

1-8-2-3:- تأثير الزمن

Time effect

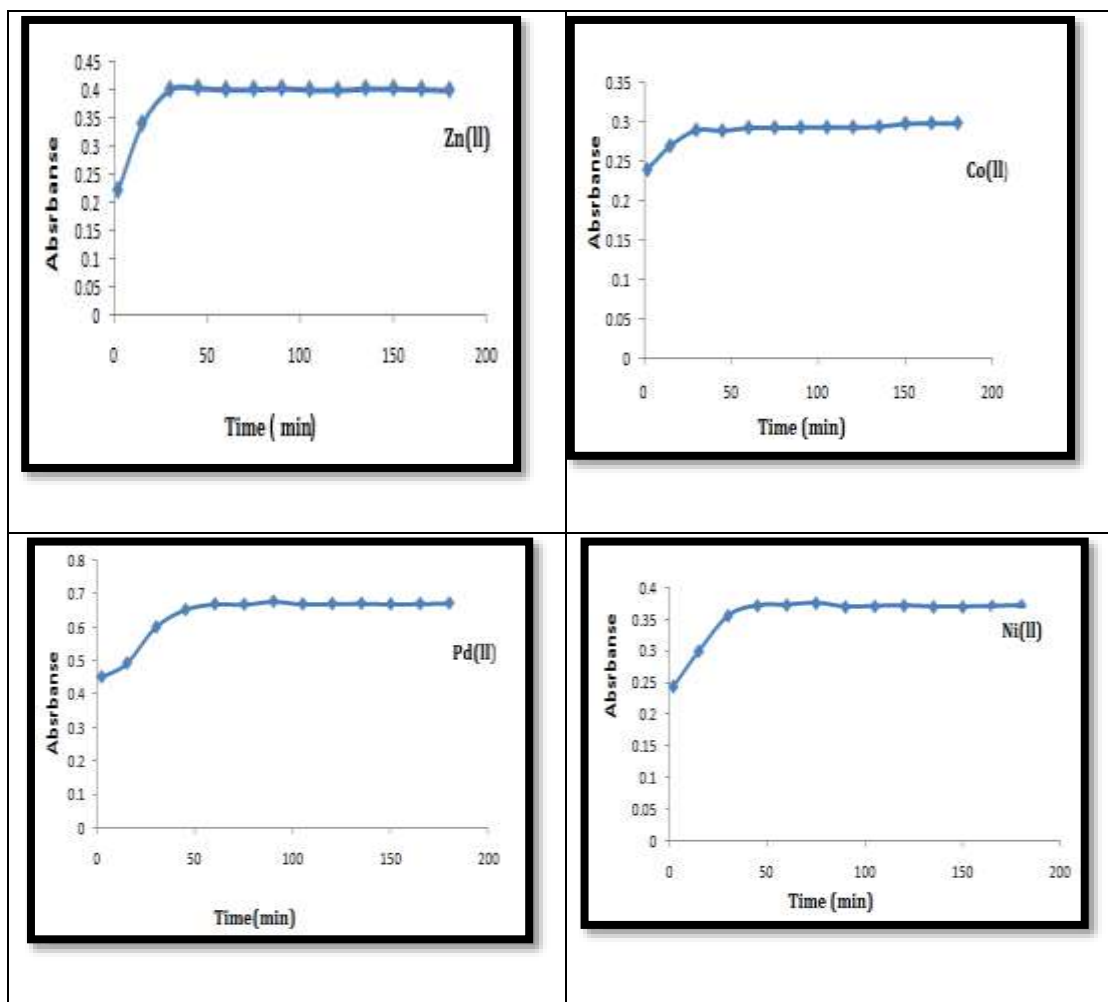
تم دراسة مقدار التغير في امتصاصية المعقدات قيد الدراسة عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل معقد ولمدة زمنية مقدارها 180 دقيقة ابتدأت بعد مفاعلة محلول الأيون الفلزي مع محلول الليكاند بدقيقتين وصولاً إلى 180 دقيقة. ويوضح الشكل (3-43) المنحنيات البيانية بين الامتصاصية والزمن بالدقيقة أما الجدول (3-22) فيبين النتائج التي تم الحصول عليها.

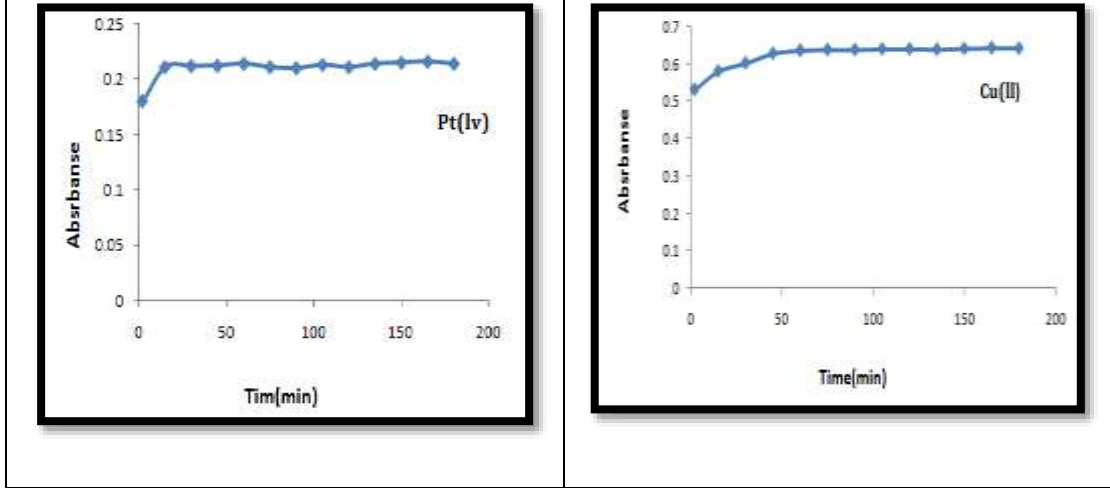
جدول(3-22): تأثير الزمن في امتصاصية محاليل مفاعلة الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIACMebp)

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

Time (min.)	Absorbance of complex					
	Co(II) (636)nm	Ni(II) (619) nm	Cu(II) (627)nm	Zn(II) (473)nm	Pd(II) (482)nm	Pt(IV) (487)nm
2	0.24	0.244	0.531	0.222	0.451	0.18
15	0.27	0.3	0.581	0.341	0.492	0.211
30	0.29	0.356	0.603	0.402	0.601	0.212
45	0.28	0.372	0.629	0.405	0.653	0.212
60	0.293	0.373	0.637	0.402	0.67	0.214
75	0.293	0.376	0.639	0.403	0.669	0.211
90	0.293	0.37	0.639	0.404	0.678	0.21
105	0.293	0.371	0.641	0.402	0.67	0.213
120	0.293	0.372	0.641	0.401	0.671	0.211

135	0.294	0.37	0.64	0.404	0.672	0.214
150	0.298	0.37	0.642	0.404	0.67	0.215
165	0.298	0.371	0.644	0.403	0.671	0.216
180	0.298	0.372	0.643	0.401	0.673	0.214





شكل (3-43): تأثير الزمن في الامتصاصيه لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIACMebp) عند التركيز الافضل الطول الموجي الاعظم و درجة حرارة المختبر.

2-8-2-3- حساب ثابت الاستقرارية Calculation of stability constant

من نتائج ثوابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية قيد الدراسة تبين ان المعقدات عالية الاستقرارية. وقد ادرجت قيم الامتصاصية A_s و A_m وقيم كل من α و β و $\text{Log } \beta$ و ϵ في الجدول (3-23).

جدول (3-23) : ثوابت الاستقرارية ومعامل الامتصاص المولاري لمعقدات الايونات الفلزية التي احتوتها الدراسة مع الليكاند (BIACMebp) 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)(636)	5.2	0.4	0.49	0.18	15.7 x 10 ¹⁰	11. 195

Ni(II)(619)	2.2	0.37	0.42	0.119	22.02x 10¹⁰	11.347
Cu(II)(627)	2.8	0.73	0.77	0.051	31.6 x 10⁹	12.5
Zn(II)(473)	4.7	0.352	0.34	0.034	27.5x 10⁹	12.439
Pd(II)(482)	10.01	0.40	0.44	0.09	56.17 x 10⁵	6.74
Pt(IV)(487)	11	0.227	0.25	0.095	66.5 x 10¹⁰	11.822

Study the effect of the solvent

3-8-2-3:- دراسة تأثير المذيب

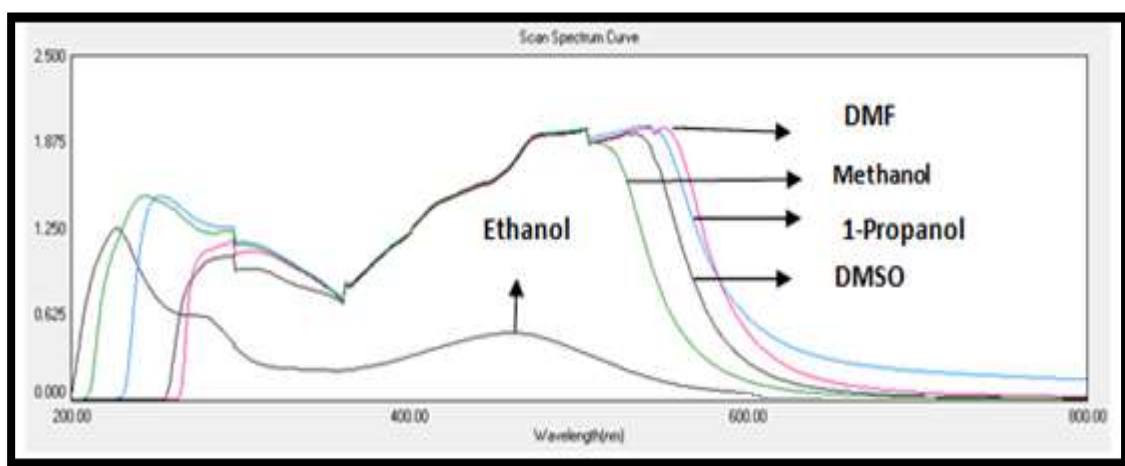
من أجل الحصول على المذيب الأفضل ليتم اعتماده في تحضير الليكاند ومعقداته الفلزية وكذلك اثناء اجراء القياسات المختبرية تم دراسة تأثير المذيب لمذيبات عدّة في مثل لايتانول والميثانول و1-بروبانول وثنائي مثيل اوكسيد الكبريت(DMSO) و ثنائي مثيل فورماميد(DMF) . تم دراسة اطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية لليكاند وذلك بأخذ مذيبات عدّة عند تركيز 1×10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة المختبر ولكافة المذيبات المستعملة حيث اظهر طيف الاشعة لليكاند (BIACMebp) 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 (3-44) التالي طيف الليكاند في المذيبات المذكورة اعلاه ويبين الجدول (3-24) قيم الامتصاصية المستحصلة :-

جدول(3-24)قيم الامتصاصية العظمى لليكاند(BIACMebp) باستخدام مذيبات مختلفة

المذيبات	الطول الموجي الاعظم $\lambda_{max(nm)}$
Ethanol	461S, 233

Methonal	505S, 296, 244
1-propanol	539S, 505 ,253
DMSO	529S, 505 ,295
DMF	550S, 505 ,296

S=strong حيث ان:-



شكل (3-44) : اطيف الاشعة المرئية-فوق البنفسجية لليكاند (BIACMebp) في مذيبات مختلفة

9-2-3:- تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (BIACMebp)

Preparation of solid complexes for ligand (BIACMebp)

تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة للأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIACMebp) وفقاً للطريقة المشار إليها في الفقرة (2-10) من الجزء العملي بعد الحصول على القيم الفضلى لكل من التراكيز والنسب المولية بإضافة محلول الليكاند إلى محاليل الايونات الفلزية وبنسبة مولية حددت لكل أيون فلزي من خلال القياسات الطيفية السالفة الذكر والجدول (3-25) يبين الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزية لليكاند (BIACMebp).

جدول (3-25): الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزية لليكاند (BIACMebp)

Metal ion	Molar Conc. X10⁻⁵	M:L Ratio
Co(II)	1.5	1:2
Ni(II)	1.0	1:2
Cu(II)	1.5	1:2
Zn(II)	2.0	1:2
Pd(II)	1.5	1:1
Pt(IV)	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 مثيل فورماميد (DMF) وثنائي مثيل 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

10-2-3:- التحليل الكمي الدقيق للعناصر

أدرجت نتائج هذه التحاليل في الجدول(3-26). 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 (3-2-7) من هذا الفصل مما يدعم صحة الصيغ المقترحة لهذه المعقدات.

جدول (3 – 26): نتائج التحليل العنصري الدقيق (C.H.N) وبعض الخصائص الفيزيائية لكل من الليكاند (BIACMebp) ومعقداته الفلزية ، والنسبة المئوية لكل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة

3-2-11-:- قياسات التوصيلية المولارية Molar conductivity measurements

تمت دراسة التوصيلية المولارية للمعقدات كافة في درجة حرارة المختبر وباستخدام مذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت DMSO وقد أدرجت النتائج في الجدول (3-27)، 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 (10.17-19.03) سم.م².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 مقارنة إلى تلك القيم المستحصلة للعديد من المعقدات غير الأيونية، في حين تزداد قيمة التوصيلية المولارية لمعقد البلاتين رباعي التكافؤ وبشكل واضح البالغة 76.44 سم.م².مول⁻¹ مما يدل على وجود الصفة الأيونية فيه اعتماداً على وجود ايوني الكلوريد الواقعة خارج كرة التناسق كأيون مرافق اي انه ذات طبيعة الكتروليتية [2:1] 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 ايونات كلوريد خارج كرة التناسق كأيونات مرافقة (119,118,39) وهذا يتفق مع نتائجنا التي تم توقعها في اقتراح الشكل الفضائي لتلك المعقدات الفلزية .

المركبات	نسبة المنتوج %	الصيغة الجزيئية (الوزن الجزيئي)	النظري(العملي)%			
			C (النظري) العملي	H (النظري) العملي	N (النظري) العملي	الفلز (النظري) العملي
Schiff base (CBAP)	86	C₁₃H₁₀NOCl (231.67)	(67.4) 67.17	(4.35) 4.39	(6.04) 5.83	-
HL=(BIADMebp)	68	C₂₀H₁₄N₅OCl (375.81)	(63.91) 63.59	(3.75) 3.89	(18.63) 18.91	
[Co(L)₂].H₂O	71	C₄₀H₂₈N₁₀O₃Cl₂Co (826.55)	(58.12) 57.70	(3.41) 3.52	(16.94) 17.15	(7.12) 7.38
[Ni(L)₂].H₂O	65	C₄₀H₂₈N₁₀O₃Cl₂Ni (826.31)	(58.14) 58.53	(3.41) 3.49	(16.95) 17.23	(7.1) 7.42
[Cu(L)₂].H₂O	78	C₄₀H₂₈N₁₀O₃Cl₂Cu (831.16)	(57.8) 58.06	(3.4) 3.27	(16.85) 16.60	(7.64) 8.01
[Zn(L)₂].H₂O	74	C₄₀H₂₈N₁₀O₃Cl₂Zn (833.01)	(57.7) 57.49	(3.4) 3.38	(16.81) 16.49	(7.84) 7.58

[Pd(L)Cl].H₂O	59	C₂₀H₁₅N₅O₂Cl₂Pd (534.69)	(44.92) 45.46	(2.82) 2.92	(13.09) 12.97	(19.9) 20.12
[Pt(L)₂]Cl₂.H₂O	63	C₄₀H₂₈N₁₀O₃Cl₄Pt (1033.6)	(46.5) 46.88	(2.73) 2.67	(13.55) 13.31	(18.9) 19.21

جدول (27-3): قيم التوصيلية المولارية (Δm) لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (BIACMebp) في مذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت DMSO عند التركيز ($10^{-3} \times 1$) و درجة حراره المختبر.

Metal ion	Molar cnductivity S. Cm². mol⁻¹
[Co(L)₂].H₂O	14.67
[Ni(L₂)].H₂O	19.03
[Cu(L)₂].H₂O	13.24
[Zn(L)₂].H₂O	11.65
[pd(L)Cl].H₂O	10.17
[pt(L)₂]Cl₂.H₂O	76.44

Magnetic susceptibility measurements

12-2-3: قياسات الحساسية المغناطيسية

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

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

$$X_g = 1.53 \times 1 \text{ cm} / 10^9 (1.975 - 1.890) \times (50 - \text{zero})$$

$$X_g = 9.668 \times 10^{-7}$$

$$X_m = X_g \times mwt = 9.668 \times 10^{-7} \times 831.16 = 8.053 \times 10^{-4}$$

$$X_A = X_m - D$$

حساب معامل التصحيح للمعقد:-

$$H = 26x - 2.93 \times 10^{-6} = -76.18 \times 10^{-6}$$

$$C = 40x - 6 \times 10^{-6} = -240 \times 10^{-6}$$

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

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

$$N = 10x - 5 - 57 \times 10^{-6} = -55.7 \times 10^{-6}$$

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

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

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

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

$$Cl = -12.8 \times 10^{-6}$$

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

وبعد جمع القيم نحصل على معامل التصحيح للمعقد

$$D = -437.74 \times 10^{-6}$$

$$X_A = X_m - D = 8.035 \times 10^{-4} + 437.74 \times 10^{-6} = 1.241 \times 10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A T} = 2.82 \sqrt{1.241 \times 10^{-3} \times 298}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 1.72 \text{ BM}$$

Co(II) –Complex

1-معقد الكوبلت (II)

تبين أن قيمة العزم المغناطيسي لايون الكوبلت في المعقد اعلاه هي 4.82 بور مغناتون B.M التي تبين ان العزم المغناطيسي ذو برم عالي وتمتلك الترتيب الالكتروني ($t_2g^5 eg^2$) 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 (122, 123, 124).

Ni(II) –Complex

2-معقد النيكل (II)

إن قيمة العزم المغناطيسي لايون النيكل الثنائي هي 3.16 بور مغناتون B.M التي تبين ان العزم المغناطيسي ذو برم عالي ويمتلك الترتيب الالكتروني ($t_2g^6 eg^2$) وان هذه النتيجة تبين لنا وجود الصفة البارامغناطيسية الناتجة من وجود الكترونيين 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 (39,40).

Cu(II) –complex

3-معقد النحاس (II)

إن قيمة العزم المغناطيسي لمعقد النحاس تعطي صفات بارامغناطيسية وان قيمة العزم المغناطيسي هي 1.72 بور مغناتون B.M تعود لوجود اليكترون واحد منفرد و إن الشكل المقترح للمعقد اعلاه هو ثمانية السطوح المشوه ويمتلك الترتيب الالكتروني ($t_2g^6 eg^3$) وذوتهجين sp^3d^2 وهذا متفق مع ماورد من الادبيات (125,126).

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

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

إن 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 ($3d^{10}(t_2g^6 eg^4)$) وان الشكل الهندسي المقترح له هو ثمانية السطوح المنتظم وذوتهجين sp^3d^2 لكن معقد البلاديوم ثنائي التكافؤ امتلك الترتيب الالكتروني ($4d^8(t_2g^6 eg^2)$) وهو ذو برم واطيء بسبب كبر حجم الاوربيبتال وان الشكل الهندسي المقترح لهذا المعقد هو مربع مستوي ذو التهجين dsp^2 (102) واخيرا امتلك معقد البلاتين رباعي التكافؤ الترتيب الالكتروني ($5d^6(t_2g^6 eg^0)$) وهو ذو برم واطيء بسبب كبر حجم الاوربيبتال 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 (3-28).

Electronic spectra

3-2-13:- الأطياف الإلكترونية

سجلت الأطياف الالكترونية للمعقدات الفلزية المحضرة في دراستنا هذه باستعمال الايثانول المطلق مذيباً 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 الايون الفلزي والليكاند حيث ادى هذا التناسق اعطاء حزمة جديدة تختلف عن حزمتي الليكاند والايون الفلزي .

1:- طيف قاعدة شف (CBAP) Spectrcum of Schiff base compound

أظهر طيف الأشعة المرئية -فوق البنفسجية للمركب اعلاه حزمتين رئيسيتين , ظهرت الحزمة الأولى عند الطول الموجي 391 نانومتر (25575 سم⁻¹) تعود إلى الانتقالات الالكترونية من نوع $n \rightarrow \pi^*$ لمجموعة الشف (-CH=N-) بينما الحزمة الثانية ظهرت عند 241 نانومتر (41494 سم⁻¹) تابعة للانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقات الفينيل

2.-: طيف الليكاند الحر (BIACMebP) Spectrum of free ligand

اعطى طيف الليكاند الحر (BIACMebP) حزمتين الأولى عند 461 نانومتر (21692 سم⁻¹) تابعة للانتقال الالكتروني $n \rightarrow \pi^*$ لمجموعة الازو (-N=N-) والازو-ميثين (-HC=N-) والثانية عند 233 نانومتر (42918 سم⁻¹) تابعة للانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقات الفينيل وعند مقارنة طيف الليكاند الحر (BIACMebP) مع اطيف مزج محاليل الليكاند مع الايونات الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ والمحضرة في الفقرة (2-10) من الجزء العملي فقد اظهرت هذه المحاليل حدوث تغير لوني -طيفي وصاحبه حدوث ازاحة حمراء للحزمة 461 نانومتر ضمن المدى (473-636) نانومتر دلالة على حصول التناسق الكليتي بين الايونات الفلزية قيد الدراسة والليكاند اعلاه.

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

أظهر الطيف الالكتروني لمعقد الكوبلت ثنائي التكافؤ ثلاث حزم امتصاص عند 636 نانومتر (15723 سم⁻¹) و 379 نانومتر (26385 سم⁻¹) و 240 نانومتر (41667 سم⁻¹) وهي تابعة للانتقالات الالكترونية ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (v_1)$ و ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} (v_2)$ و ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g(p)} (v_3)$ على التتابع وحزمة عند 240 نانومتر (41667 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكاندي وكانت الصيغة الفراغية للمعقد هي ثمانية السطوح .

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

إنّ الطيف الالكتروني لمعقد النيكل ثنائي التكافؤ اظهر ثلاث حزم امتصاص عند 984 نانومتر (10163 سم⁻¹) و 619 نانومتر (16155 سم⁻¹) و 322 نانومتر (31056 سم⁻¹) تعود للانتقالات الالكترونية

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(p)}(\nu_3)$ و ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(F)}(\nu_2)$ و ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(\nu_1)$ ثلاث حزم عند 297 نانومتر (40485 سم⁻¹) و 277 نانومتر (36101 سم⁻¹) و 219 نانومتر (45662 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكائدي وكانت الصيغة الفراغية للمعقد هي ثمانية السطوح.

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

أظهر الطيف الالكتروني لمعقد النحاس ثنائي التكافؤ حزمة واحدة عند 627 نانومتر (15949 سم⁻¹) تابعة للانتقال الالكتروني ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ 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 الأدبيات^(132,131) وكما يوضحها الشكل (13-3) من الفصل الثالث القسم الاول من الدراسة وكانت الصيغة الفراغية للمعقد هي ثمانية السطوح.

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

تبين ان الطيف الالكتروني لمعقد الخارصين ثنائي التكافؤ لايعطي انتقالات d-d لأنه يمتلك (d^{10}) في غلاف تكافئه الخارجي ولكن اعطى حزمة امتصاص واحدة عند 473 نانومتر (21142 سم⁻¹) و وهي تعود الى انتقال الشحنة ($M \rightarrow L, CT$). وحزمتين عند 302 نانومتر (33112 سم⁻¹) و 241 نانومتر (41493 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكائدي وكانت الصيغة الفراغية للمعقد هي ثمانية السطوح.

7:- طيف معقد البلاديوم(II) Spectrum of Pd(II)- complex

إن الطيف الالكتروني لمعقد البلاديوم ثنائي التكافؤ اظهر قمة امتصاص واحدة عند 482 نانومتر (20747 سم⁻¹) تابعة للانتقال الالكتروني ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$. وقمتين عند 296 نانومتر (33783 سم⁻¹) و 248 نانومتر (41493 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكائدي مما يؤكد كون المعقد اعلاه هو مربع مستوي وهذا متفق مع ماورد من الأدبيات^(134,133) وكما يوضحها الشكل (14-3) من الفصل الثالث القسم الاول من الدراسة.

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

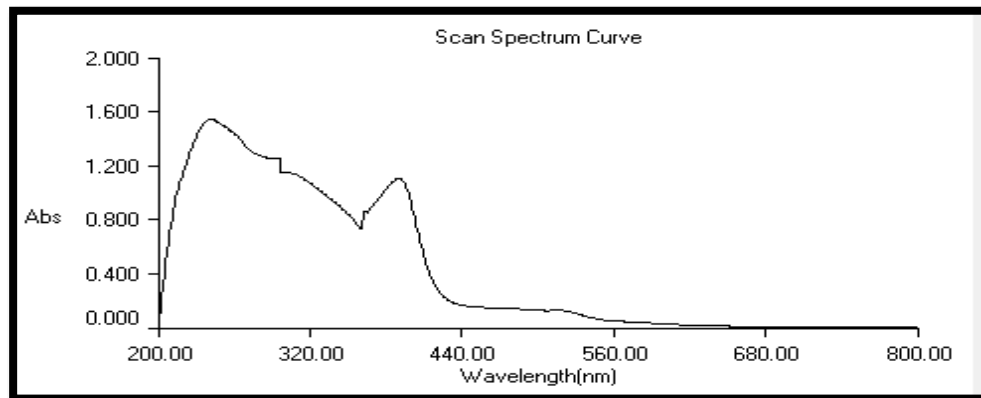
إن الطيف الالكتروني لمعقد البلاتين رباعي التكافؤ اظهر أربعة حزم امتصاص عند 487 نانومتر (20534 سم⁻¹) و 374 نانومتر (26738 سم⁻¹) و 296 نانومتر (33784 سم⁻¹) تابعة للانتقالات الالكترونية ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g(F)}(\nu_1)$ و ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(\nu_2)$ و ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g(\nu_3)$ على التتابع وعند 211 نانومتر (47343 سم⁻¹) تابعة للمجال الليكائدي وكانت الصيغة الفراغية للمعقد هي ثمانية السطوح. ويوضح الجدول

28-3 جميع الانتقالات الالكترونية لليكاند (BIACMebP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة. أما الأشكال -45 الى 3- 51 تبين الأطياف الالكترونية لمركب قاعدة شف وليكاند الازو-ازو ميثين والمعقدات الفلزية المحضرة:-

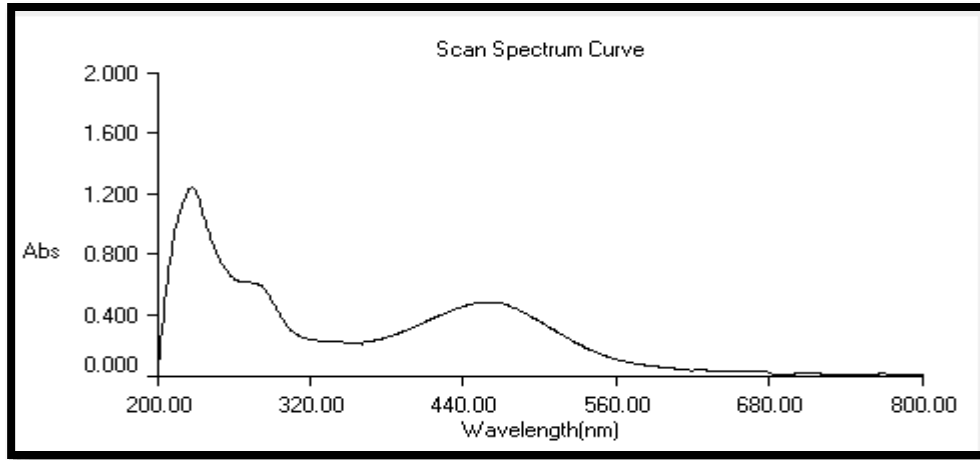
جدول (28-3) الاطياف الألكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتهجين للمعقدات الفلزية لليكاند (BIACMebP) عند درجة حرارة المختبر .

Compounds	λ_{max} (nm)	Absorption Bands(cm^{-1})	Transitions	μ_{eff} (B.M)	Geometry	Hybridization
Schiff base (CBAP)	391	25575	$n \rightarrow \pi^*$			
	241	41494	$\pi \rightarrow \pi^*$			
HL= BIACMebp	461	21692	$n \rightarrow \pi^*$	-	-	-
	233	42918	$\pi \rightarrow \pi^*$			
[Co(L)₂].H₂O	636	15723	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}(V_1)$	4.82	Octahedral distorted	Sp³d² (high spin)
	481	20790	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}(V_2)$			
	379	26385	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(p)(V_3)$			
	240	41667	Leqand feild			
[Ni(L)₂].H₂O	984	10163	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(V_1)$	3.16	Octahedral regular	Sp³d² (high spin)
	619	16155	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)(V_2)$			
	322	31056	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(p)(V_2)$			

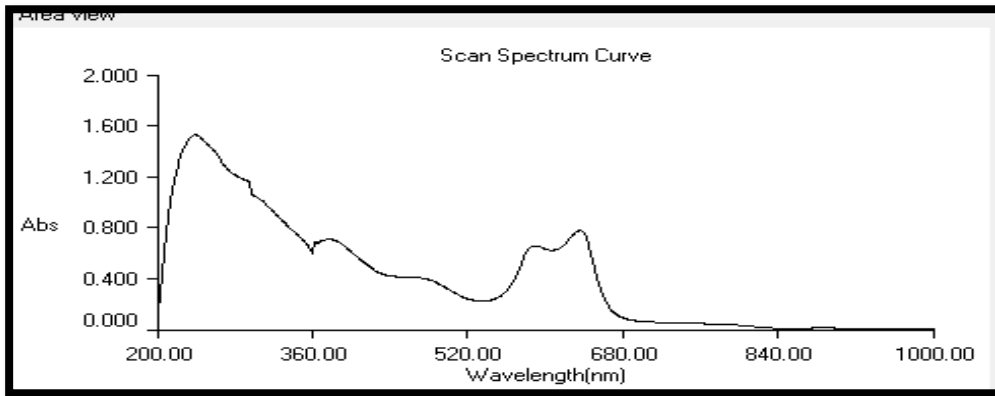
	297	40485	Leqand feild			
	277	36101	Leqand feild			
	219	45662	Leqand feild			
[Cu(L)₂].H₂O	627	15949	²E_g→²T_{2g}	1.72	Octahedral distorted	Sp³d²
[Zn(L)₂].H₂O	473	21142	M→L, CT	dia	Octahedral regular	Sp³d²
	302	33112	Leqand feild			
	241	41493	Leqand feild			
[Pd(L)Cl].H₂O	482	20747	¹A_{1g}→¹B_{1g}	dia	Square planer	dsp²
	296	33783	Leqand feild			
	248	40322	Leqand feild			
[Pt(L₂)] Cl₂.H₂O	487	20534	¹A_{1g}→¹T_{1g}(F)(v₁)	dia	Octahedral regular	d²sp³ (Low spin)
	374	26738	¹A_{1g}→¹T_{2g}(v₂)			
	296	33784	¹A_{1g}→¹E_g(v₃)			
	211	47343	Leqand feild			



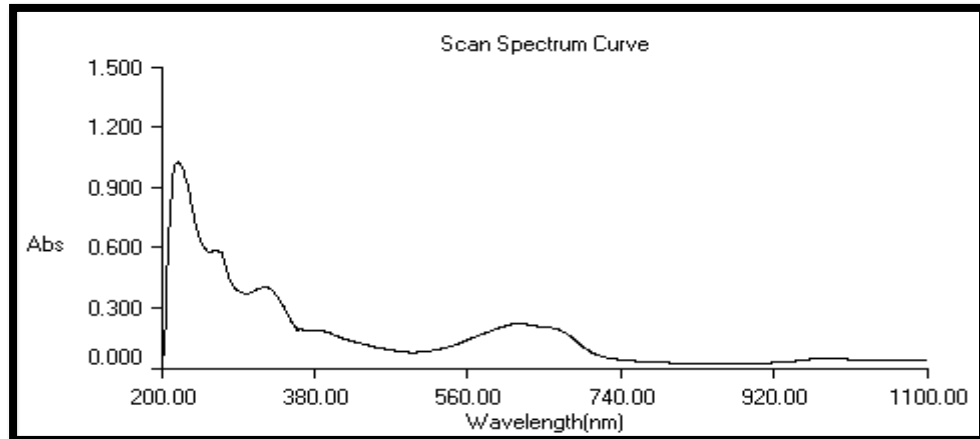
شكل (3-45): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمركب قاعدة شف (CBAP)



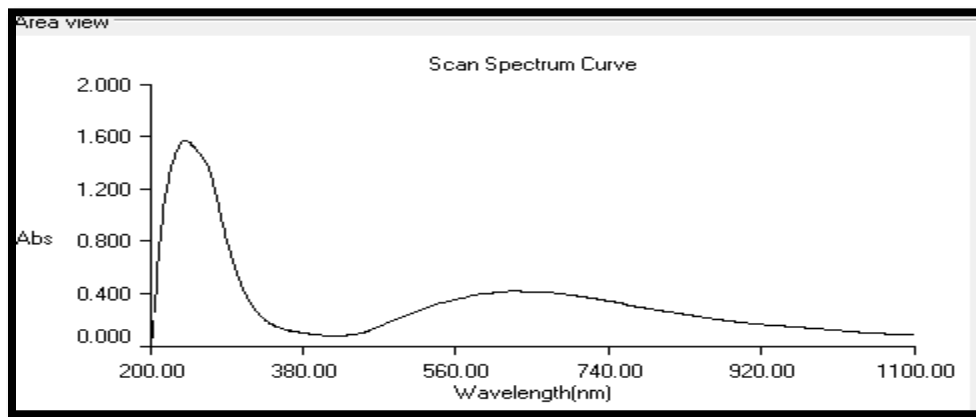
شكل (3-46): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند BIACMebp



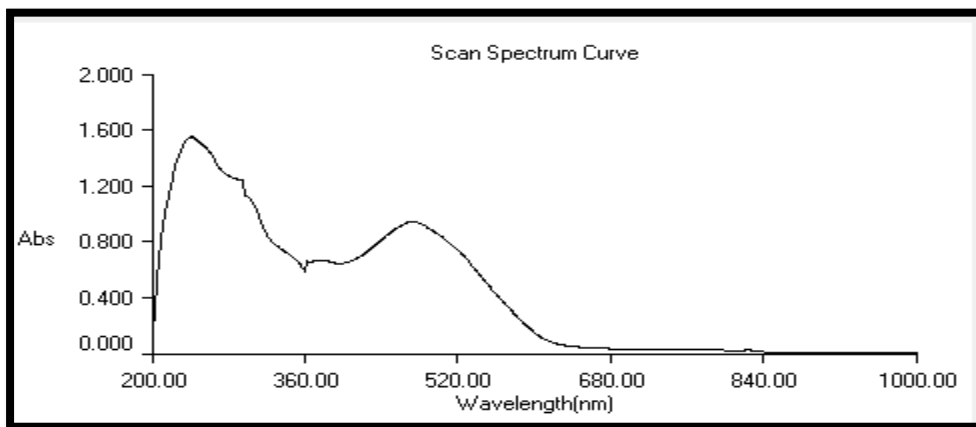
شكل (3-47): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2].H_2O$



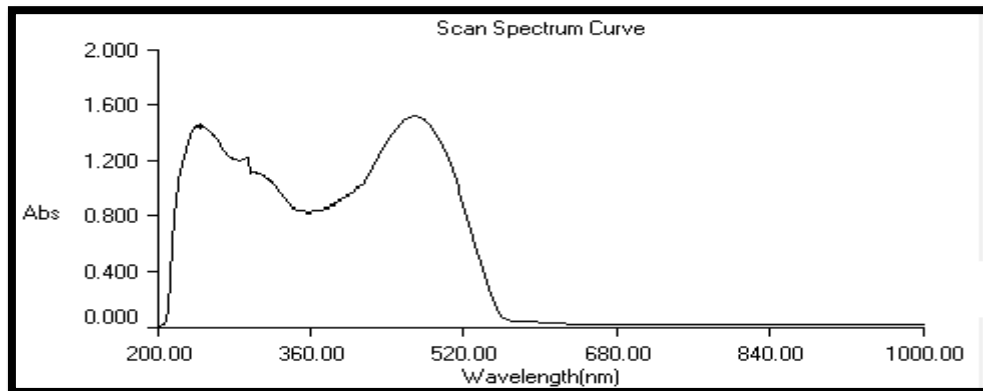
شكل (48-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل $[\text{Ni}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$



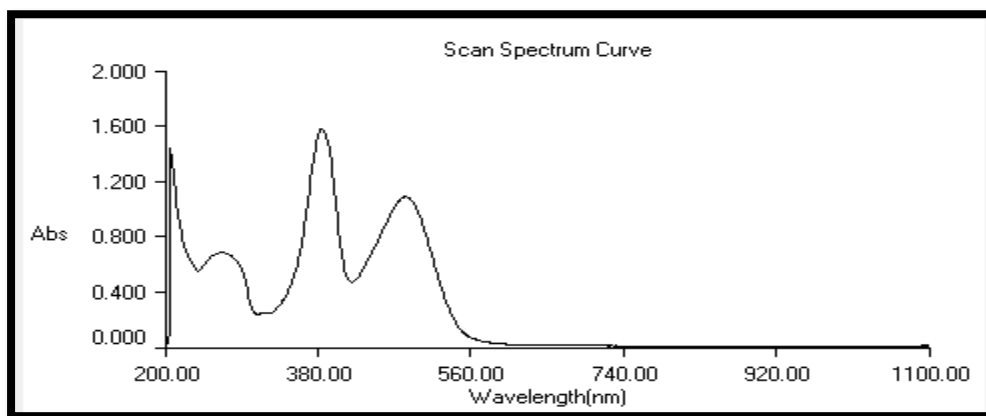
شكل (49-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس $[\text{Cu}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$



شكل (50-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الزنك $[\text{Zn}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$



شكل (51-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد البلاتيوم $[Pd(L)Cl].H_2O$



شكل (52-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد البلاتين $[Pt(L)_2]Cl_2.H_2O$

5-9-2-3-: أطياف الأشعة تحت الحمراء: Infrared spectra اعتمدنا

في تشخيصنا لمواقع الحزم في أطياف المعقدات على ما متوفر في الأدبيات حول مواقع حزم كل من الإيميدازول ومجموعتي الأزو الجسرية (-N=N-) وقاعدة شف (-CH=N-) ^(136,135) ، ويلاحظ من الأشكال (53-3) إلى (60-3) أن الحزم في أطياف المعقدات الفلزية قد عانت من تغيرات في الشدة والموقع إذا ما قورنت مع حزم الليكاند الحر (BIACMebP) والموضحة في الشكل (54-3) فضلاً عن حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم وإن هذه التغيرات الحاصلة دليل واضح على حدوث عملية التناسق وتكوين المعقدات التناسقية. ولغرض دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر (BIACMebP) ومعقداته الفلزية

ارتأينا تقسيم الأطياف إلى 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

أظهر طيف مركب قاعدة شف (CBAP) والموضح في الشكل (3-53) حزمة عريضة ومتوسطة عند التردد 3364 سم⁻¹ تعزى إلى مجموعة هيدروكسيل الحلقة الفينولية، أما طيف الليكاند الحر (BIACMeP) والموضح في الشكل (3-54) أظهر حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند التردد 3348 سم⁻¹ تعزى إلى 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) فضلا عن ذلك اظهر طيف الليكاند الحر حزمة عريضة ومتوسطة عند التردد 3348 سم⁻¹ تعزى إلى الاهتزازات الامتطاطية للأصرة (N-H) لحلقة البنزاميدazol (139,138) حيث ظهرت بمنطقة مجموعة OH نفسها لحدوث تداخل فيما بينهما وعدم تغير هذه الحزمة في كل اطياف المعقدات دلالة على عدم مشاركة الاصرة NH في عملية التناسق او تكوين المعقد (140,40,39).

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

أظهر طيف مركب قاعدة شف (CBAP) حزمة قوية عند التردد 1620 سم⁻¹ تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة (-HC=N-) بينما اظهر طيف الليكاند الحر حزمة متوسطة عند التردد 1620 سم⁻¹ تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة (-HC=N-) وتكون هذه الحزمة ثابتة في الشدة والموقع لكل من طيف الليكاند واطياف المعقدات دلالة على عدم تأثرها بعملية التناسق لبعدها عن مواقع التناسق (141,138). ظهور حزمة امتصاص ضعيفة عند التردد 1573 سم⁻¹ تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة (C=N) لحلقة البنزاميدazol وقد اوضحت اطياف المعقدات الفلزية تغيرا ملحوظا في الموقع والشدة لهذه الحزمة مقارنة مع الليكاند الحر حيث ظهرت عند الترددات (1604-1574) سم⁻¹ دلالة على مشاركة المزدوج الاليكتروني غير التآصري لذرة نيتروجين حلقة البنزاميدazol (N3) في عملية التناسق مع الايونات الفلزية (142,138,40,39). إن ظهور الحزمة عند التردد 1496 سم⁻¹ في طيف الليكاند الحريعزى إلى مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) تزاوح إلى تردد اقل من (1489-1483) سم⁻¹ في المعقدات الفلزية قيد الدراسة عند مقارنتها مع طيف الليكاند الحر، وهذه اشارة إلى 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 (562-414) سم⁻¹ وهي غير موجودة في

طيف الليكاند الحر , تعود هذه الحزمة إلى الترددات الامتطاطية للاواصر فلز-نيتروجين وفلز-اوكسجين على التوالي وهي تفسر ارتباط ذرات الاوكسجين والنيتروجين مع الايون الفلزي.ولذلك فإن طيف IR يشير إلى كون الليكاند (BIACMebP) 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 . إنَّ التغيرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة التي يوضحها الجدول (29-3) دليل يضاف إلى ما سبق من أدلة حول حصول عملية التناسق بين الليكاند والأيونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية.

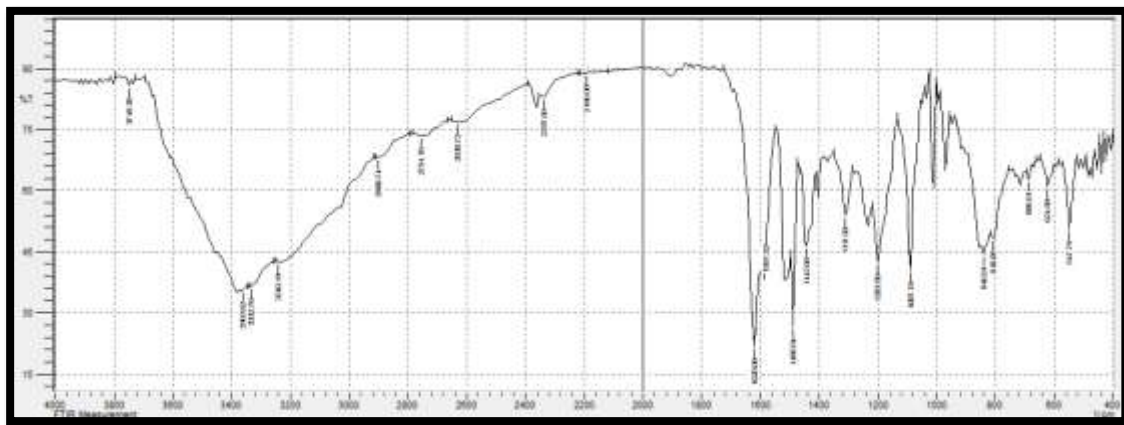
جدول (29-3): ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند (BIACMebP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة

Compounds	u(OH) Phenolic H ₂ O	u(NH) Ben Im.	u(C=N) schiff	u(C=N) Ben.Im	u(N=N)	u pheny ring)	u(M-O)	u(M-N)
Schiff base (CBAP)	3364 m.br.		1620s.	-	-	840 m.br. 686w.	-	-
HL=ligand	3348m.b r. u(OH)	3348 m.br.	1620 m.	1573 w.	1496 m.	841m.br 740m.	-	-
[Co(L) ₂].H ₂ O	3379 s.br u (H ₂ O)	3379 s.br.	1628 w.	1589 m.	1489 s.	825m. 686w.	517 w.	468w. 433 w.
[Ni(L) ₂].H ₂ O	3364m.b r u (H ₂ O)	3332 w.	1620 m.	1574 w.	1486 m.	825m.br 736m.	547w.	427w. 438w.
[Cu(L) ₂].H ₂ O	3448m u (H ₂ O)	3348. m	1620 w.	1574 w.	1489 m.	841m.br 727m.	511.7W	414w. 445w.
[Zn(L) ₂].H ₂ O	3363m.b r	3363.w .	1620	1589	1483	825m.br.	548	486w.

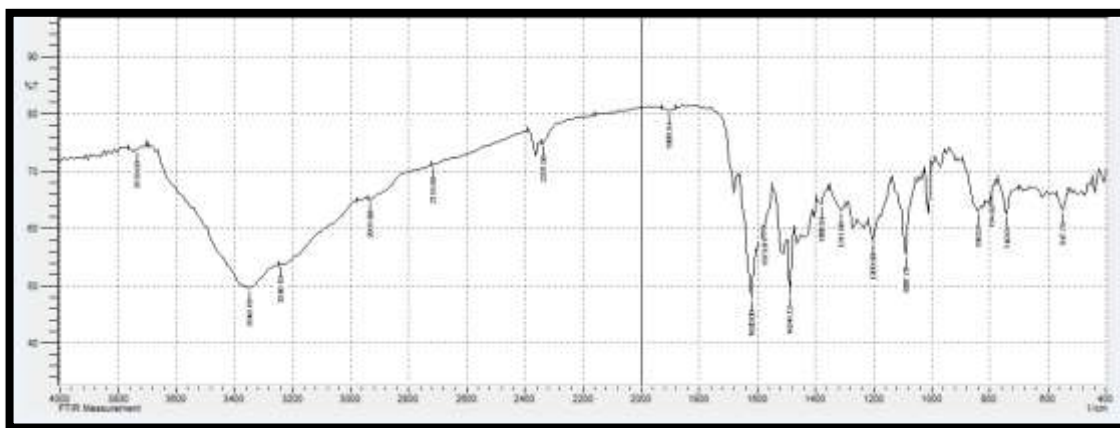
	u (H ₂ O)		m.	w.	s.	748w.	w.	440w.
[Pd(L)Cl].H ₂ O	3425m.br u (H ₂ O)	3363 w.	1604**m .br	1604** m.br.	1488 m.	818w. 748w.	556 w.	486w. 435w.
[Pt(L) ₂]Cl ₂ .H ₂ O	3478W. u (H ₂ O)	3394W .	1604** m.br.	1604** m.br	1489 s.	818w 749w.	562 w.	478w. 432w.

Ligand (HL)= BIADMebp, W=weak, s=strong, m=medium; br=broad ben.Im
=benzimidazole

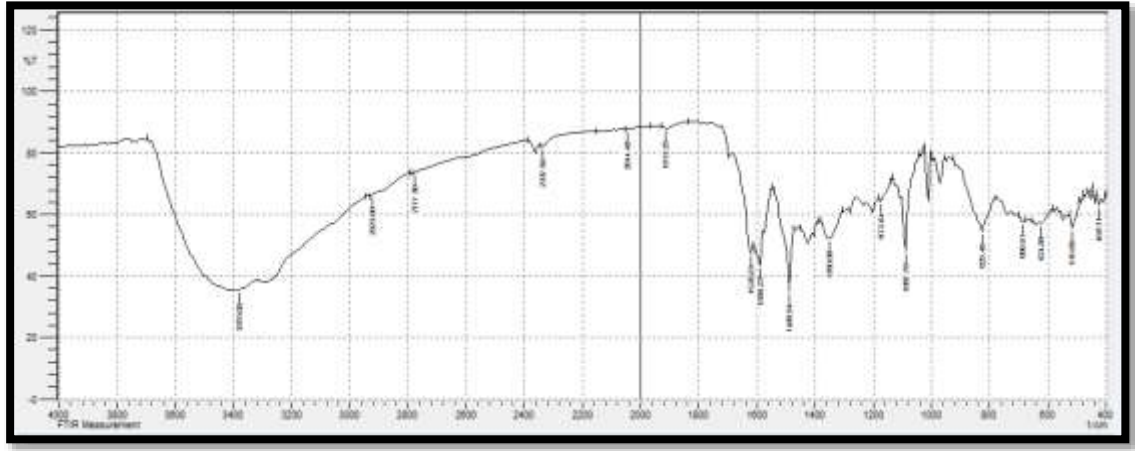
**=تداخل هاتين الحزمتين عند تردد متشابه لذلك ظهرت الحزمتان هاتان عند التردد 1604 سم⁻¹



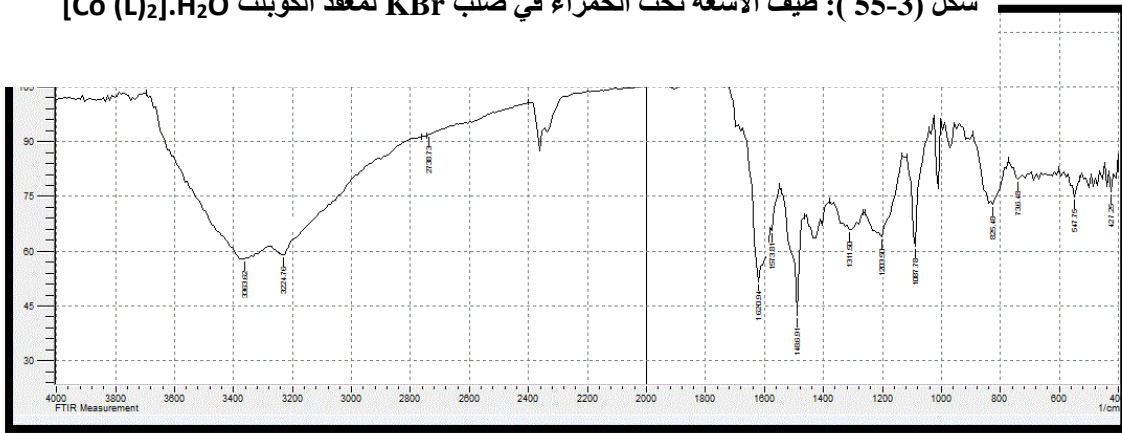
شكل (3-53): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمركب قاعدة شف (CBAP)



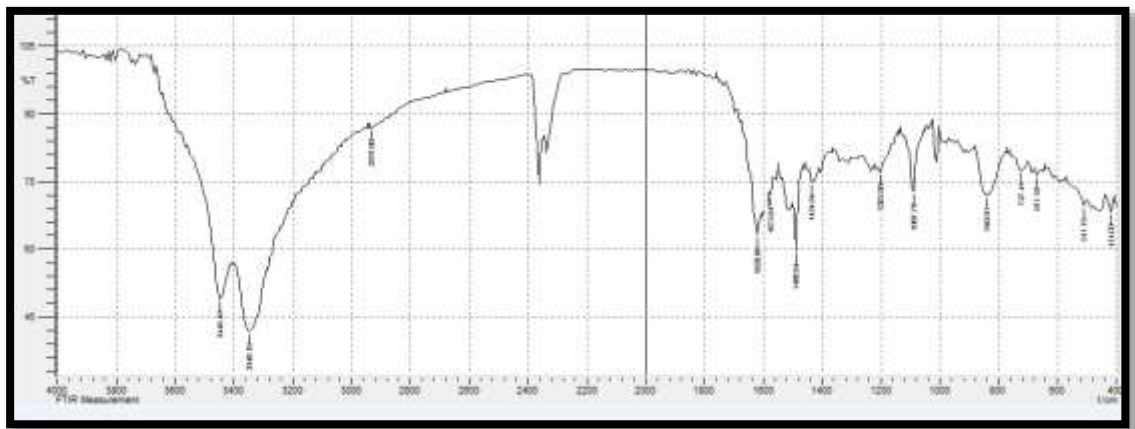
شكل (3-54): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند (BIACMebP)



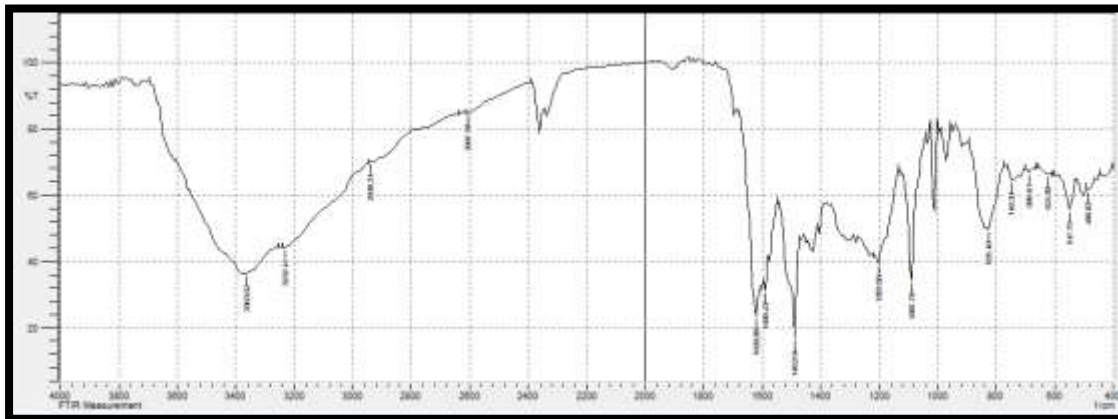
شكل (3-55): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2] \cdot H_2O$



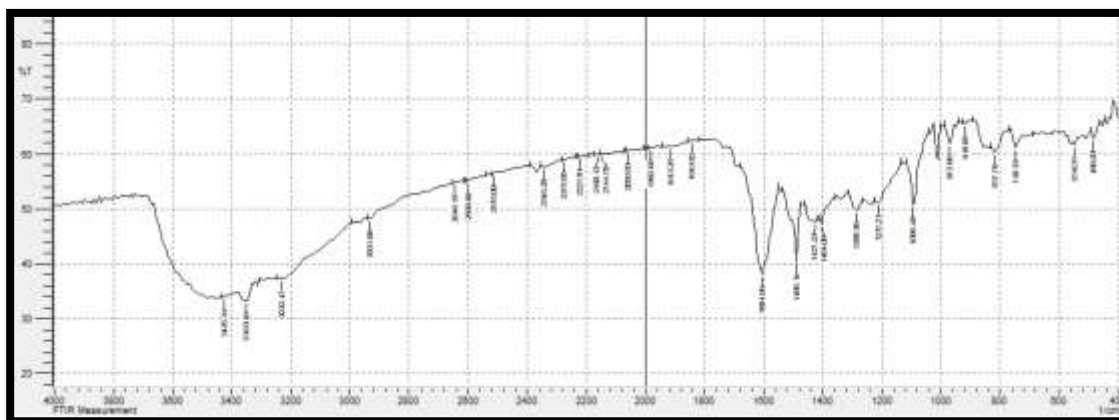
شكل (3-56): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل $[Ni(L)_2] \cdot H_2O$



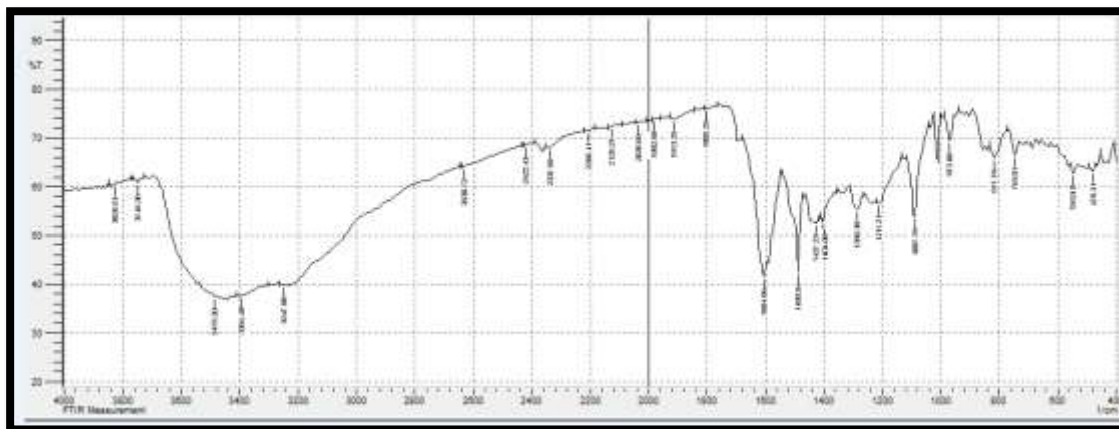
شكل (57-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس $[Cu(L)_2].H_2O$



شكل (58-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الزنك $[Zn(L)_2].H_2O$



شكل (59-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد البلاتينوم $[Pd(L)Cl].H_2O$

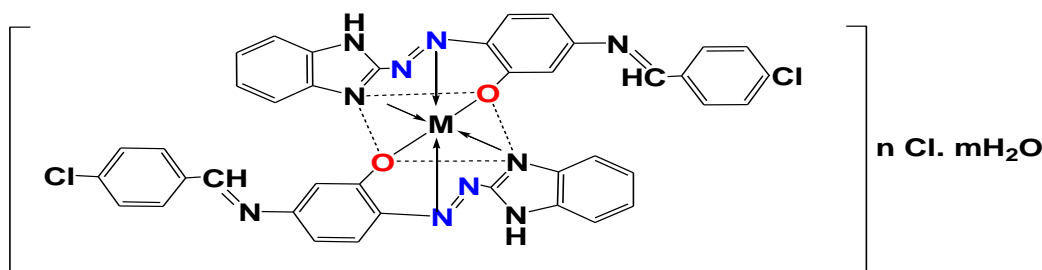


شكل (3-60): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد البلاتين $[Pt(L)_2]Cl_2 \cdot H_2O$

10-3:- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات الفلزية

Proposed structural formula of metallic complexes

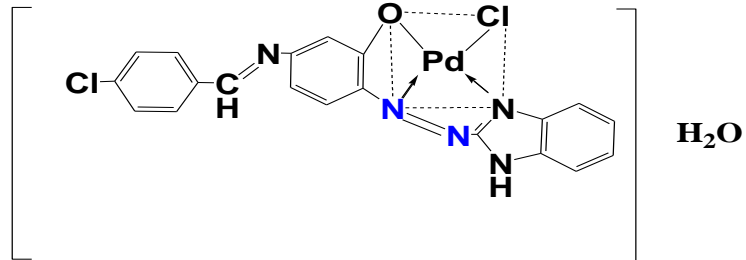
بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات (82,83,84,92) بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع مختلف الأيونات الفلزية ومن خلال النتائج الطيفية والتحليلية التي تم التوصل إليها فمن المتوقع أن يكون سلوك جزيئة الليكاند (BIACMebP) ثلاثي السن حيث تتناسق مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة من خلال ذرة نيتروجين حلقة البنزإميدازول الحاوية على المزدوج الإلكتروني غير التآصري (N3) ونيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الإميدازول واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدانها لبروتونها ليكون حلقتين خماسيتين مستقرتين . ومن خلال النتائج العديدة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة والتي وردت في الجداول (3-25) و (3-26) 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 ثمانية السطوح الذي يوضحه الشكل (3-60) والعدد التناسقي لأيون البلاديوم ثنائي التكافؤ مساو إلى (4) حيث كان التناسق من خلال ذرة نيتروجين حلقة الإميدازول الحاوية على المزدوج الإلكتروني غير التآصري (N3) ونيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الإميدازول واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدانها لبروتونها وأيون الكلور وبذلك يكون الشكل الفضائي المقترح لهذا المعقد مربع مستوي والذي يوضحه الشكل (3-61).



Where M=Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II);n=0,m=1

M=Pt(IV) ,n=2 ,m=1

شكل (61-3) : الشكل الفضائي المقترح الكوبلت والنيكل والنحاس والخرصين ثنائي التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ



شكل (62-3) الشكل الفضائي المقترح لمعقد البلاتيوم ثنائي التكافؤ

Study of biological activity

.4 دراسة الفعالية الحيوية

إن مركبات الازو-ازو ميثين فعالة في تثبيط الكثير من الأنواع المختلفة من البكتريا والفطريات المرضية والسبب في ذلك قدرة محاليلها على إذابة جدار الخلية الخارجي ما يؤدي إلى نضوح سوائل هذه الخلية وموتها . فضلا عن إن وجود المجاميع الفعالة ضمن تركيب الليكاند الفعال بايولوجيا قد يؤدي إلى تكوين معقدات مع العناصر الموجودة في جسم الخلية مثل ايونات كل من النحاس والكوبلت والحديد والخرصين والمغنسيوم ثنائي التكافؤ والبوتاسيوم أحادي التكافؤ التي تحتاجها الخلية البكتيرية مما يؤدي الى موت الخلية بسبب فقدانها هذه العناصر (145) ونظراً لما تتمتع به مركبات الاميدازول ومشتقاتها العضوية ومعقداتها الفلزية من أهمية كبيرة في المجال البايولوجي في تثبيط أنواع متعددة من البكتريا والفطريات المرضية لاحتواء هذه المركبات على ذرة هجينة هي النتروجين تؤهلها للارتباط مع مختلف العناصر فقد ارتأينا دراسة الفعالية البايولوجية لليكاندي الازو-ازو ميثين العضويين الجديدين (BIADMebp) و(BIACMebp) ومعقداتهما المحضرة مع أيونات الكوبلت والنيكل والنحاس والخرصين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ ولنوعين من البكتريا المرضية ونوعين من الفطريات حيث تم عزلها كلياً من حالات مرضيه بشريه بعد تشخيصها واثبات صفاتها، وجرت بعد ذلك عملية تنمية البكتريا في وسط الـ Mueller-Hinton ager بدرجة 37م وهذه البكتريا هي *Staphylococcus aureuse* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصيغة كرام (Gram positive Bacteria) وبكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصيغة كرام (Gram Negative Bacteria) والفطريات هي *Candida albicans* و *Aspergillus niger* المسببات للكثير من الامراض الشائعة .

ومن أجل دراسة تأثير الليكاندين ومعقداتهما الفلزية المحضرة على تلك الأنواع من البكتريا والفطريات تم اعتماد طريقة الحفر (wells) المقترحة من قبل العالم (Egorove) في عام 1985⁽⁹⁸⁾ في اختبار حساسية البكتريا والفطريات ضد المركبات ,حيث تضمنت هذه الطريقة عمل ثمانية حفر بقطر 6 ملم في الوسط الغذائي

بواسطة الثاقب الفليني Cork porer مع مراعاة ترك مسافة مناسبة بين حفرة وأخرى لتلافي تداخل مناطق التنشيط فيما بينها ثم قيس قطر التنشيط بواسطة المسطرة .

لقد بينت النتائج المدرجة في الجدول (1-4) والموضحة في الاشكال من (1-4) الى (4-4) التأثير البايولوجي لمحاليل الليكاندين (BIADMebp) و (BIACMebp) ومعقداتهما الفلزية المحضرة بتركيز 1×10^{-3} مولاري مع البكتريا والفطريات قيد الدراسة. حيث اعطت محاليل المعقدات الفلزية قابلية تنشيط اعلى بكثير من الليكاندات المشتقة منها وربما يعود ذلك إلى تأثيرها على الجدار الخلوي وهو من اكثر العوامل انتقائية وذا مؤشر علاجي عالٍ، وذلك بسبب اختلاف التركيب بين الجدار الخلوي للمضيف والخلايا الجرثومية⁽¹⁴⁶⁾ أو إمكانية إحلال أحد العناصر الفلزية الموجودة في الخلية بسبب قوة ارتباطه نحو المشتق محل الفلز ضمن تركيب المعقد وبذلك تحرم الخلية من احد عناصرها الفلزية، وقد تعزى الفعالية إلى التأثير الازموزي للخلايا حيث يتأثر الغشاء نصف الناضح مما يوقف نشاط الغشاء السايوتوبلازمي ومن ثم يعرقل مرور المركبات الضرورية للايض كما تم مقارنة نتائج تنشيط البكتريا والفطريات قيد الدراسة باستخدام الليكاندات المحضرة ومعقداتهما الفلزية مع الأدوية Cephalexin و Fluconazole وقد تبين من المقارنة ان هذين الليكاندين ومعقداتهما الفلزية تشير الى امكانية استخدامها ادوية" في مجال الطب والصيدلة.

جدول (1-4) تأثير الليكاندين (BIADMebp) و (BIACMebp) ومعقداتهما الفلزية الذائبة في DMF وبتراكيز 10^{-1} مولاري على نوعين من البكتريا ونوعين من الفطريات .⁽³⁾

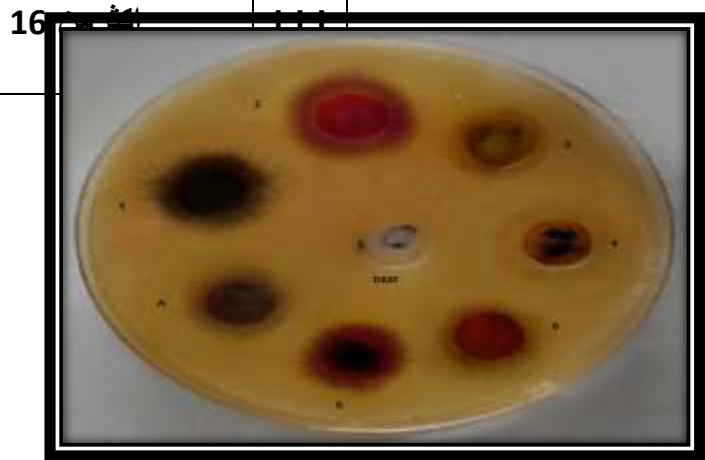
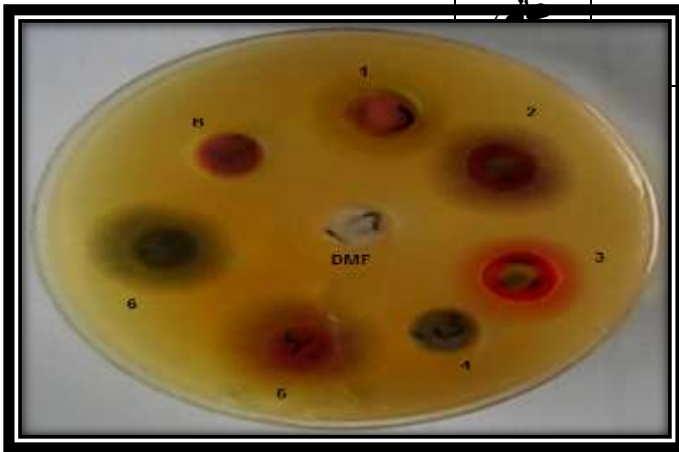
Comp. No.	Anti- bacterial Activity	Anti-fungal Activity
-----------	--------------------------	----------------------

	<i>E.coli</i>	<i>Staphylococcus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
A= (BIADMebp)	-	-	-	+
[Co(L) ₂].H ₂ O	++	++	++	++
[Ni(L) ₂].H ₂ O	-	+	+++	+++
[Cu(L) ₂].H ₂ O	+++	++	-	+
[Zn(L) ₂].H ₂ O	++	+	-	+
[Pd(L)Cl].H ₂ O	+	++	+	++
[Pt(L) ₂]Cl ₂	+	+	++	++
B=(BIACMebp)	++	++	-	+
[Co(L) ₂].H ₂ O	++	++	-	+
[Ni(L) ₂].H ₂ O	++	-	+++	++
[Cu(L) ₂].H ₂ O	-	++	++	-
[Zn(L) ₂].H ₂ O	++	-	-	+
[Pd(L)Cl].H ₂ O	+	+++	++	++
[Pt(L) ₂]Cl ₂ .H ₂ O	++	-	+++	+

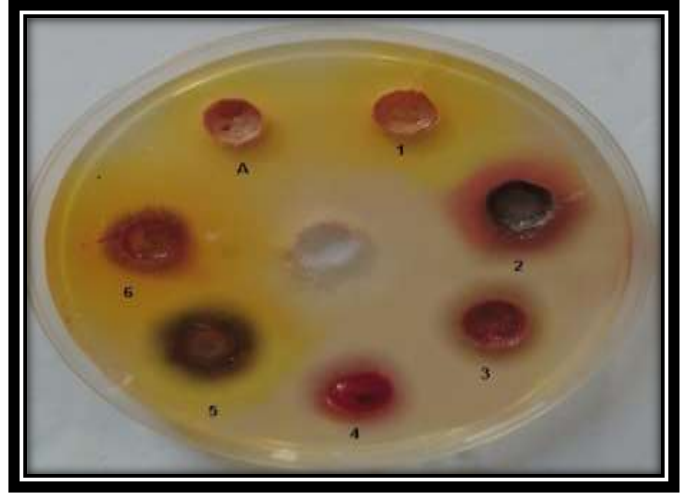
<i>Cephalexin</i>	+++	+++	-	-
<i>Fluconazole</i>	-	-	+++	+++

ملاحظة :

قوة ال فعالية	قطر منطقة التثبيط بـ (ملم)	الرمز
غير فعال	----	-
ضعيف	10 - 5	+
متوسط	15 - 11	++



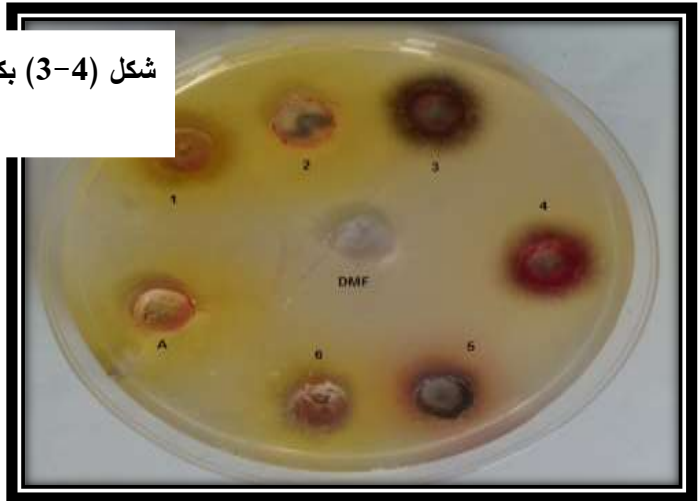
شكل (1-4) فطريات *Candida albicans*

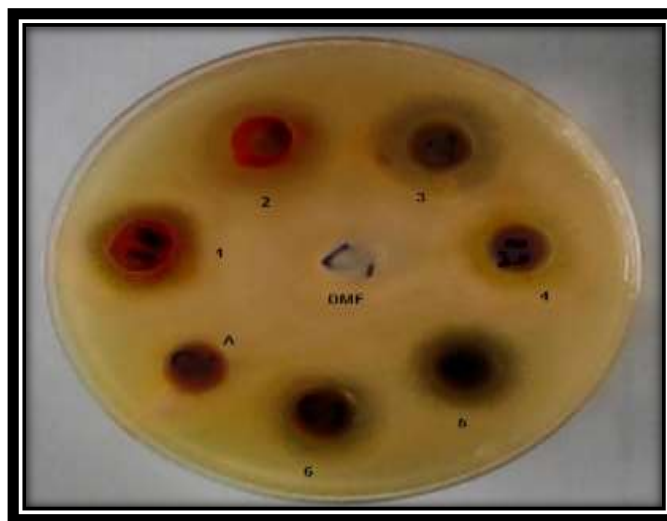
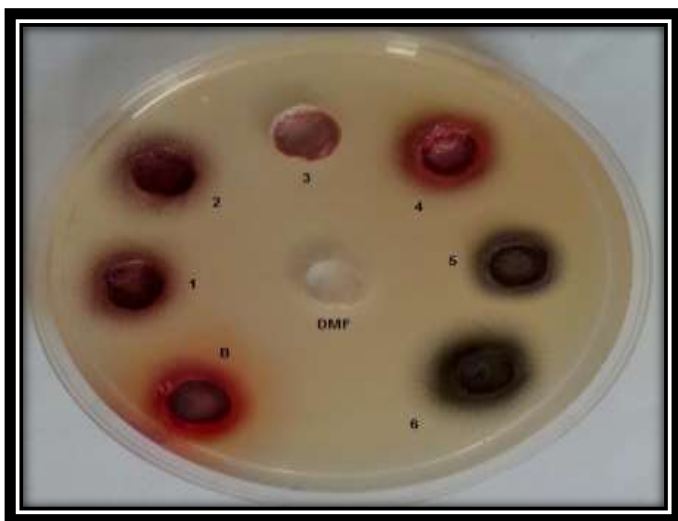


شکل (2-4) فطريات *Aspergillus niger*



شکل (3-4) بكتريا *E.coli*

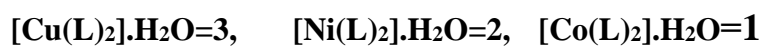




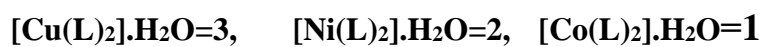
شكل (4-4) بكتريا *Staphylococcus*

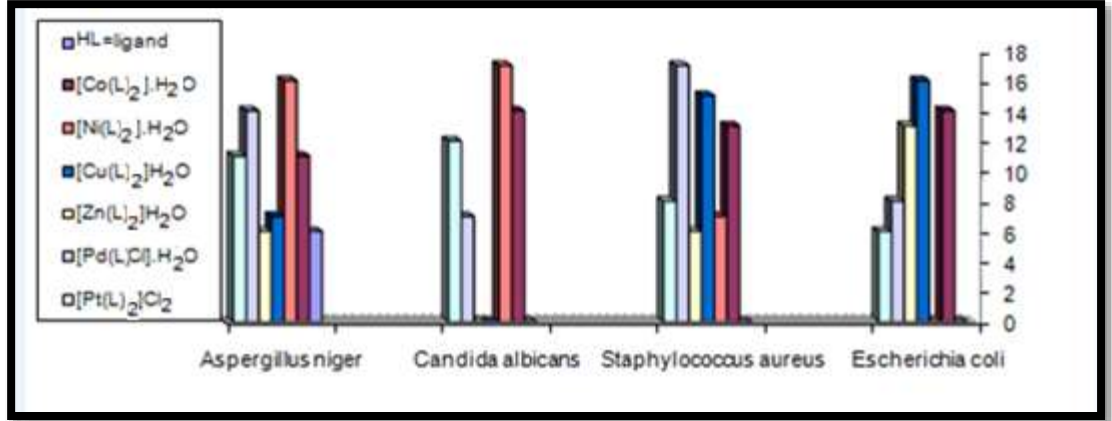
حيث ان :-

(BIADMebp)=A ومعقداته الفلزية:-



(BIACMebp)=B ومعقداته الفلزية:-

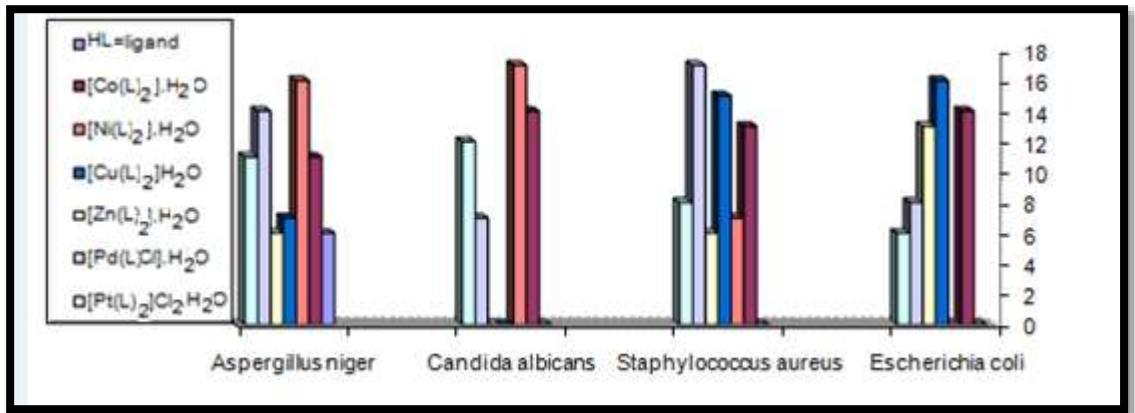




شكل (4-5) :-التأثير البيولوجي للكاشف العضوي (BIADMebP) ومعقداته الفلزية مع العناصر قيد الدراسة بتركيز 10^{-1}

³ مولاري مع بكتريا *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli* و الفطريات *Candida albicans* و

Aspergillus niger



شكل (4-6) :-التأثير البيولوجي للكاشف العضوي (BIACMebP) ومعقداته الفلزية مع العناصر قيد الدراسة بتركيز 10^{-1}

³ مولاري مع بكتريا *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli* و الفطريات *Candida albicans* و

Aspergillus niger

1. J. E. Huheey ; "Inorganic chemistry" principles of structure and Reactirity.4th Ed.,USA., Harper Collins College Publishers, 547-548,(1993).

2. G. R. Miessler and D. A. Tarr ;"*Inorganic Chemistry*"., 3rd Ed. Pearson, (2004).
3. V . Mkpeni,G. Ebong and I.Bobot ;*J.ofchemistry.* ,(2008), 5,434.
4. N. A. Fokri,and S.B.Derkran;*J.of.Educ. univerty of Salahddin.*, (1990),2,233.
5. H. Nishihara;*Bull of the chemical soc.of japan.*,(2004),77(3),407.
6. H. Teranishi,and K.Takagawa;*J.Occup.Health.*,(2002),44,60.
7. K. Kumar,J. Keshhavayya,Rajesh and K. Peethambar; *Int J Pharm Sci.*,(2013), Vol 5, Suppl 1, 296-301.
8. I. R. Parrey and A. A. Hashmi; *Canadian Chemical Tnsaction* ,(2015), Volume 3 | Issue 1 | Page 65-71.
9. F. Khan, S. Khan, A. Athar, W. Ahmed, Z.Haq and Z. Khan; *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*,(2015) 15 (2): 216-219.
10. C. K. Bhkakh and J. S. Hadi; *Research Journal of Chemical Sciences.*,(2015), Vol. 5(1), 64-70.
11. M. Kose , G. Ceyhan , M. Tumer ,I. Demirtas,I. Gonul and V. Mckee ; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*,(2015),137, 477–485.
12. B. Priya and S. Lakshmi ; *Int.J. ChemTech Res.*,(2014),6(1),pp 87-94.
13. M. Raghunath and C. L. Viswanathan; *Int J Pharm Pharm Sci.*,(2014),Vol 6, Issue 5, 17-25.
14. R. A. Ahmadi and S. Amani; *Molecules.*,(2012), 17, 6434-6448.
15. F. I. Abdullah, M.M. Elajaily, R. A. Ockasha, M. S. Suliman and A. A. Maihub; *IJAPBC.*,(2014) Vol. 3(2), 256-265.
16. A. A. S. AL-Hamdani and S. Shaker; *Orient. J. Chem.*, (2011) Vol. 27(3), 835-845 .

17. Z. J. Mohammed, A. H. Al-Khafagy and A. M. Ali; *International Journal of Current Research*.,(2013), Vol. 5, Issue, 12, pp.3705-3710.
18. H. H. Eissa; *Int. J. Curr.Res.Chem.Pharma.Sci.*, (2015),2(1),84–94.
19. H. Zollinger; "*Diazochemistry Aromatic and Heteroaromatic Compounds*", VCH: Weinheim., (1994).
20. S. Patal; "*The Chemistry of Hydrrazo, Azo and Azoxy Group*", John Wiley, and Sons., London, Newyork, P. 1, (1975),pp.33-35.
21. A.D. Garnovskii, A. I. Uraev, and V. I. Minkin; *ARKIVOC.*, (2004), (iii), 29.
22. YM. B. Halli, K. Mallikarjun and S. Suryakant S; *J. Chem. Pharm. Res.*, 2015, 7(3),1797-1804.
23. T. A.Helal, G. J. Abbas and F. H. Mohammed; *Internat ional Journal of Multidisc iplinar y Research and Development.*, (2014), 1(1),41-45.
24. M.Abdallah, S.T.Atwa1 and I. A. Zaafarany; *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2014),9, 4747 – 4760.
25. Y. K. A. Haideri, and M. H. Mohammed; *J. of AL-Qadisiya, Pure Sci.*, (2001), 4, 603.
26. A. A. Al-hassani, A. H. Al-Khafagy and A. M. Ali; *World Journal of Pharmaceutical Research.*, (2014),Vol 3, Issue 10, 218-231.
- 27.P.M.Miladinova, R. K. Vaseva and V. R. Lukanova; *Journal of Chemical Technology and Metallurgy.*,(2015), 50,1,20-25.
28. Das, B. G. Chand, J. S. Wu, T. -H. Lu, and C. Sinha; *J. Molecular Structure.*, (2007), 17,842.
29. K. G. Al-Adely; *Nat. J. Chem.*, (2007) 28, 585.
30. H. Raj and Y. S. Patel; *Advances in Applied Science Research.*, (2015), 6(2),119-123.

31. M. Panda, C. Das, C. Hung and S. Gosmami; *J. Chem. Sci.*, **January**, (2007), Vol. **119**, No. **1**, , pp. 3–9.
32. R. T. Mehdi; *National Journal of Chemistry.*, (2005), Volume **20**, 540-546.
33. K.Kumar, J.Keshavayya, Rajesh and S.K.Peethambar; *Int J Pharm Phar Sci.*, (2013) Vol **5**, Suppl **1**, 296-301.
34. Z. J. M. Al-Khafaji; *M. Sc. Thesis.*, Unversity of Kufa, (2013).
35. J. E. Huheey; "*Inorganic Chmistry*", Harper and Row Publishers, 2nd Ed., New York, (1978), 55-57.
36. S. S. Raj, H.-K. fun, X.-F. Chen., X.-H. Zhu, and X. Z. You; *Acta. Cryst.*, (1999), **55**, 1644.
37. A . M. Ali, H. J. Mohammed and A. .J. Khadhim; *The Islamic University Journal (Series of Natural Studies and Engineering)*., (2008), Vol. **16**, No. **1**, pp 85-94 .
38. S. S. Haggag; *Indain journal of chemistry.*, (2007), Vol. **46A**. PP. 582-588.
39. K. J. Al-adilee and B. A. Hatem; *Journal of Advances in Chemistry.*, (2015), Vol. **11**, No **3**, 3412-3425.
40. H. A. Habeeb, K .J. Al-Adilee and S .A. Jaber; *Chemistry and Materials Research.*, (2014), Vol. **6** No. **8**, 69-80.
41. J. Savic, and V. Vasic; *Acta Chim Slov.*, (2006). **53**, 36.
42. A. R. Ibrahim; *M. Sc. Thesis.*, Unversity of Kufa, (2012).
43. S. J. Naik and V.B.Halkar; *ARKIVOC.*, (2005), (Xiii), 141.
44. S. Dincer; *Bulgarian Chemical Communications.*, (2012), Volume **44**, Number **1** (70 – 73) .
45. S. A. Jaber; *M. Sc. Thesis.*, Unversity of Qadisiyah, (2014).
46. B. A. Hatem; *M. Sc. Thesis.*, Unversity of Qadisiyah, (2015).

47. L. Wang, C. Bailly, A. Kumar, D. Ding, and W. Wilson; *Proc. Natl. Acad. Soc. Usa.*, (2002), 12, 97.
48. J.S. Malar and A. F. Reji ; *International Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences* .,(2012), Vol. 3 (3),55-58.
49. H. Schiff; *Annalen.*, (1864),131,118.
50. N. Charef , F. Sebti , L. Arrar , M. Djarmouni , N. Boussoualim ,A. Baghiani , S. Khennouf, A. Ourari, M.A. AlDamen,M. Mubarak and D. G. Peters ; *Polyhedron.*,(2015), 85, 450–456
51. A. Jha, Y . Murthyb ,and G Durga; *Research Journal of harmaceutical,Biological and Chemical Sciences.*,(2015),6(1),1306-1313.
- 52.Chen,D.and Martel,A.E.Dioxygen affinities of synthetic cobalt Schiff base complexes.*Inorg.Chem.*(1987),26,1026-1030.
53. S. Sathiyaraj, G. Ayyannan and C .Jayabalakrishnan; *J. Serb. Chem. Soc.*,(2014), 79 (2) ,151–165.
54. A. Mobinikhaledi, N. forughifar and M. Kalhor; *Turk J Chem.*,(2010) ,34, 367 – 373.
55. S. Özbay, T. Yanardağ, S. Dinçer and A. A. Aksüt; *European International Journal of Science and Technology.*,(2014) Vol. 3 No. 8 , 1-5.
56. M. Amanullah, S. K. Sadozai,W. Rehman, Z. Hassan, A. Rauf, and M. Iqbal; *Afr. J. Biotech.*, (2011),10 (2), 209.
57. U. K. Singh, S. N. Pandeya, S. K. Sethia, M. Pandey, A. Singh, A. Garg, and P. Kumar; *Int. J. Pharma. Sci. Drug Res.*, (2010), 2 (3), 216.
58. A. S. Reddy , M. S. Reddy, V. S. kotakadi2, P.V. Chalapathi and A. V.Reddy; *Journal of Applied Pharmaceutical Science.*,(2014), 4 (12), 095-101.

59. S. Davagi, and Y. Degani; "*The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond*", Ed. S. Patai John Wiley, and Sons, *Interscience.*, (1970).
60. L .C. Rinzema, J. Stoffelsma, and J. F. Areus; *Rec. Trav. Chem.*, (1961) **78**, 354.
61. D. H. R. Barton; *J. Am. Chem. Soc.*, (1960) **82**, 2460,.
62. W. E. Bachmann, M. P. Cava, and A. S. Dreiding; *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), **76**, 5554 .
63. H. Letter, and L. Knof; *Chem. Ber.*, (1960), **93**, 2860.
64. R. K. Dubey, U. K. Dubey and C. M. Mishra; *Ind. J. Chem.*, (2008), **47A**, 1208.
65. Z. F. Chen., J. Zhou, H. Liang and Y. H. Tan; *Acta. Cryst.*, (2004), **60E**, m802.
66. N.Raman, S.Sobha And M.Selvaganapathy; *International Journal of Pharma and Bio Sciences.*,(2012),Vol **3**/Issue **1**,251-268.
67. N. Ahmed, M. Riaz, A. Ahmed. And M. Bhagat; *International Journal of Inorganic Chemistry.*,(2015), Article ID **607178**, 5 pages.
68. A. J. Pearl, T.F. A. Reji ; *IJAPBC.*,(2014), Vol. **3(2)**, 507-515.
69. S. Sarkar, D. Moon, M. S. Lah, and H. In Lee; *Structure and Heme-Independent Peroxidase Activity Bull. Korean Chem. Soc.*, (2010), Vol. **31**, No. **11**, 3173-3179.
- 70 . K. Kapuriya , A. Ganure and A. Pall; *International Journal of PharmTech Research.*,(2013), Vol.**5(2)** 568-576 .
71. R.G. Ingle and D.D. Magar; *Int. J. Drug Res. Tech.*, (2011), Vol.**1(1)**26-32.
72. C. p. Rathod , R. M. Rajukar and S. Thoutes " Benzimidazol . Synthesis and Biological evolution " , *IAJPR .*, **2013** , **3 (2)** : 2323- 2329.
73. S.P.Kuzmanović, D. M. Cvetković and L.S. Vojinović; *Original scientific paper.*, (2004) **35**, 239-246.
74. A. T. Taher, N. A. Khalil, E. M. Ahmed andY. M.Ragab; *Chem. Pharm. Bull.*, (2012), **60(6)** 778–784 .
75. N .M .Aljamali ; *Asi .J. Res . Chem.*, (2014), **7, 2**, 225-231.

76. O. Kocyigit, E. Gulcur; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, (2010), 67, 287–293.
77. R.T. Mahdi, A. M. Ali and H. A. Noaman; *Journal of Al-Nahrain University.*, (2014), Vol.71 (4), pp.17-18 .
78. H. N. Chopde, J. S. Meshram, R. Pagadala and A. J. Mungole; *Int.J. ChemTech Res.*,(2010),2(3), pp 1823-1830.
79. S. Tiwari, V. Mujalda, V. Sharmai, P. Saxena and M. Shrivastava; *Asian J Pharm Clin Res.*, (2012), Vol 5, Issue 1, 98-100.
80. C. Anitha, C. D. Sheela, P. Tharmaraj, and V. V. Hema; *Journal of Chemistry.*,(2013), Article ID 724163 ,1-10.
81. A. Mohammadi¹, M. R.Yazdanbakhsh and N. Mahmoodi; *Prog. Color Colorants Coat.*, (2012),5, 23-33.
82. I. H. Sahep, S.W. Radhi, and A. M. Ali; *J. of AL-Qadisia, pure, Sci.*,(2012), 17 (3), 109.
83. C. Anitha, C. D. Sheela, P. Tharmaraj, and R. Shanmugakala; *International Journal of Inorganic Chemistry.*, Volume (2013), Article ID 436275, 10 pages.
84. H. A. Bayoumi¹, A.M.A. Alaghaz and M. Sh. Aljahdali; *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2013),8, 9399 – 9413.
85. T. A. Helal; *International Journal of Innovative and Applied Research.*, (2014), Volume 2, Issue (3), 35 – 46.
86. M. M. El-ajaily, F. I. Abdullah, M. S. Suliman and R. A. Akasha; *Asian J. of Adv. Basic Sci.* ,(2014), 2(2), 17-30.
87. B. T. Thaker, J. B. Kanojiya and R. S. Tandel; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (2010),Vol. 528: pp. 120–137.
88. M. B. Gholivand , M. Gorji and M. Joshaghani; *J. Iran. Chem. Res.*, (2009), 2,69-78.

89. N. M. Aljamali, H.Sabah and J. Razzaq; *Iraqi National Journal of Chemistry*., (2014), volume**53**,76- 90.
90. K. Hariprasath, and I. S. Babu; *Inter. J. of Pharm. Res. and Life Sci.*, (2013),**1(1)**, 34.
91. M. K. Agarwal, M. Kaushik, and A. Singhal; *J. of Pure and Applied Sci. & Tec.*,(2013), **3(1)**, 39.
92. Z. J. Mohammed, A. H. Al-Khafagy and A. M. Ali ; *International Journal of Current Research*.,(2013),Vol. **5**, Issue, **12**, pp.3705-3710.
93. C. Anitha, S. Sumathi, P. Tharmaraj, and C. D. Sheela; *International Journal of Inorganic Chemistry*.,(2011),**Article ID 493942**, 8 pages.
94. H. Kumarand and R. P.Chaudhary; *Der Chemica Sinica*., (2010), **1 (2)**: 55-61.
95. Y. L. N. Murthy,G. Durga and A. Jha; *Med Chem Res*., (2013), **22**:2266–2272.
96. M. Sunitha, P. Jogi, Ushaiah and C. Gyanakumari; *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*.,(2012), **4(3)**:1553-1561.
97. S. shibata, M. furkaw and R.Nokashima; *J.Anal.Chim. Acta*, (1976), **81**,131-139.
98. N.S.gorove.;*AntibioticsScientificproach.Mirpublishers.Moscow*, (1985).
99. N. Kumer and p. Mishra; *Arch, App Sci. Res*;(2001), **5(5)**, 191-197.
100. M. M.EL-ajaily, F.I.Abdulla, M.s.suliman and R.A.Akasha; *Asian J. of Adv.Basic sci.*, (2014), **2(2)**, 17-30.
101. K. J.AL-Adilee and D. Fanfon; *J.Chem. Chem. Eng.* (2012), **6**,1016-1028.
102. A .A. Faheim and A. N. M.Alaghaz; *J.Currentsyntheisys. Biol.*,(2014), **2(2)**, 1-7.
103. M.Sirki and M. Koren–Markovic;*Solvent Extraction and Ion Exchange* , 1988,**6**,771.
104. Yu. A. Zolotov, " *Extraction of chelate compounds*",science publishers. London , 1970,56 .

105. A. M. Ali, H. J. Mohammed and A. J. Khadim; *the Islamic Uni.*, **2008**,**J85**,94.
106. J. H. Yoe and A. L. Jones; *Ind. Eng. Chem.,Anel.,Ed.*, **1944**,**16**,11.
107. V. G. Coots and D. Ridley; *J. chem., soc.*, **1964**,P.166.
108. J. Ewung; "*Instrumental Methods of chemical Analysis*" *Me Graw Hill* , **1985** .
109. K. J. Al – adilee , K. Abedalrazaq. and Z. M. Al- ahamding ; *Asian J. Chem.*, **2013** , **25 (18)** , 10475- 10581. .
110. K. J. Al – Adilee , A . Ghali and A. Hussein ; *J . Chem . Chem . Eng .* **2012** , **6** ,651 – 657. .
111. Z. Abd . Al- Mutalb ; *M.sc. Thesis , Kufa university*, **2006**.
112. Cotton , F.A , Willkinson , G ; *Advanced Inorganic , Chemistry* , Interstice 4th ed. London , **1980**
113. T. S. Al- Ghabsha and M. Q. Al- Abachi; "*Fundamentals of Analytical chemistry* " , **1986** ,
114. D. A. Skooge; "*Fundamentals Analytical chemistry*", 5th Ed., *New York* , **1988**.
115. Y. R. Hikmat ; *Ph. D. thesis , University of Mousl*, **1999**.
116. R. D. Feltham and R. G. Hayter ; *J. Amer. chem. soc.*, **1964** ,**82**,4587.
117. K. J.AL-Adilee and H.K.Dakhil; *J.AL-Qadisiya for Sci.*,(2011), **16(4)**, 94-115.
118. J. Hadi and H. Jarallh; *Res.J. of pharmaceutical , Biological and Chemical Sci.*,(2013), **4(1)**, 292-301.
119. K. J. AL-Adilee and H. K. Dakhil; *J.chem. and proc Eng. Res.*,(2015), **31**,1-7.
120. F. E. Manns and D. J. Machin; "*Magnatism and Transition Metal complexes* " , *Chopman and Hall,London*, **1973**.
121. F. B. Hokins,R. Robson and H. Schaap; *J. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1972**,**8**,25.

122. Z. J. Mohmmmed , A. H. AL-Khafagy and A. M. Ali; *Int. J.Current Rese.*, (2013), 5(12), 3705-3710.
123. A. A. S. AL-Hamdani; *J.Dirasat, pure Sciences*, (2013), 39(1),61-72
124. P, S. chitra, A.K and A.N; *es.J.OPharma-ceutical, Biological and chem.Sci.*(2013), 4(1), 188.
125. K. J. Al – Adilee ; *Nat. J. Chem.* 2007 , 28, 585-602.
126. A. B. P. Lever," *Inorganic Electronic Spectroscopy*", 2nd Ed., (Elsevier Amsterdam), 1984,33.
127. D. Sutton;" *Electronic Spectra of Transition Metal complexes*", Mc Graw–Hill Publishing Co., London, 1968, 11,146.
128. A. M. Saad and A. M. Ihsan;"*Inorganic Coordination Chemistry*", Arabic Version, 1988 .
129. Al- Mukhtar and I. A. Mustafa;"*Inorganic and coordination chemistry "*, Arabic version , Mosul university Press,1988 ,469,P.669.64, 618,647.
130. Hemantkumer and R.P.chaudhary; *J.Arch. Appl.Sci. Res*, (2010), 2(5), 407-413.
131. Kimura, H. Nishizuru, Y. Aritake, and T. Akitsu;*J. Chem. Chem. Eng.*, (2013),7,390.
132. L. Alredha, R. AL- Rubaie, and R. J. Mhessn; *E-J. of Chem.*, (2012).9(1), 465.
133. N. N. Green wood and A.Earnshaw;"*Chemistry of the Elements*",pergamon press(1986).
134. A. Wasey,R. K. Bansal and B. K. F. Kmilands.Chandra;*Transition Metal Chem.*(1983),8,341.
135. N. Kummer and P. Mishra; *Arch, Appl,Sci. Red .*,2013, 5(5), 1 191-197 4.
- zaki , S.S. Haggag and A.A. Soayed ; *Spectroscopic Lett .*, 1998 , 31 , 757.
137. A. A. salih and S.A.shaker; *oriental J.Chem.*, (2011), 27(3),

138. Z. J. Mohmmmed , A. H.AL-Khafagy and A. M. Ali; *Int. J.Current Rese.*, (2013), 5(12), 3705-3710.
139. R. Mohmoud, A. M.Hamman, S. A. EL-Gyar, and S. A. Ibrahim; *Monatsheftechemie.*, (1986), 17,313.
140. K. J. AL-Adilee; *Asian J.Chm.*, (2012),24,5597.
141. Tumer, M. Ekinici, D.andTumer; *F.A.spectrochimicaAeta part A: Mol. Biomol.spect.*,(2007),67,916.
142. Sahep, S. w. Radhi and A. M. Ali; *J.of AL-Qadisia pure, Sci.*,(2012), 17(3). 109.
143. Krishnankutty, P. Syudeci and M. B. Ummatur; *J.Serbian Chem.*,(2007), 72, 1075.
144. Y. M. Keles, A. kaya and S. Dincer; *Chem, Sci ,Trans.*, (2013),2(2)547.
145. T. Sarogini, A. Ramach and Raiah; *Indian. Journal of chem.*, 1996 ,35A,940.
146. M. M-El-ajaily ,R. M. Ferjani and A. A. Maihub ;*Journal Jourdan of chemistry .*,2007,2(3), 287- 296.