغسل الأدوات الزجاجية .

Materials

1-2:- المواد المستعملة

أستعملت مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة ومن شركات متعددة ويبين الجدول

(1-2) أهم المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها.

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

Substance	Formula	Company	Purity %
2-Amino benzimidazole	C ₇ H ₇ N ₃	SIGMA- ALDERICH	99
3-Amino phenol	C ₆ H ₇ NO	B.D.H	99
Sodium nitrite	NaNO ₂	B.D.H	98
Glacial acetic acid	CH ₃ COOH	SCR	99.9
Hydrochloric acid	HCl	HIMEDIA	37
Ammonium acetate	CH ₃ CO ₂ NH ₄	FLUKA	99
4-dimethyl amino benzaldehyde	C ₉ H ₁₁ NO	SIGMA- ALDERICH	99
Sodium hydroxide	NaOH	B.D.H	98
Cobalt(II)chloride hexa hydrate	CoCl ₂ . 6H ₂ O	Riedel – deHaën	99
Zinc(II) chloride	ZnCl ₂	MERCK	99
Nickel(II) chloride hexa hydrate	NiCl ₂ . 6H ₂ O	MERCK	99.9
Copper(II) chloride di hydrate	CuCl ₂ .2H ₂ O	MERCK	99

Palladium(II)chloride	PdCl₂	SIGMA- ALDERICH	99
Pltinum(IV)Chloride	PtCl₄	SIGMA- ALDERICH	98
Dimethyl sulfoxide(DMSO)	C₂H₆SO	B.D.H	98
Dimethyl formamide(DMF)	C₃H₇NO	MERCK	99.5
1-Propanol	C₃H₈O	B.D.H	99
Ethanol absolute	C₅H₅OH	J.T.BAKER	99.9
Methanol	CH₃OH	Scharlan	99.9

Appartus

2-2- الأجهزة المستعملة

تم استعمال الأجهزة الآتية في إنجاز القياسات الفيزيائية والتحليلية والطيفية لليكاندان
المُحضّران ومعدّاتهما الفلزية:-

Electrical Balance

1- الميزان الكهربائي

تم ضبط الأوزان المطلوبة من الليكاندان وأملاح الأيونات الفلزية والمواد الأخرى
المستعملة بواسطة الميزان الكهربائي الحساس ذي المراتب العشرية الأربعة , من نوع GMBH
لشركة Sartorius الألمانية في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.

Melting Point Measurements

2- قياس درجة الانصهار

قيست درجات انصهار المركبات المحضرة الصلبة باستعمال الجهاز Electrothermal
9300 M.P في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.

3- جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-visb. Specrophotometer

سُجّلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاندين ومعقداتها الفلزية الصلبة باستعمال الجهاز T80-PG- Spectrophotometer في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.

4- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

سُجّلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندين المحضرين ومعقداتها الفلزية في حالتها الصلبة باستعمال الجهاز Shimadzu FT-IR 8400S spectrophotometer في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.

5- جهاز مطيافية بروتون الرنين المغناطيسي ¹H-NMR

تم قياس طيف الرنين المغناطيسي النووي لليكاندين المحضرين وبعض معقداتها الفلزية المحضرة باستعمال جهاز :- BAMX400 MHZ Spectrophotometer باستخدام ثنائي ميثيل اوكسيد الكبريت DMSO-d₆ مذيباً و TMS مرجعاً في جامعة اصفهان في الجمهورية الاسلامية الايرانية.

6- مطيافية الكتلة Mass spectra

سُجّلت أطياف الكتلة لليكاندين المُحضرين وبعض معقداتها الفلزية المحضرة باستعمال جهاز :- Shimadzu agilent technologies 5975C في جامعة اصفهان في الجمهورية الاسلامية الايرانية.

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

عُينت نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين (C.H.N) لليكاندين والمعقدات المحضرة باستعمال جهاز:- LECO 923 USA في جامعة اصفهان الجمهورية الاسلامية الايرانية .

8- تعيين نسبة الفلز Determination of Metal Percentage

تم حساب تراكيز جميع الأيونات الفلزية باستعمال مطياف الامتصاص الذري اللهب من نوع:- Shimadzu AA-6300 Atomic Absorption / Flame Emission Spectrophotometer

في المختبر المركزي / جامعة الكوفة .

و مطياف الامتصاص الذري اللهب من نوع:- AA500- PG- spectrophotometer

Atomic Absorption / Flame Emission Spectrophotometer.

في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.

10- قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية Molar conductivity measurment
تم قياس التوصيل الكهربائي المولاري لمحاليل المعقدات الفلزية المحضرة و المذابة في ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت DMSO باستعمال الجهاز. Cond.720(WTW) ذات قطب البلاتين في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.

11- القياسات المغناطيسية Magnetic Measurements
قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكليزية الصلبة في درجة حرارة المختبر باستعمال الجهاز:- Balance Magnetic Susceptibility Model-M.S.B Auto في قسم الكيمياء/جامعة النهرين / كلية العلوم.

12-جهاز التعقيم Autoclave
تم تعقيم الاساط الزرعية والاطباق من البكتريا والفطريات باستخدام جهاز من نوع Hirayama-HVE-50 في مستشفى القاسم التعليمي.

13-الحاضنة Incubater
استخدمت الحاضنة لنمو البكتريا والفطريات من نوع (Fisher) امريكي المنشأ في مستشفى القاسم التعليمي.

14-المسخن والمحرك الكهربائي Hot plate & Magnatic.Stirrer
استخدم جهاز المسخن الكهربائي والمحرك المغناطيسي لتحضير الليكاندين ومعقداتهما الفلزية الصلبة وهو من نوع LabTech كوري المنشأ في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.

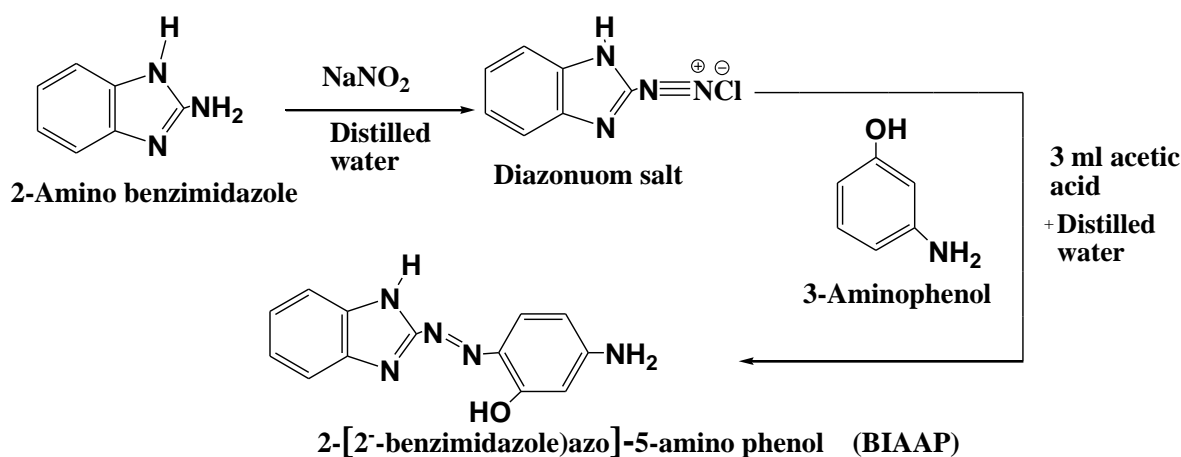
16-الفرن الكهربائي Oven
تم تجفيف الليكاندين ومعقداتهما الفلزية باستخدام فرن من نوع LabTech كوري المنشأ في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.

3-2- تحضير الليكاندين prapration of ligands
حضر ليكاندي الازو-ازوميثين غير متجانسي الحلقة بطريقتين مختلفتين ونقدم في ادناه ايجازا لطرائق تحضير كلا الليكاندين ومعقداتهما الفلزية:-

2-1-3-2: تحضير المركب 2-[2-(بنزاميدازوليل)ازو]-5-امينو فينول:-

2-[2-(benzimidazolyl)azo]-5-Amino phenol . (BIAAP)

حضر مركب الازو (BIAAP) بالاعتماد على الطريقة المقترحة من الباحثين Shibata⁽⁹⁷⁾ والعدلي⁽³⁹⁾ مع بعض التحويرات حيث اذيب 1.33 غرام (0.01 مول) من 2-امينو بنزاميدازول في مزيج مكون من 3 مل حامض الهيدروكلوريك (37%) و 30 مل من الماء المقطر حيث برد المزيج الى درجة حرارة (0-5) م و اضيف اليه محلول 0.7 غرام (0.01 مول) من نترات الصوديوم المذاب في 20 مل من الماء المقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5 م ترك المحلول ليستقر لمدة 15 دقيقة لاتمام عملية الازوتة اضيف محلول الديازونيوم هذا قطرة قطرة مع التحريك المستمر إلى محلول 1.09 غرام (0.01 مول) من 3-امينو فينول والمذاب في مزيج مكون من 3 مل حامض الخليك و 75 مل من الماء المقطر لوحظ تلون المحلول باللون الاحمر الغامق حرك المزيج لمدة ساعة واحدة بدرجة حرارة (0-5) م رشح المحلول وغسل الراسب بالماء المقطر مرات عديدة واعيدت بلورته باستخدام محلول الايثانول المطلق ثم جفف الراسب باستخدام فرن حراري بدرجة حرارة (50) م لضع ساعات. تم حساب النسبة المئوية للنتائج وقياس درجة انصهاره ويوضح المخطط (1-2) عمليتي الازوتة والإزواج :-



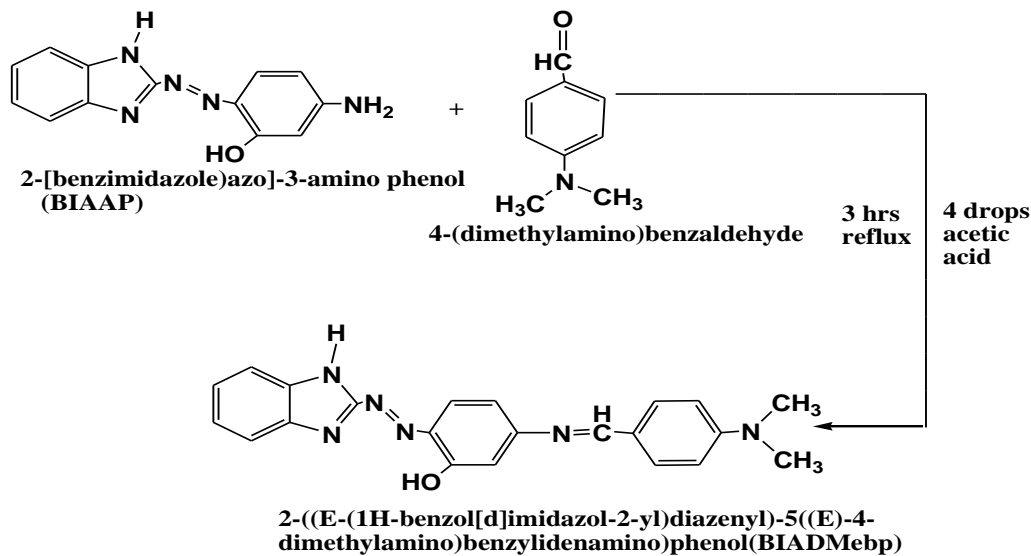
مخطط (1-2) تحضير المركب (BIAAP)

2-3-2:-تحضير الليكاند 2-((E)-H1-بنزول[d]اميدازول-2-يل)دايزنل) 5-(E)-4-ثنائي
 مثيل امينو) بنزليدين امينو)فينول:-

2-((E)-(1H-benzol[d]imidazol-2-yl)diazenyl)-5-((E)-4-

dimethylamino)benzylidenamino)phenol(BIADMebp)

تم تحضير ليكاند ازو- قاعدة شف (BIADMeBP) من خلال التفاعل تكثيفي بين 4,4 ثنائي مثيل امينو بنزليدهايد ومايكافنها موليا (1:1) من مركب الازو (BIAAP) المحضر في الفقرة (1-3-2) اذ تم اذابة 1.5 غرام (0.01 مول) من 4,4-ثنائي مثيل امينو بنزليدهايد في 70 مل من الايثانول المطلق وجرى مزجها مع محلول 2.5 غرام (0.01 مول) من مركب الازو(BIAAP) المذاب في 70 مل من المذيب المذكور نفسه مع اضافة اربعة قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد اعقبها تصعيد المزيج حراريا لمدة (3) ساعة بعدها ترك مزيج التفاعل ليبرد وجرى سكبها فوق جريش من الثلج حيث ظهرت بلورات برتقالية محمرة رشحت هذه البلورات وجففت واعيد بلورتها في الايثانول الساخن للحصول على ليكاند ازو- قاعدة شف (BIADMeBP) المراد تحضيره ويوضح الجدول(2-2) بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند(BIADMeBP) المحضر ويوضح المخطط (2-2) سير التفاعل الكيميائي لتحضير ليكاند صبغة الازو غير متجانسة الحلقة وهو ليكاند الازو-ازو ميثين (BIADMeBP)

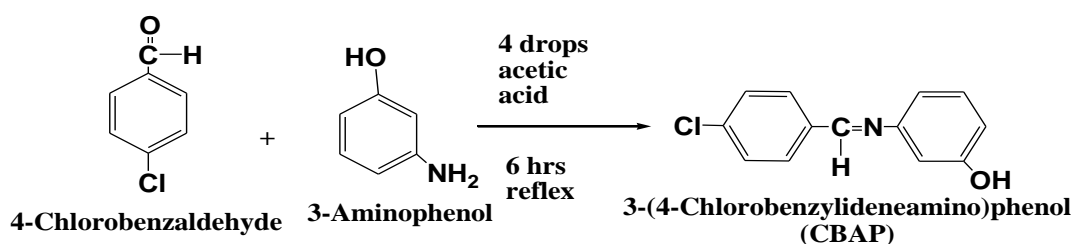


مخطط (2-2) تحضير ليكاند الازو-ازو ميثين (BIADMeBP)

3-3-2:تحضير المركب 3-(4-كلوروبنزلدين امينو) فينول (CBAP)

3-(4-Chlorobenzylideneamino)phenol(CBAP)

تم تحضير قاعدة شف(CBAP) من خلال تفاعل تكثيفي بين المركب 4 -كلورو بنزلديهايد وما يكافئه موليا (1:1) من المركب 3-امينو فينول إذ تم اذابة 1.4 غرام(0.01 مول) من 4-كلوروبنزلديهايد في 70مل من الايثانول المطلق وجرى مزجه مع محلول 1.09 غرام(0.01 مول) من 3-امينو فينول المذاب في 70 مل من المذيب المذكور نفسه مع اضافة اربع قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد أعقبها تصعيد المزيج حراريا لمدة (6) ساعات، ترك المحلول ليبرد ويسكب بعدها فوق جريش الثلج ظهرت بلورات صفراء شاحبة، رُشحت وجففت وأعيد بلورتها من الإيثانول الساخن للحصول على قاعدة شف(CBAP) بشكلها النقي. وتوضح المعادلة التالية سير التفاعل المذكور:-



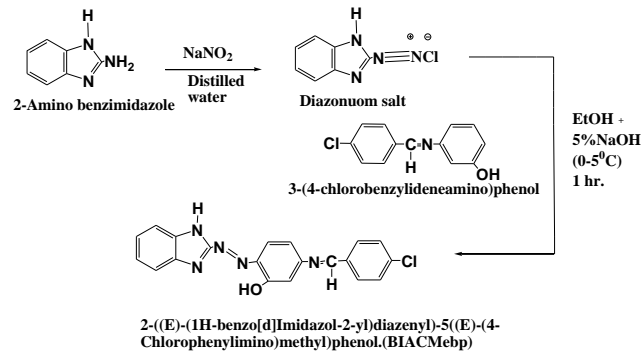
مخطط(3-2)

4-3-2:تحضير الليكاند 2-((E)-H1-بنزو[d]اميدازول-2-يل)دايزنل) -5- ((E)-4-كلورو فنيل امينو) مثيل)فينول:-

2-((E)-(1H-benzo[d]Imidazol-2-yl)diazenyl)-5-((E)-(4-Chlorophenyl imino)methyl)phenol.(BIACMebp)

اذيب 1.33 غرام(0.01 مول) من 2-امينو بنزاميدازول في مزيج مكون من 3 مل حامض الهيدروكلوريك(37%) و 30 مل من الماء المقطر برد المزيج الى درجة حرارة(5-0) م° وأضيف اليه محلول 0.7 غرام(0.01 مول)،من نترتيت الصوديوم المذاب في 20 مل من الماء المقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (5) م° ترك المحلول ليستقر لمدة (15) دقيقة لاتمام عملية الازوتة اضيف محلول الديازونيوم هذا قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى محلول 2.31 غرام(0.01 مول) من قاعدة شف(CBAP) المحضرة في الفقرة (3-3-2) من هذا الفصل والمذابة في مزيج مكون من 60مل من الكحول

الاثيلي و18مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (5%) لوحظ تلون المحلول باللون الاحمر حرك المزيج لمدة ساعة واحدة بدرجة حرارة (0-5) م رشح المحلول وغسل الراسب بالماء المقطر مرات عديدة واعيدت بلورته باستخدام محلول ايثانول ثم جفف الراسب باستخدام الفرن الكهربائي بدرجة حرارة (50) م لضع ساعات و تم حساب نسبة المنتج وقياس درجة انصهاره وقد أدرجت هذه النتائج مع بعضٍ من خصائصه الفيزيائية في الجدول (2-2). ويوضح المخطط (3-2) عمليتي الأزوتة والإزواج لتكوين ليكاند الازو-ازوميثين (BIACMebp) المنشود:-



مخطط (4-2) تحضير ليكاند الازو-ازوميثين (BIACMebp)

preparation of buffer solution

4-2:- تحضير المحاليل المنظمة

تم تحضير المحاليل المنظمة بتركيز (0.01) مولاري من اذابة 0.7708 غرام من خلات الامونيوم في 1لتر من الماء المقطر اللا (BIACMebp)

Preparation of metal salts solution

5-2:- تحضير محاليل املاح الفلزات

حضرت محاليل املاح الفلزات وذلك باذابة الملح المطلوب من كل ملح فلزي في المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة (4-2) وبتركيز تتراوح ما بين (10^{-2} - 10^{-5}) مولاري ماعدا ملح البلاديوم اذيب بالميثانول بالتركيز المذكورة نفسها ثم انتخبت التراكيز الفضلى من بينها .

preparation of Ligands solution

6-2:- تحضير محاليل الليكاندين

حضرت محاليل الليكاندين (BIADMeBP) و (BIACMeBP) من اذابة الوزن المطلوب لكل ليكاند من الليكاندات العضوية المحضرة في الفقرة (3-2) من هذا الفصل في

الايثانول المطلق والميثانول وفي تراكيز مماثلة لتراكيز املاح الفلزات المذكورة في الفقرة (5-2).

7-2:-تحضير محاليل القياس الطيفي Preparation of standard solution

تم مزج محلول ملح كل فلز من الفلزات قيد الدراسة المذابة في المحلول المنظم ماعدا ملح البلاديوم الذي اذيب في الميثانول مع ما يقابلها من الحجم والتركيز نفسها من محلول الليكاند المذاب في الايثانول المطلق ماعدا ملح البلاديوم كان مذاب في الميثانول ومزج مع مايقبله من نفس الحجم والتركيز من محلول الليكاند المذاب ايضا في الميثانول ضمن مدى التركيز المذكور في الفقرتين (5-2) و(6-2) من هذا الفصل .

8-2:- النسبة المولية Mole Ratio

لغرض حساب نسبة الفلز:ليكاند [L:M] قيست الامتصاصية المولارية لمجموعة من المحاليل عند افضل تركيز حيث احتوت هذه المجاميع على كمية ثابتة من محلول الفلز مع كميات متغيرة من محلول الليكاند حيث تم مزج 1 مل من محلول ملح الفلز بتركيز معين مع حجوم متغيرة من محلول الليكاند تتراوح ما بين (0.25-3) مل من التركيز نفسه من محلول الليكاند وبفارق مقداره (0.25) مل بين محلول واخر, حيث تم الحصول على النسبة المولية في محاليل المعقدات من خلال رسم الخطوط البيانية بين النسبة المولية الفلز: الليكاند على الاحداثي السيني والامتصاصية على الاحداثي الصادي وسوف نتطرق إلى ذلك بالتفصيل لاحقا.

9-2:- تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعقدات الفلزية

Detrmination calibration curves of metal complexes

بعد الحصول على الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) من خلال اجراء المسح الطيفي للمعقدات حضرت بعدها مجموعة من المحاليل بتركيز (3x10⁻⁴-1x10⁻⁵) مولاري لكل من الليكاندين والايونات الفلزية قيد الدراسة حيث خلطت حجوم متكافئة لكليهما وتم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) لكل منها ومن ثم رسمت العلاقة بين التركيز وقيم الامتصاصية اذ كانت علاقة خطية مطاوعة لقانون لامبرت-بيير وتبين من ذلك ان التراكيز الفضلى لليكاند (BIADMebp) هي (2.5x10⁻⁴-1x10⁻⁴) مولاري و (2.0x10⁻⁵-1x10⁻⁵) مولاري لليكاند (BIACMebp).

10-2:-تحضير المعقدات الفلزية الصلبة Preparation of metal complexes

بعد التوصل إلى الظروف الفضلى من تركيز ونسبة مولية والمبينة في الفقرتين (7-2) و (8-2) تباعاً لكل من الليكاندين مع محاليل املاح الفلزات الانتقالية,تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة.

1-10-2:-تحضير المعقدات الفلزية لليكاند

2-(E)-(H1-بنزول[d]اميدازول-2-يل)ثنائي (زنل) -5-(E)-4- ثنائي مثيل امينو)
بنزلدين امينو)فينول:- (BIADMebp)

1-تحضير معقدات الكوبلت(II) $[Co (L)_2] \cdot H_2O$ و النيكل $[Ni (L)_2 (II)] \cdot H_2O$

و النحاس $[Cu (L)_2 (II)] \cdot H_2O$ و الخارصين $[Zn (L)_2] \cdot H_2O (II)$

حضرت المعقدات اعلاه بنسبة مولية 2:1 [L:M] وذلك من اضافة 0.769 غرام (0.002 مول) من الليكاند المذاب في 40مل من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.237 غرام (0.001 مول) من كلوريد الكوبلت(II) سداسي الماء والى 0.238 غرام (0.001 مول) من كلوريد النيكل(II) سداسي الماء والى 0.171 غرام (0.001 مول) من كلوريد النحاس(II) ثنائي الماء والى 0.136 غرام (0.001 مول) من كلوريد الخارصين(II) المذابات في 40مل من المحلول المنظم حيث تغير اللون عند لحظة المزج الى الجوزي بالنسبة لمعقد الكوبلت(II) وتغير الى الجوزي الغامق بالنسبة لمعقد النيكل(II) اما معقد النحاس(II) فقد تغير اللون الى الاخضر واخيرا تغير اللون الى الجوزي المحمر بالنسبة لمعقد الخارصين (II) بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° تكونت رواسب مكتسية بطبقة لماعة رشحت الرواسب وغسلت عدة مرات بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك للتخلص من المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورتها بالايثانول المطلق وبعد ذلك تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2-تحضير معقد البلاديوم (II) $[Pd (L)Cl] \cdot H_2O$

حضر المعقد اعلاه بنسبة مولية 1:1 [L:M] وذلك من اضافة 0.384 غرام (0.001 مول) من الليكاند المذاب في 40مل من الميثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى

0.177 غرام (0.001 مول) من كلوريد البلاديوم (II) المذاب في 40 مل من الميثانول تم تصعيد مزيج التفاعل لمدة ساعة ونصف لوحظ بعدها تكون راسب جوزي مكتسي بطبقة لماعة رشح الراسب وغسل مرات عدّة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك للتخلص من المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته بالايثانول المطلق وبعد ذلك تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار.

3-تحضير معقد البلاتين (IV) $[Pt (L)_2].Cl_2$

حضر المعقد بنسبة مولية 2:1 [L:M] وذلك من اضافة 0.769 غرام (0.002 مول) من الليكاند المذاب في 40 مل من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.409 غرام (0.001 مول) من كلوريد البلاتين (IV) المذاب في 40 مل من المحلول المنظم حيث تغير اللون عند لحظة المزج الى الارجواني بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة 60 م حيث تكون راسب ارجواني مكتسي بطبقة لماعة رشح الراسب وغسل عدّة مرات بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك للتخلص من المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته بالايثانول المطلق وبعد ذلك تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2.10.2:-تحضير معقدات الليكاند 2-(E)-(H1-بنزو[d]اميدازول-2-يل)دايزنل) -5- (E)

4-كلورو فنيلا امينو) مثيل)فينول (BIACMebp) :-

1-تحضير معقدات الكوبلت $[Co (L)_2].H_2O$ (II) و النيكل $[Ni (L)_2 (II)].H_2O$

و النحاس $[Cu (L)_2 (II)].H_2O$ و الخارصين $[Zn (L)_2 (II)].H_2O$

حضرت المعقدات اعلاه بنسبة مولية 2:1 [L:M] وذلك من اضافة 0.751 غرام (0.002 مول) من الليكاند المذاب في 40 مل من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.237 غرام (0.001 مول) من كلوريد الكوبلت (II) سداسي الماء والى 0.238 غرام (0.001 مول) من كلوريد النيكل (II) سداسي الماء والى 0.171 غرام (0.001 مول) من كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء والى 0.136 غرام (0.001 مول) من كلوريد الخارصين (II) المذابات في 40 مل من المحلول المنظم حيث تغير اللون عند لحظة المزج الى الاخضر بالنسبة لمعقد الكوبلت (II) وتغير الى الازرق المخضر بالنسبة لمعقد النيكل (II) اما معقد النحاس (II) فقد تغير اللون الى الاخضر واخيرا تغير اللون الى الارجواني بالنسبة لمعقد الخارصين (II) بعد ذلك

سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° تكونت رواسب مكتسية بطبقة لماعة رشحت الرواسب وغسلت عدة مرات بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك للتخلص من المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورتها بالايثانول المطلق وبعد ذلك تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2-تحضير معقد البلاديوم (II) $[Pd(L)Cl] \cdot H_2O$

حضر معقد البلاديوم (II) بنسبة مولية 1:1 [L:M] وذلك من اضافة 0.375 غرام (0.001 مول) من الليكاند المذاب في 40مل من الميثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.177 غرام (0.001 مول) من كلوريد البلاديوم (II) المذاب في 40مل من الميثانول وتم تصعيد مزيج التفاعل لمدة ساعة واحدة حيث لوحظ تكون راسب ارجواني محمر مكتسي بطبقة لماعة رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الايثانول للتخلص من المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته بالايثانول المطلق وبعد ذلك تم حساب النسبة المئوية للنتائج ودرجة الانصهار.

3-تحضير معقد البلاتين (IV) $[Pt(L)_2] \cdot Cl_2$

حضر المعقد بنسبة مولية 2:1 [L:M] وذلك من اضافة 0.751 غرام (0.002 مول) من الليكاند المذاب في 40مل من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.409 غرام (0.001 مول) من كلوريد البلاتين (IV) المذاب في 40مل من المحلول المنظم حيث تغير اللون عند لحظة المزج الى الارجواني الغامق بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة 60 م° لوحظ تكون راسب ارجواني غامق مكتسي بطبقة لماعة رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك للتخلص من المواد العضوية غير المتفاعلة وتم اعادة بلورته بالايثانول المطلق ثم حسبت النسبة المئوية للنتائج ودرجة الانصهار له.

11-2:-دراسة استقرارية محاليل المعقدات الصلبة

Study of the stability of solid complexes solutions

بغية التعرف على تأثير الزمن على استقرارية المعقدات المحضرة تم قياس الامتصاصية لمحاليل المعقدات قيد الدراسة بازمان متفاوتة تبدأ من وقت مفاعلة المحاليل لتصل الى 180 دقيقة وجرى بعدها رسم المخطط البياني بين الزمن على المحور السيني بالدقائق والامتصاصية لهذه المحاليل عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) لكل معقد فلزي على المحور الصادي.

12-2:-القياسات الطيفية للمعقدات Spectral measurements of complexes

شخصت المعقدات المحضرة من خلال اجهزة قياس الاطيف الالكترونية طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-visb. ومطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الامتصاص الذري اللهي وجرى تسجيل اطيف ال (IR) لهذه المركبات على شكل اقراص صلبة من بروميد البوتاسيوم (KBr) عندالمدى (4000-400) سم⁻¹ وكذلك اجريت قياسات اطيف الاشعة المرئية -فوق البنفسجية (UV-Visb.) لمحاليل الليكاندين والمعقدات المحضرة والمذابة في الايثانول بتراكيز تتراوح (3×10^{-4} - 1×10^{-5}) مولاري باستعمال خلايا من نوع كوارتز ذات طول مسار 1سم وتم اجراء القياسات عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) كما تم دراسة اطيف بروتون الرنين المغناطيسي النووي (¹H-NMR) لليكاندين (BIADMebp) و (BIACMebp) وبعض معقداتهما الفلزية باستخدام TMS مرجعا" وكذلك سجلت اطيف الكتلة Mass spectra لليكاندين المحضرين وبعض معقداتهما الفلزية.

13-2:- قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Measurment

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية (Λ_M) لمحاليل المعقدات الكليتيية موضوع دراستنا في مذيب ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) وبتراكيز (1×10^{-3}) مولاري لكل محلول عند درجة حرارة المختبر.

14-2:- الحساسية المغناطيسية Magnatic susceptibility

أجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكليتيية الصلبة عند درجة حرارة 25م⁰ باستعمال طريقة فرادي (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 الى الحساسية المولارية (X_M) ومن ثم الى 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:

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

إذ تمثل كل من

T = درجة الحرارة المطلقة

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

Solvent effect

15-2:-دراسة تأثير المذيب

تم استخدام مذيبات مختلفة في دراسة تأثير تغير المذيب على الليكاندين (BIACMebp) و (BIADMebp) حيث استخدمت مذيبات الايثانول والميثانول و ثنائي مثيل فورم أميد و ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت و 1-بروبانول . وعند التركيز (1×10^{-3}) مولاري عند درجة حرارة المختبر وذلك بإذابة وزن معين من الليكاندين في المذيب المستخدم ثم استخدام جهاز UV-Visb. لمعرفة التغير في الامتصاص المولاري والطول الموجي الاعظم .

Biological activity

16-2:-الفعالية الحيوية

تم اختبار الفعالية التثبيطية للليكاندي الازو - ازو ميثين ومعقداتهما الفلزية قيد الدراسة على نحو نوعين مختلفين من البكتريا السالبة لصبغة كرام *Eschershia Coli* والموجبة لصبغة كرام *Staphylococcus aureus* بالإضافة الى فطريات *Candida albicans* و *Aspergillus niger* المسببات للكثير من الامراض الشائعة .

Middle Zorai preparation

1-16-2:-تحضير الوسط الزراعي

حضر وسط أكار مولر هنتون (Mueller-Hinton agar) الزراعي على وفق تعليمات الشركة المجهزة (Hi media) الهندية وذلك بإذابة (38) غم من الوسط الزراعي في لتر واحد من الماء المقطر في دورق زجاجي ومزجت جيداً، ثم سخن المزيج لحين ذوبان الاكار، تبع ذلك وضع الوسط الزراعي في جهاز المؤصدة (Autoclave) وبدرجة حرارة (121) م° وتحت ضغط 15 باوند/ أنج² لمدة (15) دقيقة، ثم صب الوسط في اطباق زجاجية معقمة (Petri dish) بمعدل (15-20) مللتر للطبق الواحد وتركت لحين اتمام التصلب بعدها وضعت الاطباق في الحاضنة لمدة (24) ساعة وبدرجة حرارة (37) م° للتأكد من عدم وجود اي تلوث فيها.

Preparation of solutions

2-16-2:-تحضير المحاليل

حضرت محاليل الليكاندين و معقداتهما قيد الدراسة بتركيز 1×10^{-3} مولاري بإذابة الوزن المناسب من كل مركب في (10) مللتر من مذيب ثنائي مثيل فورم أميد (DMF) لكل من الليكاندين ومعقداتهما الفلزية والتي اجري عليها اختبار فعاليتها البايولوجية.

Processing Method

2-16-3:- طريقة المعالجة

تم اعتماد طريقة (Egorove)⁽⁹⁸⁾ في اختبار حساسية البكتريا والفطريات للمركبات قيد الدراسة، إذ تضمنت هذه الطريقة عمل ثمانية حفر بقطر 6 ملم في الوسط الغذائي بواسطة الناقب الفليني Cork porer مع مراعاة ترك مسافة مناسبة بين حفرة وأخرى لتلافي تداخل مناطق التثبيط فيما بينها، بعد ذلك تم نقل 0.1 مل من العالق الجرثومي الى وسط الاكار المغذات (Mueller-Hinton agar) ونشر بوساطة مفرشة قطنية معقمة على سطح الطبق وتركت الاطباق المزروعة حوالي 30 دقيقة ثم أضيفت محاليل المركبات المراد دراسة فعاليتها الحيوية بتركيز 0.001M بمقدار 0.1 مل لكل حفرة مع بقاء حفرة للمقارنة يوضع فيها نفس الكمية من المذيب المستخدم هو DMF، ثم حضنت الاطباق بحرارة 37 م° لمدة 24 ساعة. وبعد انتهاء مدة التحضين قرأت النتائج على أساس قياس أقطار مناطق التثبيط حول كل حفرة.

جدول (2-2): الصيغ المتوقعة والخصائص الفيزيائية لليكاندين (BIACMebp)

و (BIADMebp) ومعقداتهما الفلزية

1-3:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لمركب 2]-2-

No.	Chemical formula	M.wt	M. P. °C	Color
-----	------------------	------	----------	-------

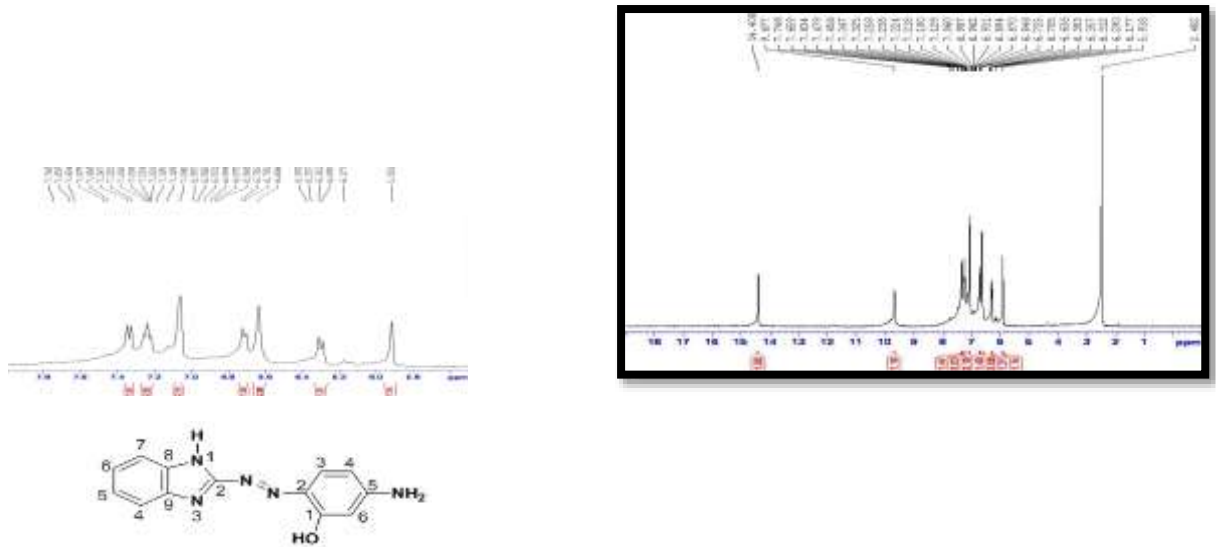
¹H-NMR for 2- [2-(benzimidazolyl)azo]-5-Amino phenol (BIAAP)

3	[Co (L ₁) ₂] .H ₂ O	843.814	221	جوزي
4	[Ni(L ₁) ₂] .H ₂ O	843.514	203	جوزي غامق
5	[Cu (L ₁) ₂] .H ₂ O	848.427	172	اخضر
6	[Zn (L ₁) ₂] .H ₂ O	850.271	153	جوزي محمر
7	[Pd(L ₁)Cl] .H ₂ O	543.320	>300	جوزي
8	[Pt (L ₁) ₂] .Cl ₂	1032.846	198	ارجواني
9	C ₁₃ H ₁₀ NOCl	231.67	141	اصفر
10	C ₂₀ H ₁₄ N ₅ OCl=HL ₂	375.81	168	احمر
11	[Co(L ₂) ₂] .H ₂ O	826.55	>300	اخضر
12	[Ni(L ₂) ₂] .H ₂ O	826.31	>300	ازرق مخضر
13	[Cu(L ₂) ₂] .H ₂ O	831.16	>300	اخضر
14	[Zn(L ₂) ₂] .H ₂ O	833.01	255	ارجواني
15	[Pd(L ₂)Cl] .H ₂ O	534.69	271	ارجواني محمر
16	[Pt(L ₂) ₂] .Cl ₂ .H ₂ O	1033.6	276	ارجواني غامق

(بنزاميدازوليل)ازو]-5-امينو فينول(BIAAP)

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لمركب 2]-2- (بنزاميدازوليل)ازو]-3-امينو فينول(BIAAP) وبالمقارنة مع ماورد في الادبيات (99,46,40) اظهر طيف ¹H-NMR للمركب حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية 14.5 ppm تعود الى بروتون مجموعة الهيدروكسيل^(44,22, 18) بينما الحزمة الاحادية عند الازاحة الكيميائية 9.6 ppm تعود الى بروتون مجموعة الامين (NH₂) في حين ظهرت الحزمة الثنائية عند الازاحة

الكيميائية 7.4-7.1 ppm إلى البروتونين H₄ و H₇ حلقة البنزاميدازول بينما الحزمة الثلاثية عند الازاحة الكيميائية 6.7-6.6 ppm تعود الى البروتون H₅ في حلقة البنزاميدازول اما الحزمتين الثنائيتين عند الازاحة الكيميائية 6.3-6.2 ppm فهي تعود الى البروتون H₆ حلقة الفينول وتعود الحزمة الثنائية عند الازاحة الكيميائية 6.17 ppm الى بروتون H₄ حلقة الفينول واخيرا" تعود الحزمة الاحادية عند الازاحة الكيميائية 5.9 ppm الى بروتون مجموعة الامين (NH) في حلقة البنزاميدازول. ويوضح الشكل (1-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب الازو (BIAAP) :-

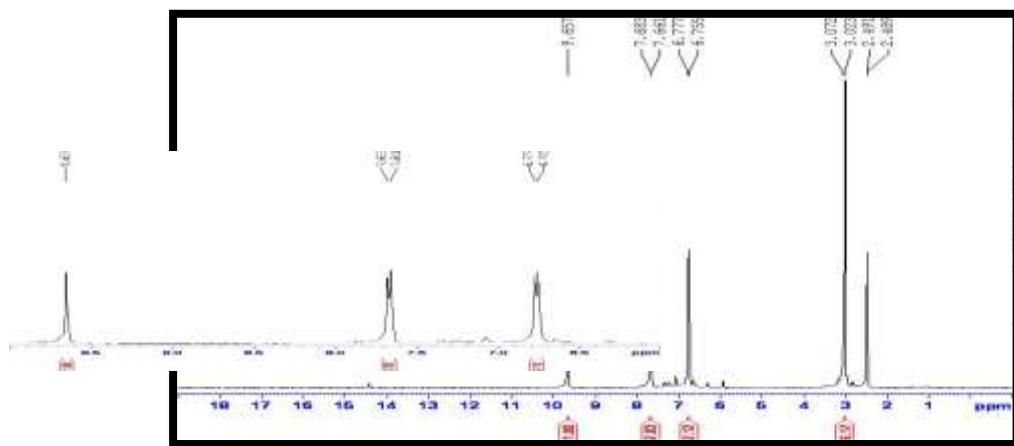


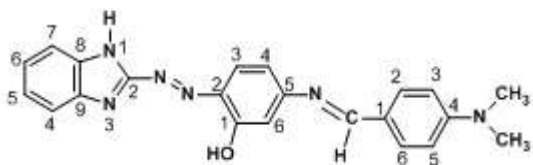
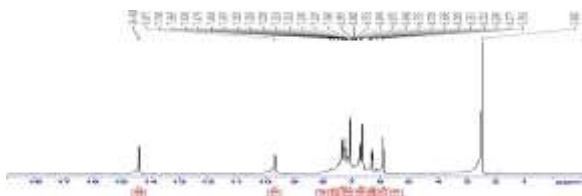
شكل (1-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب الازو(BIAAP)

2-3:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند 2-((E)-(1H-benzol[d]imidazol-2-yl)diazenyl)-5-((E)-4-dimethylamino)benzylideno)phenol(BIADMebp) بنزول[d]اميدازول-2-يل)دايزنيل)-5-(E) -4-ثنائي مثيل امينو) بنزلدين امينو)فينول:- (BIADMebp)

$^1\text{HNMR}$ for 2-((E-(1H-benzol[d]imidazol-2-yl)diazenyl)-5-((E)-4-dimethylamino)benzylideno)phenol(BIADMebp)

من خلال دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند اعلاه (BIADMebp) وبالمقارنة مع ماورد في الادبيات (99,46,40) حيث ظهرت حزمة ثنائية عند الازاحة الكيميائية 9.6 ppm تعود الى بروتون مجموعة الهيدروكسيل(OH) بينما ظهرت حزمة ثنائية عند الازاحة الكيميائية 6.77-6.75 ppm تعود الى بروتون مجموعة الامين (NH) في حلقة البنزاميدازول كذلك تبين لنا عدم ظهور حزمة مجموعة الامين (NH_2) بسبب تكون مجموعة الازو-ميثين(-CH=N-) التي تعطي حزمة ثنائية عند الازاحة الكيميائية ppm 7.68-7.66 التي تبقى بالمنطقة نفسها في المعقد دلالة على عدم تناسقها كما تعود الحزمة الثنائية عند (3.07-3.0) ppm الى بروتون المجموعة $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ في ليكاند ازو-ازو-ميثين المحضر ويوضح الشكل (2-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب الازو-ازو ميثين (BIADMebp):-





الشكل (2-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب الازو-ازو ميثين (BIADMebp)

3-3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد النيكل $[\text{Ni}(\text{L})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$^1\text{HNMR}$ for Ni(II)-complex $[\text{Ni}(\text{L})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد النيكل ثنائي التكافؤ وبالمقارنة مع ماورد في الادبيات (99,46,40) فقد تبين لنا عدم ظهور حزمة مجموعة الهيدروكسيل (OH) دلالة على اشتراكها بالتناسق بسبب فقدان بروتونها وتكوين معقد النيكل (II) حيث تتداخل حزمة الفينول وحلقة البنزين في المعقد وتظهر على شكل حزمتين احدهما متعددة عند الازاحة الكيميائية (7.35-7.32) ppm والاخرى ثنائية عند الازاحة الكيميائية 7.67-7.65 ppm. في حين تعود الحزمة الرباعية عند الازاحة الكيميائية 6.7-6.6 ppm الى البروتونين H_7, H_4 لجزيئة البنزاميدازول بينما تعود الحزمة الثنائية عند الازاحة الكيميائية 6.3-6.2 ppm الى البروتونين H_6 و H_5 التابعة لجزيئة البنزاميدازول كما ظهرت حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية 5.9 ppm تعود الى بروتون مجموعة الامين (NH) في حلقة البنزاميدازول وظهرت حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية 2.48 ppm تعود الى مجموعة المثيل في الليكاند $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ في حين ظهرت حزمة ثلاثية عند الازاحة الكيميائية -1.02 ppm تابعة لمجموعة المثيل للمذيب ويوضح الجدول (1-3) الازاحات الكيميائية في اطيف $^1\text{H-NMR}$ لمركب الازو (BIAAP) وليكاند الازو-ازو ميثين (BIADMebp) ومعقد النيكل (II)

					4H	4H,7H (d)
HL=ligand (azo Schiff base)	9.6(s)	6.75-6.77(d)	-N(CH₃)₂	7.66- 7.68 (d)	a	a
			3.02 3.07(d)			
Ni(II)- complex	-	5.9(s)	-N(CH₃)₂	7.06(s)	7.22- 7.35(m) 7.65- 7.67(d) (b)	6.2-6.3(d) 5H,6H 6.6-6.7(q) 4H,7H
			2.48(s)			

حيث ان:-

HL=BIADMebp, s=singal , d=doublate ,t=triplate, m=multiple,q=qurtate

و a=الحزم التي تعود الى بروتونات حلقة الفينول وحلقة البنزين وحلقة البنزاميدازول المتداخلة مع بعضها البعض وتظهر عند الازاحة الكيميائية 6.6-7.6 ppm = حزم بروتونات حلقة البنزين وحلقة الفينول.

4-3:- طيف الكتلة لمركب الازو- (BIAAP)

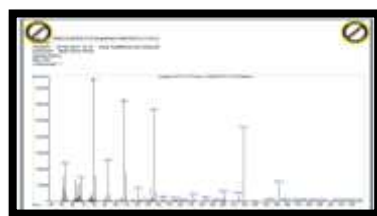
Mass spectrum of azo compound(BIAAP)

سجل طيف الكتلة للمركب العضوي الجديد (BIAAP) وقد اعطى مجموعة من الذروات الموضحة في الشكل (4-3) ووضحت التجزؤات الكتلية المقترحة لليكاند اعلاه في المخطط (1-3) حيث ظهرت ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 252.8$ وبوفرة نسبية (16.6%) تعود الى الوزن الجزيئي للمركب [C₁₃H₁₁N₅O] (BIAAP) في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 219.2$ وبوفرة نسبية (60%) تعود إلى الايون [C₁₃H₈N₄]⁺ بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 136.1$ وبوفرة نسبية (75%) إلى الايون [C₇H₁₀N₃]⁺ وظهرت ذروة عند $m/z^+ = 121.2$ وبوفرة (10%) تعود إلى الايون [C₇H₉N₂]⁺ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 53.0$ وبوفرة (31.25%) تعود إلى الايون [C₄H₅]⁺ بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 80.1$ بوفرة (100%) إلى [C₆H₈] في حين ظهرت ذروة اخرى عند $m/z^+ = 68.2$ بوفرة (20.83%) تعود إلى [C₃H₄N₂]. والجدول (2-3) يوضح نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة للمركب(BIAAP):-

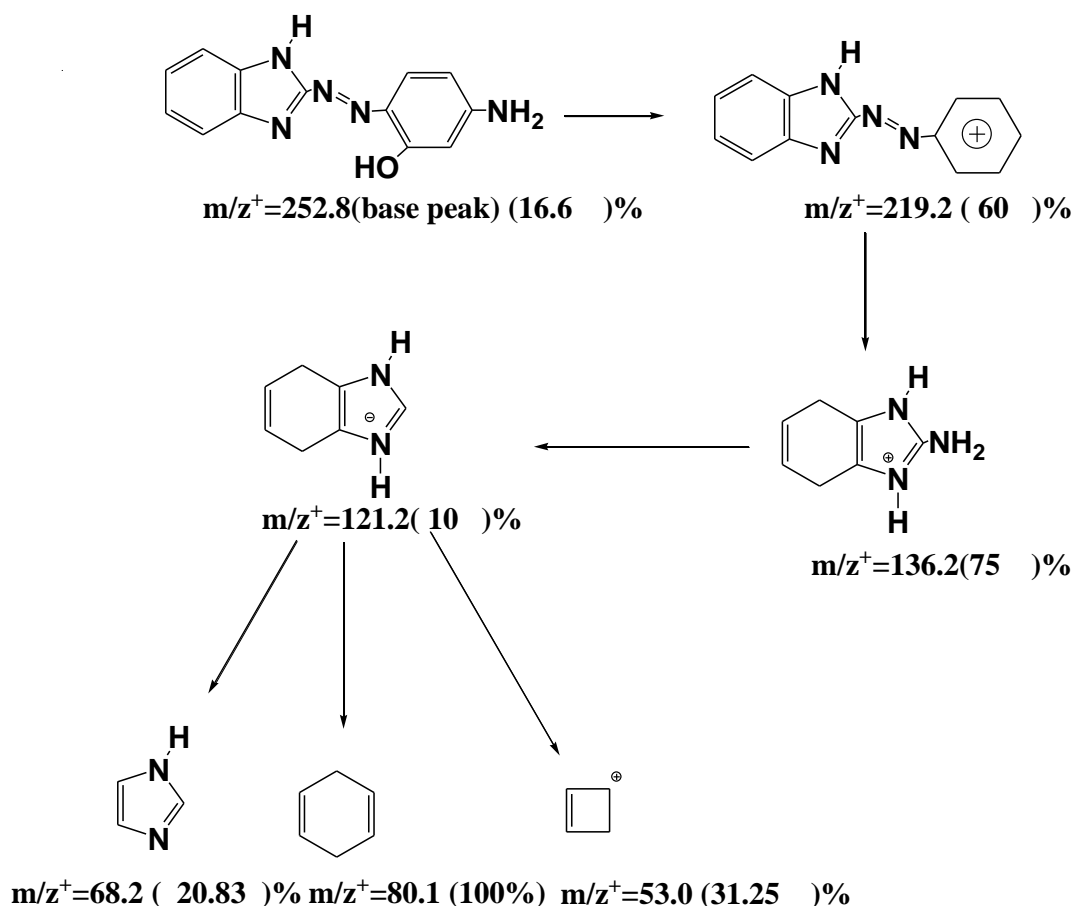
جدول (2-3) نواتج التجزؤ الكتلي للمركب(BIAAP)

Fargment	m/z⁺	Relative
	Exact mass	Abundance(%)

Parent ion [C₁₃H₁₁N₅O]	252.8	16.6
[C₁₃H₈N₄]⁺	219.2	60
[C₇H₁₀N₃]⁺	136.1	75
[C₇H₉N₂]⁺	121.2	10
[C₄H₅]⁺	53.0	31.2
[C₆H₈]	80.1	100
[C₃H₄N₂]	68.2	20.83



شكل (3-4): طيف الكتلة للمركب (BIAAP)



مخطط(3-1): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة للمركب (BIAAP)

5-3- طيف الكتلة لليكاند الازو-ازو ميثين (BIADMebp)

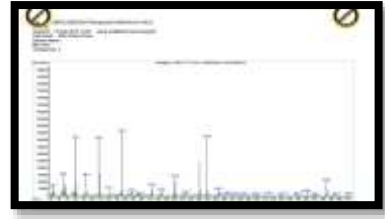
Mass spectrum of azo –azo methine ligand

تم تسجيل طيف الكتلة للمركب العضوي الجديد (BIADMebp) وقد اعطى مجموعة من الذرات الموضحة في الشكل (3-5) ووضحت التجزؤات الكتلية المقترحة لليكاند اعلاه في المخطط (3-2) حيث ظهرت ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 384.4$ وبوفرة نسبية (28.5%) تعود إلى الوزن الجزيئي لليكاند (BIADMebp), $[C_{22}H_{20}N_6O]^{100}$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 264.4$ وبوفرة نسبية (2%) تعود إلى الايون $[C_{14}H_{10}N_5O]^+$ وهي ناتجة عن فقدان المجموعة $C_{13}H_{11}N^+$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 239.3$ وبوفرة نسبية (90.4%) تعود إلى الايون $[C_{13}H_{11}N_4O]^+$ بسبب فقدان مجموعة الازو ميثين (-CH=N-) وظهرت ذروة عند $m/z^+ = 93.0$ وبوفرة (31.1%) تعود إلى الايون $[C_6H_5O]^+$ وذروة عند $m/z^+ = 53.1$ وبوفرة (14.6%) تعود إلى الايون $[C_4H_5]^+$ كما

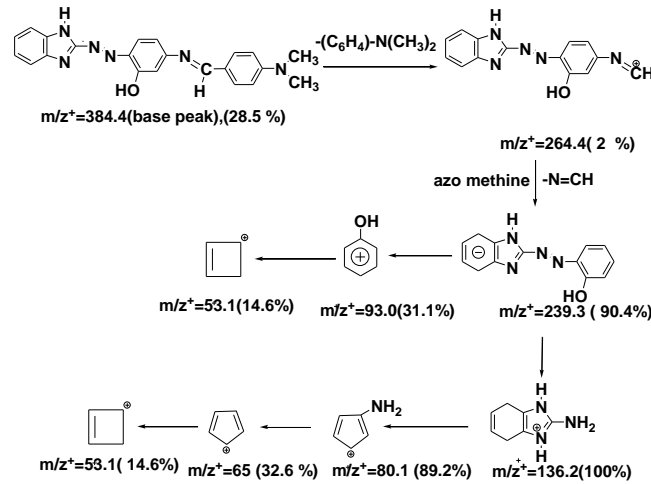
أظهر الطيف ذروة عند $m/z^+ = 136.2$ بوفرة (100%) تعود إلى الايون $[C_7H_{10}N_3]^+$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 80.1$ بوفرة (89.2%) تعود إلى الايون $[C_5H_6N]^+$ وظهرت ذروة عند $m/z^+ = 65$ بوفرة (32.6%) تعود إلى الايون $[C_5H_5]^+$ بسبب فقدان المجموعة NH_2 وأخيرا ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 52.1$ بوفرة (14.6%) تعود إلى الايون $[C_4H_5]^+$. والجدول (3-3) يوضح نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (BIADMebp)

جدول (3-3) نواتج التجزؤ الكتلي لليكاند (BIADMebp)

Fargment	m/z^+		Relative Abundance(%)
	Exact	mass	
Parent ion [$C_{22}H_{20}N_6O$]	384.4		28.5
[$C_{14}H_{10}N_5O$] ⁺	264.4		2
[$C_{13}H_{11}N_4O$] ⁺	239.3		90.4
[C_6H_5O] ⁺	93.0		31.1
[C_4H_5] ⁺	53.1		14.6
[$C_7H_{10}N_3$] ⁺	136.2		100
[C_5H_6N] ⁺	80.1		89.2
[C_5H_5] ⁺	65		32.6
[C_4H_5] ⁺	52.1		14.6



شكل (3-5): طيف الكتلة لليكاند (BIADMebp) .



مخطط(3-2): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (BIADMebp)

6-3:- طيف الكتلة لمعقد البلاديوم (II) [Pd(L)Cl].H₂O

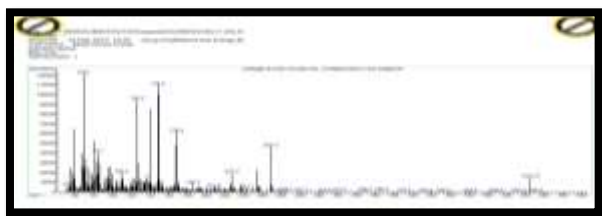
Mass spectrum of Pd(II)Complex [Pd(L)Cl]H₂O

سجل طيف الكتلة لمعقد البلاديوم (II) وقد اعطى مجموعة من الذروات والموضحة في الشكل (3-6) والمخطط (3-3) يوضح التجزؤات الكتلية المقترحة للمعقد اعلاه حيث اعطى ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 544.13$ وبوفرة نسبية (5.6%) تعود إلى الوزن الجزيئي للمعقد $[C_{22}H_{21}N_6O_2PdCl]$ وظهرت ذروة عند $m/z^+ = 268.3$ وبوفرة نسبية (38.4%) تعود إلى الايون $[C_{14}H_{11}N_5O]$ وهي ناتجة عن فقدان المجموعة $C_8H_{10}NOPd Cl$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 168.2$ وبوفرة نسبية (51.1%) تعود إلى الايون $[C_{12}H_{10}N]^+$ بسبب فقدان مجموعة (N=N) ومجموعة (N₂H) ومجموعة (OH) بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 53.1$ وبوفرة (5.5%) إلى الايون $[C_4H_5]^+$ كما تعود الذروة عند $m/z^+ = 85.1$ وبوفرة (33.7 %) إلى $[C_5H_{10}N]$ وكذلك اظهر الطيف ذروة عند $m/z^+ = 148.0$ بوفرة

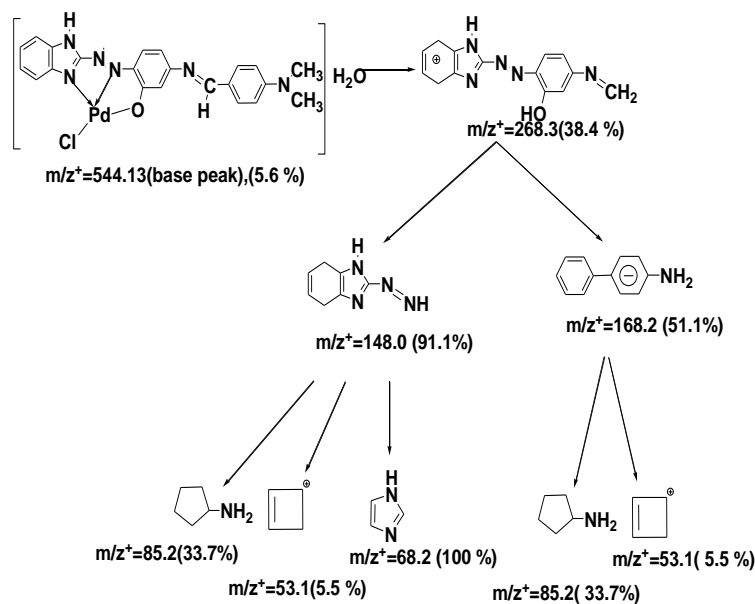
(91.1%) تعود إلى $[C_7H_7N_4]^+$ في حين اعطى طيف المعقد ذروة عند $m/z^+ = 68.2$ بوفرة (100%) تعود إلى الاميدازول $[C_3H_4N_2]$ (102,101) واما الذروة عند $m/z^+ = 52.1$ بوفرة (5.5%) تعود الى الايون $[C_4H_5]^+$. والجدول (3-4) يوضح نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد البالاديوم (II) $[Pd(L)Cl]H_2O$

جدول (3-4): نواتج التجزؤ الكتلي لمعقد البالاديوم (II) $[Pd(L)Cl].H_2O$

Fargment	m/z Exact mass	Relative Abundance(%)
Parent ion $[C_{22}H_{21}N_6O_2PdCl]$	544.13	5.6
$[C_{14}H_{11}N_5O]$	268.3	38.4
$[C_{12}H_{10}N]^+$	168.2	51.1
$[C_4H_5]^+$	53.1	5.5
$[C_5H_{10}N]$	85.1	33.7
$[C_7H_7N_4]^+$	148.0	91.1
$[C_3H_4N_2]$	68.2	100
$[C_4H_5]^+$	52.1	5.5



شكل (3-6): طيف الكتلة لمعقد البالاديوم (II) $[Pd(L)Cl].H_2O$



مخطط(3-3): مسالك

التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد البلاتينوم (II) $[Pd(L)Cl].H_2O$

7-3- دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى

إنّ عملية تأصر ليكاندات الأزو-ازو ميثين مع عناصر الجدول الدوري المختلفة والظروف الفضلى لتحضير هذه المعقدات وسلوك هذه الليكاندات مع العناصر في محاليلها المائية أو غير المائية موضع للآراء لذلك فهناك الكثير من الدراسات الطيفية المتنوعة التي اختصت بهذا الجانب وأكثرها انتشاراً هي دراسات الأشعة فوق البنفسجية-المرئية .

سننطق بشيء من التفصيل في الصفحات الآتية إلى الظروف الفضلى للتراكيز والنسب المولية التي تم تحديدها لتحضير المعقدات الكيليتية الصلبة للأيونات الفلزية المنتخبة الكوبلت والنيكل والنحاس والخرصين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ مع ليكاند الأزو-ازو ميثين الجديد (BIADMebp).

Metal salts selection

1-7-3- اختيار أملاح الفلزات

لتحضير محاليل معقدات الايونات مع الليكاند (BIADMebp) تم اختيار املاح الفلزات على درجة عالية من النقاوة وقد روعي اختيار الأيون السالب لتلافي حدوث التداخلات الطيفية وقد رجحت الكلوريدات على غيرها من الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والبروميدات

والكبريتات (103) لابد من أن تكون هذه المحاليل رائقة وخالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تؤدي إلى انعكاس الضوء أو امتصاصه أو تشتته أثناء القياس الطيفي.

Buffer solution selection

2-7-3:- أختيار المحلول الدارئ

تم اختيار محلول خلات الامونيوم كما اشرنا في الفقرة (2-4) من الجزء العملي لكونه من المحاليل الجيدة في اذابة الايونات كونه يوفر نسبة استخلاص عالية للمعدنات (104) بالمقارنة مع المحاليل المنظمة الأخرى مثل خلات الصوديوم وثنائي فثالات والسترات (105).

Optimum concentration determination

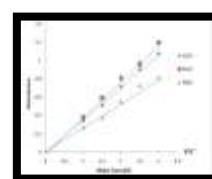
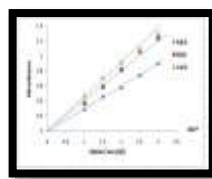
3-7-3:- تحديد التراكيز الفضلى

تمت دراسة مدى واسع من التراكيز ما بين (1×10^{-5} - 1×10^{-2}) مولاري لأيونات جميع العناصر المعنية بالدراسة ، وقد أستبعد العديد من هذه التراكيز لأسباب عديدة منها عدم كفاءتها للقياس الطيفي فهي أما محاليل غير رائقه كما في حالة التراكيز العالية وهي 1×10^{-3} - 1×10^{-2} مولاري أو خارجه عن مواقع القياس الطيفي. وعلى الرغم من خضوع بعض التراكيز لقانون لامبرت-بير لكنها غير كفوءة للقيام بدراسة وافية وذلك لكونها عديمة اللون تقريباً كما في حالة التراكيز المنخفضة وهي (1×10^{-5}) مولاري وان الاشارة الدالة على المعقد كانت من الضعف بحيث يصعب تحسسها من قبل الجهاز لذا تم استبعادها. ومن هنا يتضح أن التراكيز التي يجب العمل بها هي من ضمن المدى (1×10^{-4} - 3×10^{-4}) مولاري لكل أيون فلزي حيث يوضح الشكلان (3-7) و(3-8) العلاقة الخطية لمنحني المعايرة للتراكيز المختارة لمحاليل مزج هذه اللأيونات مع الليكاند (BIADMebp) والامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) وقد ادرجت القيم المستحصلة في الجدول (3-5).

جدول (3-5): الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزيه قيد الدراسة مع الليكاند (BIADMebp)

Metal Ion	Molar Conc. $\times 10^{-4}$
Complex(λ_{max})nm	

	1.0	1.5	2	2.5	3
Co(II) (445)	0.366	0.586	0.811	1.058	1.23
Ni(II) (439)	0.471	0.71	0.92	1.09	1.3
Cu(II) (628)	0.34	0.51	0.712	0.95	1.07
Zn(II) (449)	0.38	0.59	0.805	0.959	1.19
Pd(II) (442)	0.281	0.453	0.571	0.738	0.897
Pt(IV) (532)	0.38	0.54	0.71	0.9	1.899



شكل(3-8): العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم(λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات العناصر الفلزية, Cu(II), Zn(II) و Pt(IV) مع الليكاند

(BIACMebp) and Ratio

نات الاهمية الـ

التركيبية المتوقعة للمعقدات لاسيما إذا كانت محاليل المعقدات ملونة حيث تستخدم أطيايف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية على مدى واسع لهذا الغرض لما تظهره هذه المعقدات من قمم امتصاص واضحة ومميزة.

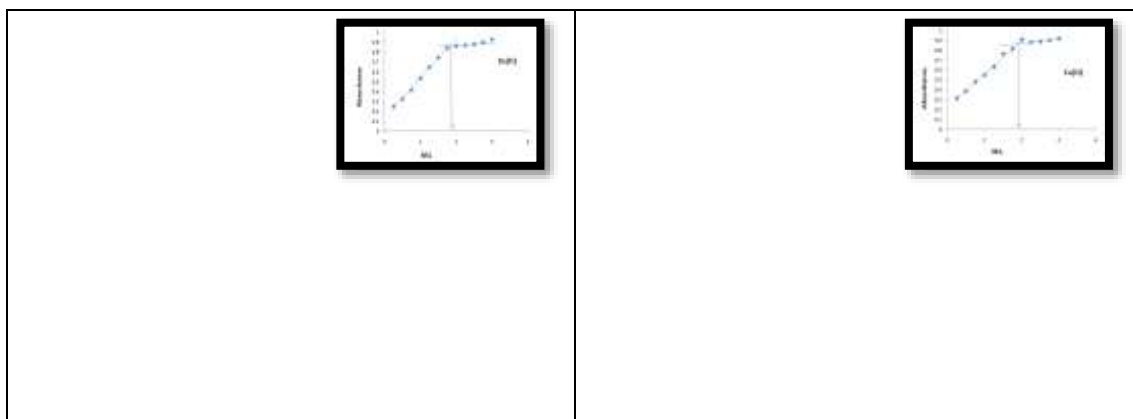
وهناك العديد من الطرائق المستعملة لتحديد نسبة (الفلز:الليكاند) ومن هذه الطرق طريقة النسبة المولية (Mole-Ratio Method) والمقدمة من قبل Yoe و Jones⁽¹⁰⁶⁾ وطريقة المتغيرات المستمرة Variation Method Continuos التي قدمها (Job) وجرى تحويلها من (Vosbury and Cooper)⁽¹⁰⁷⁾ وتعد طريقة النسبة المولية هي الأفضل كونها أكثر الطرق شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات في محاليلها⁽¹⁰⁸⁾ , حيث تتلخص هذه الطريقة بقياس

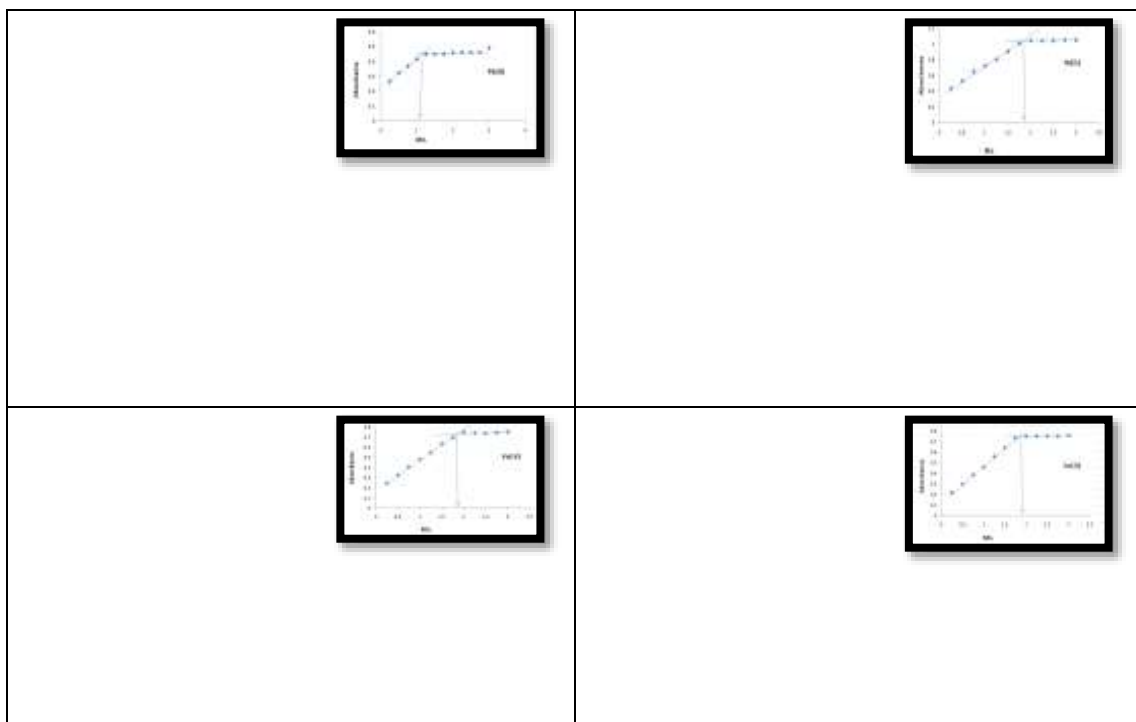
الامتصاصية لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من تركيز الليكاند مع ثبوت تركيز الأيون الفلزي عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) المعين مسبقا مع مراعاة عدم ظهور أي امتصاص لكلتا المكونتين في تلك المنطقة, ومن ثم العلاقة بين الامتصاص المتمثل بالمحور الصادي ونسبة تركيز (الفلز : الليكاند) لمحاليل المزج المتمثلة بالمحور السيني ثم ترسم الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هذه هي النسبة المولية المراد تعيينها لكل ايون فلزي في معقده ويلاحظ ان لون المحلول يزداد شدة الى ان يصل الى نقطة التقاطع عندها يبدأ ثبوت اللون دلالة على تكون المعقد (110,109) ويوضح الشكل (3-9) المنحنيات البيانية التي تم الحصول عليها لمحاليل أيونات الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ على التوالي مع الليكاند (BIADMebp) وتمثل نقاط تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة الفلز: الليكاند الداخلة في تركيب المعقد. ويبين الجدول (3-6) قيم الامتصاصية المستحصلة لهذه المحاليل حيث يلاحظ من هذه المنحنيات ان النسبة المولية للمعقدات الفلزية الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ هي 2:1 [فلز: ليكاند] بينما النسبة المولية لمعقد البلاديوم ثنائي التكافؤ هي 1:1 [فلز: ليكاند].

جدول (3 - 6): الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية المقابلة للنسبة المولية [فلز : ليكاند] عند الطول الموجي الاعظم والتركيز الافضل لكل من الأيون الفلزي والليكاند (BIADMebp)

M : L	Absorbance of complexes					
	Co(II) (445)nm	Ni(II) (439) nm	Cu(II) (628)nm	Zn(II) (449)nm	Pd(II) (442)nm	Pt(IV) (532)nm
1 : 0.25	0.315	0.435	0.218	0.25	0.267	0.246
1 : 0.50	0.387	0.533	0.298	0.325	0.325	0.328
1 : 0.75	0.4811	0.652	0.388	0.414	0.37	0.406
1 : 1.00	0.551	0.725	0.46	0.534	0.417	0.482
1 : 1.25	0.632	0.808	0.561	0.648	0.45	0.547
1 : 1.50	0.766	0.907	0.642	0.744	0.45	0.634

1 : 1.75	0.816	1.008	0.73	0.841	0.45	0.692
1 : 2.00	0.91	1.046	0.75	0.862	0.46	0.75
1 : 2.25	0.884	1.042	0.75	0.87	0.463	0.74
1 : 2.50	0.89	1.046	0.75	0.88	0.462	0.734
1 : 2.75	0.9	1.052	0.75	0.9	0.463	0.743
1 : 3.00	0.92	1.051	0.76	0.93	0.492	0.751





شكل (9-3): منحنيات النسبة المولية لمعقدات الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIADMebp)

8-3:-دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية

Stability study of metal complexes solution

Time effect

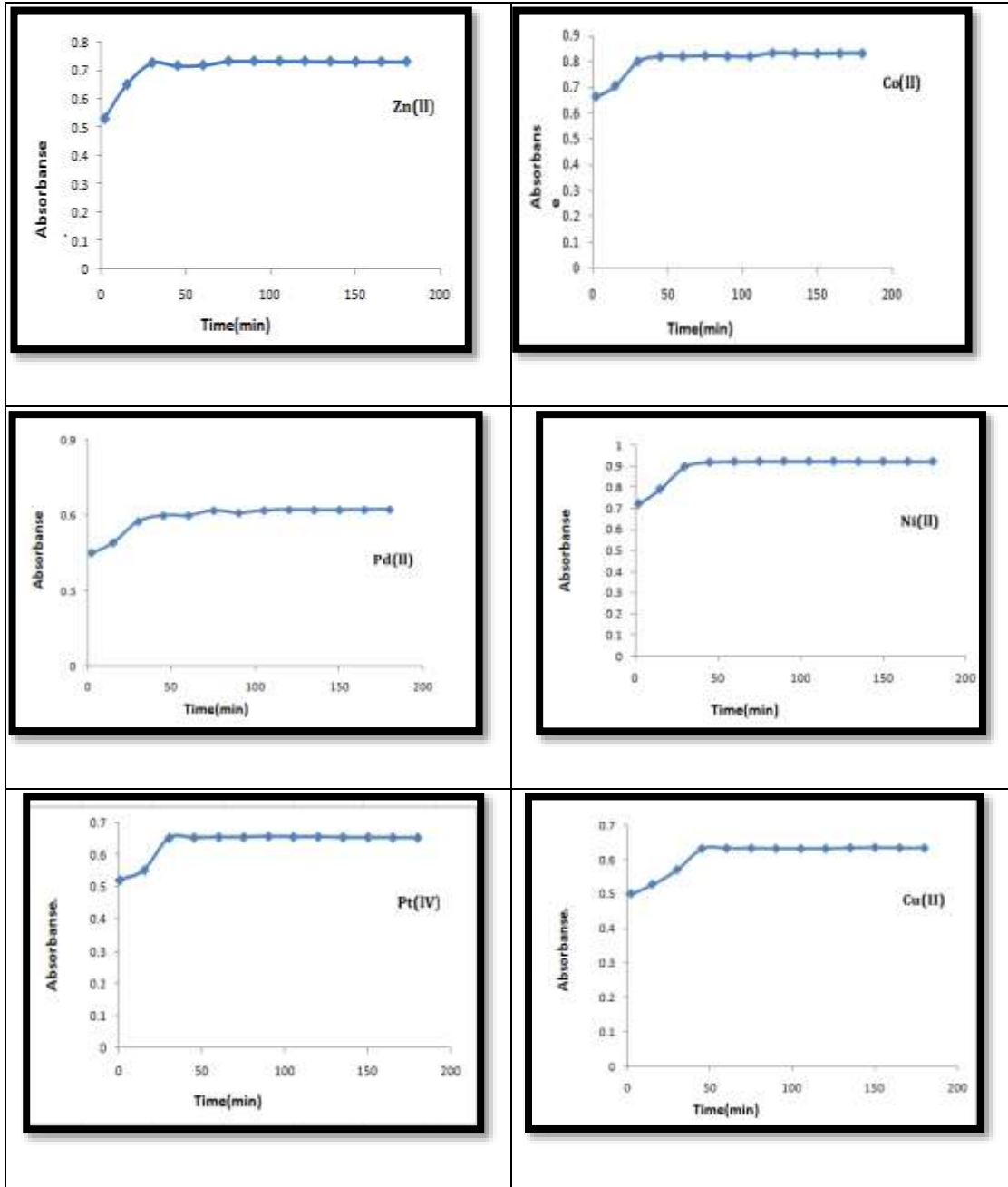
1-8-3:- تأثير الزمن

هي إحدى الدراسات التي اهتم بها الباحثون في مجال الكيمياء التحليلية⁽¹¹⁾ لمعرفة الزمن اللازم لوصول المعقد اقصى حالات استقراره وكذلك معرفة المدة الزمنية التي يحافظ فيها المعقد على استقراره ,ولبيان تأثير الزمن في المعقدات الفلزية قيد الدراسة فقد تم دراسة مقدار التغير في امتصاصية هذه المعقدات عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) لكل معقد ولمدة زمنية مقدارها 180 دقيقة ابتدأت بعد مفاعلة محلول الأيون الفلزي مع محلول الليكاند بدقيقتين وصولاً إلى 180 دقيقة. ويوضح الشكل (3-10) المنحنيات البيانية بين الامتصاصية والزمن بالدقيقة أما الجدول (3-7) فيبين النتائج التي تم الحصول عليها.

جدول(3-7): تأثير الزمن في امتصاصية محاليل مفاعلة الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIADMebp)

عند التركيز الافضل والطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل معقد.

Time (min.)	Absorbance of complex					
	Co(II) (445)nm	Ni(II) (439) nm	Cu(II) (628)nm	Zn(II) (449)nm	Pd(II) (442)nm	Pt(IV) (532)nm
2	0.663	0.722	0.5	0.531	0.45	0.523
15	0.706	0.792	0.528	0.651	0.491	0.553
30	0.8	0.9	0.57	0.728	0.576	0.653
45	0.82	0.920	0.631	0.718	0.601	0.655
60	0.82	0.923	0.632	0.72	0.602	0.656
75	0.823	0.924	0.632	0.734	0.62	0.656
90	0.821	0.92	0.631	0.73	0.611	0.658
105	0.82	0.924	0.631	0.734	0.612	0.657
120	0.833	0.924	0.631	0.734	0.61	0.657
135	0.832	0.923	0.633	0.733	0.601	0.656
150	0.831	0.923	0.634	0.732	0.602	0.656
165	0.832	0.923	0.633	0.732	0.612	0.655
180	0.832	0.923	0.632	0.732	0.611	0.655

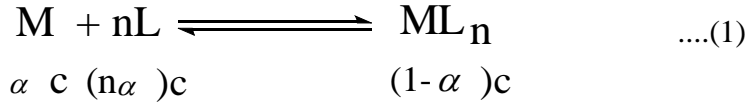


شكل (10-3): تأثير الزمن في الامتصاصيه لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIADMebp) عند التركيز الأفضل والطول الموجي الأعظم و درجة حرارة المختبر.

Calculation of stability constant

2-8-3- حساب ثابت الاستقرارية

ان الهدف من دراسة النسبة المولية للمعقدات الكليبية تظهر هنا في حساب ثابت الاستقرارية وذلك عن طريق اخذ قيم الامتصاص المستحصلة لمحاليل مزج الليكاند مع الايون الفلزي المراد اجراء حسابات الاستقرارية له . ولهذا استخدمت المعادلات الآتية^(112,113) لحساب ثوابت الاستقرارية لكل المعقدات الفلزية قيد الدراسة وكما 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 الاستقرارية) للمعقدات الفلزية المتكونه

وعندما $n = 1$ فان قيمة β هي :

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

وعندما $n = 2$ فان قيمة β تصبح :

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

تم حساب قيم β (ثابت الاستقرارية) للمعقدات الفلزية المتكونه من المعادلة (3) 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 = هي قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد .

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

ومن نتائج ثوابت الاستقرار للمعقدات الفلزية قيد الدراسة تبين ان المعقدات عالية الاستقرار وقد ادرجت قيم الامتصاصية A_s و A_m وقيم كل من α و β و $\text{Log } \beta$ في الجدول (8-3).

جدول (8-3) : ثوابت الاستقرار ومعامل الامتصاص المولاري لمعقدات الايونات الفلزية التي احتوتها الدراسة مع الليكاند (BIADMebp) عند التركيز الافضل ودرجة حرارة المختبر.

Metal ion complex (λ_{max})nm	Molar absorptivity (ϵ) $\times 10^3$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	A_s	A_m	α	β L ² .mol ⁻²	Log β
Co(II)(445)	4.8	0.85	0.96	0.129	2.048 x 10 ¹³	13.311
Ni(II)(439)	8.7	1.03	1.084	0.07	3.039 x 10 ¹³	13.482
Cu(II)(628)	9	0.71	0.75	0.146	2.250 x 10 ¹³	13.352
Zn(II)(449)	8.04	0.851	0.93	0.095	6.654 x 10 ¹³	13.823
Pd(II)(442)	6.5	0.43	0.512	0.185	3.85 x 10 ⁴	4.585
Pt(IV)(532)	3.4	0.73	0.77	0.171	1.882 x 10 ¹³	13.274

Study the effect of the solvent

3-8-3-: دراسة تاثير المذيب

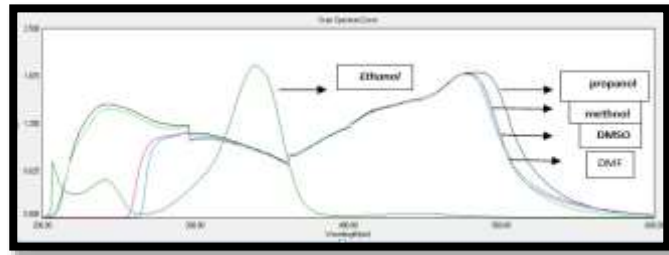
بغية معرفة المذيب الافضل ليتم اعتماده اثناء عملية تحضير الليكاند ومعقداته الفلزية وكذلك اثناء اجراء القياسات المختبرية تم دراسة تأثير المذيب لمذيبات عدّة في مثل الايثانول والميثانول و1-بروبانول و ثنائي ميثيل اوكسيد الكبريت(DMSO) و ثنائي ميثيل فورماميد(DMF) . تم دراسة اطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية لليكاند وذلك بأخذ عدة مذيبات عند تركيز 1×10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة المختبر ولكافة المذيبات المستعملة حيث اظهر طيف الاشعة لليكاند (BIADMebp) تأثير للمذيب على تغيير قيم الامتصاص الاعظم (λ_{max}) وسبب لها ازاحة حمراء نحو طول موجي اعلى والسبب في ذلك هو التفاوت في قطبية المذيبات المستخدمة . ويظهر الشكل (11-3) التالي طيف الليكاند في المذيبات المذكورة اعلاه ويبين الجدول (9-3) قيم الامتصاصية المستحصلة :-

جدول(9-3) قيم الامتصاصية العظمى لليكاند(BIADMebp) باستخدام مذيبات مختلفة

المذيبات	الطول الموجي الاعظم $\lambda_{max}(nm)$
Ethanol	339S, 241
Methonal	479S,296,244
1-propanol	484S,243
DMSO	477S,307,296
DMF	476S,308,296

S=strong

حيث ان :-



شكل (11-3) : أطياف الاشعة المرئية –فوق البنفسجية لليكاند (BIADMebp) في مذيبات مختلفة

9-3:- تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (BIADMebp)

Preparation of solid complexes for ligand (BIADMebp)

بعد الحصول على القيم الفضلى لكل من التراكيز والنسب المولية تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة للأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIADMebp) وفقاً للطريقة المشار إليها في الفقرة (10-2) من الجزء العملي وذلك بإضافة محلول الليكاند إلى محاليل الايونات الفلزية وبنسبة مولية حددت لكل أيون فلزي من خلال القياسات الطيفية السالفة الذكر والجدول (10-3) يبين الظروف المثلى لتحضير المعقدات الفلزية لليكاند (BIADMebp).

جدول (10-3): الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزية لليكاند (BIADMebp)

Metal ion	Molar Conc. X10 ⁻⁴	M:L Ratio
[Co(L) ₂].H ₂ O	1.5	1:2
[Ni(L) ₂].H ₂ O	2.0	1:2
[Cu(L) ₂].H ₂ O	1.0	1:2
[Zn(L) ₂].H ₂ O	2.5	1:2
[Pd(L)Cl].H ₂ O	2.5	1:1
[Pt(L) ₂]Cl ₂	1.0	1:2

ولمعرفة قابلية ذوبان المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة لوحظ عدم ذوبانها في الماء بينما اعطت ذوبانية عالية في أغلب المذيبات العضوية مثل الكحول الميثيلي والاثيلي وثنائي ميثيل فورماميد (DMF) وثنائي ميثيل اوكسيد الكبريت (DMSO).

شخصت هذه المعقدات بتقنيات مختلفة منها التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) وحساب نسبة الايون الفلزي باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهبى ، كذلك استغلنا أطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية والأشعة تحت الحمراء في عملية التشخيص كذلك شخص بعضها باستخدام طيف بروتون الرنين المغناطيسي النووي واطياف الكتلة كما تم الاستعانة بحسابات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية لاقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات وسندرج هذه النتائج ومناقشتها تباعاً".

C.H.N Elemental Analysis

10-3:- التحليل الكمي الدقيق للعناصر

تم استغلال هذه التقنية لتشخيص ليكاند الأزو-ازو ميثين غير متجانس الحلقة (BIADMebp) ومعقداته الفلزية الصلبة وقد أدرجت نتائج هذه التحاليل في الجدول (3-11). ولدى مقارنة القيم المستحصلة عملياً بالقيم المحسوبة نظرياً لوحظ التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المضافة من [فلز : ليكاند] والتي تؤكد صحة القياسات الطيفية المذكورة في الفقرة (3-7) من هذا الفصل مما يدعم صحة الصيغ المقترحة لهذه المعقدات.

جدول (3 - 11): نتائج التحليل العنصري الدقيق (C.H.N) وبعض الخصائص الفيزيائية لكل من الليكاند

(BIADMebp) ومعقداته الفلزية والنسبة المئوية لكل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة

المركبات	نسبة المنتج %	الصيغة الجزيئية (الوزن الجزيئي)	(النظري)العملي %			
			C (النظري) العملي	H (النظري) العملي	N (النظري) العملي	الفلز (النظري) العملي
Azo compound (BIAAP)	84	C₁₃H₁₁N₅O (253.28)	(61.64) 61.44	(4.37) 4.22	(27.65) 27.88	-
HL=(BIADMebp)	78	C₂₂H₂₀N₆O (384.44)	(68.73) 68.88	(5.24) 5.26	(21.86) 21.46	-
[Co(L)₂].H₂O	64	C₄₄H₄₀N₁₂O₃Co (843.81)	(62.63) 63.35	(4.77) 5.45	(19.91) 19.69	(6.98) 6.57
[Ni(L)₂].H₂O	69	C₄₄H₄₀N₁₂O₃Ni (843.51)	(62.65) 62.76	(4.78) 5.01	(19.92) 19.71	(6.91) 7.17
[Cu(L)₂].H₂O	82	C₄₄H₄₀N₁₂O₃Cu (848.43)	(62.28) 62.45	(4.75) 4.64	(19.81) 19.37	(7.48) 7.69
[Zn(L)₂].H₂O	73	C₄₄H₄₀N₁₂O₃Zn (850.27)	(62.15) 61.92	(4.74) 4.62	(19.76) 19.96	(7.69) 7.93
[Pd(L)Cl].H₂O	79	C₂₂H₂₁N₆O₂ClPd (543.32)	(48.63) 48.41	(3.80) 3.63	(15.46) 15.18	(19.58) 19.86
[Pt(L)₂]Cl₂	87	C₄₄H₃₈N₁₂O₂Cl₂pt (1032.83)	(51.16) 51.54	(3.70) 3.84	(16.27) 15.97	(18.87) 18.56

Molar measurments

11-3: - قياسات التوصيلية المولارية

conductivity

تعد هذه التقنية من التقنيات المهمة في معرفة الصيغ الأيونية للمعقدات الفلزية في محاليلها (114) حيث تم اللجوء إلى حساب التوصيلية المولارية لمحاليل هذه المعقدات لأنها تتناسب مع درجة التوصيل الكهربائي طردياً مع الفصائل المشحونة في المحلول (115) لذا نلاحظها تأخذ قيمةً واطئة مقارنة للصفر عندما لا يمتلك المعقد إية صفة أيونية في محلوله. وغالباً ما تستعمل المذيبات العضوية مثل سيانيد الميثيل والنيتروميثان وثنائي ميثيل اوكسيد الكبريت (DMSO) وثنائي ميثيل فورماميد (DMF) والايثانول وغيرها ، وذلك لامتلاكها ثابت عزل عالٍ ولزوجة واطئة (116) اما الماء فيستبعد عادة بوصفه مذيباً في عملية قياس التوصيل المولاري في الكيمياء التناسقية بسبب تحلل المعقدات الكلتيية في المذيب المذكور في بعض الأحيان أو لصعوبة ذوبانها في أحيان أخرى . وندرج في الجدول (3-12) قيم التوصيلية المولارية لالكتروليئات مختلفة في بعض من المذيبات المذكورة.

جدول (3-12): قيم التوصيلية المولارية عند التركيز 1×10^{-3} مولاري لأنواع مختلفة من الالكتروليئات 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 تمت دراسة التوصيلية المولارية لكافة المعقدات في درجة حراره المختبر وباستخدام مذيب ثنائي ميثيل اوكسيد الكبريت DMSO وقد أدرجت النتائج في الجدول (3-13)، حيث دلت هذه النتائج على أن قيم التوصيلية المولارية لكل معقدات الايونات الفلزية المحضرة ماعدا معقد

البلاتين رباعي التكافؤ تكون ذات قيم واطئة تتراوح ما بين (9.65-17.43) سمنس. سم². مول⁻¹ مما يدل على انعدام الصفة الأيونية دلالة على انها محاليل غير الكتروليتية وقد قورنت هذه النتائج مع ما ورد في الأدبيات (119,118,117,39) فوجد أن قيم التوصيلية المولارية المستحصلة لهذه المعقدات مقاربة إلى تلك القيم المستحصلة للعديد من المعقدات غير الأيونية ، في حين تزداد قيم التوصيلية المولارية لمعقد البلاتين رباعي التكافؤ وبشكل واضح التي بلغت 78.03 سمنس. سم². مول⁻¹ وذات طبيعة الكتروليتية [1:2] مما يدل على وجود الصفة الأيونية فيه اعتماداً على وجود أيوني الكلوريد الواقعة خارج كرة التناسق بانه أيون مرافق ولغرض التأكد من وجود أيونات الكلوريد خارج كرة التناسق فقد تم إضافة المحلول المائي لنترات الفضة AgNO₃ إلى محلول معقد البلاتين رباعي التكافؤ لوحظ تكون راسب أبيض مما يدل على وجود أيونات الكلوريد خارج كرة التناسق أما بقية محاليل المعقدات الفلزية فعند إضافة محلول نترات الفضة AgNO₃ لها لم تعط أي راسب أو ظهور أي تعكرية وهذا تأكيد على عدم وجود أيونات كلوريد خارج كرة التناسق كأيونات مرافقة (119,118,39) وهذا يتفق مع نتائجنا التي تم توقعها في اقتراح الشكل الفضائي لتلك المعقدات الفلزية وتحسب التوصيلية المولارية بقانون كولوراش (Kohlrausch) حيث إن

$$\Lambda_M = \Lambda_\infty - K_C C^{1/2}$$

إذ يمثل

K_C = الثابت العملي.

Λ_∞ = التوصيلية الكهربائية عند التخفيف إلى مالانهاية.

Λ_M = التوصيلية الكهربائية المولارية.

جدول (13-3): قيم التوصيلية المولارية (Λ_m) لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (BIADMebp) في

مذيب ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت DMSO عند التركيز ($10^{-3} \times 1$) و درجة حراره المختبر.

Metal ion	Molar conductivity
	S. Cm ² mol ⁻¹ .
[Co(L) ₂].H ₂ O	12.56
[Ni(L ₂)].H ₂ O	17.43
[Cu(L) ₂].H ₂ O	11.97
[Zn(L) ₂].H ₂ O	10.22
[Pd(L)Cl].H ₂ O	9.65
[Pt(L) ₂]Cl ₂	78.03

12-3- قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic susceptibility measurements

تعد قياسات الحساسية المغناطيسية وسيلة ناجحة وبسيطة الاستخدام تكمل في نتائجها بقية الوسائل التشخيصية بغية التوصل إلى اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات⁽¹²⁰⁾ وهي من التقنيات الخاصة بالالكترونات المنفردة فاذا احتوت الذرة المركزية على اليكترون منفرد أو أكثر فالمعقد سيعطي خواصا " بارامغناطيسية , أما عدم احتواء الذرة المركزية على الكترونات منفردة فسيؤدي ذلك بدورة الى ظهور الخواص الدايا مغناطيسية للمعقد قيد الدراسة⁽¹²¹⁾ تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية المحضرة عند درجة (298°K)، كما صححت الدايا مغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والجذور اللاعضوية والأيونات الفلزية باستعمال (ثوابت باسكال) وقد حسبت قيم العزم المغناطيسي (μ_{eff}) وفقاً للمعادلات الآتية.

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

$$X_A = X_M - D$$

$$X_M = X_g \times M.wt$$

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

إذ تمثل كل من:

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

$$X_A = \text{الحساسية الذرية.}$$

$$X_M = \text{الحساسية المولارية.}$$

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

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

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

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

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

$$1.53=C$$

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

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

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

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

وستناول في ادناه طريقة حساب μ_{eff} العزم المغناطيسي الفعال لمعقد النيكل وبنفس الطريقة حسبت للمعقدات الفلزية قيد الدراسة:-

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

$$X_g = 1.53 \times 1 \text{ cm} / 10^9 (1.649 - 1.636) \times (50 - \text{zero})$$

$$X_g = 5.927 \times 10^{-6}$$

$$X_m = X_g \times mwt = 5.927 \times 10^{-6} \times 843.51 = 5 \times 10^{-3}$$

$$X_A = X_m - D$$

حساب معامل التصحيح للمعقد D

$$H = 38x - 2.93 \times 10^{-6} = -111.34 \times 10^{-6}$$

$$C = 44x - 6 \times 10^{-6} = -264 \times 10^{-6}$$

$$C_{\text{ring}} = 38x - 0.24 \times 10^{-6} = -9.12 \times 10^{-6}$$

$$C_{\text{shared by two ring}} = 4x - 3.07 \times 10^{-6} = -12.28 \times 10^{-6}$$

$$N = 12x - 5 - 57 \times 10^{-6} = -66.84 \times 10^{-6}$$

$$N_{\text{ring}} = 4x - 4.6 \times 10^{-6} = -18.44 \times 10^{-6}$$

$$O = 2x - 4.62 \times 10^{-6} = -9.22 \times 10^{-6}$$

$$N=C =4 \times 8.15 \times 10^{-6} = 32.6 \times 10^{-6}$$

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

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

وبعد جمع القيم نحصل على معامل التصحيح للمعقد

$$D = -467.76 \times 10^{-6}$$

$$XA = X_m - D = 5 \times 10^{-3} + 467.76 \times 10^{-6} = 5.468 \times 10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A T} = 2.82 \sqrt{5.468 \times 10^{-3} \times 298}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 3.61 \text{ BM}$$

Co(II) –Complex

1-معقد الكوبلت (II)

تبين ان قيمة العزم المغناطيسي لايون الكوبلت في المعقد اعلاه هي 4.59 بور مغناتون B.M والتي تبين ان العزم المغناطيسي ذو برم عالي وتمتلك الترتيب الالكتروني $(t_2g^5 e_g^2)$ وان هذه النتيجة تدل وبوضوح على وجود الصفة البارامغناطيسية الناتجة من وجود ثلاثة الكترونات منفردة لايون الكوبلت الثنائي في المعقد وان الشكل الفراغي المقترح هو ثمانية السطوح المشوه وذوتهجين sp^3d^2 . وهذا يتفق مع ما ورد في الادبيات الخاصة بمعقدات ثمانية السطوح عالية البرم (124,123, 122).

Ni(II) –Complex

2-معقد النيكل (II)

ان قيمة العزم المغناطيسي لايون النيكل الثنائي هي 3.61 بور مغناتون B.M والتي تبين ان العزم المغناطيسي ذو برم عالي ويمتلك الترتيب الالكتروني $(t_2g^6 e_g^2)$ وان هذه النتيجة تبين لنا وجود الصفة البارامغناطيسية الناتجة من وجود الكترونين منفردين لايون النيكل الثنائي في المعقد وان الشكل الفراغي المقترح للمعقد اعلاه هو ثمانية السطوح المنتظم وذوتهجين sp^3d^2 وهذا يتفق مع ما ورد في الادبيات الخاصة بمعقدات ثمانية السطوح ذات البرم العالي (40,39).

Cu(II) –complex

3-معقد النحاس (II)

ان قيمة العزم المغناطيسي لمعقد النحاس تعطي صفات بارامغناطيسية وان قيمة العزم المغناطيسي هي 1.77 بور مغناتون B.M تعود لوجود اليكترون واحد منفرد وان الشكل

المقترح للمعقد اعلاه هو ثمانية السطوح ويمتلك الترتيب الالكتروني ($t_2g^6 eg^3$) ذو التهجين sp^3d^2 وهذا متفق مع ماورد من الادبيات (126,125).

4-معقدات الخارصين (II) والبلاديوم(II) والبلاتين(IV)

Zn(II),Pd(II) andPt(IV) complexes

ان قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الثلاثة اعلاه اعطت قيم عزوم مغناطيسية اقل من الواحد وهي ذات صفات دايا مغناطيسية حيث كان لمعقد الخارصين ثنائي التكافؤ الترتيب الالكتروني ($3d^{10}(t_2g^6eg^4)$ وان الشكل الهندسي المقترح له هو ثمانية السطوح المنتظم وذو تهجين sp^3d^2 لكن معقد البلاديوم ثنائي التكافؤ امتلك الترتيب الالكتروني ($4d^8(t_2g^6eg^2)$ وهو ذو برم واطيء بسبب كبر حجم الاوربييتال وان الشكل الهندسي المقترح لهذا المعقد هو مربع مستوي ذو التهجين dsp^2 (102) وأخيرا امتلك معقد البلاتين رباعي التكافؤ الترتيب الالكتروني ($5d^6(t_2g^6eg^0)$ وهو ذو برم واطيء وذلك بسبب كبر حجم الاوربييتال وكان الشكل الهندسي المقترح لهذا المعقد هو ثماني السطوح المنتظم ذو التهجين d^2sp^3 (117). وتم ادراج نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية المحضرة التي شملتها الدراسة في الجدول (3-14).

Electronic spectra

13-3:- الأطياف الإلكترونية

تتصف محاليل معقدات العناصر الانتقالية بالوانها البراقة والزاهية لذلك تظهر امتصاصات في المنطقة المرئية من الطيف كما يرافقها امتصاصات أخرى في المناطق القريبة لكل من المنطقة تحت الحمراء وال فوق البنفسجية, وكان الاهتمام كبير بكيمياء معقدات العناصر الانتقالية للتطور في النظريات الناجحة التي فسرت الخواص المغناطيسية والألوان لتلك المعقدات و عللت ذلك باحتواء ذرات هذه العناصر أو ايوناتها على مستويات ثنوية (d) الممتلئة جزئياً بالالكترونات (127). ويمكن تصنيف الأمتصاصات في الاطياف الالكترونية إلى مايتي:-

Ligand spectra

1:-أطياف الليكاند

امتلكت الجزيئات العضوية غير المشبعة اوربييتالات مضادة للتأصر (π^*) ذات درجة استقرار ملموسة والتي لها القابلية على استقبال الالكترونات وعند سلوك هذه الجزيئات كليكاندات في معقدات الفلزات الانتقالية تظهر قمم امتصاص قوية ومتميزة في المنطقة فوق

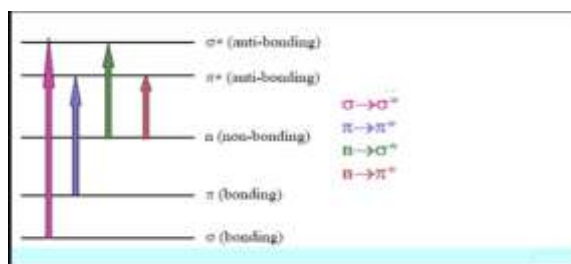
البنفسجية من الطيف تُعزى إلى الانتقالات المسموحة ($\pi \rightarrow \pi^*$) وهناك أربعة أنواع من الامتصاص التابعة لطيف الليكاند نتيجة حدوث الانتقالات الآتية:-

(1-1):- انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$ تحدث هذه الانتقالات في المركبات المشبعة التي لا تحتوي على ذرات غير متجانسة وتحتاج إلى طاقة عالية، مثال ذلك الالكانات.

(2-1):- انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$ وتحصل هذه الانتقالات في المركبات المشبعة التي تحتوي على ذرات غير متجانسة حاملة لزوج الكتروني منفرد غير مشترك في التآصر مثل الاوكسجين والنيروجين والكبريت والهالوجينات، وتمتاز هذه الانتقالات بأنها تحتاج الى طاقة عالية. ومن الأمثلة على هذه المركبات (الكحولات والأمينات وهاليدات الالكيل ومركبات ثنائي الكبريتيد المشبعة وأحادية الكبريتيد).

(3-1):- انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ تحدث في المركبات غير المشبعة التي تحتوي على أصرة مزدوجة أو ثلاثية تشترك معها ذرة غير متجانسة حاملة لزوج الكتروني منفرد غير مشترك في التآصر أو مقترنة بالاصرة المزدوجة، حيث تحتاج هذه الانتقالات الى طاقة اقل من طاقة الانتقال $n \rightarrow \sigma^*$. ومن الأمثلة البسيطة على هذا النوع المركبات المحتويه على مجموعة الـ (C=N) مشتقات الأميدازول و مشتقات البريدين.

(4-1):- انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$: وتحصل في المركبات غير المشبعة التي تحتوي على أواصر مزدوجة أو ثلاثية، ومن الامثلة على هذه المركبات (الأوليفينات والدايينات والأنظمة الاروماتية). ويوضح الشكل (12-3) هذه الأنواع من الأنتقالات وكما يأتي(128):-



شكل (12-3) الانتقالات الإلكترونية لطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية.

Charge transfer spectra

2:- أطياف نقل الشحنة

تمثل هذه الأطياف الانتقالات الإلكترونية بين الفلز والليكاند نتيجة التآصر الحاصل بينهما ، حيث ان أوربيتالات الفلز هي المستقبلة للالكترونات أكثر من كونها واهبة وفي مثل هذه الحالة

سيكون نقل الشحنة من الليكاند إلى الأيون الفلزي ($L \rightarrow M$) سهلاً نسبياً كلما كانت حالة تأكسد الليكاند عالية وبذلك يحدث اختزال الفلز والعكس صحيح عند انتقال الإلكترون من الفلز إلى الليكاند ($M \rightarrow L$) سيؤدي بالنتيجة إلى تأكسد الفلز.

Counter ion spectra

3:-أطياف الأيون المرافق

وهي الأطياف التي تنتج من ارتباط أيون المعقد موجباً كان أم سالباً بأيون مرافق (counter ion) ذي حجم كبير مثل أيون الكبريتات أو النترات أو البيركلورات وغيرها وتستبعد في العادة مثل هذه الأيونات تجنباً للتداخلات الطيفية عند تعيين طيف الأيون الفلزي.

d-d spectra

4:-أطياف d – d

تحدث هذه الاطياف عند حصول اثاره للإلكترون بين مستويين للطاقة يتمثلان بأوربيتالات (d) للفلز تمتاز قمم هذا النوع من الانتقالات بانها ضعيفة حيث تظهر في المنطقة المرئية من الضوء لأنه كما معروف هذا النوع من الانتقال غير مسموح به بحسب قاعدة لابورت (Laporte Rule) لذا يعتمد الطيف الذي يظهره المعقد على طاقة انحلال المستوي الثانوي (d) وعلى عدد الإلكترونات التي تشغلها الأوربيتالات المذكورة مضافاً لها حالة الأكسدة للأيون الفلزي وعدد وأنواع الليكاندات المشاركة في تكوين المعقد والشكل الفراغي له⁽¹²⁹⁾.

وقد سجلت الأطياف الإلكترونية للمعقدات الفلزية المحضرة في دراستنا هذه باستعمال الايثانول المطلق كمذيب وقد أعطت المعقدات المحضرة أطياف (d – d) فضلاً عن أطياف انتقال الشحنة وأن جميع هذه المعقدات أظهرت امتصاصاً عند طول موجي أعظم أعلى مما هو عليه في الليكاند الحر دلالة على حدوث التناسق الكليتي بين الأيون الفلزي والليكاند حيث أدى هذا التناسق اعطاء حزمة جديدة تختلف عن حزمتي الليكاند والايون الفلزي .

Spetcrum of Azo compound (BIAAP) 1-13-3:-طيف مركب الازو

أظهرت الأطياف الإلكترونية للمركب اعلاه حزمتين رئيسيتين , ظهرت الحزمة الأولى عند الطول الموجي 439 نانومتر (22779 سم⁻¹) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع $n \rightarrow \pi^*$ لمجموعة الازو (-N=N-) بينما الحزمة الثانية ظهرت عند 211 نانومتر(47393 سم⁻¹) تابعة للانتقال الإلكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقات الفينيل .

Spectrum of free ligand (BIADMebP) 2-13-3:- طيف الليكاند الحر

اعطى طيف الليكاند الحر (BIADMebP) حزمتين الأولى عند 339 نانومتر (29498

سم⁻¹) تابعة للانتقال الإلكتروني $n \rightarrow \pi^*$ لمجموعة الازو (-N=N-) والازو-ميثين (-HC=N-) والثانية عند 241 نانومتر (41494 سم⁻¹) تابعة للانتقال الإلكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقات الفينيل وعند مقارنة طيف الليكاند الحر (BIADMeBP) مع اطيف مزج محاليل الليكاند مع الايونات الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاطين رباعي التكافؤ والمحضرة في الفقرة (2-10) من الجزء العملي فقد اظهرت هذه المحاليل حدوث تغير لوني - طيفي وصاحبه حدوث ازاحة حمراء للحزمة 339 نانومتر ضمن المدى (439-628) نانومتر دلالة على حصول التناسق الكليتي بين الايونات الفلزية قيد الدراسة والليكاند اعلاه..

3-13-3: طيف معقد الكوبلت(II) Spectrum of Co(II)- Complex

اظهر الطيف الاليكتروني لمعقد الكوبلت ثنائي التكافؤ خمسة حزم امتصاص عند 1020 نانومتر (9804 سم⁻¹) و 445 نانومتر (22472 سم⁻¹) و 345 نانومتر (28985 سم⁻¹) وهي تابعة للانتقالات الاليكترونية ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (v_1)$ و ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} (v_2)$ و ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g(p)} (v_3)$ على التتابع و 245 نانومتر (40816 سم⁻¹) و 212 نانومتر (47169 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكاندي.

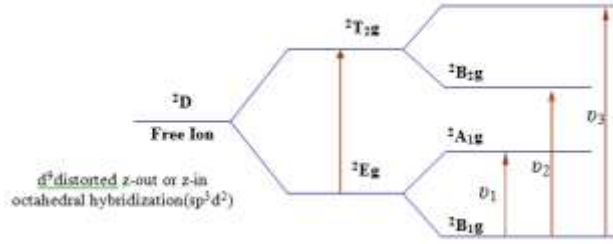
4-13-3: طيف معقد النيكل(II) Spectrum of Ni(II) -Complex

ان الطيف الاليكتروني لمعقد النيكل ثنائي التكافؤ اظهر خمسة حزم امتصاص عند 976 نانومتر (10246 سم⁻¹) و 439 نانومتر (22779 سم⁻¹) و 350 نانومتر (28571 سم⁻¹) تعود للانتقالات الاليكترونية ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} (v_1)$ و ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (F)(v_2)$ و ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(p)} (v_3)$ على التتابع⁽¹³⁰⁾ و 227 نانومتر (44053 سم⁻¹) و 213 نانومتر (46948 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكاندي.

5-13-3: طيف معقد النحاس(II) Spectrum of Cu(II)- Complex

اظهر الطيف الاليكتروني لمعقد النحاس ثنائي التكافؤ ثلاث حزم عند 628 نانومتر (15923 سم⁻¹) تابعة للانتقال الإلكتروني ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ وتنقسم هذه الحزمة في المجال ثمانية السطوح إلى ثلاث حزم من جراء التشوه الحاصل لهذه المعقدات بسبب تأثير (جان - تيلر) وهذا متفق مع ماورد من الادبيات^(132,131) وكما يوضحها الشكل (3-13) و 238 نانومتر (42016 سم⁻¹) و 211 نانومتر (47393 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكاندي.

2Eg



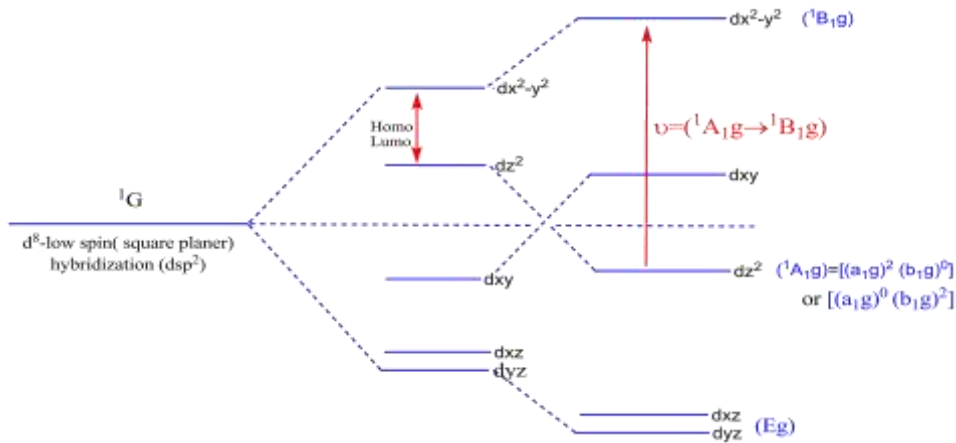
شكل (13-3): الانتقالات الالكترونية لمعقدات (d⁹) ثمانية السطوح المشوهة

6-13-3: طيف معقد الخارصين (II) Spectrum of Zn(II)- Complex

تبين ان الطيف الاليكتروني لمعقد الخارصين ثنائي التكافؤ لايعطي انتقالات d-d وذلك لانه يمتلك (d¹⁰) في غلاف تكافئه الخارجي ولكن اعطى حزمة امتصاص واحدة عند 449 نانومتر (22272 سم⁻¹) و هي تعود الى انتقال الشحنة (M→L,CT). وحزمتين عند 344 نانومتر (29069 سم⁻¹) و 215 نانومتر (46511 سم⁻¹) تعود الى المجال الليكائدي.

7-13-3: طيف معقد الباديوم (II) Spectrum of Pd(II)- complex

ان الطيف الاليكتروني لمعقد الباديوم ثنائي التكافؤ أظهر ثلاث قمم عند 442 نانومتر (22624 سم⁻¹) تابعة للانتقال الاليكتروني ¹A_{1g}→¹B_{1g} و 302 نانومتر (33112 سم⁻¹) و 211 نانومتر (47393 سم⁻¹) تعود الى المجال الليكائدي مما يؤكد كون المعقد اعلاه هو مربع مستوي وهو متفق مع ماورد من الادبيات (134,133) وكما يوضحها الشكل (14-3) :-

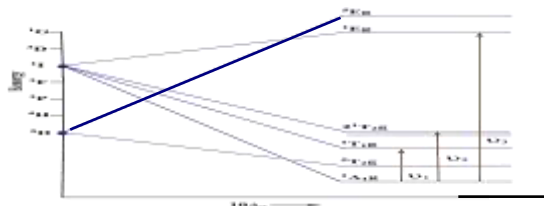


شكل (14-3):- أنقسام أوربيتالات d في معقدات المربع المستوي (d⁸).

8-13-3: طيف معقد البلاتين (IV) Spectrum of Pt(IV)- complex

ان الطيف الاليكتروني لمعقد البلاتين رباعي التكافؤ خمسة حزم امتصاص

عند 532 نانومتر نانومتر (18797 سم⁻¹) و 468 نانومتر (21367 سم⁻¹) و 338 نانومتر (29586 سم⁻¹) تابعة للانتقالات الاليكترونية $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g(F)} (\nu_1)$ و $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g} (\nu_2)$ و $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g (\nu_3)$ على التوالي. و 245 نانومتر (40816 سم⁻¹) و 205 نانومتر (48780 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكاندي ويوضح الشكل (3-15) مخطط اوركل للانتقالات الاليكترونية لنظام d⁶ واطيء البرم:-



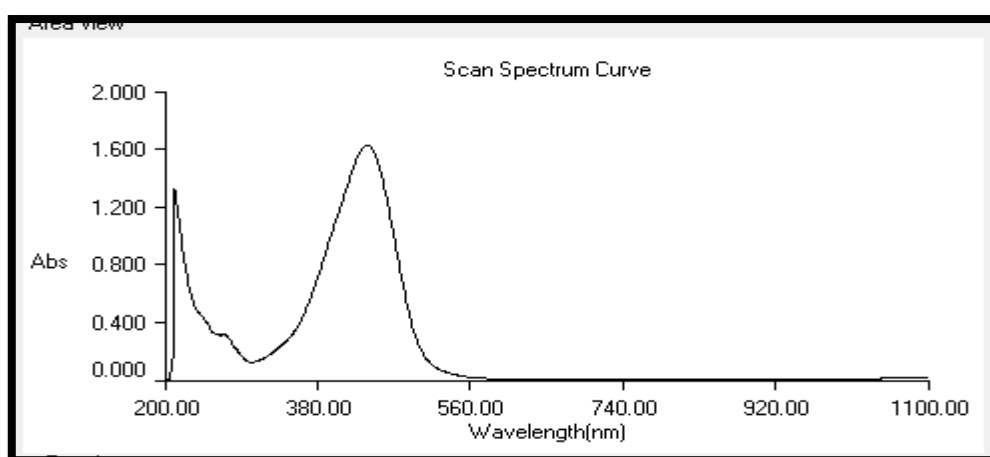
شكل (3-15):- الانتقالات الألكترونية لمعدقات (d⁶) ثمانية السطوح المنتظمة ذات البرم الواطى

ويوضح الجدول 3-14 جميع الانتقالات الاليكترونية لليكاند (BIADMeBP) ومعدقاته الفلزية قيد الدراسة. أما الأشكال 3-16 الى 3-23 تبيين الأطياف الاليكترونية لمركب الازو وليكاند الازو ميثين ومعدقاته الفلزية قيد الدراسة:-

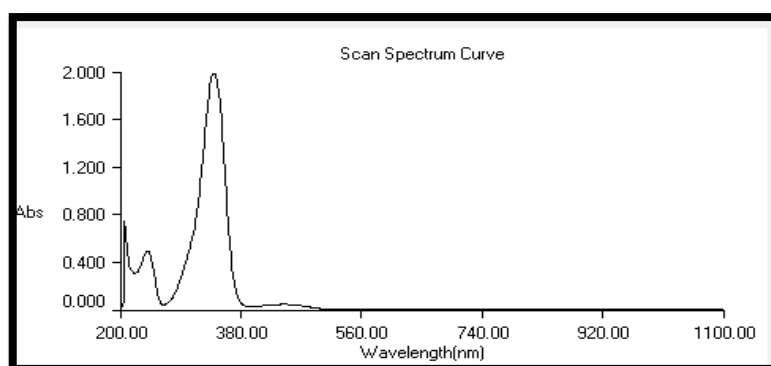
جدول (3-14) الأطياف الألكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتهجين للمعدقات الفلزية لليكاند (BIADMeBP) عند درجة حرارة المختبر .

Compounds	λ_{max} (nm)	Absorption Bands (cm ⁻¹)	Transitions	μ_{eff} (B.M)	Geometry	Hybridization
Azo compound (BIAAP)	439	22779	$n \rightarrow \pi^*$			
	211	47393	$\pi \rightarrow \pi^*$			
HL= BIADMeBP	241	41494	$n \rightarrow \pi^*$	-	-	-
	339	29498	$\pi \rightarrow \pi^*$			
[Co(L) ₂].H ₂ O	1020	9804	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}(\nu_1)$	4.59	Octahedral distorted	Sp ³ d ² (high spin)
	445	22472	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}(\nu_2)$			
	345	28985	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g(p)}(\nu_3)$			
	245	40816	Legand feild			
	212	47169	Legand feild			
[Ni(L) ₂].H ₂ O	976	10246	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(\nu_1)$	3.61	Octahedral regular	Sp ³ d ² (high spin)
	439	22779	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(F)}(\nu_2)$			
	350	28571	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(p)}(\nu_2)$			
	227	44053	Legand feild			

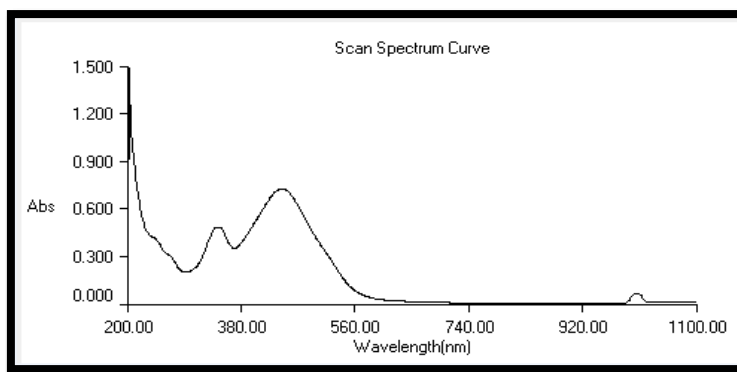
	213	46948	Legand feild			
[Cu(L)₂].H₂O	628	15923	²E_g→²T_{2g}	1.77	Octahedral distorted	Sp³d²
	238	42016	Legand feild			
	211	47393	Legand feild			
[Zn(L)₂].H₂O	449	22272	M→L, CT	dia	Octahedral regular	Sp³d²
	344	29069	Legand feild			
	215	46511	Legand feild			
[Pd(L)Cl].H₂O	442	22624	¹A_{1g}→¹B_{1g}	dia	Square planer	dsp²
	302	33112	Legand feild			
	211	47393	Legand feild			
[Pt(L)₂]. Cl₂	532	18797	¹A_{1g}→¹T_{1g}(F)(v₁)	dia	Octahedral regular	d²sp³ (Low spin)
	468	21367	¹A_{1g}→¹T_{2g}(v₂)			
	338	29586	¹A_{1g}→¹E_g(v₃)			
	245	40816	Legand feild			
	205	48780	Legand feild			



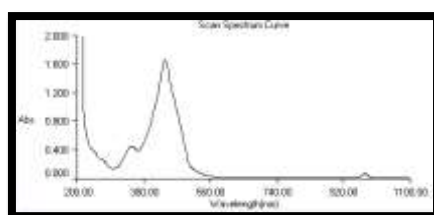
شكل (16-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية - لمركب الازو(BIAAP)



شكل (17-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية - للبيكاند BIADMebp



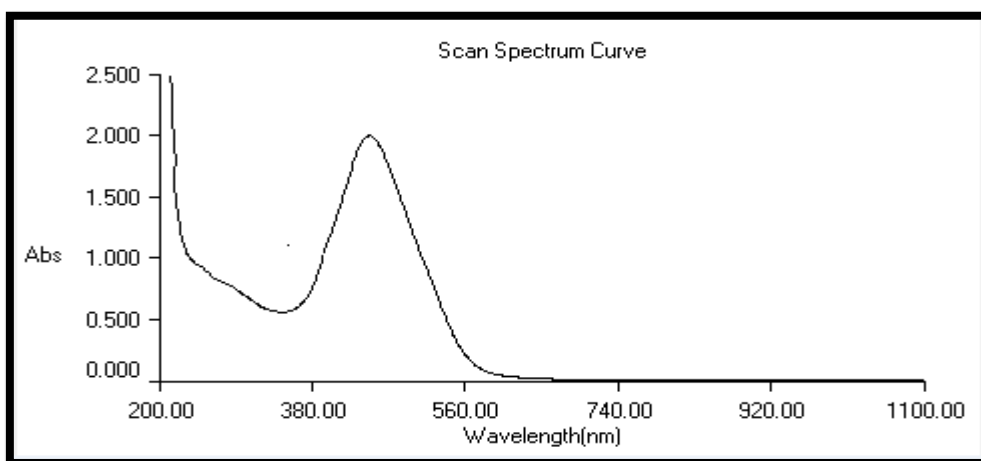
شكل (18-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2].H_2O$



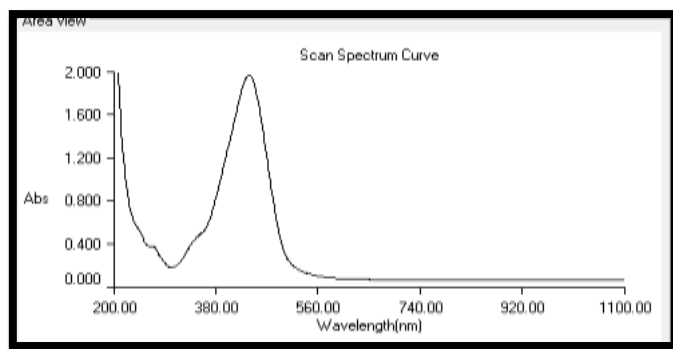
شكل (19-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل $[Ni(L)_2].H_2O$



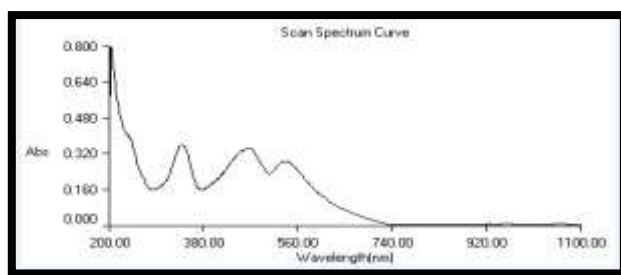
شكل (20-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس $[Cu(L)_2].H_2O$



شكل (21-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الزنك $[Zn(L)_2].H_2O$



شكل (22-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدن البلاتينوم $[Pd(L)Cl].H_2O$



شكل (23-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدن البلاتينوم $[Pt(L)_2]Cl_2$

Infrared spectra

14-3:- أطياف الأشعة تحت الحمراء:

إنَّ دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء مهمة في تفسير حزم الامتصاص الناتجة عن المجاميع الفعالة والتي من الممكن ان يكون الايون الفلزي قد تناسق عن طريقها والاستدلال على ذلك يكون عن طريق التغير في شدة ومواقع حزم الامتصاص الرئيسية , أما صعوبة تفسير أطياف الأشعة تحت الحمراء للليكاندات الأزو-ازوميثين وعلى وجه الخصوص غير المتجانسة منها على التداخلات الكثيرة ولاسيما ضمن المدى (400-1700) سم⁻¹ من الطيف لاحتواء هذه المنطقة على أغلب الحزم العائدة للمجاميع الفعالة التي تدخل في تركيب هذه المركبات , كونها تضم حلقات غير متجانسة فضلا عن أنواع المعوضات المرتبطة على الجهة الثانية من مجموعة الأزو الجسرية. لذا تفتقر الكثير من الأدبيات تفسيراً لأطياف هذه الأنواع من المركبات العضوية. وقد إعتدنا في تشخيصنا لمواقع الحزم في أطياف المعقدات على ما متوفر في الأدبيات حول مواقع حزم كل من الإמידازول ومجموعة الأزو الجسرية ومجموعة قاعدة شف^(135,136) ، ويلاحظ من الأشكال (3-24) إلى (3-31) أن الحزم في أطياف المعقدات الفلزية قد عانت من تغيرات في الشدة والموقع إذا ما قورنت مع حزم الليكاند الحر (BIADMeBP)

والموضحه في الشكل (3-25) فضلاً عن حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم إن هذه التغيرات الحاصلة دليل واضح على حدوث عملية التناسق وتكوين المعقدات التناسقية.

ولغرض دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر (BIADMeBP) ومعقداته الفلزية ارتأينا تقسيم الأطياف الى منطقتين طيفيتين هما المنطقة المحصورة بين 1700-4000 سم⁻¹ والمنطقة المحصورة بين 1700-400 سم⁻¹.

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

اظهر طيف مركب الازو (BIAAP) والموضح في الشكل (3-24) حزمة ضعيفة عند التردد 3425 سم⁻¹ تعزى الى مجموعة هيدروكسيل الحلقة الفينولية فضلاً عن ذلك أظهر طيف المركب حزمة قوية عند التردد 3340 سم⁻¹ تعود الى الاهتزازات الامتطاطية للاصرة (NH) لحلقة البنز اميدازول اما الحزمة المتوسطة عند التردد 3224 سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة ν (CH₃)

أما طيف الليكاند الحر (BIADMeBP) والموضح في الشكل (3-25) اظهر حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند التردد 3425 سم⁻¹ تعزى الى مجموعة هيدروكسيل الحلقة الفينولية هذه الحزمة تتغير في الشدة والموقع في كل اطياف المعقدات الفلزية دلالة على حدوث التاصر عن طريق مجموعة OH الفينولية بعد ان تفقد بروتونها^(137,40,39) فضلاً عن ذلك اظهر طيف الليكاند الحر حزمة قوية عند التردد 3340 سم⁻¹ تعزى الى الاهتزازات الامتطاطية للاصرة (N-H) لحلقة البنز اميدازول^(139,138) وعدم تغير هذه الحزمة في كل اطياف المعقدات دلالة على عدم مشاركة NH في عملية التناسق وتكوين المعقد^(140,40,39) أما الحزمة الضعيفة عند التردد 3108 سم⁻¹ في طيف الليكاند الحر فتعود الى التردد الامتطاطي للاصرة ν (C-H) الاروماتية , والحزمة عند التردد 2908 سم⁻¹ في طيف الليكاند الحر تعود ν (C-H) الاليفاتية في حين الحزمة عند التردد 3225 سم⁻¹ في طيف الليكاند الحر تعود الى ν (CH₃)

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

تعد هذه المنطقة مهمة جدا في طيف الاشعة تحت الحمراء عند تفسير المعقدات التناسقية لأنها تضم معظم حزم الامتصاص العائدة للمجاميع الفعالة في كل من اطياف الليكاند ومعقداته على حد سواء سواء ومنها مجاميع الـ (N=N) والـ (C=N) والـ (C=C) والـ (C-N=N-C) مضافاً إلى ذلك اهتزازات (فلز- نيتروجين) و(فلز -اوكسجين) وغيرها من المجاميع.

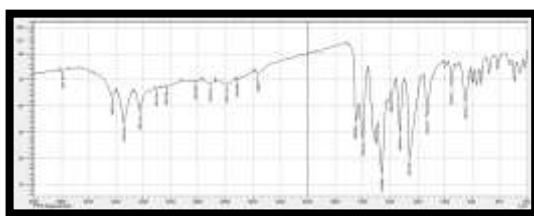
أظهر طيف مركب الازو (BIAAP) حزمة متوسطة عند التردد 1597 سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة (C=N) ν لحلقة البنزاميدازول في حين ظهرت حزمة عند التردد 1458 سم⁻¹ تعود الى مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) بينما اظهر طيف الليكاند الحر (BIADMebP) حزمة قوية جدا عند التردد 1651 سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة (-HC=N-) ν وتكون هذه الحزمة ثابتة في الشدة والموقع لكل من طيف الليكاند واطياف المعقدات دلالة على عدم تأثرها بعملية التناسق لبعدها عن مواقع التناسق (141,139). ظهور حزمة امتصاص قوية عند التردد 1597 سم⁻¹ تعود إلى التردد الامتطاطي للاصرة ν (C=N) لحلقة البنزاميدازول وقد اوضحت اطياف المعقدات الفلزية تغيرا ملحوظا في الموقع والشدة لهذه الحزمة مقارنة مع الليكاند الحر حيث ظهرت عند الترددات (1589-1576) سم⁻¹ دلالة على مشاركة المزدوج الاليكتروني غير التآصري لذرة نيتروجين حلقة البنزاميدازول (N3) في عملية التناسق مع الايونات الفلزية (142,139,40,39). ان ظهور حزمة عند التردد 1458 سم⁻¹ في طيف الليكاند الحريعى الى مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) تراح الى تردد اقل عند مقارنة طيف الليكاند الحر (1465-1436) سم⁻¹ مع اطياف المعقدات الفلزية , وهذه اشارة على مشاركة مجموعة الازو في عملية التناسق مع الايونات الفلزية (144,143) , لكل المعقدات الفلزية تظهر حزمة جديدة في المنطقة البعيدة من طيف ال IR عند الترددات (617-416) سم⁻¹ وهي غير موجودة في طيف الليكاند الحر , تعود هذه الحزمة الى الترددات الامتطاطية للاواصر فلز-نيتروجين وفلز-اوكسجين على التوالي وهي تفسر ارتباط ذرات الاوكسجين والنيتروجين مع الايون الفلزي.ولذلك فإن طيف IR يشير الى كون الليكاند (BIADMebP) يسلك كليكاند ثلاثي السن خلال عملية التناسق عن طريق ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل الفينولية وذرة النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية الاقرب لحلقة الفينول و نيتروجين (N3) حلقة البنزاميدازول غير المتجانسة . أن التغيرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة والتي يوضحها الجدول (3-15) دليل فضلا" عما سبق من أدلة حول حصول عملية التناسق بين الليكاند والأيونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية.

جدول (3-15): ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء (cm⁻¹) لليكاند (BIADMebP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة

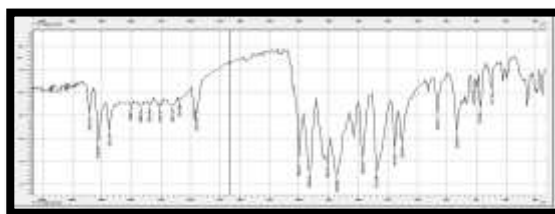
Compounds	ν (OH)Phenolic H ₂ O	ν (NH)Ben Im.	ν (-CH3)	ν (C=N) schiff	ν (C=N) Ben.Im	ν (N=N)	ν (phenyl ring)	ν (M-O)	ν (M-N)

Azo compound (BIAAP)	3425 w.	3340 s.	3224 m	1650(*) m.br.	1597 m.	1458	848m. 758m.	-	-
HL=ligand	3425m. v(OH)	3340s.	3225m .	1651 s.sr	1597 s.br.	1458 m.	849m. 733m.	-	-
[Co(L)₂].H₂O	3425w.br. u (H₂O)	3340s.	3225m .	1651 m.sr.	1576 s.sr.	1438 m.br	849m. 732m.	528 m.	455 w. 438 w.
[Ni(L)₂].H₂O	3425w.br u (H₂O)	3340m.	3224m .	1651 s.	1586 s.br.	1442 m.br.	848s. 733m.	617 w.	416w. 440.
[Cu(L)₂].H₂O	3425w.br u (H₂O)	3341w.br.	3225m .	1650 m.sh.	1589 m.br	1465 m.br	849m. 734w.	617 w.	435 w. 445 w.
[Zn(L)₂].H₂O	3425m.br. u (H₂O)	3340m.s r.	3225m .	1651 m.sr.	1581 s.	1436 s.	848m. 732w.	538 w.	418w. 430 w.
[Pd(L) Cl].H₂O	3425w.br u (H₂O)	3410 m.	3217w .	1651 w.sh.	1589 m.br.	1447 m.br.	871w. 786w.	543 w.	427w. 432 w.
[Pt(L)₂]Cl₂	-	3425w.	3225m .	1651 m.sr.	1584 s.br.	1437 m.br.	849m. 725m.	532 w.	423w. 442 w.

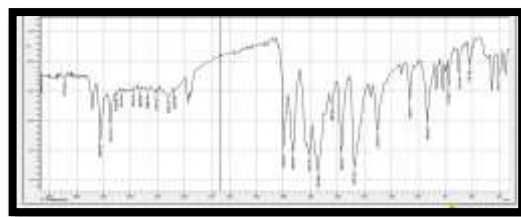
Ligand (LH)= BIADMebp,W=weak, s=strong, m=medium; br=broad ;Sh.=sholder ;sr=sharp; ben.Im =benzimidazole,(*)= u (c-o) to phenol



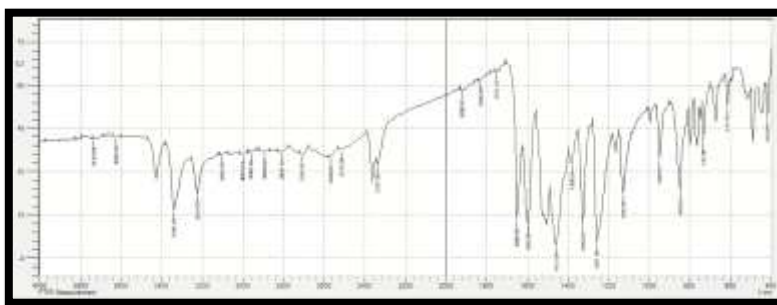
شكل (24-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمركب الازو (BIAAP)



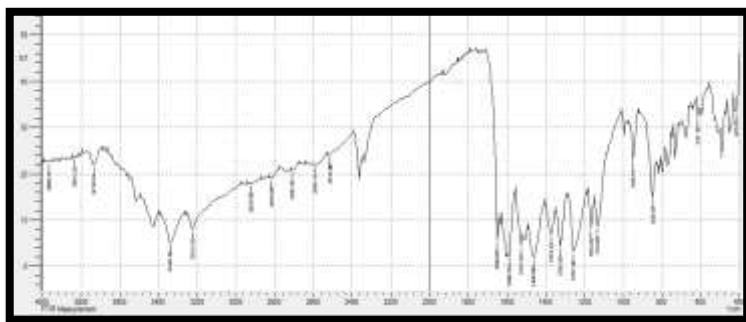
شكل (25-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr للبيكاند (BIADMeBP)



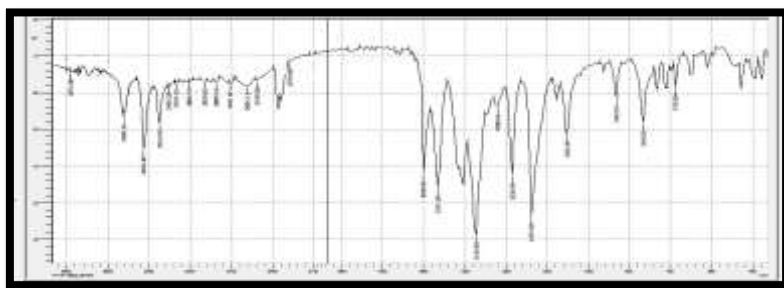
شكل (26-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2].H_2O$



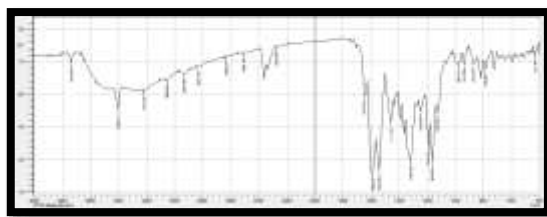
شكل (27-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل $[Ni(L)_2].H_2O$



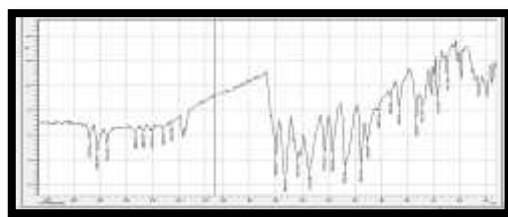
شكل (28-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس $[Cu(L)_2].H_2O$



شكل (29-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الزنك $[Zn(L)].H_2O$



شكل (30-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد البلاتيوم [Pd(L)Cl].H₂O



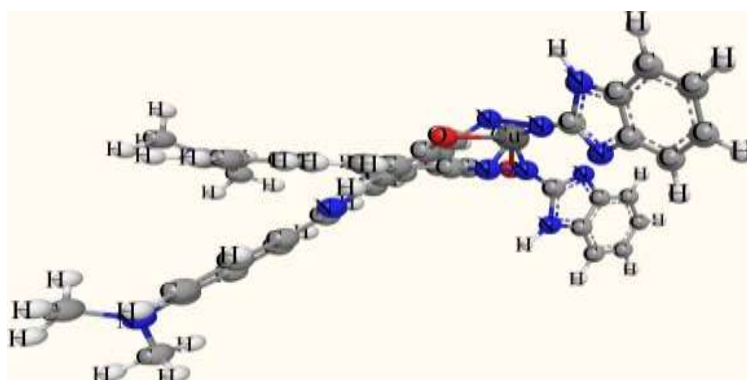
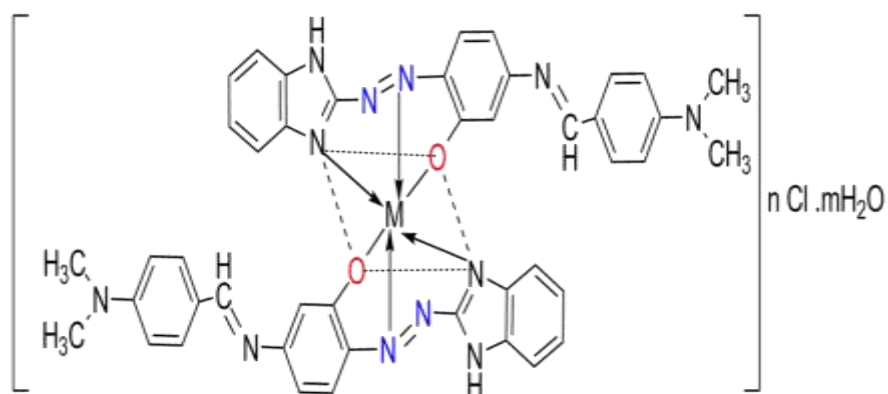
شكل (31-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد البلاتين [Pt(L)₂]Cl₂

15-3- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات الفلزية

Proposed structural formula of metallic complexes

بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات (82,83,84,92) بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع مختلف الأيونات الفلزية ومن خلال النتائج الطيفية والتحليلية التي تم التوصل إليها فمن المتوقع أن يكون سلوك جزيئة الليكاند (BIADMeBP) ثلاثي السن حيث تتناسق مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة من خلال ذرة نيتروجين حلقة البنزيميدازول الحاوية على المزدوج الإلكتروني غير التآصري (N3) ونيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الإמידازول واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدانها لبروتونها ليكون حلقة خماسية مستقرة . ومن خلال النتائج العديدة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة والتي وردت في الجداول (3-10) و (3-11) فإنها تشير إلى أن العدد التناسقي للأيونات الفلزية الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ التي تمت دراستها في معقداتها التناسقية هو (6) وبذلك يكون الشكل الفضائي المقترح لهذه المعقدات ثماني السطوح الذي يوضحه الشكل (3-6) والعدد التناسقي لأيون البلاتيوم ثنائي التكافؤ مساو إلى (4) حيث كان التناسق من خلال ذرة نيتروجين حلقة الاميدازول الحاوية على المزدوج الإلكتروني غير التآصري (N3) ونيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الإמידازول واوكسجين مجموعة

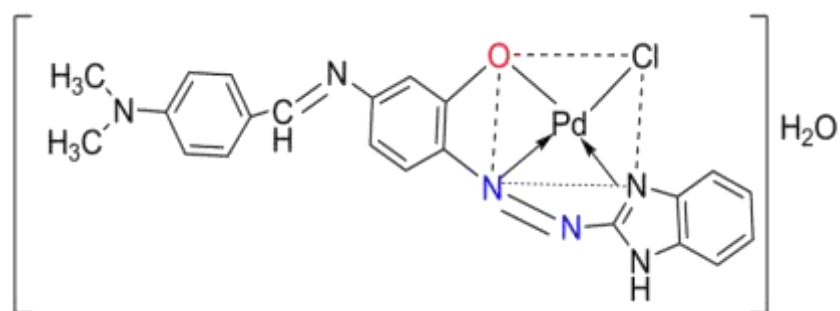
الهيدروكسيل بعد فقدانها لبروتونها وايون الكلور وبذلك يكون الشكل الفضائي المقترح لهذا المعقد مربع مستوي الذي يوضحه الشكل (33-3)



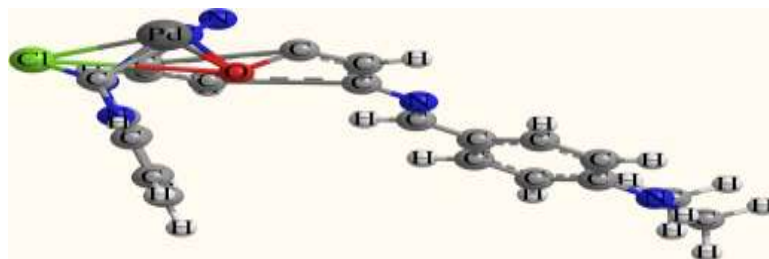
Where $M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$; $n=0, m=1$

$M = \text{Pt(IV)}$, $n=2, m=0$

شكل (32-3) : الشكل الفضائي المقترح لمعقدات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Pt(IV)



lxvi



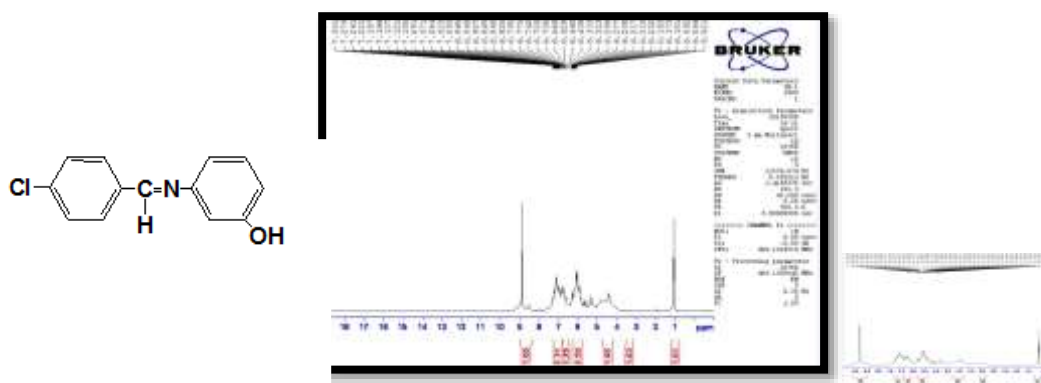
شكل (33-3) الشكل الفضائي المقترح لمعقد Pd(II)

3-2-1:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للمركب 3-(4-كلوروبنزلدين امينو) فينول (CBAP)

$^1\text{H-NMR}$ for 3-(4-Chlorobenzylidene amino)phenol(CBAP)

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للمركب 3-(4-كلوروبنزلدين امينو) فينول (CBAP) باستخدام ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت حيث اظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية 9.01 ppm تعود الى بروتون مجموعة الهيدروكسيل بينما الحزمة الثنائية عند الازاحة الكيميائية 7.2-7.0 ppm تعود الى بروتون مجموعة قاعدة شف (-CH=N-) وتعود الحزمة المتعددة عند الازاحة الكيميائية , 6.7-6.9 ppm الى بروتونات الحلقات الاروماتية , واخيرا اظهر الطيف حزمة احادية عند

الازاحة الكيميائية 1.12 ppm تابعة لمجموعة المثيل للمذيب. ويوضح الشكل (34-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب قاعدة شف (CBAP) :-



2-2-3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لـ

[d]اميدازول-2-يل(دائزنييل)-5-(E) -4-كلورو فنيل امينو(مثيل) في

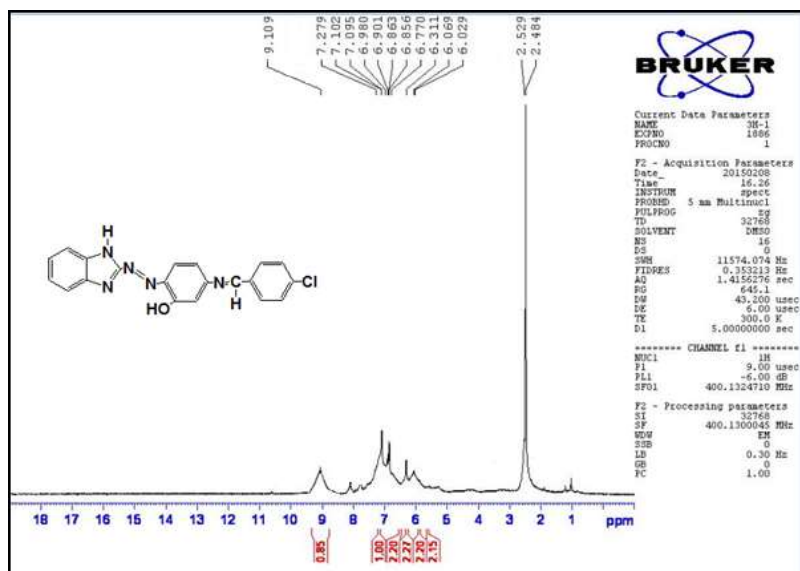
$^1\text{HNMR}$ for 2-((E)-(1H-benzo[d]Imidazol-2-yl)diazenyl)-5-((E)-(4-Chlorophenylimino)methyl)phenol.(BIACMebp)

من خلال دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند

اعلاه (BIACMebn) بالمقارنة مع ما ورد في الأدبيات (99,46,40) تبين لنا طيف حزمة شكل (34-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب قاعدة شف (CBAP)

ظهرت حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية 7.279 ppm تعود الى بروتون مجموعة الامين (NH) في حلقة البنزاميدازول كما تعود الحزمة الثنائية عند (7.095-7.102) ppm الى بروتون مجموعة قاعدة شف (-CH=N-) في حين اظهر الطيف حزمة متعددة عند الازاحة الكيميائية 6.9-6.7 ppm تعود الى بروتونات حلقة البنزاميدازول بينما تعود الحزمة

المتعددة عند الازاحة الكيميائية 6.0-6.9 ppm الى بروتونات الحلقة الاروماتية, ان بروتونات الحلقات الاروماتية تظهر بترددات حلقة البنزين المندمجة نفسها في البنزاميدازول لذلك يحصل فيها تشابك معقد ويوضح الشكل (3-35) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند الازو-ازو ميثين (BIACMebp):-



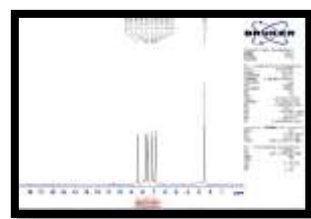
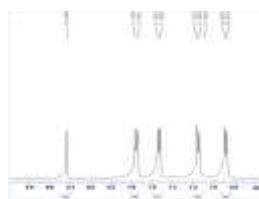
الشكل (3-35) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب الازو-ازو ميثين (BIACMebp)

3-2-3:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لمعدن النحاس (II) [Cu(L)₂].H₂O

¹H-NMR for Cu(II)-Complex [Cu(L)₂].H₂O

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لمعدن النحاس ثنائي التكافؤ وبالمقارنة مع ماورد في الادبيات (99,46,40) فقد تبين لنا عدم ظهور حزمة مجموعة الهيدروكسيل (OH) بسبب تكون معدن النحاس (II) وظهور حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية 8.4 ppm تعود الى بروتون مجموعة الامين (NH) في حلقة البنزاميدازول كذلك اظهر الطيف حزمة متعددة عند الازاحة الكيميائية 7.5-7.7 ppm تعود الى بروتونات حلقة البنزاميدازول بينما تعود الحزمة المتعددة عند الازاحة الكيميائية 7.0-7.1 ppm الى بروتونات الحلقة الاروماتية في حين ظهرت حزمة ثنائية عند الازاحة الكيميائية 6.8 ppm إلى بروتون مجموعة قاعدة شف (-CH=N-). ويوضح الجدول (3-16) الازاحات الكيميائية في اطيف ¹H-NMR لمركب قاعدة شف (CBAP) وليكاند الازو-ازو ميثين (BIACMebp) ومعدن

النحاس(II) ويوضح الشكل (36-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النحاس
[Cu(L)₂].H₂O (II)



الشكل (36-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لـ

جدول (16-3) أطياف ¹H-NMR لمركب قاعدة شف (CBAP) وليكاند الازو-ازو ميثين (BIACMebp) ومعقد النحاس [Cu(L)₂].H₂O (II)

Compound	Chemical shifts δ (ppm)				
	OH	NH benzimidazole	-CH=N-	C-H Aromatic	C-H benzimidazole
CBAP (Schiff base)	9.01 (s)		7.0-7.2(d)	6.7-6.9(m)	
HL=ligand (azo Schiff base)	9.1(s)	7.27 (s)	7.09-7.10 (d)	6.0-6.9(m)	6.7-6.9(m)
Cu(II)-omplex	-	8.4(s)	6.8(d)	7.0-7.1(m)	7.5-7.7(m)

حيث ان:-

HL=BIACMebp, s=singal , d=doublate, m=multiple

3-2-4:- طيف الكتلة لمركب قاعدة شف - (CBAP)

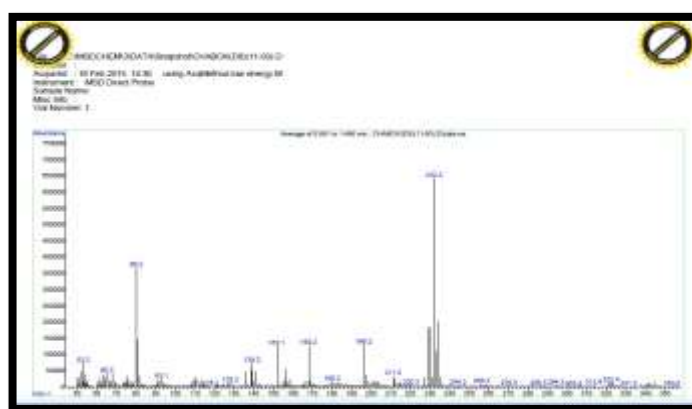
Mass spectrum of schiff base (CBAP)

سجل طيف الكتلة للمركب العضوي الجديد (CBAP) وقد اعطى مجموعة من الذروات الموضحة في الشكل (3-17) ووضحت التجزئات الكتلية المقترحة لليكاند اعلاه في المخطط (3-11) حيث ظهرت ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 232.3$ وبوفرة نسبية (100%) تعود إلى الوزن الجزيئي للمركب $[C_{13}H_{10}NOCl]$ في حين ظهرت ذروة عند 196.2 m/z^+ وبوفرة نسبية (20.45%) تعود إلى الايون $[C_{13}H_{10}NO]^+$ بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 169.2$ وبوفرة نسبية (18.18%) إلى الايون $[C_{12}H_9O]^+$ وظهرت ذروة عند $m/z^+ = 93.1$ وبوفرة (4.13%) تعود الى الايون $[C_6H_5O]^+$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 53.2$ وبوفرة (13.81%) تعود إلى الايون $[C_4H_5]^+$ بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 152.1$ بوفرة (18.21%) إلى $[C_{12}H_8]^{+2}$ في حين ظهرت ذروة اخرى عند $m/z^+ = 80.2$ بوفرة (54.54%) تعود إلى $[C_6H_8]$ بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 65.2$ وبوفرة نسبية (6.36%) إلى الايون $[C_5H_5]^+$ والجدول (3-17) يوضح نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لمركب قاعدة شف (CBAP) .

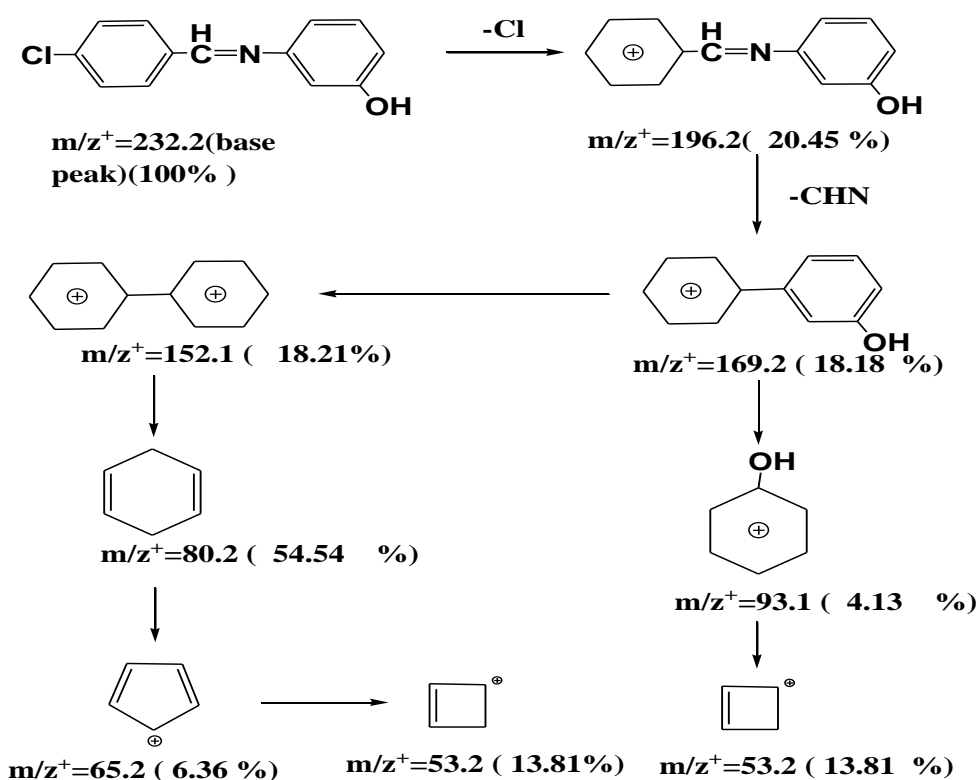
جدول (3-17) نواتج التجزؤ الكتلي للمركب (CBAP)

Fargment	Exact mass m/z^+	Relative Abundance(%)
Parent ion $[C_{13}H_{10}NOCl]$	232.3	100
$[C_{13}H_{10}NO]^+$	196.2	20.45
$[C_{12}H_9O]^{+2}$	169.2	18.18
$[C_6H_5O]^+$	93.1	4.13
$[C_{12}H_8]^{+2}$	152.1	18.21
$[C_6H_8]$	80.2	54.54

[C₅H₅]⁺	65.2	6.36
[C₄H₅]⁺	53.2	13.81



شكل (37-3): طيف الكتلة لمركب قاعدة شف (CBAP)



مخطط (3-4): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة للمركب (BIAAP)

5-2-3- طيف الكتلة لليكاند الازو-ازو ميثين (BIACMebp)

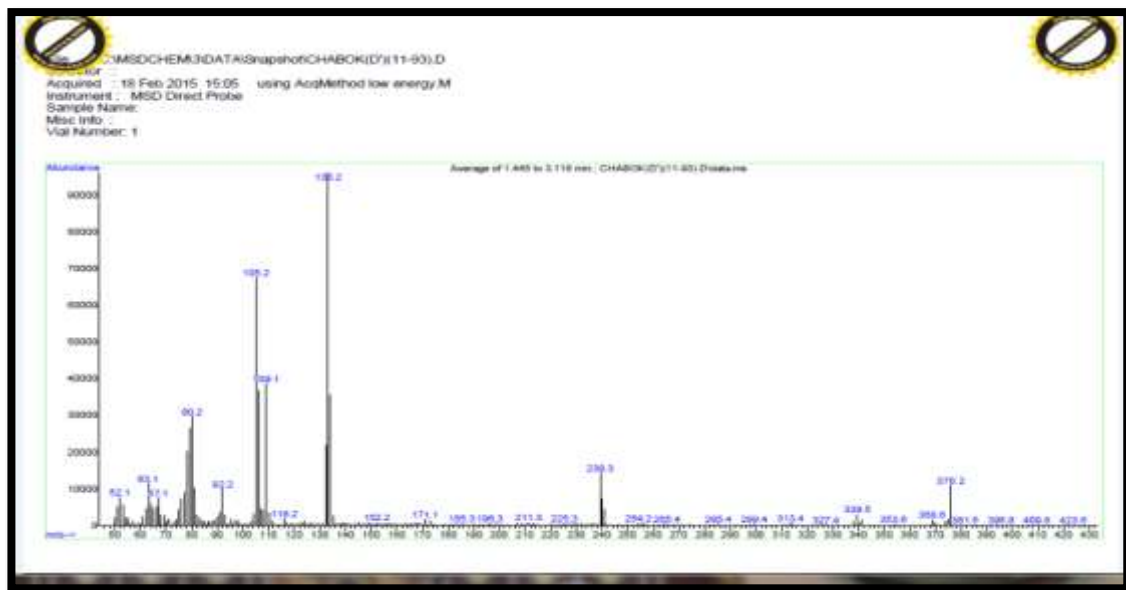
Mass spectrum of azo –azo methine ligand (BIACMebp)

سجل طيف الكتلة للمركب العضوي الجديد (الازو-ازو ميثين) (BIACMebp), حيث اعطى مجموعة من الذروات الموضحة في الشكل (3-38) ووضحت التجزؤات الكتلية المقترحة لليكاند اعلاه في المخطط (3-6) حيث ظهرت ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 376.2$ وبوفرة نسبية (12%) تعود إلى الوزن الجزيئي لليكاند (BIACMebp), $[C_{20}H_{14}N_5OCl]^{100}$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 339.5$ وبوفرة نسبية (4%) تعود إلى الايون $[C_{20}H_{14}N_5O]^+$ وهي ناتجة عن فقدان الكلور في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 239.3$ وبوفرة نسبية (16%) تعود إلى الايون $[C_{13}H_{11}N_4O]^+$ بينما ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 133.2$ وبوفرة (100%) تعود إلى $[C_7H_7N_3]$ وذروة عند $m/z^+ = 67.1$ وبوفرة (8%) تعود إلى الايون $[C_3H_3N_2]^+$ كما اظهر الطيف ذروة عند $m/z^+ = 109.1$ بوفرة (40%) تعود إلى $[C_6H_7NO]^+$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 92.2$ بوفرة (10.4%) تعود إلى الايون $[C_6H_6N]^+$ اما الذروة عند $m/z^+ = 80.2$ بوفرة (32%) فهي تابعة إلى

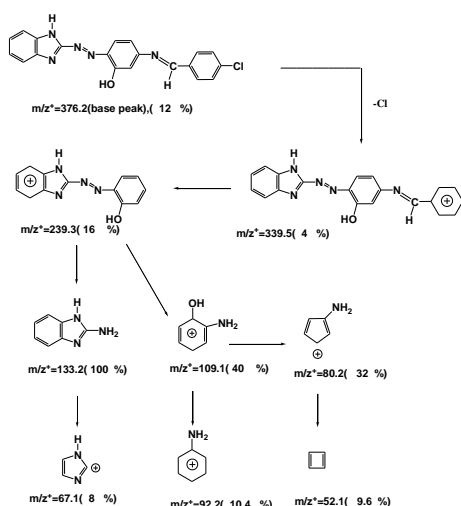
الايون $[C_5H_6N]^+$ واخيرا ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 52.1$ بوفرة (9.6%) تعود إلى الايون $[C_4H_4]^+$. والجدول (18-3) يوضح نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (BIACMebp)

جدول (18-3) نواتج التجزؤ الكتلي لليكاند (BIACMebp)

Fargment	Exact mass m/z^+	Relative Abundance(%)
Parent ion	376.2	12
$[C_{20}H_{14}N_5OCl]$		
$[C_{20}H_{14}N_5O]^{+2}$	339.5	4
$[C_{13}H_{11}N_4O]^+$	239.3	16
$[C_7H_7N]_3$	133.2	100
$[C_3H_3N_2]^+$	67.1	8
$[C_6H_7NO]^+$	109.1	40
$[C_5H_6N]^+$	80.2	32
$[C_6H_6N]^+$	92.2	10.4
$[C_4H_4]^+$	52.1	9.6



شكل (38-3) طيف الكتلة لليكاند (BIACMebp)



مخطط(3-5): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (BIACMebp)

6-2-3:-طيف الكتلة لمعقد الكوبلت(II) [Co(L)₂].H₂O

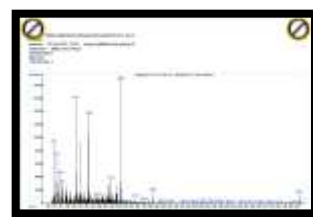
Mass spectrum of Co(II)Complex [Co(L)₂].H₂O

سجل طيف الكتلة لمعقد الكوبلت (II) حيث اعطى مجموعة من الذروات والموضحة في الشكل (3-39) والمخطط (3-7) يوضح التجزؤات الكتلية المقترحة للمعقد اعلاه حيث اعطى ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 825.3$ وبوفرة نسبية (9.6%) تعود إلى الوزن الجزيئي للمعقد $[C_{40}H_{28}N_{10}O_3Cl_2Co]$ وظهرت ذروة عند $m/z^+ = 368.6$ وبوفرة نسبية (11.5%) تعود إلى $[C_{19}H_{17}N_4O_2Cl]$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 237.8$ وبوفرة نسبية (19.23%) تابعة إلى الايون $[C_{13}H_9N_4O]^+$ بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 83.6$ وبوفرة نسبية (25%) إلى $C_3H_5N_3$ كما تعود الذروة عند $m/z^+ = 59.1$ وبوفرة (47.69) إلى $[C_3H_9N]$ وكذلك اظهر الطيف ذروة عند $m/z^+ = 268.3$ بوفرة (100%) تعود إلى الايون $[C_{19}H_{12}N_2]^+$ في حين اعطى طيف المعقد ذروة عند $m/z^+ = 168.2$ بوفرة (73.07%) تعود إلى $[C_5H_{11}N]^+$ واما الذروة عند $m/z^+ = 85.1$ بوفرة (17.3%) تعود إلى $[C_5H_{11}N]^+$ وأخيرا" تعود الذروة عند $m/z^+ = 69.2$ بوفرة (38.4%) إلى الايون $[C_5H_9]^+$. والجدول (3-19) يوضح نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكوبلت(II) [Co(L)₂].H₂O

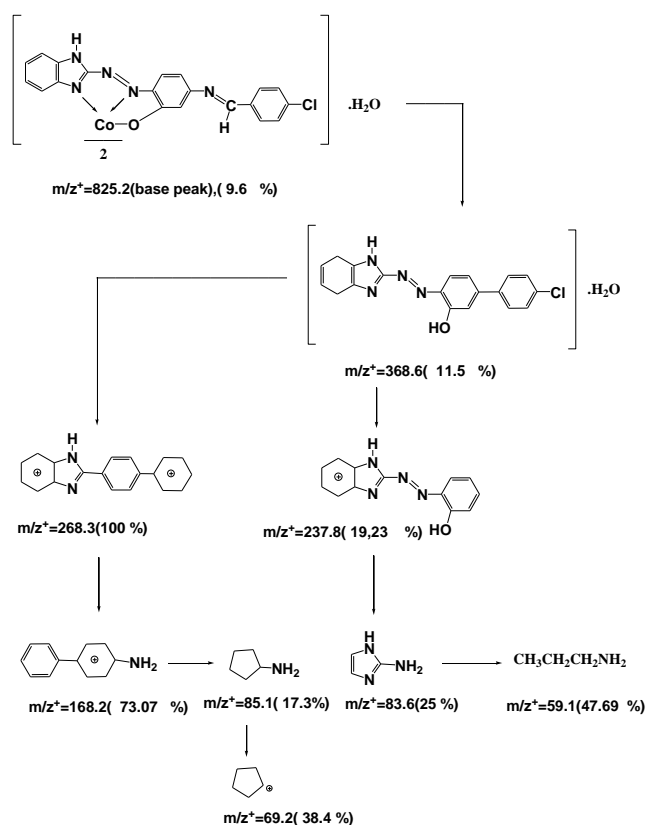
جدول (3-19): نواتج التجزؤ الكتلي لمعقد الكوبلت(II) [Co(L)₂].H₂O

Fargment	Exact mass m/z^+	Relative
----------	--------------------	----------

		Abundance(%)
Parent ion	825.3	9.6
[C₄₀H₂₈N₁₀O₃Cl₂Co]		
[C₁₉H₁₇N₄O₂Cl]	368.6	11.5
[C₁₃H₉N₄O]⁺	237.8	19.23
[C₃H₅N₃]	83.6	25
[C₃H₉N]	59.1	47.69
[C₁₉H₁₂N₂]⁺	268.3	100
[C₁₂H₁₀N]⁺	168.2	73.3
[C₅H₁₁N]	85.1	17.3
[C₅H₉]⁺	69.2	38.4



شكل (39-3): طيف الكتلة لمعقد الكوبلت (II) $[\text{Co}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$



مخطط(3-6): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكوبلت(II) $[\text{Co}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

7-2-3:-دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى

سننتظر بشيء من التفصيل في الصفحات الآتية إلى الظروف الفضلى للتراكيز والنسب المولية التي تم تحديدها لتحضير المعقدات الكيليتية الصلبة للأيونات الفلزية المنتخبة وهي الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ مع ليكاند الأزو-ازو ميثين الجديد (BIACMebp).

Metal salts selection

1-7-2-3:- أختيار أملاح الفلزات

لغرض تحضير محاليل معقدات الايونات مع الليكاند(BIACMebp) تم اختيار املاح الفلزات على درجة عالية من النقاوة وقد روعي اختيار الأيون السالب لتلافي حدوث التداخلات الطيفية وقد رجحت الكلوريدات على غيرها من الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والبروميدات والكبريتات (103) 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.

2-7-2-3:- أختيار المحلول الدارئ

Buffer solution selection

كما اشرفنا في الفقرة (2-4) من الجزء العملي تم اختيار محلول خلات الامونيوم لكونه من المحاليل الجيدة في اذابة الايونات كونه يوفر نسبة استخلاص عالية للمعقدات (104) بالمقارنة مع المحاليل المنظمة الأخرى مثل خلات الصوديوم وثنائي فثالات والسترات (105).

3-7-2-3:-تحديد التراكيز الفضلى

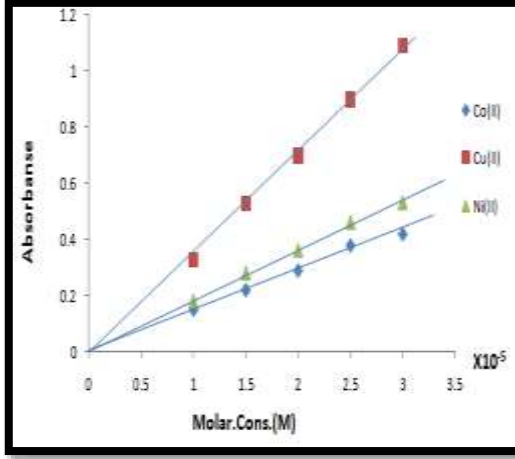
Optimum concentration determination

تم اختيار مدى واسع من التراكيز ما بين (1×10^{-5} - 1×10^{-2}) مولاري لأيونات جميع العناصر المعنية بالدراسة ، وقد أستبعد العديد من هذه التراكيز لأسباب عديدة منها عدم كفاءتها للقياس الطيفي فهي أما محاليل غير رائقه كما في حالة التراكيز العالية وهي 1×10^{-2} - 1×10^{-3} مولاري أواخرجه عن مواقع القياس الطيفي. ومن هنا يتضح أن التراكيز التي يجب العمل بها هي من ضمن المدى (3×10^{-5} - 1×10^{-5}) مولاري لكل أيون فلزي حيث يوضح الشكلان (3-40) و(3-41) العلاقة الخطية لمنحني المعايرة للتراكيز المختارة لمحاليل مزج هذه اللأيونات مع الليكاند (BIACMebp) والأمتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}). وقد ادرجت القيم المستحصلة في الجدول (3-20).

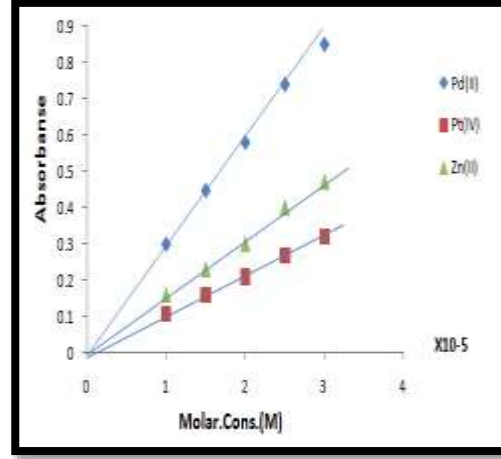
جدول (3-20): الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIACMebp)

Metal Ion Complex(λ_{max})nm	Molar Conc. $\times 10^{-5}$				
	1.0	1.5	2	2.5	3
Co(II) (636)	0.15	0.22	0.29	0.38	0.42
Ni(II) (619)	0.18	0.28	0.36	0.46	0.53
Cu(II) (627)	0.33	0.53	0.7	0.9	1.09
Zn(II)(473)	0.16	0.23	0.3	0.4	0.47

Pd(II) (482)	0.3	0.448	0.58	0.74	0.85
Pt(IV) (487)	0.11	0.16	0.21	0.27	0.32



شكل(3-41): العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من ايونات العناصر الفلزية، $Ni(II)$ و $Cu(II)$ و $Co(II)$ مع الليكاند (BIACMebp)



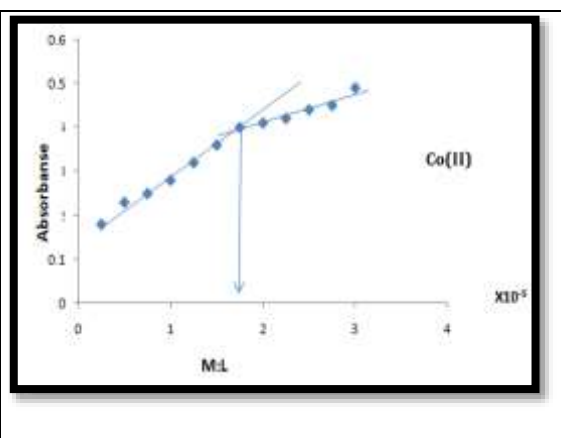
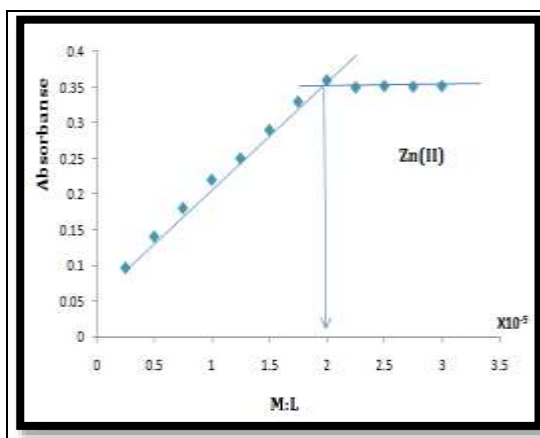
شكل(3-40): العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من ايونات العناصر الفلزية $Pd(II)$ و $Pt(IV)$ و $Zn(II)$ مع الليكاند (BIACMebp)

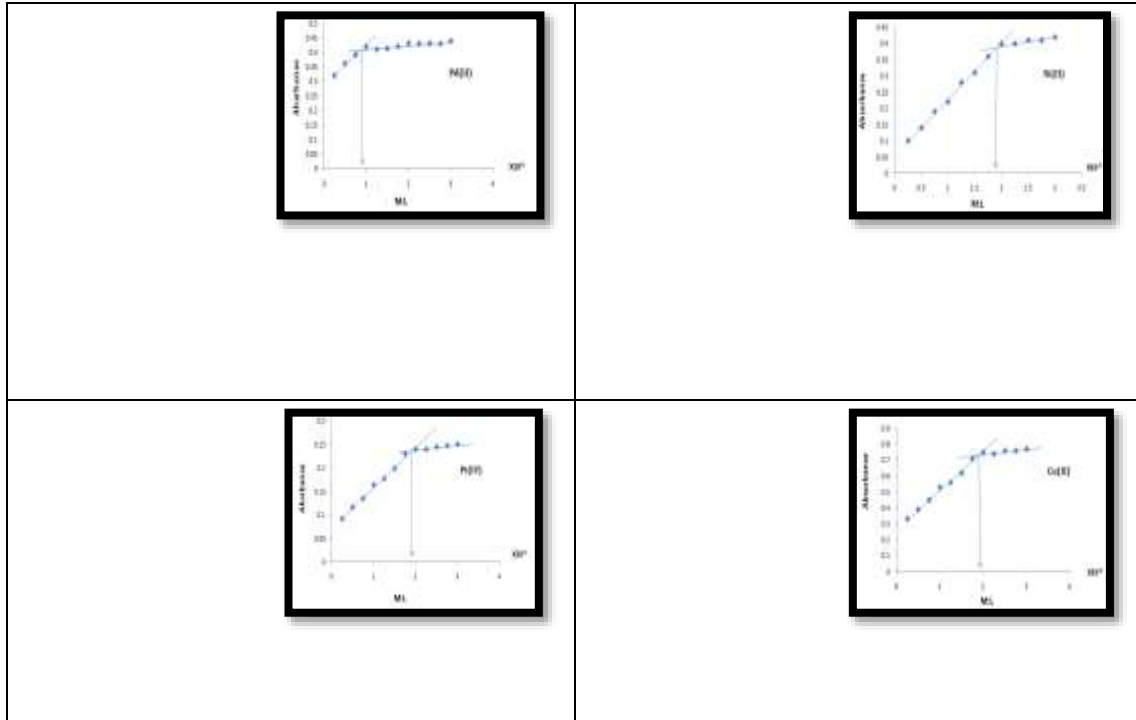
4-7-2-3-: تحديد نسبة الفلز: الليكاند Determination of Metal:Ligand Ratio

عند الظروف الفضلى من تركيز ودالة حامضية معتمدين على طريقة النسبة المولية من خلال رسم العلاقة بين الامتصاصية على المحور الصادي وعدد المولات الليكاند لكل مول من الايون الفلزي المتمثل بالمحور السيني يوضح الشكل (3-42) المنحنيات البيانية التي تم الحصول عليها لمحاليل أيونات الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ على التوالي مع الليكاند (BIACMebp) وتمثل نقاط تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة الفلز: الليكاند الداخلة في تركيب المعقد. ويبين الجدول (3-21) قيم الامتصاصية المستحصلة لهذه المحاليل حيث يلاحظ من هذه المنحنيات ان النسبة المولية للمعقدات الفلزية الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ هي 2:1 [فلز: ليكاند] بينما النسبة المولية لمعقد البلاديوم ثنائي التكافؤ هي 1:1 [فلز: ليكاند].

جدول (3 – 21): الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية المقابلة للنسبة المولية [فلز : ليكاند] عند الطول الموجي الاعظم والتركيز الافضل لكل من الأيون الفلزي والليكاند (BIACMebp)

M : L	Absorbance of complexes					
	Co(II) (636)nm	Ni(II) (619) nm	Cu(II) (627)nm	Zn(II) (473)nm	Pd(II) (482)nm	Pt(IV) (487)nm
1 : 0.25	0.18	0.1	0.33	0.096	0.32	0.091
1 : 0.50	0.23	0.14	0.39	0.14	0.362	0.116
1 : 0.75	0.25	0.19	0.45	0.18	0.392	0.135
1 : 1.00	0.28	0.22	0.53	0.22	0.42	0.164
1 : 1.25	0.32	0.28	0.56	0.25	0.411	0.177
1 : 1.50	0.36	0.31	0.62	0.29	0.414	0.199
1 : 1.75	0.4	0.36	0.71	0.33	0.421	0.23
1 : 2.00	0.41	0.4	0.75	0.36	0.432	0.24
1 : 2.25	0.42	0.4	0.74	0.35	0.431	0.24
1 : 2.50	0.44	0.411	0.76	0.352	0.432	0.245
1 : 2.75	0.45	0.41	0.76	0.351	0.43	0.248
1 : 3.00	0.49	0.42	0.77	0.352	0.44	0.251





شكل (3-4): منحنيات النسبة المولية لمعدنات الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIACMebp)

8-2-3:-دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية

Stability study of metal complexes solution