



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

**تحضير بعض المعقدات الفلزية غير متجانسة الحلقة الجديدة من
ليكاند الثيازوليل ازو واستخدامها كمتحسسات في تفاعل
التحطيم الضوئي المحفز لمركب البارانيتروانيلين**

رسالة مقدمة

**الى مجلس كلية العلوم وهي جزء من متطلبات نيل درجة
الماجستير في علوم الكيمياء الاعضوية**

الطالب

علي محمود طاهر

بكلوريوس علوم كيمياء 1992م

إشراف

الاستاذ المساعد

أحمد كاظم عباس

الأستاذ الدكتور

خالد جواد العادلي

**1436 هـ
ذو القعدة**

**2015 م
ايلول**

**Ministry of Higher Education and
Scientific Research University of
Qadisiyah College of Science**



**Preparation some of new heterocyclic metal
complexes from thiazolyl azo ligand and their
uses as sensitizers in the photocatalytic
reaction of para nitro aniline compound**

A Thesis

**Submitted to the Council of the College of science
University of Al-Qadisiyah In Partial Fulfillment of the
Requirements for The Degree of the M.Sc. in Chemistry**

By

Ali Mahmood Taher

B. Sc Chemistry 1992

Supervised by

Prof. Dr.

Khalid J.Al-Adilee

Assist.Prof.

Ahmed K.Abass

**1436 A.H
Zo Alkuada**

**2015 A.D
September**

إقرار المشرف على الرسالة

أُقر أنّ الرسالة الموسومة بـ (تحضير بعض المعقدات الفلزية غير متجانسة الحلقة الجديدة من ليكاند الثيازوليل ازو واستخدامها كمتحسسات في تفاعل التحطيم الضوئي المحفز لمركب البارانيثرو انيلين) قد اشرفت عليها في كلية العلوم بجامعة القادسية وهي جزء من متطلبات درجة الماجستير علوم في الكيمياء تخصص الكيمياء اللاعضوية

التوقيع:

التوقيع:

المشرف: د. خالد جواد كاظم العادلي

المشرف: احمد كاظم عباس الحسنواوي

المرتبة العلمية: أستاذ

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية / عميد كلية التربية

العنوان: جامعة القادسية / كلية العلوم

التاريخ: / / 2015

التاريخ: / / 2015

اقرار رئيس القسم/مقرر الدراسات العليا

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف ارشح هذه الرسالة للمناقشة

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم: د. فائق فتح الله كرم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2015

إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة بـ (تحضير بعض المعقدات الفلزية غير متجانسة الحلقة الجديدة من ليكاند الثيازوليل ازو واستخدامها كمتحسسات في تفاعل التحطيم الضوئي المحفز لمركب البارازيترو انيلين) للطالب علي محمود طاهر قد راجعتها لغويا وهي مؤهلة للمناقشة.

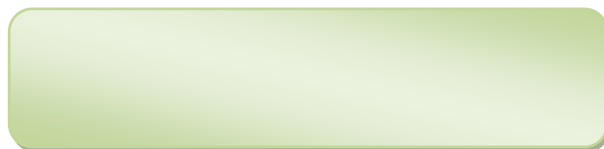
التوقيع :

الاسم : د. عباس امير معارز

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ : / / 2015



إقرار المقوم العلمي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة ب (تحضير بعض المعقدات الفلزية غير متجانسة الحلقة الجديدة من ليكاند الثيازوليل ازو واستخدامها كمتحسسات في تفاعل التحطيم الضوئي المحفز لمركب البارازيترو انيلين)
للطالب علي محمود طاهر قد قومتها علمياً".

التوقيع :

الاسم : د. تغريد نور الهاشم

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة بغداد/كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2015

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن اعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ(تحضير بعض المعقدات الفلزية غير متجانسة الحلقة الجديدة من ليكاند الثيازوليل ازو واستخدامها كمتحسسات في تفاعل التحطيم الضوئي المحفز لمركب البارا نيترو انيلين) وناقشنا الطالب (علي محمود طاهر) في محتوياتها بتاريخ / / 2015 وهي جدير بالقبول درجة الماجستير في علوم الكيمياء تخصص الكيمياء اللاعضوية وبدرجة(امتياز) .

رئيس اللجنة	عضو اللجنة
التوقيع :	التوقيع :
الاسم :	الاسم :
المرتبة العلمية :	المرتبة العلمية :
العنوان :	العنوان :
التاريخ : / /	التاريخ : / /

عضو اللجنة	عضو اللجنة (المشرف)
التوقيع :	التوقيع :
الاسم :	الاسم : أ.د. خالد جواد العادلي
المرتبة العلمية :	المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان :	العنوان : جامعة القادسية / عميد كلية التربية
التاريخ : / /	التاريخ : / /

عضو اللجنة (المشرف)
التوقيع :
الاسم : أ.م. احمد كاظم عباس
المرتبة العلمية : استاذ مساعد
العنوان : جامعة القادسية/ كلية العلوم
التاريخ : / /

اقرار مجلس الكلية

اجتمع مجلس كلية العلوم بجلستهالمنعقدة في / / 2015 وقرر منحها شهادة الماجستير في علوم الكيمياء تخصص الكيمياء اللاعضوية.

التوقيع :
الاسم : أ.م.د. عبد الامير سمير سعدون
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ لَا إِلَهَ إِلَّا هُوَ الْحَيُّ الْقَيُّومُ لَا تَأْخُذُهُ سِنَّةٌ وَلَا نَوْمٌ لَهُ مَا فِي
السَّمَاوَاتِ وَمَا فِي الْأَرْضِ مَنْ ذَا الَّذِي يَشْفَعُ عِنْدَهُ إِلَّا بِإِذْنِهِ
يَعْلَمُ مَا بَيْنَ أَيْدِيهِمْ وَمَا خَلْفَهُمْ وَلَا يُحِيطُونَ بِشَيْءٍ مِّنْ
عِلْمِهِ إِلَّا بِمَا شَاءَ وَسِعَ كُرْسِيُّهُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضَ وَلَا
يَئُودُهُ حِفْظُهُمَا وَهُوَ الْعَلِيُّ الْعَظِيمُ

صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ

الآية (٢٥٥) من سورة

البقرة

الإهداء

الى الذين بذلوا جهد السنين سخيا وساغوا الأيام سلما لارتقي بها ذروة الحياة

....أبي وأمي

الى من كانوا سندا لي في كل لحظة وثانية...وكانوا أسوار المحبة التي تحيطني

بالحب والوفاء.....أخوتي أخواتي

إلى من أعطتني و تعطي دون مقابل ... إلى من كانت معي خطوةً بخطوه ... إلى من

أضاءت حياتي... زوجتي الحبيبة

إلى رياحين حياتي و قرّة عيني

بناتي الحبيبات

جيهان ... بنين مريم

إلى صديقي العزيز وتوعم روعي الذي هو معي دائما....حيدر محمد

و إلى كل الأيدي الخيرة التي

مدت لي يد العون

علي

الشكر والتقدير

الحمد لله والشكر على نعمائه والفضل له كل الفضل فيما نحن فيه من سوابغ الآئه الذي وهب لنا من فضله الأسباب التي أوصلتنا لما نحن فيه من رحمة. يطيل في مثل هذه اللحظات يتوقف اليراع ليفكر العقل قبل ان يخط الحروف لتجمع في كلمات تتبعثر الأحرف عبثاً أحاول تجميعها في سطور لأقدم جزيل شكري وخالص امتناني لمن أضاء بعلمه عقل غيره وهدى بالجواب الصحيح حيرة سائليه فاطهر بسماحته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين ؛ (الأستاذ الفاضل الدكتور خالد جواد كاظم العادلي و الأستاذ المساعد أحمد كاظم عباس) لتفضلهما بالأشراف على هذا البحث، والذي لولا متابعتهما الدؤوبة وتوجيهاتهما الدقيقة لما أبصر النور، راجياً من الله سبحانه وتعالى أن يوفقهما لما فيه من الخير لخدمة العلم.

وعرفاناً بالجميل أتقدم بالجزيل الشكر والتقدير الى رئاسة قسم الكيمياء- كلية العلوم المتمثلة برئيس القسم الأستاذ المساعد الدكتور فائق فتح الله كرم والى جميع أساتذة ومنتسبي القسم، واطح بالذكر الاستاذ المساعد الدكتور مقداد أرحيم، كما أتقدم بالشكر الى الأساتذة الأفاضل في كلية التربية، كل من الاستاذ المساعد الدكتور ليث سمير والمدرس المساعد هيثم كاظم. ولا أنسى زملائي من طلبة الدراسات العليا وكل من آزرني في عملي، أدعو الله مخلصاً أن يمن عليهم بالصحة والعافية والعمر المديد لكي يظلوا منهلأ لطلاب العلم ومحبي المعرفة، ولا بد من التوجه بشكر خاص وعظيم امتنان الى من زرعوا التفاؤل في دربي وقدموا لي المساعدات والتسهيلات والأفكار والمعلومات ربما دون ان يشعروا لهم مني كل الشكر، واطح بالذكر كل من المهندسين نعمان وناظم ورحيم وفارس وعائد، والأخوة كل من محمد وأمير، والشكر والتقدير لكل من أسهم في إخراج البحث بالمستوى العلمي

المنشود، جزاهم الله خير الجزاء، سائلاً العلي القدير أن يأخذ بأيدينا لما فيه الخير لخدمة العلم.

والحمد لله رب العالمين وأفضل الصلاة وأتم التسليم على محمد وآله الطيبين.

الخلاصة

تضمن العمل تحضير ليكاند جديد من ليكاندات الأزو العضويه غير المتجانسه المشتقة

من الثيازول هو ليكاند 2-[2-(5,4-ثنائي مثيل ثيازوليل) ازو] 4- ايثوكسي فينول (DMeTAEP). وذلك من ازدواج ملح الدايزونيوم للمركب ٤،٥- ثنائي مثيل ثيازول مع المركب ٤- ايثوكسي فينول و كذلك تضمن تحضير ثمانية معقدات صلبه لليكاند (DMeTAEP) مع الأيونات الفلزية Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) و Ag (I) و Au(III) . شخص الليكاند و معقداته الفلزية بوساطة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR وطيف الكتلة Mass spectrum وطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR والأشعة فوق البنفسجية-المرئية UV-VIS والتحليل الحراري الوزني (TGA) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) وحيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية المسح الإلكتروني (SEM) فضلاً عن قياسات التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) و الحساسية المغناطيسية و التوصيلية المولارية و الامتصاص الذري اللهبى وكذلك تم حساب النسبة المولية [M:L] حيث كانت النسبة [M:L] هي ١:١ بالنسبة لمعقد الفضة احادي التكافؤ و معقد الذهب ثلاثي التكافؤ بينما كانت النسبة [M:L] هي ١:٢ للمعقدات الفلزية الاخرى قيد الدراسة كذلك قيست التوصيلية المولارية و كانت من نوع الكتروليت ١:١ بالنسبة لمعقد الكوبلت و الذهب ثلاثية التكافؤ اما بالنسبة للمعقدات الفلزية الاخرى كانت غير الكتروليتية ، و من خلال النتائج التي تم التوصل إليها تم إقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المخليبية التي تبين من خلالها ان ليكاند الثيازوليل ازو قيد الدراسة يسلك كليكاند ثلاثي السن حيث تم التناسق من خلال ذرة نيتروجين حلقة الثيازوليل و نيتروجين مجموعة الأزو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسه و اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل للحلقة المتجانسه مما يؤدي إلى تكوين معقدات مخليبية سداسية التناسق تتخذ الشكل الهندسي ثماني السطوح بالنسبة لمعقدي الكوبلت ثلاثي التكافؤ والنيكل والنحاس والخارصين والكادميوم والزئبق ثنائية التكافؤ ، في حين اتخذ معقد الذهب ثلاثي التكافؤ الشكل الهندسي مربع مستوي، بينما اتخذ معقد الفضة احادي التكافؤ الشكل الهندسي رباعي السطوح . تم دراسة الفعالية الضوئية للمعقدات المحضبة وذلك باستخدامها كمتحسسات في تفاعل التفكك الضوئي المحفز للملوثات المائية .

فهرست المواضيع

رقم الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الاول		
مقدمة		
١	مقدمة	١
١	مقدمة عامة	١,١
٢	مركبات الازو	٢,١
٥	تصنيف مركبات الازو	٣,١
٥	اعتماداً على موقع التناسق	١.3.1
٩	اعتماداً على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه	٢,٣,١
١٠	تحضير مركبات الازو وبعض استخداماتها	٤,١
١٣	العوامل المؤثرة في تناسق مركبات الازو	٥,١
١٥	مركبات الثيازوليل ازو	٦,١
٢٠	تحضير مركب الثيازوليل	٧,١
٢٢	استخدامات مركبات الثيازوليل ازو مع ايونات بعض العناصر الفلزية	٨,١
٢٣	طرق تناسق ليكاندات الثيازوليل ازو	٩,١
٢٥	استقرارية المعقدات	١٠,١
٢٦	الثبات الحراري	١١,١
٢٧	مقدمة عامة في الكيمياء الضوئية	١٢,١
٢٧	التلوث	١٣,١
٢٨	تلوث المياه	١٤,١
٢٩	طرائق معالجة تلوث المياه	١٥,١
٣٠	الاكسدة الضوئية المتقدمة	١٦,١
٣٠	ميكانيكية الاكسدة الضوئية	١٧,١
٣٢	الطرائق الكيميائية الضوئية	١٨,١
٣٣	عمليات الاكسدة الضوئية المتجانسة	١.18.١
٣٣	الاكسدة الضوئية باستعمال الازون	1.1.١٨,١
٣٤	الاكسدة الضوئية باستعمال بيروكسيد الهيدروجين	2.1.١٨.١
٣٤	عمليات الاكسدة الضوئية الغير متجانسة	٢.١٨,١
٣٦	العمليات الكيميائية غير الضوئية	19.1
٣٦	بارا-نايترو انيلين	٢٠,١
٣٧	اوكسيد الزنك	٢١,١
٣٨	المتحسس الضوئي	٢٢,١
٤٠	تفاعل الضوء مع اوكسيد الزنك	٢٣,١
٤١	الهدف من البحث	
الفصل الثاني		
٤٣	الجزء العملي	٢
٤٣	المواد المستعملة	١,٢

٤٣	اهم المواد الكيميائية المستعملة في البحث و درجة نقاوتها	٢,٢
٤٤	الأجهزة المستعملة	٣,٢
٤٥	الميزان الحساس	١,٣,٢
٤٥	جهاز قياس درجة الانصهار	٢,٣,٢
٤٥	جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية	٣,٣,٢
٤٥	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	٤,٣,٢
٤٥	جهاز مطيافية بروتون الرنين النووي المغناطيسي	٥,٣,٢
٤٥	مطيافية الكتلة	٦,٣,٢
٤٥	التحليل الدقيق للعناصر	٧,٣,٢
٤٥	جهاز الطرد المركزي	٨,٣,٢
٤٥	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	٩,٣,٢
٤٥	القياسات المغناطيسية	١٠,٣,٢
٤٦	مصباح زينون	١١,٣,٢
٤٦	المسخن والمحرك الكهربائي	١٢,٣,٢
٤٦	الفرن الكهربائي	١٣,٣,٢
٤٦	التحليل الحراري الوزني	١٤,٣,٢
٤٦	المجهر المسح الالكتروني	١٥,٣,٢
٤٦	جهاز حيود الأشعة السينية	١٦,٣,٢
٤٦	جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية	١٧,٣,٢
٤٦	تحضير الـ (DMeTAEP) الليكاند	٤,٢
٤٧	تحضير المحاليل المنظمة	٥,٢
٤٧	تحضير محاليل املاح الفلزات	٦,٢
٤٨	تحضير محلول الليكاند	٧,٢
٤٨	تحضير محاليل القياس الطيفي	٨,٢
٤٨	النسبة المولية	٩,٢
٤٨	تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعقدات الفلزية	١٠,٢
٤٩	تحضير المعقدات الفلزية الصلبة	١١,٢
٥٠	تحضير معقد الكوبلت $[Co (C_{26}H_{30}N_6S_2O_5)_2]Cl.H_2O(III)$	١,١١,٢
٥٠	تحضير معقد النيكل $[Ni (C_{26}H_{30}N_6S_2O_5)_2].H_2O (II)$	٢,١١,٢

٥٠	[Cu (C ₂₆ H ₃₀ N ₆ S ₂ O ₅) ₂].H ₂ O (II) تحضير معقد النحاس	٣,١١,٢
٥٠	[Zn (C ₂₆ H ₃₀ N ₆ S ₂ O ₅) ₂].H ₂ O (II) تحضير معقد الزنك	٤,١١,٢
٥٠	[Ag (C ₁₃ H ₁₆ N ₃ SO ₃) (H ₂ O)] (I) تحضير معقد الفضة	٥,١١,٢
٥٠	[Au (C ₁₃ H ₁₆ N ₃ SO ₃) Cl] Cl. H ₂ O (III) تحضير معقد الذهب	٦,١١,٢
٥٠	[Cd (C ₂₆ H ₃₀ N ₆ S ₂ O ₅) ₂] (II) معقد الكاديوم	٧,١١,٢
٥٠	[Hg (C ₂₆ H ₃₀ N ₆ S ₂ O ₅) ₂].H ₂ O (II) معقد الزئبق	٨,١١,٢
٥١	دراسة استقرارية محاليل المعقدات الصلبة	١٢,٢
٥١	القياسات الطيفية للمعقدات	١٣,٢
٥١	قياسات التوصيلية المولارية	١٤,٢
٥٢	الحساسية المغناطيسية	١٥,٢
٥٢	دراسة تأثير المذيب	١٦,٢
٥٣	الدراسات الضوئية	١٧,٢
٥٣	تحضير منحنى المعايرة	١,١٧,٢
٥٣	تحضير العامل المساعد الضوئي	٢,١٧,٢
٥٤	المفاعل الضوئي	٣,١٧,٢
٥٤	مصباح الزينون	٤,١٧,٢
٥٥	التطبيقات الضوئية	٥,١٧,٢
الفصل الثالث النتائج و المناقشة		
٥٧	طيف الرنين النووي المغناطيسي	١,٣
٥٧	طيف ¹ H-NMR لليكاند (DMETAEP)	١,١,٣
٥٧	طيف ¹ H-NMR لمعقد النحاس (II)	٢,١,٣
٥٨	طيف الكتلة لليكاند الازو (DMeTAEP)	١,٢,٣
٦٠	طيف الكتلة لمعقد الكوبلت (II)	٢,٢,٣
٦٢	طيف الكتلة لمعقد الكاديوم (II)	٣,٢,٣
٦٥	دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى	٣,٣
٦٥	أختيار أملاح الفلزات	١,٣,٣
٦٥	أختيار المحلول الدائري	٢,٣,٣
٦٥	تحديد التركيز الفضلى	٣,٣,٣
٦٧	تحديد نسبة الفلز: الليكاند	٤,٣,٣
٧٠	دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية	٤,٣
٧٠	تأثير الزمن	١,٤,٣
٧٣	حساب ثابت الاستقرارية	٢,٤,٣
٧٥	دراسة تأثير المذيب	٣,٤,٣
٧٥	تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (DMeTAEP)	٥,٣

٧٦	التحليل الكمي الدقيق للعناصر	٦,٣
٧٨	قياسات التوصيلية المولارية	٧,٣
٨٠	القياسات المغناطيسية	٨,٣
٨٠	معقد الكوبلت (III)	٢,٨,٣
٨٠	معقد النيكل (II)	٣,٨,٣
٨٠	معقد النحاس (II)	٤,٨,٣
٨١	معقدات الخارصين (II) و الكادميوم (II) و الزنبق (II) و الفضة (II) الذهب (III)	٥,٨,٣
٨١	الاطياف الالكترونية	9.3
٨٣	معقد الكوبلت (III)	١,٩,٣
٨٣	معقد النيكل (II)	٢,٩,٣
٨٣	معقد النحاس (II)	٣,٩,٣
٨٣	معقد الذهب (III)	٤,٩,٣
٨٤	معقدات الخارصين (II) و الكادميوم (II) و الزنبق (II) و الفضة (II)	٥,٩,٣
٨٧	أطياف الأشعة تحت الحمراء	١٠,٣
٩٢	الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات	١١,٣
٩٤	تحليل الأشعة السينية XRD	١٢,٣
١٠٧	تحليل مجهر المسح الالكتروني SEM	١٣,٣
١٠٩	التحليل الحرارية	١٤,٣
١١٢	التطبيقات الضوئية	١٥,٣
١١٢	منحني المعايرة PNA	١,١٥,٣
١١٥	الاستنتاجات	
١١٦	التوصيات	

فهرست الاشكال

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
١-١	المستويات الالكترونية في الفلزات و اشباه الموصلات والعوازل وفجوة الطاقة	٣١
٢-١	ميكانيكية الاثارة في اشباه الموصلات	٣٢
٣-١	عملية الاثارة الالكترتون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل	٣٩
١-٢	مكونات المفاعل الضوئي	٥٤
٢-٢	مصباح الزينون	٥٤
١-٣	1H-NMR للليكاند طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي	٥٧
٢-٣	1H-NMR لمعقد النحاس طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي	٥٨
٣-٣	طيف الكتلة لليكاند (DMeTAEP)	٥٩
٤-٣	طيف الكتلة لمعقد الكوبلت (III) [Co(L)2]Cl.H2O	٦١
٥-٣	طيف الكتلة لمعقد الكاديوم (II) [Cd(L)2]	٦٤
٦-٣	العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) وبين مدى التركيز المختار لكل من أيونات العناصر الفلزية Ni(II) Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) مع الليكاند ((DMeTAEP))	٦٧
٧-٣	العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم وبين مدى التركيز المختار لكل من أيونات العناصر الفلزية و مع الليكاند	٦٧
٨-٣	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند	٦٩
٩-٣	تأثير الزمن في الامتصاصيه لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند DMeTAEP عند التركيز الفضلي في الايثانول المطلق وعند درجة حرارة المختبر	٧٢-٧١
١٠-٣	اطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية لليكاند ((DMeTAEP)) في مذيبات مختلفة	٧٥
١١-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند الحر (DMeTAEP)	٨٢
١٢-٣	الانتقالات الالكترونية لمعقدات (d^9) ثمانية السطوح المشوهة	٨٣
١٣-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت	٨٤
١٤-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل	٨٤
١٥-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس	٨٥
١٦-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الخارصين	٨٥
١٧-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الفضة	٨٥
١٨-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الذهب	٨٦
١٩-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكاديوم	٨٦
٢٠-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الزنك	٨٦
٢١-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند (DMTAEP)	٨٩
٢٢-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت (III)	٩٠
٢٣-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل (II)	٩٠
٢٤-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس	٩٠
٢٥-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الخارصين	٩١
٢٦-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الفضة	٩١
٢٧-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الذهب (III)	٩١
٢٨-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكاديوم	٩٢
٢٩-٣	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الزنك	٩٢
٣١-٣	(III) والنيكل (II) والنحاس (II) الشكل الفضائي المقترح لمعقدات الكوبلت والخارصين	٩٣

	(II)والكادميوم(II)والزنبقI(II)مع الليكاند DMeTAEP قيد الدراسة	
٩٣	الشكل الفضائي المقترح لمعقد الفضة (I)	٣٢-٣
٩٤	الشكل الفضائي المقترح لمعقد الذهب	٣٣-٣
١٠٦	اطياف حيود الاشعة السينية للمعقدات المحضرة	٣٤-٣
١٠٨	صور ال SEM لليكاند و المعقدات المحضرة	٣٥-٣
١١١	التحليل الحرارية لليكاند و المعقدات	٣٦-٣
١١٢	منحني معايرة (PNA) عند ٣٨٢ nm باستخدام الايثانول (٩٦%) كمذيب	٣٧-٣
١١٤	المطيافية الالكترونية لليكاند و المعقدات مع البارانايترو انيلين	٣٨-٣

فهرست الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
٣٧	مواصفات ٤-نيترو انيلين	١-١
٤٣	المواد الكيميائية المستعملة و نقاوتها و الشركة المجهزة لها	١-٢
٤٦-٤٥	الاجهزة المستعملة	٢-٢
٥٩	نواتج التجزؤ الكلي لليكاند DMeTAEP	١-٣
٦١	نواتج التجزؤ الكلي لمعقد الكوبلت (III)	٢-٣
٦٣	نواتج التجزؤ الكلي لمعقد الكاديوم (II)	٣-٣
٦٦	الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم للتراكيز المختارة لمحاليل ممزج الايونات قيد الدراسة مع الليكاند DMeTAEP	٤-٣
٧٠	الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الكلتيية المقابلة للنسبة المولية (فلز:ليكاند) عند طول موجي معين و التركيز الافضل للايون الفلزّي DMeTAEP	٥-٣
٧١	النتائج المتحصل عليها من المنحنيات البيانية بين الامتصاصية و الزمن بالدقيقة	٦-٣
٧٤	ثوابت الاستقرارية لمعقدات الايونات الفلزّيية التي احتوتها الدراسة مع الليكاند DMeTAEP عند التركيز الافضل و درجة حرارة المختبر	٧-٣
٧٦	تحضير المعقدات الصلبة لليكاند	٨-٣
٧٧	نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) لكل من الليكاند DMeTAEP و معقداتها الفلزّيية , ونسبة كل فلز من الايونات الفلزّيية التي تضمنتها الدراسة	٩-٣
٧٨	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز ١*١٠ ^{-٣} لانواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة	١٠-٣
٧٩	قيم التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزّيية الصلبة لليكاند DMeTAEP في مذيب DMSO عند التركيز ١*١٠ ^{-٣} و درجة حرارة المختبر	١١-٣
٨٢	الانتقالات الالكترونية لليكاند DMeTAEP و معقداتها قيد الدراسة	١٢-٣
٨٩	ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند و معقداته الفلزّيية قيد الدراسة	١٣-٣
٩٥	قيم حيود الاشعة السينية لليكاند	١٤-٣
٩٦	قيم حيود الاشعة السينية لمعقد الكوبلت	١٥-٣
٩٧	قيم حيود الاشعة السينية لمعقد النيكل	١٦-٣
٩٩-٩٨	قيم حيود الاشعة السينية لمعقد النحاس	١٧-٣
١٠٠	قيم حيود الاشعة السينية لمعقد الخارصين	١٨-٣
١٠١	قيم حيود الاشعة السينية لمعقد الفضة	١٩-٣
١٠٢	قيم حيود الاشعة السينية لمعقد الذهب	٢٠-٣
١٠٣-١٠٤	قيم حيود الاشعة السينية لمعقد الكاديوم	٢١-٣
١٠٥	قيم حيود الاشعة السينية لمعقد الزنق	٢٢-٣
١١٠	نتائج التحاليل الحرارية لليكاند و معقداته	٢٣-٣
١١٣	النسبة المئوية لازالة ال PNA بوجود اوكسيد الزنك المحسس	٢٤-٣

فهرست المخططات

رقم الصفحة	عنوان المخطط	رقم الجدول
٤٧	تحضير الليكاند ٢-[٢/(٤،٥-ثنائي مثيل ثيازوليل) ازو]-٤-اينثوكسي فينول (DMeTAEP)	١-٢
٦٠	مسالك التجزؤ المقترحة لليكاند (DMeTAEP)	١-٣
٦٢	مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكوبلت	٢-٣

	[Co(L) ₂]Cl.H ₂ O (III)	
٦٤	[Cd(L) ₂] (II) مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكادميوم	٣-٣

الرموز والمختصرات

الرمز	
L:M	نسبة الفلز:ليكاند
DMF	ثنائي مثيل فورم امايد
DMSO	ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت
C.T	انتقال الشحنة
UV-Visb	طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية
¹ H-NMR	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي
FT-IR	طيف الاشعة تحت الحمراء
λ _{max}	الطول الموجي الأعظم
SEM	مجهر المسح الالكتروني
XRD	حيود الاشعة السينية
TGA	التحليل الحراري الوزني
DTG	التحليل التفاضلي الحراري الوزني
PNA	٤- نيترو انيلين
ZnO	اوكسيد الزنك
DMeTAEP	٢-٢-(٥،٤)- ثنائي مثيل ثايوزوليل (ازو)-٤-اينثوكسي فينول
2-TAA	٣- (٢ - ثايوزوليل ازو) - بنتان-٢،٤- دايون
PAEA	٤-(٤-بريديل ازو) ثنائي اثيل انلين
HSTAMB	4-[2'-hydroxysalicylidene-5'-(2''-thiazolylazo) methoxybenzene
DMTADAP	٣-(٥،٤) ثنائي مثيل -٢-ثايوزوليل (ازو)-[٦،٤-ثنائي امين بريدين
MeTAMP	2-٢-(٥-ميثل ثيازوليل) آزو]-4-ميثوكسي فينول
Ni-TAN2	Bis [(1-(2-Thiazolylazo)]-2-athphtolate)Nickel(II),

3-1,3-بنزوثيازول-2-يلدايزنل[نفتالين-2-اول	BTAN
2- [2- (مئيل - 5- ثيازوليل) آزو] - 4- ميئوكيسي فينول	MeTAMP
2- [2- (ميئوكسي-5- بنزوثيازوليل) آزو]-4- ميئوكسي فينول	MBTAMP-6
5-مئيل- (سلفوميثيل أمينو -2- (2- ثيازوليل آزو) حامض البنزويك	TAMSMB
بنزوثيازوليل آزو باراكويزول	BTAC
4- (2- ثيازوليل آزو) -6- فورمايل ريزورسينول	TAFR
بنزوثيازوليل آزو حامض السلسليك	BTAS
قطب الزئبق المتقاطر المستقر	SDME
1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol	TAN
4-(2 Thiazolylazo)-resorcinol	TAR
3- [ميئوكسي-6-(2-ثيازوليل آزو) فينول	MTAP
3- [ثنائي مئيل امينو-6-(2-ثيازوليل آزو) فينول	DMATAP
2- [6-برومو-2-بنزوثيازوليل آزو]-4-كلورو فينول	BR-PTAP
4-مئيل-5-(سلفوميثامينو-2-(2-ثيازوليل آزو) حامض البنزويك	TAMSMB
2- [4-مئيل - 2-ثيازوليل آزو]-6,4-ثنائي مئيل فينول	MTADMP
2- [2-بنزو ثيازوليل آزو]-4,5-ثنائي مئيل فينول	BTAMP
5- [2-بنوثيازوليل آزو]-8-هيدروكسي كوينولين	BTAHQ

المركبات التناسقية هي المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة مركزية تكون محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات التي يطلق عليها ؛ الليكاندات في إحدى حالات التأكسد الشائعة (1). لقد تم تطبيق الكيمياء التناسقية على معقدات العناصر الانتقالية ، و كان لها اسهام مجدد في تراكيب هذه المعقدات وفي تحديد التركيب والتأصر، وعلى الرغم من حصول تقدم كثير في هذا المجال الا انه لا يوجد ما يعادل عمل الفريد فرنر (Werner) حيث انه في عام ١٨٩٣ استنتبط وارنر نظريته التناسقية الشهيرة التي اصبحت اساساً للنظريات الحديثة ، حيث أفترض ان كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين يعرف بالعدد التناسقي. وكذلك تنتشع التكافؤات الاولية بالايونات السالبة اما التكافؤات الثانوية فتنشع بالايونات السالبة او الجزيئات المتعادلة ، وبهذا فإن كل فلز يحاول ان يشبع كلا التكافؤين، وتتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول الأيون الفلزي المركزي(2). اما نظرية لويس (G.N Lewis) 1938 فتعرف التأصر في المعقدات على أنه تفاعلات بين الحامض والقاعدة تتضمن تكوين أواصر تساهمية - تناسقية بين حامض لويس (المادة المستقبلية لزوج الالكترونات) وقاعدة لويس (المادة الواهبة لزوج الالكترونات) . و يحتوي الكأتيون (الأيون الموجب) على عدد ناقص من الالكترونات وعمل حامض له القدرة على التفاعل مع قواعد ملائمة لتكوين مركبات معقدة . ويعزى تكوين المعقدات الى ميل الأيون الفلزي لأشباع الاوربيتالات الفارغة للحصول على الترتيب الالكتروني او صيغة الكترونية مشابهة للترتيب الالكتروني للغازات النبيلة(3).

للمعقدات الفلزية اهمية كبيرة في الصناعة إذ انها استعملت كاصباغ و كعوامل مقاومة للتآكل، فضلاً عن كونها معقدات حيوية مهمة في الطبيعة تتمثل بالكلوروفيل ، وهي في جسم الانسان كالهيموكلوبين وفيتامين B_{12} ذات تراكيب معقدة (4). وتكمن اهمية استعمال الكواشف العضوية Organic Reagent في العديد من المجالات اللاعضوية في الحصول على المركبات المعقدة complex compounds ومن هذه الكواشف ليكاندات الازو ذات الاهمية في تكوين معقدات مستقرة مع اغلب العناصر الانتقالية ، وتمتاز مركبات الازو بان لها القدرة على تكوين معقدات مستقرة مع هذه العناصر في حالات الأكسدة الواطنة وهي واسعة جدا . ومن خصائصها المميزة احتوائها مجاميع فعالة تؤهلها للتفاعل مع جزء كبير من عناصر الجدول الدوري وقد استفاد من هذه الخاصية العاملون في مجال الكيمياء(5). تختلف الكواشف العضوية عن الكواشف غير العضوية في العديد من الاستعمالات سواء في التقديرات الطيفية أم في استعمالها كمرسبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية والاستقلالية عن الترسيب المصاحب وانتقائيتها العالية وقابلية ذوبانها في المذيبات العضوية ، كما أنها تعطي رواسب أو محاليل ذات ألوان براقية ومميزة بسبب احتوائها على مجموعة فعالة واحدة أو أكثر من مجاميع حاملة اللون (chromophoric group)

(الازو -N=N- ، حلقة بنزين ، وقد يحتوي الليكاند إضافة لهذه المجاميع على معوضات تعمل على زيادة الشدة اللونية تدعى بالمجاميع المطورة للون (AUXO CHROMIC GROUP) مثل -OH , NH₂,-SH , -Cl , -Br ، وغيرها وتعمل هذه المعوضات على زيادة ذوبان الليكاند ومعقداته وكذلك تزيد من انتقائيته كونها مجاميع واهبة للإلكترونات (٦) .

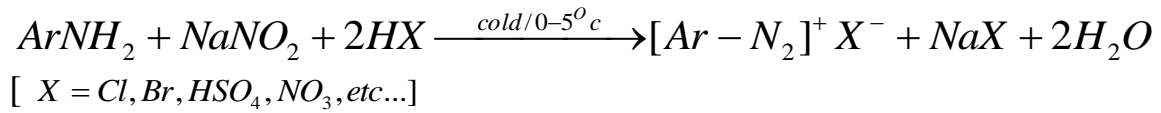
وقد جذبت المعقدات التي تحتوي على ليكاندات الازو الانتباه بسبب احتوائها على وفرة من الخواص الالكترونية الكيميائية والخواص الفيزيائية الضوئية وتطبيقاتها الواسعة في مختلف المركبات الكبيرة التركيب ، وتستعمل أيضا كمتحسسات للكواشف الكروموفورية وكواشف معقدات وكواشف للتقدير المطيافي لعدد كثير من العناصر (٧) .

ان مركبات الازو هي الأكثر أهمية و شيوعاً من خلال استخداماتها ككواشف في التقديرات الطيفية لتعيين التراكيز الضئيلة من الايونات الفلزية في نماذج من المعادن و التربة و المياه و غيرها من النماذج المتعلقة بالكيمياء الحياتية و الصيدلانية (8-12) .

هنالك العديد من العوامل المؤثرة في استقرارية معقدات الفلزات الانتقالية منها جهد التأين لذرات الفلزات وانصاف أقطار أيونات الفلزات والترتيب الالكتروني لأيونات الفلزات وطبيعة الليكاند (13) .

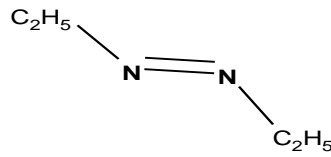
2.1 :-مركبات الازو Azo compounds

يطلق اسم مركبات الازو على تلك التي تحتوي على مجموعة الازو (-N=N-) وترتبط بها على كلا طرفيها مجموعتان عضويتان متشابهتان اروماتية او اليفاتية ولذلك تسمى مركبات الازو المتجانسة او مجموعتان عضويتان غير متشابهتين ، هما مركبات الازو غير متجانسة حيث من الممكن أن تكون مجموعة الكيل أو أريل (14) ، ففي سنة (١٨٥٨) وجد بيتر كريس Peter Criess ان الامينات الاروماتية الاولية تتفاعل بسرعة مع حامض النتروز في درجات الحرارة الواطئة معطية املاحاً سهلة الذوبان في الماء ، أطلق عليها اسم املاح الديازونيوم (diazonium) وكما موضح في المعادلة الاتية(15,16):-

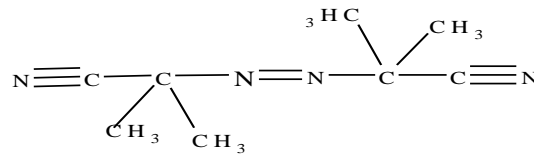


أن ملح الديازونيوم الناتج يكون متوسط الثبات في درجات الحرارة المنخفضة ولكنه سريعاً ما يتفكك بارتفاع درجة الحرارة (17) ، ويجري هذا التفاعل بواسطة نترت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك في درجات الحرارة المنخفضة ، وتسمى العملية (بالديزوه) وقد اصطلح بـ (diazotization) على هذا التفاعل ، ويقابله في العربية مصطلح ، (عملية ازدواج النيتروجين)

لقد وجد هنتزش Hantzsch ان أملاح الديازونيوم تكون املاحاً معقدة مع كثير من الفلزات الثقيلة كالبلاتين والذهب والعديد من العناصر الانتقالية ، وتعد أملاح الديازونيوم ذات أهمية خاصة في مجال عمليات التكوين الكيميائي في الكيمياء العضوية, فعن طريقها يمكن تحضير الكثير من المركبات العضوية⁽¹⁹⁾. إن التسمية النظامية وفق النظام العالمي (IUPAC) تعرفها كمشتقات للديازين (diazene) أو HN=NH(diimide) إذ تستبدل كلا ذرتي الهيدروجين بمجموعتي فينيل فتسمى حينها، diphenyldiazene أو azobenzene⁽²⁰⁾ وإذا كانت المجموعتان العضويتان اليقاتيتين سميت بمركبات الأزو الاليفاتية R-N=N-R وهي الاقل شهرة بسبب تفككها السريع الى الهيدروكربونات والنيتروجين⁽²¹⁾ . ومثالها المركب diethyl diazene أو diethyl azo⁽²²⁾ كما في الشكل الآتي :-

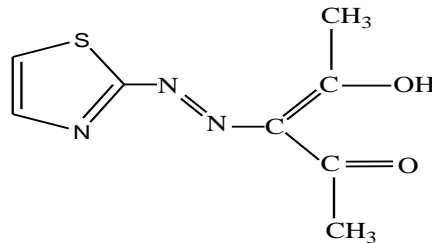


في درجات الحرارة المرتفعة او عند التشعيع تتفاعل الاصرة (C-N) في مركبات الالكيل ازو مع فقدان جزيئة النيتروجين لتنتج الجذور الحرة وبسبب هذه العملية تستعمل بعض مركبات الازو الاليفاتية كبدئات في تفاعلات الجذور الحرة مثل المركب azobisisobutyronitrile (AIBN) المستخدم بشكل واسع عمليات البلمرة كبادئ⁽²³⁾ .



(AIBN)

وتزداد استقراره مركبات الأزو الاليفاتية عندما يحتوي تركيبها على صيغ رنينية كما في المركب [٣- (٢- ثايوزوليل ازو)] - بنتان-٤،٢ -دايون (2-TAA) والمبينة صيغته في الشكل الآتي⁽²⁴⁾:-

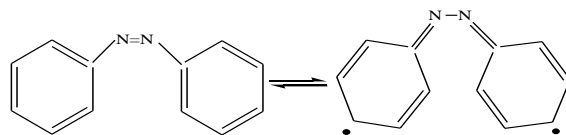


(2-TAA)

اما اذا كانت المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو الجسرية مجاميع اروماتية فتعرف بمركبات الازو الاروماتية Aryl azo compounds وهي عادة مركبات اكثر انتشاراً

من مركبات الازو الالفاتية (25) بسبب استقراريتها العالية وسرعة تفاعلها مع الايونات الفلزية واستقرار معقداتها المتكونه ، لذلك اعتبرت مركبات واسعة الانتشار والاستخدام (26,27).

وبذلك نلاحظ ان سبب استقراريتها وجود الصيغ الرنينية للحلقات الاروماتية المرتبطة على طرفي جسر الازو كما هو الحال في مركب الازو بنزين (28) والموضحة صيغته التركيبية في الشكل الآتي :-



وترجع اهمية مركبات الازو الاروماتية ايضا الى احتوائها على موقعين او اكثر من مواقع التآسر كما سنلاحظ في التصنيف الآتي :-

Classification of azo compounds

3.1- تصنيف مركبات الازو

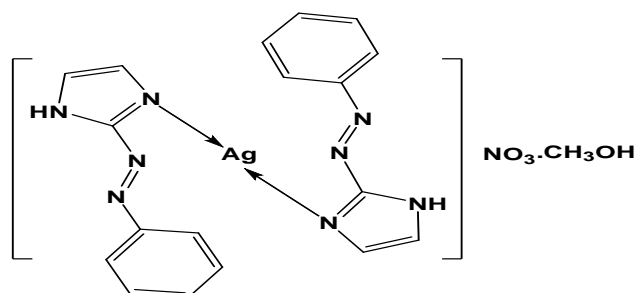
1.3.1 :- اعتماداً على موقع التناسق

بما ان مركبات الازو تحتوي على اكثر من موقع للتآسر لذلك يمكن ان تصنف الى انواع من الليكاندات اعتمادا على عدد مواقع التناسق في المركب :-

Mono azo ligands

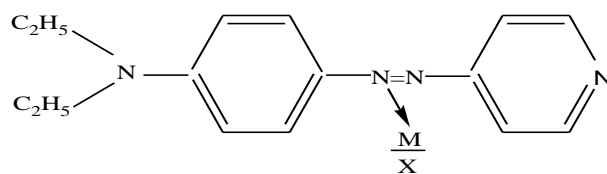
أ- ليكاندات الازو احادية السن

تسلك مركبات الازو كليكاندات احادية السن عند ارتباطها مع بعض الايونات الفلزية ويكون التناسق عن طريق احدي ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية مثل مركب نترات بس (2- فنيل أزو) إמידازول الفضة (I) (29).

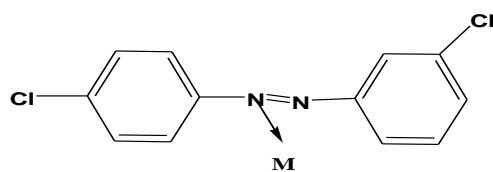


وكذلك المركبان التاليان يوضحان الليكاندات الاحادية السن ٤ - (٤-بريديل ازو) ثنائي

اثيل انلين (PAEA) (30) و ٣،٤-ثنائي كلورو أزو بنزين (31).



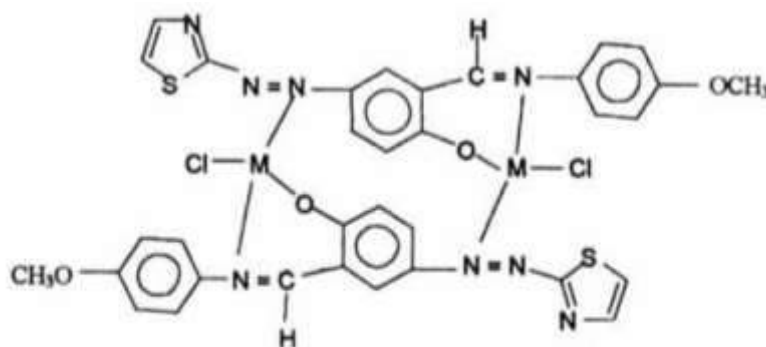
M=Ag⁺, Cu⁺² X=1,2



و في عام ٢٠٠٤ حيث قام Hankare و جماعته (٣٢) في تحضير معقدات احادية السن لليكاند

4-[2'-hydroxysalicylidene-5'-(2''-thiazolylazo)methoxybenzene

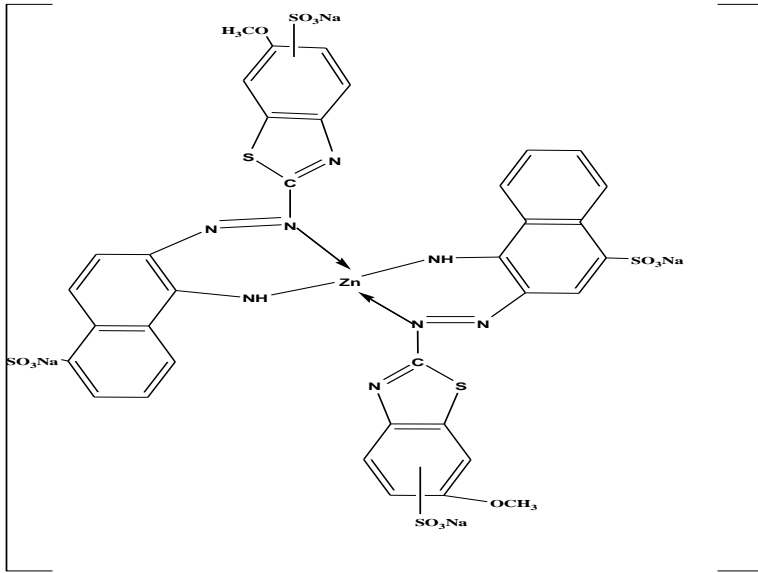
(HSTAMB) كما في الشكل الآتي:



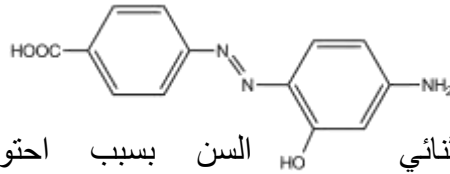
Bidentate azo ligands

ب-- ليكاندات الازو ثنائية السن

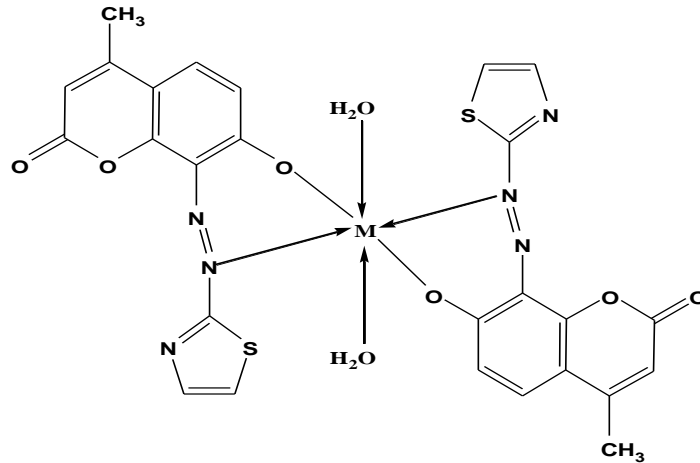
يكون التناسق لهذا النوع من الليكاندات من موقعين الموقع الاول عن طريق احدى ذرتي نيتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ، اما الموقع الاخر فهو عن طريق المجاميع المعوضة على جانبي مجموعة الازو الجسرية كما هو الحال في المركب-2-((2- (E) هايدروكسي-6-كبريتات النفثالين -1-يل) دايازين)-6-ميثوكسي بنزو [d] ثيازوليل اوز 7 كبريتات ملح الصوديوم (٣٣)



حيث يكون التناسق عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الازو القريبة عن الحلقة غير المتجانسة وذرة نيتروجين الحلقة غير المتجانسة ولا يكون في ذرة نيتروجين الازو البعيدة للحلقة غير المتجانسة بسبب تكون حلقة رباعية غير مستقرة ، وكذلك الحال في مركب الازو متجانس الحلقة ٢-٤- [بارا حامض البنزويك]أزو-٥-امينوفينول^(٣٤) ، والموضحة صيغته التركيبية في الشكل الآتي :-



أن المركب أعلاه ثنائي السن بسبب احتواء احدى المجموعتين العضويتين المتجانستين على مجاميع معوضة تمثلت بمجموعة الهيدروكسيل كونها مجموعة واهبة للإلكترونات. ومثال آخر على هكذا نوع من الليكاندات هو الليكاند 8-[٢-ازو ثيازوليل]-٧-هايدروكسي-٤-مethyl كيومارين^(٣٥) والمبينة صيغته في الشكل الآتي :-

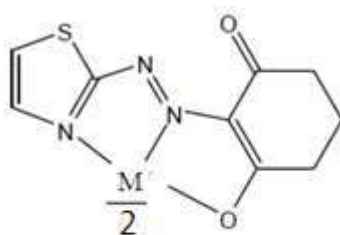


M = Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II)

Tridentata azo ligands

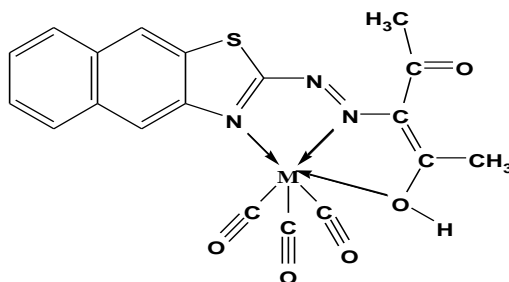
ج- ليكاندات الازو ثلاثية السن

ان التناسق في هذا النوع من الليكاندات يكون عن طريق احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونيتروجين تلك الحلقة ، اما الموقع الثالث فيكون على الطرف الاخر لمجموعة الازو اذا احتوى على مجموعة معوضه في الموقع اورثو تكون حاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ كمجاميع حامضية او اذا كانت المجاميع المعوضة قاعدية ايضا مثل الامينات ، ويؤدي الارتباط الى تكوين حلقة خماسية مستقرة مثل المركب 2-[ثيازول-2-يل ازو] سايكلو هكسان 3,1-دايون (36) وكما موضح في الصيغة الاتية:-



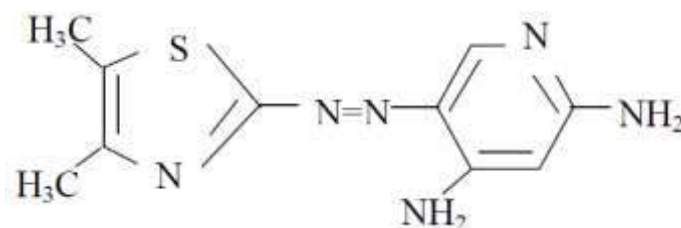
M=Ni(II) and Zn(II)

ومثال اخر المركب 3-[2-(نفثول [d-3,1] [3,1] ثيازول-2-يل)هايدرازول] بنتين-4,2-دايون (37) وكما مبين في الصيغة الفراغية التالية:-



M = Mo (III), W (III) and Cr (III)

ومن الممكن ان يشغل الموقعان اورثو وبارا بمجموعتين كما هو الحال في المركب 3-[(4,5-Dimethyl-2-امين بريدين-2-يل)ثيازوليل ازو]-4,6-diaminopyridine (DMTADAP) (38) و الموضحة صيغته التركيبية في الشكل الاتي:-



(DMTADAP)

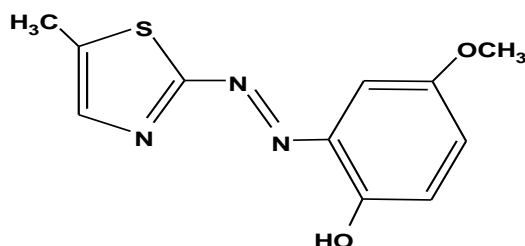
1-3-2- اعتمادا على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه

Mono azo compounds

أ-مركبات احادية الازو

هذا النوع من المركبات يحتوي ضمن تركيبه على مجموعة ازو جسرية واحدة فقط ويستطيع ان يتأصر مع الايون الفلزي سالكا سلوك ليكاند احادي السن ، لكن بإمكان مركبات احادية الازو ان تسلك سلوك الليكاندات احادية السن تارة وليكاندات ثنائية السن تارة اخرى ففي حالة احتواء احدي المجموعتين العضويتين مجموعة الازو الجسرية على مجاميع معوضة واهبة للإلكترونات او اذا كانت المجاميع العضوية احدهما او كلاهما غير متجانسة فمن الممكن ان تدخل التناسق عن طريق ازواجها الالكترونية غير المشاركة ، وبذلك تتحول من كونها احادية السن الى مركبات ثنائية السن ، كما هو الحال كما في المركب 2-2-2- (5-ميثل ثيازوليل) أزو-4-

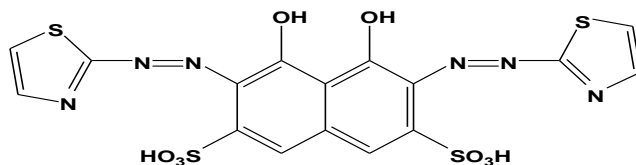
ميثوكسي فينول (MeTAMP)⁽³⁹⁾ ونبين في أدناه الصيغة التركيبية لليكاند المذكور :



Bis azo compounds

ب- مركبات ثنائية الازو

يحتوي هذا النوع من المركبات على مجموعتي ازو تربط على اطرافها حلقات متجانسة او غير متجانسة وبذلك فان الليكاندات ايضا تختلف تماشيا مع نوع الحلقات او المجاميع المعوضة على جوانب مجاميع الازو الجسرية ، ومن الأمثلة لهذا أنواع من ليكاندات المركب 5,4- [ثنائي هيدروكسي - 6,3 - بس (2- ثيازوليل أزو)] - 7,2- نفتالين ثنائي حامض السلفونيك (Dithiazolyl azo)⁽⁴⁰⁾ ذو الصيغة المبينة أدناه.

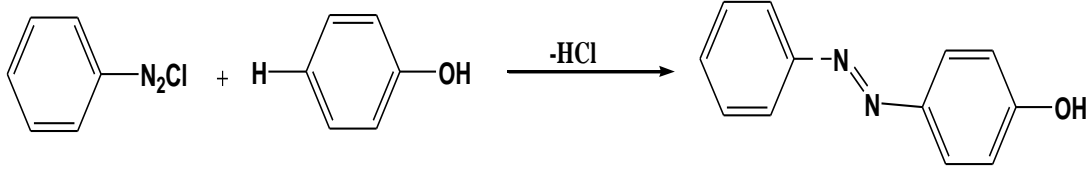


4.1. تحضير مركبات الازو الجسرية وبعض استخداماتها

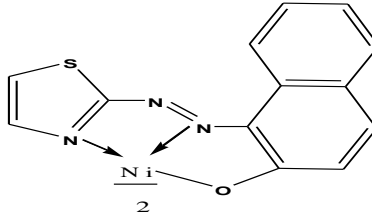
Preparation of azo compounds and some using

في ضوء البحث في الادبيات تبين ان هناك الكثير من طرائق التحضير نذكر منها الاله وهي الطريقة التقليدية إذ تدخل املاح الدايازونيوم في تفاعلات خاصة تعرف بأسم تفاعلات الازدواج (الاقتران) ، وفيها يفقد ملح الدايازونيوم ذرة هالوجين مثل الكلور مع ذرة هيدروجين

نشطة في مركب أروماتي آخر (الفينولات والامينات) وذلك على هيئة حامض الهيدروكلوريك، ويحتفظ المركب الناتج بمجموعة الازو (-N=N-) ويجري هذا التفاعل في وسط قاعدي او بوجود محلول هيدروكسيد الصوديوم ، ومن امثلة هذا التفاعل ازواج الفينول مع كلوريد دايازونيوم البنزين لتكوين باراهيدروكسي ازو البنزين (٤١).



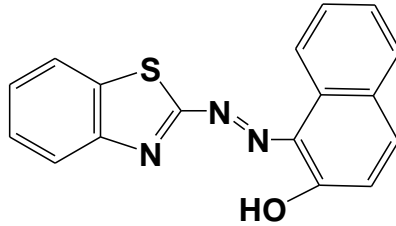
تمتلك أملاح الدايازونيوم خواصاً الكتروفيلية electrophilic تمكنها من الأقتران بالمركبات ذات الكثافة الالكترونية العالية . وهذه تكون متوفرة في المركبات الاروماتية الحاوية على مجاميع (-NR₂, -NHR, -NH₂, -OR, -OH). وإن المركبات التي يمكن ان تزود مع أملاح الدايازونيوم هي المركبات الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل الفينولية مثل الفينولات والنافثولات و الامينات الأروماتية و المركبات التي تضم مجموعة كيتونية. ومن استخدامات مركبات الازو انها تستخدم كاصباغ لامتلاكها الواناً براقهً ومستقرة وثابتة تماماً تجاه الضوء حيث ترتبط أصباغ الازو بمجاميع عديدة ومختلفة سواء كانت اليفاتية أم اروماتية وكما هو موضح في صبغة الثيازوليل ازو نفثول (TAN) في ادناه المحضر من خلال عملية الازوتة على الامين الاولي الاروماتي ثم تفاعل الأزواج مع النفثول أو امين اروماتي (٤٢). وفي دراسته اخرى (٤٣) حضر المركب التالي بالطريقه نفسها المذكورة اعلاه:



Bis [(1-(2-Thiazolylazo))-2-Nathphtolate]Nickel(II), (Ni-TAN2)

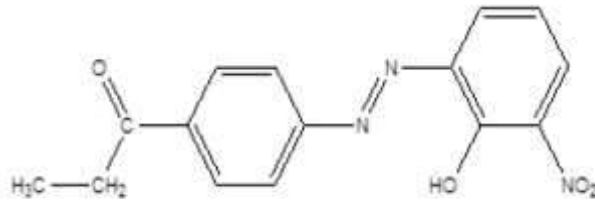
ازدادت أهمية أصباغ الازو ومعداتها (٤٤) مؤخراً من حيث استخداماتها الواسعة الانتشار (٤٥-٥٠) وتطبيقاتها اللاعضوية (٥١-٥٣) فضلاً عن تطبيقاتها التحليلية (٥٤-٥٦) خاصة في مجال التقديرات الطيفية (٥٧-٦٠). فأن أصباغ الازو الأكثر شيوعاً هي تلك التي تحتوي على حلقات غير متجانسة وتسمى أصباغ الازو غير متجانسة الحلقة (Heterocyclic azo dyes). وأصباغ الثيازوليل ازو Thiazolylazo هي عبارة عن حلقة خماسية تحتوي على ذرتي كبريت و نتروجين هجينتين ذات أهمية كبيرة في تقدير العناصر بالطرائق الطيفية Spectra photometric method وفي طرائق الكروماتوغرافيا ، وذلك من خلال تكوينها معقدات مخلبية Chelates مع العديد من الايونات الفلزية . وهذه المعقدات تُعدّ الأساس للطرائق الطيفية الحساسة جداً (معامل

الامتصاص المولاري ϵ يصل إلى $10^4 - 10^5$ (لتر. مول⁻¹.سم⁻¹) وأنها تتفاعل مع الايونات الفلزية عند حالات أكسدة مختلفة وان المعقدات المتكونة بينها وبين الايون الفلزي تكون ذات استقرارية عالية نسبياً وعند مدى واسع من الدالة الحامضية يصل إلى $\text{pH} = 2 - 8$ (61). وقد استخدمت مركبات الازو ايضا في تثبيط انواع مختلفة من البكتريا حيث بينت دراسة في عام (2013) (٦٢) قابلية الليكاند 3-[1,3-بنزو ثيازول-2-يلدايزنل]نفثالين-2-اول في تثبيط انواع مختلفة من البكتريا والفطريات ، والشكل الآتي يبين الصيغة الفراغية :-



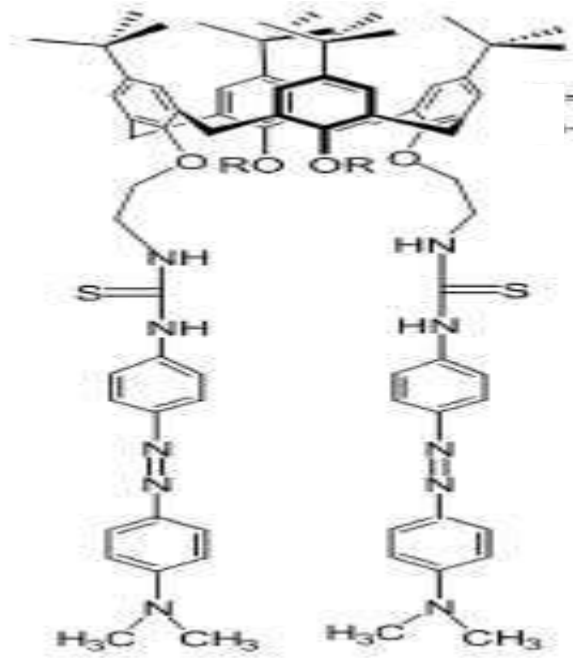
[BTAN]

وقد بينت دراسة اخرى (٦٣) استخدام مركب الازو ١-(٤-هيدروكسي-٣-نيتروفنيل) دايزنيل فنيل بروبان كمضاد لتآكل الالمنيوم في هيدروكسيد الصوديوم ذي تركيز 0.1 مولاري وكما مبين صيغته في الشكل الآتي :-



1-(4-((2-hydroxy-3-nitrophenyl) diazenyl)phenyl)propan-1-one

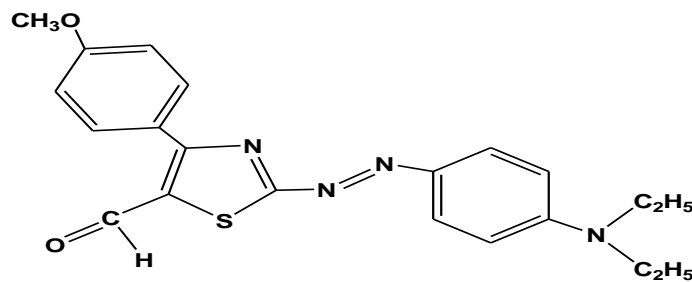
وقد قام الباحث Kyoung Lee وجماعته (٦٤) بتحضير المركب حيث استعمل كقطب انتقائي لأيون الكلوريد والصيغة التالية تبين المركب المحضر :-



5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,27-bis[(N,N-Dimethyl-aniline-azo-phenylthiureido)ethyl]oxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene(I)

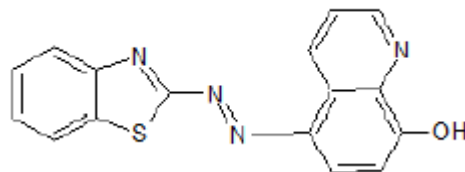
بعد دراسته احيائيه استخدم بعض المعقدات الازعصويه بوصفها مواد عرجهيه واحالها في المواد الصيدلانيه (٦٥-٦٦) واستخدامها مقاومه للتاكل ومعالجات التربيه (٦٧) فضلا عن ذلك فانها استخدمت كعوامل محفز في تحضير العديد من المركبات العضويه الفلزيه التي لها اهمية كبيره في صناعة البتروكيماويات واللدائن وغيرها (٦٨)

حضرت صبغة ازو جديدة ثابتة حراريا من قبل الباحث Reda وجماعته (٦٩) ٢- ((٤- ثنائي اثيل امينو)فنيل) دايزنل)-٤- (٤-ميثوكسي فينيل) ثيازول-٥-كاربلديهايد والمبين في الصيغة التركيبية الاتية:-



2-((4-(diethylamino)phenyl)diazenyl)-4-(4-methoxyphenyl)thiazole-5-carbaldehyde

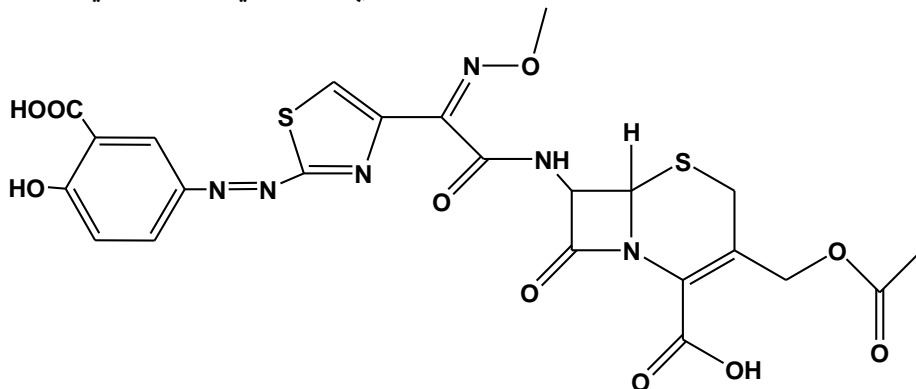
وقد بينت الدراسة (٧٠) فعالية الليكاند المحضر في تثبيط انواع مختلفه من البكتريا والفطريات ، وكما مبين في الصيغة التركيبية في الشكل الآتي :-



4-[1,3-benzothiazol-2-yl]diazenyl]-N,N-

ان لمشتقات الثيازول اهمية حيوية إذ توجد حلقة الثيازوليدين Thiazolidine وكذلك
المضاد الحيوي السيفوتاكسيم ، اسمه العلمي (2-(2-(6R,7R,Z)-3-(acetoxymethyl)-7-(2-
aminothiazol-4-yl)- 2- (methoxyimino)acetamido)-8-oxo-5-thia-1-
azabicyclo[4.2.0] oct-2-ene-2-carboxylic acid

حيث تم تحضير صبغة ازو جديدة من هذا المضاد الحيوي، وكما في الشكل الآتي^(٧١) :-



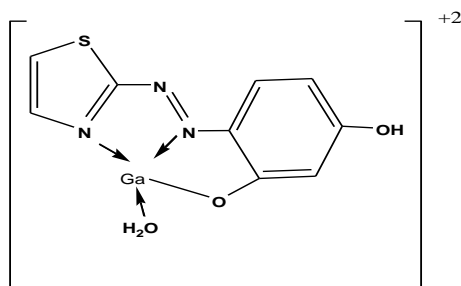
**5-[(6R,7R,Z)-3-(acetoxymethyl)-7-(2-(2-azo thiazol-4-yl)- 2-
(methoxyimino)acetamido)-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-
carboxylic acid]-salicylic acid**

١-٥: العوامل المؤثرة في تناسق مركبات الازو

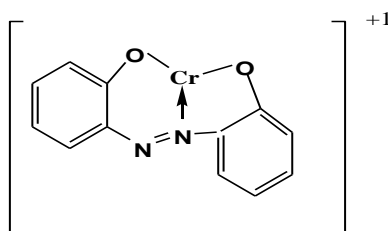
Factors affecting the consistency of azo compounds

المعقدات الكيليتية الناتجة من تفاعل المركبات العضوية بشكل عام مع الايونات الفلزية المختلفة يعتمد تكوينها على عوامل عدة ، حيث إن ثبات المركب المعقد الذي يكونه كاشف الازو يعتمد على عدد مواقع ارتباطه بالايون المركزي ، إذ إن هذا التأثير يزداد بزيادة عدد الذرات الواهبة للالكترونات التي تترتب بحيث ترتبط مع الايون الفلزّي المركزي مكونة حلقات خماسية أو سداسية يعمل ازدياد عددها على ازدياد ثبوت المعقد^(٧٢). كما ان هناك العديد من العوامل التي تؤثر في تكوين المعقدات الكيليتية منها ما يتعلق بالايون الفلزّي من حيث الشحنة ، نصف القطر ، الكهروسالبية ، وطاقة التأين ، ومنها ما يتعلق بتركيب الكاشف العضوي من حيث (الحجم والشحنة والصفة القاعدية) كما يفضل ان تكون ذرة النيتروجين في الحلقة غير المتجانسة غير مبرتنة Deprotonated وهذه الحالة تنشأ عادة عندما تكون قيمة الدالة الحامضية اكبر من ٢,٥ اذ تمثل الظروف الاعتيادية في استعمال هذه المركبات في التطبيقات التحليلية^(٧٣).

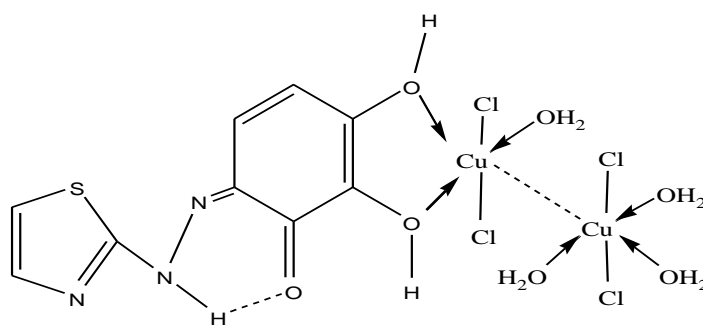
ان انواع الحلقات الكيليتية المتكونة بين الايون الفلزّي وكواشف الازو تعتمد على نوع المعوضات في الموقع اورثو المتضمن لذرات واهبة مثل النيتروجين والاكسجين على الحلقة المتجانسة نظراً لاشتراكها في عملية التناسق بعد فقدانها لبروتوناتها ، ولاسيما اذا كانت المعوضات من نوع الهيدروكسيل ، كما في المعقد الآتي^(٧٤)



اذ يلاحظ تكون حلقتين خماسيتين وهذا النوع من المعقدات الكيليتية يمتلك استقرارية أعلى من المعقدات التي تحتوي على حلقتين احدهما خماسية والاخرى سداسية^(٧٥) كما في معقد الكروم، والموضحة صيغته التركيبية في الشكل الآتي:-



وفي بعض الاحيان تسهم هذه المعوضات في زيادة استقرارية المعقد المتكون من خلال تكوينها للاواصر الهيدروجينية الضمنية (Intermolecular hydrogen bonding) اذ ان هذه المعوضات لاتشارك في عملية التناسق ولاسيما اذا كانت من نوع الهيدروكسيل اذ يقوم بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورتو نسبة لمجموعة الازو بتكوين الاصرة الهيدروجينية الضمنية مع احدى ذرتي مجموعة الازو الجسرية ، كما في المعقد الاتي^(٧٦)

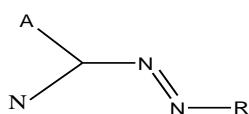


Thiazolylazo compounds

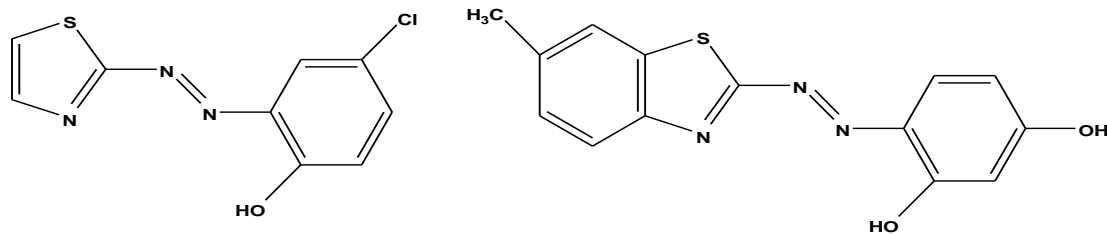
٦-١- مركبات الثيازوليل ازو

في هذا النوع من مركبات الازو تكون الذرة A هي ذرة كبريت و الموضحة في الصيغة

الاتية :-

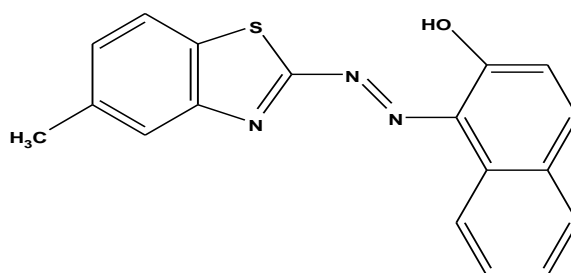


تختلف ليكاندات الثيازوليل ازو باختلاف نوع الحلقات والمجاميع المعوضة عليها لذلك تختلف التسمية تبعاً لهذا الاختلاف، ونورد في ادناه الصيغة التركيبية لبعض من هذه الليكاندات⁽⁷⁷⁾



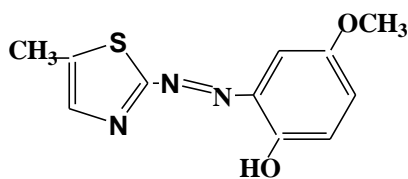
TACl

6-MeBTAR



(6-MeBTAN) (78)

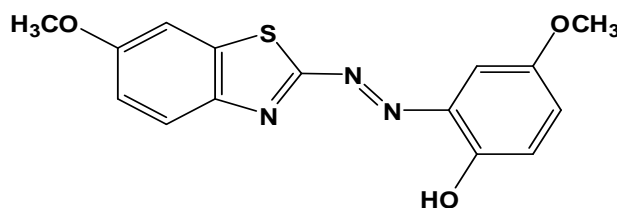
حيث تتكون مركبات الثيازوليل ازو من حلقة خماسية مع وجود ذرة الكبريت و ذرة مغايرة اخرى هي ذرة النيتروجين وتختلف تسميتها باختلاف المجاميع المعوضة او الحلقات المرتبطة بالحلقة الخماسية لمجموعة الثيازول . ومثال لهذا النوع من المركبات هو المركب [2-2] (مثيل -5- ثيازوليل) أزو [4-4-ميثوكسي فينول MeTAMP⁽⁷⁹⁾ ذو الصيغة التركيبية الآتية :



(MeTAMP)

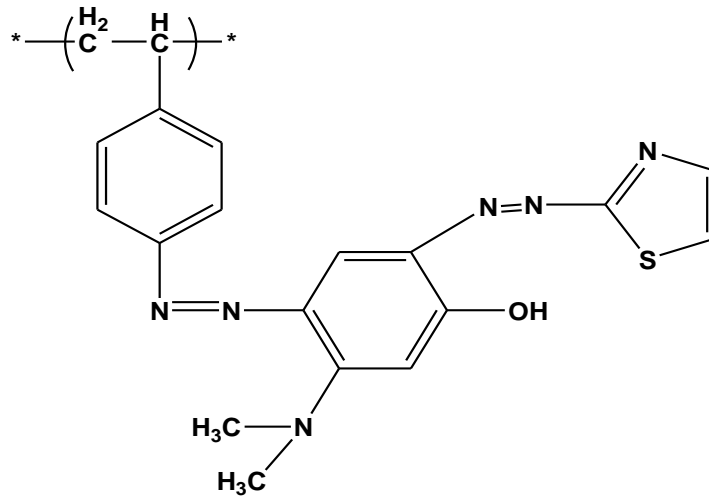
وفي دراسة اخرى تم تحضير

ميثوكسي فينول (6-MBTAMP)⁽⁸⁰⁾ والمبينة صيغته التركيبية في الشكل الآتي :-

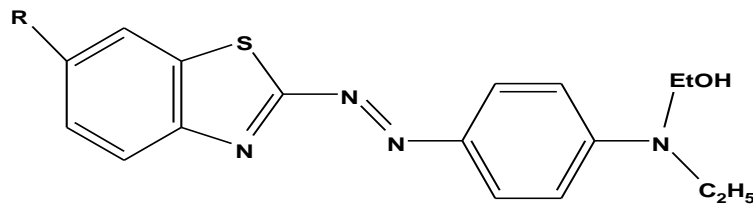


(MBTAMP)

ان اغلب هذه الانواع من الكواشف تكون شحيحة الذوبان في الماء باستثناء تلك الحاوية على مجاميع حامضية مثل (-COOH , -SO₃H) وتزداد قابليتها للذوبان في الماء باضافة المذيبات العضوية مثل الايثانول وثنائي مثيل فورماميد (DMF) والاسيتون وتذوب بشدة في المذيبات قليلة القطبية مثل الكلوروفورم والبنزين و 1- بيوتان ، وقد استغلت هذه الظاهرة في الاستخلاص الطيفي للأيونات الفلزية والاستخلاص بالمذيب^(٨١) حيث حظي هذا النوع من الليكاندات باهتمام الكثير من الباحثين في شتى المجالات ، منها مجال الصناعة كما اشارت دراسة حديثة بالصيغة التركيبية للبوليمر TAM – والذي يحتوي على الليكاند 2-ثيازوليل ازو-5 – ثنائي (XAD-16)^(٨٢) وكما مبين في الشكل الآتي:-

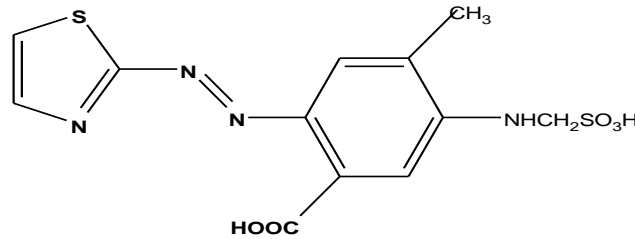


وتبين ان الليكاند يعد مجموعة فعالة لتحضير هذا البوليمر وقد استعمل الاخير لدراسة السلوك الامتزازي لما يقرب من عشرين ايونا فلزيا ابرزها الزركونيوم والهافينيوم واليورانيوم السداسي والموجود في التربة وماء البحر والوقود ، وذلك من خلال استرجاعها وفصلها انتقاليا على العمود وبطريقة الموجبات حيث تمت استعادة معظم الايونات باستعمال محاليل حامضية . واستعملت ليكاندات الثيازوليل آزو في مجال البصريات الفيزيائية لتوليد التوافقيات الثانية بالشدات العالية لاشعة الليزر ، ومثال على ذلك استعمال (Electro Optical materials) ايثانول اثلين ، ونورد فيما يأتي أمثلة أخرى لهذا N – اثيل (ثنائي فلوروميثيل) – بنزو ثيازوليل آزو^(٨٣) .

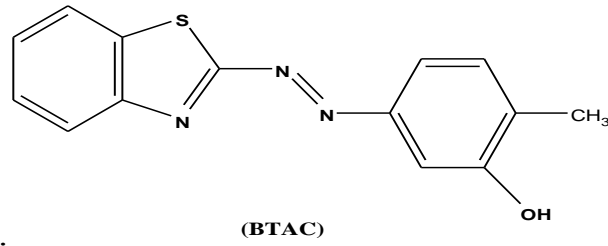


R = H, C₄H₉, C₄F₆, C₈H₁₇

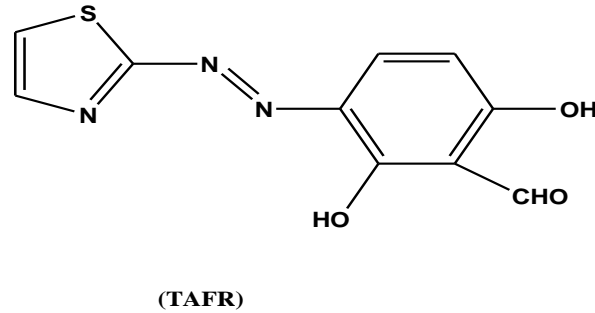
وقد قام Sumi وجماعته^(٨٤) باستعمال كل من الليكاندات الجديدة ، اما في المجالات البيولوجية فقد تمكن من كشف وتقدير بعض العناصر النادرة ؛ مثل : اللانثانوم والبراسيوديميوم والتريبيوم والديسبروسيوم والهولميوم والتوتتيوم في الانسجة الحية لنماذج من كبد الفئران بعد حقنها بهذه العناصر إذ أعطت هذه الليكاندات الوانا مختلفة مع تباين الايونات الفلزية فضلاً عن حساسية الليكاندات (TAM,TAN) المشار اليها إذ وازت مثيلاتها من ليكاندات البريديل ازو مثل (Br- PADAP) . وعلى الرغم من كل ماورد ذكره يبقى الاستعمال الالهم والشغل الشاغل للعاملين في حقل الكيمياء التحليلية واللاعضوية هو الكشف والتقدير والتحضير للمعقدات الكيليتية. تعد ليكاندات الثيازوليل ازو ومعتقداتها الفلزية قليلة الانتشار مقارنة بليكاندات البريديل ازو^(٨٥،٨٦) ويعزى السبب في ذلك إلى أن الثيازول قاعدة اضعف من البريديين^(٨٧) وهذا يؤدي إلى الاستقرار الواطئة لهذه المعقدات وغير المباشرة هذه الليكاندات وعلى مدى واسع دلائل في التسحيحات المباشرة حيث تم اعتماد تغيير لون الدليل عند الوصول إلى نقطة التسحيح ، فعلى سبيل المثال تم تقدير ايون النيكل الثنائي بطريقة مباشرة باستعمال الليكاند ٤-مethyl ٥ (سلفوميثيل أمينو -٢- (٢- ثيازوليل أزو) حامض البنزويك (TAMSMB)^(٨٨) وقد أتمدت نقطة نهاية التسحيح على تغيير لون الليكاند من (اللون الاخضر) إلى (الاصفر) وفي ادناه الصيغة التركيبية لليكاند :



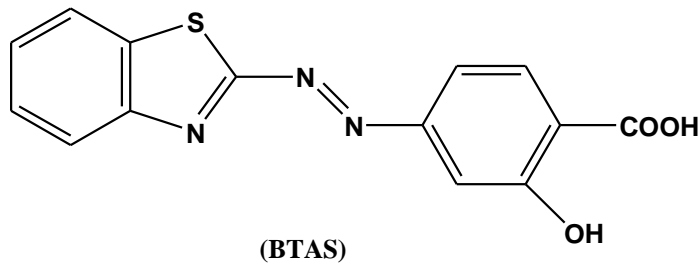
من الخصائص المهمة والمفضلة لمحاليل المعقدات المتكونة من الثيازوليل أزو الوانها الداكنة والواضحة ، لذا أستغلت هذه الصفة في مجال التقدير الطيفي باستعمال تقنيات مختلفة ، فقد تم تقدير ايون اليورانسيوم السداسي في مياه الصرف الصحي بطريقة طيفية باستعمال الليكاند (TAC)^(٨٩). وقد عبرت الليكاند عن حساسيتها الفائقة في تحسسها للكميات الضئيلة للأيون المذكور وبلغت (0.26 PPM) جزء بالمليون عند الطول الموجي الاعظم (855nm) وفي وسط حامضي (pH= 6.5) وقد انعكست حساسية الليكاند في القيمة العالية للامتصاصية المولارية التي بلغت طيفيا ($1.31 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) واستعملت الليكاند نفسها المشار اليها اعلاه وبوجود حامض الاسكوريك لتقدير ايون الفناديوم الثلاثي^(٩٠) وقد بين المعقد (الأحمر اللون) قمة امتصاص عظمى عند طول موجي (٥٢٥) في محيط حامضي (pH = 4.6 – 6.0) وقدر ايون الرصاص الثنائي في المشروبات الروحية طيفيا باستعمال الليكاند وقد اثبتت الليكاند جدارتها في تحسس الكميات الضئيلة من بنزوثيازوليل أزو باراكويزول (BTAC)^(٩١) .ونبين في ادناه الصيغة التركيبية لليكاند:-



وقام (Yurui)^(٩٢) باستخدام الليكاند ٤- (٢- ثيازوليل آزو) -٦- فورمايل ريزورسينول (TAFR) و عند الطول الموجي (565nm) و عند (pH- 7.5-8) في تقدير الأيون الفلزي نفسه سابق الذكر في مياه الفضلات وفي الوسط القاعدي ،و يوضح الشكل الآتي الصيغة التركيبية لليكاند



اما الكميات الضئيلة لأيون النيكل الثنائي في سبائك الفولاذ فقد تم تقديرها طيفيا^(٩٣) باستعمال الليكاند بنزوثيرازوليل آزو حامض السلسليك (BTAS) حيث اظهر المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (525 nm) في وسط متعادل عند (pH=7). وكما مبين في الشكل الآتي الصيغة التركيبية لليكاند



اما في مجال الكيمياء الكهربائية^(٩٤) فقد حظي هذا النوع من المركبات بالاهتمام ، فعلى سبيل المثال تم تقدير الكثير من الايونات الفلزية منها المولبدينيوم السداسي باستعمال الليكاند (BTAC) وباتباع طريقة فولتامتري الانتزاع الامتزازي المحفز في وسط حامضي (pH=3.5) باستعمال قطب الزئبق المتقاطر المستقر (SDME) .

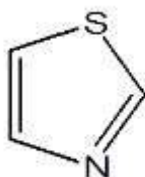
تعد مركبات الثيازول آزو ومشتقاتها من المركبات المستخدمة بكثرة ككواشف عضوية في التقدير الطيفي للعناصر حيث حظيت هذه الانواع باهتمام الكثير من الباحثين^(٩٥-٩٧) من خلال استخداماتها في التقديرات الطيفية للعناصر الفلزية والاستخلاص ، فضلاً عن استخدامات اخرى في مجال الكيمياء التحليلية (98-100) .

Prparation of Thiazole Compound

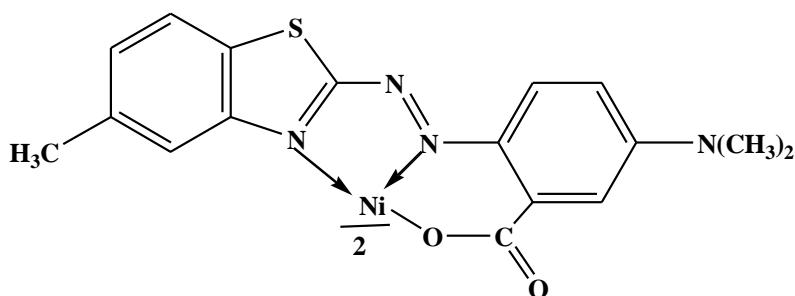
7.1:-تحضير مركب الثيازول

اكتشف الكيميائي الالمانى هانتزش Hantzsch سنة 1888م لأول مرة مركب الثيازول واليه يرجع الفضل في تحضير هذا الصنف من المركبات، وفي سنة 1936م استطاع الكيميائي Williams ايجاد الصيغة الكيميائية للثيازول واثبت وجود حلقة الثيازول في تركيب فيتامين B₁ ، كان يرى ان هذا المركب هو اول مادة طبيعية معروفة يدخل الثيازول في تركيبها. وهناك مصدر اخر للثيازول هو البنسلين الذي اثبت ان تركيبه يحتوي حلقة الثيازول المهدرج ثيازوليدين Thiazolidine. وتعد طريقة Hantzsch الطريقة الاكثر شيوعا في تخليق الثيازول (101) وتتضمن تسميتين هالوجين الالديهايد او الكيتون مع ثايوامايد المحضر من الامايد وخماسي كبريتيد الفسفور . واهميتها في الصباغة وفي مجال الفعالية البيولوجية مما جعلها موقع اهتمام كثير من الباحثين . (102)

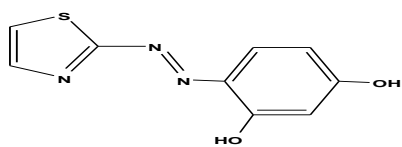
يُعدّ الثيازول(Thiazole⁽¹⁰³⁾ صنفاً من اصناف المركبات الكيميائية العضوية ذات الحلقات الخماسية غير المتجانسة Heterocyclic ring ، والموضحة صيغته التركيبية في ادناه :-



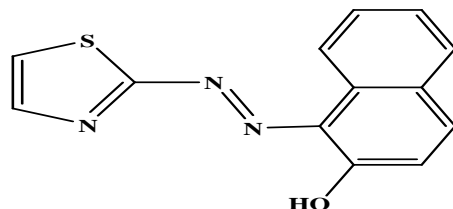
إن سبب الانتشار الواسع والاستخدامات العديدة لمركبات الثيازوليل ازو يعزى الى الارتباط المخليبي الشديد للايونات الفلزية مع هذه المركبات نظراً لاحتواء هذه المركبات على النيتروجين بوصفها ذرة مغايرة في الحلقة غير المتجانسة التي تكون في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو كما انها تحتوي مجموعة فعالة غالباً ما تكون مجموعة هيدروكسيل او امين او خلات في الموقع اورثو للحلقة المتجانسة. ففي حالة الهيدروكسيل يتم التناسق عن طريق ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل ونيتروجين الحلقة غير المتجانسة وذرة النيتروجين لمجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة(104،105) ، وفيما يأتي مثال يبين طريقة الارتباط في هذا النوع من المركبات (106):-



وقد بينت احدى الدراسات⁽¹⁰⁷⁾ ان ليكاندات الثيازوليل ازو لا يمكنها التناسق عن طريق ذرة الكبريت الموجودة في هذه الحلقة ، وذلك بسبب من ظهور الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكبريت في حلقة الثيازول . أما اكثر مركبات الثيازوليل ازو استخداماً وانتشاراً فهما المركبان 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol (TAN) و 4-(2-Thiazolylazo)-resorcinol (TAR) والمبينة صيغتهما في ادناه :-



4-(2-Thiazolylazo)-resorcinol (TAR)



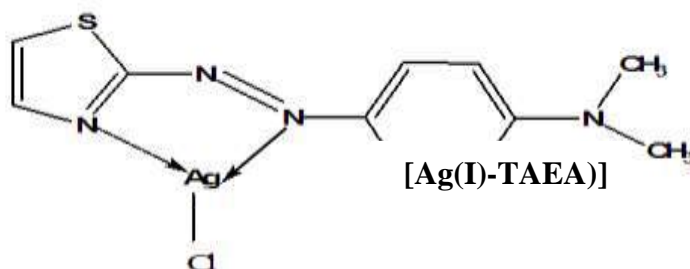
1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol (TAN)

ان السلوك الفيزيائي والكيميائي لمركبات الثيازوليل ازو يختلف نسبيا باختلاف الحلقة غير المتجانسة المرتبطة بها على الرغم من انها جميعا تشترك بوجود ذرة نيتروجين في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو الجسرية حيث تختلف من حيث قاعديتها وقابلية ذوبانها في الماء والوان المعقدات التي تكونها مع الايونات الفلزية المختلفة⁽¹⁰⁸⁾. ومما يعزز فعالية هذه الكواشف هو احتواء معظمها على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو الذي يعد اكثر اهمية من الموقع ميتا حيث تشترك مجموعة الهيدروكسيل هذه في التناسق مع الايونات الفلزية بتكوين معقدات مستقرة نتيجة لتكوين حلقتين كيليتين خماسيتين مستقرتين . وتعد مجموعة الهيدروكسيل من المجاميع الواهبة للالكترونات بعد فقدها للبروتون⁽¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾ ، والمعروف انه عند توفر مواقع تناسق متعددة على الكواشف العضوية فان المعقدات المتكونة تكون عالية الاستقرار⁽¹¹²⁾.

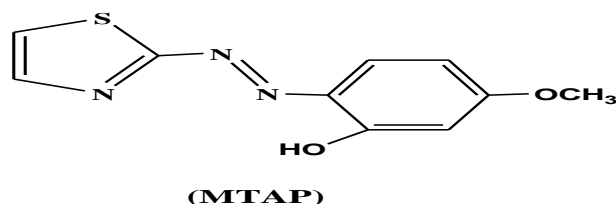
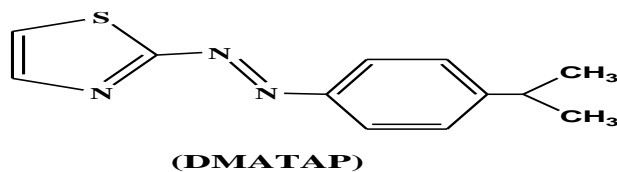
٨,١ استخدامات مركبات الثيازوليل ازو مع بعض الايونات الفلزية

The uses of thiazolyl azo compound with some metal ions.

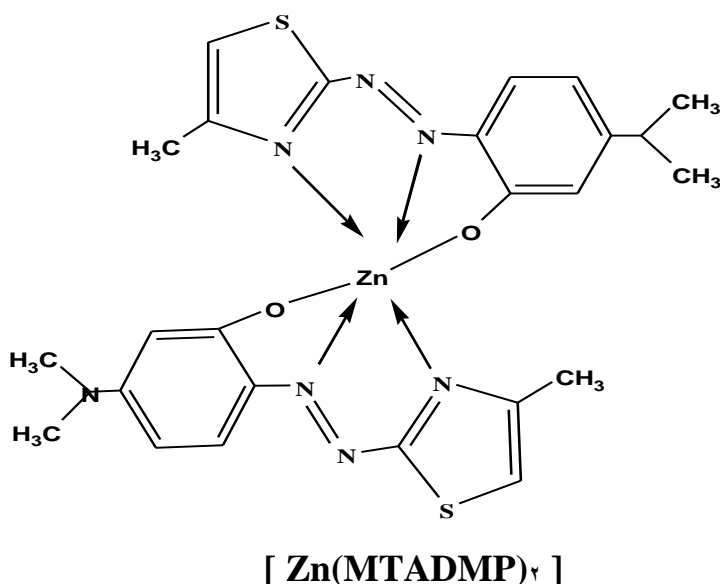
تم تحضير معقدات فلزية كثيرة و دراسة خواصها واستقراريتها و اجراء دراسات حول فوائدها و استعمالاتها . و نعرض بعض ما متوفر في الادبيات حول هذه المعقدات . حضر الباحث (Ohshita) و جماعته⁽¹¹³⁾ معقد لأيون الفضة (I) مع الليكاند (TAEA) حيث أظهر ان تناسق هذا الليكاند مع الايون المذكور بنسبة (١:١) .



بالنسبة لمعقدات الذهب (III) فقد تمكن الباحثان (Nickless)⁽¹¹²⁾ و (Pollard)⁽¹¹⁴⁾ من تحضيرها مع الليكاندين ٣-[ميثوكسي-٦-(٢-ثايذوليل ازو)] فينول (MTAP) و ٣-[ثنائي ميثيل امينو-٦-(٢-ثايذوليل ازو)] فينول (DMATAP) في وسط حامضي ، و ان النسبة المولية لهما (٢:١) ، [L:M] .



من اهم العناصر الرئيسية في الانظمة الفيسولوجية هو عنصر النحاس⁽¹¹⁵⁾ حيث تم تقدير نسبة النحاس طيفياً في مصل الدم باستخدام كواشف متنوعة مثل ٢-[٦-برومو-٢-بنزو ثايذوليل ازو]-٤-كلورو فينول (BR-PTAP) و ٤-مethyl-٥-(سلفوميثامينو-٢-٢-ثايذوليل ازو) [حامض البنزويك (TAMSMB)⁽¹¹⁶⁾] تكون ايونات الخارصين (II) معقدات بنسب مولية مختلفة (١:٢ او ١:١) حيث قدر ايون الخارصين (II)⁽¹¹⁷⁾ طيفياً في زيت المحركات باستعمال ليكاند ٢-[٤-ميثيل -٢-ثايذوليل ازو]-٤،٦-ثنائي ميثيل فينول (MTADMP) والموضحة صيغته ادناه :-



لقد استعمل الليكاند ٢-[٢-بنزو ثايذوليل ازو]-٤،٥-ثنائي ميثيل فينول (BTAMP)⁽¹¹⁸⁾ في تحضير معقد لايون الكاديوم (II) وكذلك تمكن الباحثان (Mohammd , Amin)⁽¹¹⁹⁾

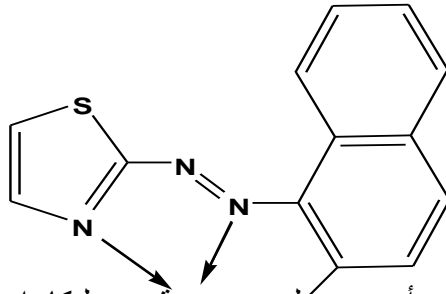
من تقدير ايون الزئبق طيفياً بواسطة الليكاند^٥-[(٢-بنوثيازوليل ازو)-٨-هيدروكسي كوينولين (BTAHQ) .

٩,١ :- طرق تناسق ليكاندات الثيازول ازو

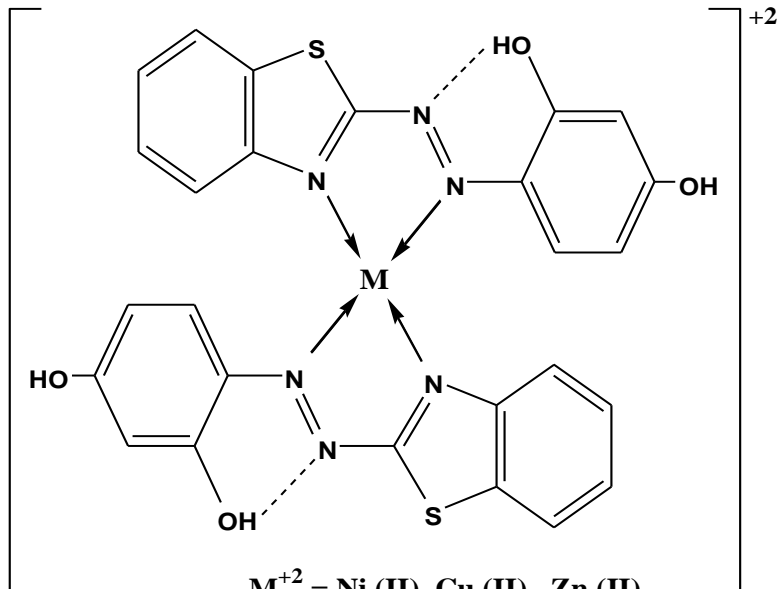
Coordination Methods of thiazolyl azo Ligand .

تصنف ليكاندات الثيازوليل ازو من ضمن الليكاندات ثلاثية السن (N,N,O-) Tridentate Ligand)، إن إحتوت على مجموعة (-OH) في الموقع أورثو في الحلقة المتجانسة. كما أن مراكز تناسقها مماثلة لمراكز ليكاند (PAN) حيث ينتج عن التناسق حقتين خماسيتين مستقرتين^(١٢٠,١٢١).

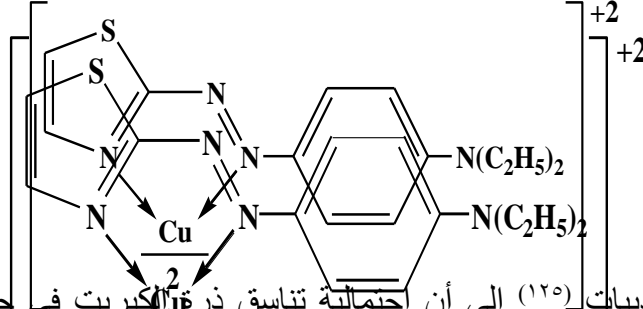
إن ليكاند (TAN) يكون معقدات كيليتية مستقرة مع أغلب العناصر الإنتقالية وتختلف النسبة المولية للفلز: الليكاند في هذه المعقدات باختلاف الدالة الحامضية (pH) المحلول إذ تكون النسبة المولية لبعض الأيونات الفلزية هي [١:١] في الأوساط الحامضية كما حصل مع أيونات Cu^{2+} و pd^{2+} ، بينما تكون النسبة [2:1] مع أيونات Fe^{2+} و Co^{2+} في الأوساط القاعدية^(١٢٢) وكما موضح في ادناه :-



كما أثبتت الدراسة^(١٢٣) التي أجريت على مجموعة من ليكاندات الثيازوليل ازو أن طريقة تناسق هذه الليكاندات تعتمد على نوع القاعدة المستخدمة وتركيزها خلال عملية التحضير، فإن استخدام تركيز ضئيل من البريديين قد يؤدي إلى تكوين معقد يكون فيه ليكاند (BTAR) على سبيل المثال ثنائي السن ويحتفظ بالأصرة الهيدروجينية الضمنية ، وكما موضح في الشكل الآتي:-



بينما تؤدي إضافة تراكيز عالية من البريديين إلى جعل الليكاند يسلك سلوكاً ثلاثي السن بعد كسر الأصرة الهيدروجينية الضمنية والارتباط عن طريق ذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل. إن هذه الليكاندات قد تسلك سلوكاً ثنائي السن أيضاً من النوع (N,N- Bidentate) عندما لا يكون هنالك مجاميع تعويضية في الموقع أورثو كما هو الحال في مقعد النحاس الثنائي مع ليكاند ٤-٢- ثيازوليل أزو- [N، N-ثنائي أثيل أنلين (TAEA)⁽¹²⁴⁾ الذي توضحه الصيغة الآتية:



لقد أشارت الأدبيات^(١٢٥) إلى أن احتمالية تناسق ذرة الكبريت في حلقة الثيازول احتمال ضعيف إذ لا تستطيع الدخول في حلقة التناسق بسبب الشحنة الموجبة الجزئية المتوافرة عليها، كما وجد أن إرتباط الأيون الفلزي مع الشحنة الموجبة لذرة الكبريت تكون غير مفضلة نظراً لحدوث التشويه الفراغي للحلقات الكيليتية المتكونة.

Stability of Complexes

١٠، ١ - استقرارية المعقدات

يعد الكوبلت والنيكل والنحاس من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى لامتلاكها الترتيب الالكتروني الخارجي ($3d^{10}4s^1$, $3d^84s^2$, $3d^74s^2$) على التوالي. ان لهذه العناصر القابلية على تكوين معقدات تكون فيها أوربيتالات (d) الثانوية الخمسة مملوءة جزئياً في اغلب الاحيان⁽¹²⁶⁾، ويلاحظ ان استقرارية مثل هذه الاغلفة الخارجية مسؤولة بشكل او بأخر عن الالوان المختلفة وكذلك عن الصفات البارامغناطيسية التي يظهرها العديد من مركبات العناصر الانتقالية. ان طاقة اوربيتالات $3d,4s$ لذرات فلزات السلسلة الانتقالية الاولى تكون متقاربة ، أما الحالة المستقرة تكون تابعة للترتيب $3d^94s^2$ ولكن الحالة المستقرة للنحاس فتكون مشتقة من الترتيب $d^{10}s^1$ وذلك للاستقرار المميز لأغلفة (d) الممتلئة.

هناك العديد من العوامل المؤثرة في استقرارية معقدات الفلزات الانتقالية منها ما يأتي:-

- ١- جهد التأين لذرات الفلزات.
- ٢- انصاف أقطار أيونات الفلزات.
- ٣- الترتيب الالكتروني لأيونات الفلزات
- ٤- طبيعة الليكاند.
- ٥- الكيمياء الفراغية للمعقد المدروس.
- ٦- طبيعة المذيب او الاوساط الاخرى

نظراً للمتغيرات الناتجة عن المذيبات المختلفة ودرجة الحرارة وظروف الحالة الصلبة للمعقد، فإن موضوع استقرار المعقدات الفلزية يعد من المواضيع المهمة لذلك فإن الطريق الأمثل لدراسة استقرارية معقد ما هو المحافظة قدر الإمكان على ثباتية المتغيرات^(١٢٧) وتعد الاستقرارية من الخصائص المهمة في كيمياء المركبات التناسقية لتعاملها مع سلوك هذه المركبات في المحلول. فالمركب التناسقي في حالته الصلبة يمكن تخزينه لمدة طويلة تحت ظروف مناسبة، أما إذا تمت إذابته في مذيب مناسب فإنه يستطيع العودة إلى مكوناته أو الخضوع إلى تفاعلات مختلفة، وفي بعض الأحيان يحصل استبدال من قبل المذيب مع بعض جزيئات الليكاند، وعند عدم حصول تغير في المركب التناسقي في المحلول فيقال له مستقر^(١٢٨ و١٢٩).

Thermal Stability

١١,١ الثبات الحراري

يعرف الثبات الحراري بأنه الدرجة الحرارية المحددة التي يبدأ عندها الأنحلال الكيميائي للمركب بالتزامن مع تحرر نواتج متطايرة، أو أنه أقصى درجة حرارية يتعرض لها المركب من دون أن يحدث فيه تغيرات ملحوظة^(١٣٠) في جو من النيتروجين أو الاوكسجين. ويعبر عن الثبات الحراري اما بوصفه دالة لدرجة الحرارة، وعند ذلك يعرف بالثبات الحراري الديناميكي Dynamic، او يعرف بثبوت درجة الحرارة، وكما يعرف بالثبات الحراري الايزوثيرمي Isothermal، أو بوصفه دالة على الزمن، ويعرف حينها بالثبات الحراري الستاتيكي Quasi-static.

ويعد الثبات الحراري من اهم الخصائص الحرارية التي من خلالها يمكن معرفة امكانية استخدام المعقدات في المجالات التطبيقية التي تتعرض فيها المادة الى درجات حرارية مرتفعة، وتؤثر العديد من العوامل على الثبات الحراري للمعقدات مثل عوامل تركيبية ترتبط بالتركيب الكيميائي مثل المجاميع الجانبية والتفرع والمعوذات والوزن الجزيئي والصفة الاروماتية وغيرها، فضلا عن العوامل الالية من مثل معدل تسخين الفرن وحاملة النموذج وحساسية اجهزة التسجيل وطبيعة تركيب حاملة النموذج^(١٣١). ولذلك تم استخدام تقنية التحلل الحراري الوزني Analysis (TGA) Thermo Gravimetric على اذ يمكن بوساطة تقنية (TGA) الحصول على منحنى يعرف بالمنحنى الحراري الوزني يستخرج منه عدة دوال تخص الثبات الحراري مثل درجة حرارة التفكك Decomposition Temperature، ودرجة التفكك عند فقدان 50% من الوزن، ومعدل سرعة التفكك Rate of decomposition.

١٢,١ مفهوم الكيمياء الضوئية

Concept of photochemistry

الكيمياء الضوئية هي العلم الذي يُعنى بدراسة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية بين المادة والأشعاع. وكذلك من الممكن ان تعرف بأنها العلم الذي يتضمن دراسة التغير الكيميائي الحاصل نتيجة لامتناس الإشعاع الكهرومغناطيسي من قبل الجزيئة ، يقصد بالتغير الكيميائي الضوئي ما تعانيه الجزيئة بعد امتصاصها للفوتون من تغيرات ، حيث تثار الجزيئة من حالة السكون في مستواها الطاقى الأساس إلى حالة الإثارة في مستوى طاقي أعلى، بعد ذلك تتفكك الجزيئة الى نواتج ثانوية او نهائية مثل الماء وثنائي اوكسيد الكربون وحوامض معدنية(132-134). فالنفاعلات الكيموضوئية لها شأن مهم في الكثير من العمليات الكيميائية في الأنظمة الحياتية و البيئية، كما أن التطور الحاصل في العديد من العمليات الصناعية والتكنولوجية يعتمد تطبيقات الكيمياء الضوئية، التي تم التوصل إليها من خلال أبحاث الكيمياء الضوئية(135-136). كما إن تعدد جوانب الكيمياء الضوئية أصبح لها شأن مميز في تحسين الحياة من خلال البحث عن حلول للعديد من المشكلات في العالم المعاصر(137).

Concept of Pollution

١٣,١ مفهوم التلوث

يعرف التلوث بأنه دخول عناصر غريبة إلى نظام بيئي سواء كانت مواد كيميائية أم فيزيائية أو أثار جانبية لحياته للأنشطة الصناعية حيث انه يؤدي بالحاق الضرر بالإنسان مباشرة عن طريق الماء الملوث والمنتجات الزراعية او إي نوع من أنواع الكائنات الحية الموجودة فيه أو يعزى إلى اختلال التوازن في واحد او أكثر من عناصر ذلك النظام (138). ويحدث التلوث بوجود بعض المواد العضوية والمواد اللاعضوية الضارة والسبب في ذلك ازدياد نسب بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية أو نقصها كما يحدث التلوث بدخول عناصر او يحصل ذلك بشكل أساسي عن بعض النشاطات التي يقوم بها الإنسان مثل العمليات الصناعية والإنشاءات العمرانية و حرق الوقود في وسائل النقل وغيرها ، كذلك من الممكن أن يحدث التلوث بسبب الكوارث الطبيعية كالبراكين والأعاصير(139). ويعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة خاصة بعد التطور التقني المرافق للحياة المعاصرة ولذلك أصبح الحد منه من أهم الأولويات في العالم (140).

Water pollution

١٤,١ تلوث المياه

ان التطور الحاصل في الثورة الصناعية العالمية في القرن الواحد والعشرين سبب الكثير من المشاكل و بصورة رئيسة احتواء الماء على مواد ملوثة و مضره قادت الى تاثيرات مباشرة و غير مباشرة على البيئة و صحة البشر . كذلك التفريغ المباشر للمركبات الكيميائية من المصانع الى المياه وكذلك زيادة درجة الحرارة ، وجود فضلات سامة و زيادة التعكير... الخ التي ادت الى التغيرات في لونه، طعمه، عكورته، رائحته ، دالته الحامضية، كثافته، ولزوجته، جعل منه غير صالح للشرب و كذلك غير صالح للاستعمالات الاخرى (141).

ان المشكلة الرئيسية في التلوث هي وجود المركبات غير القابلة للهضم البيولوجي و الكيماويات التي تمتلك سلسلة من التاثيرات السلبية على صحة الانسان و الحياة المائية وتشمل الملوثات المائية تلك القابلة للتحلل مثل(مياه الصرف الصحي)، وكذلك غير القابلة للتحلل مثل المبيدات الهيدروكربونية الكلورة والأصبغ الصناعية والمعادن الثقيلة وايوناتها السامة التي تمثل خطرا على صحة الإنسان مثل: الرصاص والكاديوم والكروم والنحاس والزنك والارصين ، في بعض النفايات الصناعية السائلة(142). حيث وجد ان الملايين من الناس لايملكون الا الشيء البسيط من المياه النقية و عدد كبير من البشر يموتون كل سنة نتيجة الامراض التي تصيبهم نتيجة المياه الملوثة وهذا الرقم قابل للزيادة في السنوات القادمة بسبب الزيادة في تلوث المياه و المحتويات الضارة الموجودة في المياه الطبيعية. تتضمن الطرق التقليدية المتبعة في معالجة المياه الملوثة عدة انواع مثل التبخير و الترسيب و الترشيح و التعقيم التي تستخدم لازالة الكيماويات و المحتويات الضارة و الخطرة على الحياة البشرية (143) وهذه الطرق بطيئة جداً او غير مؤثرة و يمكن ان تولد نواتج ثانوية ضارة. اضافة الى ذلك تم كشفت في المياه عن العديد من الملوثات التي تعتبر شديدة الخطورة على صحة الانسان و ان هذه الطرق غير مجدية لازالة هذه المواد الخطرة من الماء و التي اصبحت تشكل مشكلة صعبة مع مرور الوقت (144-145).

15.1 طرائق معالجة تلوث المياه Methods of water pollution treatments

توجد عدة عوامل لاختيار طريقة لمعالجة مياه الصرف الصحي ، ذات كلفة اقتصادية وكفاءة في نوع الملوث و تركيز الملوث والمصير البيئي. وهناك ثلاث طرائق تستعمل لمعالجة تلوث المياه هي(146):

1. طرائق فيزيائية.
2. طرائق كيميائية.
3. طرائق بيولوجية (حيوية).

من الطرائق الفيزيائية طريقة الترشيح Filtration التي تمثل الترشيح الفوقي (الفائق) Ultra-filtration والترشيح بطريقة النانو Nano-filtration والتنافذ العكسي osmosis Reverse التي تكون طرائق جيدة في معالجة المياه بحيث تصل إلى نسبة كفاءة عالية عند أتحادها مع التقنيات الكيميائية مثل عمليتي التخثير Coagulation و اندماج الرواسب Flocculation , وتعد عملية الترشيح الفوقي وبطريقة النانو غير كفوءة للصبغات ذات الوزن الجزيئي الواسع (147,148). ويعد الامتزاز من أهم وأقدم الطرائق الفيزيائية وهو وسيلة فعالة لخفض تركيز الصبغات الذائبة في مياه الفضلات ما يؤدي إلى إزالة ألوانها (149).

أما ما يتعلق بالطرائق الكيميائية فتعد الأكسدة الكيميائية هي التقنية المستعملة تقليدياً لإزالة الشوائب مثل اللون والطعم والرائحة. إن الإزالة الكيميائية تتضمن عمليات مثل التخثير Coagulation أو اندماج الرواسب Flocculation وتشمل أيضاً طرائق الأكسدة التقليدية بواسطة عوامل الأكسدة ومن أكثر العوامل المؤكسدة استعمالاً هو بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، الأوزون O_3 والكلور Cl_2 . هذه التقنيات تكون غالبية الثمن وتؤدي إلى ظهور مشاكل تلوث ثانوية تنشأ نتيجة استعمال المواد الكيميائية بكميات كبيرة. إذ إن الكروموفور هي المجموعة الوظيفية الحاملة للون وتتضمن مجاميع $(N=N)$ $(C=O)$, $(C=C)$ التي تهاجم من قبل العامل المؤكسد الذي يقوم بإزالة اللون (150). هذه التقنية تكون فعالة اتجاه إزالة اللون ولكنها تتطلب المزيد من الطاقة مقارنة بالطريقة البيولوجية (151).

أما الطرائق البيولوجية فهي الطرق التي تحطم المواد العضوية بواسطة الكائنات الحية المجهرية وتكون على نوعين هوائية Aerobic ولاهوائية Anaerobic بحيث تعتمد كفاءة الإزالة للون على نوعية المعالجة وتكيف الكائنات الحية المجهرية ونوعية المفاعل المستعمل في عملية المعالجة (152). وتتميز بأنها رخيصة مقارنة بالطرائق الكيميائية وبسيطة التطبيق وتستهلك حالياً في إزالة اللون والمواد العضوية الموجودة في مياه الفضلات النسيجية (153).

لحل تلك المشاكل استعملت طرائق الأكسدة المتقدمة Advanced oxidation processes (AOP's) التي تقوم بتوليد جذور الهيدروكسيل الحرة عن طريق مختلف التقنيات (154). في عام 1987 أوضح Glaze وجماعته (155) أن طرائق الأكسدة المتقدمة هي إحدى طرائق الأكسدة المستعملة لمعالجة المياه الملوثة عند درجة حرارة الغرفة والضغط الاعتيادي. وتتضمن هذه الطرائق توليد جذور حرة شديدة الفعالية (خصوصاً جذور الهيدروكسيل HO^\bullet) وبكمية كافية لها القدرة على تنقية المياه وتتميز بعدم تكون مركبات سامة أثناء التفاعل. ويمكن بواسطتها تحطيم العديد من المركبات العضوية التي عادة ما تكون مقاومة قوية للتأكسد من قبل AOP's في وقت قصير.

١٦,١ :- عمليات الأكسدة المتقدمة Advanced oxidation process

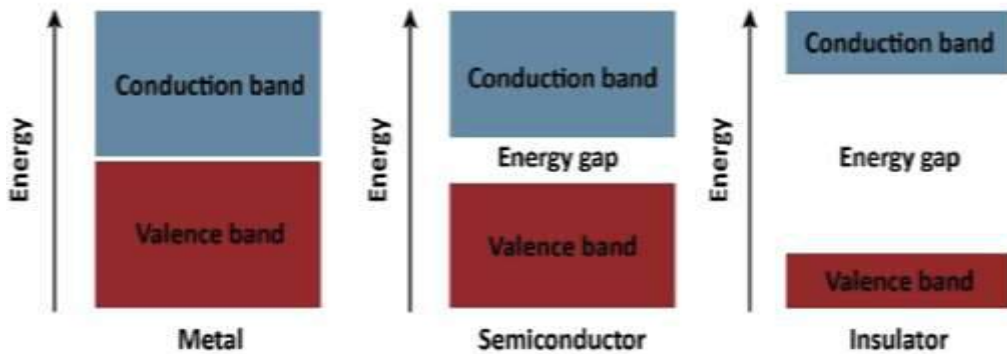
اثمرت المحاولات الجادة في الاعوام الماضية تطور استراتيجيات جديدة اثمرت عن ظهور عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) ساهمت بالتخلص من مساوى الطرق الاعتيادية

(157,156)، يعتمد أداء الأكسدة الضوئية المتقدمة بصورة رئيسة على توليد و استخدام جذور الهيدروكسيل الحرة OH حيث ان الأكسدة الضوئية المتقدمة تحطم جميع المركبات العضوية (159) (157). تستخدم الطرق الأكسدة الضوئية اشباه الموصلات . وقد لاقت هذه الطرق اهتماماً كبيراً بسبب من إمكان التطبيقات المحتملة في معالجة المياه و انتاج و قود الهيدروجين بمساعدة اشعة الشمس وتعد من الطرق الخضراء (الصديقة) و الاساسية في انتاج مصادر الطاقة (160)

١٧,١ ميكانيكية الأكسدة الضوئية Mechanism of photo oxidation

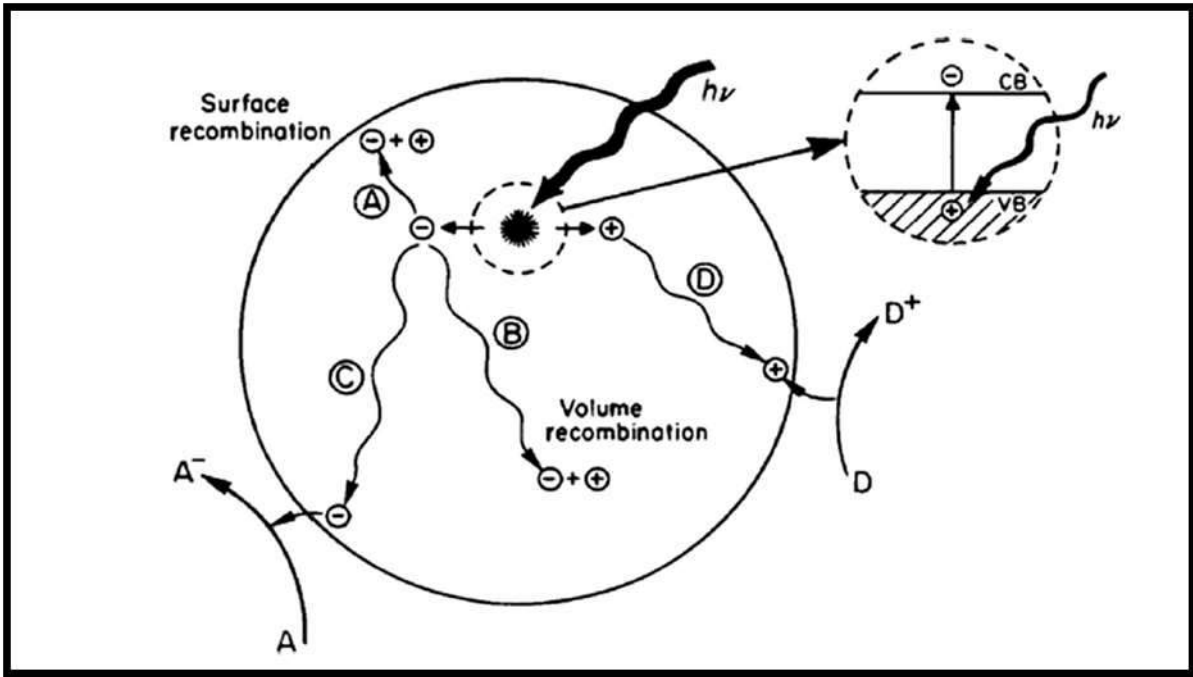
مبدأ التفاعلات الكيميائية الضوئية لتحلل الضوئي باستخدام العوامل المساعدة غير المتجانسة التي تم ذكرها في الادبيات ومفادها ان الجزيئات العضوية التي تكون بتماس مع سطح العامل المساعد المشع بالضوء ينتج عنها العديد من عمليات الأكسدة و الاختزال و عمليات تحلل الملوثات و تشتمل عمليات التحطيم الضوئي على تحطيم الملوثات السمية و تحلل الماء و إزالة الماء و ازالة الغازات الضارة.

عند التشعيع شبه الموصل يتم توليد زوج الكترون فجوة و تعتبر هذه الخطوة هي الخطوة البادئة في عملية التحفيز الضوئي باستخدام عوامل مساعدة بواسطة اثاره الكترون في سطح شبه الموصل و تختلف الموصلات عن اشباه الموصلات التي تمتاز بعدم وجود مسافة فاصلة (فجوة) بين حزمة التكافؤ و حزمة التوصيل وكذلك عدم وجود فجوة عن العوازل . و تمتاز بوجود فجوة كبيرة بين حزمة التكافؤ و حزمة التوصيل اي ان اشباه الموصلات تكون وسطا بين الموصل و العوازل كما في شكل (١-١) . على حالات الكترونية متصلة بينما اشباه الموصلات (161) تحتوي على فراغ طاقي يمتد من اعلى قمة حزمة التوصيل الممتلئة الى اسفل حزمة التوصيل يدعى فجوة الحزمة ، ويحدث بمجرد ان تحدث الاثارة عبر حزمة التوصيل حيث الوقت كافٍ لتخليق زوج الكتروني ينتقل الى الملوثات الممتصة على سطح اشباه الموصلات حيث تحصل عملية إثارة الكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل عند امتصاص اشعاع الضوء الذي له طاقة كافية او اكبر من فجوة الحزمة لشبه الموصل ، والذي يحصل بعد الإثارة هو أن مصير الالكترتون و الفجوة المنفصلان يمكن ان يتبع باتجاهات مختلفة .



شكل (١-١) المستويات الالكترونية في الفلزات و اشباه الموصلات و العوازل و فجوة الطاقة.

- ١- عملية اعادة ارتباط الزوج الكترون فجوة تحصل على سطح شبه الموصل كما موضح في A او جزئية شبه الموصل الكبيرة موضح في تفاعل B .
 - ٢- هجرة الالكترن المتولد ضوئياً الى سطح شبه الموصل يمكن ان يقود الى عملية اختزال الالكترن المستقبل يتم ايضاحه بواسطة تفاعل C .
 - ٣- هجرة الفجوات المنتجة ضوئياً الى السطح يمكن ان تقود الى عملية اكسدة بواسطة مانح الكتروني كما هو موضح في تفاعل C .
- التفاعلات C,D هي الخطوات الرئيسية في عملية التحفيز الضوئي بواسطة العوامل المساعدة.



شكل (٢-١) ميكانيكية الاثارة في اشباه الموصلات (162)

بصورة عامة تصنف طرائق الأكسدة المتقدمة إلى صنفين :

١. الطرائق الكيميائية الضوئية Photochemical processes

٢. الطرائق الكيميائية غير الضوئية Non-photochemical process

١٨,١- الطرائق الكيميائية الضوئية Photochemical processes

الأكسدة بواسطة بيروكسيد الهيدروجين والأوزون للمركبات العضوية ليست أكسدة تامة تتم تحولها إلى H_2O و CO_2 في كثير من الحالات⁽¹⁶³⁾. ففي بعض انواع التفاعلات تعطي نواتج الأكسدة الوسيطة المتبقية في المحلول وتكون أكثر سمية من المركب الأولي ولغرض اكتمال

تفاعلات الأكسدة يتم ذلك بوجود الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث أن العديد من الملوثات العضوية تمتص الأشعة في حدود من (200-300)nm

1.18.1 عمليات الأكسدة الضوئية المتجانسة

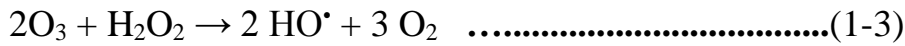
Homogeneous photochemical oxidation processes

العمليات المتجانسة تحدث في طور أحادي وباستعمال الأوزون والأشعة فوق البنفسجية (O₃/UV)، وبيروكسيد الهيدروجين والأشعة فوق البنفسجية (H₂O₂/UV)، وكاشف فنتون (H₂O₂) مع خليط من ملح الحديد(II) وبعض التقنيات مجتمعةً مثل الأوزون وبيروكسيد الهيدروجين والأشعة فوق البنفسجية (O₃/H₂O₂/UV) حيث أنها تولد جذور الهيدروكسيل⁽¹⁶⁴⁾.

a. 1.18.1 الأكسدة الضوئية باستعمال الأوزون (O₃/UV)

Photooxidation by ozone (O₃/UV)

يمتص الأوزون الأشعة فوق البنفسجية بسهولة في الطول الموجي ما بين (280-200)nm ويستعمل مصباح زئبقي واطئ الضغط⁽¹⁶⁵⁾. حيث يتم إنتاج H₂O₂ كوسيط للتفاعل والتحليل الالهي HO[•]₂⁽¹⁶⁶⁾:



وهناك عدة عوامل تؤثر على سرعة أكسدة الملوثات العضوية مثل درجة الحرارة، pH المحلول و شدة أشعة UV و نوع الملوث وتركيز الجذور. حيث أن عملية O₃/UV تكون هي الأكثر فعالية عندما تمتلك المركبات القابلية على التحلل اثناء امتصاص الأشعة فوق البنفسجية من خلال عملية التشيع و من خلال تفاعلها مع جذور الهيدروكسيل⁽¹⁶⁷⁾.

b. 1.18.1 الأكسدة الضوئية باستعمال بيروكسيد الهيدروجين (H₂O₂/UV)

Photooxidation by hydrogen peroxide (H₂O₂/UV)

التحلل الضوئي لبيروكسيدالهيدروجين بواسطة الأشعة فوق البنفسجية يشتمل كسر الاصرة O-O لإنتاج اثنين من جذور HO• لكل جزيء من H₂O₂ (169,168,166). بحاله التراكيز العالية يمكن للجذور أن تتحد HO• لإعطاء H₂O₂ :



وقد تم استعمال عمليه H₂O₂/UV بنجاح لتحطيم الكلوروفينولات والمركبات الكلورة الأخرى (170). ومن العوامل التي تؤثر على إنتاج بيروكسيد الهيدروجين لجذور الهيدروكسيل مثل درجة الحرارة و pH المحلول فضلا عن تركيز H₂O₂ (172,171).

2.18.1 عمليات الأكسدة الضوئية غير المتجانسة

Heterogeneous photo oxidation processes

هذه العمليات تعمل على أساس التحلل الضوئي للملوثات مع الضوء ويتم ذلك باستعمال أشباه الموصلات حيث تعتبر أنظمة تحفيز غير متجانسة والسبب في ذلك انها تستعمل طورين صلب وسائل (175-173). وتوجد ايضا مجموعة متنوعة من أشباه الموصلات تستعمل كمحفزات للتحلل الضوئي لأنواع متعددة من الملوثات العضوية في المياه ومنها أكاسيد المعادن الصلبة ومثال ذلك أكسيدالزنك و أكسيد التيتانيوم (175,174). وقد طور العلماء في السنوات السابقة الكثير من الطرائق من اجل فهم الآلية التي يحدث بها التحلل الضوئي ويمكن توضيح ذلك بالخطوات التالية للتفاعل (176):

١- امتصاص الفوتونات التي لها طاقة مساوية أو تزيد على طاقة فجوة الطاقة E_g في شبه الموصل.

٢- انتقال الإلكترون e- من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لتولد ثقب h+ في حزمة التكافؤ

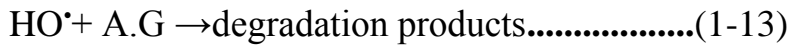
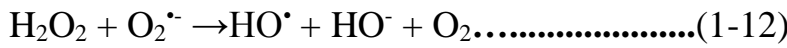
٣- e- و h+ تنتشر وتهاجر إلى السطح حيث يمكن أن تتفاعل هناك .

4- إعادة الاتحاد لأزواج الإلكترونات- ثقب .

5- استقرار الإلكترونات والفجوات على سطح العامل المساعد لتكوين مصيدة لل- e و h+ .

6- اختزال المستقبل الإلكتروني .

اوضحت خطوات التفاعل الحاصل على سطح شبه الموصل ان الخطوة (1) تمثل امتصاص الضوء وتفاعلات الأكسدة والاختزال اللاحقة على السطح بينما الخطوة (6) هي العمليات الرئيسية في التحفيز الضوئي، في حين الخطوات (3) و (5) تحصل في بعض الأحيان بشكل سريع جدا بحيث لا يمكن تحسسها في التفاعل . آلية التفكك على سطح اوكسيد الزنك كمثال على التحفيز غير المتجانس والموضحة في المعادلات التالية (178,177):



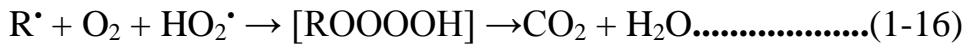
جزر الهيدروكسيد يتفاعل مع المركبات العضوية (RH) على سطح العامل المساعد وذلك بإزالة ذرة الهيدروجين وتحولها إلى جذور حرة (R*) كما في المعادلة الكيميائية التالية (179):



ثم الجذر الناتج (R*) يتفاعل مع جذور (HO*) لتشكيل (ROH)،



أويمكن أن تشكل أنواع رباعي أو كسيد ، التي هي غير مستقرة للغاية (180):



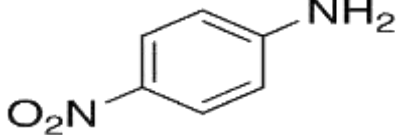
كل المركبات العضوية يمكن ان تتفكك بفعل تفاعل الأكسدة باستعمال أوكسيدالزنك تحت ضوء الشمس إلى ثاني أوكسيد الكربون والماء

١٩.١ العمليات الكيميائية غير الضوئية Non-photochemical process

تتضمن هذه العمليات استخدام طرق غير ضوئية عن طريق توليد الجذور الحرة مثل استخدام اشعة فوق صوتية ((Ultrasound (US) او استخدام الكترولن الحزمة Electron beam او عن طريق جزيئات بادئة للجذور الحرة مثل الاوزون والبيروكيد الهيدروجين ونظام الفنتون (Fenton system) (H₂O₂ /Fe⁺²) (181,182).

بارا نيترو انيلين PNA هو مركب كيميائي غير قابل لعملية التحطيم البيولوجي يستعمل عادة في عمليات تخليق اصباغ الازو , ولذلك تستعمل مثبّطاً للتآكل ، كما تحضير المواد الصيدلانية . ان الاستقرار الكيميائية و السمية للمركب (PNA) جعلت منه مركباً كيميائياً ضاراً لحياة الانسان ، والاحياء المجهرية الدقيقة في البيئة المائية حتى وان كان بتراكيز قليلة (182,183) وقد تم وضعه على قائمة الوكالة الوطنية للحماية البيئية National Environmental Protection Agency (NEPA) وقد استعمل العديد من المحاولات التي كانت تهدف الى معالجة مركب (PNA) في المياه الملوثة استعملت الطرق فيزيائية -كيميائية و بايولوجية, ويعد (PNA) مقاوماً للتحلل البيولوجي فإذا حصل وحدث فحدوثه بطيء وتستعمل في الوقت الحاضر طرق جديدة لمعالجة المياه تتضمن استخدام عمليات الاكسدة الضوئية المتقدمة لها خصائص مهمة في تحطيم الملوثات العضوية و ازلتها من المياه (183) .

جدول (١-١) خصائص بارا- نيتروانيلين

	الصيغة التركيبية
$C_6H_6N_2O_2$	الصيغة الجزيئية
138.12 g/mol	الوزن الجزيئي
أصفر	اللون
٣٨٢nm	الامتصاصية
١٤٦-١٤٩°C	درجة الانصهار
332°C	درجة الغليان
يسبب حرقاً للعين والجلد عند التماس المستويات العالية منه تسبب الصداع، والتعب، واللون الأزرق على الجلد والشففتين. يمكن مستويات العالية جداً تسبب صعوبة في التنفس، وانهيار، وحتى الموت	درجة السمية
4-Nitroaniline or 1-amino-4-nitrobenzene	الاسماء الاخرى

(Zinc Oxide)

٢١,١ اوكسيد الزنك

اوكسيد الزنك من اشباه الموصلات التي نالت اهتماماً جوهرياً في الاعوام القليلة الماضية و السبب في ذلك امتلاك فجوة حزمة كبيرة ($E_g=3.37$ eV) مع طاقة اثاره تاصر عالية حوالي ثارة تاصر (60 meV) للبلورات الكبيرة (184,185) هذا ما جعل ZnO مركب مفضل للتطبيقات المستقبلية في التطبيقات الكهروضوئية و المتحسسات والاستخدامات الشائعة لاوكسيد الزنك في الصناعة هي تخليق الاصباغ لغرض الطلاء و المطاط و الواقيات الشمسية و المواد الطبية (186-190) . يوجد بشكل

خام الزنكيت في الطبيعة ، وهو مركب شبه موصل يتكون من Zn وهو عنصر كيميائي يقع في الصف الأول لسلسلة العناصر الانتقالية عدده الذري 30 وعنصر O من المجموعة السادسة بالجدول الدوري وعدده الذري 8. حيث ان الترتيب الإلكتروني للخارصين $Ar^{18}3d^{10}4s^2$ اما للأوكسجين $1s^22s^22p^4$ وبالتالي يكون للشبكة البلورية لأوكسيد الزنك تهجين SP^3 رباعي السطوح وهندسة التاصر رباعي السطوح يحدد هيكل بلورة أوكسيد الزنك حيث كل أيون زنك يجاور أربعة أيونات أوكسجين في ترتيب رباعي السطوح بروابط تساهمية والعكس صحيح⁽¹⁹¹⁾.

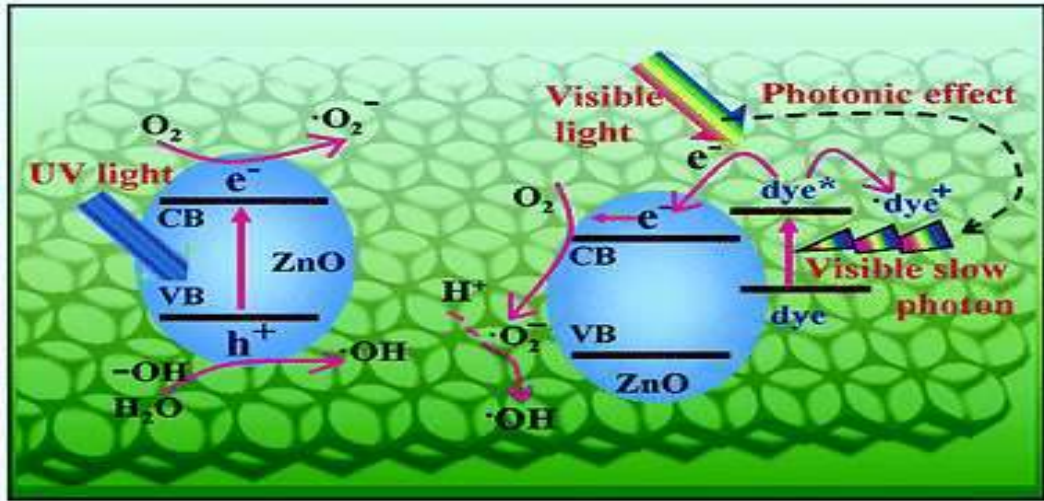
Photosensitizer

٢٢,١ المتحسس الضوئي

ان التحطيم بواسطة اشباه الموصلات المتحسسة (استخدام المتحسسات الضوئية) للملوثات الموجودة في مياه الصرف الصحي يعتبر عملية مهمة لغرض التخلص منها (192-195). فالتحسس الضوئي هو وسيلة فعالة لتحسين قابلية التحلل الضوئي باستخدام العوامل المساعدة في الاشعة المرئية لعدد كبير من اكاسيد العناصر الانتقالية حيث يمكن للمتحسس الضوئي و اكاسيد العناصر الانتقالية و بوجود الضوء المرئي و من خلال فجوة الحزمة في المتحسسات و التي تختلف اساساً من معدن فلز او غير فلزي.

تكون المتحسسات الضوئية على شكل اصباغ عضوية (196-199) معقدات العناصر الانتقالية تستعمل في مختلف العمليات الشمسية او كأنظمة تخليقية في الصناعة او كواشف اكسدة و اختزال في التخليق العضوي , و التطبيقات البايولوجية و الادوية المتحسسة للضوء المضادة للسرطان (203-200)

ان الميكانيكية المقترحة التحسس الضوئي على سطوح اشباه الموصلات يمكن ان تقسم الى جزئين⁽²⁰⁴⁾ : نماذج انتقال الطاقة و نماذج انتقال الالكترتون (الشحنة) في النماذج المتكونة , الضوء يقوم باثارة الصبغة و الطاقة المثارة بواسطة تأثيرات الرنين تنتقل الى شبه الموصل حيث يحدث عليها اثاره الكترتون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل كما في الشكل (١-٣) ادناه.

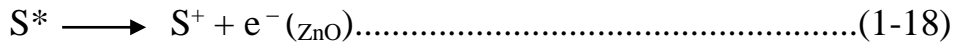
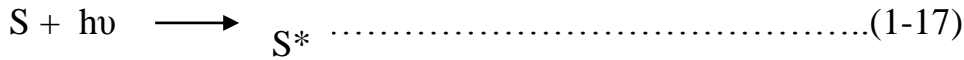


شكل (٣-١) :عملية الاثارة الالكترن من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل (205)

بعد ان تحدث عملية الاثارة بواسطة المتحسس فان الخطوات الانفه ذكرها في الفقرة

(١٧-١) و المشار إليها في الشكل (A , b , c)

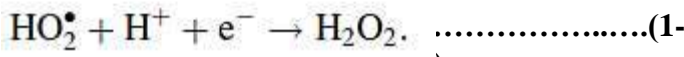
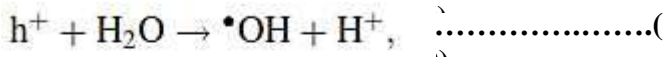
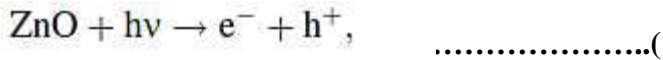
يتضمن التحسس الضوئي امتصاص الضوء من قبل المحفز الضوئي، وبهذا تتم اثاره المحفز الضوئي من مستوى الاستقرار S_0 إلى مستوى التهيج S^* وذلك بفعل انتقال الكتروني من نوع فلز- ليكاند، ومن ثم انتقال الطاقة الممتصة من المحفز الضوئي (الواهب) إلى الجزيء (المكتسب) الذي يكون عادة من أشباه الموصلات مثلا اوكسيد الزنك ويمكن تمثيل العملية كما يأتي:



يسمى هذا النوع من التحفيز بالتحفيز الضوئي غير المتجانس ويطلق عليه غير متجانس لأنه يستخدم طورين صلب وسائل بالعامل المساعد الذي يعمل بوجود الضوء لضمان حصول التفاعلات الكيميائية. وتعود أهمية التحفيز الضوئي الى كونها عملية تحدث بوجود أوكسجين الغلاف الجوي كعامل مؤكسد ضمن شروط محددة، كما أن عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس تتضمن تكوين ثقوب الالكترونات عند تعريض العامل المساعد للأشعة المرئية.

عندما يتم تشيع نظام ما، فان الضوء الساقط على ذلك النظام سوف يعاني حدوث إحدى العمليات الآتية : الانتقال أو البعثرة أو الانكسار أو الامتصاص. وبحسب ما ينص عليه القانون الأول في الكيمياء الضوئية (الضوء الممتص من قبل الجزيء فقط يمكن ان يؤثر في حدوث التغيير الكيميائي الضوئي في ذلك الجزيء). فإن جزءاً من الضوء الممتص من قبل الجزيء فقط يمكن إن يؤدي إلى حدوث التغيير الكيميائي بينما الجزء الآخر منه يتبدد على هيئة إشعاع ضوئي أو حرارة. وبذلك فان التفاعلات الضوئية تمتاز باعتماد سرعتها على شدة الضوء الممتص و إنتقائيته العالية، في حين التفاعلات الاعتيادية تعتمد سرعتها على طاقة التنشيط للمعد المتكون خلال التفاعل الكيميائي ودرجة الحرارة والعوامل الأخرى المعروفة.

بعد عملية الاثارة الضوئية التي تحدث على اشباه الموصلات تتولد مكونات الاوكسجين الفعال تتضمن بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وجذور الهيدروكسيل الحرة ($OH\cdot$) فوق الاوكسجين O_2^{-2} وهذه المكونات ذات شأن كبير في عمليات تحطيم المركبات العضوية .
و مثل هذه المكونات لها قدرة عالية على اكسدة المركبات العضوية و يعزى سبب تكوين مكونات الاوكسجين الفعال الى تداخل الكترون الفجوة مع جزيئة الماء ليولد جذر الهيدروكسيل و البروتون H^+ فضلاً عن ذلك جزيئات الاوكسجين ترتبط مع الالكترن ليكون انيون بيروكسيد فوقي O_2^{-} يتفاعل مع البروتون H^+ ليكون جذر الهيدروجين بيروكسيد ($HO_2\cdot$) و الذي يتحد مع البروتون H^+ ليعطي جزيئات بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) و كما موضح في المعادلات الكيميائية الآتية :



بسبب جهد الاكسدة العالي لجذور الهيدروكسيل التي تمتلك قيمة (2.8 V) نسبة الى قطب الهيدروجين الاعتيادي تهاجم هذه الجذور وبسرعة الملوثات على سطح اشباه الموصلات و تحللها الى نواتج ثانوية و نهائية (206).

هدف البحث

١. تحضير ليكاند آزو غير متجانس الحلقة جديد مع عدد من المعقدات الفلزية وذلك من تفاعل أيونات النيكل والنحاس والخاصين والكادميوم ثنائية الشحنة الموجبة والذهب و الكوبلت ثلاثي الشحنة والفضة احادي الشحنة وعزلها وتنقيتها وتنشيط بعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

٢. تشخيص تراكيب ليكاند آزو- المحضّر ومعقداته الفلزية بالوسائل التحليلية والتشخيصية المتاحة بُغية التعرف إلى مواقع التناسق المتاحة في الليكاند مضافا

إلى نتائج الأطياف الالكترونية لمحاليل هذه المعقدات، مشفوعةً بنتائج المعيارية المغناطيسية والتوصيل الكهربائي المولاري التي تساعد في إقترح الأشكال الفراغية للمعقدات الكلابية المحضرة.

٣. استخدام المعقدات المحضرة كمتحسسات في التفاعلات الضوئية المحفزة للملوثات المائية باستخدام الأشعة المرئية الناتجة من مصباح الزينون.

Experimental

٢. الجزء العملي

Chemicals

1.2 المواد المستعملة

استعملت مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة ومن شركات متعددة وبيبين الجدول أهم المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها .

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

Substance	Formula	Company	Purity %
2-Amino-4,5-dimethylthiazole	C ₅ H ₈ N ₂ SCl	SIGMA-ALDERICH	98
Ammonium acetate	CH ₃ CO ₂ NH ₄	Fluka	99
Cadmium(II)chloride.monohydrate	CdCl ₂ . H ₂ O	Fluka	99
Cobalt(II)chloride hexa hydrate	CoCl ₂ . 6H ₂ O	Riedel-deHaën	99
Copper(II) chloride di hydrate	CuCl ₂ . 2H ₂ O	Merck	99
Dimethyl formamide(DMF)	C ₃ H ₇ NO	Merck	99.5
Dimethyl sulfoxide(DMSO)	C ₂ H ₆ SO	B.D.H	98
Ethanol absolute	C ₅ H ₅ OH	J.T.Baker	99.9
4-Ethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	J&K	99
Hydrochloric acid	HCl	Himedia	99

Hydrogen tetrachloro gold tetrahydrate	$H(AuCl_4).4H_2O$	Merck	99
Mercuric chloride	$HgCl_2$	Fluka	99.9
Methanol	CH_3OH	Scharlal	99.9
Nickel(II) chloride hexa hydrate	$NiCl_2. 6H_2O$	Merck	99
1-Propanol	C_3H_8O	B.D.H	99
Sliver Nitrate	$AgNO_3$	Fluka	99
Sodium nitrite	$NaNO_2$	B.D.H	98
Sodium hydroxide	$NaOH$	B.D.H	98
Zinc(II) chloride	$ZnCl_2$	Merck	99
Zinc oxide	ZnO oxide	B.D.H.oxide	ZnOoxide

Instruments

3.2 الأجهزة المستعملة

تم استعمال الأجهزة الآتية في إنجاز القياسات التجارب و اجراء التحليلات المطلوبة والطيفية والخواص المغناطيسية لليكاند المُحضر ومعقداته الفلزية واثبات مدى فعالية هذه المعقدات كمتحسسات ضوئية و كما مبين في الجدول الاتي :

جدول (٢-٢) الاجهزة المستعملة

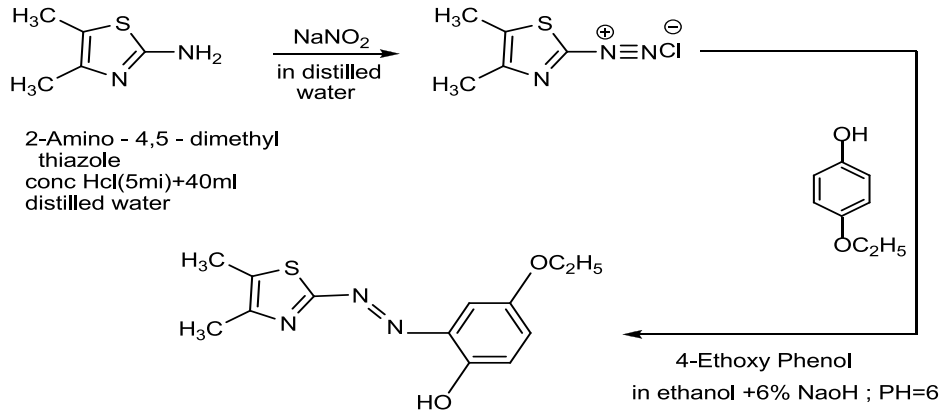
ت	اسم الجهاز	الملاحظات
١	الميزان الحساس	تم ضبط الأوزان المطلوبة من الليكاند وأملاح الأيونات الفلزية والمواد الأخرى المستعملة بواسطة الميزان

	الكهربائي الحساس ذي اربع مراتب عشرية, و موديل Sartorius GMBH لشركة الالمانية في قسم الكيمياء /كلية التربية/جامعة القادسية.	
٢	قيست درجات انصهار المركبات المحضرة الصلبة باستعمال الجهاز Electrothermal 9300 M.P في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.	قياس درجة الانصهار
٣	سُجِلت أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاند ومعقداته الفلزية الصلبة باستعمال الجهاز T80- PG- Spectrophotometer في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.	جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-VIS. Specrophotometer
٤	سُجِلت أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر ومعقداته الفلزية في حالتها الصلبة ومزجه مع بروميد البوتاسيوم باستعمال الجهاز Shimadzu FT-IR 8400S spectrophotometer في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء
٥	تم قياس طيف الرنين المغناطيسي النووي لليكاند المحضر وبعض معقداته الفلزية المحضرة باستعمال جهاز :- BAMX400 MHZ Spectrophotometer في جامعة أصفهان في الجمهورية الإسلامية الإيرانية.	جهاز مطيافية بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹ H-NMR
٦	سُجِلت أطيف الكتلة لليكاند المُحضر وبعض معقداته الفلزية المحضرة باستعمال جهاز Shimadzu agilent technologies 5975C- في جامعة اصفهان في الجمهورية الاسلامية الايرانية	مطيافية الكتلة Mass spectra
٧	عُيُنِت نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين (C.H.N.S) لليكاند و معقداته الفلزية المحضرة باستعمال جهاز :- LECO 923 USA في جامعة اصفهان الجمهورية الاسلامية الايرانية .	التحليل الدقيق للعناصر
٨	يستعمل هذا الجهاز لفصل العينات السائلة عن المواد الصلبة وذلك بخاصية الطرد المركزي بسرعه تتراوح بين (٦٠٠٠-٣٨٠٠ rpm) ولأوقات محددة في جامعة القادسية /كلية العلوم / قسم الكيمياء .	جهاز الطرد المركزي- Centerifuge CL008
٩	تم قياس التوصيل الكهربائي المولاري لمحاليل المعقدات الفلزية المحضرة و المذابة في ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت DMSO باستعمال الجهاز Cond.720(WTW) ذو قطب البلاتين في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية Molar conductivity measurment
١٠	قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكليبتية الصلبة في درجة حرارة الغرفة باستعمال الجهاز :- Balance Magnetic Susceptibility Model-M.S.B Auto باتباع طريقة فراادي في قسم الكيمياء/جامعة النهدين / كلية العلوم.-	القياسات المغناطيسية Magnetic Measurements
١١	تم استعمال مصباح زينون خلال التجارب في التحلل الكيمياضوي للمادة ٤-نايترو أنلين في ضوء أشعة مرئية متولدة من مصباح زينون ذي قدرة 5000k canbus 50 W يعمل على ١٢ فولت وللحصول على الفولتية المطلوبة تم استخدام جهاز قدرة (power supply) لتحويل الفولتية من 220 v إلى 12 v .	مصباح زينون Xenon Lamp
١٢	استخدم جهاز المسخن الكهربائي والمحرك المغناطيسي لتحضير الليكاند ومعقداته الفلزية الصلبة وهو من نوع LabTech كوري المنشأ في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.	المسخن والمحرك الكهربائي Hot plate & Magnetic Stirrer
١٣	تم تجفيف الليكاند ومعقداته الفلزية باستعمال فرن من نوع LabTech كوري المنشأ في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة القادسية.	الفرن الكهربائي Electrical furnace
١٤	يستخدم هذا الجهاز لبيان مدى استقرارية هذه المعقدات بدرجات حرارة عالية نسبيا بالاعتماد على خاصية فقدان الحرارة الوزني وكذلك يوضح سرعة فقدان الوزني بدلالة الزمن. وتم استخدام هذا القياس بجامعة تربية مدرس إيران Tarbbiat Modars Iran Universty ومنشأ الجهاز England -pL-TG	التحليل الحراري الوزني Thermo-Gravity Analysis/ derivate Thermo Gravity
١٥	يستخدم هذا الجهاز لأخذ صورة مكبرة جدا لعينه ما باستخدام حزمة الكترونية مسلطة على سطح المادة حيث يمكن من خلالها رؤية أبعاد نانوية للجسيمات . وتم القياس في جامعة أصفهان الجمهورية الإسلامية	المجهر المسح الإلكتروني Scanning Electron Microscopy

		الإيرانية ومنشا الجهاز امريكي (kyky EM3200).
١٦	جهاز حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction	لمعرفة الطبيعة البلورية للمعدات فان التقنية الانحراف للأشعة السينية بزوايه محددة تتيح معرفة الخواص البلورية وإشكال البلورية الهندسية والمسافات بين الذرات كذلك لقياس الحجم البلوري لمعادلة شيرر (schirrer) وتم القياس في جامعة بغداد/ كلية العلوم/ قسم علم الأرض.
١٧	جهاز الأشعة المرئية وال فوق بنفسجية UV-Vis spectroscopy	لإثبات التراكيز المجهولة أستخدم هذا الجهاز لتحديد الطول الموجي الأعظم و تم اجراء القياس في جامعة القادسية/ كلية العلوم/قسم الكيمياء ، ومنشا الجهاز (Shimadzu UV-Visb 1650 pc).

4.2 تحضير الليكاند ٢-[٢-(٤،٥-ثنائي مثيل ثيازوليل) ازو]-٤-ايثوكسي فينول (DMeTAEP)

تم تحضير صبغة الثيازوليل ازو أعلاه (DMeTAEP) بالاعتماد على الطريقة المقترحة من قبل الباحثين Shibata^(٢٠٧) والعادلي^(٢٠٨) مع اجراء بعض التحويلات على طريقة العمل إذ أذيب 1.28 غرام (0.01 مول) من 2-امينو ٤،٥-ثنائي مثيل ثيازول في مزيج مكون من 5 مل حامض الهيدروكلوريك (37%) و 40 مل من الماء المقطر وبرد المزيج الى درجة حرارة 0-5 م° واضيف اليه محلول [0.83 غرام (0.012 مول)] من نترتيت الصوديوم المذاب في 25 مل من الماء المقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر ولمدة ٣٠ دقيقة و مراعاة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5 م° ترك المحلول ليستقر لمدة 20 دقيقة لإتمام عملية الازوتة بعد ذلك أضيف محلول الديازونيوم هذا قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى محلول 1.4 غرام (0.01 مول) من 4 – ايثوكسي فينول المذاب في ٥٠ مل من الايثانول مضافاً إليه ١٨ مل من هيدروكسيد الصوديوم المحضر (٦ غرام من هيدروكسيد الصوديوم مذاب في ١٠٠ مل ماء مقطر) وعند إضافة محلول ملح كلوريد الديازونيوم الى محلول الفينول القاعدي مع التبريد والتحريك المستمر لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي المحمر و ترك المزيج لمدة ساعة واحدة بدرجة حرارة (0-5) م° ثم تم اضافته الى ٢٠٠ مل من الماء المقطر و برد المحلول و ترك لمدة ساعتين ورشح وغسل الراسب بالماء المقطر مرات عديدة واعيدت بلورته باستخدام محلول الايثانول المطلق ثم جفف الراسب باستخدام فرن حراري بدرجة حرارة (٦٠) م° لبضع ساعات. تم احتساب النسبة المئوية للنتائج فكانت ٨٢% و درجة انصهاره ١٧٨ م° ويوضح المخطط (1-2) عمليتي الازوتة والإزدواج :-



مخطط (1-2) تحضير الليكاند ٢-(٢/٥،٤)-ثنائي مثيل ثيازوليل (ازو)-٤-ايثوكسي فينول (DMeTAEP)

preparation of buffer solution

5.2 تحضير المحاليل المنظمة

تم تحضير المحاليل المنظمة بتركيز (0.01) مولاري من اذابة 0.7708 غرام من خلات الامونيوم في لتر من الماء المقطر الخالي من الايونات (DDW).

Preparation of metal salts solution

6.2 تحضير محاليل املاح الفلزات

حضرت محاليل املاح الفلزات وذلك باذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي في المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة (2-5) وبتراكيز تتراوح ما بين $(10^{-5}-10^{-2})$ مولاري ثم انتخبت التراكيز الفضلى من بينها .

Preparation of ligand solution

7.2 تحضير محلول الليكاند

حضر محلول الليكاند (DMeTAEP) من اذابة الوزن المطلوب من الليكاند العضوي والمحضر في الفقرة (2-٤) من هذا الفصل في الايثانول المطلق وفي تراكيز مماثلة لتراكيز املاح الفلزات المذكورة في الفقرة (2-5) .

Preparation of standard solutions

8.2 تحضير محاليل القياس الطيفي

تم مزج محلول ملح كل فلز من الفلزات قيد الدراسة المذابة في المحلول المنظم مع مايقابلها من الحجم والتركيز نفسيهما من محلول الليكاند المذاب في الايثانول المطلق ضمن مدى التركيز المذكور في الفقرتين (2-5) و(2-6) من هذا الفصل .

Mole Ratio

9.2 النسبة المولية

لغرض حساب نسبة الفلز: ليكاند [L:M] تم اعتماد طريقة النسبة المولية حيث قيست الامتصاصية المولارية لمجموعة من المحاليل عند افضل تركيز حيث احتوت هذه المحاليل 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 المولارية على الاحداثي الصادي ، وسوف نتطرق الى ذلك بالتفصيل لاحقا.

10.2 تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعقدات الفلزية

. Detrmination calibration curves of metal complexes

بعد الحصول على الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) من خلال إجراء المسح الطيفي للمعقدات ، حضرت مجموعة من المحاليل بتركيز (1x10⁻⁵-1x10⁻⁴) مولاري لكل من الليكاند والايونات الفلزية قيد الدراسة حيث خلطت حجوم متكافئة لكليهما وتم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل منها ومن ثم رسمت العلاقة بين التركيز وقيم الامتصاصية اذ كانت علاقة خطية مطاوعة لقانون لامبرت-بير وتبين من ذلك أن التراكيز الفضلى لليكاند(DMeTAEP) هي (2.0x10⁻⁴-1.0x10⁻⁴) مولاري

11.2 تحضير المعقدات الفلزية الصلبة Preparation of metal complexes

بعد التوصل الى الظروف الفضلى من تركيز ونسبة مولية والمبينة في الفقرتين (8.2) و (9,2) تباعاً لكل من الليكاند مع محاليل املاح الفلزات الانتقالية ، حيث حضرت المعقدات بنسب مولية مختلفة [L:M] و [2L:M] من اضافة الكمية المحسوبة من الليكاند المذابة في الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى الكمية المحسوبة من الملح المذابة في المحلول المنظم مع ملاحظة التغير اللوني عند لحظة المزج بعد ذلك سخن المزيج لمدة ٣٠ دقيقة عند درجة حرارة ٦٠ م و غسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الايثانول و ذلك للتخلص من المواد العضوية غير المتفاعلة و عيدة بلورة المعقدات المحضرة بالايثانول المطلق و بعد ذلك تم احتساب النسبة المئوية و درجة الانصهار لكل المعقدات الفلزية المحضرة و الجدول التالي يبين النسب المضافة من الليكاند و الملح للمعقدات المحضرة :

جدول (٢-٣) النسب المضافة من الليكاند و الفلز

ت	اسم المعقد	كمية الليكاند	كمية الملح	لون المعقد
١	تحضير معقد الكوبلت(III) [Co (L) ₂]Cl	0.٥٥٤٧ غرام (٢ ملي مول)	0.237 غرام (١ ملي مول)	البنّي
٢	تحضير معقد النيكل (II) [Ni (L) ₂].H ₂ O	0.٥٥٤٧ غرام (٢ ملي مول) اضافة (مول)	0.238 غرام (١ ملي مول)	اخضر مزرّق
٣	تحضير معقد النحاس(II) [Cu (L) ₂]	5547 غرام (٢ ملي مول)	0.171 غرام (١ ملي مول)	اخضر
٤	تحضير معقد الخارصين(II) [Zn (L) ₂]	0.5547 غرام (٢ ملي مول)	0.136 غرام (١ ملي مول)	الازرق
٥	تحضير معقد الفضة(I) [Ag (L) (H ₂ O)]	2773 غرام (١ ملي مول)	1698 غرام (١ ملي مول)	بنفسجي
٦	تحضير معقد الذهب(III) [Au (L) Cl] Cl	0.2773 غرام (١ ملي مول)	0.3434 غرام (١ ملي مول)	بنفسجي محمّر
٧	معقد الكاديوم (II) [Cd (L) ₂]	0.5547 غرام (٢ ملي مول)	0.201 غرام (١ ملي مول)	ازرق مخضر
٨	معقد الزئبق (II) [Hg (L) ₂].H ₂ O	0.5547 غرام (٢ ملي مول)	0.271 غرام (١ ملي مول)	اخضر

12.2 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.

13.2 القياسات الطيفية للمعقدات Spectral measurements of complexes

شخصت المعقدات المحضرة من خلال اجهزة قياس الاطياف الالكترونية (طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية). (UV-VIS) ومطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وجرى تسجيل اطياف ال(IR) لهذه المركبات على شكل اقراص صلبة من بروميد البوتاسيوم (KBr) عندالمدى (4000-400) سم⁻¹ وكذلك اجريت قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية.(UV-VIS) لمحاليل الليكاند والمعقدات المحضرة والمذابة في الايثانول بتراكيز تتراوح (1×10^{-4} - 2×10^{-4}) مولاري باستعمال خلايا من نوع كوارتز ذات طول مسار 1سم وتم اجراء القياسات عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max})، كما تم دراسة اطياف بروتون الرنين المغناطيسي النووي (¹H-NMR) لليكاند المحضر (DMeTAEP) و معقد النحاس وباستعمال TMS كمرجع وكذلك سجلت اطياف الكتلة Mass spectra لليكاند المحضر وبعض معقداتهما الفلزية(معقدي الكاديوم و الكوبلت). وكذلك قياس مجهر المسح الالكتروني (SEM) و التحليل الحراري الوزني (TGA) و حيود الاشعة السينية (XRD).

14.2 قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Measurement

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

15.2 الحساسية المغناطيسية Magnatic susceptibility

أجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكلابية الصلبة عند درجة حرارة 25 م⁰ 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). ومن ثم تم تحويل قيم الحساسية المذكورة الى الحساسية المولارية (X_M) ومن ثم تحويلها 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 الاتي:

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

إذ تمثل كل من

T = درجة الحرارة المطلقة

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

16.2 دراسة تأثير المذيب Study the effect of the Solvent

تم استعمال مذيبات مختلفة لغرض دراسة تأثير تغير المذيب على الليكاند (DMeTAEP) حيث استعملت مذيبات الايثانول والميثانول وثنائي مثيل فورم أميد وثنائي مثيل اوكسيد الكبريت و1-بروبانول . وعند التركيز (10×10^{-3}) مولاري عند درجة حرارة المختبر وذلك بإذابة وزن معين من الليكاند في المذيب المستخدم ثم استخدام جهاز UV-VISB لمعرفة التغير في الامتصاص المولاري والطول الموجي الاعظم .

١٧,٢ الدراسات الضوئية Photo studies

١,١٧,٢ تحضير منحنى المعايرة Determination of calibration curve

تم عمل منحنى المعايرة للمادة PNA من خلال تحضير سلسلة من المحاليل ابتداءً من المحلول الام الذي يكون ذو تركيز ٥٠٠ ملغم /لتر باستعمال الايثانول كمذيب حيث كان مدى التراكيز لمنحنى المعايرة (٣ ملغم /لتر – ٢٥ ملغم /لتر)

٢,١٧,٢ تحضير العامل المساعد الضوئي المحسس

Preparation of sensitized photocatalyst

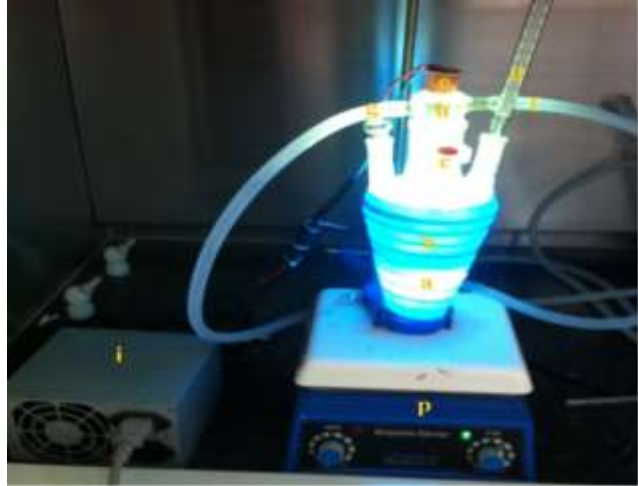
اخذ 0.6 غم من المعقدات الفلزية المحضرة وأذيبت في 100 مل من الايثانول ثم اضيف الى المحلول 4 غم من ZnO ثم سعد المزيج لمدة ساعتين بدرجة حرارة 70 درجة مئوية بعد ذلك تم غسل الراسب ثلاث مرات بواسطة الايثانول للتخلص من جزيئات المعقد غير الممتزجة ثم جفف الراسب بدرجة حرارة 100 درجة مئوية.

Photo reactor

٣,١٧,٢ المفاعل الضوئي

يتكون المفاعل الضوئي من مصباح زينون (ذو قدرة ٥٠ واط) لتوليد الضوء المرئي ومجهز بمزود لتنظيم فولتية المصباح و كذلك يتكون من جاكيت مائي لتبريد المصباح و ابقاء درجة حرارته ثابتة و تم صنع خلية المفاعل الضوئي من زجاج الباييركس المقاوم للحرارة والكسر حيث كانت مزودة باربعة فتحات خاصة بسحب النماذج و المحرار و قطب لقياس الدالة الحامضية (pH) و امرار غاز الاوكسجين اما الفتحة الرئيسية الخامسة تكون للمصباح وفيها فتحتان لدخول و خروج الماء للحفاظ على درجة حرارة المصباح طيلة فترة التشعيع ، وكما في الشكل ادناه

a= خلية المفاعل الضوئي
b= مصباح زينون (شكل ٢-٢)
c= فتحة سحب النموذج
d= محرار
e= سدادة مطاطية
f= فتحة خروج الماء
g= فتحة دخول الماء
h= غطاء مائي
i= power supply
p= hot plate



شكل (١-٢) مكونات المفاعل الضوئي



شكل (٢-٢) مصباح الزينون

١٧,٢, ٥ التطبيقات الضوئية

Photo application

درست الفعالية الضوئية للمعقدات باستخدامها كمتحسسات في التفاعل الضوئي لمادة PNA اضيف ١ غم من ZnO المحسس الى 250 مل من ١٠ ملغم /لتر من PNA وتوضع في الخلية تم تصميمها و تصنيعها لأول مرة محلياً و كانت بدرجة حرارة المحلول 30 درجة مئوية و عند PH الطبيعية للمادة و كما موضحة في الشكل (١,٢) :-

مزج المحلول لمدة نصف ساعة في مكان مظلم من اجل حدوث عملية الامتزاز والامدصاص وتم تعريض المحلول لاشعاع مصباح الزينون لمدة ساعتين و تم اخذ 3 مل من النموذج المشع وفصل بواسطة جهاز الطرد المركزي ثم حسبت النسبة المئوية الكمية المزالة من PNA بواسطة المعادلة (١,٢) التالية :-

$$\text{Removal \%} = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad \text{-----1-2}$$

إذ ان :-

C_0 = التركيز الابتدائي الى PNA
 C = التركيز بعد التشعيع

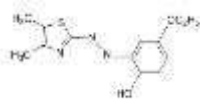
١,٣ :- بروتون اطياف الرنين النووي المغناطيسي

١,١,٣ :- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (DMETAEP)

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمركب الازو (DMETAEP) باستخدام ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت DMSO كمذيب و TMS كمرجع قياسي حيث اظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية 8.8 ppm تعود الى بروتون مجموعة الهيدروكسيل في حين ظهرت حزمة ثلاثية عند الازاحة الكيميائية من 1.23-1.32 ppm تعود الى بروتون مجموعة المثل (CH₃) في مجموعة الايثوكسي (O-CH₂-CH₃) بينما الحزمة المتعددة عند الازاحة الكيميائية 3.84-3.98 ppm تعود الى بروتونات مجموعة المثل (CH₃) في مجموعة الايثوكسي اما الحزمة الاحادية عند الازاحة الكيميائية 6.66-6.63 ppm فهي تعود الى البروتونات H₃ و H₅ لحلقة الفنيل وأما الحزمة الثنائية عند الازاحة الكيميائية 6.70-6.72 ppm فتعود الى بروتون H₆ لحلقة الفنيل بينما الحزمة المتعددة عند

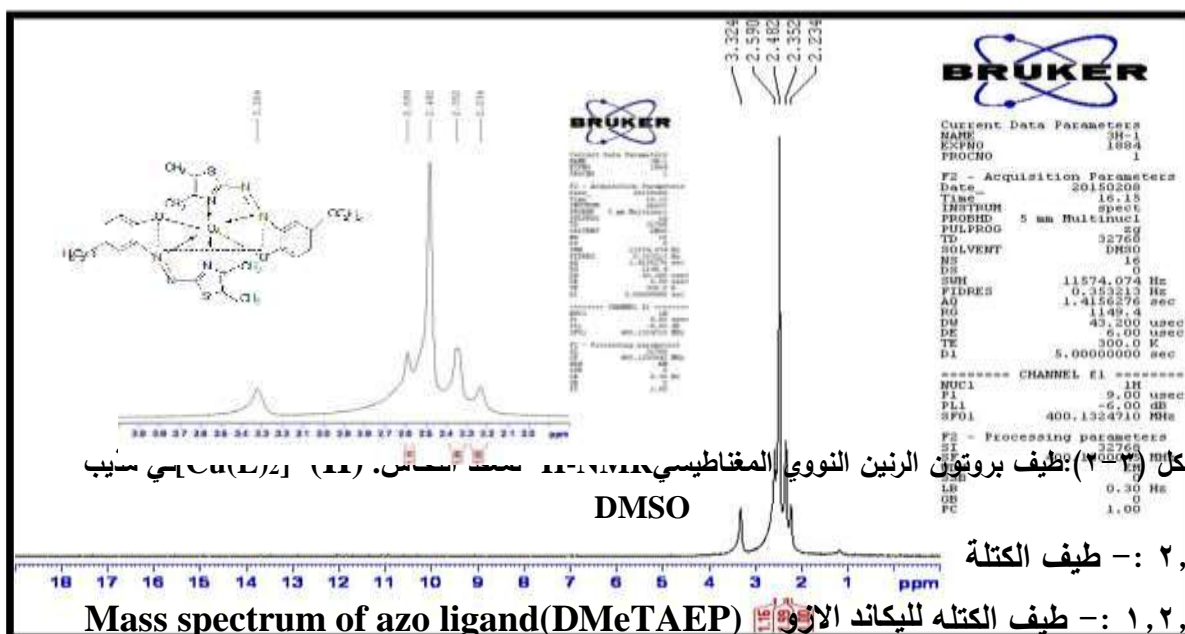


الازاحة الكيميائية 2.1-2.4 ppm والحزمة الثلاثية عند 2.48-2.65 ppm تعود الى بروتونات مجاميع الميثيل في الموقع 4 و5 في حلقة الثيازول⁽²⁰⁹⁾. وكما مبين في الشكل (3-1):



شكل (3-1): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR للليكاند (DMeTAEP) في مذيب DMSO

١,٢,٣ :- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لمعدن النحاس (II) [Cu(L)₂] باستخدام DMSO كمذيب و TMS كمرجع وبالمقارنة مع ما ورد في الادبيات^(٢١٠) فقد تبين لنا عدم ظهور حزمة مجموعة الهيدروكسيل (OH) دلالة على اشتراكها بالتناسق بسبب فقدان بروتونها وتكوين معدن النحاس (II) كما حدث تغير في الشدة والموقع للحزم مقارنة مع طيف الليكاند وببين الشكل (3-2) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدن النحاس (II)



اعطى الليكاند (DMeTAEP) مجموعة من الذروات الموضحة في الشكل (3-3) ووضحت التجزؤات الكتلية المقترحة لليكاند اعلاه في المخطط (3-2) حيث ظهرت ذروة رئيسية عند m/z^+ = 277.2 وبوفرة نسبية (28.5%) تعود الى الوزن الجزيئي لليكاند $[C_{13}H_{15}N_3SO_2]$ في حين ظهرت ذروة عند m/z^+ = 249.1 وبوفرة نسبية (2%) تعود الى الايون $[C_{13}H_{15}N_3SO_2]^+$ اما الذروة عند m/z^+ = 228.1 وبوفرة نسبية (90.4%) فهي تعود الى الايون $[C_{13}H_{14}NSO]^+$

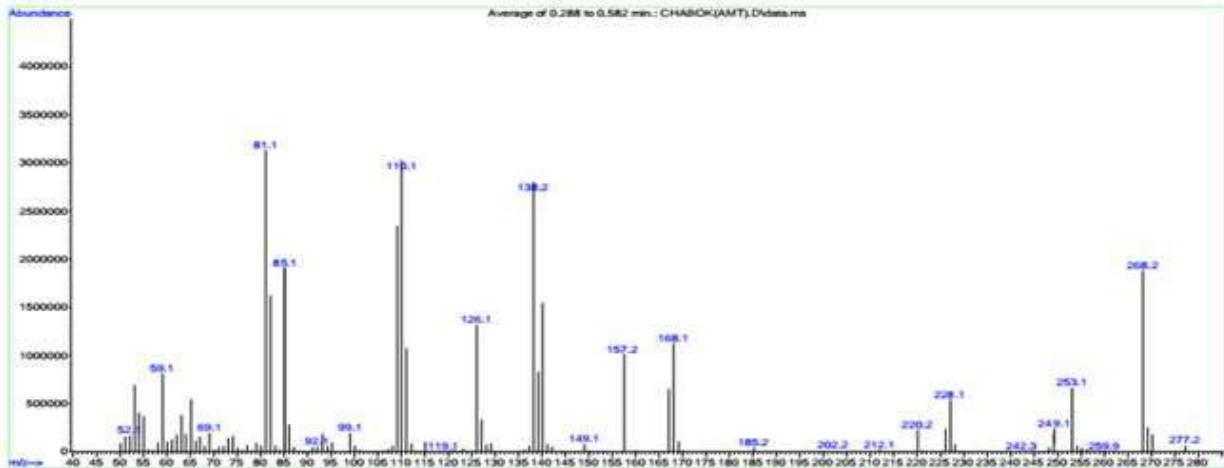
وظهرت ذروة عند $m/z^+ = 157.1$ وبوفرة (31.1%) تعود الى الايون $[C_9H_7NS]^+$ اما الذروة عند $m/z^+ = 85.1$ وبوفرة (14.6%) تعود الى الايون $[C_3H_3NS]^+$ كما اظهر الطيف ذروة عند $m/z^+ = 81.1$ وبوفرة (100%) تعود الى الايون $[C_6H_9]^+$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 52.1$ وبوفرة (89.2%) تعود الى الايون $[C_4H_4]^+$. ويوضح الجدول (1-3) نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (DMeTAEP)

جدول (1-3) نواتج التجزؤ الكتلي لليكاند (DMeTAEP)

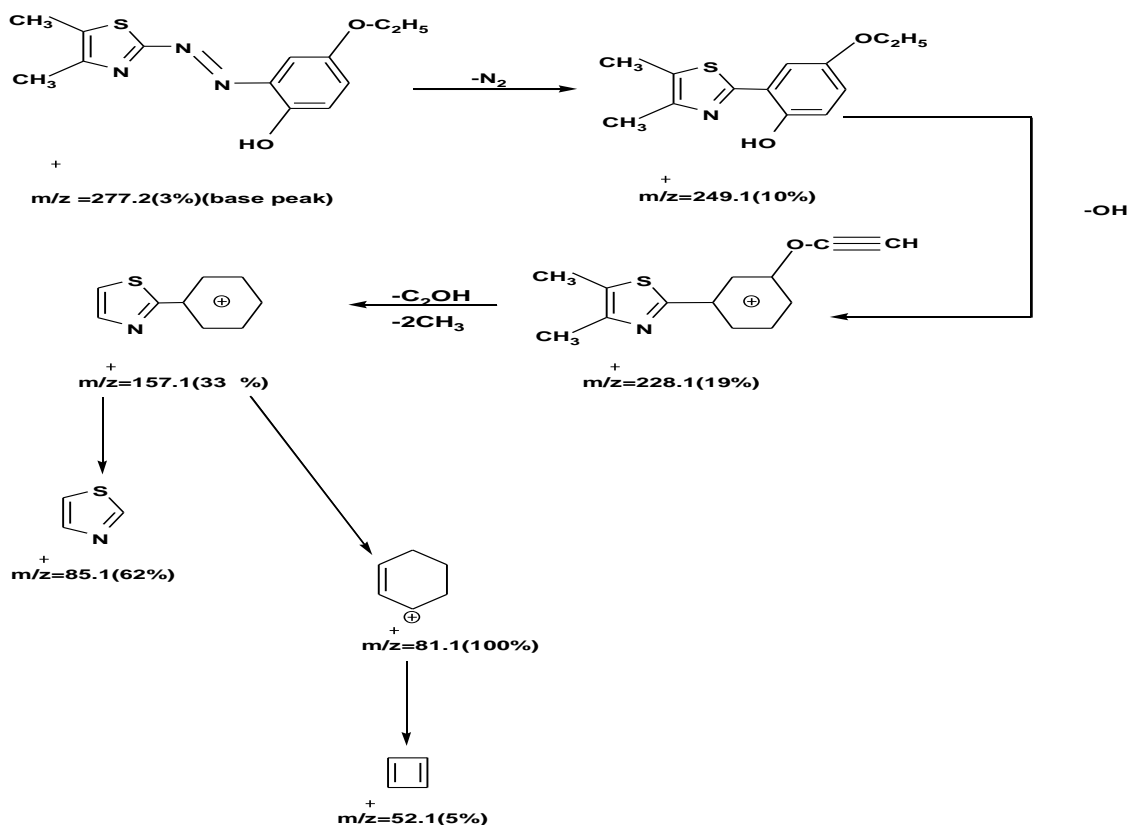
Fargment	m/z^+ Exact mass	Relative Abundance(%)
Parent ion $[C_{13}H_{15}N_3SO_2]$	277.2	3
$[C_{13}H_{15}N_3SO_2]^+$	249.1	10
$[C_{13}H_{14}NSO]$	228.1	19
$[C_9H_7NS]^+$	157.1	33
$[C_3H_3NS]$	85.1	62
$[C_6H_9]^+$	81.1	100
$[C_4H_4]^+$	52.1	0



File: C:\MSDCHEM3\DATA\Snapshots\BSB\CHABOK(AMT).D
 Director: [BSB2]
 Acquired: 1 Jun 2015 10:22 using AcqMethod: 01651
 Instrument: MSD Direct Probe
 Sample Name:
 Misc Info:
 Vial Number: 1



شكل (3-3): طيف الكتلة لليكاند (DMeTAEP)



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

(II) Mass spectrum of Co(III)Complex طيف الكتلة لمعقد الكوبلت ٢, ٢, ٣

سجل طيف الكتلة لمعقد الكوبلت (III) وقد اعطى مجموعة من الذروات والموضحة في الشكل (٣-٥) والمخطط (٣-٣) يوضح التجزؤات الكتلية المقترحة للمعقد اعلاه حيث اعطى ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 644.6$ وبوفرة نسبية (5.6%) تعود الى الوزن الجزيئي للمعقد اعلاه $[C_{26}H_{28}N_6S_2O_4ClCo]$ و اظهر طيف الكتلة ذروة عند $m/z^+ = 268$ وبوفرة نسبية (38.4%) تعود الى الايون $[C_{13}H_{14}NSO_2]^+$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 227.2$ وبوفرة نسبية (51.1%) تعود الى الايون $[C_{13}H_{10}NSO]^+$ بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 171.8$ وبوفرة (5.5%) الى الايون $[C_{10}H_7NS]^+$ كما تعود الذروة عند $m/z^+ = 85.1$ وبوفرة (33.7%) الى $[C_3H_3NS]$ وكذلك اظهر الطيف ذروة عند $m/z^+ = 58.0$ بوفرة (91.1%) تعود الى $[C_4H_{10}]^+$ في حين اعطى طيف المعقد اعلاه ذروة عند $m/z^+ = 67.2$ وبوفرة (100%) تعود الى $[C_5H_7]^+$ و الجدول (2-3) يوضح نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكوبلت (III).

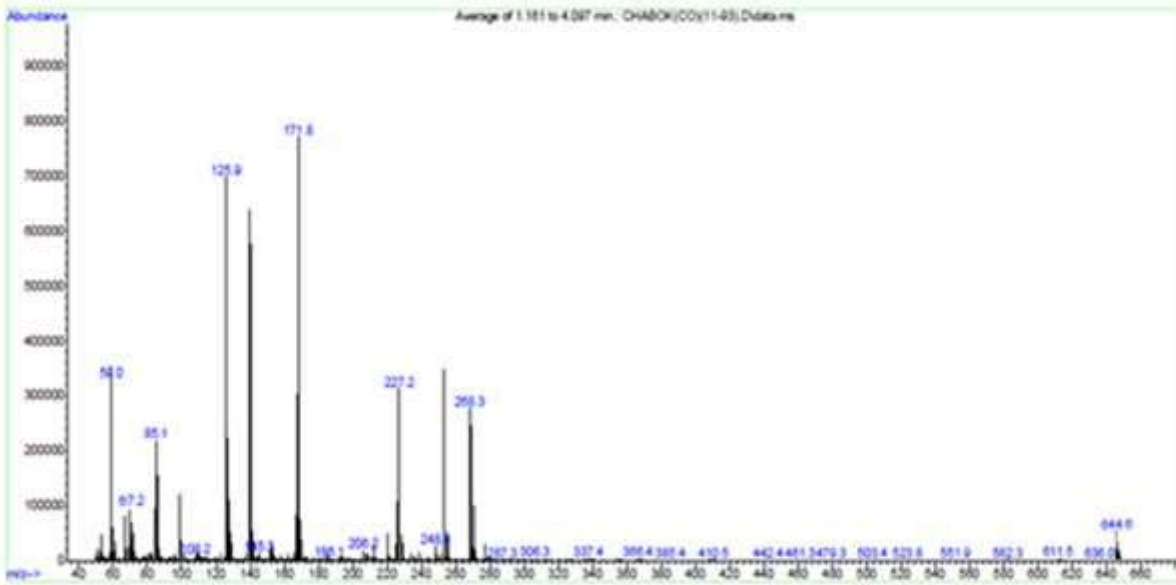
جدول (2-3) نواتج التجزؤ الكتلي لمعقد الكوبلت (III)

Fargment	m/z^+ Exact mass	Relative Abundance(%)
Parent ion	644.6	^

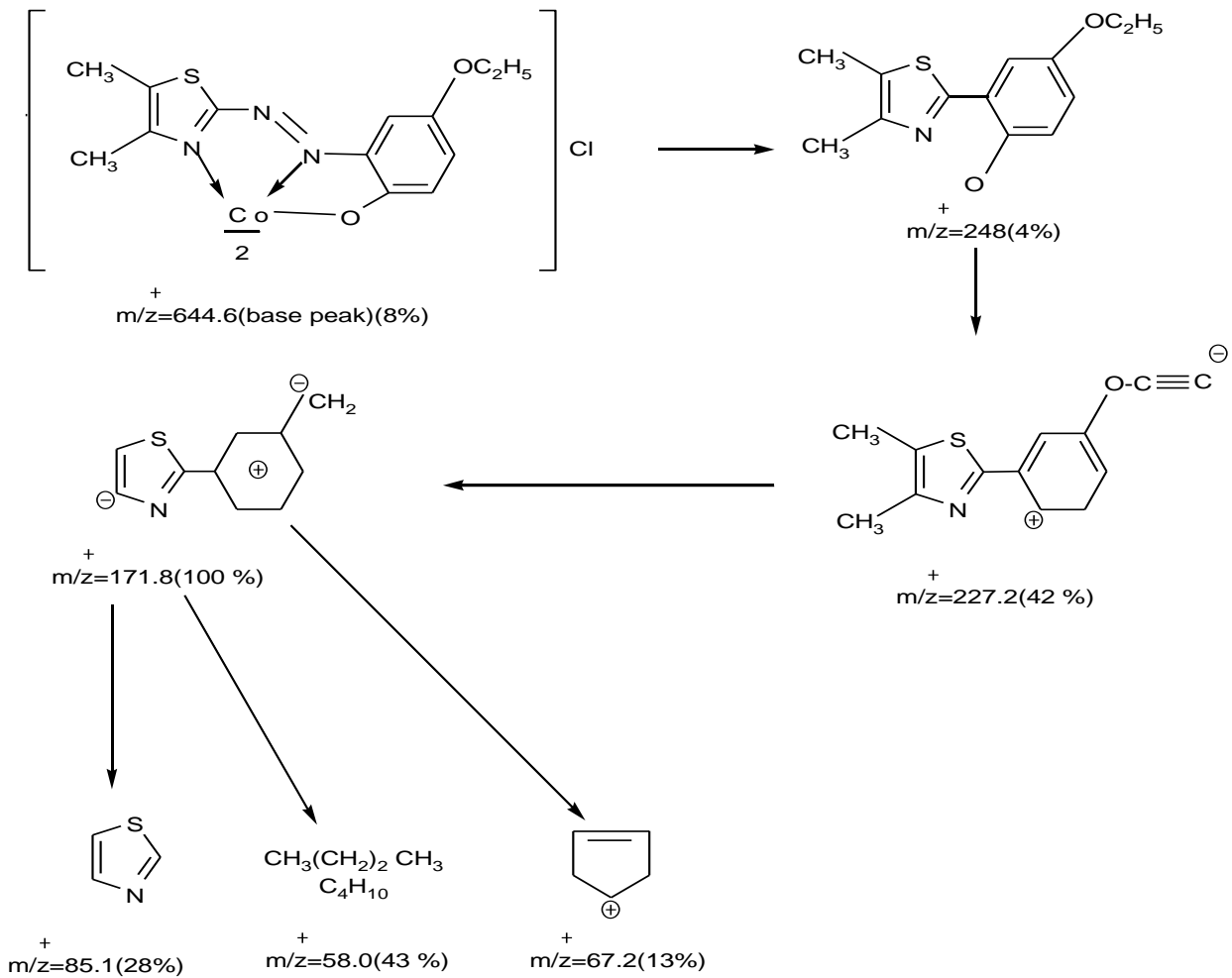
[C₂₆H₂₈N₆S₂O₄Co]		
[C₁₃H₁₄NSO₂]	٢٤٨	٤
[C₁₃H₁₀NSO]⁺	227.2	٤٢
[C₁₀H₇NS]⁺	171.8	100
[C₃H₃NS]	85.1	28
[C₄H₁₀]⁺	58.0	43
[C₅H₇]	67.2	13



..\msdchem1\3\DATA\CHABOK\COX(11-93).D
 Acquired : 18 Feb 2015 16:16 using AcqMethod low energy.M
 Instrument : MSD Direct Probe
 Sample Name:
 Misc info :
 Vial Number: 1



شكل (3-٤): طيف الكتلة لمعقد الكوبلت (III) [Co(L)₂]Cl



مخطط (3-2): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2]Cl$ (III)

٣, ٢, ٣ طيف الكتلة لمعقد الكاديوم (II) Mass spectrum of Cd(II) Complex

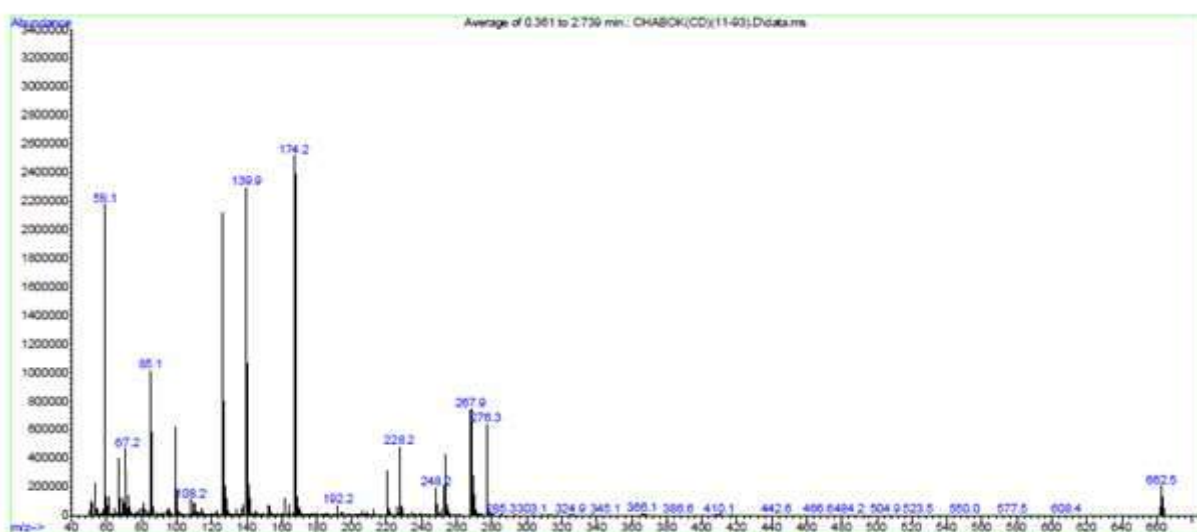
تم تسجيل طيف الكتلة لمعقد الكاديوم (II) حيث اعطى مجموعة من الذروات والموضحة في الشكل (3-6) والمخطط (3-4) يوضح التجزؤات الكتلية المقترحة لمعقد الكاديوم (II), $[C_{26}H_{28}N_6S_2O_4Cd]$ حيث اعطى ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 662.5$ وبوفرة نسبية (10%) تعود الى الوزن الجزيئي للمعقد اعلاه وظهرت ذروة عند $m/z^+ = 276.5$ وبوفرة نسبية (26%) تعود الى الايون $[C_{13}H_{15}NSO_2]^+$ في حين ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 248.2$ وبوفرة نسبية (8%) تعود الى $[C_{13}H_{14}NSO_2]^+$ كما ظهرت ذروة عند $m/z^+ = 226.2$ وبوفرة نسبية (20%) تعود الى الايون $[C_9H_7NSO]^+$ بينما تعود الذروة عند $m/z^+ = 174.2$ وبوفرة (100%) الى الايون $[C_{10}H_9NS]^+$ كما تعود الذروة عند $m/z^+ = 85.1$ وبوفرة (40%) الى $[C_3H_3NS]$ وكذلك اظهر الطيف ذروة عند $m/z^+ = 58.1$ وبوفرة (86%) تعود الى $[C_4H_{10}]$ في حين اعطى طيف المعقد ذروة عند $m/z^+ = 67.1$ وبوفرة (18%) تعود الى $[C_5H_7]^+$ والجدول (3-3) يوضح نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكاديوم (II)

جدول (3-3) نواتج التجزؤ الكتلي لمعقد الكاديوم (II)

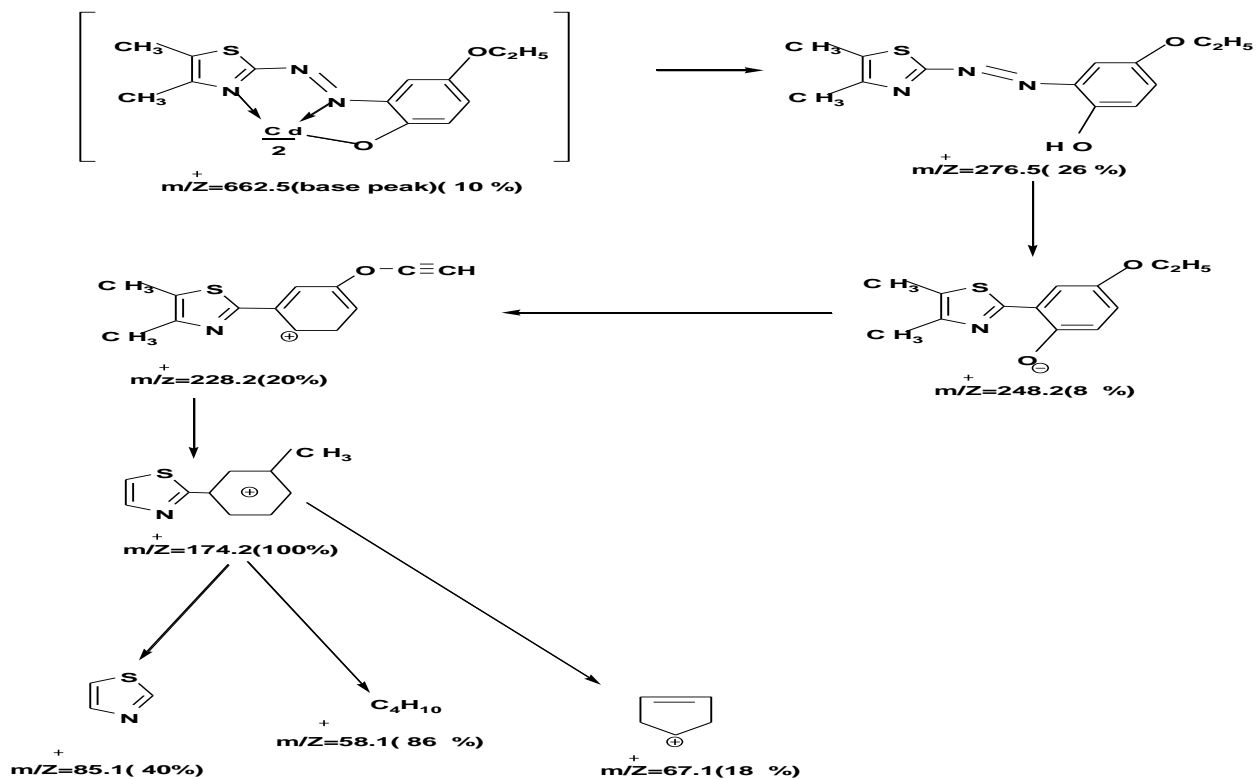
Fargment	m/z ⁺ Exact mass	Relative Abundance(%)
Parent ion [C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ O ₄ Cd]	662.5	١٠
[C ₁₃ H ₁₅ N ₃ SO ₂]	276.5	٢٦
[C ₁₃ H ₁₄ NSO ₂	248.2	٨
[C ₉ H ₇ NSO] ⁺	226.2	٢٠
[C ₁₀ H ₈ SN] ⁺	174.2	١٠٠
[C ₃ H ₃ NS]	85.1	٤٠
[C ₄ H ₁₀]	58.1	٨٦
[C ₅ H ₇]	67.1	١٨



MSDCHEM3\DATA\Snapshot\CHABOK(CD)(11-93).D
 Acquired : 18 Feb 2015 16:10 using AcqMethod low energy.M
 Instrument : MSD Direct Probe
 Sample Name:
 Misc Info :
 Vial Number: 1



شكل (3-٥): طيف الكتلة لمعقد الكاديوم (II) [Cd(L)₂]



مخطط (3-3): مسالك التجزؤ الكتلتي المقترحة لمعقد الكاديوم (II) $[Cd(L)_2]$

٣,٣ دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى

تعد عملية تأصر ليكاندات الأزو مع عناصر الجدول الدوري المختلفة والظروف الفضلى لتحضير هذه المعقدات وسلوك هذه الليكاندات مع العناصر في محاليلها المائية أو غير المائية موضع اهتمام ، فهناك الكثير من الدراسات الطيفية المختلفة الخاصة بهذا الجانب وأكثرها انتشاراً هي دراسات الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. سوف نتناول في الصفحات الآتية الظروف الفضلى للتراكيز والنسب المولية التي حددت لتحضير المعقدات الكيليتية الصلبة للأيونات الفلزية المنتخبة مع ليكاند الأزو الجديد ٢-[٢/٤-٥،٤-ثنائي مثيل ثيازوليل] أزو-٤-ايثوكسي فينول (DMETAEP).

١,٣,٣ اختيار أملاح الفلزات Metal salts selection

تم اختيار املاح الفلزات على درجة عالية من النقاوة وقد تم اختيار الأيون السالب لتلافي حدوث التداخلات الطيفية ورجحت الكلوريدات على غيرها من الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والبروميدات والكبريتات (ما عدا كلوريد الفضة لم يتم اختياره كونه صعب الإذابة في المحاليل المائية) (٢١١). وكان من الافضل أن تكون هذه المحاليل رائقة وخالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تسبب انعكاس الضوء أو امتصاصها وتشتته أثناء القياس الطيفي.

Buffer solution selection

٢,٣,٣ اختيار المحلول الدارئ

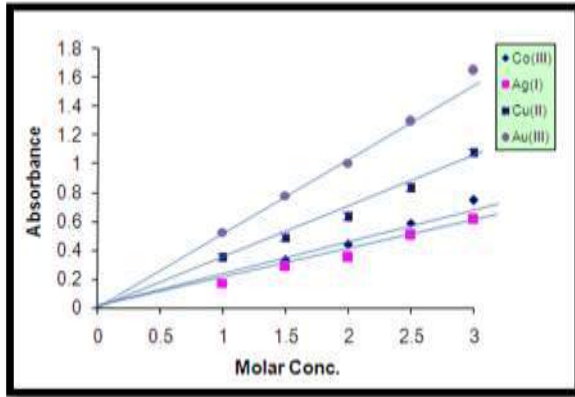
حضر محلول خلاات الامونيوم كما اشرنا في الفقرة (٤-٢) من الجزء العملي كونه من المحاليل الجيدة في اذابة الايونات الفلزية فضلاً عن نسبة استخلاصه العالية للمعدنات (٢١٢) بالمقارنة مع المحاليل المنظمة الأخرى مثل خلاات الصوديوم و ثنائي فتالات والسترات (٢١٣).

٣,٣,٣ تحديد التركيز الفضلي Optimum concentration determination

اختبرت تراكيز واسعها ما بين $(1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-2})$ مولاري لأيونات جميع العناصر المعنية بالدراسة، وقد اهلقت 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 أو خارجة عن مواقع القياس الطيفي. وعلى الرغم من خضوع بعض التراكيز لقانون لامبرت-بير لكنها غير كفوءة للقيام بدراسة وافية وذلك لكونها غير ملونة تقريباً كما في حالة التراكيز المنخفضة وهي (1×10^{-1}) مولاري ولعدم تحسسها من قبل الجهاز تم استبعادها. ولقد تبين لنا أن التراكيز الواجب العمل بها هي من ضمن المدى $(1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-4})$ مولاري لكل أيون فلزي حيث يوضح الشكلان (٧-٣) و(٨-٣) العلاقة الخطية لمنحني المعايرة للتراكيز المختارة لمحاليل مزج هذه الايونات الفلزية مع الليكاند (DMeTAEP) والامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) وقد أدرجت القيم المستحصلة في الجدول (٤-٣)

جدول (٤-٣): الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزيه قيد الدراسة مع الليكاند (DMeTAEP)

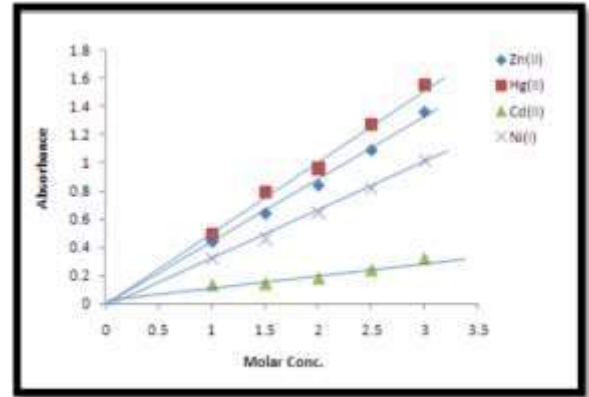
Metal Ion Complex(λ_{max})nm	Molar Conc. $\times 10^{-4}$				
	1	1.5	٢,٠	2.5	٣,٠
Co(III) (439)	0.17	0.33	0.44	0.59	0.75
Ni(II) (630)	0.22	0.40	0.62	0.79	1.02
Cu(II) (655)	0.20	0.42	0.63	0.83	1.08
Zn(II) (619)	0.24	0.51	0.76	1.09	1.36
Cd(II) (617)	0.49	0.79	0.96	1.28	1.56
Hg(II) (631)	0.22	0.40	0.62	0.79	1.02
Ag(I) (609)	0.10	0.23	0.35	0.50	0.61
Au(III) (481)	0.33	0.68	1.01	1.29	1.65



المختارة لكل من أيونات العناصر الفلزية و
Co(III), Cu(II), Ag(I) و Au(III) مع

الليكاند (DMeTAEP)

Metal:Ligand ratio determination



التراكيز المختارة لكل من أيونات العناصر

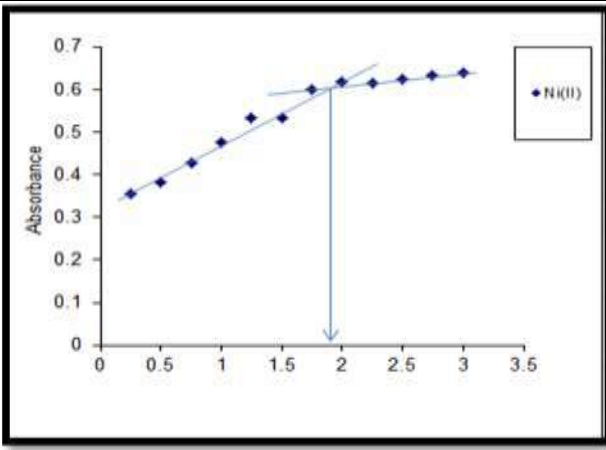
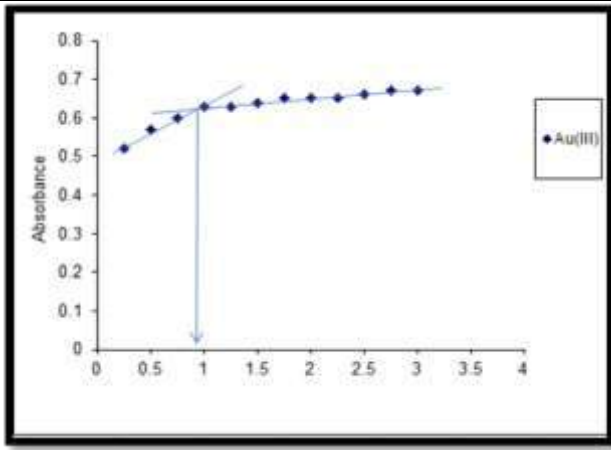
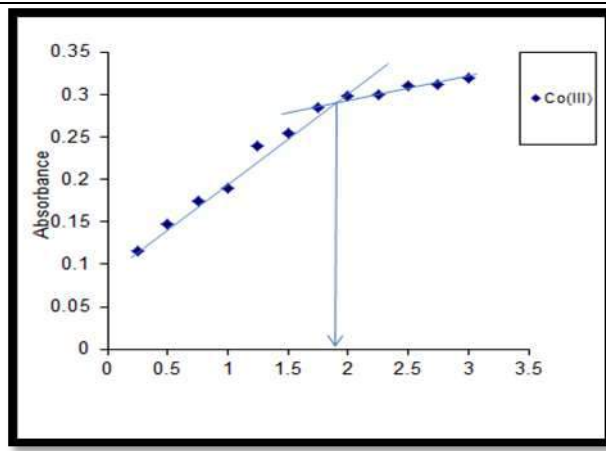
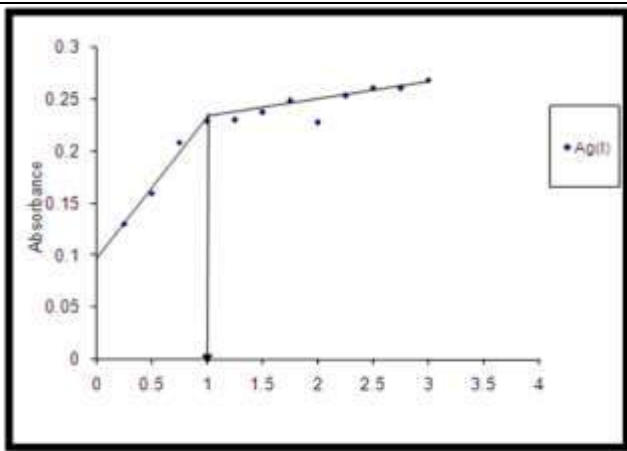
الفلزية Zn(II), Ni(II), Cd(II) و Hg(II) مع

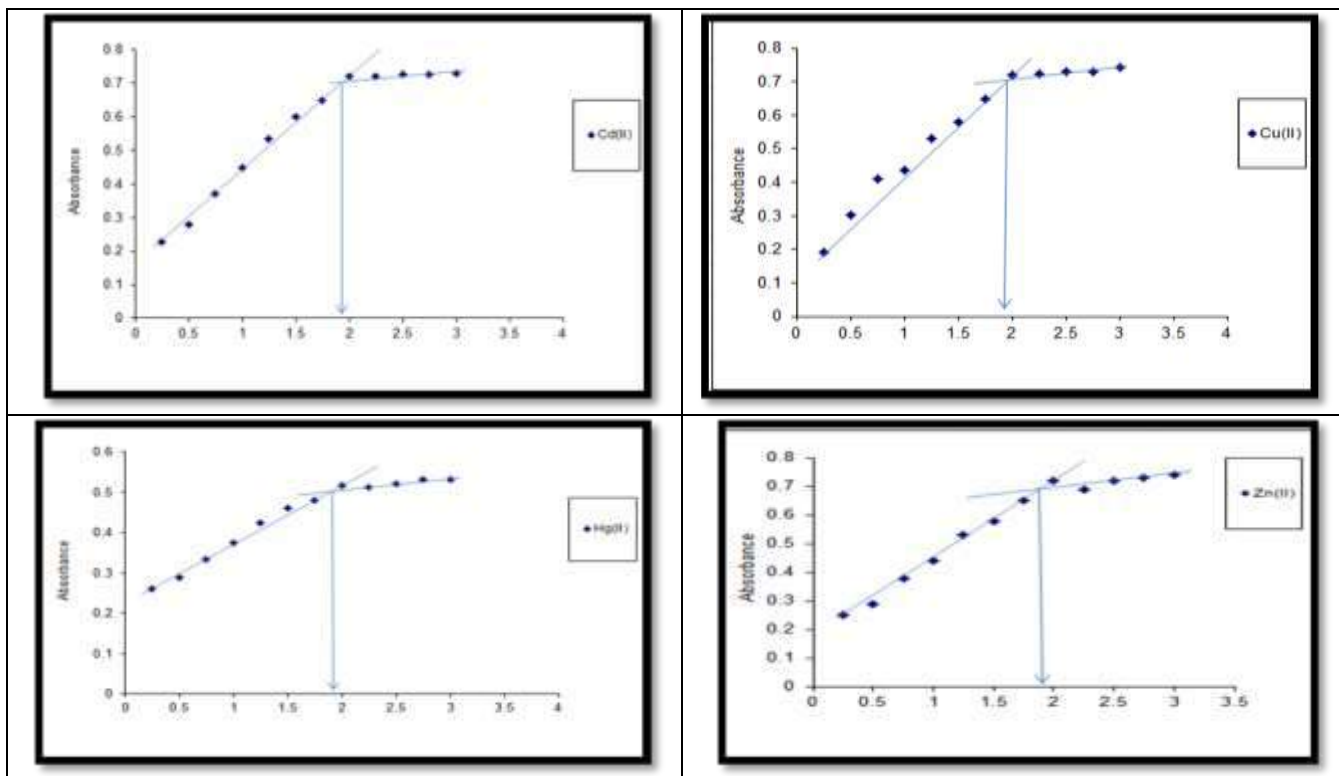
الليكاند (DMeTAEP)

تحديد نسبة الفلز: الليكاند ٤, ٣, ٣

الطرائق الطيفية من الطرائق البالغة الأهمية لاجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات لاسيما اذا كانت محاليل المعقدات ملونة حيث تستخدم أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية على مدى واسع لهذا الغرض لما تظهروه هذه المعقدات من قمم امتصاص واضحة ومميزة. وهناك العديد من الطرائق المستعملة لتحديد نسبة الفلز: الليكاند ومن هذه الطرائق الطيفية هي طريقة النسبة المولية (Mole Ratio Method) والمقدمة من قبل Yoe و Jones^(٢١٤) وطريقة المتغيرات المستمرة (Variation Continuos Method) التي قدمها (Job) وجرى تحويلها من قبل (Vosbury and Cooper)^(٢١٥) وتعد طريقة النسبة المولية هي الأفضل كونها أكثر الطرق شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات في محاليلها^(٢١٦). وتتخلص 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 مسبقاً والانتباه الى عدم ظهور أي امتصاص لكلتا المكونتين في تلك المنطقة. وقد تم رسم العلاقة بين الامتصاص المتمثل بالمحور الصادي ونسبة تركيز الفلز: الليكاند لمحاليل المزج المتمثلة بالمحور السيني ثم رسمت الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع، هذه هي النسبة المولية المبتغى تعيينها لكل ايون فلزي في معقده، ويلاحظ ان لون المحلول يزداد شدة الى ان يصل الى نقطة التقاطع عندها يبدأ ثبوت اللون دلالة على تكون المعقد^(٢١٧ و ٢١٨). ويوضح الشكل (٣-٩) المنحنيات البيانية التي تم الحصول عليها لمحاليل أيونات Hg(II), Cd(II), Au(III), Ag(I), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(III) على التوالي مع الليكاند DMeTAEP وتمثل نقاط تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة الفلز: الليكاند

الداخلة في تركيب المعقد. ويبين الجدول (٣-٥) قيم الامتصاصية المستحصلة لهذه المحاليل حيث أن ٢ مول من الليكاند مكافئ الى ١ مول من الفلز. ويلاحظ من هذه المنحنيات ان النسبة المولية والمعقدات الفلزية كافة هي ٢:١ [فلز : ليكاند] ما عدا معقد الفضة والذهب تكون نسبته المولية هي ١:١ [فلز : ليكاند].





شكل (3-8): منحنيات النسبة المولية لمعدّات الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (DMeTAEP)

طول موجي معين والتركيز الافضل لكل من الايون الفلزي والليكاند (DMeTAEP)

M : L	Absorbance of complexes							
	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ag(I)	Au(III)	Cd(II)	Hg(II)
1 : 0.25	0.115	0.354	0.192	0.250	0.131	0.521	0.228	0.260
1 : 0.5	0.147	0.383	0.302	0.290	0.160	0.570	0.279	0.288
1 : 0.75	0.175	0.427	0.411	0.380	0.209	0.600	0.372	0.333
1 : 1.00	0.190	0.475	0.436	0.440	0.229	0.630	0.448	0.375
1 : 1.25	0.240	0.532	0.529	0.530	0.231	0.630	0.535	0.424
1 : 1.5	0.255	0.532	0.580	0.580	0.238	0.640	0.599	0.460
1 : 1.75	0.284	0.600	0.647	0.650	0.249	0.650	0.650	0.479
1 : 2.00	0.299	0.619	0.721	0.720	0.228	0.650	0.720	0.517
1 : 2.25	0.319	0.616	0.722	0.690	0.254	0.651	0.720	0.527
1 : 2.5	0.322	0.625	0.731	0.720	0.262	0.660	0.725	0.541
1 : 2.75	0.329	0.632	0.731	0.730	0.261	0.670	0.726	0.561
1 : 3.00	0.339	0.639	0.742	0.740	0.269	0.670	0.729	0.562

٣-٤ دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية

Stability study of metal complexes solutions

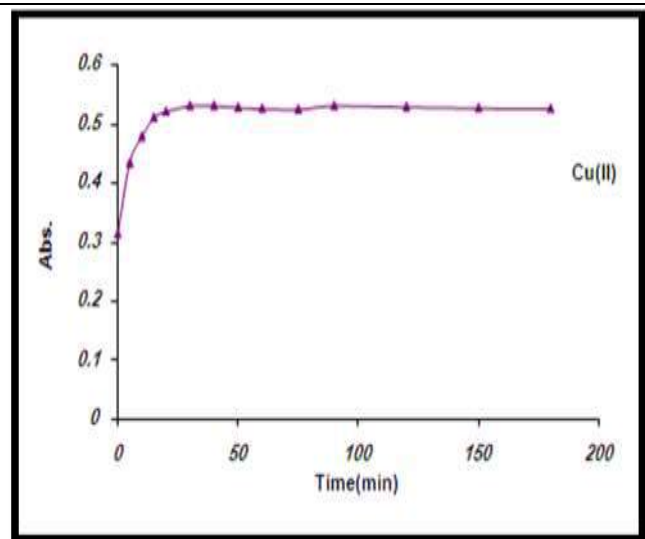
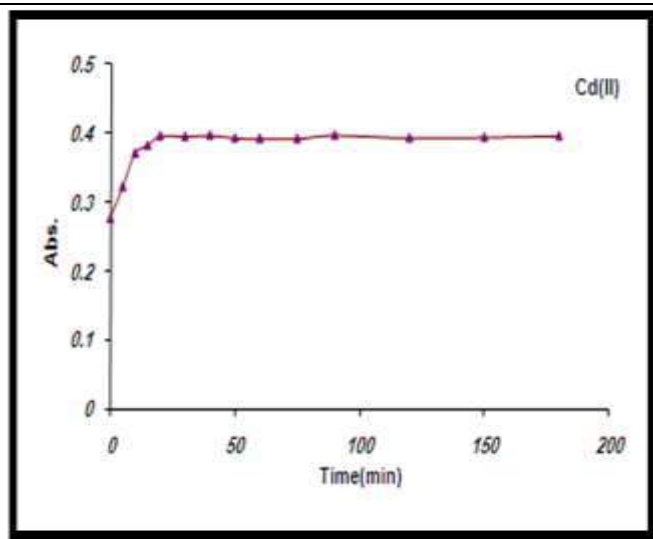
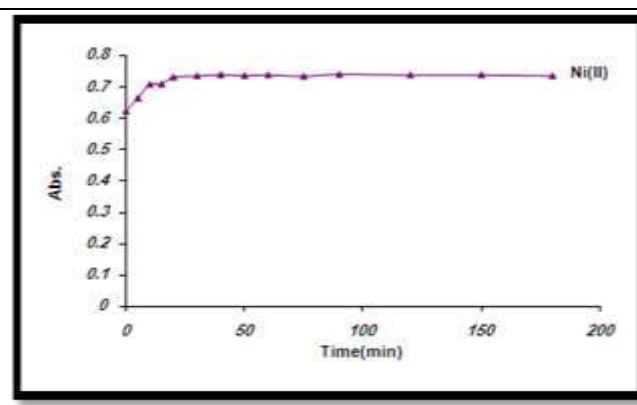
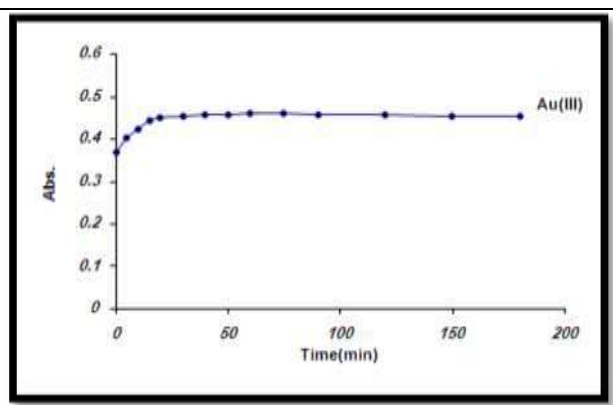
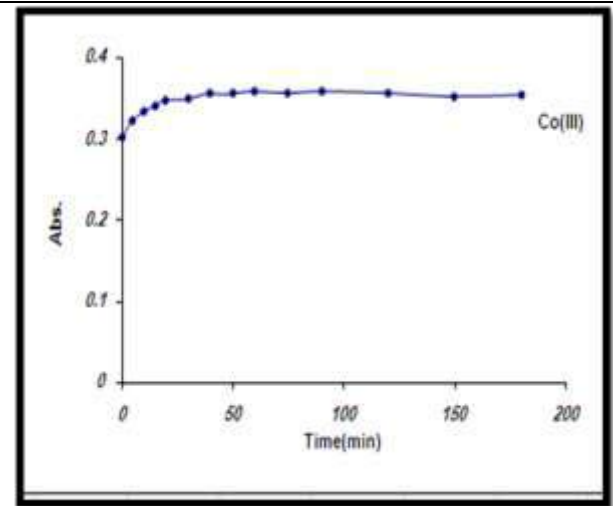
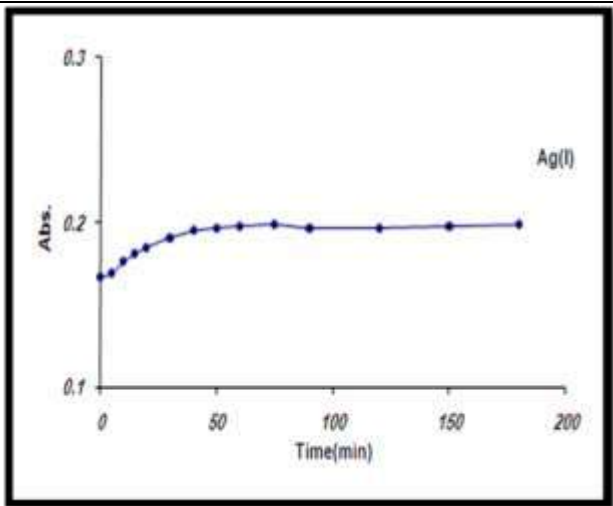
Time effect

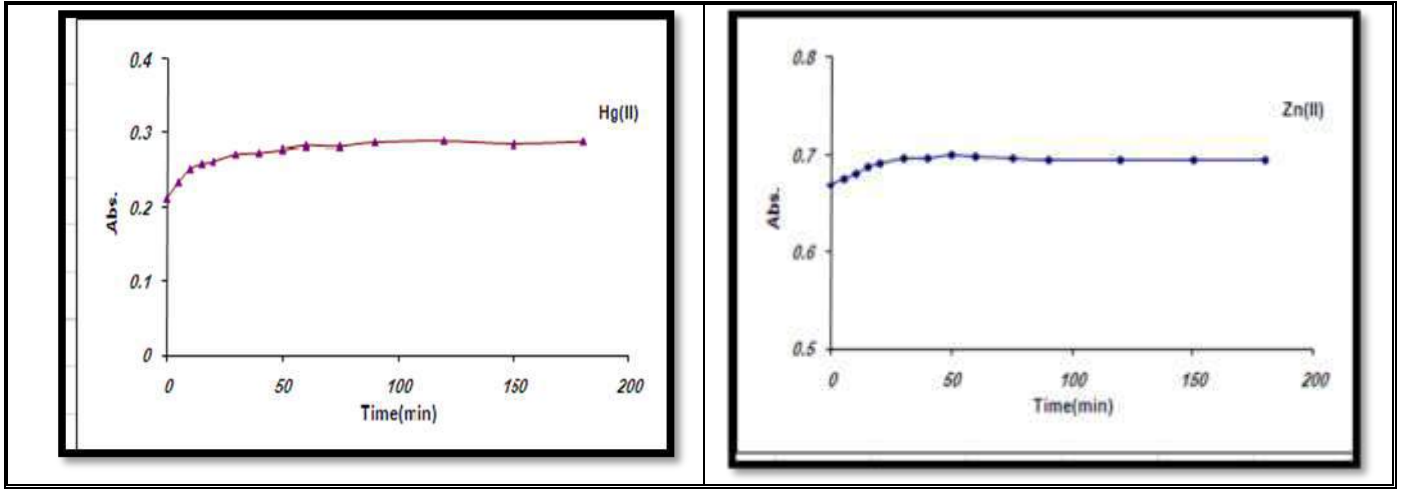
٣,٤,١ تأثير الزمن

لقد عني الباحثون بدراسة تأثير الزمن في مجال الكيمياء التحليلية (٢١٩) ، وذلك من اجل معرفة الزمن اللازم لوصول المعقد اقصى حالات استقراره ، وأيضاً ، من اجل معرفة المدة الزمنية اللازمة لاستقرار المعقد ،ولبيان تأثير هذا العامل في المعقدات الفلزية قيد الدراسة تم دراسة مقدار التغير في امتصاصية هذه المعقدات عند الظروف الفضلى والطول الموجي الاعظم (λ_{max}) لكل معقد ولمدة زمنية مقدارها ١٨٠ دقيقة ابتدأت بعد مفاعلة محلول الأيون الفلزي مع محلول الليكاند بدقيقتين وصولاً إلى ١٨٠ دقيقة. ويوضح الشكل (٣-٩) المنحنيات البيانية بين الامتصاصية والزمن بالدقيقة أما الجدول (٣-٦) ادناه فيبين النتائج التي تم الحصول عليها:-

جدول (٣-٦) تأثير الزمن

Time (min.)	Absorbance of complex						Cd(II)	Hg(II)
	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ag(I)	Au(III)		
2	0.301	0.622	0.313	0.669	0.167	0.367	0.277	0.211
5	0.321	0.663	0.434	0.675	0.169	0.401	0.323	0.234
10	0.333	0.706	0.477	0.681	0.176	0.423	0.372	0.252
15	0.341	0.707	0.509	0.687	0.181	0.441	0.383	0.259
20	0.348	0.729	0.519	0.691	0.185	0.449	0.397	0.262
30	0.349	0.733	0.529	0.696	0.191	0.451	0.396	0.272
40	0.355	0.737	0.529	0.697	0.195	0.455	0.398	0.274
50	0.355	0.734	0.526	0.699	0.197	0.456	0.394	0.278
60	0.358	0.736	0.524	0.698	0.198	0.459	0.393	0.283
75	0.357	0.732	0.523	0.697	0.199	0.458	0.393	0.282
90	0.358	0.738	0.529	0.694	0.197	0.457	0.398	0.287
120	0.356	0.736	0.527	0.694	0.197	0.456	0.394	0.289
150	0.352	0.736	0.525	0.694	0.198	0.453	0.395	0.285
180	0.353	0.733	0.524	0.694	0.199	0.454	0.397	0.288

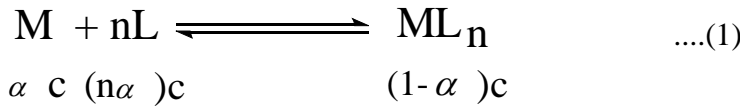




شكل (٣-٩) : تأثير الزمن في الامتصاصية لمحاليل مزج الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند DMETAEP عند التركيز الفضلي في الايثانول المطلق وعند درجة حرارة المختبر .

٢,٤,٣ حساب ثوابت الاستقرارية Calculation of stability constants

ان الغاية من دراسة النسبة المولية للمعدن الكيائية 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 التالية (221,220) لغرض 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) للمعدن الفلزية المتكونة

وعندما $n = 1$ فان قيمة β تحسب من المعادلة التالية :

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

وعندما $n = 2$ فان قيمة β تحسب من المعادلة التالية:

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

تم حساب قيم β (ثابت الاستقراريه) للمعقدات الفلزية المتكونة ذات النسبة المولية [1:1][L:M] من المعادلة (3) والمعقدات ذات النسبة المولية [2:1][L:M] من المعادلة (4) بعد حساب قيمة α التي تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة (5) :-

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

حيث ان : $As =$ هي قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد .
 $Am =$ قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من الليكاند في المحلول .
 ومن نتائج ثوابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية قيد الدراسة تبين ان معقد الكاديوم (II) هو الاكثر استقرارا ثم يليه الخارصين (II) ثم الكوبلت (III) وعلى التوالي .
 وقد ادرجت قيم الامتصاصية As و Am وقيم كل من α و β و $\text{Log } \beta$ في الجدول (3-7).
 جدول (3-7) : ثوابت الاستقرارية لمعقدات الايونات الفلزية التي احتوتها الدراسة مع الليكاند (DMeTAEP) عند التركيز الافضل ودرجة حرارة المختبر .

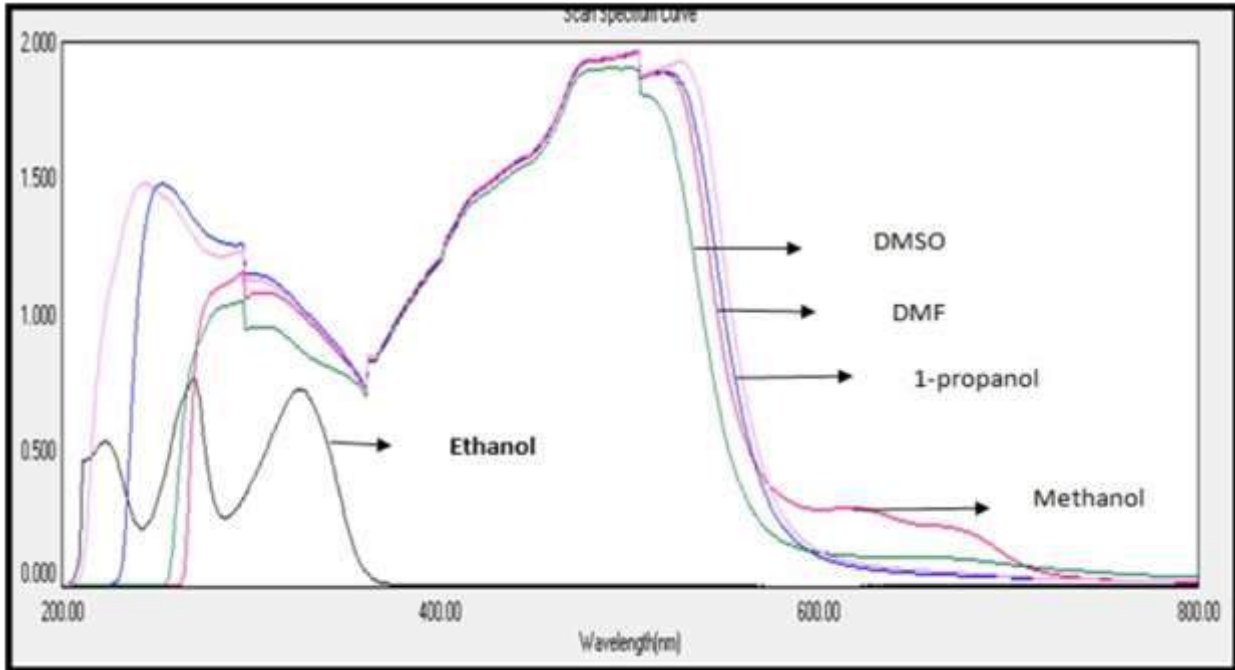
Metal ion complex (λ_{max})nm	As	Am	A	Stability constant(L ² .mol ⁻²) β	Log β
Co(III)	0.299	0.339	0.11799	5.83726 x 10 ⁹	9.766
Ni(II)	0.619	0.639	0.03129	1.9765 x 10 ¹¹	11.295
Cu(II)	0.721	0.742	0.02964	2.3290 x 10 ¹¹	11.367
Zn(II)	0.720	0.740	0.0270	3.089 x 10 ¹¹	11.489
Cd(II)	0.720	0.729	0.01234	5.8403 x 10 ¹²	5.409
Hg (II)	0.517	0.562	0.08007	4.480 x 10 ¹⁰	6.245
Ag(I)	0.229	0.269	0.1487	2.566 x 10 ⁸	12.766
Au(III)	0.630	0.670	0.0597	1.7588 x 10 ⁸	10.651

Study the effect of the solvent

٣,٥,٣ دراسة تأثير المذيب

درس تأثير المذيب لمعرفة المذيب الأفضل لكي يتم اعتمادة في عملية تحضير الليكاند ومعقداته الفلزية اثناء اجراء القياسات المختبرية ، وأستخدمت لهذا الغرض مذيبات مختلفة كالايتانول والميثانول و1-بروبانول وثنائي مثيل اوكسيد الكبريت(DMSO) وثنائي مثيل فورماميد(DMF) ، وتم دراسة اطيف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية لليكاند وذلك بأخذ عدة مذيبات عند تركيز

١٠×١^{-٣}مولاري وبدرجة حرارة المختبر ، وللمذيبات المستعملة كافة ، حيث اظهر طيف الاشعة لليكاند(DMeTAEP) تأثيراً للمذيب على تغيير قيم الامتصاص الاعظم (λ_{max}).ويظهر الشكل (٣-٣) (١٠) طيف الليكاند في مذيبات مختلفة:



الصلبة للأيونات الفلزية قيدالدراسة مع الليكاند DMeTAEP على وفق الطريقة المشار إليها في الفقرة (١٠-٢) من الجزء العملي وذلك بإضافة محلول كحولي لليكاند إلى محاليل الايونات الفلزية في محاليلها الدائرة الفضلى وبنسبة مولية حددت لكل أيون فلزي من خلال القياسات الطيفية المذكورة سابقا التي تم تلخيصها في الجدول (٣-٨)

جدول (٣-٨): الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزية لليكاند (DMeTAEP).

Metal ion	Molar Conc. $\times 10^{-4}$	M:L Ratio
Co(III)	1.5	1:2
Ni(II)	2.0	1:2
Cu(II)	2.0	1:2
Zn(II)	2.0	1:2
Cd(II)	1.5	1:2
Hg(II)	1.0	1:2
Ag(I)	1.5	1:1
Au(III)	1.5	1:1

ولمعرفة قابلية ذوبان المعقدات الفلزية الصلبة المحضره لوحظ عدم ذوبانها في الماء بينما اعطت ذوبانية عالية في أغلب المذيبات العضوية كالايثانول والميثانول و1-بروبانول وثنائي مثيل

او كسيد الكبريت (DMSO) و ثنائي مثيل فورماميد (DMF) شخصت هذه المعقدات بتقنيات مختلفة منها التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.S) واستغلت أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية والأشعة تحت الحمراء وطيف بروتون الرنين المغناطيسي وطيف الكتلة لبعض من هذه المعقدات الفلزية في عملية التشخيص ، كما تم الاستعانة بحسابات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية لاقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات وسندرج هذه النتائج ومناقشتها بالتتابع.

٦,٣ التحليل الكمي الدقيق للعناصر C.H.N.S Elemental Analysis

استغلت التقنية اعلاه لتشخيص ليكاند الأزو غيرمتجانس الحلقة DMeTAEP ومعقداته الفلزية الصلبة وقد اوضحت النتائج لهذه التحاليل في الجدول (3-9). ولدى مقارنة القيم المستحصلة عملياً بالقيم المحسوبة نظرياً لوحظ تقارب نسبي مما يؤكد صحة النسب المضافة من [فلز : ليكاند] التي تؤكد صحة القياسات الطيفية المذكورة في الفقرة (3-6) من هذا الفصل مما يؤكد صحة الصيغ المقترحة لهذه المعقدات.

جدول (٣ - ٩) :- نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) لكل من الليكاند (DMeTAEP) ومعقداتها الفلزية، و نسبة كل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة

Compound	Color	m.p. °C	Yeild %	Mol. Formula (Mol . wt)	Found (calc)%				
					C	H	N	S	M
LH= DMeTAEP	Reddish Orange	178	82	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ SO ₂ (277.37)	55.92 (56.29)	5.38 (5.45)	15.61 (15.15)	11.86 (11.56)	--
[Co(L) ₂] Cl	Brown	196	78	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ O ₄ Cl Co (645.03)	47.85 (48.41)	4.64 (4.37)	12.52 (13.02)	10.31 (9.94)	9.21 (9.13)
[Ni (L) ₂].H ₂ O	Green bluish	187	64	C ₂₆ H ₃₀ N ₆ S ₂ O ₅ Ni (627.37)	50.04 (49.78)	4.91 (4.82)	13.57 (13.39)	10.65 (10.22)	9.61 (9.36)
[Cu(L) ₂]	green	202	75	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ O ₄ Cu (614.19)	50.91 (50.84)	4.60 (4.59)	13.57 (13.68)	10.96 (10.43)	10.46 (10.34)
[Zn (L) ₂]	Blue	189	66	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ O ₄ Zn (616.03)	50.09 (50.69)	4.75 (4.58)	13.21 (13.64)	10.08 (10.41)	10.29 (10.61)
[Cd(L) ₂]	Blue greenish	184	69	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ O ₄ Cd (663.06)	50.41 (50.09)	4.25 (4.26)	12.90 (12.68)	9.95 (9.67)	---
[Hg(L) ₂].H ₂ O	Green Blusih	212	62	C ₂₆ H ₃₀ N ₆ S ₂ O ₅ Hg (769.25)	40.47 (40.59)	3.95 (3.93)	10.69 (10.92)	8.03 (8.33)	---
[Ag(L)(H ₂ O)]	Dark purple	191	73	C ₁₃ H ₁₆ N ₃ SO ₃ Ag (402.22)	39.05 (38.82)	4.04 (4.01)	10.15 (10.45)	7.74 (7.97)	27.11 (26.82)
[Au(L)Cl] Cl.H ₂ O	Reddish Purple	208	71	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ SO ₂ Cl ₂ Au (547.82)	28.26 (28.50)	2.96 (2.57)	7.26 (7.67)	6.13 (5.85)	35.73 (36.61)

٧,٣ قياسات التوصيلية المولارية Molar conductivity measurement

هي من التقنيات المهمة في معرفة الصيغ الأيونية للمعقدات الفلزية في محاليلها⁽²²²⁾ حيث تم اللجوء إلى حساب التوصيلية المولارية لمحاليل هذه المعقدات وقد لوحظ ان درجة التوصيل الكهربائي تتناسب طردياً مع الفصائل المشحونة في المحلول⁽²²³⁾ لذلك نلاحظها تكون ذات 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⁽²²⁴⁾ اما الماء فيستبعد عادة بوصفه مذيباً في عملية قياس التوصيل المولاري في الكيمياء التناسقية بسبب تحلل المعقدات الكليتيية في المذيب المذكور في بعض الأحيان أو لصعوبة ذوبانها في أحيان أخرى، وندرج في الجدول (٣-١٠) قيم التوصيلية المولارية لالكتروليتات مختلفة في بعض من المذيبات المذكورة.

جدول (٣-١٠): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز 1×10^{-3} مولاري لأنواع مختلفة من الاكتروليتات 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 للمعقدات كافة في درجة حراره المختبر باستخدام ثنائي ميثيل اوكسيد الكبريت (DMSO) وقد أدرجت النتائج في الجدول (٣-١١)، حيث دلت هذه النتائج على أن قيم التوصيلية المولارية كانت عالية للمعقدات الفلزية المحضرة كلها ماعدا معقد الكوبلت (III) والذهب (III) تكون ذات قيم واطئة مما يدل على انعدام الصفة الأيونية فيها وقد قورنت هذه النتائج مع ما ورد في الأدبيات^(225,226)، وظهر أن قيم التوصيلية المولارية المستحصلة لهذه المعقدات مقارنة إلى تلك القيم المستحصلة للعديد من المعقدات غير الأيونية، في حين تزداد قيم التوصيلية المولارية لمعقد الكوبلت (III) والذهب (III) وبشكل واضح مما يدل على وجود الصفة الأيونية فيها اعتماداً على وجود ايون الكلوريد الواقع خارج كرة التناسق كأيون مرافق، ولغرض التأكد من وجود أيونات الكلوريد خارج كرة التناسق فقد تم إضافة المحلول المائي لنترات الفضة $AgNO_3$ إلى محلولي معقدي الكوبلت (III) والذهب (III)، فلو حظتكون راسب أبيض مما

يدل على وجود أيونات الكلوريد خارج كرة التناسق وقد قورنت هذه النتائج مع الأدبيات ، ولوحظ تقارب بين القيم المستحقة والقيم النظرية وفق ماورد في الأدبيات . أما بقية محاليل المعقدات الفلزية فإن إضافة محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) لها لم تعط أي راسب أو ظهور أي تعكرية وهذا ما يؤكد عدم وجود أيونات كلوريد خارج كرة التناسق كأيونات مرافقة (227) وهذا يتفق مع نتائجنا التي تم توقعها في اقتراح الشكل الفضائي لتلك المعقدات الفلزية .

جدول (٣-١١): قيم التوصيلية المولارية (Λ_m) لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (DMeTAEP) في مذيب DMSO عند التركيز (1×10^{-3}) ودرجة حراره المختبر.

Metal ion	Molar conductivity($Scm^2.mol^{-1}$)
Co(III)	43.26
Ni(II)	14.08
Cu(II)	12.31
Zn(II)	9.38
Cd(II)	16.11
Hg(II)	13.72
Ag(I)	15.44
Au(III)	36.84

٨,٣ :- القياسات المغناطيسية Magnetic susceptibility measurements

قياسات الحساسية المغناطيسية من التقنيات الخاصة بالالكترونات المنفردة فهي وسيلة ناجحة وبسيطة الاستخدام تكمل في نتائجها بقية الوسائل التشخيصية من اجل التوصل إلى اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات (228) فاذا احتوت الذرة المركزية على الكترون منفرد او اكثر فالمعقد سيعطي خواصا " بارامغناطيسية، أما عدم احتواء الذرة المركزية على الكترونات منفردة فسيؤدي الى ظهور الخواص الدايا مغناطيسية للمعقد قيد الدراسة (229).

١,٨,٣ معقد الكوبلت (III)

ان قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد الكوبلت (III) اعطت صفات دايا مغناطيسية (t_2g^6) $\mu_{eff}=0.08 B.M(eg^0)$ تبين ان البرم واطى وان الشكل المقترح هو ثماني السطوح المنتظم وتهجين الذرة المركزية هو d^2sp^3 وهو من معقدات الاوربييتال الداخلي (231,230).

٢,٨,٣ معقد النيكل (II)

ان قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد النيكل (II) كانت $\mu_{\text{eff}} = 2.89 \text{ B.M}$ دلالة على وجود صفة بارا مغناطيسية سببها وجود الكترولين منفردين ببرم عالٍ لمعقد ثماني السطوح المنتظم ($t_2g^6 eg^2$) وان تهجين الذرة المركزية وهو ايون النيكل(II) هو sp^3d^2 اي معقد اوربيتال خارجي وهذا يتفق مع ما موجود في الادبيات الخاصة بمعقدات ثماني السطوح (233,232).

٣,٨,٣ معقد النحاس (II)

ان قيمة العزم المغناطيسي لمعقد النحاس تعطي صفات بارا مغناطيسية وان قيمة العزم المغناطيسي المؤثر كانت $\mu_{\text{eff}} = 1.84 \text{ B.M}$ تعود لوجود الكترولون واحد منفرد وان الشكل المقترح لهذا المعقد هو ثماني السطوح المشوه (Z-in او Z-out) وتمتلك الترتيب ($t_2g^6 eg^3$) ذو التهجين sp^3d^2 (230,234). وهو معقد اوربيتال خارجي .

٤,٨,٣ معقدات الخارصين (II) والكاديوم(II) والزنابق(II) والذهب (III) والفضة (I)

ان قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات اعلاه اعطت قيم عزوم مغناطيسية اقل من الواحد وهي ذات صفات دايا مغناطيسية وان الشكل الهندسي المقترح لها هو ثماني السطوح المنتظم للخارصين والكاديوم والزنابق ثنائية التكافؤ وأن تهجينه هو (معقد أوربيتال خارجي) sp^3d^2 اما الشكل الهندسي المتوقع لمعقد الذهب ثلاثي التكافؤ فهو مربع مستوي ذو تهجين dsp^2 (236) وأما الشكل الهندسي المتوقع لمعقد الفضة احادي التكافؤ فهو رباعي السطوح ذو تهجين sp^3 .
تم ادراج نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية المحضرة التي شملتها الدراسة في الجدول (٣-١٢)

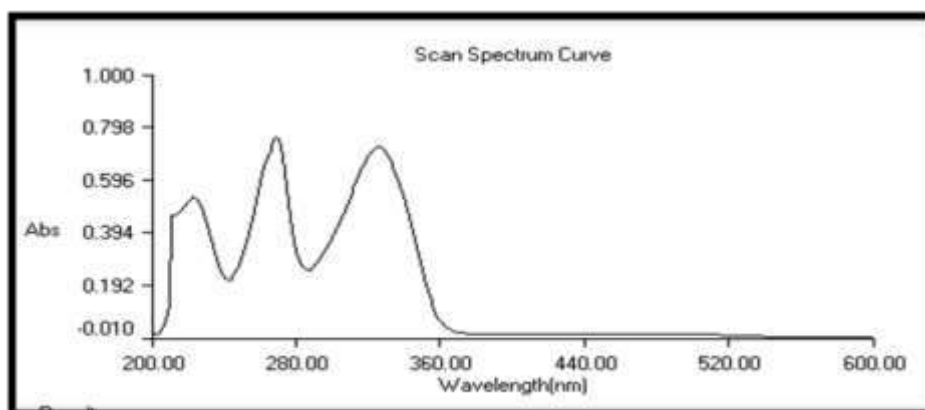
١٠-٣ الأطياف الالكترونية

اعطى طيف الليكاند الحر (DMETAEP) ثلاث قمم الاولى عند 326 نانومتر (30675 سم⁻¹) تابعة للانتقال الاليكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الازو (N=N) حيث تظهر حدوث ازاحة حمراء بسبب التآصر بين الليكاند والايون الفلزي . اما القمة الثانية فظهرت عند 270 نانومتر (37037 سم⁻¹) تابعة للانتقال الاليكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للاصرة (C=C) في الثيازول والحلقة الاروماتية (237), اما القمة الثالثة فظهرت عند 223 نانومتر (44843 سم⁻¹) تابعة للانتقال الاليكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الهيدروكسيل لحلقة الفينول . وعند مقارنة طيف الليكاند الحر (DMETAEP) الموضح في الشكل (3-13) مع اطياف محاليل مزج الليكاند مع الايونات الفلزية Co(III) و Ni(II) و (II)

Cu و Zn(II) و Hg(II) Cd(II) و Ag(I) و Au(III) والمحضرة في الفقرة (2-13) من الجزء العملي فقد اظهرت هذه المحاليل حدوث تغير لوني - طيفي يصاحبه حدوث ازاحة حمراء للقمة ٣٢٦ نانومتر ضمن المدى ٤٣٩-٦٥٥ نانومتر. ويوضح الجدول (3-12) أهم الانتقالات الالكترونية للليكاند (DMeTAEP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة.

جدول (3-12) الانتقالات الالكترونية للليكاند (DMeTAEP) ومعقداته قيد الدراسة

Complexes	λ_{max} (nm)	Absorption bands (cm ⁻¹)	Transitions	M_{eff} (B.M)	Geometry	Hybridization
DMeTAEP= LH	326	30675	$n \rightarrow \pi^*$	----	----	----
Lignad	270	37037	$\pi \rightarrow \pi^*$			
	223	44843	$\pi \rightarrow \pi^*$			
[Co(L) ₂] Cl	439	22779	$^1E_g \rightarrow ^1T_{2g}$	Dia	Octahedral (Regular)	d ² Sp ³
	211	47393	Ligand centered			
[Ni(L) ₂].H ₂ O	630	15873	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	2.89	Octahedral (Regular)	Sp ³ d ²
	325	30769	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g} (F)$			
	270	37037	Ligand centered			
[Cu(L) ₂]	655	15267	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	1.84	Octahedral distorted (Z-in or z-out)	Sp ³ d ²
[Zn(L) ₂]	619	16155	$M \rightarrow L, CT$	Dia	Octahedral (Regular)	Sp ³ d ²
[Cd(L) ₂]	617	16207	$M \rightarrow L, CT$	Dia	Octahedral (Regular)	Sp ³ d ²
[Hg(L) ₂].H ₂ O	631	15848	$M \rightarrow L, CT$	Dia	Octahedral (Regular)	Sp ³ d ²
[Ag(L)H ₂ O]	609	16420	$M \rightarrow L, CT$	Dia	Tetrahedral	SP ³
[Au(L)Cl]Cl	481	20790	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	Dia	Square planer	dsp ²

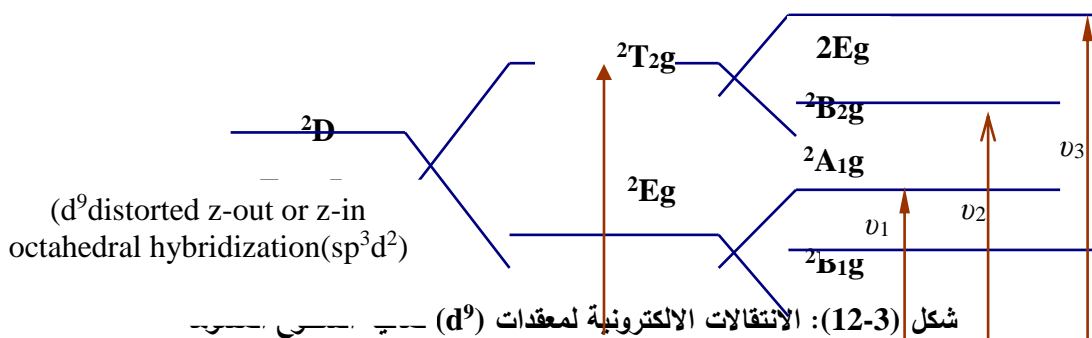


شكل (3-11): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للبيكاندالحر (DMeTAEP)

Co(III)- complex **٢,١٠,٣** **معقد الكوبلت (III)**
 أظهر طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمعقد الكوبلت(III) قمتي امتصاص احدهما عند 439 نانومتر (22779 سم⁻¹) والآخرى عند 211 نانومتر (47393 سم⁻¹) تعود الى الانتقالات الإلكترونية المسموحة (v₁) $^1E_g \rightarrow ^1T_{2g}$ والانتقال الثاني هو (v₂) $^1E_g \rightarrow ^1T_{2g}$ centered.

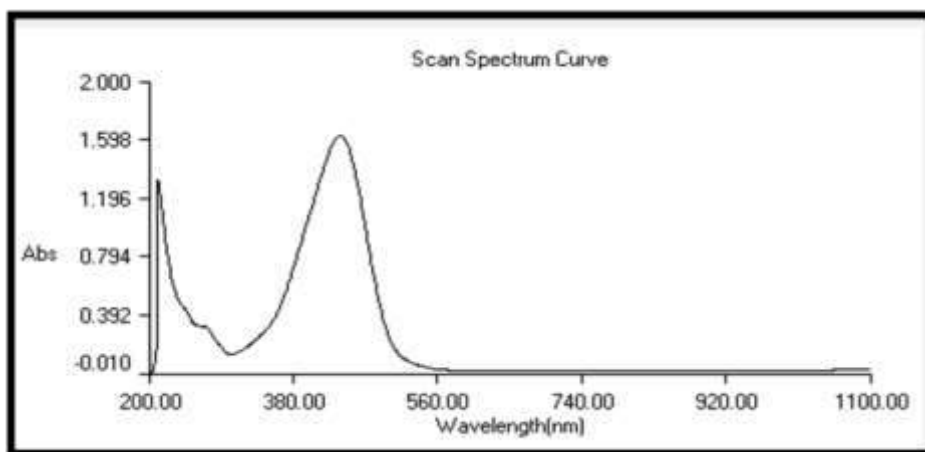
Ni(II)- complex **٣,١٠,٣** **معقد النيكل (II)**
 ان الطيف الإلكتروني لمعقد النيكل الثنائي اظهر ثلاث قمم امتصاص عند ٦٣٠ نانومتر (١٥٨٧٣ سم⁻¹) و ٣٢٥ نانومتر (٣٠٧٦٩ سم⁻¹) و ٢٧٠ نانومتر (٣٧٠٣٧ سم⁻¹) تابعة للانتقالات الاليكترونية $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)(v_2)$ و $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)(v_1)$ والانتقال الثالث هو $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)(v_2)$ centered.

Cu(II)- complex **٤,١٠,٣** **معقد النحاس (II)**
 اظهر الطيف الإلكتروني لمعقد النحاس قمة امتصاص عريضة متوسطة الشدة عند 655 نانومتر (15267 سم⁻¹) وهي تابعة للانتقال الإلكتروني $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ وان هذه القمة في مجال ثماني السطوح تنقسم إلى ثلاث قمم وذلك بسبب التشوه الحاصل لهذا النوع من المعقدات بسبب تأثير جان تيلر ، وكما موضح في الشكل (3-14) (٣٣٩).

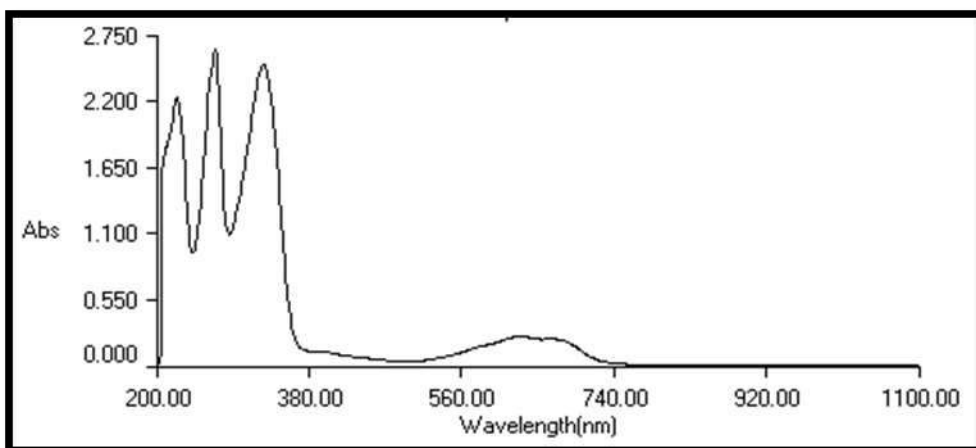


Au(III)- complex **٥,١٠,٣** **معقد الذهب (III)**
 اعطى طيف الامتصاص حزمة واحدة عند التردد 481 nm (20790 cm⁻¹) عائدة الى الانتقال الإلكتروني $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ مما يؤكد كون هذا المعقد هو مربع مستوي (240,241).

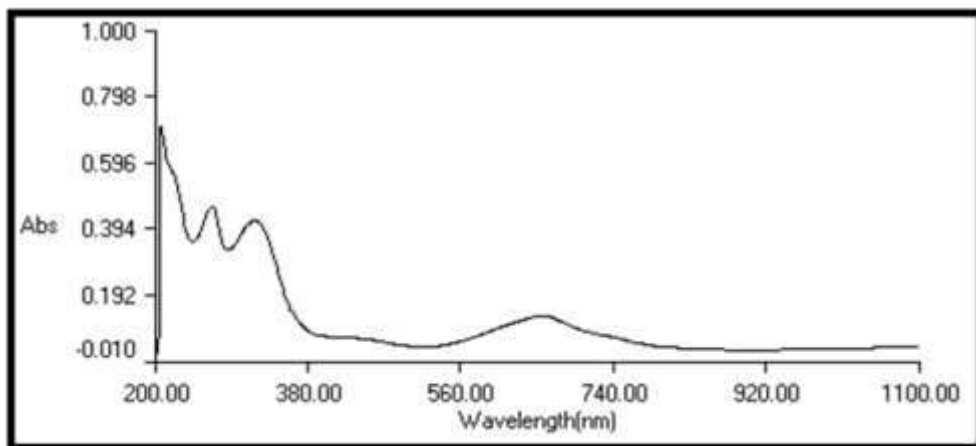
٦,١٠,٣ **معقدات الخارصين (II) و الكادميوم (II) و الزئبق (II) والفضة (I)**
 تم دراسة الاطياف الاليكترونية للمعقدات اعلاه في الايثانول المطلق وبتركيز 1×10^{-3} مولاري وقد تبين ان اطياف هذه المعقدات لاتعطي انتقالات d-d وذلك لانها تمتلك (d¹⁰) في غلاف تكافؤها الخارجي ولكن اعطت قمم امتصاص عند ٦١٩ نانومتر (16155 سم⁻¹) و 617 نانومتر (16207 سم⁻¹) و 631 نانومتر (15848 سم⁻¹) لكل من معقدات الخارصين (II) و الكادميوم (II) و الزئبق (II) على التوالي وهي تعود الى الانتقالات (M→L,CT). و اظهر معقد الفضة احادي التكافؤ حزمة واحدة عند 609 نانومتر (16420 سم⁻¹) تعود الى الانتقال الإلكتروني (M→L,CT) وذلك لان جميع اوربيتالات d ممتلئة .



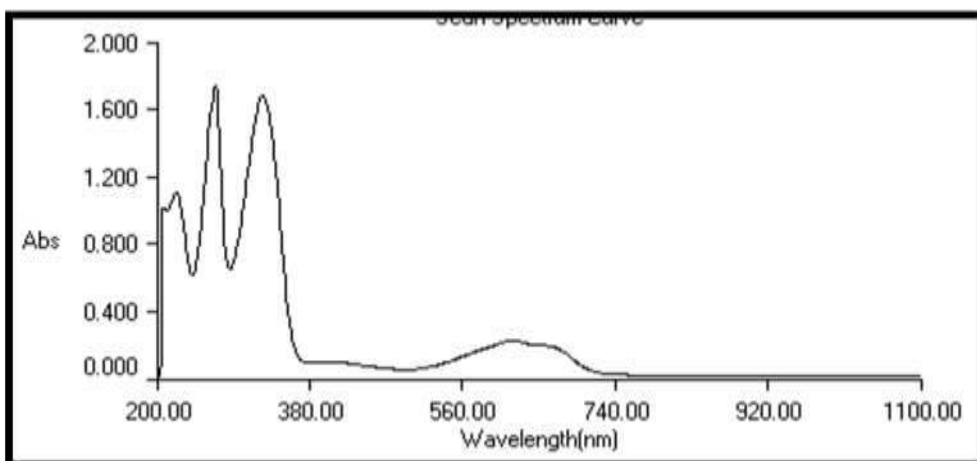
شكل (١٣-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت (III), $[Co(L)_2]Cl$



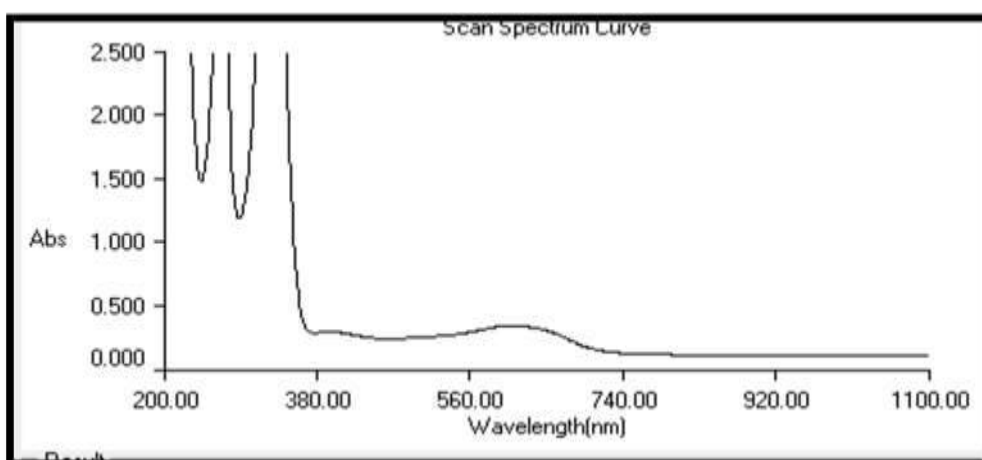
شكل (١٤-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل (II), $[Ni(L)_2].H_2O$



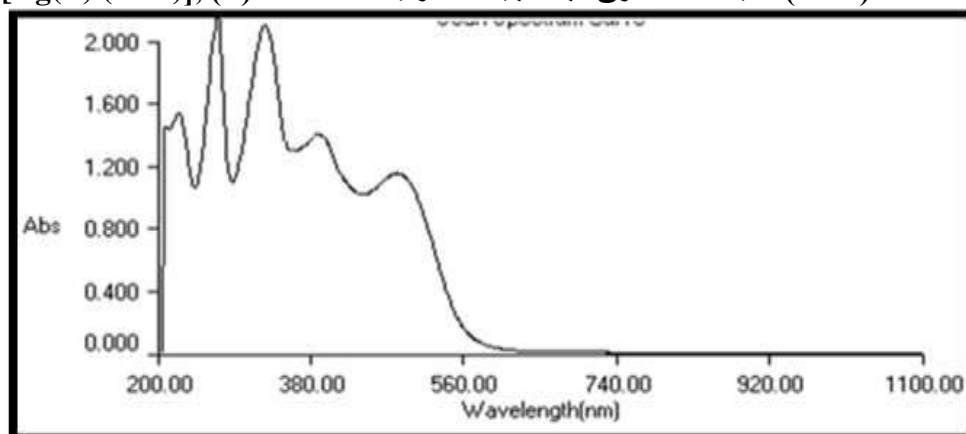
شكل (١٥-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس (II), $[Cu(L)_2]$



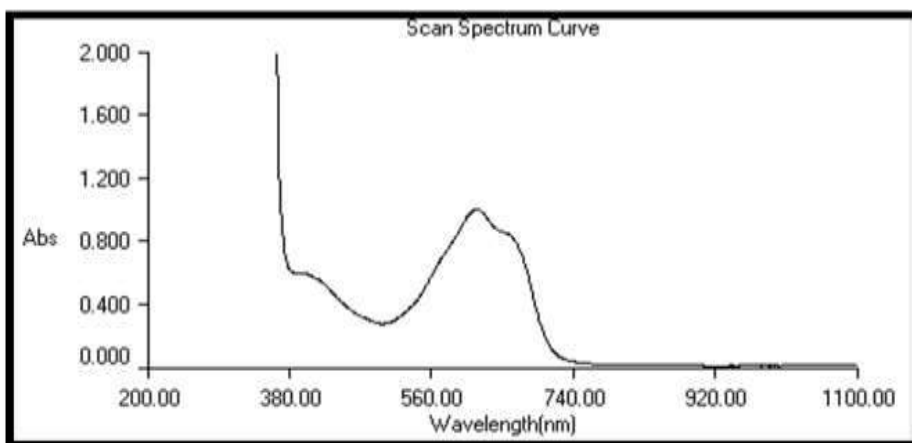
شكل (١٦-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الخارصين (II) , $[Zn(L)_2]$



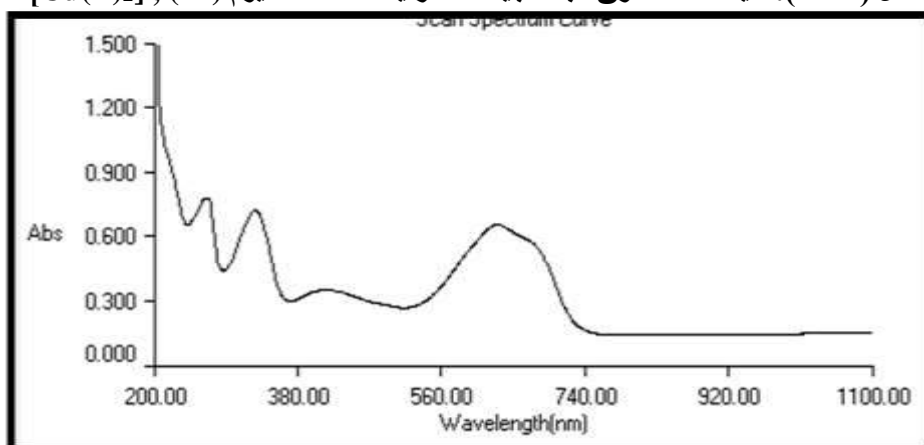
(١٧-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الفضة (I) , $[Ag(L)(H_2O)]$



شكل (١٨-٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الذهب (III) , $[Au(L)Cl] Cl$



شكل (٣-١٩): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعد الكاديوم (II), [Cd(L)₂]



شكل (٣-٢٠): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعد الزئبق (II), [Hg(L)₂].H₂O

لقد بينت دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VISB) للمعقدات الصلبة المذابة في الايثانول بتركيز $1.0 - 2.0 \times 10^{-4}$ مولاري ظهور قمم الامتصاص في المواقع نفسها التي ظهرت فيها قمم امتصاص محاليل مزج الأيونات الفلزية مع الليكاند والمبينه في الفقرة (٣-٤-٤) من هذا الفصل وبالأخص المحاليل الدالة على النسبة المولية المختارة للفلز: الليكاند لكل أيون فلزي ، وعلى العموم فإن جميع هذه المعقدات تظهر امتصاصاً عند الطول الموجي الأعظم λ_{max} أعلى مما هو عليه في الليكاند الحر بما يقارب (65-191) نانومتر ، وكما مبين في الاشكال (٣-١٦) إلى (٣-٢٣) وهذه النتائج تتفق مع ماورد في الأدبيات^(243,242) حول حصول إزاحة حمراء في معقدات هذا النوع من المركبات.

Infrared spectra

١٠,٣ أطياف الأشعة تحت الحمراء:

لقد اعتمدنا في تشخيصنا لمواقع الحزم في أطياف المعقدات على ما متوفر في الأدبيات حول مواقع حزم كل من الثيازول ومجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) (245,244) ويلاحظ من الأشكال من (3-22) إلى (3-29) أن الحزم في أطياف المعقدات الفلزية قد

عانت من تغيرات في الشدة والموقع إذا ما قورنت مع حزم الليكاند الحر (DMTAEP) والموضحة في الشكل (3-21) فضلاً عن ذلك حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم ، وإن هذه التغيرات الحاصلة دليل على حدوث التناسق وتكوين المعقدات التناسقية. ومن اجل دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر (DMTAEP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة 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 (DMTAEP) والموضح في الشكل (3-21) حزمة عريضة ومتوسطة عند التردد 3178 سم⁻¹ تعزى الى مجموعة هيدروكسيل الحلقة الفينولية وان هذه الحزمة يحدث فيها تغير الشدة والموقع لجميع اطيف المعقدات الفلزية دلالة على حدوث التآصر عن طريق مجموعة OH الفينولية بعد ان تفقد بروتونها ، كذلك اظهر طيف المعقدات الفلزية جميعها ماعدا معقدي الخارصين والكادميوم ثنائي التكافؤ حزم عريضة ضعيفة ومتوسطة تتراوح ما بين (3363-3441) سم⁻¹ دلالة على وجود جزيئة الماء في تلك المعقدات⁽²⁴⁶⁾. واظهر طيف الليكاند الحر حزم عند 3062 سم⁻¹ و 2923 سم⁻¹ تعود (C-H) الالاروماتية والاليفاتية وهذه الحزم ثابتة وقد لوحظ ان هذه لم يحصل لها تغيير في الشدة والموقع في المعقدات الفلزية قيد الدراسة .

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

اظهر طيف مركب الازو (DMeTAEP) حزمة قوية عند التردد 1645 سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة (C=N)ν لحقة الثيازول وهذه الحزمة حصل لها تغير في الموقع والشكل وحدثت ازاحة سالبة دلالة على حدوث التآصر عن طريق ذرة النيتروجين التابعة لمجموعة الازو ميثين لحقة الثيازول⁽²⁴⁷⁾. بينما اظهر طيف الليكاند الحر حزمتين متوسطة عند التردد 1512 سم⁻¹ و 1439 سم⁻¹ تعود الى مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) تراج الى تردد اقل من (1486-1604) 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⁽²⁴⁸⁾ كذلك اظهر طيف الليكاند الحر حزمة عند 1273 سم⁻¹ تعود الى التردد للاصرة (C-S) ν لحقة الثيازول التي لا يحدث لها تغير في الشدة والموقع دلالة على عدم اشتراكها بالتناسق⁽²⁴⁹⁾. لجميع المعقدات الفلزية تظهر حزمة جديدة في المنطقة البعيدة من طيف ال IR عند الترددات (562-416) سم⁻¹ وهي غير موجودة في طيف الليكاند الحر ,تعود هذه الحزم الى الترددات الامتطاطية للواصر فلز-نيتروجين وفلز-اوكسجين على التوالي وهي تفسر ارتباط ذرات الاوكسجين والنيتروجين مع الايون الفلزي⁽²⁵⁰⁾. ولذلك فأن طيف IR يشير الى كون الليكاند (DMTAEP) يسلك كليكاند ثلاثي السن خلال عملية التناسق عن طريق ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل

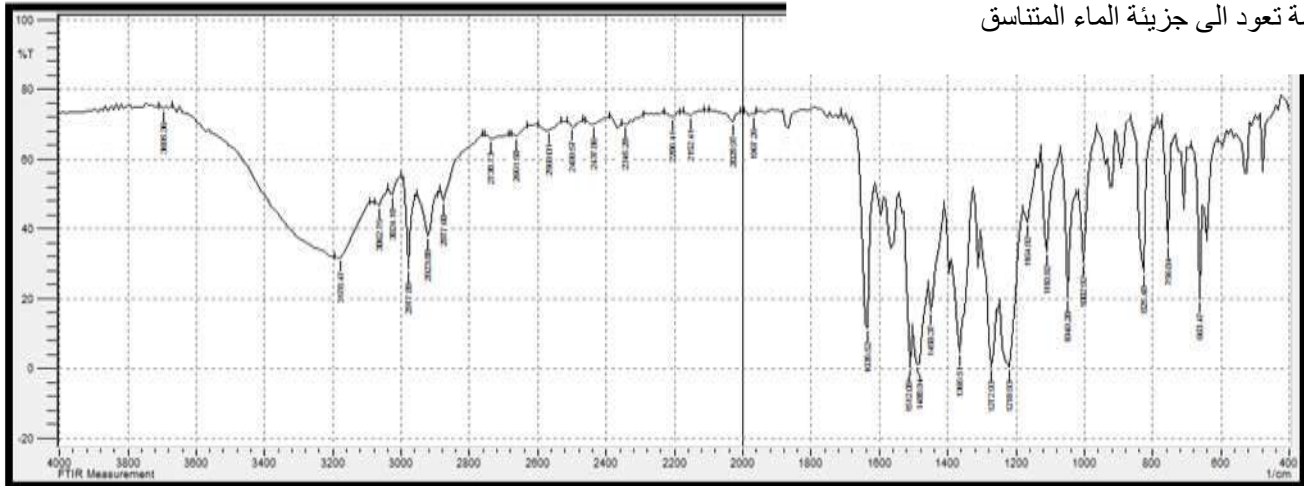
الفينولية وذرة النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية الاقرب لحلقة الفينول ونيتروجين حلقة الثيازول غير المتجانسة . أن التغييرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة والتي يوضحها الجدول (3-13) دليل يضاف إلى ما سبق من أدلة حول حصول عملية التناسق بين الليكاند والأيونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية.

جدول (3-13) ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء (سم-1) للليكاند ومعقداته الفلزية قيد الدراسة

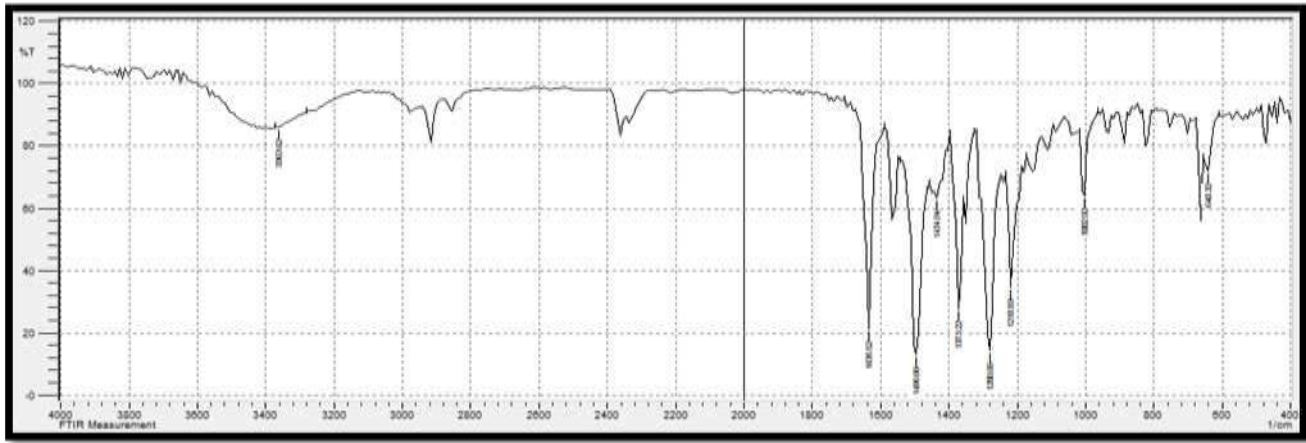
Group	Ligand	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)	Ag(I)	Au(III)
ν (O-H)	3178 m.br	---	*3417 m.br	---	---	----	*3425 m.br	**3192 m.br 821m 768w	---
ν (C=N)	1645 s	1635 Vs	1635 S	1651 vs	1635 Vs	1635 m	1635 s	1635 s	1620 w
ν (N=N)	1512 s 1489br	1497vs 1435 w	1504 S	1504 m	1496 S	1504 S.br 1450 w	1496 m	1486 m.br	1504 m
ν (C=C) Ph	1366 S 663 S	1373 S 658 m	1373 m.br 640 m	1365 m 663 vs	1365 m 648 m	1365m 663m	1373 m 624 m	1365 m 663 m	1381 m 663w
ν (C=S)	1273m	1289 S	1280 m	1234 Vs	1281 S	1288 S	1288 S	1273 S	1281 m
ν (C-N=N-C)	1219 m	1218 m	1226 m	1157 m	1218 m	1219 m	1224 m	1218 m	1221 w
ν (M-O)	---	524 W	482 W	562 W	564 W	525 W	543 W	574 W	547 W
ν (M-N)	---	438 w	439 W	416 W	473 W	478 W	469 W	478 W	419 W

عريضة = br ، ضعيفة = W ، متوسطة = m ، قوية = S ، قوية جدا = VS

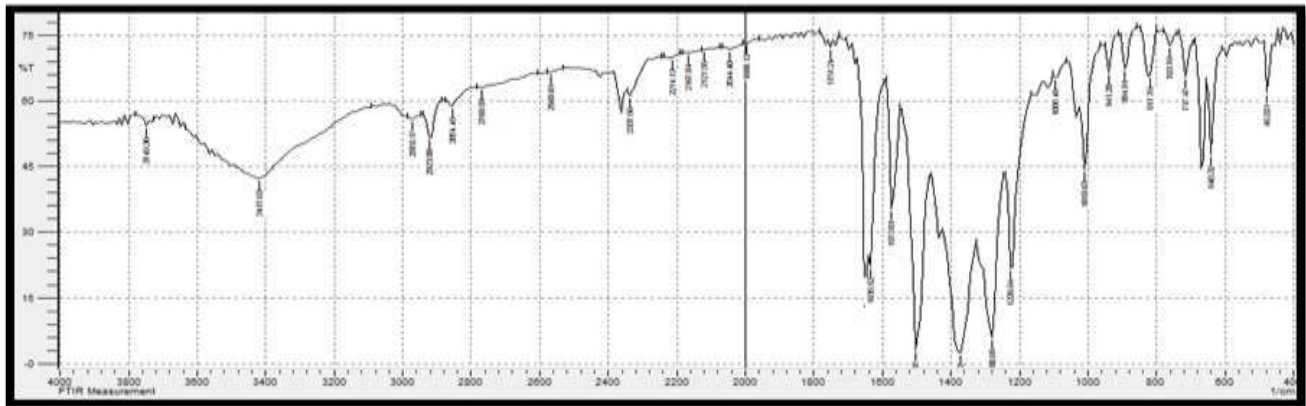
** هذه الحزمة تعود الى جزيئة الماء
** هذه الحزمة تعود الى جزيئة الماء المتناسق



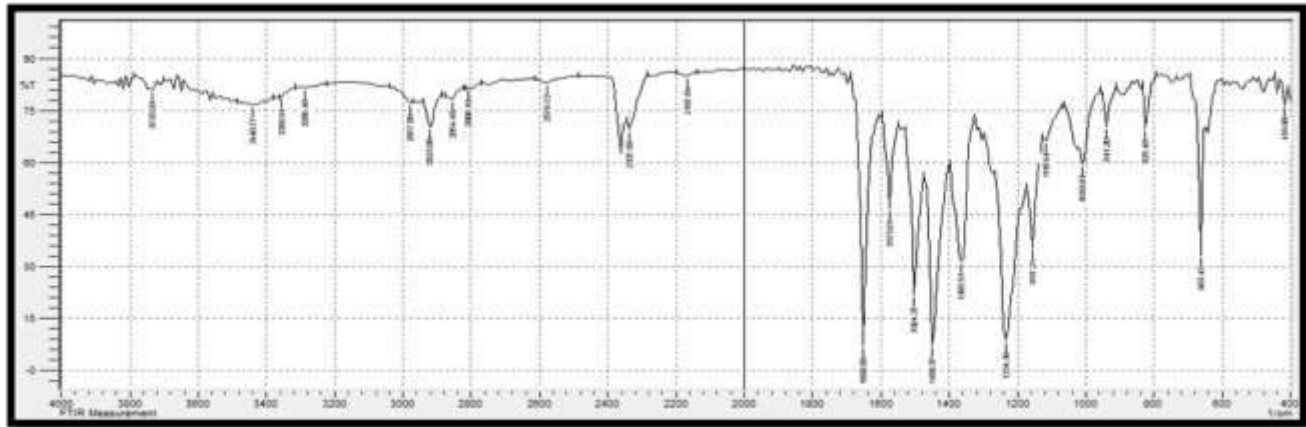
شكل (3-21): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr للليكاند (DMTAEP)



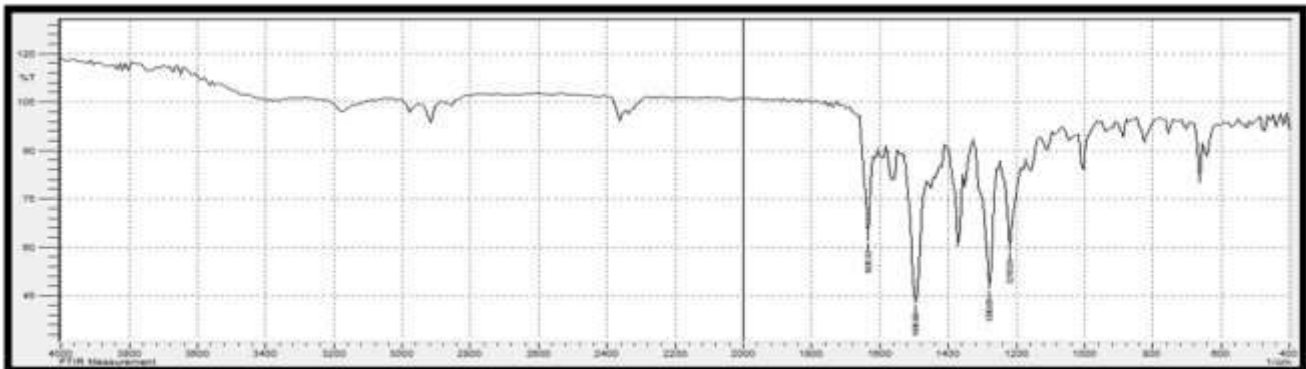
شكل (22-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2]Cl(III)$



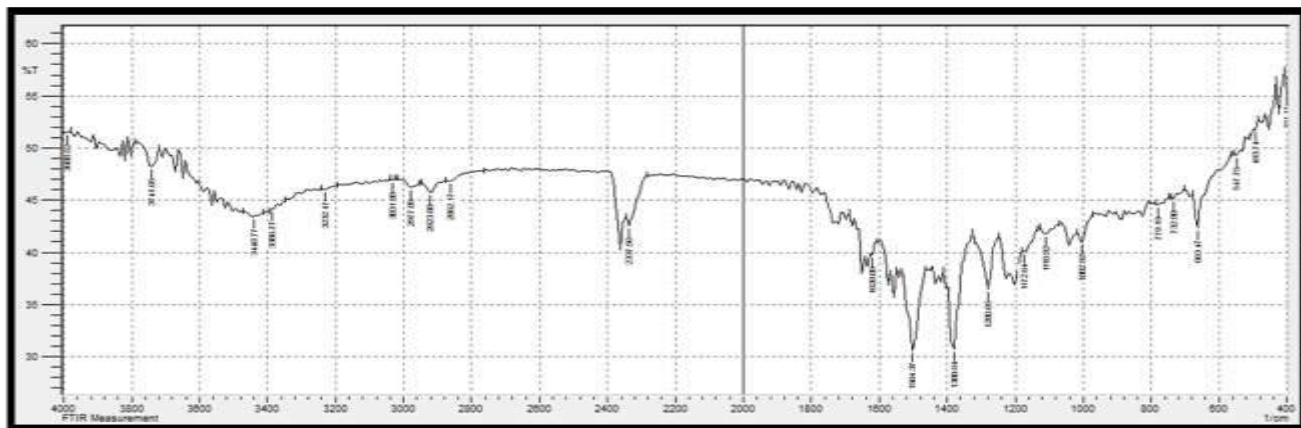
شكل (23-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل $[Ni(L)_2].H_2O$, (II)



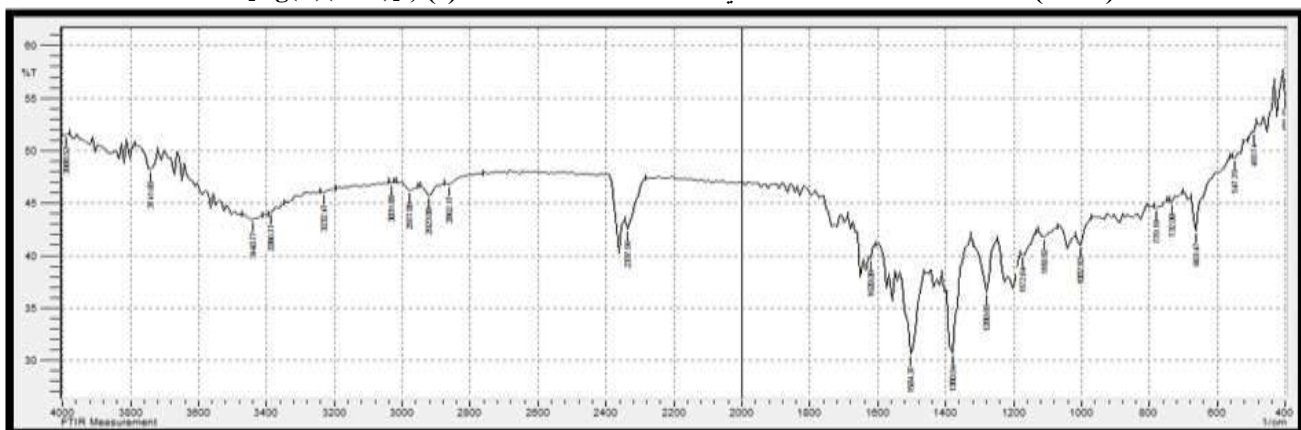
شكل (24-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس $[Cu(L)_2](II)$



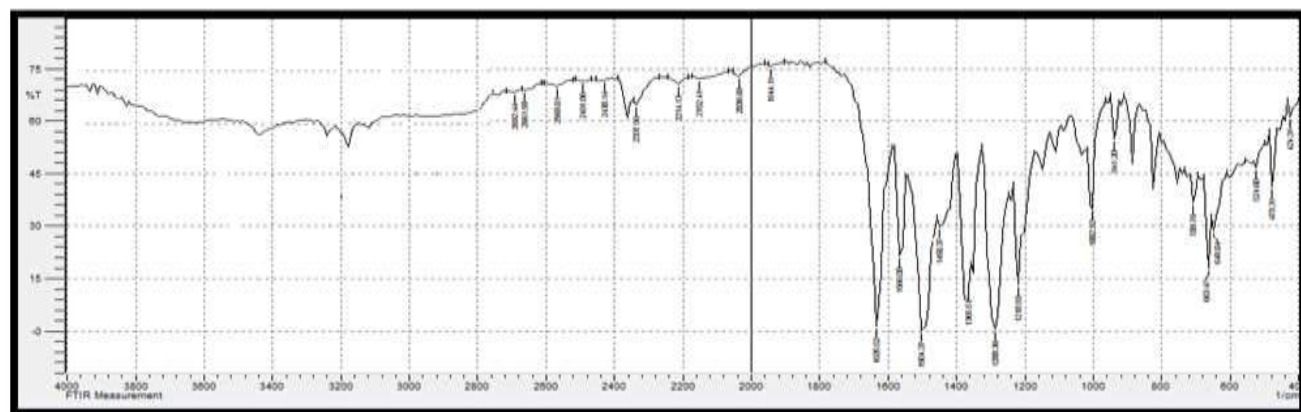
شكل (25-3): طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الزنك $[Zn(L)_2](II)$



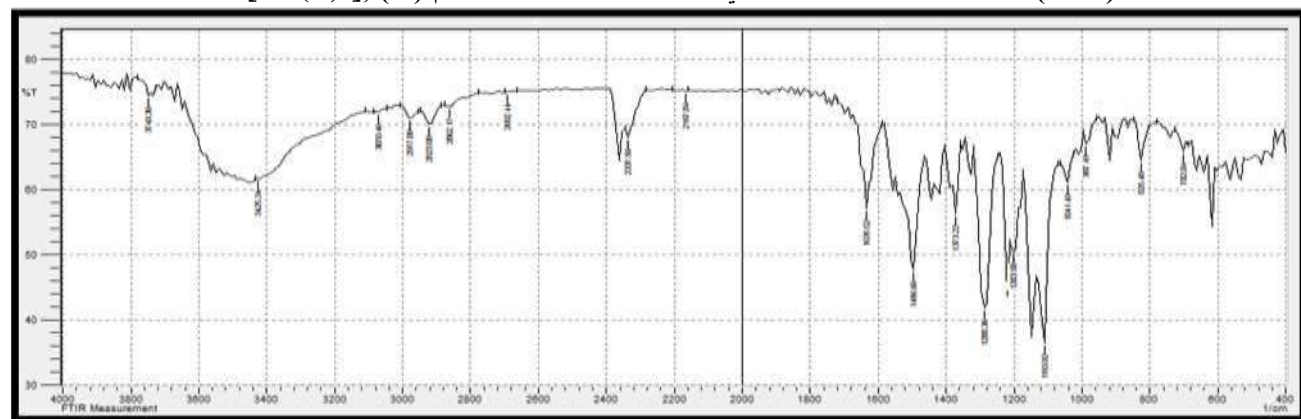
شكل (٣-٦) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr للمعقد الفضة (I) , [Ag(L)(H₂O)]



شكل (٣-٢٧) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr للمعقد الذهب (III) Cl, [Au(L)Cl]Cl(III)



شكل (٣-٢٨) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr للمعقد الكاديوم (II) , [Cd(L)₂]

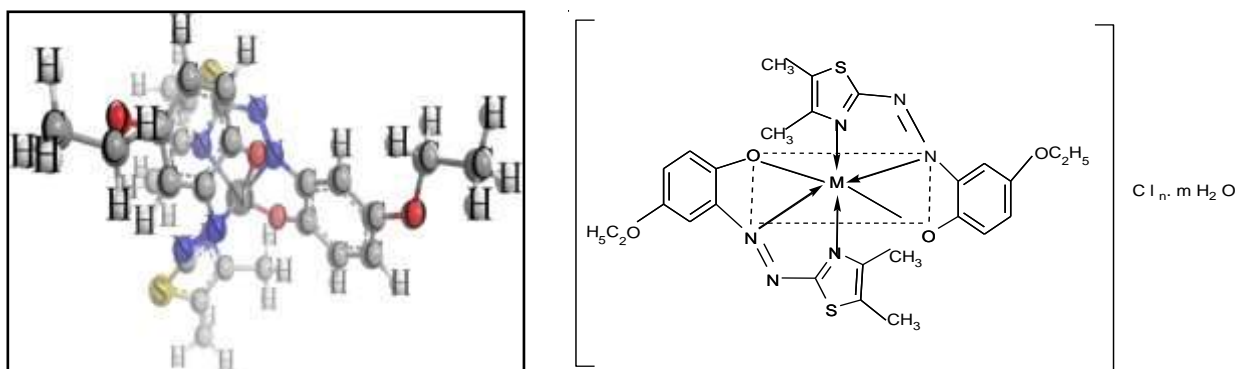


شكل (٣- 29) طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الزئبق (II) $[Hg(L)_2].H_2O$

Proposed structural formula of الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات (II) complexes

بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطها مع مختلف الأيونات الفلزية من خلال النتائج الطيفية والتحليلية التي تم التوصل إليها ، من المتوقع أن يكون سلوك جزيئة الليكاند (DMeTAEP) ثلاثي السن احادي حيث تتناسق مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة من خلال ذرة نيتروجين حلقة الثيازول الحاوية على المزدوج الالكتروني غيرالتأصري ونيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الثيازول واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدانها لبروتانها ليكون حلقين خماسيتين مستقرتين.

ومن خلال النتائج العديدة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة والتي وردت في الجداول (٧-٣) و (٨-٣) يتضح أن العدد التناسقي للأيونات الفلزية الكوبلت ثلاثي التكافؤ النيكل والنحاس والكادميوم والزنك ثنائي التكافؤ التي تمت دراستها في معقداتها التناسقية مساوٍ إلى (٦) وبذلك يكون الشكل الفضائي المقترح لهذه المعقدات ثماني السطوح والذي يوضحه الشكل (٣-٣٠) أما العدد التناسقي للأيونات الفلزية الفضة احادي التكافؤ والذهب ثنائي التكافؤ فمساوٍ إلى (٤) وبذلك يكون الشكل الفضائي المقترح لمعقد الفضة هو رباعي السطوح وكما موضح في الشكل (٣-٣١) والشكل الفراغي المقترح لمعقد الذهب (III) هو مربع مستوي وكما موضح في الشكل (٣-٣٢)

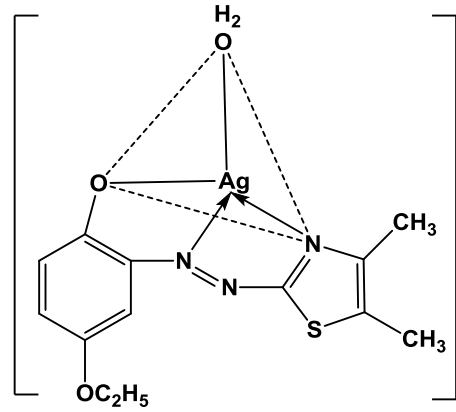
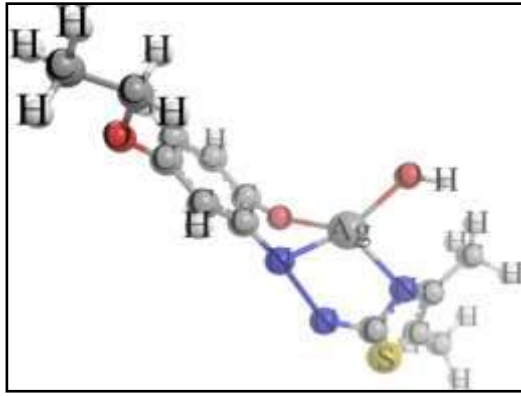


شكل (٣- 30) : الشكل الفضائي المقترح لمعقدات الكوبلت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) والخاصين

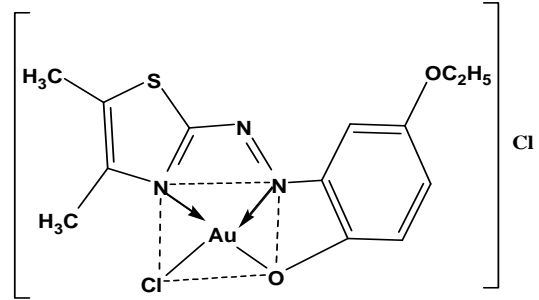
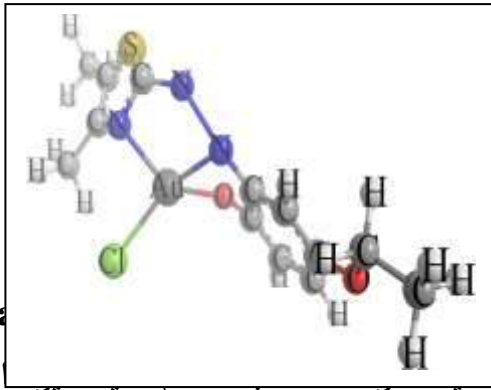
(II) والكادميوم (II) والزنك (II) مع الليكاند DMeTAEP قيد الدراسة

where M = Co(III), n = 1 m=0 while n = 0 , m=1 when M = Ni(II), and Hg (II) ions but n=0 , m= 0

when M= Cu(II), Zn (II) and Cd (II) ions



شكل (٣-٣١) : الشكل الفضائي المقترح لمعقد الفضة (I)-(I) $[Ag(L)(H_2O)]$



X-R

الاشعة

المقتر

تمت دراسة التراكيب البلورية لكل من

السينية و كانت الاطيف موضحة في الشكل (٣٤-٣) اظهر الليكاند تسعة عشرة انعكاساً و كانت اعلى شدة عند $2\theta = 24.022^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 7.362$ قيست اطيف حيود الاشعة السينية للمعقدات الفلزية الكوبلت (III) و النيكل (II) و النحاس (II) و الخارصين (II) و الكاديوم (II) و الزئبق (II)، و الفضة (I) و الذهب (III) ضمن المدى $(\theta = 5-60^\circ)$ ($2\theta = 10-120^\circ$) عند الطول الموجي 1.543 \AA .

اظهر طيف حيود الاشعة السينية لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2] Cl$ ثلاثاً و ثلاثين انعكاساً و كانت اعلى شدة عند $2\theta = 22.38^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 7.9^\circ$. اظهر طيف حيود الاشعة السينية لمعقد النيكل $[Ni(L)_2] \cdot H_2O$ ثمانية و عشرين انعكاساً و كانت اعلى شدة عند $2\theta = 23.49^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 7.52^\circ$. اظهر طيف حيود الاشعة السينية لمعقد النحاس $[Cu(L)_2]$ سبعة و عشرين انعكاساً و كانت اعلى شدة عند $2\theta = 51.17^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 3.48^\circ$. اظهر طيف حيود الاشعة السينية لمعقد الخارصين $[Zn(L)_2]$ تسعة عشر انعكاساً و كانت اعلى شدة عند $2\theta = 51.51^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 3.45^\circ$. اظهر طيف حيود الاشعة السينية لمعقد الكاديوم $[Cd(L)_2]$ واحد و ثلاثين انعكاساً و كانت اعلى شدة عند $2\theta = 21.85^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 8.09^\circ$. اظهر طيف حيود الاشعة السينية لمعقد الزئبق $[Hg(L)_2] \cdot H_2O$ تسعة عشر انعكاساً و كانت اعلى شدة عند $2\theta = 21.77^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 8.12^\circ$. اظهر طيف حيود الاشعة السينية لمعقد الفضة $[Ag(L)(H_2O)]$ خمسة و ثلاثين انعكاساً و كانت اعلى شدة عند $2\theta =$

36.33° المقابلة لقيمة $d = 4.88$. اظهر طيف حيود الاشعة السينية لمعد الذهب [Au(L)Cl] Cl

ثمانية انعكاسات فقط وكانت اعلى شدة عند $2\theta = 76.24^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.36$.

من خلال تحليل اطياف حيود الأشعة السينية للمعدنات (251) اتضح أن معد الذهب (III)

– يمتلك نظاماً مكعب الشكل بينما معدنات الكوبلت (III) و النيكل (II) والنحاس (II) والخاصين

(II) و الكادميوم (II) والزنابق (II)، والفضة (I) والليكاند تمتلك تراكيب انظمة رباعية او سداسية

الشكل و توضح الجداول التالية معطيات حيود الاشعة السينية لليكاند و المعدنات الفلزية .

جدول (٣، ١٤) : يبين معطيات حيود الاشعة السينية لليكاند

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	6.179	1	14.293	14.308
2	7.835	2	11.274	11.297
3	9.939	3	8.892	8.922
4	9.817	3	9.002	9.032
5	12.011	4	7.363	7.400
6	13.757	5	6.432	6.476
7	14.690	6	6.026	6.073
8	15.890	6	5.573	5.625
9	16.776	7	5.280	5.336
10	16.919	7	5.236	5.292
11	18.231	8	4.862	4.923
12	18.854	9	4.703	4.765
13	19.564	10	4.534	4.599
14	22.919	13	3.877	3.955
15	23.871	14	3.725	3.805
16	25.593	16	3.478	3.565
17	25.953	17	3.430	3.519
18	26.059	17	3.417	3.506
19	27.881	19	3.197	3.293

جدول (٣، ١٥) : قيم حيود الاشعة السينية لمعد الكوبلت

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	6.795	1	12.998	13.016
2	7.610	1	11.607	11.629
3	8.176	1	10.805	10.829
4	8.823	2	10.014	10.040
5	9.161	2	9.646	9.673
6	9.890	2	8.937	8.966
7	11.191	3	7.900	7.935
8	11.640	3	7.596	7.633
9	11.959	3	7.395	7.432
10	13.492	4	6.558	6.601
11	13.797	4	6.413	6.457
12	15.155	5	5.842	5.891
13	15.928	5	5.560	5.612
14	17.462	6	5.075	5.132
15	17.537	6	5.053	5.111
16	18.379	7	4.823	4.884

17	19.755	8	4.491	4.556
18	20.210	9	4.390	4.458
19	23.249	11	3.823	3.901
20	23.497	11	3.783	3.863
21	23.596	11	3.767	3.847
22	24.878	13	3.576	3.661
23	25.090	13	3.546	3.632
24	26.179	14	3.401	3.491
25	30.960	19	2.886	2.994
26	31.563	20	2.832	2.942
27	32.770	21	2.731	2.845
28	33.792	22	2.650	2.769
29	35.106	24	2.554	2.678
30	37.215	26	2.414	2.546
31	39.514	29	2.279	2.420
32	39.933	29	2.256	2.399
33	43.487	34	2.079	2.238

جدول (١٦,٣) : قيم حيود الاشعة السينية لمعقد النيكل

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	6.022	1	14.666	14.679
2	7.779	2	11.356	11.378
3	9.785	3	9.032	9.061
4	10.136	3	8.720	8.751
5	10.96	3	8.066	8.100
6	11.142	3	7.935	7.969
7	11.746	4	7.528	7.565
8	11.587	4	7.631	7.667
9	11.842	4	7.467	7.504
10	17.974	9	4.931	4.991
11	17.999	9	4.924	4.984
12	18.291	9	4.846	4.907
13	18.537	9	4.783	4.844
14	20.213	11	4.390	4.457
15	22.969	14	3.869	3.946
16	24.02	15	3.702	3.783
17	26.175	18	3.402	3.491
18	30.117	23	2.965	3.069
19	30.452	23	2.933	3.039
20	31.763	25	2.815	2.925
21	34.954	30	2.565	2.688
22	36.395	32	2.467	2.595
23	36.702	32	2.447	2.577
24	42.667	42	2.117	2.272
25	42.592	42	2.121	2.276
26	49.42	52	1.843	2.028
27	52.163	57	1.752	1.950
28	56.025	62	1.640	1.857

جدول (١٧,٣) : قيم حيود الاشعة السينية لمعقد النحاس

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	8.859	1	9.973	10.000
2	10.521	1	8.401	8.434
3	11.103	2	7.962	7.997
4	11.728	2	7.540	7.576
5	13.423	2	6.591	6.634
6	13.494	2	6.557	6.600
7	16.108	3	5.498	5.551
8	17.795	4	4.980	5.039
9	19.033	4	4.659	4.722
10	19.851	5	4.469	4.535
11	21.331	6	4.162	4.234
12	21.378	6	4.153	4.225
13	22.441	6	3.959	4.034
14	24.812	7	3.586	3.670
15	25.584	8	3.479	3.566
16	26.261	8	3.391	3.481
17	27.782	9	3.209	3.304
18	29.283	10	3.047	3.148
19	29.975	11	2.979	3.082
20	30.505	11	2.928	3.034
21	32.406	12	2.761	2.874
22	37.645	16	2.387	2.521
23	38.018	16	2.365	2.500
24	39.795	17	2.263	2.406
25	47.833	23	1.900	2.078
26	52.672	27	1.736	1.937
27	52.724	27	1.735	1.935

جدول (١٨,٣) :قيم حيود الاشعة السينة لمعقد الخارصين

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	7.787	1	11.344	11.366
2	7.903	1	11.178	11.200
3	8.266	1	10.688	10.712
4	9.056	1	9.757	9.784
5	9.755	1	9.060	9.089
6	10.986	1	8.047	8.081
7	11.144	1	7.934	7.968
8	11.63	2	7.603	7.639
9	13.197	2	6.703	6.746
10	13.401	2	6.602	6.645
11	14.873	3	5.952	6.000
12	19.915	5	4.455	4.521

13	22.813	6	3.895	3.972
14	24.787	7	3.589	3.673
15	25.261	7	3.523	3.609
16	25.756	7	3.456	3.544
17	25.754	7	3.456	3.544
18	28.019	9	3.182	3.278
19	36.829	14	2.439	2.569

جدول (١٩,٣) : قيم حيود الاشعة السينة لمعقد الفضة

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	8.903	1	9.925	9.951
2	9.246	1	9.558	9.585
3	9.936	1	8.895	8.925
4	10.049	1	8.795	8.826
5	12.416	2	7.124	7.163
6	14.842	3	5.964	6.012
7	15.781	3	5.611	5.663
8	17.134	3	5.171	5.227
9	18.166	4	4.880	4.940
10	18.286	4	4.848	4.908
11	19.647	4	4.515	4.580
12	21.159	5	4.196	4.266
13	21.953	6	4.046	4.119
14	24.888	7	3.575	3.659
15	26.016	8	3.422	3.511
16	27.023	8	3.297	3.389
17	28.022	9	3.182	3.278
18	28.954	9	3.081	3.181
19	30.571	10	2.922	3.028
20	31.974	11	2.797	2.908
21	34.649	13	2.587	2.709
22	34.825	13	2.574	2.697
23	35.597	13	2.520	2.646
24	35.999	14	2.493	2.620
25	38.025	15	2.365	2.500
26	38.095	15	2.360	2.496
27	39.461	16	2.282	2.423
28	39.766	16	2.265	2.408
29	40.427	17	2.229	2.375
30	42.980	18	2.103	2.259
31	43.470	19	2.080	2.238
32	44.153	19	2.050	2.211

33	46.528	21	1.950	2.122
34	48.960	22	1.859	2.042
35	58.978	29	1.565	1.797

جدول (٢٠,٣) : قيم حيود الاشعة السينة لمعقد الذهب

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	11.862	1	7.454	7.492
2	23.376	4	3.802	3.881
3	38.119	9	2.359	2.495
4	43.921	11	2.060	2.220
5	43.836	11	2.064	2.224
6	43.917	11	2.060	2.220
7	44.242	12	2.046	2.207
8	44.354	12	2.041	2.203

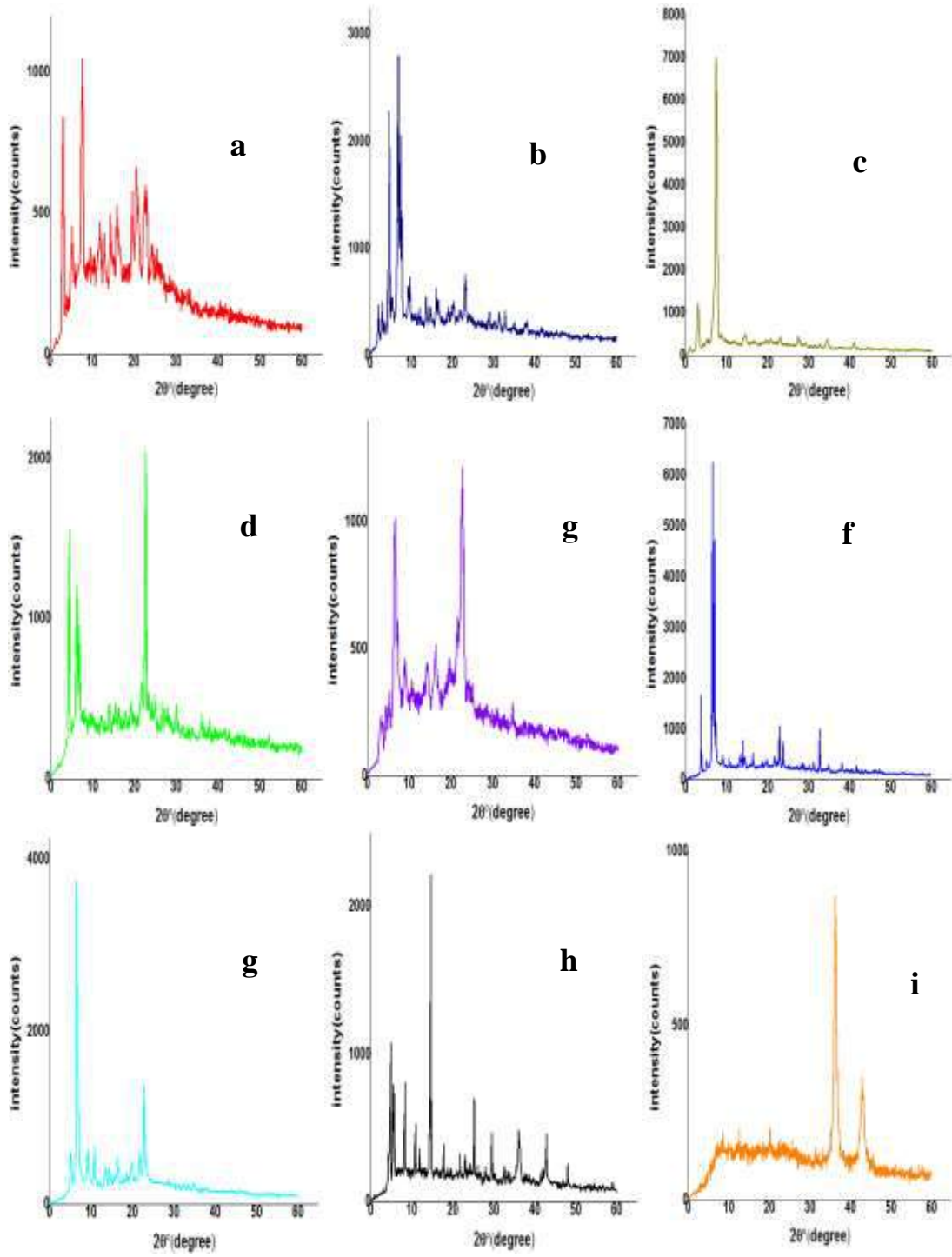
جدول (٢١,٣) : قيم حيود الاشعة السينة لمعقد الكاديوم

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	8.416	1	10.498	10.522
2	9.657	1	9.151	9.180
3	10.925	2	8.092	8.126
4	11.346	2	7.793	7.828
5	11.611	2	7.615	7.652
6	13.229	2	6.687	6.729
7	14.788	3	5.986	6.033
8	16.630	4	5.326	5.381
9	17.215	4	5.147	5.203
10	17.746	4	4.994	5.053
11	18.181	5	4.875	4.936
12	19.966	5	4.444	4.510
13	23.042	7	3.857	3.935
14	24.826	8	3.583	3.668
15	25.906	9	3.436	3.525
16	26.724	9	3.333	3.425
17	30.923	12	2.889	2.997
18	31.382	13	2.848	2.957
19	31.941	13	2.800	2.911
20	32.681	14	2.738	2.852
21	33.530	14	2.671	2.788
22	34.918	15	2.567	2.690
23	36.975	17	2.429	2.560
24	39.923	19	2.256	2.400
25	42.206	21	2.139	2.292
26	43.203	22	2.092	2.250
27	45.132	23	2.007	2.173
28	46.843	25	1.938	2.111

29	47.233	25	1.923	2.098
30	47.573	25	1.910	2.086
31	48.401	26	1.879	2.059

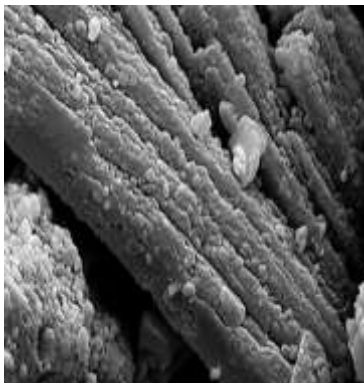
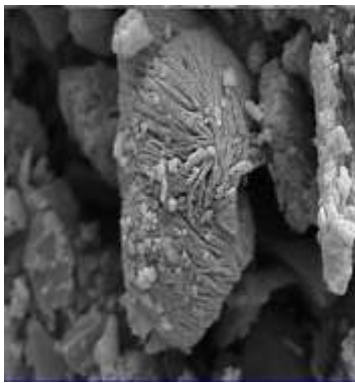
جدول (٢٢,٣) : قيم حيود الاشعة السينة لمعقد الزئبق

Peak	θ	$h^2+k^2+l^2$	d (observed)	d (calculated)
1	9.661	1	9.147	9.177
2	10.888	1	8.119	8.153
3	11.168	1	7.917	7.951
4	13.216	2	6.694	6.736
5	13.433	2	6.586	6.629
6	14.836	2	5.966	6.014
7	17.282	3	5.127	5.184
8	18.141	3	4.886	4.946
9	18.258	3	4.855	4.915
10	19.390	4	4.574	4.639
11	19.931	4	4.451	4.518
12	22.070	5	4.024	4.099
13	23.040	5	3.857	3.935
14	24.880	6	3.576	3.660
15	25.925	7	3.434	3.522
16	33.508	11	2.672	2.790
17	34.844	12	2.573	2.695
18	36.989	13	2.428	2.560
19	47.114	19	1.927	2.102



شكل (٣-٤): - اطياف حيود الاشعة السينية
 a=معقد الفضة (I), b=معقد الذهب (III) c = معقد الكاديوم (II) d =معقد الكوبلت (III) e = معقد
 النحاس (II) f=معقد الزنبق (II) g=الليكاند =h النيكل (II) i=الخاصين (II)

تم استخدام تقنية مجهر المسح الالكتروني لالتقاط صورة لسطوح بلورات الليكاند و معقداته . وقد اظهر ذلك المسح الالكتروني اختلافاً واضحاً في التراكيب البلورية و حسب ما موضح في الشكل (٣-٣٥) . ان تحليل ال SEM لليكاند بدا و كانه كشرائح بلورات الفطر ذو حجم ١٦٤ nm . اما تحليل ال SEM لمعقد الكوبلت (III) بدا على شكل بلورات اعمدة متجاورة و كان معدل الحجم ١٢٩ nm اما تحليل ال SEM لمعقد النيكل (II) بدا على شكل بلورات كبيرة الحجم غير منتظمة و كان معدل الحجم ١٨١ nm . اما تحليل ال SEM لمعقد النحاس (II) فقد بدا على شكل بلورات الواح زجاجية شفافة و كان معدل الحجم ١٢٥ nm اما تحليل ال SEM لمعقد الخارصين (II) فقد بدا على شكل بلورات جدران عمودية غير منتظمة و كان معدل الحجم nm ١٣٩ . اما تحليل ال SEM لمعقد الكادميوم (II) فظهر على شكل بلورات تشبه اوراق الكتاب و كان معدل الحجم ١٢٠ nm . وظهر تحليل ال SEM لمعقد الزئبق (II) على شكل بلورات قطع صغيرة و كان معدل الحجم ١٨٥ nm . اما تحليل ال SEM لمعقد الفضة (I) فقد ظهر على شكل بلورات مثل كتلة كبيرة في وسط مجموعة من الجزيئات الصغيرة و كان معدل الحجم ١٩٤ nm . اما تحليل ال SEM لمعقد الذهب (III) فقد ظهر على شكل اوراق حادة بحجوم مختلفة و كان معدل الحجم ١٩٠ nm .



حيث:-

a=الليكاند, b=معقد الكوبلت (III) c = معقد النيكل(II) d =معقد النحاس (II) e =معقد الخارصين(II)
f=معقد الكاديوم(II) g=معقد الزنق(II) h =الفضة(I) i =الذهب(III)

درست الاستقرارية الحرارية لكل من الليكاند و معقداته باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني(TGA) و التحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) , ابتداء بدرجات الحرارة الاعتيادية الى درجة 700°C بجو خامل من غاز الاركون و بمعدل درجة حرارة $11^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و كما موضح في الشكل (3-36).

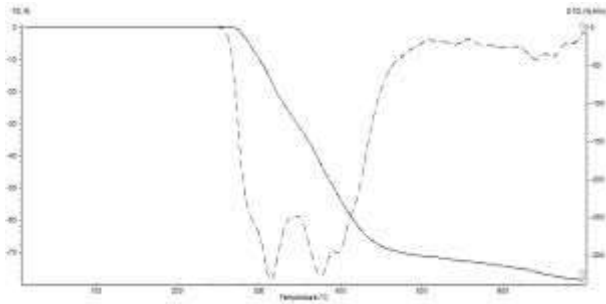
يبين تحليل (TGA) لليكاند استقرارية حرارية الى درجة 275°C بعد ذلك يتفكك الى مزيج من المركبات حين الوصول الى درجة حرارة 439°C بعد ذلك يتكون مزيج من الغازات حين الوصول الى درجة 700°C . اظهر تحليل (TGA) لمعقد الكوبلت (III) استقرارية حرارية الى درجة 370°C بعد ذلك يتفكك المعقد الى كبريتيد الكوبلت درجة حرارة 420°C بعد ذلك يتكون اوكسيد الكوبلت حين الوصول الى 700°C . اظهر تحليل (TGA) لمعقد النيكل (II) استقرارية حرارية الى درجة 337°C بعد ذلك يتفكك المعقد الى كبريتيد النيكل في درجة حرارة 413°C بعد ذلك يتكون اوكسيد النيكل حين الوصول الى 700°C . اظهر تحليل (TGA) لمعقد النحاس (II) استقرارية حرارية الى درجة 389°C بعد ذلك يتفكك المعقد الى كبريتيد النحاس في درجة حرارة 470°C بعد ذلك يتكون اوكسيد النحاس حين الوصول الى 700°C . اظهر تحليل (TGA)

لمعقد الخارصين (II) استقرارية حرارية في حد درجة 341°C بعد ذلك يتفكك المعقد الى كبريتيد الخارصين في درجة حرارة 468°C بعد ذلك يتكون اوكسيد الخارصين حين الوصول الى 700°C . اظهر تحليل (TGA) لمعقد الكادميوم (II) استقرارية حرارية في حد درجة 429°C بعد ذلك يتفكك المعقد الى كبريتيد الكادميوم في درجة حرارة 474°C بعد ذلك يتكون اوكسيد الكادميوم حين الوصول الى 700°C . و اظهر تحليل (TGA) لمعقد الزئبق (II) استقرارية حرارية في درجة 353°C بعد ذلك يتفكك المعقد الى كبريتيد الزئبق في درجة حرارة 422°C بعد ذلك يتحول الى كبريت حين الوصول الى 700°C . و اظهر تحليل (TGA) لمعقد الفضة (I) استقرارية حرارية في درجة 320°C بعد ذلك يتفكك المعقد الى كبريتيد الفضة في درجة حرارة 409°C بعد ذلك يتكون اوكسيد الفضة حين الوصول الى 700°C . و اظهر تحليل (TGA) لمعقد الذهب (III) استقرارية حرارية في حد درجة 362°C بعد ذلك يتفكك المعقد الى كبريتيد الذهب في درجة حرارة 405°C بعد ذلك يتكون اوكسيد الذهب حين الوصول الى 700°C و كما مبين في الجدول (٢٣,٣).

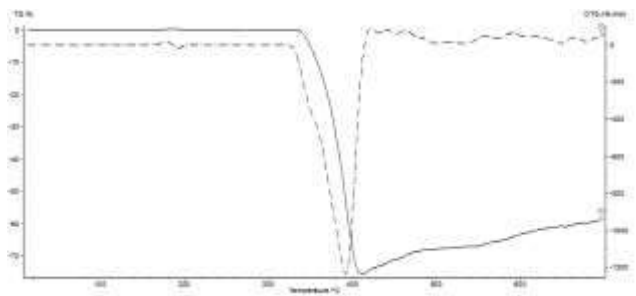
جدول (٢٣,٣) نتائج التحاليل الحرارية للمعقدات الفلزية

التسلسل	المعقد	درجة حرارة التفكك	الافقدان بالوزن %	النواتج المتوقعة
1	[Co (L) ₂] Cl	371	81.97	CoS
		420	80.38	CoO
2	[Ni (L) ₂].H ₂ O	83	3.05	Water molecules
		337	79.38	NiS
		413	77.00	NiO
3	[Cu(L) ₂]	389	80.42	CuS
		470	78.98	CuO
4	[Zn (L) ₂]	441	79.19	ZnS
		468	76.97	ZnO
5	[Cd(L) ₂]	429	74.53	CdS
		474	72.94	CdO
6	[Hg(L) ₂].H ₂ O	32	2.11	Water molecules
		353	66.25	HgS
		422	90.47	S
7		320	36.16	Ag ₂ S

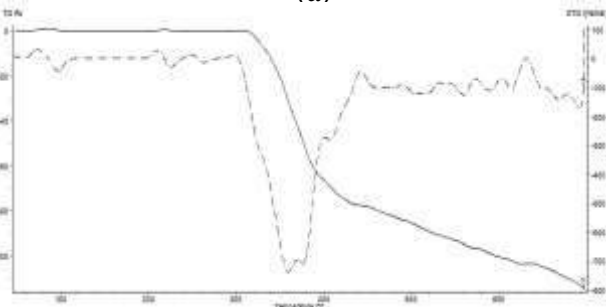
	[Ag(L)(H ₂ O)]	409	61.93	Ag ₂ O
8	[Au(L)Cl] Cl	362	15.21	Au ₂ S ₃
		405	59.77	Au ₂ O ₃



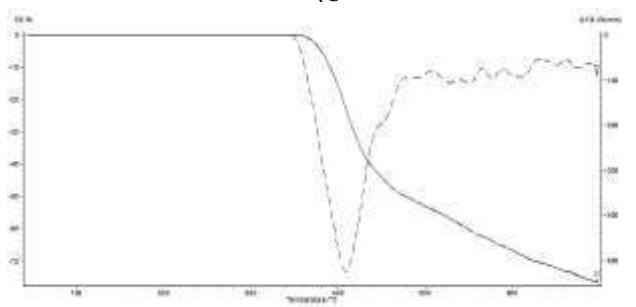
(a)



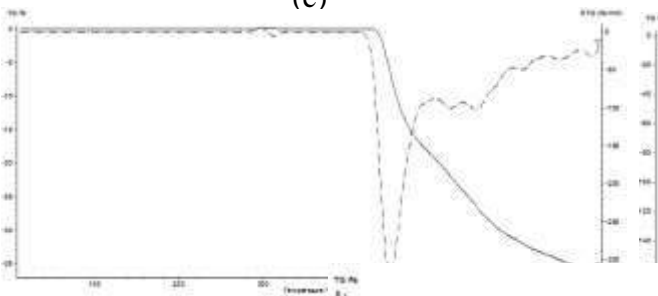
(b)



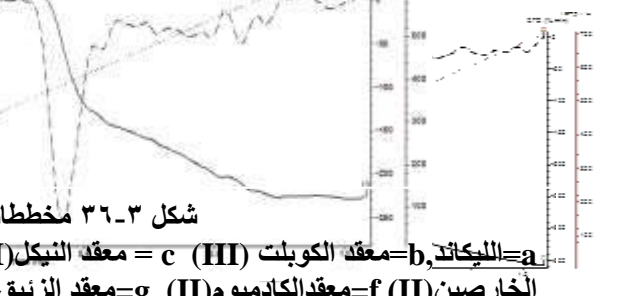
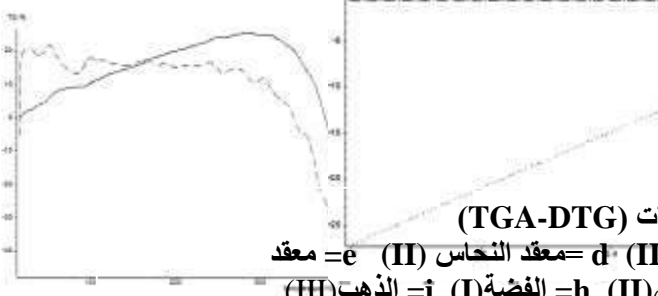
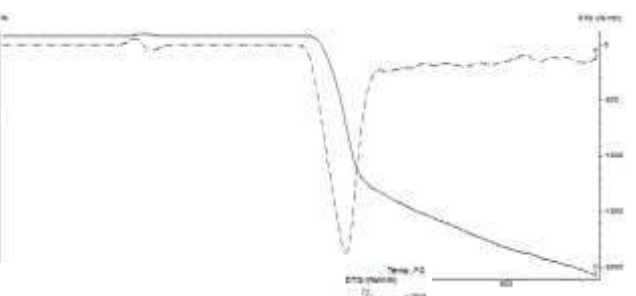
(c)



(d)



(e)



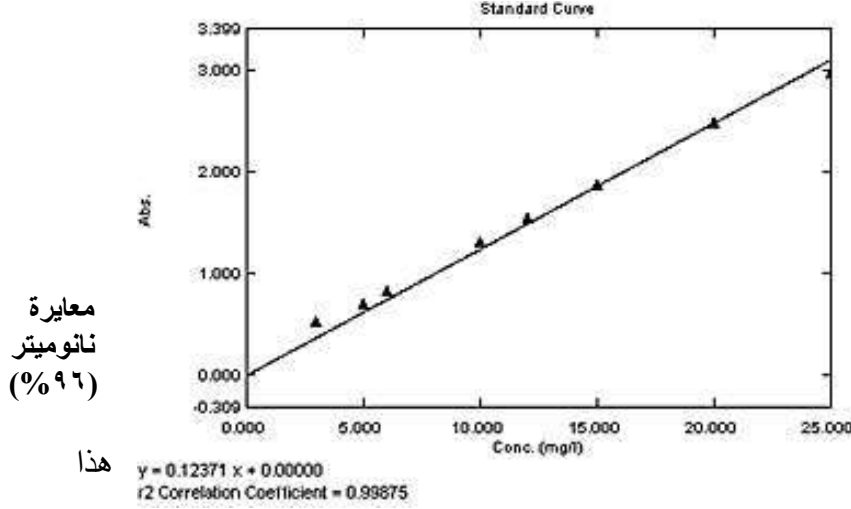
شكل ٣٦-٣ مخططات (TGA-DTG)

a= الليكاند، b= معقد الكوبلت (III) c= معقد النيكل (II) d= معقد النحاس (II) e= معقد
 الفضة (I) h= الذهب (III) i= معقد الكاديوم (II) g= معقد الزنك (II) f= معقد الكاديوم (II)

Calibration curve of PNA

منحني المعايرة للمركب PNA ١،١٥،٣

حضرت سلسلة من المحاليل معروفة التركيز من المحلول الام PNA ذي تركيز 500 ملغم/ لتر ثم قيست الامتصاصية لكل محلول عند الطول الموجي الاعظم الذي يساوي 382 نانومتر ثم رسمت الامتصاصية عند المحور الصادي والتركيز عند المحور السيني ، وقد تم الحصول على خط مستقيم يطيع قانون لامبرت- بيرر وكما مبين في الشكل (3-37) الاتي :-



معايرة
نانوميتر
(%٩٦)

هذا
الفلزية

شكل (3-37): منحنى
PNA عند 382
باستخدام الايثانول
كمذيب
استعملت في

التفاعل المعقدات

كمتحسسات للعامل المساعد اوكسيد الزنك . و تم اجراء عملية التحسس لسطح العامل المساعد للمعقدات الفلزية بطريقة التشريب **Impregnation method** (202). لقد كان واضحاً من خلال الطول الموجي الاعظم (PNA) و فجوة الطاقة في اوكسيد الزنك (3.2 eV) (203) ان التفكك الضوئي للمركب و تحفيز الكترول حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل يحتاج الى اشعاع الاشعة المرئية-فوق البنفسجية ، ولكن باستخدام المعقدات الفلزية الانتقالية كمتحسسات مكن استخدام الضوء المرئي (204) في عملية تفكك ال (PNA) و بامرار الهواء الطبيعي فقط دون استخدام اي عامل مؤكسد اخر . كما هو واضح من زيادة النسبة المئوية للازالة و الموضحة في الشكل (3-38) و الجدول (3-24). ويمكن تفسير هذه النتيجة كالاتي :-

١- ان تحسس السطح اوكسيد الخارصين يمكن ان يوسع استجابته الضوئية نحو المنطقة

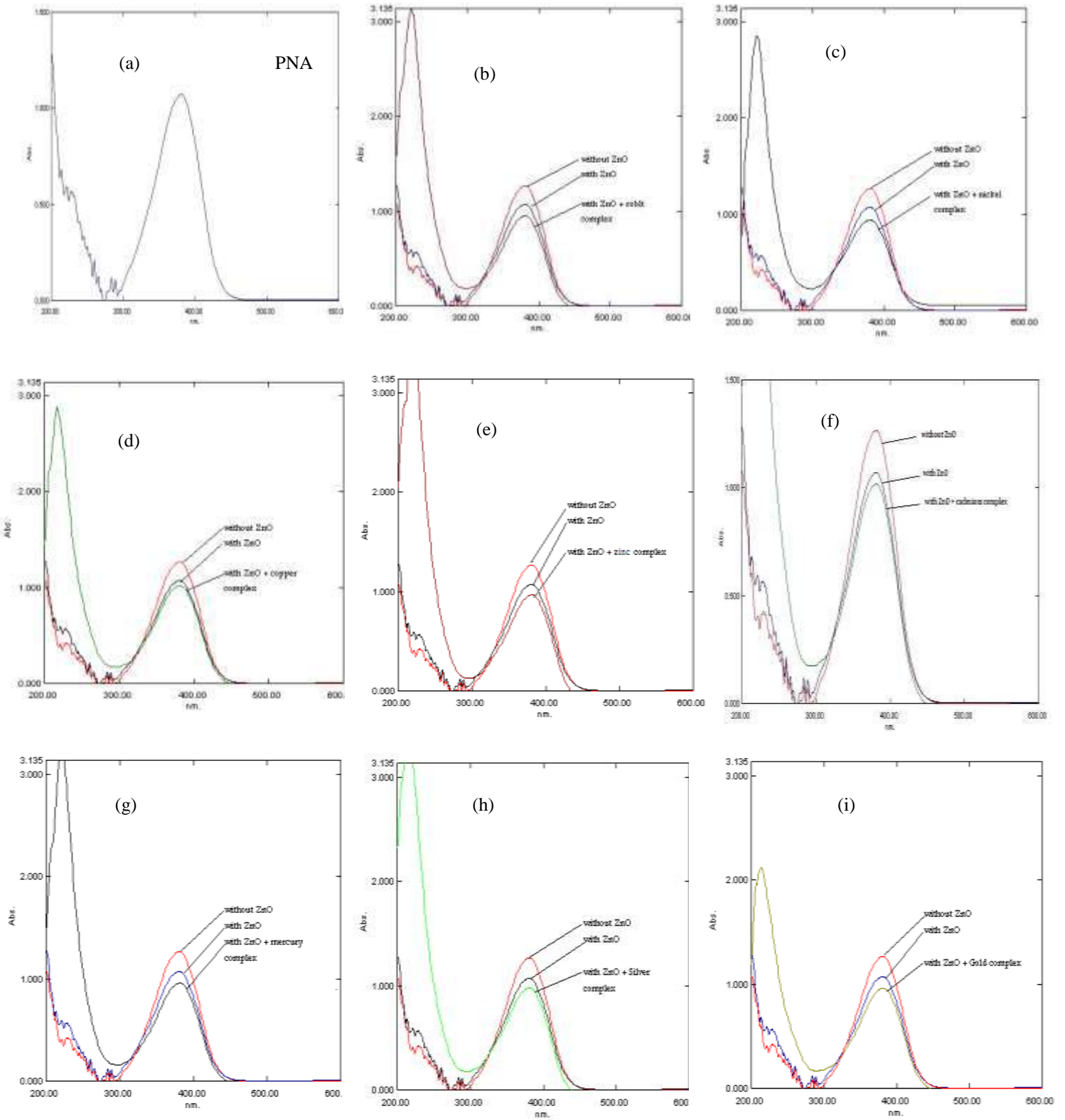
المرئية (256,255).

٢- ان عملية حقن الشحنة يمكن ان يوسع امتصاص العامل الضوئي المحسس نحو المنطقة المرئية من الطيف.

٣- و كذلك ان التحسس يمنع تفاعل اعادة اتحاد الذي يحدث عندما يستخدم فقط العامل المساعد الضوئي الذي يؤدي الى تقليل كفاءة التفاعل الضوئي (257) ، و كما مبين في الجدول ادناه .

جدول (3-24) : نسبة كفاءة المتحسس مع اوكسيد الزنك وتأثيرهما على الملوث

الصيغة الجزيئية	التركيز	الامتصاصية	النسبة المئوية مع اوksيد الزنك	النسبة المئوية مع المتحسس و اوksيد الزنك
[Co(L) ₂] Cl.H ₂ O	٧,٦٣٩	٠,٩٤٥	٢٠,٧٦٥	٢٩,٨٧٢
[Ni (L) ₂].H ₂ O	٧,٥٤٦	٠,٩٢٩	٢٠,٧٦٥	٣٠,٧٢٦
[Cu(L) ₂].H ₂ O	٨,١٥١	١,٠١٨	٢٠,٧٦٥	٢٥,١٧٢
[Zn (L) ₂]	٧,٧٩٧	٠,٩٦٥	٢٠,٧٦٥	٢٨,٤٢٢
[Cd(L) ₂]	٨,٤٥٠	١,٠١٨	٢٠,٧٦٥	٢٢,٤٢٧
[Hg(L) ₂].H ₂ O	٧,٧٤٣	٠,٩٥٨	٢٠,٧٦٥	٢٨,٩١٧
[Ag(L)(H ₂ O)]	٧,٩١٧	٠,٩٧٩	٢٠,٧٦٥	٢٧,٣٢٠
[Au(L)Cl] Cl.H ₂ O	٧,٧٨٠	٠,٩٦٣	٢٠,٧٦٥	٢٨,٥٧٨



شكل :- (٣٨-٣) المطيافية الالكترونية لليكاند و المعقدات مع البارن يترو انيلين
a=الليكاند, b=معقد الكوبلت (III) = c معقد النيكل (II) = d معقد النحاس (II) = e معقد الخارصين (II) = f معقد الكاديوم (II)
g=معقد الزئبق (II) = h الفضة (I) = i الذهب (III)

الاستنتاجات

Conclusions

- لقد بينت نتائج الدراسات التحليلية والطيفية التي أجريت في هذا البحث ما يأتي :-
- ١- تحضير ليكاند الأزو (DMeTAEP) بطريقة الأزوتة التقليدية وبشكل مبسط وبمنتوج جيد.
 - ٢- تبين الصيغة التركيبية المقترحة للمعقدات وبشكل واضح سلوك الليكاند (DMeTAEP) بصفة ليكاند ثلاثي السن عند تناسقهما مع الأيونات الفلزية لتكوين حلقات فلزية كليتية تزيد من استقرارية المعقدات المتكونة وكما بينته النتائج المستحصلة من الدراسة .
 - ٣- اتسمت المعقدات الكليتية الصلبة بعدم تأثرها بالرطوبة والهواء علاوة على درجات انصهارها العالية مما يشير الى استقراريتها العالية وتكوين هذه المعقدات .
 - ٤- الاستقرارية الحرارية لليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة .
 - ٥- تم استعمال ليكاند الأزو (DMeTAEP) ومعقداتها الفلزية المحضرة كمتحسسات ضوئية واعطت نتائج جيدة.

التوصيات

Recommendations :

- ١- استخدام الليكاند(DMeTAEP) في مجال الكيمياء التحليلية للتقدير الطيفي أو لاستخلاص أيونات العناصر قيد الدراسة وللأيونات الفلزية الأخرى وذلك لما لها من قدرة على تكوين معقدات مخلبية ملونة مع الليكاند قيد الدراسة, وتحضير معقدات لأيونات أخرى مثل اللانثيدات.
- ٢- إجراء دراسة للفعالية البيولوجية لليكاند ومعقداته المحضرة لبيان مدى استعماله كمثبطات لأنواع مختارة من البكتريا والفطريات المسببة للكثير من الامراض الشائعة واجراء دراسة موسعة ومعقدة على الاورام السرطانية وخصوصا معقد الذهب (III) لما لها من تأثير حيوي في تثبيط الخلايا السرطانية على وفق ماورد في الأدبيات.
- ٣ - نظراً لما يتصف به هذا الليكاند ومعقداته الفلزية قيد الدراسة بألوان زاهية نوصي بأجراء دراسات على صباغة أنواع مختلفة من الانسجة لغرض استخدامها كصبغات ثابتة في المجال الصناعي.
- 4- امكانية تحضير ليكاندات أزو جديدة مشتقة من مركبات حلقيه غير متجانسة أخرى مشتقة من الثيازول واستخدامها كمتحسسات ضوئية.
- ٥ -استعمال عوامل مؤكسدة اخرى مثل الأوزن و الأوكسجين النقي و بيروكسيد الهيدروجين في التفاعل الضوئي للمركب (PNA).
- ٦ - استعمال المعقدات الفلزية المحضرة كمتحسسات في التفاعلات الضوئية المحفزة لأنواع اخرى من الملوثات المائية.
- ٧ - دراسة تاثير استعمال عوامل مساعده اخرى في التفاعل الضوئي (PNA) بوجود المعقدات المحضرة كمتحسسات .

1. Catherine E. Housecreoft& Alan G. sharpe , " *Inorganic Chemistry*" ,2nd ed . ; Prentice Hall/ Pearson Education : Essex , UK , 2005 .
2. V.Mkepeni ,G.Ebong and I.Boot ; *J.of Chemistry*; 2008 ,5,434.
3. L.F.Lindoy; " *The Chemistry of Microcyclic Ligands Complexes* ", Cambridge University Press , 1989 .
4. S.A.Keetle,"*Coordination Compounds*"Thomas Nelson and sons ,London, 1975 .
5. N.A.Fokri and S,B.Derkran .J of Edcation , 1990 , 2 , 233 .
6. M.Kurahashi ; Bull.Chem.Soc.Jpn., 1979, 49,2977.
7. D. Dollimore; *Anal. Chem.* , 1990, 12,17.

8. M.A.Taher and M,Shamsi ; *Anal.Sci.*,**2003**, **19** , 405.
9. S.Tautkus ;*Chem.Anal.(warsaw)*.,**2004**,**49**,271.
- 10.M.Rehkamper ;*Chem.Geol.*,**1994**,**113**,61.
- 11.Z.X.Guo and H.X.Sen ; *Anal.Chim.Acta.* , **2000**,**408**,177.
- 12.L.S.G.Teixeira ,J.C.R.Assis and M.Korn ; *Mikro.Chem.Acta* ,**2001**,**137**,29.
- 13.M.A. Nabar and V. D. Athawate; *Themochim.Acta*; **1986**,**97**,85.
- 14.H. Lucaus;"*Organic Chemistry*",*2ndedition American Book Company* ,New York; **1960** ,484- 488.
- 15.H.Beyer,"*Organic Chemistry*", Edition Leipzig. **1963**,P.457.
- 16.G.M.Loudon ; *Organic Chemistry* , **1984** , 1214-1217 .
17. A.Bahl and B.S.Bahl; *Advanced Organic Chemistry*, **2010**.P1260.
- 18.F.A.Carey ; *Organic Chemistry* ,. **2006** , P 979 .
19. K.J.AL-Adely; *Nat. J. Chem.***2007** , **28**, 585,.
- 20.IUPAC, "*Compendium of Chemical Terminology*", 2nd ed. (the "Gold Book"),**1997**. Online corrected version: **2009**.
- 21.S. Patel ," *The Chemistry of the Hydrazo,Azo and Azoxy Group*", John Wiley and Sons,*London, New York , Part (1) , 1975*.
- 22.R.Ohme,;H.Preuschhof, H.U Heyne ;. "*Azoethane*", ;*Org.Synth.Coll.* **1988**.**6**,78.
- 23.J.P.Schirmann, P.Bourdauducq"*Hydrazine*" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- 24.T.Ishizuki,H. Wada and G. Nakagawa; *Anal. Chem. Acta.*,**1988**,**212**,253
25. K .Golka, S. Kopps, Z.W. Myslak.; "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability". [*ToxicologyLetters*,**2004**,**151**, 1, 203–10.](#)
26. S. Ikeda, Y. Murakami and K. Akatsua;*Chem. Lett*; **1981**,363.

27. Y. M. Issa, N. T. Abdel-Gheni and M. O. Aboudan; *J. Indian chem. Soc.*, **Lx,1983**, 24.
28. J. H. Bowic, G. E. Lewis and R. G. Cooks; *Chem. Soc. (B)*, **1967**, 621.
29. P. K. Ghosh, S. Saha and A. Mahapatra; *Chemistry Central Journal*, **2007**, **1**, 23.
30. N. Al-Kheshali, M.Sc. thesis, University of Baghdad, **2001**.
31. R. Sharma, M. Singla and K. C. Kalia, *Indian Journal of chemistry*; **1996**, **35**, 611.
32. P. P. Hankare, L. V. Gavali, V. M. Bhuse, R. S. Rokade, S. D. Delekar; *Indian J. of Chemistry*; **2004**, **43**, 2578-2581.
33. L. Chirila, I. Sandu, R. Butnaru, F. Crivoi; *Rev. Chim. (Bucharest)*. **2011**, **9**, 62.
34. O. Issa, J. A. -*Qadisia for Pure sci.*, **2010**, **15**, 1, 85- 98.
35. P. P. Hankare, A. H. Jagtap, S. S. Chavan, P. S. Battase and S. R. Naravane, *J. Indian. Chem. Soc.* **2001**, **78**, 417.
36. -M. Basheer, D. Kamalakshy, K. K. Kuttu; *J. Serbian Chem. Soc.*, **2014**, **79**, 3, 303-311.
37. M. Kaushik, *Research Journal of chemistry*, **2013**, **1**, 1, 1-11.
38. M. Sanchez, B. Santana and F. Montelongo; *Polyhedron*, **1988**, **7**, 495.
39. D. Y. Fanfoon, *M.Sc. Thesis, University of Qadisiya*, **2013**.
40. D. Singh and A. Varma; *Chem. Comm.*, **1966**, 28, 524.
41. T. W. G. Solomons; *Organic Chemistry*, **1984**, P 860.
42. J. Claydan, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers; *Organic Chemistry*, Oxford, **2001**, P 570.
43. M. Adachi, T. Bredow, K. Jug, *Dyes. Pigm.*, **2004**, 225-230
44. A. Lyca, D. Lustinic, J. Holecek, M. Nadvornic, and M. Holcapek; *Dyes Pigm.* **2001**, **50**, 203.

45. W. H. Ojala, E. A. Sudbeck, L. K. Lu, T. I. Richardson R. E. Lovrien, and W. B. Gleuson; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 2131.
46. N. Kuramoto; *Dyes. Pigm.*, **1993**, **21**, 159.
47. A. Arcoria, M. R. D. Giorgi, F. Fatuzzo, and M. L. Longo, *Dyes Pigm.*, **1993**, **21**, 67.
48. Q. Peng, M. Li, K. Gao, and L. Cheng; *Dyes Pigm.*, **1992**, **18**, 271.
49. E. Barni, P. Savarino, R. Carpignano, and R. Larovere ; *Dyes. Pigm.*, **1985**, **6**, 83.
50. J.J. Kim, K. Funabiki, H. Muramatsu, K. Shibata, S.H. Kim, H. Shiozaki, H. Hartmann and M. Matsui ; *J. Chem. Soc. , Perkin Trans.*, **2001**, **2**, 379-387.
51. G. G. Mohamed ; *Spectroc. Actapt A-Molec. Biomolec. Spectr.*, **2001**, **57**, 411.
52. Birbicer, M. Kurtoglu, and S. Serin, *Synth. React. Inorganic Met. Org. Chem.* **1999**, **29**, 1353.
53. A. H. Amrallah, N. A. Abdalla, and E. Y. El-Haty; *Mon. Chem.*, **1997**, **128**, 1073.
54. M.D. Graças, A. Korn, A.C. Ferreira; L.S.G. Teixeira; A.C.S. Costa., *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, **10**, 46.
55. S. P. Liu, and Q. Liu; *Anal. Sci.* **2001**, **17**, 239.
56. V. A. Lemos, M. D. L. Guradia, and S. L. C. Ferreira, *Talanta*, **2002**, **58**, 475.
57. A. A. Huseyinli, F. Koseoglu, and U. D. Vysal ; *Anal. Sci.* **2001**, **17**, 1793.
58. R. Saran, N. K. Baishya, *Indian J. Chem. Sect A-Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.* **2001**, **40**, 433.
59. S. Zareba, and K. Szarwilo, *Chem. Anal.* **2000**, **45**, 449.
60. W. G. Hanna, *Talanta*, **1999**, **50**, 809.
61. S. Oszwaldowski, and M. Jarosz, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **1997**, **42**, 740.

62. K. Kumar, J. Rajesh., J. Keshavayya and S. K. Peethambar , International Journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, **2013**, **5** , 296-301.
63. M. Abdallah, S. T. Awa and I. A. Zaafarany, International journal of electrochemical science, **2014**, **9**, 4747-4760 .
64. H. K. Lee, H. Yeo, D. H. Park, and S. Jeon, *Bull. Korean Chem. Soc* , **2003** , **24** , 12, 1737-1741.
65. F. A. ElSaied , M. I. Ayad , R. M. Issia and S. A. Ali ; *Polish J. Chem.* , , **2001**, **75** , 773.
66. F. A. ElSaied , M. I. Ayad and S. A. Ali ; *Polish J. Chem.*, **2000**, **75** , 941.
67. R. Bartnik and W. Strzyzewski ; *J. Appl. Chem.*, **1992**, **2** , 207.
68. J. C. Liu and J. C. Bailar ; *Inorg. Chim. Acta.*, **1988**, **145** , 181.
69. M. Reda , B. El-Shishtawya , F. Borbone, M. Zahra A. Al-amshany, T. Angela , A. Barsellad, A. M. Asiria, A. Roviello., *Dyes and Pigm*, **2013** , **96**, 45-51.
70. H. S. Mohammed; *J. of Al-qadisiyah for pure science.*, **2001**, **16**, **4**, 1-16, .
71. A. M. Jafer; *Coordination Chemistry*, University of Baghdad, **1985**, 197.
72. M. N. Al-Zkoom; *The Chemistry of Transition Elements*, University of Basrah., **1986**, p.286.
73. M. L. Hnilickova, and L. Sommer, *Talanta*, **16**, 681 (1969).
74. R. G. Anderson, and G. Nickless; *Talanta*, **1967**, **14**, 1221.
75. G. W. Latimer; *Talanta*, **1968**, **15**, 1.
76. M. S. Masoud, G. B. Mohamed, Y. H. Abdel-Razek, A. E. Ali, and F. N. Khairy; *J. Korean Chem. Soc.*, **2002**, **46**, 99, .
77. R. Havard and Hovind; *Analyst.*, **1975**, **100**, 769.
78. K. J. Al-Adely , PhD thesis , *University of Baghdad* , **2000**.
79. K. J. Al-Adilee and D. Y. Fanfon . *J. Chem. Chem.*, **2012** , **Eng 6** , 1016.
80. A. M. Ali and L. A. Mohammed ; *J. Kerbala University* , **2008**, **6**, 87.

81. R. W. Frei, and O. Navratil ; *Anal. Chem. Acta*; **1970**, *52*, 221.
82. W. Lee, S. Lee, M. Kim, C. Lee and Young-Sang Kim; *Bull. Kore. Chem.*, **2000**, *23*, 8, 1067.
83. M. Matui, Y. Marui, K. Hirota and M. Hosoda; *Dyes and Pigm.*, **1998**, *38*, 57.
84. Y. Sumi, M. T. Itoh, M. Yoshida and Y. Akama ; *Histo. Chem. Cell. Biol.*, **1999**, *112*, 179.
85. I. F. Boni and A. Hemmeler; *Chimica . Milano.*, **1958**, *34*, 445.
86. O. Navartil ; *Chem. Commun .*, **1964**, *29* , 2490.
87. A. Albert , R. Goldacre and J. Phillips; *J. Chem , Soc.*, **1948**, 2240.
88. H. Wada , T. Ishizuki and G. Nakagawa ; *Bunseki. Kagaku.*, **1983**, *32*, 225.
- 89.** L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa and M. L. Freitas; *J. Braz . Chem. Soc.*, **1999**, *10*, 6, 519.
- 90.** L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa and A. S. Queiroz ; *Mikro. Chim. Acta.*, **1998** , *129*, 2, 103.
91. V. A. Lemos , M. D. Guardia and S. L. C. Ferreira; *Talanta.*, **2002**, *58*, 475.
92. Zhu Yurui , Jiang Wanquau , Jing Gu and Liu Wei ; *Indian. J. Chem.*, **1996** , *35A*, 1009.
93. E. Y. Hashem , M. S. Abu-Bakr and S. M. Hussain; *Spectrochim . Acta, Part A*, **2003**, *59* , 761 .
94. L. C. S. Fraga , P. A. M. Farias , A. K. Ohara; *Frese. J. Anal . Chem .*, **2000** , *366*, 3, 309.
95. R. G. Anderson, and G. Nickless ; *Analyst*, **1967**, *92*, 207.
96. T. Ishizuki, H. Wada, and G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta.*, **1988** , *212*, 253.
97. C. Ma , and C. Wu; *Lihua. Jianyan. Huaxue. Fence*, **1988**, *24*, 311, *Anal. Abst.*, *51*, (5), **1989**.

- 98.B. Kuswandi, and R. Narayanaswamy, *J. Environ. Monit.*,**1999**,**1**,109.
- 99.A. Bhalotra, and B. K. Puri,*Mikrochim. Acta*,**2000**,**134**, 139.
100. S. L. C. Ferreira, and C. F. D. Brito, *Anal. Sci.*,**1999**,**15**,189.
101. I.I.Jabber,*B.Sc.Thesis, University of Baghdad*, **2000**.
102. M.S.Carvalho ,L.S.Comes,A.C.Spinola,S.L.Costa and M.L.Freitas, *J. Braz. Chem. Soc*, **1999**, **10** , 519.
103. K. H. Kadhim, **M.Sc. Thesis**, University of Baghdad**1992**.
104. L. Mangsup, S. Siripaisarnpipat, and N. Chaichit, *Anal. Sci.*,**2003**,**19**,1345.
105. P.M.Drozedewski,*Spectro Chimica acta*;44a,**1988**,1297.
106. X. Fan, G. Zhang, and C. Zhu;*Analyst.*,**1998**,**123**,109.
107. J. V. Raymond, and J. Metzger, *Bull. Soc. Chem. France*,**1963**,1784.
108. F.H.Pollard:G.Nickless and R.G.Anderson:*Talanta.*,**1966** ,**13**,725
109. K.Mocmzuki and M.Fujimoto:*Bull.Chem.Soc.Jpn.*:**1985**, **58** ,1520.
110. G.R.Desiraju,H.R.Luss and D,L,Smith: *J.Amer.Chem.Soc*, **1978** , 20 6375.
111. T.Yoshida:*Bull.Chem.Soc.Jpn.*:**1981**, **54**,709.
112. G.Nickless ,F.H.Pollard,T,J,Samuelson :*Anal.Chim.Acta.*,**1967**,39 37
113. K.Ohshita ,H.Wada and G.Nakagawa ; *Anal.Chim.Acta.*,**1985** ,**176**,41,41.
114. F.H.Pollard ,G.Nickless and H.Jenkins ; *Proc.Intern.Symp.Birmingham Univ.*,**1962** ,Elsevier Amstrdam, **1963**, P110 .
115. N.Bing ,H.Qun and G.NAN ; *Anal.Sci.*,**2004**, 20 ,825.
116. H.Wade ,T.Ishizuki and G.Nakagawa ; *Bunseki Kagaku.*,**1983**, 32,E225.
117. B.SanTana ,M.J.San Chez , J.J.Arias and F.G.Monteongo ; *SpectroChem.Acta.*,**1988**, **44A**,835 , .
118. K.GrudPan ;*Talanta.*, **1989**, **36**,1005.

119. A.Amin and T.Mohamed ;*J of Solution.Chem.*,**1993**,**22**,31 .
120. M. L. Hnilickova, and L. Sommer ;*Talanta*,**1969** ,**16**,681.
121. L. Mangsup, S. Siripaisarnpipat, and N. Chaichit, *Anal. Sci.*,**2003** ,**19**,1345.
122. R.Havard and Hovind ;*Anlyst.*, **1975**, **100** , 769.
123. R.Q.Brewster and F.B.Dians; *J.Amer.Chem.Soc.*, **1936**,**58**,1364.
124. P.Haake and W.B.Miller;*J.Amer.Chem.Soc.*,**1963**,**85**,4044 , J. V. Raymond, and J. Metzger, *Bull. Soc. Chem. France*,**1963**,1784.
125. L.E.Orgel,"*An Introduction to Transition metal Chemistry*" John Wiley and Sons, New York.**1970**,11, .
126. Z.Marczenko;"*Sepation and Spectro photometric Determination ofElements*" , Ellis Horwood , ,**1986**,New York.
127. N.N.Greenwood andA.Earshaw ; "*Chemistry of The Elements*"^{2nd} Ed., Great Britain**1997**, 908.
128. F.Khan and A.Khanam ;*Pogtu.Electro.Acta*,**2009**,**27**,**2**, 87-98.
129. K.A.Jamshid; M.Sc.Thesis, , Shiraz University, **2000**.
130. W.W.M,Wendlandt,"*Thermal Method of Analysis*" ^{2nd}Ed.John Wiley and Sons, N,NY. Londen,**1974**.
131. M.Gerloch and E.C.Constable; "*Transition Metal Chemistry*", VCH, Weinheim,**1994**,143-148.
132. P.Vecchia, M. Hietanen, B. E. Stuck, E. Deventer and S. Niu; Protecting Workers from "*Ultraviolet Radiation. International Commission onNon-Ionizing Radiation Protection*", **2007**, 1.
133. M Oelgemöller and O. Shvydkiv;*Molecules*,**2011**,**16**, 7522-7550.
134. J. J. Chen and D.Kushel;*The used of Ultraviolet-Induct VisibleFluorescence for examination of Photography*,**2005** ,1.
135. M. Montalti, A. Crediand others ,"*Handbook ofPhotochemistry*"^{3th}Ed., Taylor & Francis Group, LLC. **2006** ,**12**, 601-616.

136. C. Wang, J. Rabain and others; *J. photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, **148**, 169.
137. D. Chatterjee and S. Dasgupta; *J. Photochem. Photobiol.*, **2005**, **6**, 186-205.
138. World Resources; " *The Urban Environment* ", New York, Oxford University Press, **1997**, 128.
139. M. K. Hill; " *Understanding Environmental Pollution* " 3thed, United Kingdom, Cambridge University Press, **2010**, 8.
140. M.A. Khan and A.M. Ghouri; " *Environmental Pollution: its effects on life and its remedies* ", International Refereed Research Journal – researchers world – Journal of Arts, Science & Commerce, **2011**.
141. M.N. Chong, B. Jin, W.K. Chow, C. Saint; Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* **2010**, **44**, 2997-3027.
142. M. K. Hill; " *Understanding Environmental Pollution* ", 2^{ed}, Cambridge, New York, **2004**, 11.
143. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **1999**, **53**, 51-59.
144. N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation; *Ultrason Sonochem.* **2010**, **17**, 990-1003.
145. U.I. Gaya, A.H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium oxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem. Photobiol C Photochem Rev* **2008**, **9**, 1-12.
146. P.R. Gogate and A.B. Pandit; "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, **2004**, **8**, 501-551.

147. A.Y.Zahrim, C. Tizaoui and N. Hilal; "Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes". *Desalination*.**2011,266** ,3, 1-16.
148. M. Mukhlis, B. Zobayer, H.M. Mahmudul, F. Kaniz, K. M. Rahman, I.M. Akhtarul ; "Treatment of Textile Effluent of Fokir Knitwear in Bangladesh Using Coagulation-Flocculation and Adsorption Methods " . *International Research Journal of Environment Sciences* **2013,2,6**, 49-53.
149. P. Jaya ; "Removal of COD and Colour from Textile Wastewater Using Limestone and Activated Carbon". M.Sc. Thesis , University Sains Malaysia **2008**,24.
150. J.R. Dominguez, J. Beltran and O. Rodriguez ; "Vis and UV photocatalytic detoxification methods using (TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, O₃, Fe/H₂O₂ and Fe/H₂O₂/C₂O₄) for dyes treatment" . *Today*.,**2005,101**,389-395.
151. M.Neamtu, A. Yediler, L. Siminiceanu, M.Macoveanu and A.Kettup ; " Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes-A comparative study" , *Dyes and Pigments* ,**2004** ,**60**, 61-68 ,
152. H. Bornick and T.C. Schmidt; "Amines, In: Organic pollutants in the water cycle. Properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds" , WILEY-VCH , Germany,**2006**, 181-208, .
153. M. Joshi, R. Bansal and R. Purwar" Color removal from textile effluents", *Indian Journal of Fibre & Textile research*,**2004,29**, 239-259,.
154. T. Yonar; "Treatability Studies on Traditional Hand-Printed Textile Industry Wastewaters Using Fenton and Fenton-Like Processes: Plant Design and Cost Analysis", *Fresenius Environmental Bulletin*, **2010**, **19**,12 , 2758-2768,.

155. W. H. Glaze, J. W. Kang and D. H. Chapin; "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation" ; *Ozone Sci. & Eng.*, **1987** ,**9**, 335–352.
156. J.L. Wang, L.J. Xu. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec*, **2012** ,**42**,251-325.
157. D.Chatterjee, S. Dasgupta. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Photochem Photobio C Photochem Rev* **2005**,**6** ,186-205.
158. S.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure. Kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis: role of hydroxyl radicals. *Catal.Rev.Sci Eng.***2013**,**55**,79-133.
159. A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Adv***2014** ,**4**,37003_26.
160. A.Corma, H.Garcia. Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: possibilities and challenges. *J.Catal***2013**,**308**:168-175.
161. A.Mills, S.LeHunte, . An overview of semiconductor photocatalysis ;*J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997** ,**108**, 1e35..
162. A.L. Linsebigler, G.Q.Lu, J.T.Yates, , Photocatalysis on TiO₂ surfaces e principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* **1995** ,**95**, 735-758,.
163. R. Munter; "Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospects " ,*Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **2001**, **50**, 2, 59–80 .
164. C. A. Loures, M. A. K. Alcântara, A. C. Teixeira, F.T. Silva, T.C. Paiva and G.R. L. Samanamud ; " Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications" *Intern.Rev.ofChem.Engin.* , **2013**,**5**, 2 , 102-120.
165. B. Langlais, D.A. Reckhow and D. R. Brink; "Ozone in water treatment: Application and engineering", Lewis Publishers,**1991**.

166. C. Gottschalk, J. A. Libra and A. Saupe; "Ozonation of Water and Waste Water", Wiley-VCH, **2000**.
167. M. Niaounakis and C.P. Halvadakis; "Olive processing waste management – Literature review and patent survey" , 2nd ed., Elsevier, Amsterdam , **2006**,7,157, .
168. N. H. Ince, M. I. Stefan and J. R. J. Bolton ; "UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black – B, a case study", Journal Advanced Oxidation Technology , **1997**,**2** ,442- 448.
169. L. M. Carneiro; "Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas", Msc dissertation, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, SP, **2007** ,118f. .
170. M. Trapido, A. Hirvonen, Y. Veressinina, J. Hentunen, and R. Munter" Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols". *Ozone: Sci. Eng.*, **1997**, **19**, 75–96.
171. S. Contreras, M. Rodriguez, E. Chamarro, S. Esplugas, and J. Casado;" Oxidation of Nitrobenzene by UV/O₃: the Influence of H₂O₂ and Fe(III) Experiences in a Pilot Plant". *Wat. Sci. Tech.*,**2001**,**44**, 39-46.
172. J.J. Pignatello, , E. Oliveros, and A. Mackay; "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2006** , **36** , 1-84.
173. A. Fujishima and K. Honda ; "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature* ,**1972**, **238**.5358 , 37-38.
174. M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann; "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chem. Rev.***1995** ,**95**, 69-96.

175. J.Peral, X.Domenech and D. F.Ollis; "Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air". *J. Chem. Tech. Biotech*, **1997,70**, 117.
176. X. Chen: Doctoral Dissertation;"Synthesis and Investigation of Novel Nanomaterials for Improved Photocatalysis". Case Western Reserve University, August **2005**.
177. D. Lev: Doctoral Dissertation, "Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Novel Catalysts and Processes". Mendeleev Institute, June **2001**.
178. Y. Ohko, T. Tatsuma and A. Fujishima; "Characterization of TiO₂ Photocatalysis in the Gas Phase as a Photoelectrochemical System: Behavior of Salt-Modified System". *J. Phys. Chem.*,**2001**, **105**, 10016.
179. M.M. Aslam, I. Hassan, M. Malik and A.Matin;"Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material", Institute of Environmental Sciences and Engineering (IESE), National University of Sciences and Technology (NUST). Tamiz-Ud-Din Road Raqalpindi Cantt. Pakistan ,**2003**, 1-8.
180. P.R. Gogate and A.B. Pandit ;"A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, **2004,8**,501-551 .
181. F.H.Hussein ;" Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater", *Advances in Treating Textile Effluent*, **2011** .
182. Y.B. Wang, Y.N. Zhang, G.H. Zhao, M.F. Wu, M.F. Li, D.M. Li, Y.G. Zhang, Y.L.Zhang, Electrosorptive photocatalytic degradation of highly concentrated p-nitroaniline with TiO₂ nanorod-clusters/carbon aerogel electrode under visible light, *Sep. Purif. Technol.***2013**, **104**, 229–237.

183. H.J. Ma, S. Yao, J. Zhang, C.Y. Pu, S.F. Zhao, M. Wang, J. Xiong, Steady-state and transient photolysis of p-nitroaniline in acetonitrile, *J. Photochem. Photobiol.A-Chem.* **2009** ,**202** , 67–73.
184. J. H. Sun, S. P. Sun, M. H. Fan, H. Q. Guo, Y. F. Lee, R. X. Sun, Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process, *J. Hazard. Mater.***2008**, **153** , 187–193.
185. Z. Qiuxiang, Y. Ke, B. Wei, W. Qingyan, X. Feng, Z. Ziqiang, D. Ning, S. Yan, “Synthesis, optical and field emission properties of three different ZnO nanostructures”, *Materials Letters*, **2007**, **61**, 3890.
186. L. Yuzhen, G. Lin, X. Huibin, D. Lu, Y. Chunlei, W. Jiannong, G. Weikun, and Y. Shihe, W. Ziyu, “Low temperature synthesis and optical properties of small-diameter ZnO nanorods”, *J. Appl. Phys*, **2006** , **99**, 114302,
187. A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii and S-I. Shikata, “Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering”, *Appl. Phys. Lett*, **1994** , **65**, 2556.
188. H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, and B. Sverdlov, and M. Burns, “Large-band-gap SIC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies”, *J. Appl. Phys*, ,**1994**, **76**, 1363.
189. L. Spanhel and M. A. Anderson, “Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids”, *J. Am. Chem. Soc*, **1991**, **113**, 2826.
190. D.M. Bagnall, Y. F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto and T. Yao, “Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE”, *J. Cryst. Growth*, **1998**, **184/185**, 605.
191. C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann and J. Geurts; " Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications " , Springer Series in materials science **2010** .

192. U.Stafford, K.A.Gray, P.V. Kamat, *Chem. Rev.*, **1996**, **3**, 77.
193. J.Peral,X.Domenech, D.F.Ollis, *J.Chem.Tech.Biotech.*,**1997**,**70**,117.
194. A.Fujishima, T.N.Rao, D.A.Tryk, *J.Photochem.Photobiol.C* :Photochem .Rev.1 (**2000**) 1
195. K.Kalyanasundaram,M.Grätzel, ;*Coord. Chem. Rev.***1998**, **177**, 347–414.
196. R.Argazzi,; N. Y Iha Murakami,.; H.Zabri,; F.Odobel,; C. A. Bignozzi, ; *Coord. Chem. Rev.***2004**,**248**, 1299–1316.
197. C. D.Jaeger,; F.-R. F.Fan,; A. J.Bard ; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, **102**, 2592–2598.
198. A.Giraudeau,; F.-R. F.Fan,; A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.***1980**, **102**, 5137–5142.
199. Y. Matsubara, "Photoinduced Ionic to Neutral Phase Transition in TTF-CA Studied by Time-resolved Infrared Vibrational Spectroscopy", *J. Phys. Soc. Jpn*,**2011** ,**80**, 124711 .
200. N. Fukazawa . "Charge and structural dynamics in photoinduced phase transition of (EDO-TTF)2PF6 examined by picosecond time-resolved vibrational spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, **2012** , **116**, 5892 .
201. N. Fukazawa, "Time-Resolved Infrared Vibrational Spectroscopy of the Photoinduced Phase Transition of Pd(dmit)₂ Salts Having Different Orders of Phase Transition", *J. Phys. Chem. C*, **2013** , **117**, 13187.
202. K. Onda, "Diverse Photoinduced Dynamics in an Organic Charge-Transfer Complex Having Strong Electron–Phonon Interactions", *Acc. Chem. Res.* **2014** ,**47**, 3494.
203. F.Bai Li, X.Z.Li and K.Cheah, Effects of Peptizing Conditions on Nanometer Properties and Photocatalytic Activity of TiO₂ Hydrosols Prepared by H₂TiO₃; *Environmental Chemistry*, **2005**, **2**,2,130.

204. M.Vodenicharova ,G.H.Jensen ; Photosensitization of ZnO single crystals means of dyes ;*J.Phys.Chem.Solid*.**1975**, **36**,1241-1247.
205. M. Sugang ; Probing photonic effect on photocatalytic degradation of dyes based on 3D inverse opal ZnO photonic crystal *RSC Adv.*, **2013**,**3**, 17021-17028.
206. A.O.Ibhadon and P.Fitzpatrick ;Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications ; *Catalysts* **2013**, 3, 189-218.
207. S.Shibata, M.Furukawa, and R.Nakashima; *Anal. Chem. Acta*, **1976**, 131- 141,.
208. K.J.Al-adilee and B.A.Hatem; *Journal of advances in chemistry* ., **2015** ,11,3, 3412-3425.
209. D.S. Lee., K.S. Park and Y.W. Nam, Adsorption of p-nitroaniline from aqueous solutions onto activated carbon fiber prepared from cotton stalk, *J. Hazard Mater.*,**1997** ,56, 247-256.
210. Sun J. H., Sun S. P .and Fan M. H., Determination of Thyroxine and Tri-iodothyronine by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection, *J. Hazard Mater.*, **2007**,**148**, 172-177 .
211. A. M. Ali, H. J. Mohammed and A. J. Khadim; the Islamic Uni.,**2008**,J85,94.
212. M.Sirki and M. Koren–Markovic; Solvent Extraction and Ion Exchange ,**1988**,**6**,771.
213. Yu. A. Zolotov, " Extraction of chelate compounds",science publishers. London ,**1970** .
214. J.H.Yoe , A.L.Jones ; *Ind.Eng.Chem.,Anel.,Ed.*,**1944**,**16**,11.
215. V.G.Coots , D.Ridley ; *J.Chem.Soc.*,**1964**, P.166.
216. J.Ewing ,"*Instrumental Methods of chemical Analysis* " McGraw-Hill , **1985** .
217. Khalid J.Al-adilee , Khamis A. and Zainab M.Al-ahamdiny , *Asian J.Chem.*, **2013** , **25(18)** , 10475-10581.
218. Khalid J.Al-adilee , *Asian J.Chem.***2012** , **24(12)** , 5597-5601.

219. Z. Abd Al- Mutalb , M.Sc. Thesis , Kufa university, **2006**.
220. F.A.Cotton,G.Willkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* ,Interstice 4th ed. London , **1980**.
221. T. S. Al- Ghabsha and M. Q. Al- Abachi;" *Fundamentals of Analytical Chemistry* ", **1986** , 346.
222. D. A. Skoog , "Fundamentals Analytical chemistry",5th Ed., New York , **1988**.
223. Y. R. Hikmat ,PhD. thesis ,University of Mousl, **1999**.
224. R. D. Feltham and R. G. Hayter ;*J. Amer. chem. soc.*, **1964** ,**82**,4587.
225. W.Geavy , *J.Coord , Chem . Rev .* , **1971** , **7** , 81.
226. Khalid J.AL- Adilee , *Al- Narhain Univ . J. Sci* ; **2008** , **11(3)**, 31-45 .
227. N- Ramn J. Joseph , A- senthil and C. Pothiraj ; *Korean society of Mycology* , **2006** , **34 (4)** , 214- 218.
228. F.Basolo and R. Tohnson "*Coordination chemistry* W.A Bentamin,INC; Menlo park ,California .
229. F. E. Manns and D. J. Machin, " *Magnatism and Transition Metal complexes* " ,Chopman and Hall,London, **1973**.
230. F. B. Hokins,R. Robson and H. Schaap; *J. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1972**,**8**,25.
231. J.Peral, X.Domenech, D.F.Ollis;*J.Chem.Tech.Biotech.*,**1997**, **70**,117.
232. K.J.AL-Adely and D.Y.Fanfon;*J. Chem. . chem. .Eng .* , **2012** , **6**, 1016- 1028.
233. K.J.AL-Adely and B.A. Hatem ;*J.Advances in chemistry* , **2015**,**11**,3, 3412–3425.
234. F.Bhunia, N.C.Saha. andA.Kaviraj ; Effects of Aniline an Aromatic Amine to some Fresh Water Organisms, *Ecotoxicology*, **12**, 397-403 (**2003**).

235. Chung K.T., Chen S.C. and Zhu Y.Y. ; Toxic Effects of Some Benzamine on the Growth of *Azotobacter vinelandii* and other Bacteria, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1997**, **16**, 1366-1369 .
236. K.J. AL- Adilee , H.K.Dakhil and F.F.Karam; J. AL –Qadisiya pure sci . , **2011**,**16** , 50- 61.
237. K. Onda, "Diverse Photoinduced Dynamics in an Organic Charge-Transfer Complex Having Strong Electron–Phonon Interactions", *Acc. Chem. Res.***2014**,**47**, 3494.
238. S.Pal,D.Das , P.chattopadhyay,C.Sinka ,K.Panneerseivam and T.H.Lu ; *polyhedron* ,**2000**.**19**,1263-1271..
239. Z.M. Zaki , S.S. Haggag , A.A. Soayed;*Spectro.Lett* ; **1998** , **31** , 757.
240. A.B.P.Lever ; Inorganic Chemistry " Electronic spectroscopy " ; Amsterdam-London-NewYork , **1986**.
241. LaylaA.Mohammd ,M.Sc thesis , University of Kufa(**2005**).
242. S. Ikeda, Y. Murakami and K. Akatsuka;*Chem. Lett.*, **1981**,**15**,363.
243. E. Kuchar, T. Ziakova and M. Vackova;*Chem. Comm.* **1974**,**39**,115.
244. J.Peral, X.Domenech, D.F.Ollis, J.Chem.Tech.Biotech.,**1997**, **70**. 117.
245. R.Argazzi,;I.Murakami , N. Y.; H.Zabri,; F.Odobel,; C. A.Bignozzi, *Coord. Chem. Rev.***2004**, **248**, 1299–1316.
246. C. D.Jaeger,; F. R Fan,. F.; A.Bard ;*J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**, 2592–2598.
247. Y. Matsubara "Photoinduced Ionic to Neutral Phase Transition in TTF-CA Studied by Time-resolved Infrared Vibrational Spectroscopy", *J. Phys. Soc. Jpn*, **2011**, **80**, 124711 .
248. N. Fukazawa"Charge and structural dynamics in photoinduced phase transition of (EDO-TTF)2PF6 examined by picosecond time-resolved vibrational spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* , **2012**, **116**, 5892 .
249. N. Fukazawa. "Time-Resolved Infrared Vibrational Spectroscopy of the Photoinduced Phase Transition of Pd(dmit)₂ Salts Having

Different Orders of Phase Transition"; *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**, 13187.

250. U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat ; *Chem. Rev.*, **1996**, **3**, 77.
251. Z. Ullah, S. Atiq, and S. Naseem ; *J. Sci. Res.* **2013**, **5**, **2**, 235-244.
252. H. Abbas Habeeb, M.Sc Thesis, Babylon University, Iraq. **1998**.
253. G. Mura, M. Ganadu, P. Lombord, and V. Moida ; *Photobiol. A: Chem.*, **2002**, **148**, 199.
254. C. Nasr, S. Hotchandani, P. Kamat, S. Ds, and G. Georgye ; *Langmuir*, **1995**, **11**, 1777.
255. V. Augugliaro, C. Baiocchi, V. Loddo, S. Miato, L. Palmisano, and M. Pazzi ; *Chemosphere*, **2002**, **49**, 1223.
256. L. Skubal, N. Meshkov, and M. Voget ; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, **148**, 103.
257. T. Del, M. Ronchella, C. Roll, and G. Sebastiani; *J. Phys. Org. Chem.*, **2000**, **13**, **11**, 775.

Abstract

The study included preparation of new ligand from heterocyclic organic azo dyes derived from thiazolyl that was a legend ligand, 2-[(4,5-dimethyl thiazolyl) azo]-4-Ethoxy Phenol (DMeTAEP), (LH) by coupling diazonium salt for the compound 4,5-dimethyl thiazolylazonium chloride with the compound 4-Ethoxy phenol. Also the research included preparation of eight of solid complexes for the ligand (DMeTAEP) with metal ions [Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ag(I) and Au(III)]. The ligand and its metal complexes was characterized by proton-nuclear magnetic resonance spectrum (H-NMR), mass spectrum, FT-IR, UV-vis. Spectroscopy, thermal analysis (TGA-DTG), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) in addition to elemental analysis (C.H.N.S), magnetic susceptibility, molar conductance and flame atomic absorption. The mole ratio [M: L] was determined which was 1:1 belong to mono valence silver complex and tri valence gold complex, whereas the ratio [M: L] was 1:2 for the other metal complexes under investigation. The molar conductance was measured and was 1:1 electrolyte type belongs to cobalt complex and tri valence gold complex whereas the other metal complexes were non electrolytes. According to obtained results, the structural formula of chelating complexes were suggested which showed that the under studying thiazolyl

azo ligand behaved as tri dentate which the coordination occurred by (nitrogen atom of thiazolyl ring and nitrogen atom of far azo group from heterocyclic ring and oxygen atom of hydroxyl of homocyclic ring which) lead to formation of sex dentate chelating complexes with octahedral geometry belong to tri valance cobalt complex and di valance complexes (nickel, copper, zinc, cadmium and mercury). The geometry of tri valance gold complex was square planer whereas for the mono valance silver complex was tetrahedral. The photo activities of prepared complexes were studied by using them as sensitizers in the photocatalytic reaction of the para nitro aniline (PNA) which selected as a model of water pollutants.