



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

تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض المعقدات
الفلزية مع ليكاند صبغة الثيانزوليل أنرو الجديدة

مرسالة قدمها الطالب

سجاد هاشم جواد كاظم

الى مجلس كلية التربية / جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء

بكالوريوس علوم كيمياء جامعة القادسية 2011م

بإشراف

الأستاذ الدكتور

خالد جواد كاظم العادلي

1438هـ

2017 م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(... وَمَنْ يَتَّقِ اللَّهَ يَجْعَلْ لَهُ
مَخْرَجًا * وَيَرْزُقْهُ مِنْ حَيْثُ لَا
يَحْتَسِبُ * وَمَنْ يَتَوَكَّلْ عَلَى اللَّهِ فَهُوَ
حَسْبُهُ * إِنَّ اللَّهَ بَالِغُ أَمْرِهِ * قَدْ جَعَلَ
اللَّهُ لِكُلِّ شَيْءٍ قَدْرًا *)

صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ

آية (2-3) من سورة الطلاق

إقرار المشرف على الرسالة

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

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

التوقيع :

المشرف : د.خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : عميد كلية التربية/ جامعة القادسية

التاريخ: / / 2017

إقرار رئيس القسم / مقرر لجنة الدراسات العليا

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

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم: د. ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة:

((تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض المعقدات الفلزية مع ليكاند صبغة الثيازوليل آزو الجديدة)) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ماورد فيها من أخطاء لغوية وأصبحت الرسالة بذلك مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بالسلامة اللغوية .

التوقيع

الاسم: د. علي كاظم علي المدني

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2017 / /

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة:

((تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض المعقدات الفلزية مع ليكاند صبغة الثيازوليل آزو

الجديدة)) قد قومت علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع

الاسم: د. وليد علي محمود

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2017 / /

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن اعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة ((تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض المعقدات الفنزوية مع ليكاند صبغة الثيازوليل آزو الجديدة)) وناقشنا الطالب (سجاد هاشم جواد) في محتوياتها بتاريخ 2017/9/19 وهي جديرة بالقبول شهادة ماجستير في علوم الكيمياء تخصص كيمياء اللاعضوية وبدرجة (امتياز).

عضو اللجنة:
التوقيع :

الاسم : أ.م. مقداد أرحيم كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية / كلية العلوم

التاريخ : ٢٠١٧ / ٩ / ١٥

رئيس اللجنة:
التوقيع :

الاسم : أ.د. أحمد ثابت نعمه

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بغداد / كلية التربية - ابن الهيثم

التاريخ : ٢٠١٧ / ١٠ / ٥

عضو اللجنة (المشرف):
التوقيع :

الاسم : أ.د. خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة القادسية / عميد كلية التربية

التاريخ : ٢٠١٧ / ٩ / ١٥

عضو اللجنة:
التوقيع :

الاسم : م.د. حيدر عبيد جامل

المرتبة العلمية : مدرس

العنوان : جامعة القادسية / كلية الصيدلة

التاريخ : ٢٠١٧ / ٩ / ١٥

مصادقة عمادة كلية التربية

التوقيع :

الاسم : خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : عميد كلية التربية / جامعة القادسية

التاريخ : 2017 / 10 / 9

إلى من

إلى من (لولا وجودهم ما خلق الله سماءً مدحية ولا أرضاً مبنية)

سفن النجاة أصحاب الكساء
عليهم أفضل الصلاة والسلام

إلى أملي الطويل

الأمام المهدي (عج)

إلى من أوقد نفسه شمعة . . . لينير لي الدرب

والذي العزيز

إلى من سهرت الليالي . . . كي ترسم الابتسامة على وجهي

والدتي الحنونة

إلى القلوب الدافئة التي لم تنزل تساندني

إخواني وأخواتي

إلى من سهرت الليالي معي ويسرت لي العسير

زوجتي الحبيبة

إلى ريحان حياتي وقرّة عين

ابنتي زينب

إلى من ساندني ولو بكلمة . . . أهدي سهري وتعبي وجهدي

سجادهاشم



شاكرا وانقرا

الحمد لله كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه وأصلي دوام الصلاة وأسلم على سيد المرسلين وحبیب رب العالمین

محمد وعلى آله وصحبه أجمعين وبعد .

مع انتهائي من وضع اللمسات الأخيرة لهذه الرسالة أرفع يد الضراعة شاكرًا " لله على ما ألهمني من قوة وصبر في إنجاز هذا العمل المتواضع، ولا يسعني إلا أن أتقدم بخالص شكري وعظيم امتناني إلى من كان مثالا لسعة الصدر، فلم يبخل بنصيحة في أي وقت أو أي مطلب وكان نبراس دعم وتشجيع وعونا لي في إعداد هذه الرسالة وكتابتها، استاذي **(الأستاذ الفاضل الدكتور خالد جواد كاظم العادلي)** على ما أبداه من مساعدة ومتابعة طيلة فترة البحث فله مني كل الامتنان والتقدير راجياً من الله سبحانه وتعالى أن يوفقه لما فيه من الخير لخدمة العلم .

وكما أقدم شكري الجزيل الى رئاسة قسم الكيمياء - كلية التربية المتمثلة برئيس القسم الأستاذ المساعد الدكتور ليث سمير جاسم والأستاذ هيثم كاظم وجميع الأساتذة والموظفين في القسم والشكر الجزيل الى التدريسي في جامعة القادسية كلية التقانات الاحيائية الاستاذ المساعد محمد عبد الوهاب العسكري وكذلك الشكر الجزيل الى جميع زملائي من طلبة الدراسات وأخص بالذكر أخي وزميلتي حسين علي كاظم وزميلتي سعد عزيز عطية ولكل من ساندني وعلمني فجزاهم الله عني كل خير . وفي الختام لا انسى فضل عائلتي التي ساندتني وتحملت اعباء كثيرة من اجل ان توفر لي الجو المناسب للدراسة والبحث .

والله ولي التوفيق

الخلاصة:

تضمن العمل تحضير ليكاند جديد من ليكاندات الأزو العضوية غير المتجانسة المشتقة من الثيازول هو الليكاند 2-[2-(ثنائي مثيل ثيازوليل) أزو]-4- بنزائل فينول (DMeTABP) شخص الليكاند بوساطة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ وطيف الكتلة Mass Spectrum والأشعة تحت الحمراء FT-IR والأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV-Visible والتحليل الحراري الوزني (TGA) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA) وحيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية المسح الإلكتروني (SEM) إضافة إلى التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) كما حضرت سلسلة جديدة من المعقدات المخيلية الصلبة لهذا الليكاند تضمن ثمانية معقدات صلبة لليكاند (DMeTABP) مع الأيونات الفلزية Mn(II) و Fe(III) و Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) ، تمت دراسة تأثير المذيب على الليكاند المحضر وحساب ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات طيفياً باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية وقد أشارت كافة النتائج على أن تلك المعقدات تمتلك استقرارية عالية كما تمت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة وعند المقارنة مع الليكاند المحضر أعطت تغيرات واضحة حيث أظهرت هذه الأطياف حزمة جديدة لم تكن موجودة أصلاً في أطياف الليكاند وهذا يعزى إلى حدوث ارتباط بين الأيونات الفلزية قيد الدراسة و الذرات المانحة ، وهي ذرة النتروجين مجموعة الأزو القريبة من حلقة الفنيل وذرة نتروجين جزيئة الثيازول وذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل للحلقة المتجانسة في جزيئة الليكاند فيما تم الحصول على حزم أخرى متميزة بتغيرات واضحة في الشكل والشدة والموقع وفي هذا دلالة على حصول عملية التناسق بين الأيونات الفلزية قيد الدراسة و الليكاند. تم تعيين النسبة المئوية للأيونات الفلزية في المعقدات المحضرة بواسطة مطياف الامتصاص الذري اللهبى ، تبين من التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) التوافق الكبير بين النسب المحسوبة نظرياً و المستحصل عليها عملياً. بينت نتائج الحساسية المغناطيسية أن معقدات المنغنيز ثنائي الشحنة والحديد ثلاثي الشحنة والنيكل ثنائي الشحنة والنحاس ثنائي الشحنة تمتلك صفات بارا مغناطيسية فيما امتلكت المعقدات الأخرى صفات دايا مغناطيسية ، كذلك تمت دراسة التوصيلية المولارية للمعقدات المخيلية والمذابة في DMF وبتركيز 10×10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة المختبر وقد أظهرت النتائج أن المعقدات كافة لا تمتلك الصفة الأيونية وهي محاليل ذات طبيعة غير الكتروليتية بينما وجد أن معقدي الحديد والكوبلت يمتلكان صفة أيونية وهي ذات طبيعة الكتروليتية من نوع (1:1) الكتروليت. و من خلال النتائج التي تم التوصل إليها تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المخيلية التي تبين من خلالها أن ليكاند الثيازوليل أزو قيد الدراسة يسلك كليكاند ثلاثي السن حيث تم التناسق من خلال ذرة نيتروجين حلقة الثيازوليل و نيتروجين مجموعة الأزو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة و اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل للحلقة المتجانسة مما يؤدي إلى تكوين معقدات مخيلية سداسية التناسق تتخذ الشكل الهندسي ثماني السطوح لجميع معقداته الفلزية قيد الدراسة. كذلك تضمن البحث دراسة التأثير الحيوي لهذا الليكاند ومعقداته الفلزية في نمو نوعين من البكتريا باستخدام المذيب DMSO وتقنية الانتشار على وسط

الأكار كمضادات للبكتريا *Staphylococcus aureus* و *Streptococcus* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصيغة كرام (Gram positive Bacteria) وبكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصيغة كرام (Gram Negative Bacteria) ومضادات للفطريات المرضية *Alternaria* المسببة للكثير من الأمراض الشائعة.

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

كذلك تمت دراسة فحوصات حيوية وسمية هذه المركبات على الخلايا البشرية و إمكانية استخدامها كأدوية في جانب المضادات الحيوية و كعلاج لمرض السرطان و تم اختيار معقد النحاس(II) و معقد الخارصين(II) و معقد الكاديوم(II) حيث تمت دراسة خلايا مصابة بالسرطان و أخرى حية لغرض المقارنة و إمكانية استخدام هذا النوع من المركبات في مجال الطب و الصيدلة كدواء ضد أنواع عديدة من السرطانات .

المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
الفصل الأول / المقدمة		
1	مقدمة عامة.	1-1
3	أصباغ الآزو.	2-1
4	مركبات الآزو متجانسة الحلقة	1-2-1
5	مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة	2-2-1
6	السلوك الكليتي لليكاندات الآزو	3-1
7	ليكاندات أحادية السن	1-3-1
7	ليكاندات ثنائية السن	2-3-1
8	ليكاندات ثلاثية السن	3-3-1
9	مركبات الثيازول آزو ومصادرها وأهميتها	4-1
9	مركبات الثيازول آزو البسيطة	1-4-1
10	مركبات الثيازول آزو الملتحمة	2-4-1
14	تصنيف مركبات الثيازوليل آزو	5-1
14	مركبات الاورثو هيدروكسي آزو	1-5-1
18	مركبات الاورثو أمينو آزو	2-5-1
20	بعض مشتقات الثيازول المستخدمة ككواشف عضوية	6-1
24	طرق تحضير مركبات الثيازوليل آزو وصفاتها العامة	7-1
26	التشخيص الطيفي لليكاندات الثيازوليل آزو ومعقداتها الفلزية	8-1
28	الاهمية البيولوجية للمشتقات الثيازول.	9-1
31	الفعالية البيولوجية	10-1
32	الفطريات الممرضة	1-10-1
33	البكتريا	2-10-1
33	فحوصات حيوية وسمية الخلايا.	11-1
37	هدف البحث	
الفصل الثاني / الجزء العملي		
39	الجزء العملي.	2
39	المواد المستعملة.	1-2
40	الأجهزة المستعملة.	2-2
44	تحضير الليكاند 2- [2 ⁻ (ثنائي مثيل ثيازوليل) آزو]-4- بنزائل فينول	3-2
46	تحضير المحاليل المنظمة.	4-2
46	تحضير محاليل أملاح الفلزات.	5-2
46	تحضير محلول الليكاند (DMeTABP) .	6-2
46	تحضير محاليل القياس الطيفي.	7-2

46	النسبة المولية .	8-2
47	تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعقدات الفلزية.	9-2
47	تحضير المعقدات الفلزية الصلبة .	10-2
48	تحضير معقد المنغنيز (II) ، $[\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]$	1-10-2
48	تحضير معقد الحديد(III) ، $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2] \cdot \text{Cl}$	2-10-2
49	تحضير معقد الكوبلت(III) ، $[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2] \cdot \text{Cl}$	3-10-2
49	تحضير معقد النيكل(II) ، $[\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]$	4-10--2
50	تحضير معقد النحاس(II) ، $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]$	5-10-2
50	تحضير معقد الخارصين(II) ، $[\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]$	6-10-2
51	تحضير معقد الكاديوم(II) ، $[\text{Cd}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]$	7-10-2
51	تحضير معقد الزئبق(II) ، $[\text{Hg}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]$	8-10-2
52	القياسات الطيفية للمعقدات.	11-2
53	قياسات التوصيلية المولارية.	12-2
53	الحساسية المغناطيسية.	13-2
54	دراسة تأثير المذيب.	14-2
54	الفعالية الحيوية	15-2
55	فحوصات حيوية وسمية الخلايا	16-2
	الفصل الثالث /النتائج والمناقشة	
60	تمهيد.	1-3
61	أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$.	2-3
61	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للليكاند (DMeTABP) .	1-2-3
62	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد النيكل(II) .	2-2-3
64	أطياف الكتلة.	3-3
64	طيف الكتلة للليكاند الآزو.	1-3-3
67	طيف الكتلة لمعقد الكاديوم (II) .	2-3-3
70	دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى.	4-3
70	اختيار أملاح الفلزات.	1-4-3
70	اختيار المحلول الدائري.	2-4-3
70	تحديد التراكيز الفضلى.	3-4-3
72	تحديد نسبة الفلز : الليكاند.	4-4-3
76	دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية.	5-3
76	حساب ثابت الاستقرارية.	1-5-3
79	دراسة تأثير المذيب.	2-5-3
80	تحضير المعقدات الصلبة للليكاند (DMeTABP) .	6-3
81	التحليل الكمي الدقيق للعناصر.	7-3
82	قياسات التوصيلية المولارية.	8-3
84	القياسات المغناطيسية.	9-3
87	معقد المنغنيز (II) .	1-9-3

87	معقد الحديد (III) .	2-9-3
88	معقد الكوبلت(III) .	3-9-3
88	معقد النيكل(II) .	4-9-3
88	معقد النحاس(II) .	5-9-3
88	معقدات الخارصين(II) والكادميوم(II) والزنبق(II) .	6-9-3
89	الأطياف الألكترونية.	10-3
89	أطياف الليكاند.	1-10-3
91	أطياف نقل الشحنة.	2-10-3
91	أطياف الأيون المرافق.	3-10-3
91	أطياف انتقال d-d.	4-10-3
92	معقد المنغنيز(II) .	5-10-3
92	معقد الحديد(III) .	6-10-3
93	معقد الكوبلت(III) .	7-10-3
93	معقد النيكل(II) .	8-10-3
93	معقد النحاس(II) .	9-10-3
94	معقد الخارصين(II) ومعقد الكادميوم(II) ومعقد الزنبق(II) .	10-10-3
101	أطياف الأشعة تحت الحمراء.	11-3
109	الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات.	12-3
110	التحاليل الحرارية.	13-3
122	تحاليل حيود الأشعة السينية XRD.	14-3
130	تحليل مجهر المسح الألكتروني.	15-3
	الفصل الرابع / الفعالية الحيوية	
134	اختبار السمية الخلوية (MTT)	1-4
134	تأثير امعقد النحاس(II) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد(HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية(WRL)	1-1-4
135	تأثير معقد الخارصين(II) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد(HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية(WRL)	2-1-4
140	تأثير معقد الكادميوم(II) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد(HepG2) و كذلك الخلايا الاعتيادية(WRL)	3-1-4
148	الفعالية البايولوجية: Biological activity	2-4

فهرست الاشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
4	معادلة تحضير أصباغ الآزو	1-1
25	تحضير مركب الثيازوليل الآزو	2-1
35	تحويل الإنتقالي MTT الى formazan	3-1
36	تحويل الإنتقالي MTS الى formazan	4-1
45	تحضير الليكاند (DMeTABP)	1-2
64	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹ H-NMR لليكاند (DMeTABP) في مذيب DMSO	1-3
65	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹ H-NMR لمعقد النحاس (II) [Ni(L) ₂] في مذيب DMSO	2-3
67	طيف الكتلة لليكاند (DMeTABP)	3-3
70	طيف الكتلة لمعقد النحاس (II) [Cd(L) ₂]	4-3
74	العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات العناصر الفلزية Mn(II),Fe(III),Co(III),Ni(II)	5-3
74	العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات العناصر الفلزية Cu(II),Zn(II),Cd(II),Hg(II)	6-3
76	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (DMeTABP)	7-3
80	أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند (DMeTABP) في مذيبات مختلفة	8-3
90	الانتقالات الألكترونية لطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية	9-3
93	الانتقالات الألكترونية لمعقدات (d ⁹) ثمانية السطوح المشوهة	10-3
95	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (DMeTABP)	11-3
95	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد المنغنيز (II) ، [Mn(L) ₂]	12-3
96	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الحديد (III) ، [Fe(L) ₂]Cl	13-3
96	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الكوبلت (III) ، [Co(L) ₂].Cl	14-3
97	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد النيكل (II) ، [Ni(L) ₂]	15-3
97	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد النحاس (II) ، [Cu(L) ₂]	16-3
98	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الخارصين (II) ، [Zn(L) ₂]	17-3
98	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الكاديوم (II) ، [Cd(L) ₂]	18-3
99	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الزنبق (II) ، [Hg(L) ₂]	19-3
102	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند (DMeTABP)	20-3
103	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد المنغنيز (II) ، [Mn(L) ₂]	21-3
103	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الحديد (III) ، [Fe(L) ₂]Cl	22-3
104	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت (III) ، [Co(L) ₂].Cl	23-3
104	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل (II) ، [Ni(L) ₂]	24-3
105	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس (II) ، [Cu(L) ₂]	25-3
105	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الخارصين (II) ، [Zn(L) ₂]	26-3

106	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدد الكاديوم(II) ، $[Cd(L)_2]$	27-3
106	طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدد الزئبق(II) ، $[Hg(L)_2]$	28-3
108	الشكل الفضائي لمعددات الليكاند (DMeTABP) قيد الدراسة	29-3
115	التحلل الحراري لليكاند (DMeTABP)	30-3
115	التحلل الحراري لمعدد المنغنيز(II) ، $[Mn(L)_2]$	31-3
116	التحلل الحراري لمعدد الحديد (III) ، $[Fe(L)_2]Cl$	32-3
116	التحلل الحراري لمعدد الكوبلت(III) ، $[Co(L)_2].Cl$	33-3
117	التحلل الحراري لمعدد النيكل(II) ، $[Ni(L)_2]$	34-3
117	التحلل الحراري لمعدد النحاس(II) ، $[Cu(L)_2]$	35-3
118	التحلل الحراري لمعدد الخارصين(II) ، $[Zn(L)_2]$	36-3
118	التحلل الحراري لمعدد الكاديوم(II) ، $[Cd(L)_2]$	37-3
119	التحلل الحراري لمعدد الزئبق(II) ، $[Hg(L)_2]$	38-3
125	طيف الأشعة السينية لليكاند (DMeTABP)	39-3
126	طيف حيود الأشعة السينية للمعددات المحضرة	40-3
128	صور SEM لليكاند (DMeTABP)	41-3
129	صور SEM لبعض المعددات الفلزية المحضرة	42-3
137	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد(HepG2) والتركيز معدد النحاس(II)	1-4
138	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد(WRL) و التركيز معدد النحاس(II)	2-4
139	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد(HepG2) و تركيز معدد الخارصين(II)	3-4
140	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد(WRL) و تركيز معدد الخارصين(II)	4-4
141	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد(HepG2) و تركيز معدد الكاديوم(II)	5-4
142	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد(WRL) و تركيز معدد الكاديوم(II)	6-4
153	يبين العلاقة بين التأثير البيولوجي للكاشف العضوي (DMeTABP) ومعدداته المحضرة مع البكتريا قيد الدراسة	7-4
158	تأثير الليكاند (DMeTABP) ومعدداته الفلزية المحضرة على نمو البكتريا	8-4

الجدول

الصفحة	العنوان	التسلسل
11	بعض ليكاندات الثيازوليل ازو فينول	1-1
12	بعض ليكاندات الثيازوليل ازو نفتول	2-1
39	المواد الكيميائية المستعملة ونقاوتها والشركات المجهزة لها	1-2
51	بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند (DMeTABP) ومعداته الفلزية عند النسبة المولية [L:M] 2:1 والدالة الحامضية pH=7.0	2-2
66	نواتج التجزؤ الكتلي لليكاند (DMeTABP)	1-3
69	نواتج التجزؤ الكتلي لمعقد الكوبلت (II) $[Cd(L)_2]$	2-3
73	الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتركيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند DMeTABP عند pH=7.0	3-3
76	الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية المقابلة للنسبة المولية [فلز : ليكاند] عند طول موجي معين والتركيز الأفضل لكل من الأيون الفلزي والليكاند (DMeTABP)	4-3
79	ثوابت الاستقرارية لمعقدات الأيونات الفلزية التي إحتوتها الدراسة مع الليكاند (DMeTABP) عند التركيز الأفضل ودرجة حرارة المختبر	5-3
81	الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزية لليكاند (DMeTABP)	6-3
82	نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) لكل من الليكاند (DMeTABP) ومعداته الفلزية ونسبة كل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة	7-3
83	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز 10×10^{-3} مولاري لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة	8-3
84	قيم التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (DMeTABP) في مذيب DMF عند التركيز 10×10^{-3} مولاري ودرجة حرارة المختبر	9-3
94	الأطياف الإلكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتجهين للمعقدات الفلزية لليكاند DMeTABP قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر	10-3
107	ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء (سم ⁻¹) لليكاند (DMeTABP) ومعداته الفلزية قيد الدراسة	11-3
114	نتائج التحلل الحراري لليكاند (DMeTABP) ومعداته الفلزية قيد الدراسة	12-3
121	يوضح زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية لكل من الليكاند (DMeTABP) والمعدتات بالإضافة إلى قيم الزوايا 2θ	13-3
123	يوضح زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري وأعراض القمم عند منتصف الشدة لليكاند (DMeTABP) و معدته	14-3
132	تأثير Cu على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 ومقارنتها مع خط الخلايا غير السرطانية لنفس التركيز باستخدام اختبار MTT لفترة 24 ساعة ودرجة حرارة 37 م°	1-4
133	تأثير معقد الخارصين على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 ومقارنتها مع خط الخلايا غير السرطانية لنفس التركيز باستخدام اختبار MTT لفترة 24 ساعة ودرجة حرارة 37 م°	2-4
135	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) و تركيز معقد النحاس	3-4
137	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) و تركيز معقد النحاس	4-4
138	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) وتركيز معقد الخارصين (II)	5-4

139	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) وتركيز معقد الخارصين (II)	6-4
140	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) وتركيز معقد الكادميوم (II)	7-4
141	يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL) وتركيز معقد الكادميوم (II)	8-4
145	يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد النحاس وخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2).	9-4
146	يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد النحاس وخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL).	10-4
147	يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد الخارصين (II) وخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2).	11-4
148	يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد الخارصين (II) وخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL)	12-4
149	يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد الكادميوم وخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2).	13-4
150	يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد الكادميوم وخلايا الخط الاعتيادي للكبد (WRL).	14-4
152	مدى تأثير الليكاند (DMTABP) و معقداته الذائبة في DMSO وبتركيز 2 \ ml mg على ثلاث أنواع من البكتريا المرضية ونوع واحد من الفطريات	15-4

قائمة الرموز والمختصرات (List of Symbols and Abbreviations)

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

Molar sensitivity	الحساسية المولارية	X_M
Gravimetric sensitivity	الحساسية الغرامية	X_g
Correction factor	معامل التصحيح	D
Volume	الحجم	V
Equilibrium constant	ثابت التوازن	Keq
Stability constants of complexes	ثابت الاستقرار للمعقدات الفلزية	B
Dissociation constant of complexes	ثابت التفكك للمعقدات الفلزية	A
Molar absorptivity at molar ratio selected for the complex	الامتصاصية المولارية عند النسبة المولية المختارة للمعقد	As
Molar absorptivity at increase of ligand in solution	الامتصاصية المولارية عند وجود زيادة من الليكاند في المحلول	Am
Mole ratio ligand number associated with the ion metal	النسبة المولية (عدد الليكاندات المرتبطة بالأيون الفلزي)	N
The salt concentration of the ion user metal	تركيز الملح للأيون الفلزي المستعمل	C
Wavelength greatest	الطول الموجي الأعظم	λ_{max}
Photodissociation of the metallic elements	ثابت سرعة التفكك الضوئي للعناصر الفلزية	k_d
broad absorption peaks	حزمة امتصاص عريضة	Br
Weak absorption peaks	حزمة امتصاص ضعيفة	W
very strong absorption peaks	حزمة امتصاص قوية جدا	Vs
Strong absorption peaks	حزمة امتصاص قوية	S
Medium absorption peaks	حزمة امتصاص متوسطة	M
Association metal - nitrogen	ارتباط فلز - نيتروجين	M-N
Association metal - oxygen	ارتباط فلز - أوكسجين	M-O
4-[(2'-Thiazolylazo)] Resorcinol	4-(2-ثيازول (أزو) ريسورسينول	TAR
4-(2- pyridylazo)-2- Resorcinol	4-(2-بريديل (أزو)-2- ريسورسينول	PAR
(4,5-Dimethyl-2-thiazolylazo)-1,3-diaminobenzene	(4,5 ثنائي مثيل-3-ثيازوليل (أزو)-1,3 ثنائي أمينو بنزين	DMTADA
3-(4,5-Dimethyl-2-thiazolylazo)-4,6-diaminepyridine	3-(4,5 ثنائي مثيل -2-ثيازوليل (أزو))-4,6- ثنائي امين بريدن	DMTADAP
2-[2 ⁻ -(4,5-Dimethyl thiazolyl azo)-4-ethoxy phenol	2-[2 ⁻ (4,5-ثنائي مثيل ثيازوليل (أزو))-4-ايتوكسي فينول	DMeTAEP
2-[2 ⁻ -(4,5-Dimethyl thiazolyl azo)-4-Benzyl phenol	2-[2 ⁻ (ثنائي مثيل ثيازوليل) أزو]-4-بنزائل	DMeTABP

	فينول	
3-(4,5-dimethyl thiazol- 2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide dye	صبغة 3-(4،5-ثنائي ميثيل ثيازول-2-يل)-2،5-ثنائي فينيل تيترازوليوم بروميد	MTT
Inhibition Concentration Fifty	التركيز المثبط النصفى	IC50
human hepatoma cell line	الخط الخلوي لخلايا الكبد السرطانية	HepG2
A hepatic human cell line	الخط الخلوي لخلايا الكبد الاعتيادية	WRL
Physiological Salin Solution	المحلول الملحي الفسيولوجي	PBS

الفصل الأول
الخطبة

المقدمة
الخطبة

Chapter One

Introduction

1-1 :- مقدمة عامة

General introduction

تعتبر الكيمياء التناسقية موضع اهتمام الباحثين منذ اكتشاف المركب ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$) عام 1789 ولعلها حازت في النصف الثاني من القرن الماضي مساحة واسعة في الكيمياء ، وذلك لتطورها السريع من الجانب العملي المتمثل في تحضير المركبات المعقدة التناسقية (Coordination Compounds) ومشاركتها في معرفة تراكيب هذه المعقدات، وقد لعبت هذه المعقدات دورا مهما ومتزايدا في شتى المجالات كالطب والصناعة والزراعة⁽³⁻¹⁾ التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة.

وقد استغل العاملون في مجال الكيمياء اللاعضوية هذه الخاصية للحصول على معقدات مخلبية (Chelating Complexes) ذات استعمالات واسعة في الحقول الصناعية⁽⁴⁾ والبايولوجية⁽⁵⁾، وتكمن أهمية المركبات التناسقية⁽⁶⁻⁹⁾ في الحياة فتظهر بصورة واضحة جدا في تركيب مادة الكلوروفيل المادة الأساسية في عملية البناء الضوئي للنبات وهي إحدى معقدات المغنيسيوم وكذلك فإن الهيموغلوبين Hemoglobine الذي يحمل الاوكسجين إلى الخلايا الحيوانية ومادة المايوكلوبين Myoglobine وهي صبغة مسؤولة عن تخزين الاوكسجين والتي تعد من معقدات الحديد، والمركبات التناسقية لها دور في الصناعات الكيماوية وفي الحياة، ففي سنة 1963 تمكن العالمان الدكتور زيكلر (K. Zeikler) في المانيا والدكتور ناتا (T. Natta) في ايطاليا من تطوير طريقة لبلمرة الاثيلين والتي تعد الأساس في صنع الآف الأدوات البلاستيكية، حيث كان المركب الذي اكتشفه هذان العالمان عبارة عن معقدات الالمنيوم والتيتانيوم.

مما يميز الليكاندات العضوية احتواؤها على مجاميع فعالة ذات ذرات واهبة تسلك قواعد لويس ومن أشهر هذه المجاميع ($-\text{NH}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $=\text{C}=\text{S}$ أو $-\text{N}=\text{N}-$) وغيرها بالإضافة الى ذلك احتواؤها في بعض الأحيان على مجاميع لها دور في زيادة الشدة اللونية لهذه الليكاندات ومعقداتها على حدٍ سواء،

منها (—OH , —SH , —CH₃ , —Cl أو —Br) وغيرها وتسمى بالمجاميع المطورة للون⁽¹⁰⁾، وتعمل على زيادة ذوبانية هذه الليكاندات ومعقداتها الفلزية الصلبة وزيادة حساسية هذه الأنواع من الليكاندات عند الاستعمال في مجال الكيمياء التحليلية^(12,11).

تتكون المعقدات التناسقية من ذرة أو أيون يستطيع أن يتقبل زوجاً من الإلكترونات يسمى المستقبل (Acceptor) و ذرة أو أيون يستطيع أن يوفر أو يجهز هذا الزوج من الألكترونات يسمى الواهب (Donor) تسمى العضيدة لو الليكاند الذي يكون جزءاً من جزيئة متعادلة مثل CO و H_2O و NH_3 لو جزءاً من أيون مثل CO_3^{2-} و $NH_2CH_2COO^-$ والمعتاد أن يرتبط المستقبل مع عدد من الذرات الواهبة، التي قد تكون متماثلة أو متباينة. والمركب الناتج قد يكون أيوناً موجباً أو أيوناً سالباً أو جزيئة متعادلة⁽¹³⁾.

وقد بينت دراسات سابقة⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ أن أصباغ الأزو تمتلك سرعة تفاعل وثبات عال مع أغلب عناصر الجدول الدوري وبالأخص الأيونات الفلزية الانتقالية منها والممثلة على حد سواء، لذلك جذب هذا النوع من الليكاندات العضوية اهتمام الكثير من الباحثين⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ لما تتمتع به من مزايا شتى مثل صفة اللون والأوزان الجزيئية العالية ودرجات الانصهار مما أدى إلى استعمالها في مجالات الكيمياء المختلفة.

وكما هو معروف فإن تكوين المعقدات لا يقتصر على العناصر الانتقالية⁽²⁰⁾ فقط ، وإنما يشمل تفاعل العناصر الممتلئة⁽²¹⁾ أيضاً، حيث يمكن لأيونات فلزية من العناصر الممتلئة أن تشترك في تكوين المعقدات نتيجة ارتباط هذه الأيونات مع أيونات أو جزيئات عضوية أو لا عضوية تدعى بالليكاندات، ومن ضمن المركبات العضوية التي شاع استعمالها ككواشف هي مركبات الأزو ومشتقاتها فهي كواشف تتميز بالحساسية والانتقائية العاليتين وسرعة تفاعلها مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات اللاعضوية، فضلا عن استقراريتها العالية ويعود السبب في استقرارية هذا النوع من الكواشف لوجود الآصرة المزدوجة بين ذرتي نتروجين مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) كذلك تتأثر درجة الاستقرار هذه بانواع المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو التي ربما تكون اليقاتية أو اورماتية⁽²²⁾.

وقد أثار هذا النوع من المعقدات اهتمام الكثير من العلماء (23-25) لما تتمتع به من مزايا عديدة

نعرضها هنا بشيء من التفصيل.

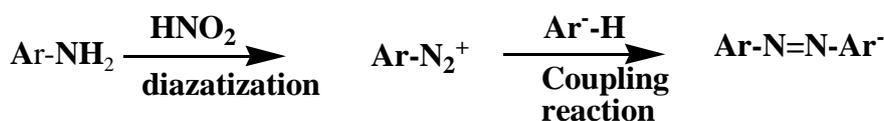
Azo Compound

2-1 مركبات الآزو

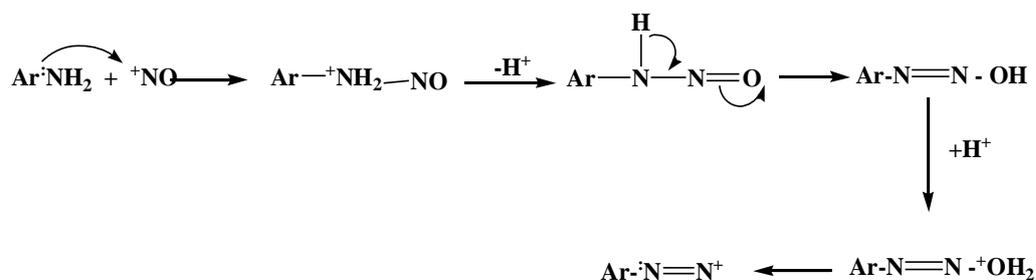
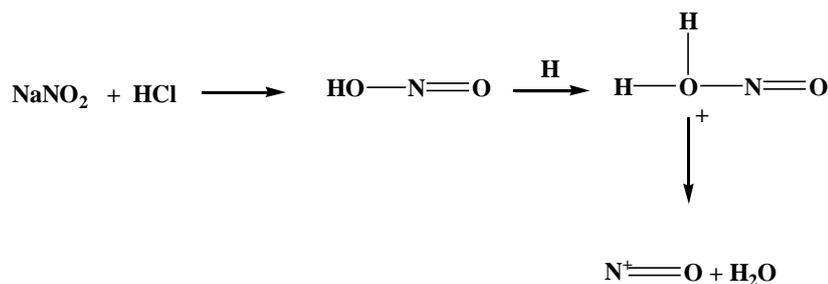
تم اكتشاف هذا النوع من المركبات العضوية من قبل العالم (Greiss) (26) واطلق عليها هذا الاسم عام 1860، إذ بين وجود ذرتي نيتروجين مرتبطتين معاً بأصرة مزدوجة ($-N=N-$) في الجزيئة، وتتحد من خلال مجموعة الآزو (Azo group) مجموعتان قد تكونان اليفاتيتين أو اروماتيتين، إن كانتا اليفاتيتين تكونت أصباغ الآزو الاليفاتية وتكون هذه الأصباغ ومعقدتها الفلزية قليلة الاستعمال والانتشار بسبب تفككها السريع إلى النيتروجين والهيدروكربون وإن كانتا اروماتيتين تكونت أصباغ الآزو الاروماتية وهي الأكثر أهمية والأوسع انتشاراً واستعمالاً ويعزى سبب استقرارها إلى إحتوائها على مجموعة الآزو ذات الأصرة المزدوجة القوية واختلاف المجاميع المرتبطة على جانبي مجموعة الآزو وعدد تلك المجاميع، فإذا احتوت المجاميع على أواصر مزدوجة متبادلة مع أصرة مجموعة الآزو المزدوجة ومجاميع أروماتية أخرى وبذلك يصبح المركب مستقراً جداً لتكون ظاهرة الرنين (الريزونانس) بين الأواصر المزدوجة للمجاميع والأصرة المزدوجة لمجموعة الآزو (27). ومن أبسط مركبات الآزو الاروماتية هو آزو بنزين والذي ينتمي إلى أصباغ الآزو متجانسة الحلقة (Homocyclic azo dyes) حيث تكون الحلقة الأروماتية حول مجموعة الآزو الجسرية لا تحتوي على ذرات هجينة أو مغايرة مثل N أو S أو O (28). ولها تأثير فعال في مقاومة الجراثيم لذلك تستخدم كمضادات للبكتريا وإيضا تمتاز بمقاومتها للضوء والغسيل (29).

يمكن الحصول على أصباغ الآزو بسهولة وبتكلفة قليلة بأستخدام تفاعلات الديازونيوم والازدواج أو الاقتران حيث تحضر بخطوتين الأولى تكوين ملح الديازونيوم للأمينات الأروماتية الأولية تتفاعل بسرعة مع حامض النتروز (HNO_2) المحضر أنياً من تفاعل نترت الصوديوم ($NaNO_2$) مع حامض الهيدروكلوريك المركز (HCl) في درجات حرارة منخفضة تتراوح من (0-5) م° وذلك لعدم استقراره ملح الديازونيوم في درجات الحرارة العالية، أما الخطوة الثانية فتتمثل بعملية ازدواج ملح الديازونيوم الناتج من الخطوة الأولى مع

المركب الأروماتي ويمكن توضيح الخطوتين بمعادلة كيميائية بسيطة⁽³¹⁻³⁰⁾، كما في معادلة (1-1) الموضحة في ادناه:-



ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات الآتية: -



مركبات الازو تقسم إلى قسمين حسب تجانس الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الازو الجسرية

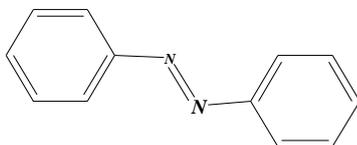
وكما يأتي:-

Homocyclic Azo Compounds

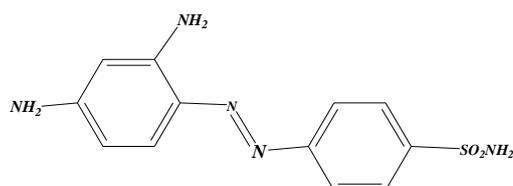
(1-2-1) مركبات الازو متجانسة الحلقة

إن هذا النوع من المركبات مجموعة الازو الجسرية ترتبط بين حلقتين متجانستين لاتحتويان على ذرات مغايرة مثل (O, N, S) وقد لا تحتوي على معوضات ومن أبسط أنواع هذه المركبات هو الازو بنزين (Azo benzene) ويكون هذا النوع محدودة الفعالية بسبب عدم توفر مواقع للارتباط وانما يكون الارتباط عن طريق مجموعة الازو الجسرية هو الموقع الوحيد المتاح للارتباط مع الأيونات الفلزية إذا ما كانت هذه المركبات خالية

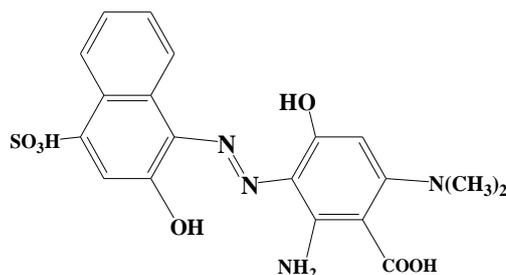
من المجاميع المعوضة وقد تكون الحلقات الاروماتية معوضة بمجموعة واحدة او اكثر من المجاميع الحامضية أو القاعدية ($-OH$, $-CO_2H$, $-SH$, $-NH_2$, $-NHR$) وغيرها وربما تضم كلا النوعين معا وعلى الحلقة نفسها⁽³²⁾ وفي ما يأتي صيغ مختلفة لمركبات الآزو متجانسة الحلقة:-



Azo benzene



4 - [1- (2 , 4- Diamino phenyl) azo] - 1 - aminosulpha benzene(DAPAB)



3- [(2-Hydroxy - 4 - sulphonic Naphthyl) azo] -2- amino benzoic acid (NABA)

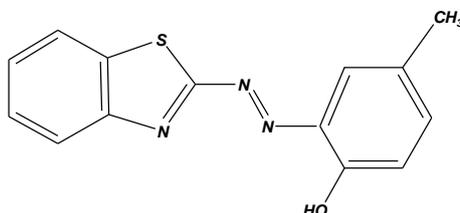
Hetrocyclic Azo Compounds

(2-2-1) مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة

هي المركبات التي تحتوي حلقاتها الأروماتية المرتبطة مع مجموعة الآزو على ذرة هجينة واحدة أو أكثر، تكون إحدى الحلقتين الاروماتيتين تحتوي على ذرة واحدة أو أكثر من الذرات الهجينة بينما الحلقة الأروماتية الثانية قد تحتوي على مجاميع حامضية أو قاعدية أو لاتحتوي على مثل هذه المجاميع. مما يميز مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة هو وجود ذرة نتروجين في الحلقة غير المتجانسة وهذه لها تأثير مميز في عملية التناسق مع الأيون الفلزي وتكوين المعقدات، حيث تتخذ ذرة النتروجين الموقع اورثو بالنسبة إلى مجموعة الآزو الجسرية، إن وجود المزدوج الالكتروني غير التآصري على ذرة النتروجين يسمح

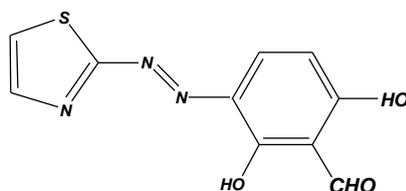
لها بتكوين مركبات مستقرة بسبب تكوين حلقات مخرّبية (Chelating rings) خماسية (33). وهناك امثلة على هذا النوع كما موضح في أدناه

2-2-(2-بنزو ثيازوليل آزو)-بارا كريسول (BTAC)⁽³⁴⁾



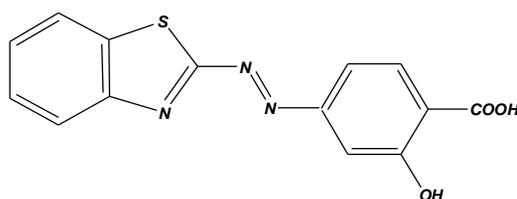
2-(2-Benzo Thiazolyazo)-para cresol (BTAC)

4-(2-ثيازوليل آزو)-6-فورمل ريزورسينول (TAFR)⁽³⁵⁾



4-(2'-Thiazolyazo) formal resorcinol (TAFR)

4-(2-ثيازوليل آزو) حامض السلسليك (BTAS)⁽³⁶⁾



4-(2'-Thiazolyazo) silicic acid (BTAS)

3-1- السلوك الكيليتي لليكاندات الازو The Chelatings Behavior For AzoLigands

تقسم ليكاندات الازو من حيث طريقة ارتباطها مع الأيونات الفلزية إلى ثلاثة أنواع هي:

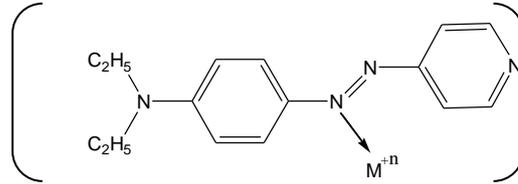
1-ليكاندات أحادية السن

Mondentate Ligands

يرتبط الليكاند مع الأيونات الفلزية بواسطة ذرة نيتروجين مجموعة الأزو فقط كما في حالة ارتباط كل

من أيوني الفضة (I) والنحاس (II) مع الليكاند 4-(4'-بريديل أزو) - ثنائي إيثيل أنلين (PAEA) (37)

وكما هو موضح في الصيغة أدناه:-
+ n



Diethyl-[4-(pyridin-4-ylazo)-phenyl]-amine

M = Ag(I), Cu (II)

Bidentate Ligands

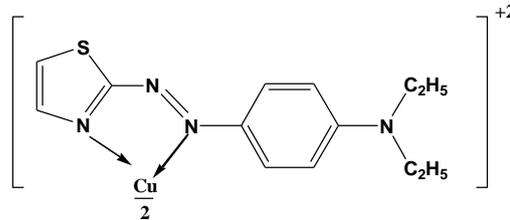
2-ليكاندات ثنائية السن

يكون تناسق هذا الصنف من الليكاندات مع الأيونات الفلزية في حالة عدم وجود معوضات واهبة

الالكترونات في الموقع أو رثو على الحلقة المتجانسة أو وجود هذه المعوضات مع احتفاظها ببروتونها

وبالخصوص مجموعة الهيدروكسيل كما في الليكاند 4-[2'-ثيازوليل أزو] -N,N- ثنائي إيثيل أنلين

(TAEA) (38) وتوضح الصيغة الآتية ارتباط الليكاندات المذكورة مع بعض من الأيونات الفلزية :-



المعقد $[Cu^{(II)}(TAEA)_2]^{+2}$

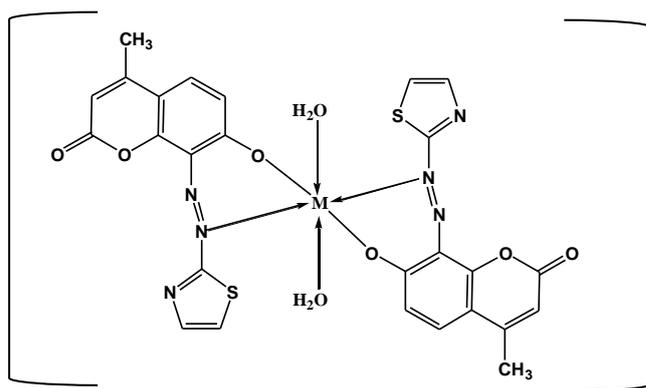
أما في حالة وجود معوضات واهبة الالكترونات في الموقع أو رثو على الحلقة المتجانسة يكون

التناسق لهذا الصنف من الليكاندات من موقعين الموقع الاول عن طريق إحدى ذرتي نيتروجين مجموعة

الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة، إما الموقع الآخر فيكون عن طريق المجاميع المعوضة

على جانبي مجموعة الأزو الجسرية كما هو الحال في المركب هو الليكاند 8-[2-أزو ثيازوليل أزو]-7-

هاييدروكسي-4-مثيل كيومارين (39) والمبينة صيغته في الشكل الآتي :-



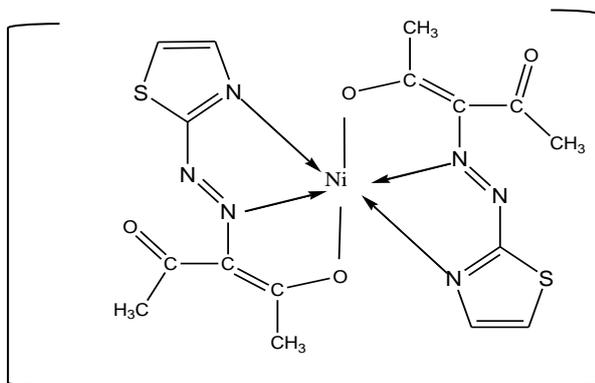
M = Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II)

Tridentat Ligands

3-ليكاندات ثلاثية السن

في هذا الصنف من الليكاندات يرتبط الايون الفلزي مع أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في مركبات الاورثوهيدروكسي ازو غير متجانسة الحلقة بعد حذف بروتونها أو نتروجين مجموعة الأمين في مركبات الاورثوأمينو ازو فضلا عن ذرتي النتروجين للحلقة غير المتجانسة ومجموعة الازو الجسرية .
ويؤدي هذا التناسق إلى تكوين حلقتين مخلبيتين ملتحمتين وكمثال على هذا النوع هو الليكاند 3-]2)

-ثيازوليل ازو) [بنتان -2، 4 - دايون (TAP-2)⁽⁴⁰⁾.



معقد النيكل (II)

معقد [Ni (TAP-2)₂]

1-4:- مركبات الثيازوليل آزو ومصادرها وأهميتها :-

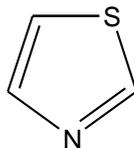
Thiazolyazo Compounds and Their Sources and Their Importance

تُعد مركبات الثيازوليل آزو ومشتقاتها من المركبات المستخدمة بكثرة ككواشف عضوية في التقدير الطيفي للعناصر⁽⁴¹⁾ وكذلك لها تطبيقات في المجالات الطبية⁽⁴²⁾ وفي مجالات الصناعة^(43,44) والزراعة^(45,46) وفي كثير من مجالات الكيمياء^(47,48) وإن هذا النوع من الليكاندات يحتوي على حلقة خماسية غير متجانسة (Heterocyclic) يدخل في تركيبها ذرتان مغايرتان هما ذرتا الكبريت والنتروجين ويمكن تقسيمها إلى صنفين :-

Simple thiazolelazo

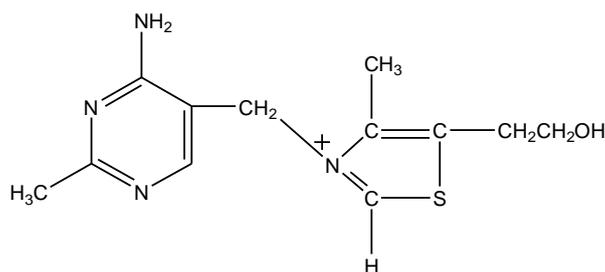
1- مركبات الثيازوليل آزو البسيطة

وهي عبارة عن مركبات تحتوي على حلقة ثيازول منفردة كما موضح في الصيغ الآتية :-



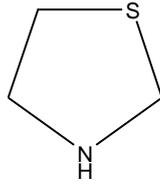
Thiazole

لقد اكتشف الثيازوليل لأول مرة من قبل العالم الألماني⁽⁴⁹⁾ Hantzsch سنة 1888 واستمرت البحوث من قبل Chertoff و Bogert⁽⁵⁰⁾ وكذلك Smith و Mills⁽⁵¹⁾ وبعدها حاول آخرون البحث عن المصادر الطبيعية التي يتواجد فيها الثيازول مثل فيتامين B₁ او ما يسمى بالثيامين (Thiamine) وهو اول مادة طبيعية معروفة يدخل فيها مركب الثيازول حيث اثبت الكيميائي (Williams)⁽⁵²⁾ سنة 1936 ان هذا الفيتامين يحتوي في تركيبه على حلقة الثيازول .



3-(4-Amino-2-methyl-pyrimidin-5-ylmethyl)-5-(2-hydroxy-ethyl)-4-methyl-thiazol-3-ium

3-4-أمينو -2- ميثيل-بريمدين-5-مethyl-5-2-هيدروكسي أثيل)-4-ميثيل الثيازوليوم (VitB1) ومن المعروف ان هذا الفيتامين من المواد البايولوجية المهمة جداً ضد مرض البرى - برى (Anti beri - beri) وامراض اخرى، والمصدر الطبيعي الثاني للثيازول هو البنسلين^(54,53) (Pencillin) الذي اكتشفه Sir A . Fleming سنة 1928 في الفطريات المعروفة باسم (pencillium notatum) واصبح العلاج سهلاً لكثير من الأمراض والذي ثبت أن تركيبه يحتوي حلقة الثيازول المهدرج ثيازوليدين Thiazolidine :-



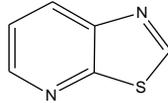
thiazolidine

Fussion thiazole

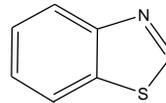
2-مركبات الثيازول الملتحمة

وهي المركبات التي تحتوي على حلقة ثيازول ملتحمة مع حلقة أخرى متجانسة كما في Benzo thiazole

أو حلقة غير متجانسة كما في pyridine thiazole



pyridine thiazole



Benzo thiazole

وقد حضرت الثيازولات الملتحمة خلال البحوث التي قام بها العالم هوفمان⁽⁵⁵⁾ Hoffmann حينما

حضر بعض مشتقات البنزوثيريازول أمثال 2-كلور بنزوثيريازول والكثير من أمينات الثيازول الملتحمة.

وتتميز مشتقات الثيازول بأهميتها البايولوجية وتأكدت هذه الأهمية عن طريق البحوث المتعلقة بتركيب

البنسلين والذي يعد من أهم المواد المضادة للجراثيم Antibiotil حيث تبين وجود حلقة الثيازوليدين في هذا

العامل العلاجي المهم⁽⁵⁶⁾ وفي دراسة حديثة⁽⁵⁷⁾ تم تحضير العديد من أميدات الثيازول المشتقة من

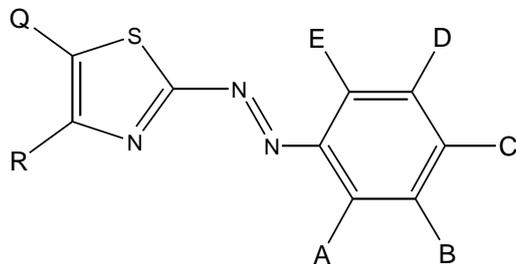
البيرازين ، وثنائي البريدين وقد ظهر أن لهذه المركبات فعالية بايولوجية بوصفها مواداً مضادة للأكسدة

والالتهابات .

وتختلف تسمية مركبات الثيازوليل ازو بأختلاف المجاميع المعوضة او الحلقات المرتبطة بالحلقة

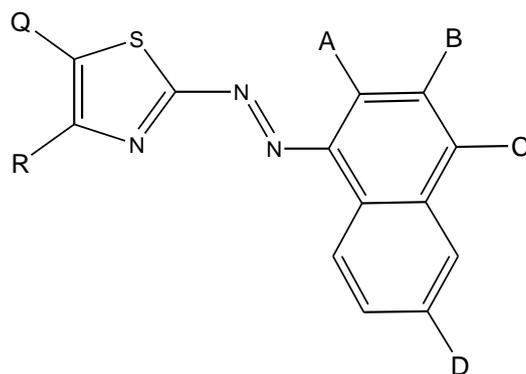
الخماسية للثيازول وبين الجدولان أهم أنواع المعوضات مع تسمية هذه المركبات ومختصراتها (58)

جدول (1-1) بعض ليكاندات الثيازوليل ازو فينول



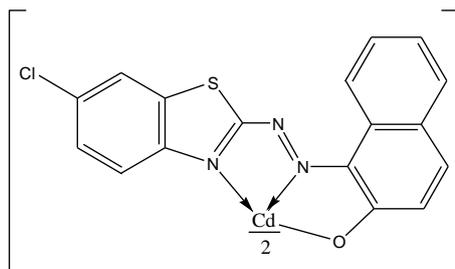
Abbreviation	Position of substituent group							Systematic name
	A	B	C	D	E	Q	R	
TAR	OH	H	OH	H	H	H	H	4-[(2'-Thiazolylazo)] Resorcinol
MeTAR	OH	H	OH	H	H	CH ₃	H	4-[(4'-Methyl-2'-Thiazolylazo)] Resorcinol
KTAR	OH	H	OH	H	H	COOH	H	4-[(4'-Carboxy-2'-Thiazolylazo)] Resorcinol
PhTAR	OH	H	OH	H	H	C ₆ H ₅	H	4-[(4'-Phenyl-2'-Thiazolylazo)] Resorcinol
B-NTAR	OH	H	OH	H	H	C ₁₀ H ₇	H	4-[(4'-β-Naphthyl-2'-Thiazolylazo)] resorcinol
BrTAR	OH	H	OH	H	H	H	Br	4-[(5'-Bromo-2'-Thiazolylazo)] Resorcinol
STAR	OH	H	OH	H	H	H	SO ₃ H	4-[(5'-Sulpho-2'-Thiazolylazo)] Resorcinol
PBTAR	OH	H	OH	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	4-[(4'-Phenyl-5'-benzoyl-2'-Thiazolylazo)] Resorcinol
TAR-R	OH	H	OH	C _n H _{2n+1}	H	H	H	4-[(2'-Thiazolylazo)-6-alkyl] Resercinol(n=1-6)
TAMP	OH	H	H	OCH ₃	H	H	H	2-[(2'-Thiazolylazo)]-4-methoxy phenol
TAC1	OH	H	H	Cl	H	H	H	2-[(2'-Thiazolylazo)]-4-Chloro phenol

جدول (1-2) بعض ليكاندات الثيازوليل ازو نفتول



Abbrevintion	Position of subsituent group						Systematic name
	A	B	C	D	Q	R	
TAN	OH	H	H	H	H	H	1-[(2'-Thiazolylazo)]-2-naphthol
MeTAN	OH	H	H	H	CH ₃	H	1-[(4'-Methyl-2'-thiazolylazo)]-2-naphthol
KTAN	OH	H	H	H	COOH	H	1-[(4'-Carboxy-2'-thiazolylazo)]-2-naphthol
BrTAN	OH	H	H	H	H	Br	1-[(5'-Bromo-2'-thiazolylazo)]-2-naphthol
TANK	OH	COOH	H	H	H	H	1-[(2'-Thiazolylazo)]-2'-hydroxy-3-naphthoic acid
TANBr	OH	H	H	Br	H	H	1-[(2'-Thiazolylazo)]-6-bromo-2-naphthol
TAN ₆ S	OH	H	H	SO ₃ H	H	H	1-[(2'-Thiazolylazo)]-2-naphthol-6-sulphonic acid
TAN _{3,6} S	OH	SO ₃ H	H	SO ₃ H	H	H	1-[(2'-Thiazolylazo)]-2-naphthol-3,6-disulphonic acid
MTAN _{3,6} S	OH	SO ₃ H	H	SO ₃ H	H	CH ₃ O	1-[(5'-Methoxy-2'-Thiazolylazo)]-2-naphthol-3,6-disulphonic acid
P-TAN	H	H	OH	H	H	H	1-[(2'-Thiazolylazo)]-4-naphthol

ويعود الانتشار الواسع لليكاندات الثيازول آزو إلى الارتباط المخليبي الشديد للأيونات الفلزية مع هذه الليكاندات نظراً لاحتواء هذه الليكاندات على النتروجين بوصفه ذرة مختلفة في الحلقة غير المتجانسة التي تكون في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الآزو كما إنها تتضمن مجموعة فعالة غالباً ما تكون مجموعة هيدروكسيل أو خلات أو أمين في الموقع أورثو للحلقة المتجانسة وفيما يأتي مثال يبين الارتباط في هذا النوع من الليكاندات هو الليكاند (6- CIBTAN)⁽⁵⁹⁾ مع ايون الكاديوم (II) :-

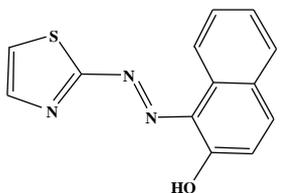


المعقد [Cd-6-CIBTAN]

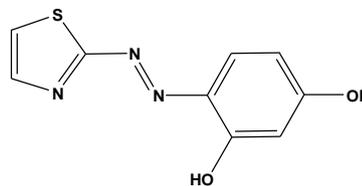
وإن من أكثر مركبات الثيازوليل آزو استعمالاً وانتشاراً هما المركبان :-

1- [(2- Thiazolyl azo)] -2- Naphthol, (TAN)

4- [(2- Thiazolyl azo)]-Resorcinol , (TAR)



1-[(2-Thiazolylazo)]-2 Naphthol (TAN)



4- [(2- Thiazolylazo)] - Resorcinol

5-1- تصنيف مركبات الثيازوليل آزو

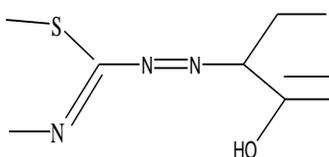
ويمكن تصنيف المركبات الثيازوليل آزو استناداً إلى نوع المجموعة المرتبطة بالحلقة المتجانسة والتي

تقع في الموقع أورثو نسبة لمجموعة الآزو:-

(O-Hydroxyazo Compounds)

1-5-1- مركبات الاورثو هيدروكسي آزو

وتتملك هذه المركبات الصيغة التركيبية العامة



حظيت هذه المركبات باهتمام كبير وتوسعت الدراسات حول أهميتها وتطبيقاتها في مجالات الكيمياء

كافة حيث أمكن استعمالها ككواشف لونية⁽⁶⁰⁾، وكواشف مكونة للمعقدات وفي التعيين الطيفي^(62,61)

والاستخلاص اللوني للأيونات الفلزية في الأطوار القطبية وغير القطبية ويعود ذلك إلى الانتقائية والحساسية العاليتين ولمدى واسع من الدالة الحامضية (pH) .

أيضا استخدمت دلائل في التسحيحات التعقيدية لشحة ذوبانية المعقدات المتكونة بين الأيون الفلزي

والدليل^(64,63) وتبين الحساسية العالية لهذه الكواشف عند مقارنتها مع كواشف البريديل آزو، وبمقارنة كاشف

ال (TAR) مع كاشف (PAR) حيث وجد أن حلقة الثيازول ذات قاعدية أقل من حلقة البريديين مما جعل اتجاه

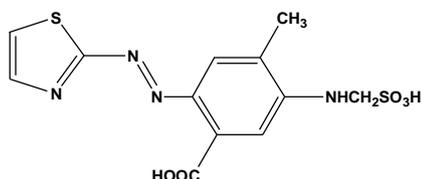
التفاعل الى تكوين معقدات الثيازوليل ازو يميل إلى أن يتم في المحيطات الحامضية الضعيفة والمتعادلة ، وأن

(TAR) يعطي معقدات ذات ألوان أكثر وضوحا من معقدات (PAR) مما يزيد من حساسية التعيين الطيفي

للأيونات الفلزية⁽⁶⁵⁾ وعلى سبيل المثال تم تعيين أيون النيكل (II) بطريقة مباشرة باستخدام الكاشف 4-

[مثيل-5-(سلفومثيل أمينو)-2-(2'-ثيازوليل أزو)] حامض البنزويك⁽⁶⁶⁾ (TAMSMB) والمبينة صيغته

أدناه :-



4-Methyl-5-(sulfomethyl-amino)-2-(thiazol-2-ylazo)-benzoic acid (TAMSMB)

لقد أجريت دراسة⁽⁶⁷⁾ أخرى للمقارنة بين (TAR) و (PAR) وجد ان (TAR) أكثر فعالية

وحامضية وكذلك الحال بالنسبة لمعقداته الفلزية وذلك لوجود ذرة الكبريت في حلقة الثيازول التي تساعد في

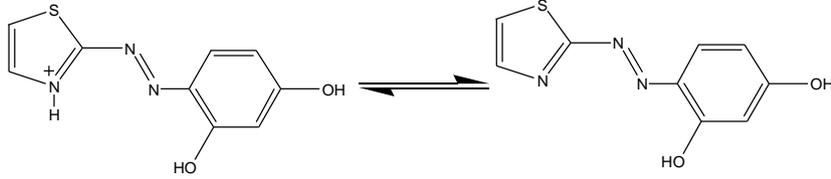
زيادة الحامضية في الأنظمة المقترنة (Conjugated Systemes). إن أغلب مركبات الثيازوليل ازو

شحيحة الذوبان في الماء ما عدا تلك التي تحتوي على مجاميع حامضية مثل (SO₃H⁻, CO₂H⁻) وتزداد

قابلية الذوبان لهذه المركبات باضافة مذيبات عضوية مثل الايثانول والاسيتون وثنائي مثيل فورماميد⁽⁶⁸⁾

اما معقداتها مع الايونات الفلزية غير ذائبة في الماء وشحيحة الذوبان في الايثانول الميثانول لكنها ذائبة

في المذيبات العضوية غير القطبية كالبنزين والدايوكسان وغيرها. كما وجد⁽⁶⁹⁾ ان شكل هذه المركبات وألوان محاليلها وقيمة الامتصاص لأعظم (λ_{max}) جميعها تتغير بتغير الدالة الحامضية (PH) للمحلول، وإن حالة التوازن التالية لمركب الـ (TAR) توضح هذا :-



Protonated from

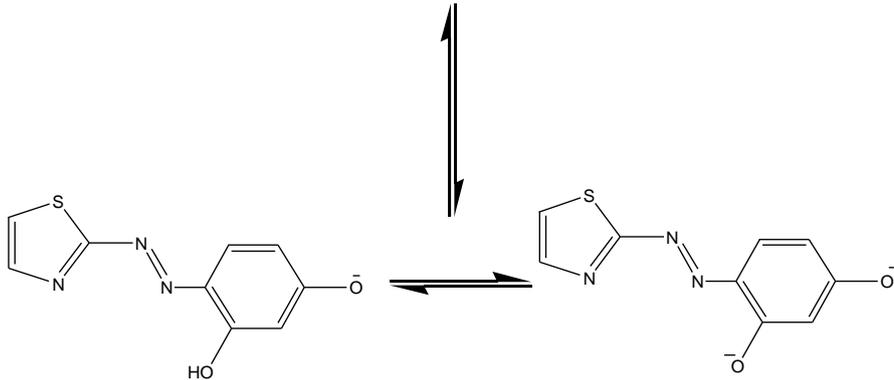
$$\lambda_{max} = 440nm$$

وسط حامضي قوي $pH < 2.5$

Neutral from

$$[H_2R] \text{Yellow, } \lambda_{max} = 488nm [H_3R]^+ \text{Red,}$$

وسط متعادل $pH = 5.0-7.0$



Neutral from

$$\text{Orange - Red } \lambda_{max} = 470nm$$

وسط قاعدي قوي $pH > 9.5$

$[R]^{-2}$ Dianion form

Red-Violet,

$$[HR] \lambda_{max} = 510nm$$

وسط قاعدي ضعيف $pH = 8.0$

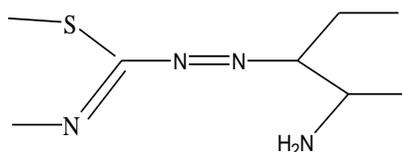
إن التفسير⁽⁷⁰⁾ أعلاه يبين ان مجموعة الهيدروكسيل في الموقع بارا نسبة لمجموعة الأزو هي التي تتأين أولاً بينما مجموعة هيدروكسيل في موقع الاورثو تقع تحت تأثير السحب الالكتروني لمجموعة الازو اذ تسلك فيها ذرة النتروجين كمستقبلة للإلكترون (Electron acceptor) بسبب ساليبتها الكهربائية العالية، أما سرعة فقدان البروتون في مجموعة الهيدروكسيل فتعتمد على قوة الأصرة الهيدروجينية

السينية^(78,77) انها لا تشارك في الحلقة التناسقية ويرجع السبب إلى ظهور الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكبريت في حلقة الثيازول وقد تم التكهّن بوجود هذه الشحنة من خلال حسابات الاوربيتالات الجزيئية^(80,79) للكثافة الالكترونية لالكترونات (π) في الحلقة لذلك فإن ارتباط الأيون الفلزي مع ذرة الكبريت غير مستحسن نظراً لحدوث التشويه الفراغي للحلقات المخيلية .

O-Amino Azo Compounds

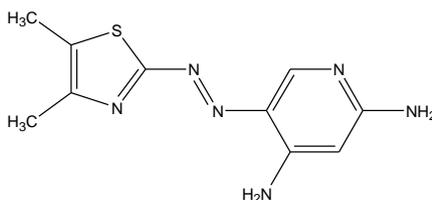
2-5-1- مركبات الاورثو امينو آزو

أن هذا النوع من مركبات يرجع إلى مركبات الازو غير متجانسة الحلقة اذ يشغل الموقع اورثو فيها من قبل مجموعة الامين ويمكن تمثيلها بالصيغة التركيبية العامة :-



وهناك مركبات تحتوي على مجموعة امين ثانية في الموقع بارا نسبة لمجموعة الازو الجسرية⁽⁸¹⁾ وكما

في المركب 3-(4,5)-ثنائي مثيل -2- ثيازول آزو -4,6-ثنائي امين بريدين⁽⁸²⁾



3-(4-5 -Dimethyl-2 -thiazolylazo)-4,6-diaminepyridine

(DMTADAP)

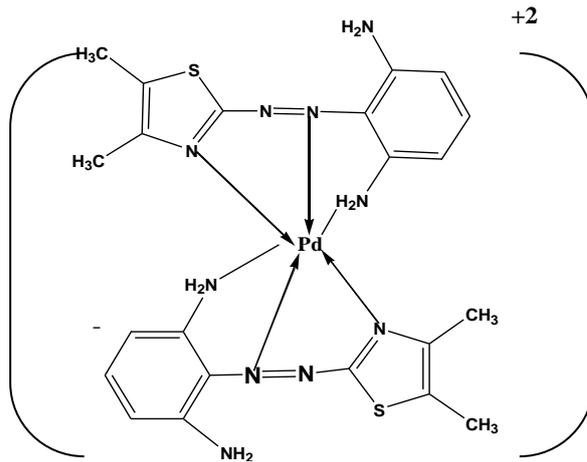
ولقد أزداد الاهتمام^(84,83) بهذا النوع من المركبات في السنوات العشرين المنصرمة إذ حضرت

مشتقاتها الهالوجينية ودرست استخداماتها ككواشف طيفية للتقدير الطيفي الأيونات الفلزية بكميات قليلة نظرا

لحساسيتها وانتقائيتها العاليتين، إن المعقدات لأحد هذه الكواشف تعطي امتصاصية مولارية عالية جدا

بحدود ($\epsilon = 1 \times 10^5$) لتر.مول⁻¹.سم⁻¹ كما إن محاليل معقداتها الفلزية تعطي إزاحة حمراء واضحة بحدود (100-200) نانومتر وتمتاز معقداتها باستقراره واضحة جدا.

إن جميع مركبات الاورثوامينو⁽⁸⁵⁾ شحيحة الذوبان في الماء لكن تذوب في معظم المذيبات العضوية مثل الكحولات ، والايثرات ،والدايوكسان وغيرها . ولزيادة قابلية الذوبان لهذه المركبات تم إدخال مجاميع محبة للماء مثل مجاميع السلفونيل أو السلفو الكيل على مجموعة الامين في الموقع بارا نسبة لمجموعة الازو من دون أن يؤثر على حساسية الكاشف. كما استطاع Wada وفريقه⁽⁸⁶⁾ تحضير مجموعة من الكواشف ذات انتقائية وحساسية عاليتين وذلك بإدخال مجموعة سلفومثيل على مجموعة الامين في الموقع بارا نسبة لمجموعة الازو لمركبات الثيازوليل ازو امينو حامض البنزويك Thiazolylazo aminobenzoic acid واستخدامها لتقدير الكوبلت الثلاثي في السبائك. تعد هذه المركبات⁽⁸⁷⁾ من الليكاندات الثلاثية السن (N,N,N-Tridentate) تتناسق مع الأيونات الفلزية مكونة معقدات مخلبية ذات حلقتين خماسيتين مستقرتين وذلك من خلال نيتروجين حلقة الثيازول و نيتروجين مجموعة الامين في الموقع اورثو نسبة لمجموعة الازو وكذلك نيتروجين مجموعة الازو القريبة من الحلقة المتجانسة ويمكن توضيح ذلك من خلال صيغة المعقد الناتج من تفاعل كاشف (DMTADAB) مع البلاديوم الثنائي⁽⁸³⁾



(4,5-Dimethyl-2-thiazolylazo)-1,3-diaminobenzene (DMTADA)

إن وجود مجموعة الامين وحدها في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو ليس له دور في عمليات التناسق أو استقرار المعقدات المتكونة ما لم توجد ذرة هجينة في الحلقة غير المتجانسة على الجانب الآخر من مجموعة الازو.

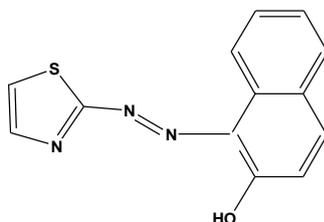
1-6:- بعض مشتقات الثيازول المستخدمة ككواشف عضوية

Some Thiazole Derivatives Used As Reagents

Membership

أنّ كلاً من مركبات ومشتقات الثيازول تستخدم ككواشف عضوية وذلك في إجراء التقدير السبكتروفوتومتري (الطيفي) والتفلوري لكثير من الأيونات الموجبة ، إضافة إلى استخدامها كمرسبات . وإن الكواشف العضوية المستخدمة كمرسبات مفضلة على الكواشف غير العضوية وذلك للأسباب الآتية : إن امتلاكها أوزاناً جزيئية عالية ، مما يجعل إمكانية الحصول على راسب باستخدام مقدار قليل من الأيون الفلزي وكذلك الاستقلالية عن الترسيب المصاحب ، إذ إن الرواسب الكيلتية المتكونة تكون ذات طبيعة تساهمية وغير أيونية ، ولذلك فإنها لا تتلوث بالشوائب بالطريقة التي تتلوث بها الرواسب غير العضوية وأيضاً الانتقائية العالية ، ومن المعروف أنها تعطي رواسب او محاليل ملونة ذات ألوان مميزة عند تفاعلها مع أيونات فلزية مما يجعلها ملائمة في التحليل الوصفي وخاصة البقعية (spot tests) منها إضافة الى التحليل اللوني وأيضاً تذوب في المذيبات العضوية ، إذ إنه بسبب الطبيعة التساهمية للمركبات العضوية فإن معظم معقداتها الفلزية تكون ذائبة في المذيبات غير القطبية مثل رابع كلوريد الكربون ، الكلوروفورم والايثر ومثل هذه الصفة يمكن الاستفادة منها في عملية الفصل باستخدام الاستخلاص بالمذيب⁽⁸⁸⁾ .

يعد هذا المركب $1-(2\text{-Thiazolylazo})-2\text{-naphthol}$ من أهم مشتقات الثيازول و يستخدم ككاشف عضوي في التحليل الكيميائي، فقد قام كل من (Puri, Bhalotra)⁽⁸⁹⁾ باستخدام الكاشف أعلاه في تقدير أيون الخارصين (II) بوجود امونيوم رباعي البورات المسند على النفتالين كسطح للامتزاز ، وقد اتصفت هذه الطريقة بكونها سريعة واقتصادية وبالإضافة الى انها حساسة وانتقائية لتقدير كميات ضئيلة من ايون الخارصين (II) تصل الى (0.02) جزء بالمليون في سبائك قياسية وفي نماذج من المحيط ونماذج اخرى من المواد الصيدلانية.



1- (2- Thiazolylazo) -2- naphthol

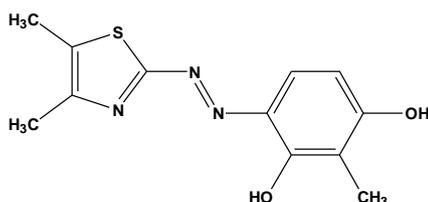
تستخدم كواشف الثيازوليل أزو أيضا في تقنية الاستخلاص بالمذيب لفصل وتعيين الكثير من الأيونات الفلزية باستخدام مذيبات عضوية مختلفة . وكذلك يعتبر الكاشف ⁽⁹⁰⁾ (TAN) من الكواشف المهمة في هذا المجال إذ وجد أنه يتحسس الكميات القليلة جداً لأيون الكاديوم (II) والتي تصل الى اقل من (0.06) جزء بالمليون ، أذ يتم الاستخلاص في مذيب (Iso amyle alcohol) من طريق تكوين معقدات الترابط الايوني المتعادلة (Neutrill-association complexes) .وقدر الأيوني بعد استخلاصه باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهي (FAA).

وقد تم تقدير أيون النحاس (II) بعد استخلاصه على شكل معقد مع الكاشف 4-[(4,5-

dimethyl-2-thiazolylazo)]-2-methyl resorcinol استخدم كحول الايزوبنتيل

(Isopentyl) كمذيب وقيس الامتصاص للمعقد المتكون عند الطول الموجي (530) نانومتر وان المعقد

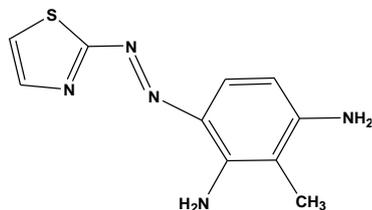
المستخلص يخضع لقانون بير بتركيز (0.15-0.53) جزء بالمليون من محلول أيون النحاس (II)⁽⁹¹⁾.



4- [(4,5-Dimethyl - 2- thiazolylazo)]-2- methyl resorcinol

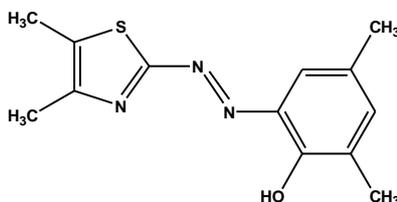
واستحدث (Montelouqo) ⁽⁹²⁾ وفريقه طريقة حساسة وطيفية انتقائية لتقدير الكوبلت باستعمال

الكاشف 3 – [(2- thiazolylazo)] –2,6- diamino toluene



3-(2-thiazolylazo)-2,6-diamino toluene

كما بين معقد الحديد (II) ⁽⁹³⁾ مع الليكاند 2-[2-(4,5-ثنائي مثيل ثيازوليل ازو)]-4,6-ثنائي مثيل فينول (DMTADMP) إزاحة حمراء بقدر (213) نانومتر إذا ما قورنت بطيف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية (uv.-visb) لليكاند الحر. وسنبين في أدناه الصيغة التركيبية لهذا الليكاند فيما يأتي :-



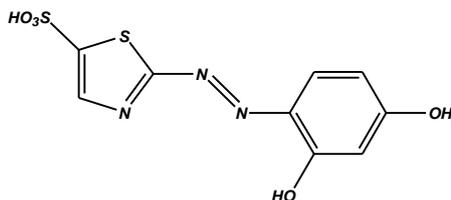
2-[2'-(4,5-Dimethyl thiazolylazo)]-4,6-dimethyl phenol

ولتعيين الحديد (III) طيفيا ، فقد أظهر المعقد المخلي لهذا الأيون مع ليكاند الـ (TAR)⁽⁹⁴⁾ حزمة امتصاص عند الـ λ_{max} (450) نانومتر في محلول حامضي ضعيف (pH=5.7. 6.3).

استطاع Soumer ⁽⁹⁵⁾ وفريقه فصل وتقدير تركيز النيكل باستعمال تقنية كروماتوغرافيا السائل العالي الأداء ذي الطور المعكوس حيث استعملت الليكاند (TAR) لتكوين معقد مخلي مع الأيون المذكور إذ منحت هذه الطريقة نتائج جيدة في محاليل ماء. ايثانول وعند (pH = 7) وقام Liu ⁽⁹⁶⁾ وفريقه باستعمال نفس التقنية في تقدير النيكل ولكن باستعمال الليكاند 2-(6-مثيل بنزوثيرازوليل ازو) - 5 - ثنائي مثيل امينو فينول (MBTAEP) وبمدى من التراكيز الضئيلة البالغة (2.8-0.04) جزء بالمليون.

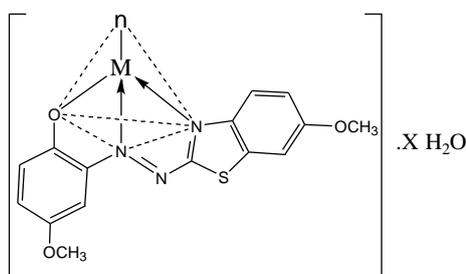
ولتقدير النيكل (II) في التربة ⁽⁹⁷⁾ استعمل الليكاند (TAN_{3,6S}) الذي بين طيف المعقد الكيلتي حزمة امتصاص عند الطول الموجي (590) نانومتر ، وفي دراسة أخرى ⁽⁹⁸⁾ تم تقدير ايون النيكل (II)

في السبائك باستعمال الليكاند 4- (5 - سلفو-2-ثيازوليل ازو) - ريزورسينول (STAR) عند الدالة الحامضية (PH= 6.5) وقد أعطى قمة امتصاص عظمى عند (500) نانوميتر.



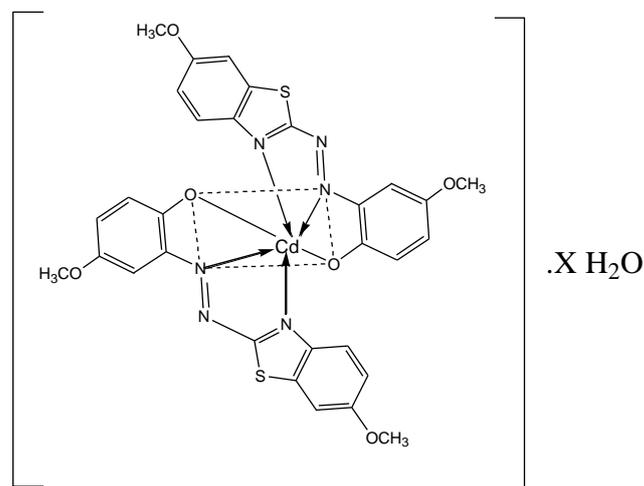
4-[(5'-Sulpho-2'-Thiazolylazo)] Resorcinol (STAR)

يتماثل أيون الزئبق مع ايون الخارصين (II) والكاديوم (II) في تفاعله مع ليكاندات الثيازوليل ازو لتكوين معقدات مخلبية بنسبة مولية فلز: ليكاند (1:1) او (2:1) ⁽⁹⁹⁾ وتمتص ضمن الاطوال الموجية (560 و 620) نانوميتر على التوالي وعلى سبيل المثال يتفاعل أيون الزئبق (II) مع الليكاند 2-[[6-ميثوكسي (-2'-بنزوإيثازوليل)أزو]-5-ميثوكسي فينول (6-MBTAMP) ⁽¹⁰⁰⁾ لتكوين معقد مخلبي ذي لون أخضر مزرق له حزمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (612) نانوميتر والحامضية (pH=8) كما الشكل التالي:-



2-[[6-Methoxy-2'-benzothiazolyl]azo]-4-methoxy phenol (6-MBTAMP)

وعندما يتفاعل أيون الكاديوم مع نفس الليكاند (6-MBTAMP) بنسبة مولية 2:1 لتكوين معقد مخلبي ثماني السطوح ذي لون أخضر غامق له حزمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (600) نانوميتر والحامضية (pH=7.5) كما الشكل التالي



كما يعتبر الزئبق⁽¹⁰¹⁾ من الأيونات السامة التي يجب توخي الحذر عند التعامل معها وهو موجود في دم الإنسان بتركيز 0.007 ملغم/لتر . لذلك فقد تمكن الباحثان (Amin و Mohamed)⁽¹⁰²⁾ من تقدير ايون الزئبق طيفياً في نماذج بايولوجية لكل من اليوريا والدم في الإنسان باستخدام مجموعة من كواشف الثيازوليل ازو منها على سبيل المثال الكاشف 5- [(2-بنزوثيرازوليل ازو)]-8 هيدروكسي كوينولين.

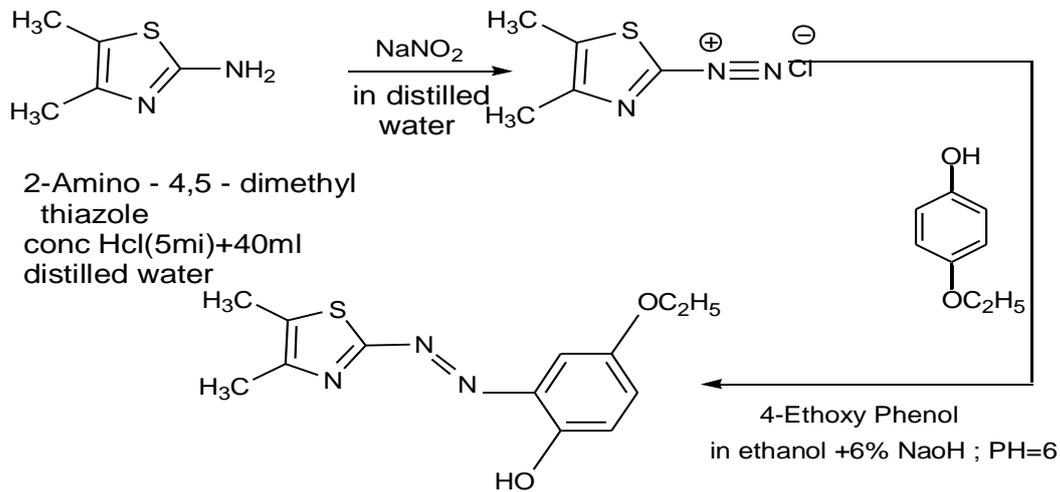
7-1:- طرق تحضير مركبات الثيازوليل ازو وصفاتها العامة

Preparation Thiazolylazo Compounds Methods And Their General Properties

أهتم الباحثون بتحضير هذا النوع من الليكاندات وذلك لدورها الكبيره وتطبيقاتها الواسعة⁽¹⁰³⁾ في مجالات عديدة ، ولسهولة تحضيرها^(104,105) عند المقارنة بغيرها من مركبات الازو غير متجانسة الحلقة ، حيث يمكن الحصول على ملح الديازونيوم للمركب 2-امينو ثيازول تحت نفس الظروف البسيطة الناجحة للانلين .ويرجع السبب إلى وجود ذرة الكبريت ومعادلتها للمطلب الألكتروني لذرة الكاربون في الموقع (2) في حلقة الثيازول .

استطاع العادلي وجماعته⁽¹⁰⁶⁾ تحضير صبغة الثيازوليل ازو لليكاند[2-2]/(4,5)-ثنائي مثيل

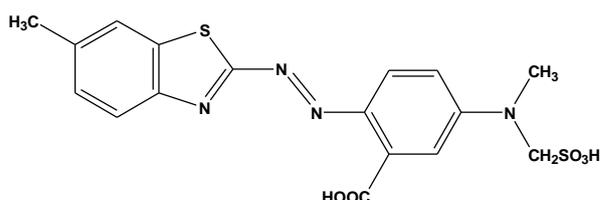
ثيازوليل (ازو)-4-اينوكسي فينول (DMeTAEP)



معادلة (2-1) تحضير مركب الثيازوليل الآزو

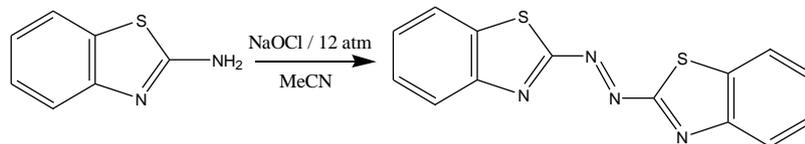
كما تمكن (Busev)⁽¹⁰⁷⁾ في النصف الثاني من القرن الماضي من تحضير الكاشف (TAR) عند تفاعل محلول كحولي للريزورسينول مع محلول ملح الديازونيوم للمركب 2-امينو ثيازول في محيطه الحامضي ويعتبر هذا الكاشف من الأمثلة البسيطة لمركبات الثيازوليل آزو.

وفي دراسة حديثة قام (Xuezhong)⁽¹⁰⁸⁾ وجماعته تحضير ثلاثة كواشف للثيازوليل آزو يدخل في تركيبها حامض البنزويك ،حضرت بالاسلوب السابق نفسه ومثالها تحضير الكاشف 2-[2-(6-مethyl بنزو ثيازوليل)ازو]-5-(N-مethyl-N-سلفومثيل) امينو حامض البنزويك (6-Me-BTAMSB).



2-(6-Methyl-benzothiazol-2-ylazo)-5-(methyl-sulfomethyl-amino)-benzoic acid

وفي دراسة حديثة أخرى⁽¹⁰⁹⁾ تم تحضير العديد من مركبات الثيازوليل آزو المتناظرة bis(benzo thiazoly)azodyes وذلك عن طريق أكسدة أمين مناسب باستعمال عوامل مؤكسدة تقليدية مثل $KMnO_4$, Ag_2O , MnO_2 وغيرها من العوامل المؤكسدة وباستخدام مذيبات مختلفة وتحت ضغط عال وتوضح المعادلة التالية تحضيراً لأحد هذه المركبات.



(2-Aminobenzothiazole)

Bis(2,2'-benzothiazolyl)azo dye

8-1- التشخيص الطيفي لليكاندات الثيازوليل أزو ومعقداتها الفلزية

Spectroscopic Identifications of Thiazolylazo Ligands and Their Metal Complexes

استخدمت الطرق الطيفية مثل الأشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-VIS) والأشعة تحت الحمراء (IR) بشكل كبير للاستدلال على حصول عملية التناسق بين الأيون الفلزي وليكاند الأزو، بصورة عامة فإن مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة تكون معقدات ملونة لها حزم امتصاص عريضة مهما اختلفت في درجة تناسقها مع الأيون الفلزي، ومميزة في أطيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية تختلف عن تلك الحزم العائدة لكل من الليكاند والأيون الفلزي⁽¹¹⁰⁾. ففي أطيف (UV-VIS) فقد درست أطيف الامتصاص الالكترونية لبعض صبغات الأزو^(112,111) في مذيبات عضوية ذات قطبية مختلفة ومحاليل مائية مختلفة الدالة الحامضية أيضا وقد بينت نتائج هذه الدراسات بصورة عامة ظهور حزمتين الأولى (ذات الطول الموجي الأقصر) أعزبت للانتقال الالكتروني ($\pi \leftarrow \pi^*$) في حلقة البنزين، أما الحزمة الثانية فقد عزبت إلى الانتقال الالكتروني ($\pi \leftarrow \pi^*$) في مجموعة الأزو الجسرية.

وفي دراسة حديثة أخرى⁽¹¹³⁾ استخدم الليكاند [2- (5- Me-BTAMB) لتقدير أيون النيكل (II) إذ توضح أن طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحلول الكاشف المذاب في الإيثانول يظهر قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (520) نانوميتر فيما منح محلول معقده قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (640) نانوميتر.

وفي دراسة أخرى⁽¹¹⁴⁾ ولتعيين ثوابت استقرارية معقدات بعض العناصر الانتقالية مثل المنغنيز،

الكوبلت، النيكل، النحاس والخاصين الثنائية مع الليكاند1- (2- بنزو ثيازوليل أزو) -3- (4-هيدروكسي

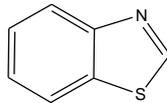
ثنائي بنزوفيوران) (BTAHBF) لوحظ ان طيف الليكاند له قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (450) نانومتر فيما بينت معقداته مع الايونات المذكورة ازاحة حمراء كبيرة تصل الى 110 نانوميتر مقارنة بطيف الليكاند ويعد هذا دليلاً على دخول الليكاند في عملية التناسق مع تلك الايونات.

ولتشخيص مواقع ارتباط الليكاند بالايون الفلزي ومعرفة درجة تناسقها يعود إلى دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة الناتجة ومقارنتها بأطيف الليكاند ولقد اقترح الباحثون^(116,115) في دراساتهم لأطيف ليكاندات الأزو إن حزمة الامتصاص الواقعة عند(1400)سم⁻¹ تعود لمجموعة الأزو الجسرية(-) $U(N=N-6)$ وعند مقارنتها بأطيف المعقدات المحضرة لعدد من الايونات الفلزية مع الليكاند (MeBTAN)⁽¹¹⁷⁾ لوحظ اختفاء هذا الحزمة وظهور حزمة جديدة ذات شدة مختلفة ضمن الترددات (1345-1375) سم⁻¹ . كما أظهرت دراسة أخرى⁽¹¹⁸⁾ لأطيف معقدات الأزو أن حزمة امتصاص الأصرة (C-N) U تعاني هي الأخرى انخفاضاً ملحوظاً في التردد مما يدل على تناسق إحدى ذرتي نتروجين مجموعة الأزو مع الأيون الفلزي .

9-1- الأهمية البيولوجية لمشتقات الثيازول

Biological Important of derivatives Thiazole

تتميز مشتقات الثيازول بأن لها فائدة طبية و دوائية واسعة جداً⁽¹¹⁹⁾ حيث اكتشف أن هنالك إمكانية لاستخدامها كأدوية في علاج مرض السرطان وأنواع أخرى من الكائنات الدقيقة كالفيروسات و البكتيريا والفطريات و قام (Bogert , Fox)⁽¹²⁰⁾ بدراسة فعالية معوضات البنزوثيريازول كمضادات لحمى الملاريا (Antimalarial activity)



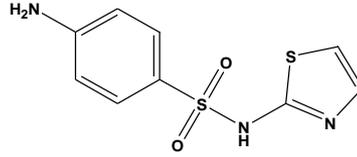
Benzothiazole

كما وجد أن بعض مركبات الكيل أو اريل امينوبنزوثيازول تبين فعالية حيوية ضد مرض السل⁽¹²¹⁾

(Antituberculosis activity) بينما استخدمت بعض مركبات الثيازول المعوضة بمجاميع اميدية في

الموقع (2) بوصفها مبيدات للأعشاب⁽¹²²⁾ (Herbicide). واختبر (Walter, Fosbinder)⁽¹²³⁾ تأثير

مركبات (2-sulfanilamido thiazoles) على الفئران وتبين إمكانية استعمالها في علاج مرض ذات الرئة



2- sulfanilamido thiazole

أما مركبات الثيازول الملتحمة مع الكوينولين فقد أكدت الدراسات فعاليتها ضد المايكروبات

(Antimicrobial)⁽¹²⁴⁾. بينما استعملت مركبات الثيازول الملتحمة مع حلقة النفثول في التخدير الموضعي

(Local anesthetic)⁽¹²⁵⁾

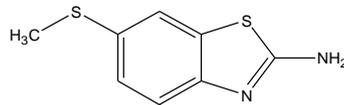
ولقد كان للفعالية الحيوية التي أظهرتها بعض المركبات الحاوية على حلقة الثيازول بوصفها

مضادات للبكتريا دور كبير في دفع الباحثين لدراسة وتحضير الكثير من هذه المشتقات بحيث حضر

الباحثان جونسون وهاملتون⁽¹²⁶⁾ (Johnson & Hamilton) عام 1949 عددا من مشتقات 2 -

امينوبنزوثيازول -مركبتو- 6 -مركبتو- 2 -امينوبنزوثيازول-6-Methylmercapto-2-

(aminobenzothiazole)



6-Methylmercapto-2-aminobenzothiazole

وكذلك أظهرت بعض مشتقات الثيازول فعالية علاجية كونها مضادات للجراثيم

(Antimicrobials)⁽¹²⁷⁾ وبعض مضادات لبكتريا وفطريات الإمعاء وقاتلاً للديدان

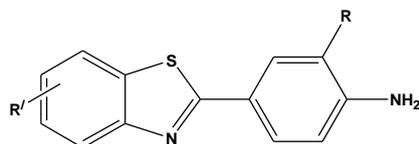
(Anthelmintic)^(128,129) وارتفاع ضغط الدم والتقلصات والتشنجات العصبية والحساسية⁽¹³⁰⁾

والالتهابات^(132,131) والربو⁽¹³³⁾ . ومضادا لتخثر الدم⁽¹³⁴⁾ كما ان لبعض مشتقات البنزوثيازول تأثيرات

علاجية لأمراض المناعة الذاتية مثل الحساسية والتهاب المفاصل وتصلب الشرايين وأمراض القلب⁽¹³⁵⁾

وقد حضر الباحث برادشاو (Bradshaw) وجماعته^(137,136) عام 2001 عدداً من مشتقاته 2-4-

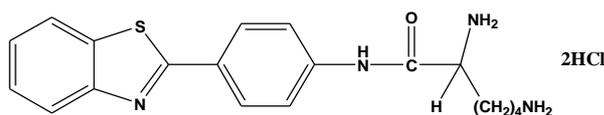
مينوفنيل بنزوثيازول (4-aminophenyl) benothiazole ذات الصيغة التركيبية التالية



R = H, F R' = CH₃, H, Cl, Br, I

كما تمكن نفس الباحث برادشاو (Bradshaw)⁽¹³⁸⁾ وجماعته من ادخال تحويرات تركيبية على

بعض مشتقات البنزوثيازول فاصبح تركيبها كما موضح

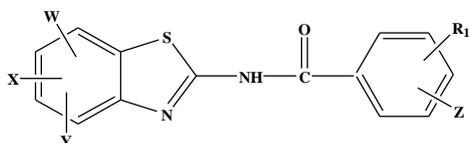


مما منحها مواصفات افضل مثل زيادة في قابلية ذوبانها ،وتقليل سميتها ،فضلاً عن زيادة قدرتها العلاجية بوصفها مضادات للأورام.

كذلك فقد وجد ان لمشتقات السلفون اميد المرتبطة بالثيازولون thiazolone فعالية مثبطة لانزيم البوليميريز (polymerase) الموجود في الفايروس C الذي هو احد انواع فايروسات التهاب الكبد الفايروسي (Hepatitis C virus) HCV⁽¹³⁹⁾

فقد بينت الاختبارات بأن هذه السلسلة من المركبات ذات فعالية حيوية كمضادات للأورام (Antitumor agents)^(141,140) .

كما توضح بأن المركب N-(2-benzothiazolyl) disubstituted benzamide معالجة الاورام السرطانية⁽¹⁴²⁾ .



X=H, F, CF₃, Br, C

Y=H, F, Cl

Z=H, F, Cl, Br

W=H, F, Br

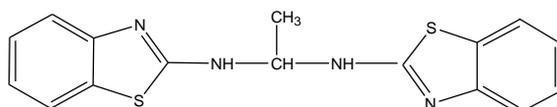
m=1, 2

n=1, 2, 3

R1= (CH₂)_n (NH)_m-c(NH)NH₂

حيث تبين بأن للمركب 1,1-bis-(2-benzothiazolyl amino) -2,2,2-trichloro ethane تأثيراً

طارداً لديدان الأمعاء⁽¹⁴³⁾.



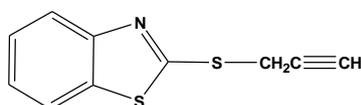
ويستعمل المركب (S- بروبرجيل ثايوبنزوثيازول)⁽¹⁴⁴⁾ والمشتقات المحضرة منه كفعالية مثبطة

لتقلصات الأمعاء الدقيقة وكذلك فعالية مثبطة لكل من (الهستامين والاسيتيل كولين والسيروتين ورباعي اثيل

كلوريد الامونيوم) فعند تركيز 10⁻⁶ مولاري للعامل المحفز أعطى فعالية حيوية جيدة كمضاد لكل من

الهستامين والاسيتيل كولين وفعالية أقل للسيروتين أما عند استخدامه كمضاد للرباعي اثيل كلوريد الامونيوم

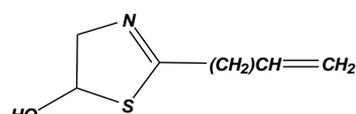
فقد أعطى فعالية حيوية عالية



2-Prop-2-ynylsulfanyl-benzothiazole

يمتلك المركب الاتي فعالية ضد الربو (Anti asthmatic) وفعالية مثبطة لتكسير الصفائح

الدموية (Platelet Aggregation Inhibitors)⁽¹⁴⁵⁾.



2-Allyl-4,5-dihydro-thiazol-5-ol

Biological activity

10-1:-الفعالية الحيوية

بينت الدراسات الحديثة^(147,146) أن أغلبية الأحياء المجهرية (Micro organism) تسبب أنواعا مختلفة

الأمراض كما أنها تتأثر بشكل فعال بالمركبات العضوية واللاعضوية وفي الآونة الأخيرة توجهت أغلب

الدراسات الحديثة إلى دراسة الفعالية النثيبطية لهذه المركبات على الأحياء المجهرية المرضية وأن لاكتشاف العوامل الكيميائية العلاجية دورا فعالا للسيطرة على هذه الامراض التخلص منها. استعملت في هذه الدراسة فطريات من نوع *Alternaria sp* ونوعين من البكتريا المسببين أمراضا متعددة للإنسان بعضها موجبة لصبغة كرام (Gram positive) هي *Staphylococcus aureus* والأخرى سالبة لصبغة كرام (Gram negative) وهي *Eschershia Coli*

Pathogenic

1-10-1:- الفطريات الممرضة

Fungi

الفطريات كائنات حية واسعة الانتشار وجدت منذ زمن بعيد في البيئة نفسها التي يعيش فيها الإنسان منذ القدم وتمتاز الفطريات بكونها كائنات حية حقيقية النواة متباينة التغذية ولها أشكال وأحجام متباينة منها ما هو أحادي الخلية كالخمائر ومنها ما هو خيطي ومنها اللحمي متعدد الخلايا وتعيش الفطريات في جميع البيئات ونجد ان هناك فطريات مترمة في التربة وأخرى متطفلة تعيش على أجسام الكائنات الحية و قسم منها يعيش في البيئة المائية وتسمى بالفطريات المائية⁽¹⁴⁸⁾ وهناك أنواع عديدة من الفطريات في هذا البحث ولقد تم عزل نوع الفطريات هو *Alternaria sp.* ويعود هذا الجنس *Alternaria sp.* إلى إحد أجناس الفطريات الخيطية ذات الأبواغ المقسمة والملونة المعروفة بـ *Phaeodictyosporic hyphomycetes* ويعود الى شبه رتبة المونيليات *Moniliales* من الفطريات الناقصة *Deuteromycota* ، ويتميز هذا النوع من الفطريات بأن هذه المستعمرة زيتونية إلى رمادية شاحبة و الحوامل البوغية مفردة أو على شكل مجاميع غير معقدة أو منبسطة مستقيمة أو متفرعة منتصبة أو متموجة ذات حواجز بنية إلى زيتونية شاحبة اللون واسع الانتشار في الطبيعة و يكون من أكبر المسببات المرضية للمحاصيل الزراعية سواء في الحقل أو في الخزن أو أثناء النقل فهو يصيب أعدادا باهضة من انواع الحبوب والفواكه والخضروات⁽¹⁴⁹⁾. تعود خطورة الفطر *Alternaria spp.* من خلال إنتاجه لعدد من

السموم الفطرية منها Alternariol و Alternariol و Alternariol و Alternariol (150) بعض أنواع هذا الجنس *Alternaria* تكون سبب مرض Canker disease في أشجار اليوكالبتوس (151) وكذلك يسبب اللفحة المبكرة على البطاطا و الطماطم المتسببة عن الفطر *Alternaria solani* ويكون سبب أمراض التبغ الورقي على النباتات Leaf spot Diseases مثل التبغ الاترناري على القطن، بالإضافة إلى ذلك تمتلك غالبية الأنواع المختلفة التي تعود للجنس *Alternaria spp.* وخاصة النوع *A. alternata* قابلية في إنتاج و اطلاق مركبات كيميائية وانزيمات الى المحيط الخارجي ومن أهم هذه الأنزيمات أنزيم السليليز الذي يحلل بقايا الأجزاء النباتية في التربة و بذلك يزيد من خصوبتها وتهويتها (152) وقد بينت ان بذور فول الصويا المحتوية على سموم فطرية تسبب حالات سرطانية عند الفئران (153)

1-10-2:- البكتيريا

Bacteria

البكتيريا هي عبارة عن كائنات مجهرية دقيقة أحادية الخلية تملك نواة مغلقة الغشاء أو عضيات مغلقة الغشاء، مثل البلاستيدات الخضراء الميتوكوندريا، ولها القدرة على العيش في مختلف البيئات. توجد البكتيريا عادة في التربة والماء وكذلك على الكائنات الحية متمثلة بالإنسان والحيوانات والنباتات ، تعتبر البكتيريا من مسببات العدوى المرضية عند الانسان (154). إن جدران الخلايا لجميع أنواع البكتيريا تكون غير متطابقة لذلك فإن تكوين جدار الخلية هو واحد من أهم العوامل في التحليل والتمايز بين الأنواع البكتيرية حيث هناك نوعان من البكتيريا هما البكتيريا الموجبة لصبغة غرام وتتألف من طبقة سميكة من (peptidoglycan) متصلة بواسطة جسور الأحماض الأمينية. بشكل عام 90% من جدار الخلية إيجابية الغرام وتتألف من (peptidoglycan) على العكس من ذلك جدار الخلية لبكتيريا سالبة لصبغة غرام تكون H رق منها بكثير، ويتكون من % 10-20 فقط من (peptidoglycan) وبالإضافة إلى ذلك، جدار الخلية يحتوي على الغشاء الخارجي الإضافي الذي يتألف من الدهون الفوسفاتية، والدهون متعددة السكريات (155).

11-1:- فحوصات حيوية و سمية الخلايا: Cell viability and Cytotoxicity

Assays بصورة عامة تستخدم فحوصات حيوية و سمية الخلايا لاختبارات الأدوية و اختبارات

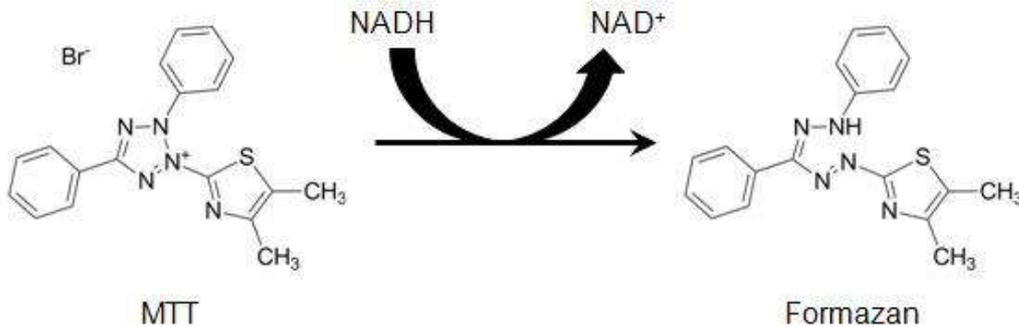
سمية المواد الكيميائية للخلايا ، إن هذه الفحوصات تعتمد على وظائف الخلية المختلفة مثل فعالية الانزيم و نفاذية غشاء الخلية و التصاق الخلية و تصنيع الادرين ثلاثي الفوسفات و تصنيع مرافق الانزيم و فعالية أخذ النيوكليوتايد وهناك الكثير من العلماء أسسوا طرقاً عديدة مثل طريقة تكوين المستعمرة وطريقة البلورة البنفسجية و طريقة أخذ الثايمدين المعلم بالتريتيوم و طريقة التترازول الأصفر، و طريقة أملاح التترازوليوم الذائب بالماء، و التي تستعمل لحساب عدد الخلايا الحية⁽¹⁵⁶⁾

تعتبر أملاح التترازوليوم مركبات عديمة اللون ولكنها تصبح ملونة عندما تعامل بالفورمازان. بصورة عامة تستخدم الاملاح المذكورة انفا كأحد المؤشرات لقياس مستوى فعالية الخلايا في الكائنات بدائية النواة والكائنات حقيقية النواه⁽¹⁵⁷⁾

التريبان الأزرق هو فحص المستخدم على نطاق واسع لصبغ الخلايا الميتة ومن خلال هذه الطريقة يتم تحديد حيوية الخلية بواسطة حساب الخلايا غير المصبوغة بواسطة المجهر أو آلات أخرى و على أي حال صبغ التريبان الأزرق لا يمكن أن يستخدم للتمييز بين الخلايا السليمة و الخلايا الحية و لكن فاقدة لوظائف الخلية⁽¹⁵⁸⁾. ان ميكانيكية العمل لاختزال املاح التترازوليوم وثقت في الكائنات حقيقية النواة. إن عملية الاختزال في خلايا الكائنات حقيقية النواة ممكن أن تحدث داخل الخلية وخارج الخلية اعتمادا على قابلية التترازوليوم على اختراق الجدار الخلوي والنفاذ داخل الخلية، الاختزال خارج الخلية تتضمن سلسله انتقال الكترولن الغشاء، بينما الاختزال داخل الخلية تتضمن اختزال الهيدروجين⁽¹⁵⁹⁾.

وقد استخدمت مجموعة متنوعة من مركبات أملاح التترزونيوم للكشف عن الخلايا الحية. وتشمل المركبات الأكثر شيوعا: MTT، MTS، XTT، و WST-1. وتقسم هذه المركبات إلى مجموعتين أساسيتين هما الأولى MTT التي تكون موجبة الشحنة وتخترق بسهولة الخلايا الحية حقيقية النواة ، في خلايا الثدييات، وبعض الدراسات تشير إلى أن اختزال مساعد نيكلوتيد البيريدين، NADH ، مسؤول عن

اغلب اختزال MTT وهذه النظرية مدعومة بدراسة جميع الخلايا. إن اختزال MTT ليس فقط مرتبطا بالميتوكوندريا ولكن مرتبط ايضا مع السايكوبلازم والأغشية غير الميتوكوندريية المتضمنة الاندوسوم، الجسيمات الحالة والغشاء البلازمي. تظهر على أنها عامل مسيطر ضمن المواد التي تدخل للخلية من خلال الغشاء البلازمي. وإن فحص ال (MTT) علما أن اسمه الكامل هو (4,5-3-**dimethylthiazol- 2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide (MTT dye) dye** assay for Cell viability حيث يعد H⁺شهر طريقة لتحديد نشاطات ديهيدروجينيز الميتوكوندريا في الخلايا الحية. في هذه الطريقة ال (MTT) يختزل إلى تكوين بنفسجي بواسطة ال (NADH). على أي حال، ال (MTT) غير ذائب في الماء، و يكون بلورات بنفسجية على شكل محقنة في الخلايا⁽¹⁶⁰⁾. وجاء العالم دوجيندو وطور أملاح تترازوليوم عالية الذوبان في الماء سميت التترازوليومات الذائبة في الماء. هذه الأملاح تصنع أصباغ فورمازان ذائبة في الماء و مناسبة لفحوصات التكاثر و سمية الخلية حيث تتميز هذه الأملاح أنها تستقبل الكترولين من الخلايا الحية لتولد صبغة فورمازان برتقالية مصفرة أو بنفسجية⁽¹⁶¹⁾.



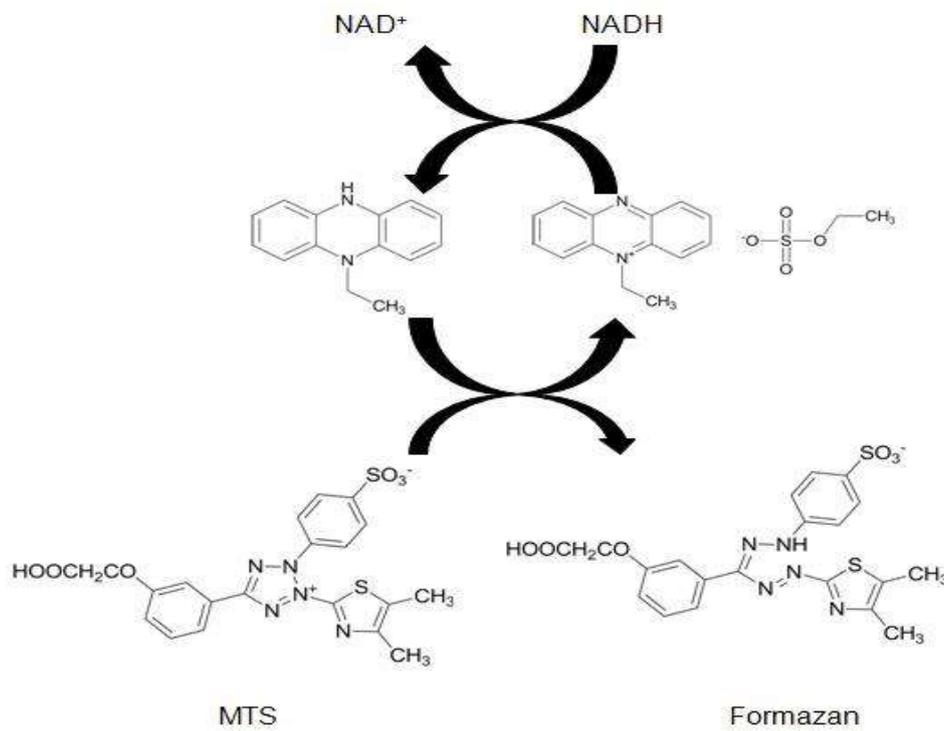
شكل (3:1) يوضح تحويل الإنتقالي MTT الى formazan

أما المجموعة الثانية فهي من أصباغ أملاح التترازوليوم هي الفورمازان المذاب في الماء والتي تحتاج إلى مستقبل الكترولون وسطي لاخترال (MTS , XTT, WST) وتتصف أيضا بأنها سالبة الشحنة وكذلك تكون خلاياها عالية النفاذية، هنالك أدلة كثيرة تشير إلى أن اختزالها يحدث على سطح الخلية أو ضمن

الغشاء البلازمي من خلال فعالية انتقال الإلكترون في الغشاء البلازمي، الاستدلالات الجديدة المكتشفة من خلال هذه الفرضيات نوقشت من خلال استخدام صبغات أملاح التترازوليوم كمؤشر لفعالية الخلايا وتطبيقاتها في بايولوجيا الخلية⁽¹⁶²⁾. ويتم استخدام هذه المجموعة من كواشف الأملاح التي ترتبط مع وسط الكواشف متقبل الإلكترون مثل كبريتات phenazine الميثيل (PMS) أو كبريتات phenazine الإيثيلي (PES) والتي يمكن أن تخترق الخلايا الحية، ويرافقها انخفاض في السيتوبلازم أو على سطح الخلية والخروج من الخلايا حيث يمكن تحويل الأملاح إلى الفورمازان قابل للذوبان ويكون MTS مثال على ذلك واسمه الكامل هو

5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4,5-dimethylthiazolyl)-3-(4-sulphophenyl)

tetrazolium



المخطط (4-1) يوضح تحويل الإنتفالي MTS الى formazan

هدف البحث:

إن الهدف من دراستنا هذه يمكن تلخيصه بالمحاور الآتية :-

1. تحضير وتشخيص ليكاند صبغة الأزو الجديدة غير متجانسة الحلقة 2-[1-2⁻]-ثنائي مثيل ثيازوليل (آزو [4- بنزائل فينول (DMeTABP) ودراسة خصائصها الطيفية والحرارية و تحضير بعض معقداته التناسقية مع بعض الأيونات الفلزية المنتخبة وهي والكوبلت والحديد ثلاثي الشحنة والمنغنيز والنيكل والنحاس والخاصين والكادميوم والزنبق ثنائية الشحنة وعزلها وتثبيتها وتثبيت بعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية.
2. تشخيص تراكيب الليكاند المحضر ومعقداته الفلزية بالوسائل التحليلية والتشخيصية ومنها التحليل العنصري الدقيق (C.H.N.S) وحساب نسبة الفلز في معقده وتسجيل أطياف كل من الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) وأطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الكتلة (Mass Spectra) وطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR) مشفوعةً بنتائج المعايرة المغناطيسية والتوصيل الكهربائي المولاري والتي تساعد في اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات المخلبية المحضرة.
3. دراسة الثبات الحراري لليكاند المحضر و معقداته الفلزية من خلال استخدام تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري التفاضلي (DTA) والتحليل الحراري المسعري (DSC).
4. دراسة خصائص سطح لكل من الليكاند ومعقداته الفلزية وهيئة السطوح شكل وحجم الدقائق النانوية وتوزيع البلورات والتجمعات فيما بينها وذلك باستخدام تقنية مجهر المسح الإلكتروني (SEM) والاستفادة منه في مجالات الطب والصناعة.
5. دراسة التركيب البلوري و بعض الخصائص التركيبية مثل الطور البلوري، والحجم البلوري وحساب التباعد بين المستويات البلورية d-spacing بين الليكاند والمعقدات وذلك باستخدام تقنية الأشعة السينية (XRD).

6. توضيح التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وإمكانية استعمالها في المجال الطبي من خلال تأثيرها في تثبيط نمو أجناس مختلفة من البكتريا *Staphylococcus aureus* ، *Streptococcus* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصبغة كرام (Gram positive Bacteria) وبكتريا *Escherichiacoli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria). واستخدام نوع من الفطريات (sp) (*Alternaria*)

7. دراسة فحوصات حيوية وسمية هذه المركبات على الخلايا البشرية وإمكانية استخدامها كأدوية في جانب المضادات الحيوية و كعلاج لمرض السرطان و تم اختيار معقد النحاس والخاصين والكادميوم الثنائي الشحنة حيث تم دراسة خلايا مصابة بالسرطان و أخرى حية لغرض المقارنة وإمكانية استخدام هذا النوع من المركبات في مجال الطب و الصيدلة كدواء ضد أنواع عديدة من السرطانات مثل سرطان الكبد والذي تم استخدامه في دراستنا الحالية .

الفصل الثاني

الجزء العملي

Chapter Two

Experimental

تم إجراء التجارب وتحضير المحاليل وغسل جميع الأدوات الزجاجية باستعمال ماء مقطر لمرتين
Doubly Distilled Water والإيثانول

Using Material

1-2:-المواد المستعملة

لقد تم استخدام مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة من عدة شركات و الجدول أدناه يوضح
المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها.

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

No.	Name	Structure formula	Company	Purity%
1	2-Amino-4,5-di methyl thiazole	$C_5H_8N_2S$	SEGMA-ALDERICH	98
2	Ammonium acetate	$CH_3CO_2NH_4$	FLUKA	99
3	Ammonia	NH_3	Scharlau	99
4	Aceton	$(CH_3)_2CO$	B.D.H	99
5	4-Benzyl phenol	$C_{13}H_{11}O$	SIGMA-ALDERICH	99
6	Cobalt(II)chloride hexahydrate	$CoCl_2.6H_2O$	Ridel- deHaën	99
7	Cadmium(II) Chloride di hydrate	$CdCl_2. 2H_2O$	FLUKA	99
8	Chloroform	$CHCl_3$		
9	Dimethyl Sulfoxide(DMSO)	C_2H_6SO	B.D.H	98
10	Diethyl ether	$C_4H_{10}O$	Scharlau	99.5
11	Sodium hydroxid	$NaOH$	B.D.H	98
12	Sodium nitrite	$NaNO_2$	B.D.H	98
13	Manganese(II)chloride trihydrate	$MnCl_2.3H_2O$	MERCK	99.9

14	Ferric(III)chloride hexahydrate	FeCl ₃ .6H ₂ O	MERCK	99.9
15	Nickel(II) chloride hexahydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	MERCK	99.9
16	1-Propanol	C ₃ H ₈ O	B.D.H	99
17	Zink(II) chloride	ZnCl ₂	MERCK	99
18	Mercury(II) Chloride	HgCl ₂	FLUKA	99
19	Hydrochloric acid	HCl	B.D.H	%35
20	Ethanol absolute	C ₂ H ₅ OH	J.T.BAKER	99.9
21	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	S.C.R	99

Instruments

2-2- الأجهزة المستعملة

استعملت الأجهزة الآتية بإنجاز القياسات التحليلية والطيفية والفيزيائية والحرارية والخواص

المغناطيسية و الفعالية البيولوجية لليكاند المحضر ومعداته الفلزية:-

Electrical Balance

1- الميزان الكهربائي

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

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

Sartorius الألمانية في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

Melting Point Measurements

2- قياس درجات الانصهار

تم قياس درجات انصهار الليكاند ومعداته الفلزية الصلبة باستعمال الجهاز

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

UV- Visb. Spectrophotometer

3- جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية

تم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاند ومعداته الفلزية الصلبة المحضرة

جهاز- Jenway

واستعمل

الجهاز T80-PG-Spectrophotometer

باستعمال

spectrophotometer J-7310 لقياس الامتصاصية لتعيين النسب المولية وقانون بير لامبرت في قسم

الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

Infrared Spectra Spectrophotometer

4- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

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

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

في قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية.

¹H-NMR Spectrophotometer

5- جهاز مطيافية بروتون الرنين النووي المغناطيسي

تم قياس طيف الرنين المغناطيسي النووي لليكاند المحضر ومعقده مع أيون النيكل (II) باستعمال جهاز

: **BAMX400 MHZ Spectrophotometer** في جامعة أصفهان في الجمهورية الإسلامية الإيرانية.

Mass Spectrophotometer

6-مطيافية الكتلة

تم قياس أطيف الكتلة لليكاند (**DMeTABP**) المحضر ومعقده مع أيون الكاديوم (II) في درجة

حرارة 90-110م° باستعمال جهاز **Agilent Technologies 5975C** في جامعة أصفهان في

الجمهورية الإسلامية الإيرانية.

Elemental Micro Analysis (C.H.N.S)

7- التحليل الدقيق للعناصر

تم تعيين نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين والكبريت (C.H.N.S) لليكاند المحضر

ومعقداته الفلزية قيد الدراسة باستعمال جهاز **EURO EA 300 C.H.N Element analysis2012** في

كلية العلوم للبنات جامعة بابل و المختبر الخدمي / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد.

Determination of Metal Percentage

8- تعيين نسبة الفلز

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

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

/ كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد. ومطياف الامتصاص الذري اللهب من نوع **PG-**

AA500- Flame Atomic Absorption Spectroscopy الألمانى المنشأ فى قسم الكىمىاء - كلية

التربىة - جامعة القادسىة.

Molar Conductivity Measurements

9- قىاسات التوصىلىة الكهربائىة المولارى

لقد أجرىت قىاسات التوصىل الكهربائى المولارى لمحالىل المعقدات الفلزىة المحضرة والمذابة فى ثنائى مئىل فورم أماید (DMF) باستعمال الجهاز من نوع Cond.720(WTW) ذات قطب البلاتىن فى قسم الكىمىاء كلية التربىة جامعة القادسىة.

Magnetic Measurements

10- القىاسات المغناطىسىة

قىست الحساسىة المغناطىسىة للمعدتات الفلزىة الصلبة فى درجة حرارة المختبر باستعمال الجهاز:- Balance Magnetic Susceptibility Model-M.S.B Auto فى قسم الكىمىاء كلية العلوم جامعة النهرىن.

Hot Plate with Magnetic Stirrer

11- المسخن الكهربائى ذو المحرك المغناطىسى

استعمل جهاز المسخن الكهربائى ذو المحرك المغناطىسى لتحضىر اللىكاند ومعقداتة الفلزىة الصلبة وهو من نوع LabTech كورى المنشأ فى قسم الكىمىاء كلية التربىة جامعة القادسىة.

Oven

12- الفرن الكهربائى

تم تجفیف اللىكاند ومعقداتة الفلزىة باستعمال فرن من نوع Lab Tech كورى المنشأ فى قسم الكىمىاء كلية التربىة جامعة القادسىة.

Thermo gravity Analysis Derivate استعمل

13- التحلىل الحرارى الوزنى

جهاز التحلىل الحرارى الوزنى لىبىن مدى استقرار هذه المعقدات بدرجات حرارة عالىة نسبىاً بمدى (20-735) م° بالاعتماد على خاصىة الفقدان الحرارى الوزنى وأىضا یوضح سرعة الفقدان الوزنى بدلالة الزمن باستعمال الجهاز RheometricScientific TGA-1000 و منشأ الجهاز PL-TG, إنكلىزى الصنع حیث أجرى القىاس فى جامعة تربىة مدرس فى الجمهورىة الإسلامىة الإىرانىة.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

14-مجهر المسح الالكتروني

يستخدم الجهاز (SEM) لأخذ صورة مكبرة جدا لعينة ما باستخدام حزمة الكترونية مسلطة على سطح المادة حيث يمكن من خلالها رؤية أبعاد نانوية للجسيمات . وتم القياس في جامعة أصفهان الجمهورية الإسلامية الإيرانية باستخدام الجهاز (kyky EM3200) أمريكي المنشأ.

X-Ray Diffraction

15- جهاز حيود الأشعة السينية

لمعرفة الطبيعة البلورية للمعادن الفلزية المحضرة فإن تقنية الانحراف للأشعة السينية تتم بزوايا محددة تتيح معرفة خواصها وأشكالها البلورية الهندسية والمسافات بين الذرات كذلك قياس الحجم البلوري لمعادلة شيرر (schirrer) وتم القياس باستعمال جهاز **Aluminium Bestic** ألماني المنشأ في جامعة كاشان في الجمهورية الإسلامية الإيرانية.

Autoclave

16-جهاز التعقيم

تم تعقيم الوسط الزراعي والأطباق من الفطريات والبكتريا باستخدام جهاز من نوع (AMAUUOBT) انكليزي المنشأ في مستشفى النعمانية العام و في مختبر الدراسات العليا أقسم علوم الحياة اكلية التربيةجامعة القادسية.

Incubator

17-الحاضنة

استخدمت الحاضنة لنمو البكتريا من نوع (Incubator) هولندي المنشأ في مختبر الدراسات العليا أقسم علوم الحياة اكلية التربيةجامعة القادسية وفي قسم التحليلات/شعبة البكتريا /مستشفى النعمانية العام

Inverted microscope

18- مجهر ضوئي مقلوب

يستخدم المجهر المقلوب لفحص الخلايا من نوع (MEJEI) ياباني المنشأ جامعة ملايا اكلية الطب ا قسم الصيدلة امركز التحري عن العلاجات الجديدة في ماليزيا

Cooling Centrifuge

19- جهاز الطرد المركزي المبرد

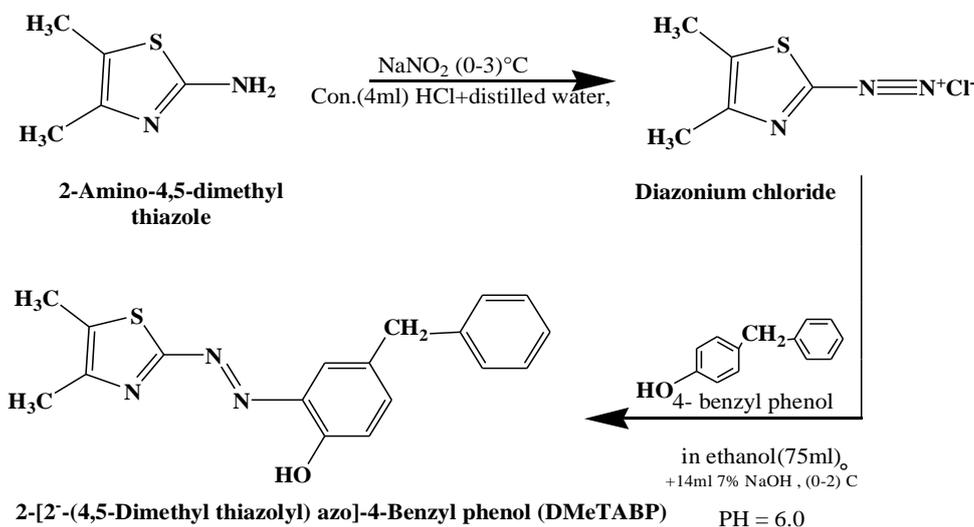
استخدم جهاز لترسيب الخلايا من نوع (Labortechnik GmbH Hemle) ألماني

المنشأ جامعة ملایا ا كلية الطب اقسام الصيدلة امركز التحري عن العلاجات الجديدة في ماليزيا

3-2 تحضير الليكاند 2-[2⁻-(4,5-Dimethyl thiazolyl azo)]-4-Benzyl phenol (DMeTABP)

Preparation of Ligand 2-[2⁻-(4,5-Dimethyl thiazolyl azo)]-4-Benzyl phenol (DMeTABP)

حُضر الليكاند أعلاه بالاعتماد على الطريقة المقترحة من قبل الباحث خالد العادلي وجماعته (163,106) مع إجراء بعض التحويلات على طريقة العمل حيث أذيب 1.28 غرام (0.01) مول من 2- أمينو -4,5- ثنائي مثيل ثيازول في مزيج مكون من 4 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز و 30 مل من الماء مقطر، ثم برد المزيج إلى درجة حرارة (0-2) م° وأضيف له محلول 0.83 غرام (0.012) مول من نترتيت الصوديوم المذابة في 25 مل ماء مقطر وعلى شكل قطرة فقطرة مع التحريك والتبريد المستمر ولمدة 30 دقيقة مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5 م°، يترك المحلول ليستقر لمدة 20 دقيقة لإتمام عملية الأزوتة، بعدها أضيف محلول كلوريد الديازونيوم هذا قطرة فقطرة مع التحريك والتبريد المستمر إلى محلول 1.84 غرام (0.01) مول من 4-بنزائل فينول المذاب في مزيج من 75 مل إيثانول و 14 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 7% المبرد إلى درجة 0 م° وبعد إتمام عملية الاضافة ترك المزيج لمدة ساعتين رُشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر البارد وأعيدت بلورته باستعمال الإيثانول المطلق لوحظ تكون راسب بني غامق وضع الراسب في فرن حراري عند درجة حرارة 60 م° لمدة 24 ساعة، ونوضح في أدناه مخطط التفاعل الكيميائي لتحضير الليكاند (DMeTABP) في خطوتي الأزوتة (Diazotization) والازدواج (Coupling) الموضحتين في المخطط (1-2) في أدناه :-



مخطط (1-2): تحضير الليكاند $2-[2'-(4,5\text{-Dimethyl thiazoly})\text{ azo}]-4\text{-Benzyl phenol}$ (DMETABP) بنزاييل فينول

Preparation of Buffer Solutions

4-2- تحضير المحاليل المنظمة

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

Preparation of Metal Salts Solutions

5-2- تحضير محاليل أملاح الفلزات

حُضرت محاليل أملاح كلوريدات فلزات المنغنيز (II) والحديد (III) والكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) و الخارصين (II) والكادميوم (II) والزنك (II) وذلك من إذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي في المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة 2-4 وبتركيز $(10^{-2}-10^{-5})$ مولاري ثم انتخبت التراكيز الفضلى من بينها.

Preparation of Ligand Solution

6-2- تحضير محلول الليكاند

حُضر محلول الليكاند من إذابة 0.323 غرام من الليكاند (DMETABP) المحضر في الفقرة-3 (2) في الإيثانول وبتركيز مماثل لتركيز املاح الفلزات المحضرة في الفقرة (2-5).

Preparation of Standard Solutions

7-2- تحضير محاليل القياس الطيفي

لغرض إجراء القياس الطيفي لمحاليل أيونات الفلزات مع الليكاند (DMETABP) قيد الدراسة تم مزج محلول ملح كل فلز من الفلزات قيد الدراسة مع ما يقابله من الحجم والتركيز نفسه من محلول الليكاند

المذاب في الإيثانول المطلق عند الدالة الحامضية $pH=7.0$ و التركيز المذكورين في الفقرتين (2-5) و(2-6) من هذا الفصل.

Mole Ratio

8-2:- النسبة المولية:

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

9-2:- تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعقدات الفلزية :

Determination Calibration Curves of Metal Complexes

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

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



1-10-2 :- تحضير معقد المنغنيز (II)

حُضِرَ معقد المنغنيز (II) بنسبة مولية 2:1 ، [L:M] ، وذلك من إضافة 0.647 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.1780 غرام (0.001) مول من كلوريد المنغنيز (II) ثلاثي الماء المذاب في 30 مل من المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH}=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى برتقالي محمر بعدها سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° لوحظ تكون راسب أرجواني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيدت بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.



2-10-3 :- تحضير معقد الحديد (III)

حُضِرَ معقد الحديد (III) بنسبة مولية 2:1 ، [L:M] ، وذلك من إضافة 0.647 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.270 غرام (0.001) مول من كلوريد الحديد (III) سداسي الماء المذاب في 30 مل من المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH}=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى بني فاتح بعدها سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° بعدها تكون راسب بني محمر رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم

بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2-10-3:- تحضير معقد الكوبلت (III) $[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]\cdot\text{Cl}$

حُضِرَ معقد الكوبلت (III) بنسبة مولية 2:1، [L:M] وذلك من إضافة 0.647 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.238 غرام (0.001) مول من كلوريد الكوبلت (II) سداسي الماء المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH}=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أرجواني بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° لوحظ تكون راسب أرجواني مزرق رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2-10-4:- تحضير معقد النيكل (II) $[\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]$

حُضِرَ المعقد أعلاه بنسبة مولية 2:1، [L:M] و ذلك من إضافة 0.647 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.238 غرام (0.001) مول من كلوريد النيكل (II) سداسي الماء المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH}=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أزرق فاتح بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° لوحظ تكون راسب أزرق رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2-10-5:- تحضير معقد النحاس (II) $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS})_2]$

حُضِرَ معقد النحاس (II) بنسبة مولية 2:1، [L:M] و ذلك من إضافة 0.647 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.170 غرام (0.001) مول من كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة

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



6-10-2:- تحضير معقد الخارصين (II)

حضّر معقد الخارصين (II) بنسبة مولية 2:1، [L:M]، وذلك من إضافة 0.647 غرام (0.002) مول من المذاب في 20 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.136 غرام (0.001) مول من كلوريد الزنك (II) المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $pH=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أزرق فاتح بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° لوحظ تكون راسب أزرق مخضر رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.



7-10-2- تحضير معقد الكاديوم (II)

حضّر معقد الكاديوم (II) بنسبة مولية 2:1، [L:M]، وذلك من إضافة 0.647 غرام (0.002) مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.219 غرام (0.001) مول من كلوريد الكاديوم (II) المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $pH=7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أخضر فاتح بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° لوحظ تكون راسب أخضر رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

8-10-2:-تحضير معقد الزئبق (II)



حُضِرَ معقد الزئبق (II) بنسبة مولية 2:1، [L:M]، وذلك من إضافة 0.647 غرام (0.002)

مول من الليكاند المذاب في 3مل من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.271 غرام (0.001) مول من كلوريد الزئبق (II) المذاب في 30 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية pH=7.0 حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى أرجواني محمر بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م° لوحظ تكون راسب أرجواني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيد بلورته بالإيثانول ثم تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

جدول (2 – 2): بعض الخصائص الفيزيائية للليكاند (DMeTABP) ومعقداته الفلزية عند النسبة المولية 2:1، [L:M]، والدالة الحامضية pH=7.0 .

الصيغة الجزيئية	اللون	m.P °C	النسبة المئوية %
Ligand=HL (DMeTABP)	بني غامق	141	76
[Mn(L) ₂]	أرجواني	158	68
[Fe(L) ₂]Cl	جوزي محمر	186	73
[Co(L) ₂]Cl	أرجواني مزرق	163	81
[Ni(L) ₂]	أزرق	179	78
[Cu(L) ₂]	أرجواني غامق	168	86
[Zn(L) ₂]	أزرق مخضر	176	65
[Cd(L) ₂]	أخضر	171	75
[Hg(L) ₂]	أرجواني	192	63

Spectral Measurements of Complexes

11-2:- القياسات الطيفية للمعقدات

لقد تم تشخيص المعقدات المحضرة من خلال أجهزة قياس الأطياف الالكترونية (طيف الأشعة فوق

البنفسجية - المرئية، UV-Vis) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء FT- IR حيث جرى تسجيل أطياف IR

لهذه المركبات على شكل أقراص صلبة من بروميد البوتاسيوم (KBr) عند المدى (4000-400) سم⁻¹ و

كذلك أجريت قياسات أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-Vis لمحاليل الليكاند والمعقدات المحضرة والمذابة في الايثانول بتركيز تتراوح ما بين (1.25×10^{-4} - 2.5×10^{-4}) مولاري باستعمال خلايا من نوع كوارتز ذات طول مسار 1 سم وتم إجراء القياسات عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}). وتم دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (DMeTABP) ومعقده مع النيكل (II) باستعمال TMS مرجعاً قياسياً و باستعمال المذيب (DMSO-d_6) كما سجلت أطياف الكتلة Mass Spectra لليكاند المحضر ومعقده مع الكاديوم (II) وكذلك تم قياس المسح المجهر الإلكتروني (SEM) والتحليل الحراري الوزني (TGA) وقياس حيود الأشعة السينية (X-RD) لليكاند المحضر و معقداته الفلزية قيد الدراسة.

12-2- قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Measurements قيست التوصيلية

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

13-2:- الحساسية المغناطيسية Magnetic Susceptibility

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

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

إذ تمثل كل من:

=T درجة الحرارة المطلقة

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

طريقة حساب μ_{eff} العزم المغناطيسي الفعال لمعقد النيكل (II) و بنفس الطريقة حسبت للمعقدات الفلزية قيد الدراسة:-

Ni(II)-Complex

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

$$X_g = 1.53 \times 1 \text{cm} / 10^9 (2.0189 - 2.0010) \times (50 - \text{zero})$$

$$X_g = 4.2645 \times 10^{-6}$$

$$X_m = X_g \times M_w = 4.2645 \times 10^{-6} \times 703.5 = 3.00075 \times 10^{-3}$$

$$X_A = X_m - D$$

حساب معامل التصحيح للمعقد D :

$$H = 16 \times -2.93 \times 10^{-6} = -46.88 \times 10^{-6}$$

$$C = 18 \times -6 \times 10^{-6} = -108 \times 10^{-6}$$

$$C_{\text{ring}} = 15 \times -0.24 \times 10^{-6} = -3.6 \times 10^{-6}$$

$$N = 3 \times -5.57 \times 10^{-6} = -16.71 \times 10^{-6}$$

$$N_{\text{ring}} = 1 \times -4.61 \times 10^{-6} = -4.61 \times 10^{-6}$$

$$S = 1 \times -15 \times 10^{-6} = -15 \times 10^{-6}$$

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

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

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

$$-209.39 \times 10^{-6} \times 2 = 418.72 \times 10^{-6}$$

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

وبعد جمع القيم نحصل على معامل التصحيح للمعقد

$$D = -431.52 \times 10^{-6}$$

$$XA = X_m - D = 3.0075 \times 10^{-3} - (-431.52 \times 10^{-6}) = 3.43159575 \times 10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A T} = 2.828 \sqrt{3.43159575 \times 10^{-3} \times 298k}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.859797 \cong 2.86 \text{ BM}$$

Study The Effect of The Solvent

14-2:- دراسة تأثير المذيب

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

Biological Activity Assay

لقد

15-2- فحص الفعالية البيولوجية

أجريت دراسة الفعالية البيولوجية لليكاند المحضر ومعقداته الفلزية الصلبة قيد الدراسة، حيث تضمنت هذه الدراسة استخدام نوع من الفطريات *Alternaria sp.* وصنفين من البكتريا المعزولة والمشخصة مختبرياً باستخدام الاختبارات الكيموحياتية والمجهرية وتعد هذه البكتريا المعزولة من المسببات المرضية لكثير من الأمراض وقد تضمنت أربعة أنواع مختلفة من البكتريا الموجبة لصبغة كرام (Gram positive Bacteria) *Streptococcus* ، *Staphylococcus aureus* والسالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria) وهي *Eschershia Coli* ، المسببات للكثير من الأمراض الشائعة .

preparation of Culture Media

1-15-2- تحضير الوسط الزراعي

تم تحضير وسط الزراعي (أكار) من نوع السابرويد (Sabouraud Agar Medium) حسب تعليمات الشركة المنتجة بإذابة 62غرام منه في 1000 مل من الماء المقطر في دورق زجاجي، بعد التعقيم برد الوسط وأضيف إليه المضاد الحيوي كلورامفينيكول Chloramphenicol بمقدار 25 ملغم/لتر لمنع نمو

البكتريا، استعمل هذا الوسط لغرض عزل وتنمية وحفظ العزلات الفطرية. تم تعقم الأوساط الأتية ذكرها بالمؤصدة Autoclave بدرجة حرارة 121م° وتحت ضغط 15 باوند/ انج² لمدة 20 دقيقة .

2-15-2- عزل الفطريات Isolation of Fungi تم عزل

نوع من الفطريات يدعى (*Alternaria Sp*) من مجموعة من حبوب الشلب التي تم الحصول عليها من السايلو في مدينة الديوانية إذ نقلت إلى المختبر باستخدام أكياس من بولي أثيلين المعقم وتم تعقيمها بالغسل بالماء المقطر مرتين لمدة دقيقة لكل مرة ثم غسلت بمحلول هايبو كلوريت الصوديوم لمرة واحدة و لمدة دقيقة بعدها غسلت بالماء المقطر بعدها استخدم أوراق ترشيح وضعت داخل أطباق بلاستيكية معقمة ووضعت الحبوب على أوراق الترشيح لمدة دقيقة باستخدام ملقط معقم إذ تم التخلص من أية سوائل باقية بعدها صب الوسط الذي حضر أعلاه في أطباق بلاستيكية معقمة وتم زرع عينات حبوب الشلب باستخدام ملقط معقم إذ تم وضع (6) حبات في الطبق وتم الحضان في 28م لمدة 3 أيام حيث تم الحصول على مستعمرات الفطر (*Alternaria Sp*)

2-15-3- الفحص المباشر Direct Examination

وضعت قطرة من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم على شريحة زجاجية نظيفة ثم أخذ القليل من المستعمرة النامية (*Alternaria Sp*) ، سخنت الشريحة الزجاجية بهدوء وذلك بإمرارها على اللهب عدة مرات، ثم وضع غطاء (الكفر سلايد) الشريحة فوق المسحة والضغط عليه وفحصت الشريحة الزجاجية تحت المجهر وبعدها تصوير بالكاميرا الحاسبة وهي صورة مجهرية.

2-15-4- طريقة المعالجة Processing Method

لقد أجريت دراسة الفعالية الحيوية للكاند المحضر ومعقداته الفلزية قيد الدراسة، حيث تضمنت هذه الدراسة استخدام أحد انواع الفطريات *Alternaria sp* المعزولة والمشخصة مختبرياً وقد تم فحص التنشيط للمحاليل الكيميائية حسب طريقة الانتشار بالحفر (Agar Well Difusion Method) من عالق فطر *Alternaria* على وسط (SDA) sabrand dextrose agar method بالناشر الزجاجي وتركت الاطباق

لكي تجف وباستخدام الثاقب الفليني حُضِرَ حفر قطر الواحدة 6 ملم ثم تم إضافة المحاليل 0.1 مل من ووضعت في الحاضنة لمدة 3 أيام في درجة حرارة 28°م. قرئت النتائج باستخدام (قياس معدل اقطار مناطق التثبيط) بالملم (المسطرة الشفافة)

2-15-5- تحضير الوسط الزرعي preparation of Culture Media تم

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

2-15-6- تحضير المحاليل Preparation of Solutions حُضِرَت محاليل

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

2-15-7- طريقة المعالجة Processing Method

تم نشر البكتريا في الأطباق وعلى سطح الوسط الغذائي (Mueller-Hinton agar) باستخدام (Loopful)، وكذلك تم عمل ثلاث حفر بقطر 6 ملم في هذه الأطباق بوساطة الثاقب الفليني (Cork-borer) المعقم بالكحول مع مراعاة ترك مسافة مناسبة بين حفرة وأخرى لتلافي تداخل مناطق التثبيط فيما بينها.أضيفت المحاليل المحضرة إلى هذه الحفر بمقدار 0.1 مل باستخدام (Micropipette) ووضعت في

الحاضنة لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 37°م. قيس بعدها مقدار التثبيط (Inhibition Zone) للمركبات باستخدام المسطرة الملمتريّة.

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

16-2- 1- خطوط الخلايا: Cell Line

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

16-2- 2 -تنمية خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبدHepG2:

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

إن الطريقة المتبعة Freshney لتنمية خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد **HepG2** وكالاتي:-

1- ذوبت خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد **HepG2** بأستعمال حمام مائي بدرجة حرارة 37°م.

2- وضعت خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد **HepG2** في طبق زرع للخلايا الحيوانية بقطر 25

سم² يحتوي على الوسط الزرع RPMI-1640 وعلى 10 % مصّل دم عجل البقر.

3- حضنت الأوعية المحتوية على المعلق الخلوي والوسط الزرع في حاضنة 5% CO₂ بدرجة

حرارة 37 م° لمدة 24 ساعة.

4- بعد فترة يوم من الحضن وبعد التأكد من وجود نمو في المزرعة الخلوية وخلوها من التلوث تم

إجراء مزارع ثانوية لها.

5- تم فحص الخلايا باستخدام المجهر المقلوب Inverted microscope للتأكد من حيويتها وخلوها

من التلوث ونموها إلى العدد المطلوب (500 - 800) ألف خلية \ مل تقريباً.

6- تم نقل الخلايا إلى كابينة النمو وتم التخلص من الوسط الزرعي المستخدم.

7- تم غسل الخلايا باستخدام المحلول الملحي الفسيولوجي Physiological Salin Solution

(PBS) و تم التخلص منه وكررت العملية مرتين ولمدة 10 دقائق لكل مرة.

8- أضيفت كمية كافية من انزيم الترسين إلى الخلايا وحضنت لمدة 30 - 60 ثانية بدرجة حرارة

37م ووضعت تحت المراقبة إلى أن تحولت من طبقة أحادية الخلايا إلى خلايا مفردة عندئذ تم

إيقاف عمل الانزيم بإضافة وسط تنمية جديد محتوي على مصل دم عجل البقر.

9- تم جمع الخلايا في أنابيب الطرد المركزي ووضعها في جهاز الطرد المركزي بسرعة 2000 دورة

\ دقيقة ولمدة 10 دقائق بدرجة حرارة الغرفة، وذلك لترسيب الخلايا والتخلص من الترسين

والوسط الزرعي المستخدم.

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

دم عجل البقر.

11- أجري فحص عدد الخلايا بأخذ حجم معين من المعلق الخلوي بإضافة نفس الحجم من صبغة

التريبان الأزرق (Trypan Blue) لمعرفة عدد الخلايا ونسبة حيويتها استخدمت شريحة

Hemacytometer وحسب المعادلة:

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

حيث ان: -

C = عدد الخلايا في مل واحد من المحلول

N = عدد الخلايا في الشريحة

F = عامل التخفيف

$10^4 =$ ابعاد الشريحة

12- تم حساب نسبة حيوية الخلايا في العينة باستخدام شريحة Hemacytometer أيضا

حسب المعادلة: -

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

13- وزع المعلق الخلوي في اوعية جديدة ثم حضن في حاضنة 5% CO₂ بدرجة حرارة 37م° ولمدة

24 ساعة.

3-16-2 اختبار صبغة3-(4,5ثنائي مثيل ثايوزول-2-يل)-5,2-ثنائي فنل رباعي زوليوم بروميد

(صبغة MTT) لفحص حيوية الخلايا:

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

Test Principle

3-16-2-1- مبدأ الاختبار:

عن طريق هذا الاختبار يتم تحديد تأثير السمية الخلوية للمعقدات كل من النحاس(II) والارصين(II) والكادميوم (II) على الخلايا السرطانية و الخلايا الاعتيادية لغرض بيان مدى فعاليتها السمية على خلايا جسم الانسان و امكانية استخدامها كأدوية للسرطان و غيره من الأمراض.

1- تم تجهيز خلايا الخطوط السرطانية باتباع الخطوات نفسها الموضحة في الفقرة (2-16-2) بعدها تم وضع المعلق الخلوي في صفيحة ذات 96 حفرة مسطحة القاعدة وحضنت في حاضنة 5% CO₂ بدرجة حرارة 37م لمدة 24 ساعة.

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

3- إضافة التراكيز المحضرة من النحاس (II) والخاصين (II) والكاديوم (II) مع 200 , 400 (400 , 200 , 100 , 50 , 25 , 12.5 , 6.25 , 3.125 , 1.5 µg/ml إلى الحفر وبواقع (3) حفرة لكل تركيز .

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

5- تم إضافة 10 مل من محلول MTT لكل حفرة بتركيز 0.45 ملي غرام ١ مل.

6- حضنت الصفيحة لمدة 4 ساعات بدرجة حرارة 37 م.

7- تم إضافة 100 مايكرو لتر من محلول الإذابة Solubilization لكل حفرة لتدوير Formazan Crystals.

8- تم قراءة الامتصاصية للعينة على الطول الموجي 570 نانومتر باستخدام جهاز الاليزة (ELASIS)

2-16-4- التحليل الاحصائي:-

حللت البيانات إحصائياً باستخدام برنامج SPSS النسخة رقم 20 وفق اختبار تحليل الاختلاف

ANOVA وقورنت المتوسطات الحسابية باختبار DNCN متعدد الحدود ، حيث تم التعبير عن البيانات

كمعدل مع وجود خطأ معياري ± و تم رسم البيانات باستخدام برنامج Graph Pad Prism النسخة رقم

6. وقد تم مناقشة الحسابات في الفصل الرابع من هذه الرسالة

الفصل الثالث
الفصل الثالث

النتائج والمناقشة
النتائج والمناقشة

Chapter Three
Result and Discussion

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

3-2:- أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) Spectrum $^1\text{H-NMR}$

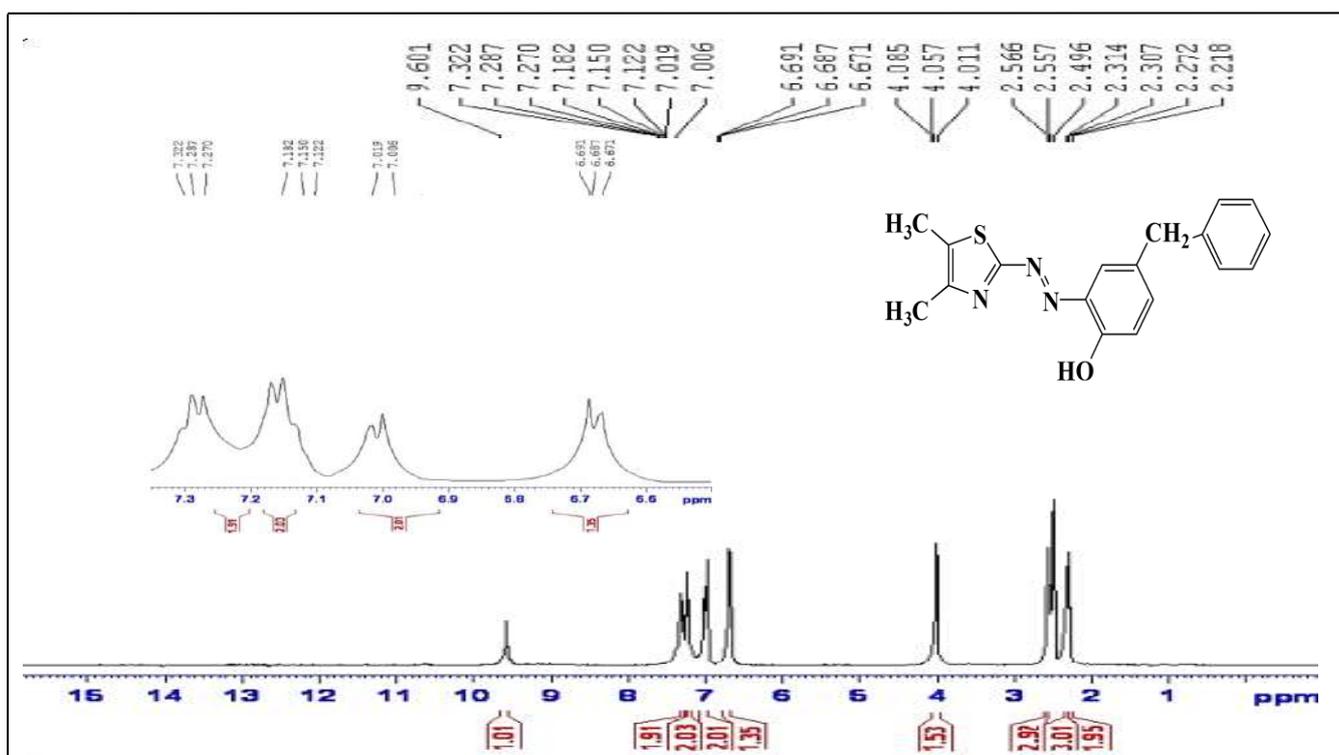
3-2-1:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (DMeTABP)

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum of Ligand (DMeTABP)

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند الثيازوليل أزو

(DMeTABP) باستعمال ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت DMSO-d6 مذيباً و TMS بوصفه مرجعاً قياسياً

حيث أظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta=2.49-2.56$ ppm حيث تعود إلى وجود مجموعتي مثيل في الموقعين 4 و 5 في حلقة الثيازول في حين ظهرت الحزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta= 4.01-4.08$ ppm وهي تعود إلى مجموعة المثيلين في البنزائل فينول ، أما الحزمة الثنائية عند الإزاحة الكيميائية $\delta =6.67-6.69$ ppm فتعود إلى بروتونات الحلقة الاروماتية الفينولية وظهرت حزمة متعددة عند الازاحة الكيميائية $\delta=7.01 -7.32$ ppm وهي تعود لبروتونات الحلقة الاروماتية أما مجموعة الهيدروكسيل فقد أعطت حزمة أحادية 9.61 ppm كما أظهر الطيف حزمة عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 2.22-2.31$ ppm وتعود إلى المذيب DMSO-d_6 (164,106) ، و يوضح الشكل (3-1) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (DMeTABP).



شكل (3-1) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) لليكاند (DMeTABP) في مذيب DMSO-d_6

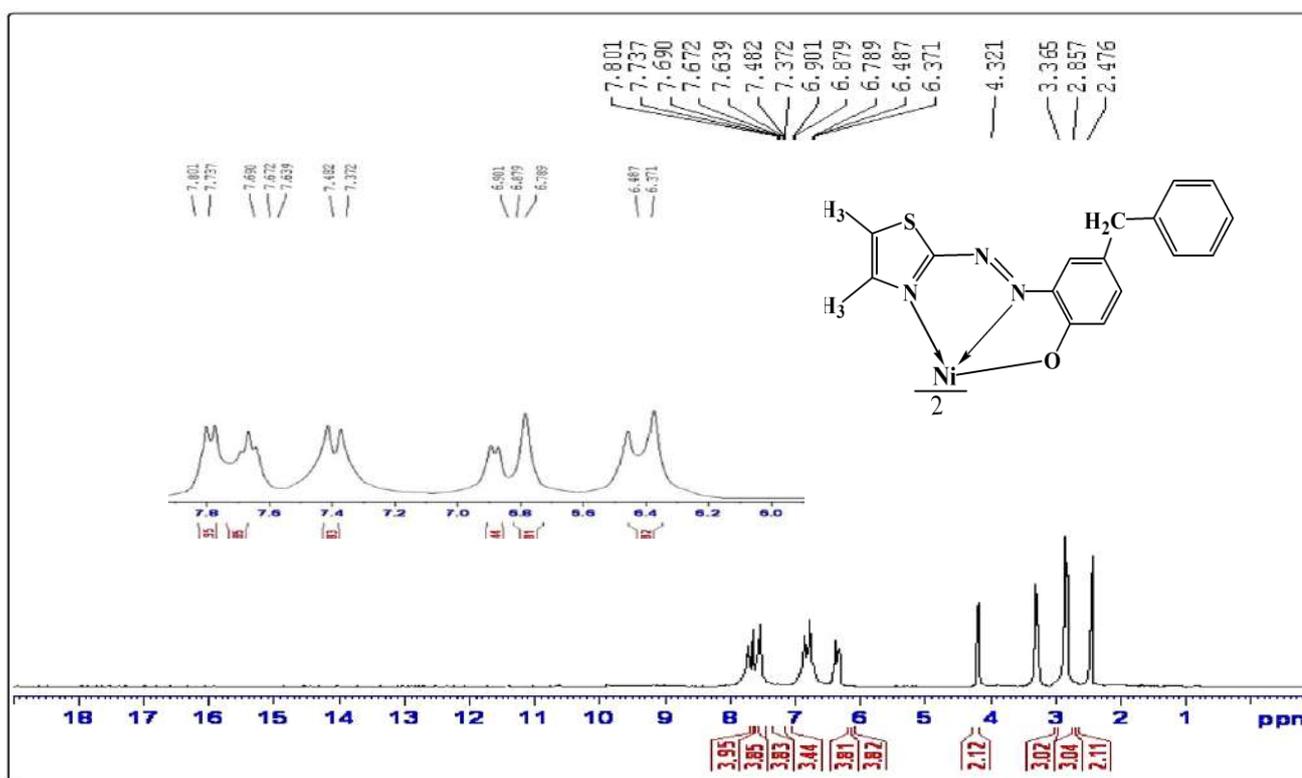
3-2-2:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد النيكل (II)

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum of Ni(II)-Complex

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد النيكل ثنائي التكافؤ باستخدام

DMSO-d_6 كمذيب و TMS كمرجع قياسي وبالمقارنة مع ما ورد في الأدبيات (165) فقد تبين لنا ظهور

حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 2.86-3.36$ ppm تعود إلى مجموعتي المثل في الموقعين 4 و 5 في حلقة الثيازول بينما ظهرت الحزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 4.17-4.32$ ppm حيث تعود إلى مجموعة المثيلين في البنزائل فينول أظهرت بروتونات الحلقة الفينولية في الموقعين 3 و 4 حزمة ثنائية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 6.37-6.79$ ppm ، في حين ظهرت حزمة ثلاثية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 6.88$ ppm وهي تعود إلى البروتون عند الموقع 6 للحلقة الاروماتية الفينولية وظهرت حزمة متعددة عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 7.37-7.80$ ppm فتعود إلى بروتونات الحلقة الاروماتية ، كما أظهر الطيف حزمة عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 2.48-2.86$ ppm وهي تعود إلى بروتونات المذيب $DMSO-d_6$. كما تبين لنا عدم ظهور حزمة مجموعة (OH) دلالة على اشتراكها بالتناقص بسبب فقدان بروتونها وتكوين معقد النيكل ، حيث حدث تغير في الشدة والموقع للحزم التابعة لطيف المعقد مقارنة مع طيف الليكاند وبيين الشكل (2-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النيكل الثنائي.



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

The Mass Spectra

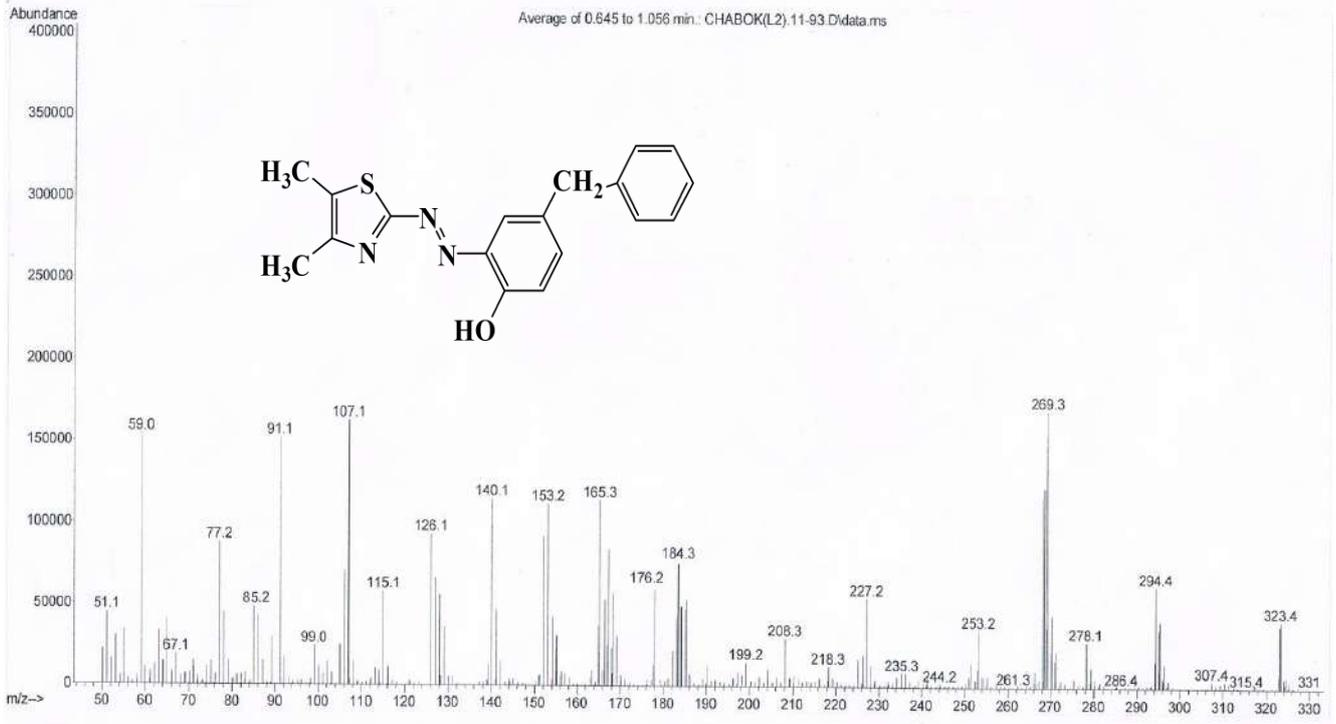
3-3 -- أطياف الكتلة

3-3-1 -- طيف الكتلة لليكاند الآزو Mass Spectrum of Azo Ligand (DMeTABP)

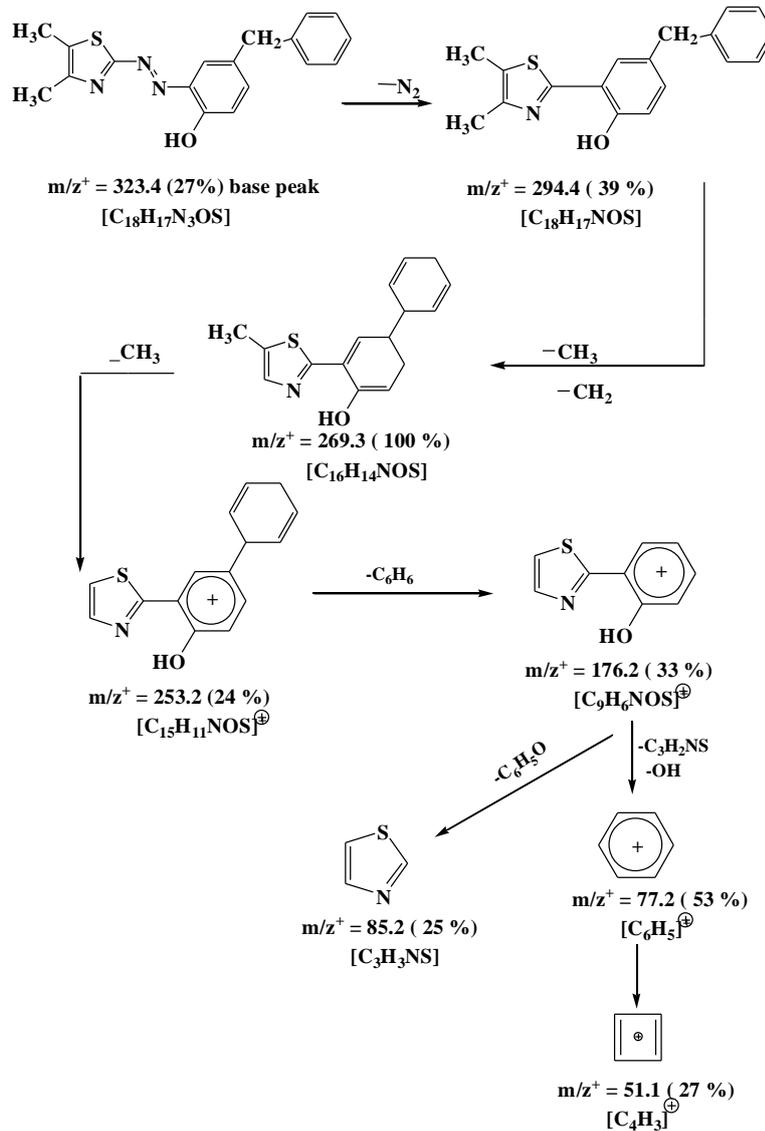
تم تسجيل طيف الكتلة لليكاند العضوي الجديد (DMeTABP) حيث أعطى مجموعة من الذروات الموضحة في الشكل (3-3) كما وضحت التجزؤات الكتلية المقترحة لليكاند أعلاه في المخطط (1-3) حيث ظهرت ذروة رئيسية عند $m/z^+ = 323.4$ تعود إلى الوزن الجزيئي لليكاند أعلاه والذي يساوي (323.41) ذو الصيغة $[C_{18}H_{17}N_3OS]$ في حين ظهرت ذروات أخرى عند (176.2, 253.2, 269.3, 294.4) , $[C_{15}H_{11}NOS]$, $[C_{16}H_{14}NOS]$, $[C_{18}H_{17}NOS]$ وتعود إلى الأيونات $(m/z^+ 77.2 85.2)$, $[C_9H_6NOS]^+$, $[C_3H_3NS]$, $[C_6H_5]^+$ و $[C_4H_3]^+$ على التوالي^(163,106). ويوضح الجدول (1-3) نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (DMeTABP).

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

Fragment	m/z^+ Exact mass	Relative Abundance(%)
Mother ion $[C_{18}H_{17}N_3OS]$	323.4	27
$[C_{18}H_{17}NOS]$	294.4	39
$[C_{16}H_{14}NOS]$	269.3	100
$[C_{15}H_{11}NOS]$	253.2	24
$[C_9H_6NOS]^+$	176.2	33
$[C_3H_3NS]$	85.2	25
$[C_6H_5]^+$	77.2	53
$[C_4H_3]^+$	51.1	27



شكل (3-3): طيف الكتلة للجكاند (DMeTABP)



مخطط (1-3): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة للجكاند (DMeTABP)

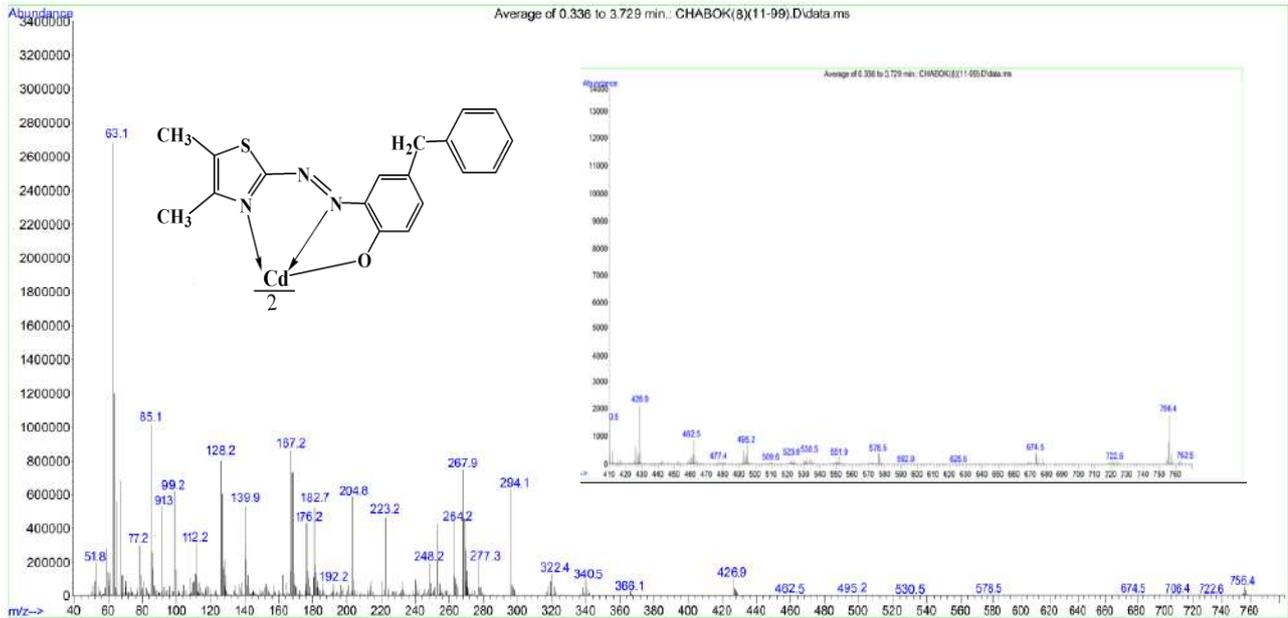
2-3-3:- طيف الكتلة لمعقد الكاديوم (II)

Mass Spectrum of Ni(II)- Complex

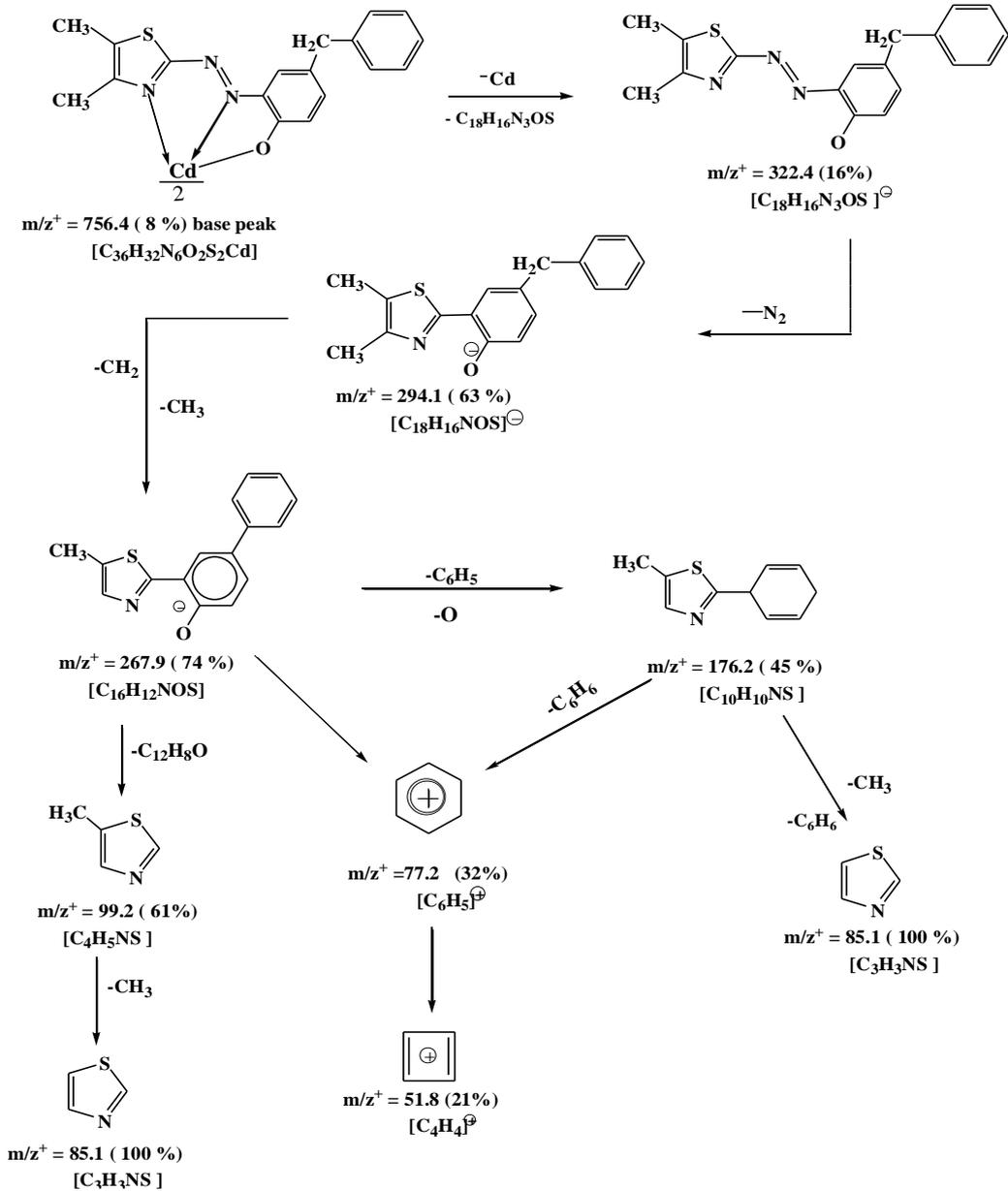
سجل طيف الكتلة لمعقد الكاديوم (II) وقد أعطى مجموعة من الذروات والموضحة في الشكل (3-4) والمخطط (3-2) يوضح التجزؤات الكتلية المقترحة للمعقد أعلاه حيث أعطى ذروة رئيسية عند 756.4 m/z^+ تعود إلى الوزن الجزيئي لمعقد الكاديوم $[C_{36}H_{32}N_6O_2S_2Cd]$ والذي وزنه الجزيئي (757.21) وهذا يدعم التركيب المقترح لمعقد الكاديوم الثنائي حيث أظهر طيف الكتلة عدة ذروات عند m/z^+ (322.4 , 294.1 , 267.9 , 176.2 , 99.2, 85.1, 77.2 , و 51.8) وتعود هذه القيم إلى الأيونات $[C_{18}H_{16}N_3OS]^-$, $[C_{18}H_{16}NOS]^-$, $[C_{16}H_{12}NOS]$, $[C_{10}H_{10}NS]$, $[C_4H_5NS]$, $[C_3H_3NS]^+$, $[C_6H_5]^+$, $[C_4H_4]^+$ على التوالي. حدة هذه الحزم تعطي فكرة عن استقراره الأجسام المتجزئة حيث يتضح أن هذا المعقدة يأخذ العديد من الطرق الممكنة للتجزئ الشامل^(163,106) ، ويوضح الجدول (3-2) نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكاديوم (II).

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

Fragment	m/z^+ Exact mass	Relative Abundance(%)
$[C_{36}H_{32}N_6O_2S_2Cd]$	756.4	8
$[C_{18}H_{16}N_3OS]^-$	322.4	16
$[C_{18}H_{16}NOS]^-$	294.1	63
$[C_{16}H_{12}NOS]$	267.9	74
$[C_{10}H_{10}NS]$	176.2	45
$[C_4H_5NS]$	99.2	61
$[C_3H_3NS]$	85.1	100
$[C_6H_5]^+$	77.2	32
$[C_4H_4]^+$	51.8	21



شكل (3-4): طيف الكتلة لمعقد الكاديوم $[Cd(L)_2]$ ، (II)



مخطط (2-3): مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لمعقد الكاديوم $[Cd(L)_2]$; (II)

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

Study of mixing solutions of metallic ions and ligands to determine the optimum conditions

إن تأصر ليكاندات الآزو مع مختلف العناصر من الجدول الدوري والظروف الفضلى لتحضير المعقدات وسلوك هذه الليكاندات مع العناصر الفلزية في محاليلها المائية أو غير المائية موضع لآراء الكثير من المختصين لذلك فهناك الكثير من الدراسات الطيفية المتنوعة التي تخصصت بهذا الجانب وأكثرها انتشاراً هي دراسات الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. سنتطرق في هذا الفصل بشيء من التفصيل إلى الظروف الفضلى للتراكيز والنسب المولية والتي تم تحديدها لتحضير المعقدات المخيلية الصلبة للأيونات الفلزية المنتخبة مع ليكاند صبغة الآزو الجديد [2-⁻2] (ثنائي مثيل ثيازوليل) آزو [4-⁻4] بنزاييل فينول (DMeTABP)

Metal Salts Selection

3-4-1:- اختيار أملاح الفلزات

لتحضير محاليل معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاند (DMeTABP) فقد تم اختيار أملاح الفلزات على درجة عالية من النقاوة مع اختيار الأيون السالب وذلك لمنع حدوث التدخلات الطيفية وقد تم اختيار الكلوريدات دون غيرها من الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والكبريتات والبروميديات⁽¹⁶⁶⁾ ، وكان لابد من أن تكون هذه المحاليل راتقة وخالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تؤدي إلى انعكاس الضوء أو امتصاصه أو تشتته أثناء القياس الطيفي.

The Buffer Solution Selection

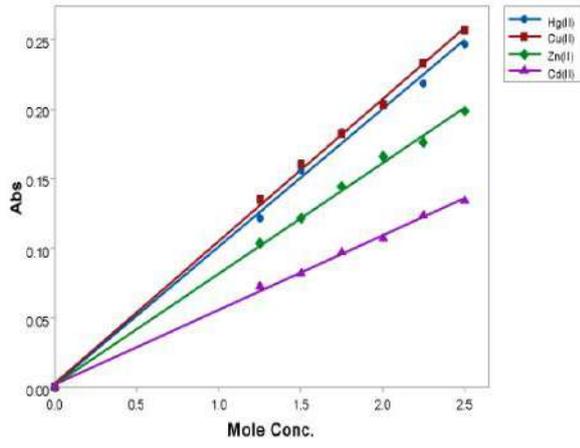
3-4-2:- اختيار المحلول الدارئ

تم تحضير محلول خلات الأمونيوم كما أشرنا في الفقرة (2-4) من الجزء العملي حيث تم اختياره لكونه من المحاليل الجيدة في إذابة الأيونات كونه يوفر نسبة استخلاص عالية للمعقدات بالمقارنة مع المحاليل المنظمة الأخرى مثل خلات الصوديوم وثنائي فتالات والسترات^(167,168) .

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

جدول (3-3): الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (DMeTABP) عند PH=7.0.

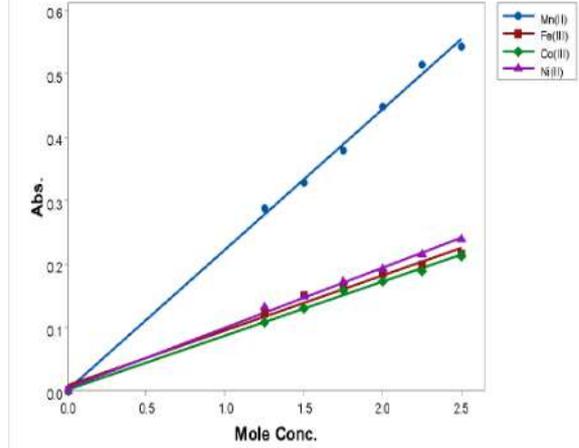
Metal Ion Complex	(λ_{max})nm	Molar Conc. $\times 10^{-4}$					
		1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.5
Mn(II)	538	0.288	0.328	0.378	0.448	0.513	0.543
Fe(III)	504	0.121	0.149	0.164	0.184	0.198	0.215
Co(II)	588	0.118	0.13	0.157	0.173	0.188	0.212
Ni(II)	642	0.132	0.148	0.171	0.193	0.215	0.239
Cu(II)	543	0.135	0.161	0.182	0.203	0.233	0.257
Zn(II)	638	0.103	0.122	0.144	0.166	0.176	0.199
Cd(II)	615	0.073	0.082	0.097	0.107	0.123	0.134
Hg(II)	534	0.122	0.156	0.183	0.204	0.219	0.247



شكل(3-6): العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الأعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات

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

مع الليكاند (DMeTABP) عند pH=7.0



شكل(3-5): العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من أيونات

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

مع الليكاند (DMeTABP) عند pH=7.0

Metal: Ligand Ratio Determination

4-4-3-- تحديد نسبة الفلز: الليكاند

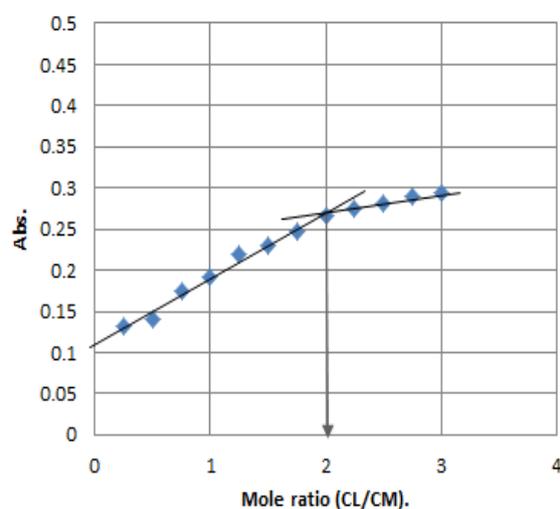
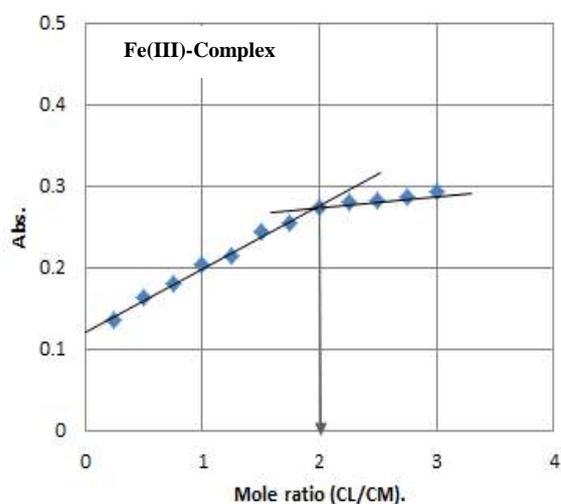
تعتبر الطرائق الطيفية من الطرائق ذات الأهمية البالغة لإيجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات لاسيما إذا كانت محاليل المعقدات ملونة حيث تستخدم أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية حيث أظهرت هذه الأطياف قمم امتصاص واضحة جدا ومميزة لمحاليل هذه المعقدات ، وتشمل هذه الطريقة تحديد النسب المكونة للمعقد من الأيون الفلزي والليكاند ، وهناك طرق عديدة تستخدم لتحديد نسبة الفلز: الليكاند ومن الطرق الطيفية طريقة النسبة المولية (Mole Ratio Method) . والمقدمة من قبل Yoe و Jones⁽¹⁶⁹⁾ وطريقة المتغيرات المستمرة (Variation Continuos Method) التي قدمها (Job) وجرى تحويلها من قبل (Vosbury and Cooper)⁽¹⁷⁰⁾ وتعد طريقة النسبة المولية هي الأفضل كونها أكثر الطرق شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات في محاليلها . حيث أنها تعطي أفضل النتائج مع ليكاندات الأزو

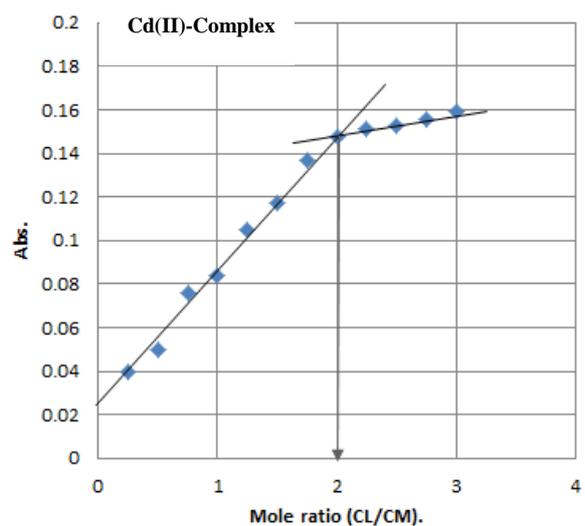
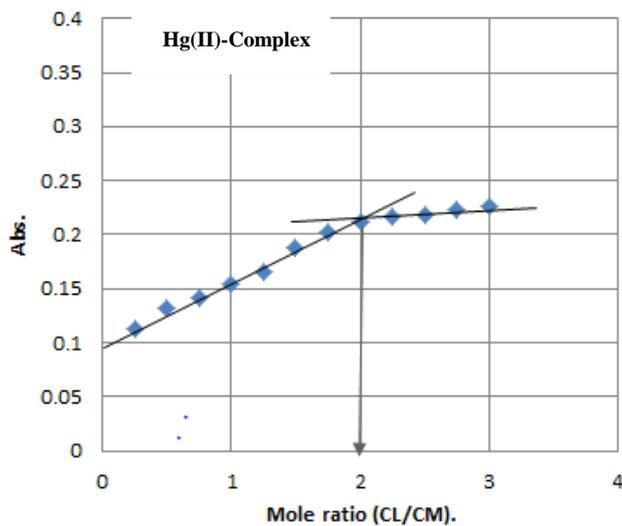
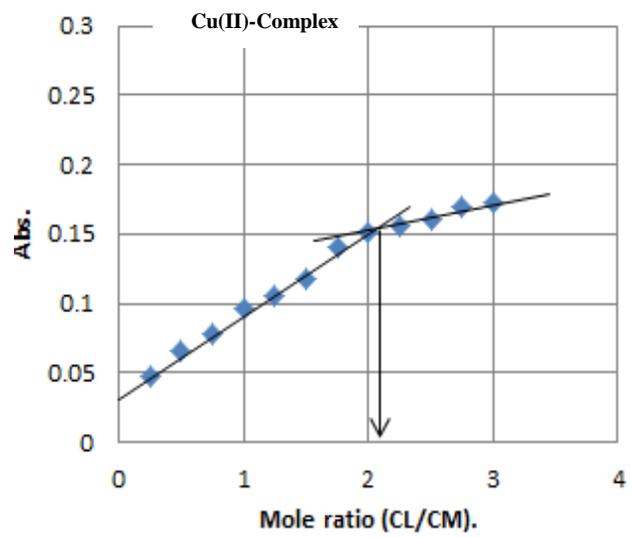
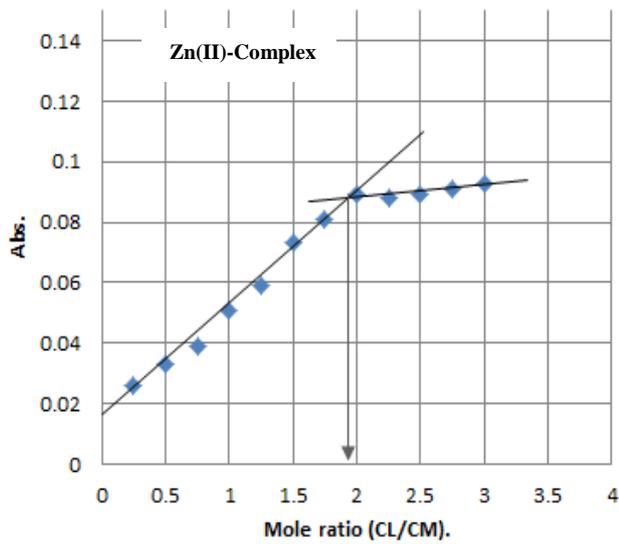
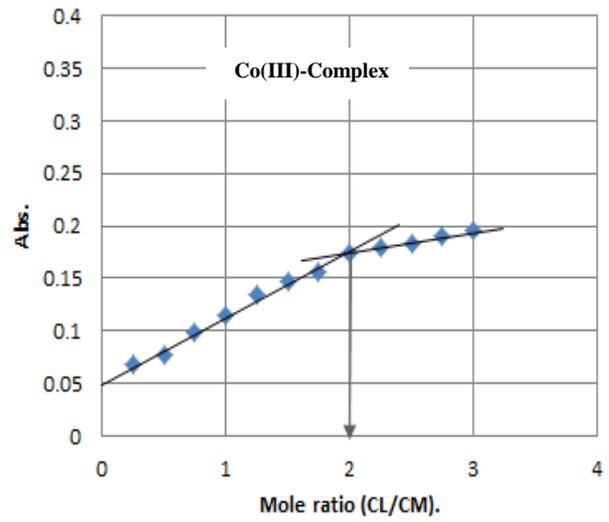
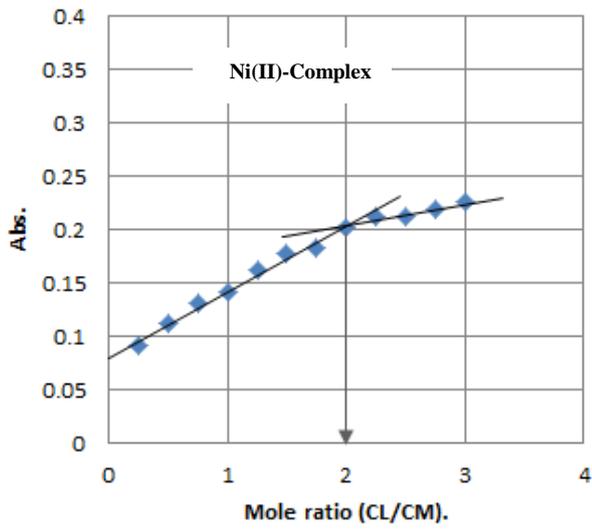
بشكل عام مضافاً إلى بساطتها ، حيث تتلخص هذه الطريقة بقياس الامتصاصية لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من تركيز الليكاند مع ثبوت تركيز الأيون الفلزي عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) المعين سابقاً والانتباه إلى عدم ظهور أي امتصاص لكلتا المكونتين في تلك المنطقة .

وقد تم رسم العلاقة بين الامتصاصية المولارية المتمثلة بالمحور الصادي ونسبة تركيز الفلز: الليكاند لمحاليل المزج المتمثلة بالمحور السيني ثم رسمت الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هذه هي النسبة المولية المبتغى تعيينها لكل أيون فلزي في معقده وجدير بالملاحظة أن محاليل المعقدات عند تحضيرها تزداد شدة ألوانها مع الاقتراب من نقاط التقاطع الدالة على نسبة (الفلز: الليكاند) ، ويستمر اللون ثابتاً عند اجتياز هذه النقطة الأمر الذي يدل على أن المعقد المتكون ثابت في محلوله^(172,171) ، ويوضح الشكل (3-7) المنحنيات البيانية التي تم الحصول عليها لمحاليل ايونات Mn(II) و Fe(III) و Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Hg(II) على التوالي مع الليكاند (DMeTABP) وتمثل نقاط تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة [الفلز: الليكاند] الداخلة في تركيب المعقد، ويوضح الجدول (3-4) قيم الامتصاصية المستحصلة لهذه المحاليل حيث أن 2 مول من الليكاند مكافئ الى 1 مول من الفلز ويلاحظ من هذه المنحنيات أن النسبة المولية ولكافة المعقدات الفلزية هي 2:1 [فلز: ليكاند].

جدول (3-4): الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات المخيلية المقابلة للنسبة المولية [فلز: ليكاند] ، [L:M] عند طول موجي الاعظم (λ_{max}) معين والتركيز الأفضل لكل من الأيون الفلزي و الليكاند (DMeTABP)

M : L	Absorbance of complexes							
	Mn(II)	Fe(III)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)
1 : 0.25	0.132	0.136	0.068	0.092	0.047	0.026	0.04	0.113
1 : 0.5	0.141	0.162	0.077	0.113	0.065	0.033	0.05	0.132
1 : 0.75	0.174	0.181	0.098	0.132	0.078	0.039	0.076	0.142
1 : 1.00	0.192	0.204	0.115	0.141	0.097	0.051	0.084	0.155
1 : 1.25	0.219	0.213	0.135	0.162	0.105	0.059	0.105	0.166
1 : 1.50	0.231	0.243	0.147	0.178	0.118	0.073	0.117	0.188
1 : 1.75	0.248	0.255	0.156	0.183	0.141	0.081	0.137	0.203
1 : 2.00	0.267	0.273	0.175	0.202	0.151	0.089	0.148	0.212
1 : 2.25	0.274	0.279	0.179	0.212	0.156	0.088	0.151	0.217
1 : 2.50	0.282	0.282	0.184	0.213	0.161	0.089	0.153	0.219
1 : 2.75	0.289	0.287	0.191	0.219	0.169	0.091	0.156	0.223
1 : 3.00	0.293	0.293	0.196	0.227	0.173	0.093	0.159	0.227





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

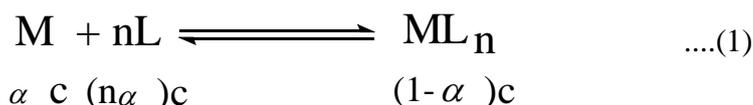
3-5:- دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية

Stability Studies of Metal Complexes Solutions

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

Calculation Degree of Dissociation and Stability Constant for Metal Complexes

إن الهدف من دراسة النسبة المولية للمعقدات المخبية لإيجاد نسبة الليكاند إلى الفلز وكذلك يمكن الاستفادة منها في حساب ثابت الاستقرارية وذلك عن طريق أخذ قيم الامتصاص الناتجة لمحاليل مزج الليكاند مع الأيون الفلزي المراد إجراء الاستقرارية له، لذلك استخدمت المعادلات التالية^(174,173) لغاية حساب ثوابت الاستقرارية لكل المعقدات الفلزية قيد الدراسة و كما يأتي:



إذ يمثل (M) الأيون الفلزي .

و يمثل (L) الليكاند .

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

$c =$ تركيز الملح للأيون الفلزي المستعمل.

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

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

وعندما $n = 1$ فإن قيمة β هي:

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

وعندما $n = 2$ فإن قيمة β تصبح:

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

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

تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة (5) :-

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

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

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

ومن نتائج ثوابت الاستقرار للمعقدات الفلزية تبين أن معقد الخارصين هو الأكثر استقراراً ثم يليه

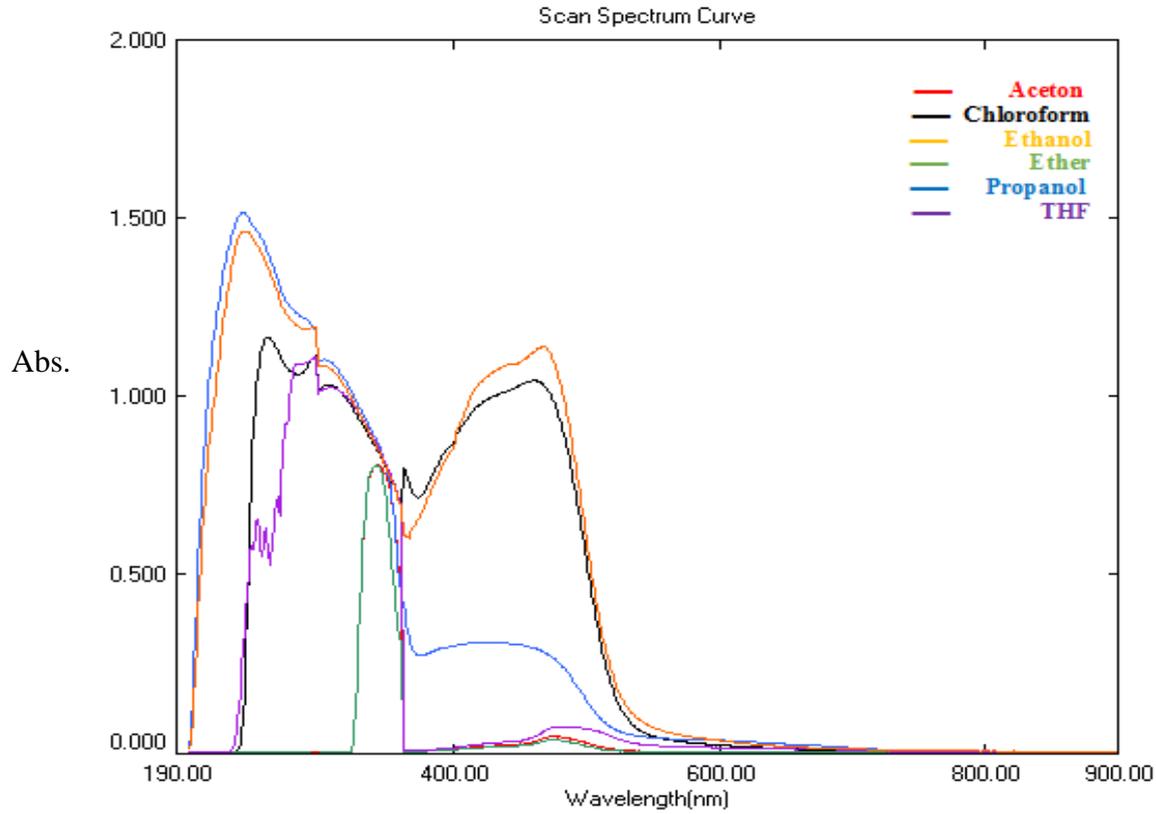
الحديد ثم الكادميوم ثم الزئبق ثم المنغنيز ثم الكوبلت ثم النيكل وأخيراً معقد النحاس، يتبين من نتائج ثوابت

الاستقرارية وقد ادرجت قيم الامتصاصية As و Am وقيم كل من α و β و $\text{Log } \beta$ في الجدول (5-3).

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

Metal ion	(λ_{max})nm	As	Am	A	B $L^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$	Log β
Mn(II)	538	0.267	0.293	0.088	81.37×10^8	9.91
Fe(III)	504	0.273	0.293	0.068	23.13×10^8	10.36
Co(III)	588	0.175	0.196	0.107	78.90×10^8	9.89
Ni(II)	642	0.202	0.227	0.110	54.38×10^9	9.73
Cu(II)	543	0.151	0.173	0.128	46.20×10^{10}	9.66
Zn(II)	638	0.089	0.093	0.043	75.22×10^9	10.87
Cd(II)	615	0.148	0.159	0.071	20.47×10^8	10.31
Hg(II)	534	0.212	0.227	0.066	16.04×10^8	10.20

تمت دراسة تأثير المذيب لمعرفة المذيب الأفضل ليتم اعتماد في عملية تحضير الليكاند ومعقداته الفلزية أثناء إجراء القياسات المختبرية وكذلك معرفة تأثير القطبية الخاصة بالمذيب وتأثيرها على إزاحة (λ_{max}) ، واستعملت لهذا الغرض مذيبات مختلفة كالايثانول و 1-بروبانول و الأسيتون و ثنائي أثير و رباعي هايدرو فيوران (THF) كلوروفورم ، ولقد تم دراسة أطيف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية لليكاند عن طريق أخذ عدة مذيبات عند تركيز 10×10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة المختبر ، وللمذيبات المستعملة كافة ، حيث اظهر طيف الأشعة لليكاند (DMeTABP) تأثيراً للمذيب على تغيير قيم الامتصاص الأعظم (λ_{max}) . ويظهر الشكل (3-8) طيف الليكاند في مذيبات مختلفة



شكل(3-8): أطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند (DMeTABP) في مذيبات مختلفة

6-3: تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (DMeTABP)

Preparation of Solid Complexes for Ligand (DMeTABP)

بعد الحصول على القيم الفضلى من التراكيز والنسب المولية تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة

للأيونات الفلزية مع الليكاند الجديد (DMeTABP) وبحسب الطريقة المشار لها مسبقا في الفقرة (2-10)

من الجزء العملي وذلك عن طريق إضافة محلول كحولي لليكاند إلى محاليل الأيونات الفلزية في محاليلها

الدارئة الفضلى وبنسبة مولية تم تحديدها لكل أيون فلزي من خلال القياسات الطيفية سالفة الذكر

وعند $pH=7.0$ و يمكن تلخيصها في الجدول (3-6) .

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

Metal ion	Metal Conc. $\times 10^{-4}$	M:L Ratio
Mn(II)	2.00	1:2
Fe(III)	1.75	1:2
Co(III)	1.50	1:2
Ni(II)	1.75	1:2
Cu(II)	1.50	1:2
Zn(II)	2.00	1:2
Cd(II)	1.75	1:2
Hg(II)	2.25	1:2

إن قابلية ذوبان المعقدات الفلزية الصلبة تبين عدم ذوبانها في الماء بينما أعطت ذوبانية عالية في

أغلب المذيبات العضوية مثل الميثانول الايثانول ، بروبانول والأسيتون ورباعي هايدرو فيوران (THF)

وكلوروفورم، شخضت هذه المعقدات بتقنيات مختلفة منها التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.S)

واستغلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والأشعة تحت الحمراء وطيف بروتون الرنين المغناطيسي

وطيف الكتلة لبعض من هذه المعقدات الفلزية في عملية التشخيص كما تم الاستعانة بحسابات الحساسة

المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية لاقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات وسندرج هذه النتائج

ومناقشتها على التوالي.

تم تشخيص ليكاند الأزو غير متجانس الحلقة الجديد (DMeTABP) ومعقداته الفلزية الصلبة بواسطة التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.S) وذلك من خلال مطابقة الحسابات النظرية والعملية للكربون والهيدروجين والنتروجين والكبريت و الايون الفلزي في تلك المركبات وقد سجلت نتائج هذه التحاليل في الجدول (7-3) وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع القيم المحسوبة نظرياً لوحظ تقارب كبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المضافة من (فلز : ليكاند) مما يدعم صحة الصيغ المقترحة لهذه المعقدات.

جدول (7-3): -نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) لكل من الليكاند (DMeTABP) ومعقداته الفلزية ونسبة كل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة

المركبات	اللون	درجة الانصهار °م	نسبة المنتج %	الصيغة الجزيئية (الوزن الجزيئي)	(النظري) العملي %				
					C	H	N	S	M
DMeTABP = HL	بني غامق	141	76	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS (323.41)	(66.85) 67.09	(5.30) 5.36	(12.99) 12.88	(9.91) 10.08	-----
[Mn(L) ₂]	أرجواني	158	68	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₂ S ₂ Mn (699.74)	(61.79) 61.92	(4.61) 4.68	(12.01) 11.89	(9.16) 9.33	(7.85) 8.08
[Fe(L) ₂] Cl	بني محمّر	186	73	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₂ S ₂ FeCl (736.10)	(58.74) 58.98	(4.38) 4.46	(11.42) 11.23	(8.71) 8.94	(7.59) 7.85
[Co(L) ₂] Cl	أرجواني مزرّق	163	81	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₂ S ₂ CoCl (739.64)	(58.50) 58.64	(4.36) 4.43	(11.37) 11.15	(8.67) 8.91	(7.97) 8.14
[Ni(L) ₂]	أزرق	179	78	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₂ S ₂ Ni (703.51)	(61.46) 60.86	(4.58) 4.63	(11.95) 12.07	(9.11) 8.96	(8.34) 8.53
[Cu(L) ₂]	أرجواني غامق	168	86	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₂ S ₂ Cu (707.35)	(61.04) 61.22	(4.55) 4.67	(11.86) 12.09	(9.05) 8.86	(8.97) 9.18
[Zn(L) ₂]	أزرق مخضر	176	65	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₂ S ₂ Zn (710.18)	(60.88) 60.71	(4.54) 4.61	(11.83) 11.94	(9.03) 8.84	(9.21) 9.43
[Cd(L) ₂]	أخضر	171	75	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₂ S ₂ Cd (757.21)	(57.10) 57.36	(4.26) 4.32	(11.10) 10.97	(8.47) 8.26	(14.84)
[Hg(L) ₂]	أرجواني	192	63	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₂ S ₂ Hg (845.39)	(51.15) 51.34	(3.81) 3.89	(9.94) 9.81	(7.58) 7.81	(23.73)

Ligand=HL=(DMeTABP)

8-3: قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Measurements

هي تقنية مهمة تستخدم لمعرفة الصيغ الأيونية للمعادن الفلزية في محاليلها⁽¹⁷⁵⁾ حيث تم الالتجاء إلى حساب التوصيلية المولارية لمحاليل هذه المعقدات حيث لوحظ أن درجة التوصيل الكهربائي تتناسب طردياً مع الفصائل المشحونة في المحلول⁽¹⁷⁶⁾ لذلك نلاحظها تكون ذات قيم واطئة مقارنة للصفر عندما لا يمتلك المعقد اية صفة أيونية في محلوله. وغالباً ما تستخدم المذيبات العضوية مثل سيانيد الميثيل والنيتروميثان وثنائي ميثيل اوكسيد الكبريت (DMSO) وثنائي ميثيل فورماميد (DMF) والايثانول وغيرها، وذلك لامتلاكها ثابت عزل عالٍ ولزوجة واطئة⁽¹⁷⁷⁾ اما الماء فيستبعد عادة بوصفه مذيباً في عملية قياس التوصيل المولاري في الكيمياء التناسقية بسبب تحلل المعقدات الفلزية في المذيب المذكور في بعض الأحيان أو لتعقيد ذوبانها في أحيان أخرى، وندرج في الجدول (3-8) قيم التوصيلية المولارية للالكتروليتات مختلفة في بعض من المذيبات المذكورة.

جدول(3-8): قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز $10^{-3} \times 1$ مولاري لأنواع مختلفة من الأليكتروليتات في مذيبات مختلفة

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

وقد تم دراسة التوصيلية المولارية لكافة المعقدات في درجة حرارة المختبر باستخدام مذيب ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) وقد أدرجت النتائج في الجدول (3-9)، لقد أشارت هذه النتائج على أن قيم التوصيلية المولارية لكل المعقدات الفلزية المحضرة باستثناء معقدات الحديد(III) والكوبلت(III) تكون لها قيم واطئة مما يشير إلى انعدام الصفة الأيونية فيها وقد قورنت هذه النتائج مع ما ورد في الأدبيات^(178,179) حيث وجد أن التوصيلية المولارية المستحصلة لهذه المعقدات مقارنة إلى تلك القيم المستحصلة للعديد من المعقدات غير

الأيونية، بينما تزداد قيم التوصيلية المولارية لمعقد الحديد(III) والكوبلت(III) وبشكل واضح وهذا يعني وجود الصفة الأيونية فيها اعتماداً على وجود أيون الكلوريد الواقع خارج كرة التناسق كأيون مصاحب ولغاية التأكد من وجود أيونات الكلوريد خارج كرة التناسق تم إضافة المحلول المائي لنترات الفضة $AgNO_3$ إلى محاليل معقدات الحديد(III) والكوبلت(III) حيث لوحظ تكون راسب أبيض وهذا يدل على وجود أيونات الكلوريد خارج كرة التناسق وقد قورنت هذه النتائج مع ما ورد في الأدبيات ولوحظ أن هناك تقارباً بين القيم المستحصلة عملياً والقيم النظرية وفق ما ورد في الأدبيات أما بقية محاليل المعقدات الفلزية عند إضافة محلول نترات الفضة $AgNO_3$ إليها فلم تعط أي راسب أو ظهور أي تعكره وهذا تأكيد على عدم وجود أيونات كلوريد خارج كرة التناسق كأيونات مرافقة وهذا يتفق مع نتائجنا التي تم توقعها في اقتراح الشكل الفضائي لتلك المعقدات الفلزية(164,180).

جدول(3-9): قيم التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة للبيكاند (DMeTABP) في مذيب DMF عند التركيز (10×10^{-3}) ودرجة حرارة المختبر

Metal Ion	Mn(II)	Fe(III)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)
Molar Conductivity $S.Cm^2.mol^{-1}$	10.96	72.45	67.93	13.07	11.54	12.18	13.26	9.82

9-3:- قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic Susceptibility Measurements

تعتبر قياسات الحساسية من التقنيات الخاصة بالإلكترونات المنفردة حيث تعتبر من الوسائل الناجحة والبسيطة تكمل في نتائجها بقية الوسائل التشخيصية من أجل الوصول إلى اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات(164) ، إذا احتوت الذرة المركزية على إلكترون منفرد أو أكثر فالمعقد سيعطي خواصاً بارامغناطيسية أما عدم احتواء الذرة المركزية على إلكترونات منفردة سيؤدي ذلك بدوره إلى ظهور الخواص الدايا مغناطيسية للمعقد قيد الدراسة(182,181)، تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية المحضرة عند درجة(298 °k) كما صححت الدايا مغناطيسية للذرات في الجزيئات والجذور اللاعضوية والأيونات الفلزية باستعمال (ثوابت باسكال) وقد حسبت قيم العزم المغناطيسي (μ_{eff}) وفقاً للمعادلات الآتية:

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

$$X_A = X_M - D$$

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

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

إذ تمثل كل من:

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

$$X_A = \text{الحساسية الذرية.}$$

$$X_M = \text{الحساسية المولارية.}$$

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

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

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

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

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

$$1.53 = C$$

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

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

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

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

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

للمعقدات الفلزية قيد الدراسة: -

Ni(II)-Complex

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

$$X_g = 1.53 \times 1 \text{cm} / 10^9 (2.0189 - 2.0010) \times (50 - \text{zero})$$

$$X_g = 4.2645 \times 10^{-6}$$

$$X_m = X_g \times M_{wt} = 4.2645 \times 10^{-6} \times 703.5 = 3.00075 \times 10^{-3}$$

$$X_A = X_m - D$$

حساب معامل التصحيح لليكاند : D

$$H = 16 \times -2.93 \times 10^{-6} = -46.88 \times 10^{-6}$$

$$C = 18 \times -6 \times 10^{-6} = -108 \times 10^{-6}$$

$$C_{ring} = 15 \times -0.24 \times 10^{-6} = -3.6 \times 10^{-6}$$

$$N = 3 \times -5.57 \times 10^{-6} = -16.71 \times 10^{-6}$$

$$N_{ring} = 1 \times -4.61 \times 10^{-6} = -4.61 \times 10^{-6}$$

$$S = 1 \times -15 \times 10^{-6} = -15 \times 10^{-6}$$

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

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

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

$$-209.39 \times 10^{-6} \times 2 = 418.72 \times 10^{-6}$$

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

وبعد جمع القيم نحصل على معامل التصحيح للمعقد

$$D = -431.52 \times 10^{-6}$$

$$X_A = X_m - D = 3.0075 \times 10^{-3} - (-431.52 \times 10^{-6}) = 3.43159575 \times 10^{-3}$$

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{X_A T} = 2.828 \sqrt{3.43159575 \times 10^{-3} \times 298k}$$

$$\mu_{eff} = 2.859797 \cong 2.86 \text{ BM}$$

Manganes (II) - Complex

1-9-3:- معقد المنغنيز (II)

إن قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد المنغنيز (II) كانت $\mu_{eff} = 1.79 \text{ B.M}$ دلالة على وجود

صفة بارامغناطيسية والتي تبين أن معقد المنغنيز (II) هو من معقدات البرم الواطئ وأن الشكل المقترح هو

ثماني السطوح غير المنتظم وهو مشوه ونوع التشوه هو (Z-out) وذلك لوجود الكترون واحد منفرد في غلاف

3d ويؤخذ الترتيب ($t_2g^5 e_g^0$) وأن تهجين الذرة المركزية لأيون المنغنيز ثنائي التكافؤ هو d^2sp^3 وهو من

معقدات الأوربييتال الداخلي (185,184,164).

Ferric (III) - Complex

2-9-3:- معقد الحديد(III)

أشارت قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد الحديد(III) بأنه يمتلك صفات مغناطيسية حيث كانت قيمة العزم المغناطيسي هي $\mu_{\text{eff}}=1.83 \text{ B.M}$ دلالة على وجود صفة البارامغناطيسية والتي توضح أن البرم واطئ وأن الشكل المقترح هو ثماني السطوح غير المنتظم وهو معقد مشوه ونوع التشوه هو (Z-out) وذلك لوجود الكترون واحد منفرد في غلاف 3d ويؤخذ الترتيب $(t_2g^5 eg^0)$ وأن تهجين الذرة المركزية لأيون الحديد ثنائي التكافؤ هو d^2sp^3 وهو من معقدات الأوربيبتال الداخلي (186,185,164,163)

Cobalt(III) - Complex

3-9-3:- معقد الكوبلت(III)

أكدت قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد الكوبلت(III) بأن هذا المعقد ذو صفات دايا مغناطيسية وهو يأخذ الترتيب الإلكتروني $(t_2g^6 eg^0)$ وهذا يشير إلى أن أيون الكوبلت(II) يتأكسد إلى أيون الكوبلت(III) بعملية الأكسدة حيث تغير حالة الأكسدة بوجود الهاء والتي تظهر في المحلول المائي لملح الكوبلت الثنائي بالأكسدة التلقائية إلى الكوبلت الثلاثي بوجود ليكاند قوي مثل مركبات الثيازوليل آزو والتي وجدت في هذا المعقد وهي ذات البرم واطئ وأن الشكل المقترح لهذا المعقد ثماني السطوح المنتظم وتهجين الذرة المركزية هو d^2sp^3 وهو من معقدات الأوربيبتال الداخلي (188,187,106).

Nickel(II) - Complex

4-9-3:- معقد النيكل(II)

تم قياس الحساسية المغناطيسية لمعقد النيكل(II) وكانت قيمة العزم المغناطيسي هي $\mu_{\text{eff}}=2.8 \text{ BM}$ هذا يدل على وجود صفة البارامغناطيسية وأن السبب يعود إلى وجود الكترونين منفردين غير مشاركين وهو ذو برم عالٍ وقد أخذ معقد النيكل(II) شكل ثماني السطوح المنتظم ذي الترتيب $(t_2g^6 eg^2)$ وأن تهجين الذرة المركزية هو SP^3d^2 ويدعى معقد أوربيبتال خارجي وهذا يتفق مع ما ورد في الأدبيات الخاصة بمعقدات النيكل(II) ثماني السطوح (191,190,189).

Copper(II) - Complex

5-9-3:- معقد النحاس(II)

إن قيمة العزم المغناطيسي لمعقد النحاس(II) دلت على أن هذا المعقد له صفات بارامغناطيسية وإن قيمة العزم المغناطيسي المؤثر كانت $\mu_{\text{eff}}=1.72 \text{ BM}$ تعود لوجود الكترون واحد منفرد في الغلاف 3d وأن الشكل المقترح لهذا المعقد هو ثماني السطوح المشوه (Z-in أو Z-out) وتمتلك الترتيب $(t_2g^6 eg^3)$ ذو التهجين SP^3d^2 وهو معقد أوربيتال خارجي^(193,192,185).

3-9-6:- معقدات الخارصين (II) والكادميوم (II) والزنك (II)

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

إن قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات أعلاه أعطت قيم عزوم مغناطيسية أقل من الواحد وهذا يدل على أن هذه المعقدات لها صفات دايا مغناطيسية وأن الشكل الهندسي المقترح لها هو ثماني السطوح المنتظم للخارصين والكادميوم والزنك ثنائية التكافؤ لوجود عشرة الكترونات في الغلاف d وتمتلك الترتيب $(t_2g^6 eg^4)$ وأن تهجين الذرة المركزية لهذه المعقدات هو SP^3d^2 وجميعها معقدات أوربيتال خارجي^(194,188,165,163). تم إدراج نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية المحضرة التي شملتها الدراسة في الجدول (3-10).

Electron Spectra

3-10:- الأطياف الإلكترونية

تتميز محاليل معقدات العناصر الانتقالية بألوانها البراقة واللماعة لهذا تظهر مناطق امتصاص في المنطقة المرئية من الطيف ويرافقها مناطق امتصاص أخرى في المناطق القريبة من المنطقة تحت الحمراء والمناطق ما فوق البنفسجية وذلك بسبب احتواء الذرات لهذه العناصر أو أيوناتها على مستويات ثانوية (d) الممتلئة جزئياً بالإلكترونات^(196,195). يمكن تصنيف الامتصاصات في الأطياف الإلكترونية إلى ما يلي: -

Ligand Spectra

3-10-1:- أطياف الليكاند

تحتوي الجزيئات العضوية غير المشبعة على أوربيتالات مضادة للتأصر (π^*) ذات درجة استقرار واضحة وتكون جاهزة لاستيعاب الإلكترونات وعند سلوك هذه الجزيئات كليكاندات في معقدات الفلزية

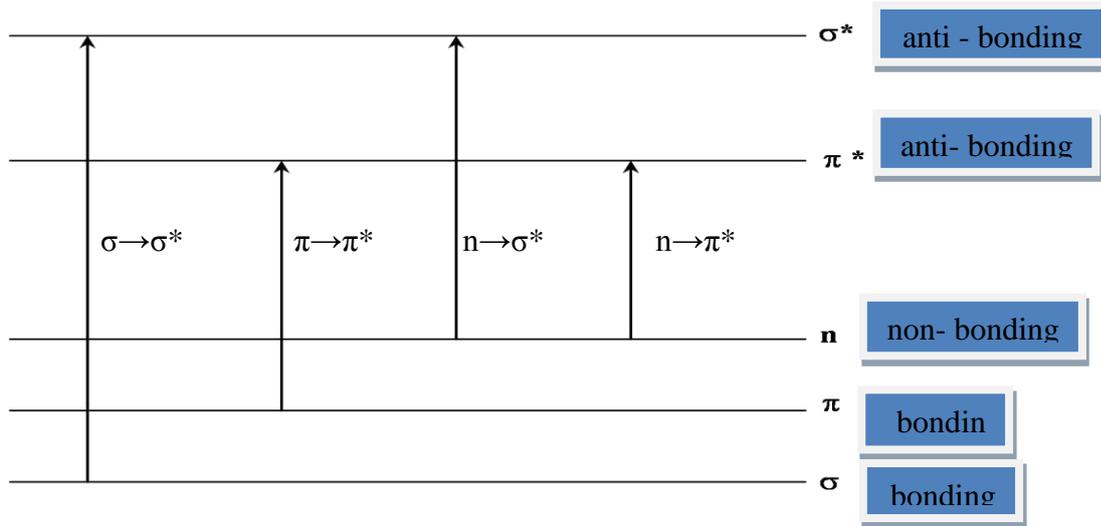
الانتقالية تظهر قمم امتصاص قوية ومتميزة في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف بسبب الانتقالات المسموحة ($\pi \rightarrow \pi^*$) حيث توجد أربعة أنواع من الامتصاص التابعة لطيف الليكاند نتيجة للانتقالات الآتية:-

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

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

ج:- انتقالات $n \rightarrow \pi^*$: هذا النوع من الانتقالات يحصل في المركبات غير المشبعة التي تحتوي على أصرة مزدوجة أو ثلاثية تشترك معها ذرة غير متجانسة حاملة لزوج إلكتروني منفرد غير مشترك في التآصر أو مقترنة بالأصرة المزدوجة، هذا النوع من الانتقالات يحتاج إلى طاقة أقل من طاقة الانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ ، ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات المحتوية على مجموعة (C=N) مثل مشتقات النيازول والأميدازول والبنزوأמידازول ومشتقات البريديين و 1-10- فينانثرولين.

د:- انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$: يحصل هذا النوع من الانتقالات في المركبات غير المشبعة التي تحتوي على أواصر مزدوجة أو ثلاثية، ومن الأمثلة على هذه المركبات الأوليفينات والدايينات والأنظمة الأروماتية، ويوضح الشكل (3-9) هذه الأنواع من الانتقالات وكما يلي (197)



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

Charge Transfer Spectra

2-10-3: أطيف نقل الشحنة

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

Counter ion Spectra

3-10-3: أطيف الأيون المرافق

تنتج هذه الأطيف من ارتباط أيون المعقد موجباً أو سالباً بأيون مرافق (counter ion) ذي حجم كبير مثل أيون النترات أو الكبريتات أو البيركلورات وغيرها ولكن يفضل استبعاد مثل هذه الأيونات تجنباً للتدخلات الطيفية عند الرغبة في تعيين طيف الأيون الفلزي.

d-d Transition Spectra

4-10-3: أطيف انتقال d-d

تنتج هذه الأطيف من خلال إثارة الكترون بين مستويين للطاقة يتمثلان كلاهما بأوربيتالات (d) للفلز ويعتبر هذا النوع من الانتقالات غير المسموح بها بحسب قاعدة لابورت (Laporte Rule) لذلك تكون قمع هذا النوع من الانتقالات ضعيفة تظهر في المنطقة المرئية من الضوء، إذ يعتمد الطيف الذي يظهره المعقد

على طاقة انحلال المستوي الثانوي (d) وعلى عدد الإلكترونات التي تشغلها الأوربيتالات المذكورة ويضاف لها حالة الأكسدة للأيون الفلزي وعدد وأنواع الليكاندات المشاركة في تكوين المعقد والشكل الفراغي له (198).

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

تم دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند الحر (DMeTABP) بتركيز 1×10^{-3} مولاري في مذيب الإيثانول المطلق عند المدى (200-1100) نانومتر وفي درجة حرارة الغرفة حيث أظهر الطيف الإلكتروني لليكاند الحر (DMeTABP) قمتين عند 242 نانومتر (41322) سم⁻¹ و 468 نانومتر (22831) سم⁻¹ تكون القمة الأولى تابعة للانتقال الإلكتروني $\pi-\pi^*$ لحلقة الثيازول (199)، والقمة الثانية تابعة للانتقال الإلكتروني $n-\pi^*$ يحدث هذا الانتقال لوجود مجموعة تحتوي على أصرة مزدوجة، بالإضافة إلى وجود ذرة مغايرة (-C=N) في حلقة الثيازول بالإضافة إلى نقل الشحنات بين الجزيئات المأخوذة من الحلقة الفينولية إلى حلقة الثيازول من خلال مجموعة أزو (-N=N-). ويوضح الجدول (3-11) جميع الانتقالات الإلكترونية لليكاند (DMeTABP) ومعقداتها الفلزية قيد الدراسة. (201,200)

Manganes(II) - Complex

5-10-3:- معقد المنغنيز (II)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد المنغنيز (II) ثلاث قمم امتصاص كانت عند 329 نانومتر (30395) سم⁻¹ وهي تعود إلى انتقال الإلكتروني داخل الليكاند (Center Ligand) أما الانتقالان 362 نانومتر (27624) سم⁻¹ ، 538 نانومتر (18587) سم⁻¹ فهما يعودان إلى $^2A_{1g} \rightarrow ^2T_{1g(P)}(U_1)$ و $^2A_{1g} \rightarrow ^2T_{1g(G)}(U_2)$ على التوالي في بيئة ثماني السطوح. (203,202,164)

Ferric (III) - Complex

6-10-3:- معقد الحديد (III)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الحديد (III) ثلاث قمم امتصاص عند 332 نانومتر (30120) سم⁻¹ 504 نانومتر (19841) سم⁻¹ 970 نانومتر (10309) سم⁻¹ تعود إلى انتقالات

داخل الليكاند ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g(G)} (\nu_1)$ ، و ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$ ، ${}^4A_{1g(G)} (\nu_2)$ ، ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g(p)} (\nu_3)$ التوالي في الشكل الهندسي ثماني السطوح. (202,184,163,106)

Cobalt(III) – Complex

7-10-3:- معقد الكوبلت(III)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت(III) أربع قمم امتصاص حيث ان القمة الأولى عند 328 نانومتر (30488) سم⁻¹ وهي تعود الى انتقالات داخل الليكاند ، وحزمة الامتصاص الثانية عند 362 نانومتر (27624) سم⁻¹ وهي تعود الى ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g(p)} (\nu_3)$ وكما أظهر هذا المعقد حزمتين أخريين وهما الحزمة الثالثة عند 588 نانومتر (17007) سم⁻¹ والرابعة عند 972 نانومتر (10288) سم⁻¹ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g(F)} (\nu_1)$ و ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g(F)} (\nu_2)$ تعود الى الانتقالات على التوالي ويعطي الشكل الهندسي ثماني السطوح. (204,203,202)

Nickel(II) – Complex

8-10-3:-معقد النيكل(II)

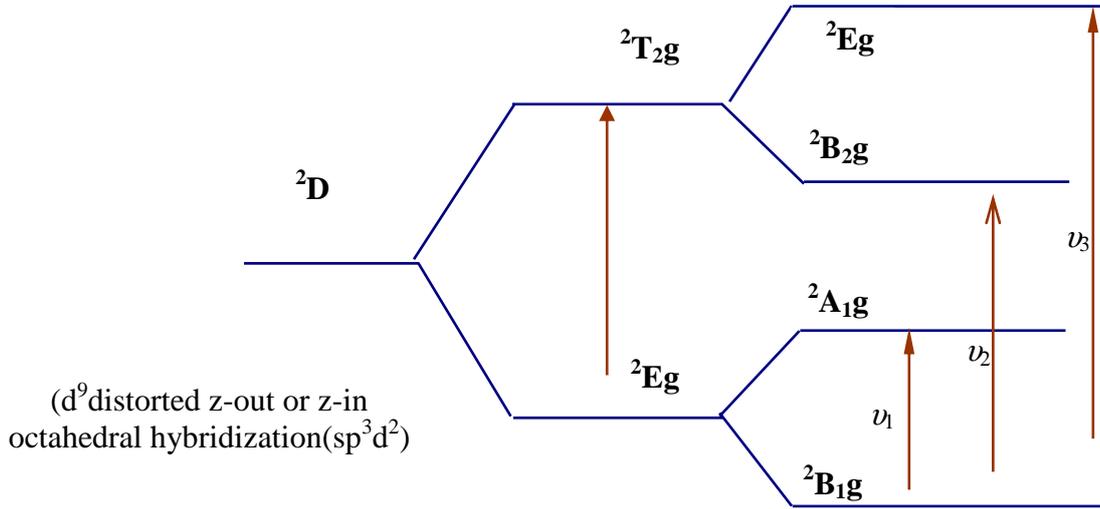
أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل(II) أربع قمم امتصاص تكون القمة الاولى متوسطة و واسعة عند 976 نانومتر (10246) سم⁻¹ وهي تعود الى الانتقال ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g(F)} (\nu_1)$ أما القمة الثانية فحادة وواسعة عند التردد 642 نانومتر (15576) سم⁻¹ وهي تعود الى الانتقال ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(F)} (\nu_2)$ بينما القمة الثالثة ظهرت عند التردد 362 نانومتر (27624) سم⁻¹ وهي تعود الى الانتقال ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(p)} (\nu_3)$ أما القمة الرابعة فظهرت عند التردد 321 نانومتر (31153) سم⁻¹ يعود إلى انتقال داخل الليكاند (Center Ligand) وأن المعقد أعلاه يمتلك الشكل الفراغي ثماني السطوح .

Copper(II)-Complex

9-10-3:- معقد النحاس(II)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد النحاس(II) ذي اللون الأرجواني الغامق قمة امتصاص واحدة عريضة متماثلة في المنطقة 665 نانومتر (15038) سم⁻¹ عرض القمة يدل على ثلاثة انتقالات الكترونية هي ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g} (dx^2-y^2 \rightarrow dz^2) (\nu_1)$ ، ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g} (dx^2-y^2 \rightarrow dyz^2) (\nu_2)$ و

${}^2B_{1g} \rightarrow 2B_{2g}$ (charge transfer)_(u3) التي تكون متشابهة في الطاقة و تعطي حزمة امتصاص عريضة واحدة تعود الى الانتقال ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ وأن سبب عرض القمة ربما يعود الى تأثيرات جان تيلر. كل هذه البيانات اقترحت أن الشكل الهندسي هو ثماني السطوح المشوه لمعقد النحاس (II) ونوع التشوه هو إما مضغوط (Z-in) أو مجرور (Z-out)^(203,202,189,164). وكما موضح في الشكل (10-3).



شكل (10-3): الانتقالات الإلكترونية لمعقدات (d^9) ثمانية السطوح المشوهة

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

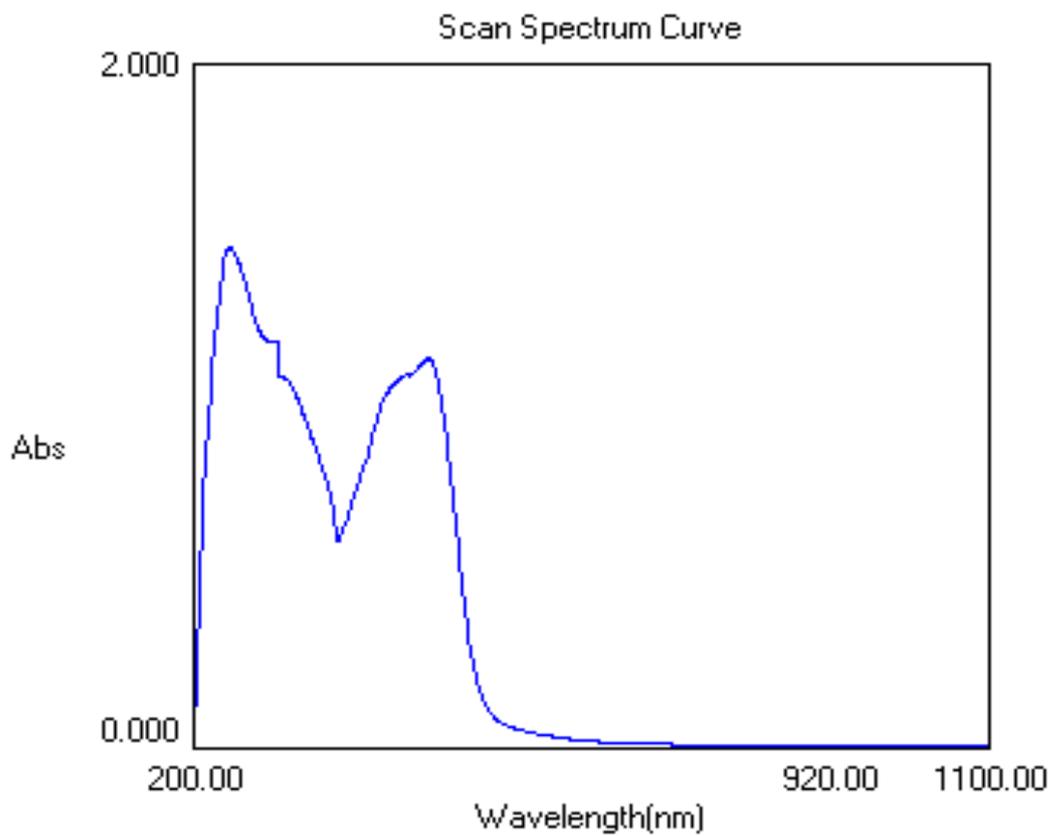
Zn(II),Cd(II) and Hg(II) Complexes

تم دراسة الأطياف الإلكترونية لمعقدات الخارصين(II) و الكادميوم (II) و الزئبق(II) في الإيثانول المطلق وبتركي 1×10^{-3} مولاري وقد تبين أن أطيف هذه المعقدات لا تعطي انتقالات d-d وذلك لأنها تمتلك (d^{10}) في غلاف تكافؤها الخارجي ولكن أعطت قمم امتصاص عند 638 نانومتر (15674 سم^{-1}) و 615 نانومتر (16260 سم^{-1}) و 534 نانومتر (18726 سم^{-1}) لكل من معقدات الخارصين (II) و

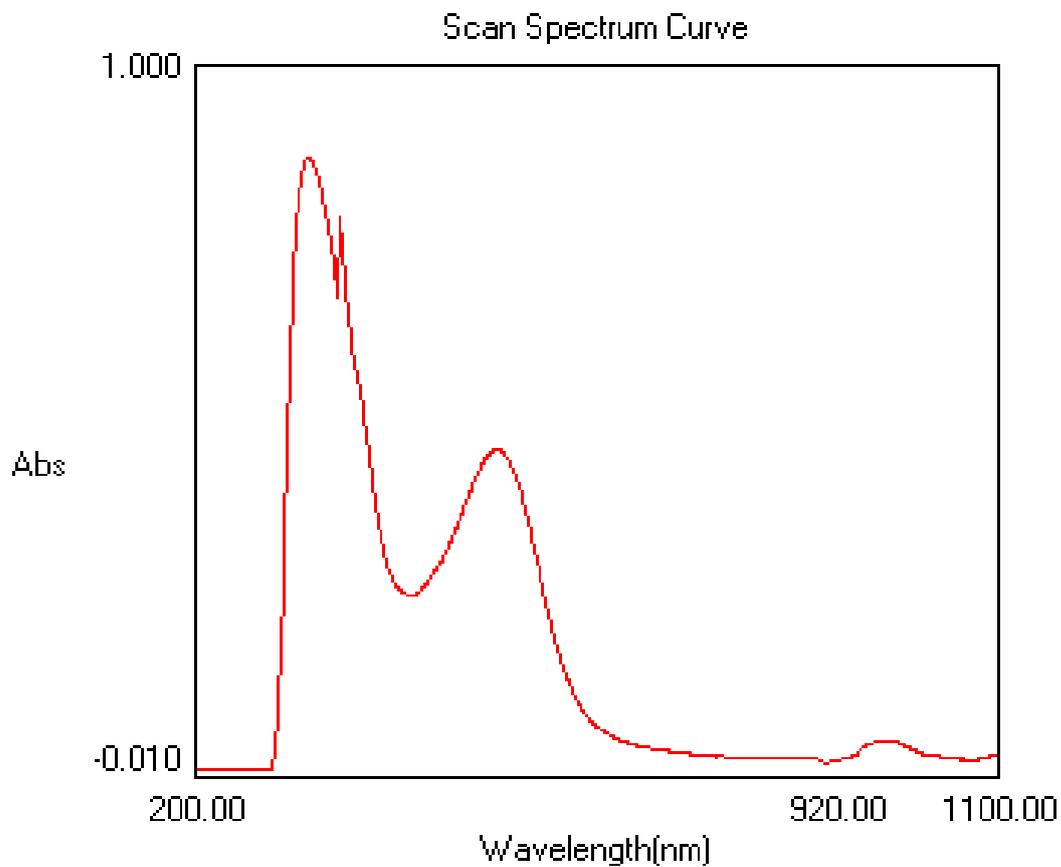
الكادميوم(II) و الزئبق (II) على التوالي وهي تعود إلى الانتقالات (M→L,CT)^(205,202,164).

جدول (3-10): الأطياف الإلكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتجهين للمعقدات الفلزية لليكاند (DMeTABP) قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر

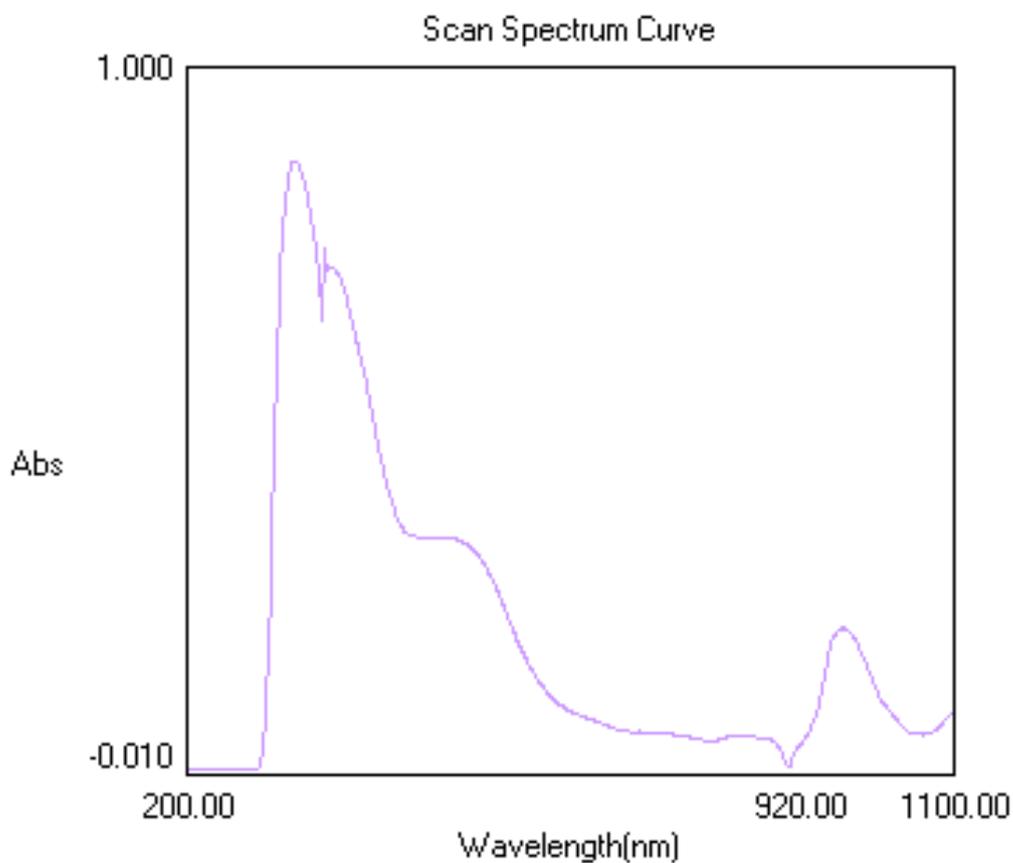
Compounds	λ_{\max} (nm)	Absorpt ion Bands (cm^{-1})	Transitions	μ_{eff} (B.M)	Geometry	Hybridization
Ligand=HL (DMeTABP)	438	22831	$n \rightarrow \pi^*$	-----	-----	-----
	242	41322	$\pi \rightarrow \pi^*$			
[Mn(L) ₂]	538	18587	${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g(p)}(\nu_1)$	1.79	Octahedral (distorted) (Z-out)	d^2sp^3 (Low spin)
	362	27624	${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g(g)}(\nu_2)$			
	329	30395	Center ligand			
[Fe(L) ₂] Cl	970	16309	${}^2A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g(g)}(\nu_1)$	1.83	Octahedral (distorted) (Z-out)	d^2sp^3 (Low spin)
	504	19841	${}^2A_{2g} \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g} (g)(\nu_2)$			
	332	30120	${}^2A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g(p)}(\nu_3)$			
[Co(L) ₂] Cl	972	10288	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g(f)}(\nu_1)$	Dia	Octahedral (Regular)	d^2sp^3 (Low spin)
	588	17007	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g(f)}(\nu_2)$			
	362	27624	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g(p)}(\nu_3)$			
	328	30488	Center ligand			
[Ni(L) ₂]	976	10246	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g(f)}(\nu_1)$	2.86	Octahedral (Regular)	Sp^3d^2 (high spin)
	642	15576	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(f)}(\nu_2)$			
	362	27624	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(p)}(\nu_3)$			
[Cu(L) ₂]	543	18416	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	1.72	Octahedral (distorted) (Z-in, Z-out)	Sp^3d^2
[Zn(L) ₂]	638	15674	$d\pi(\text{Zn})^{+2} \rightarrow \pi^*(L)$	Dia	Octahedral (Regular)	Sp^3d^2
[Cd(L) ₂]	615	16260	$d\pi(\text{Cd})^{+2} \rightarrow \pi^*(L)$	Dia	Octahedral (Regular)	Sp^3d^2
[Hg(L) ₂]	534	18726	$d\pi(\text{Hg})^{+2} \rightarrow \pi^*(L)$	Dia	Octahedral (Regular)	Sp^3d^2



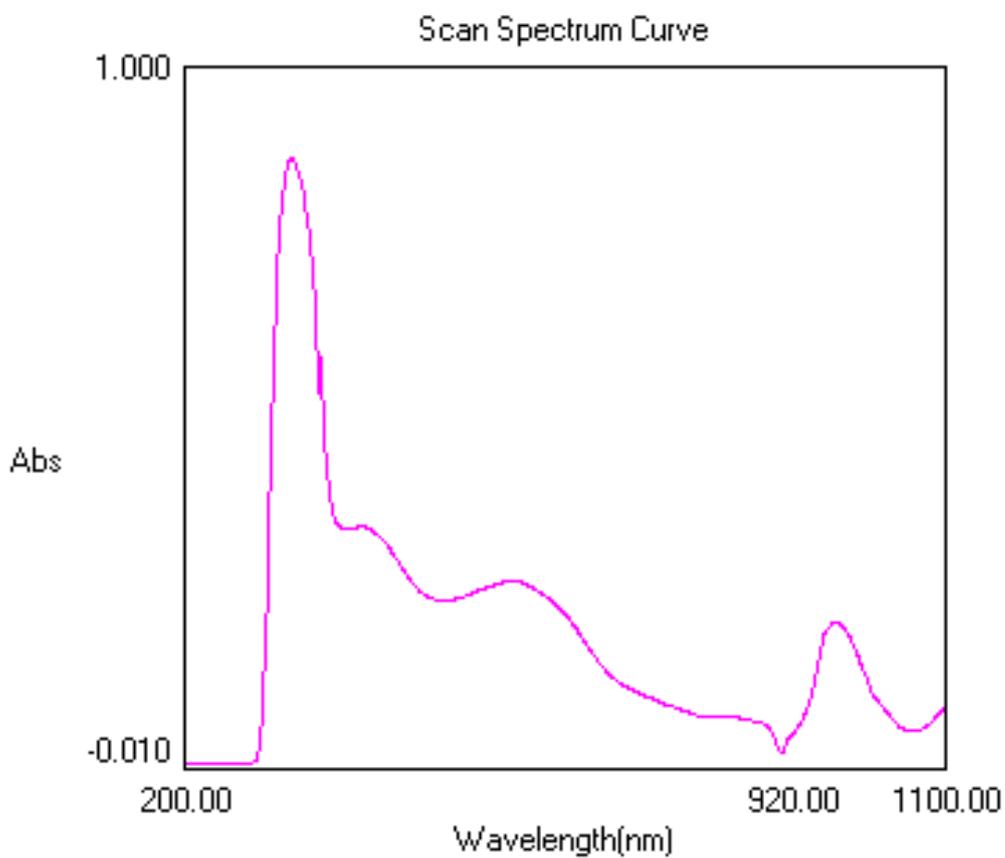
شكل (3-11): طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (DMETABP)



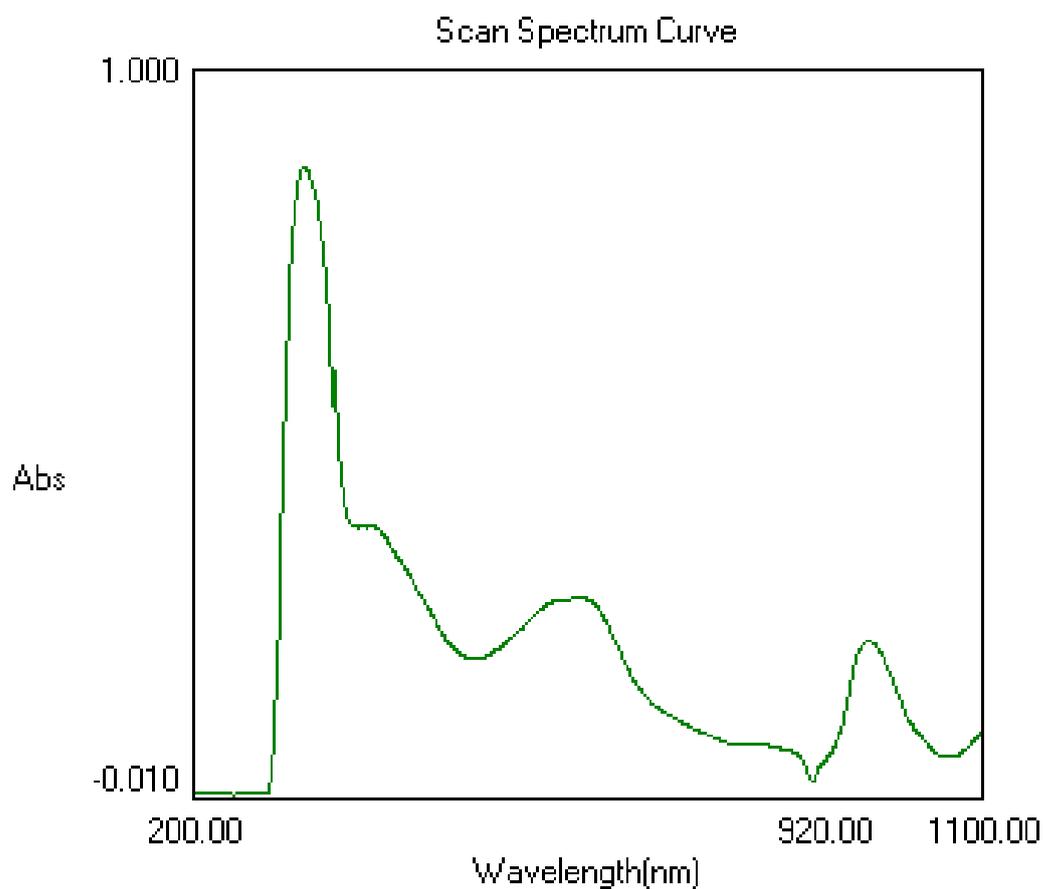
شكل (3-12): طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد المنغنيز (II) ، $[Mn(L)_2]$



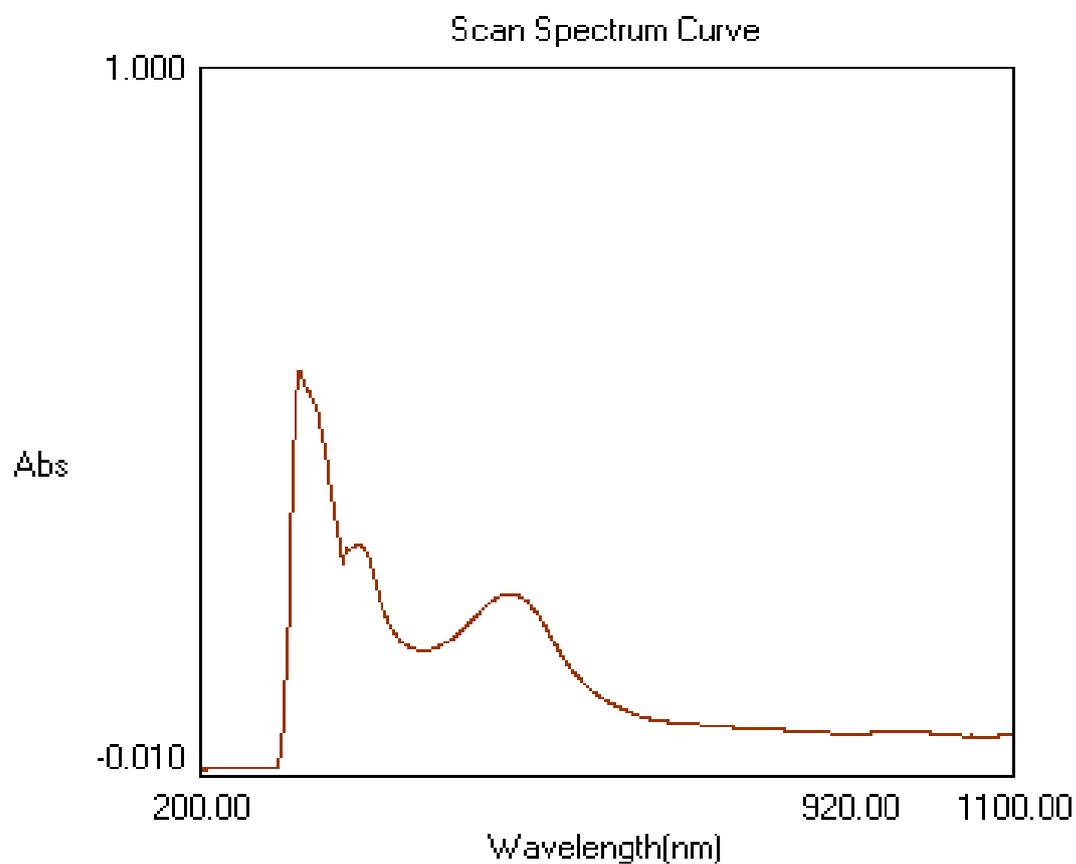
شكل(3-13): طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الحديد(III) ، $[\text{Fe}(\text{L})_2]\text{Cl}$



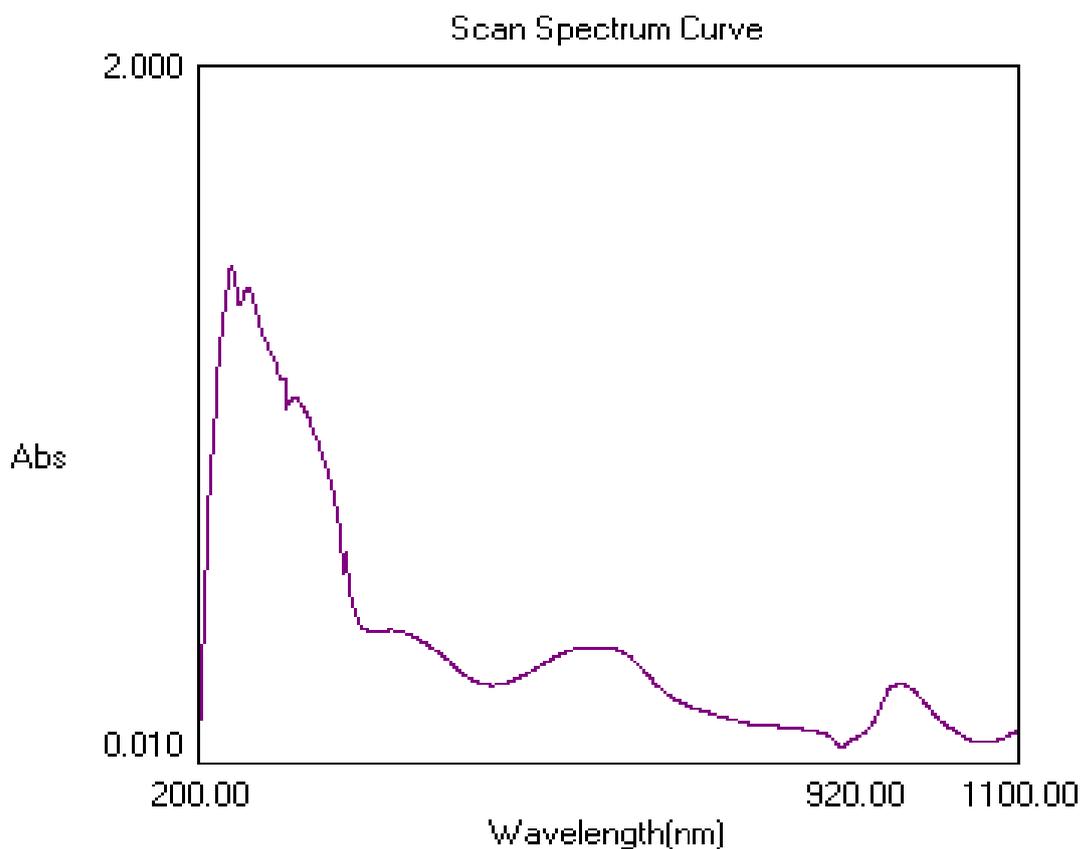
شكل(3-14): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت(III) ، $[\text{Co}(\text{L})_2].\text{Cl}$



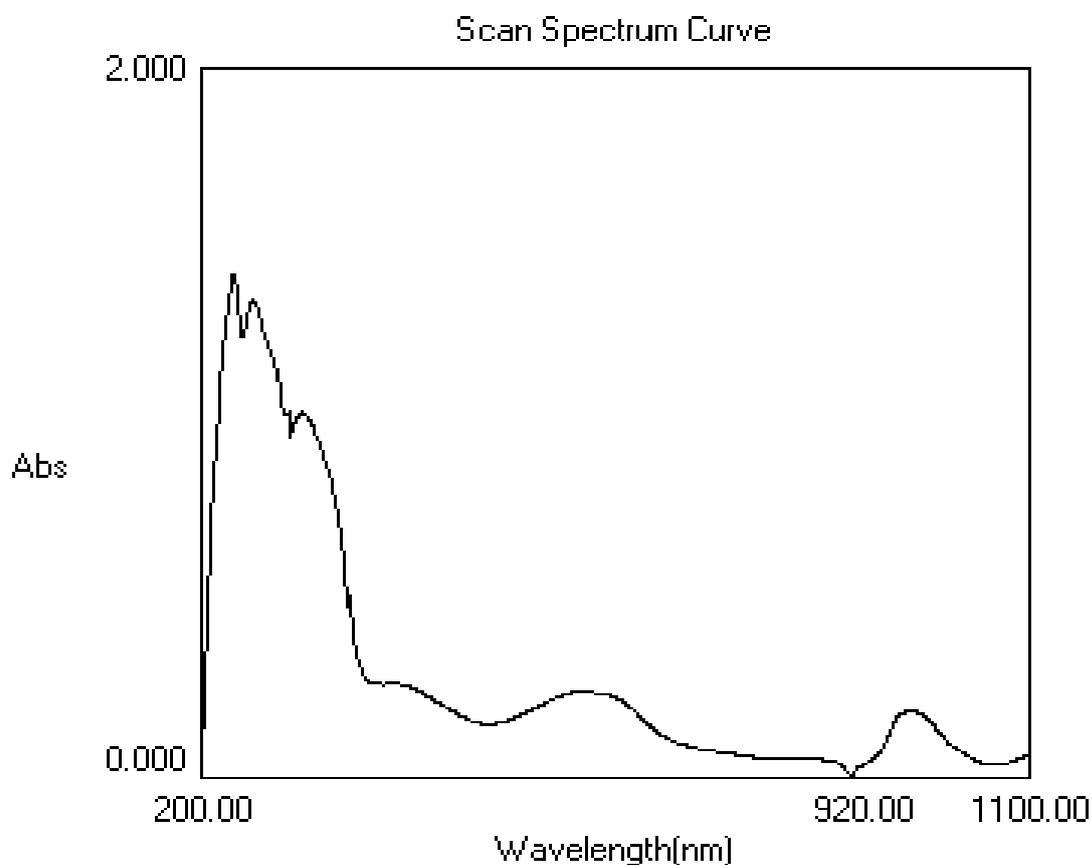
شكل(3-15): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل (II) ، $[Ni(L)_2]$



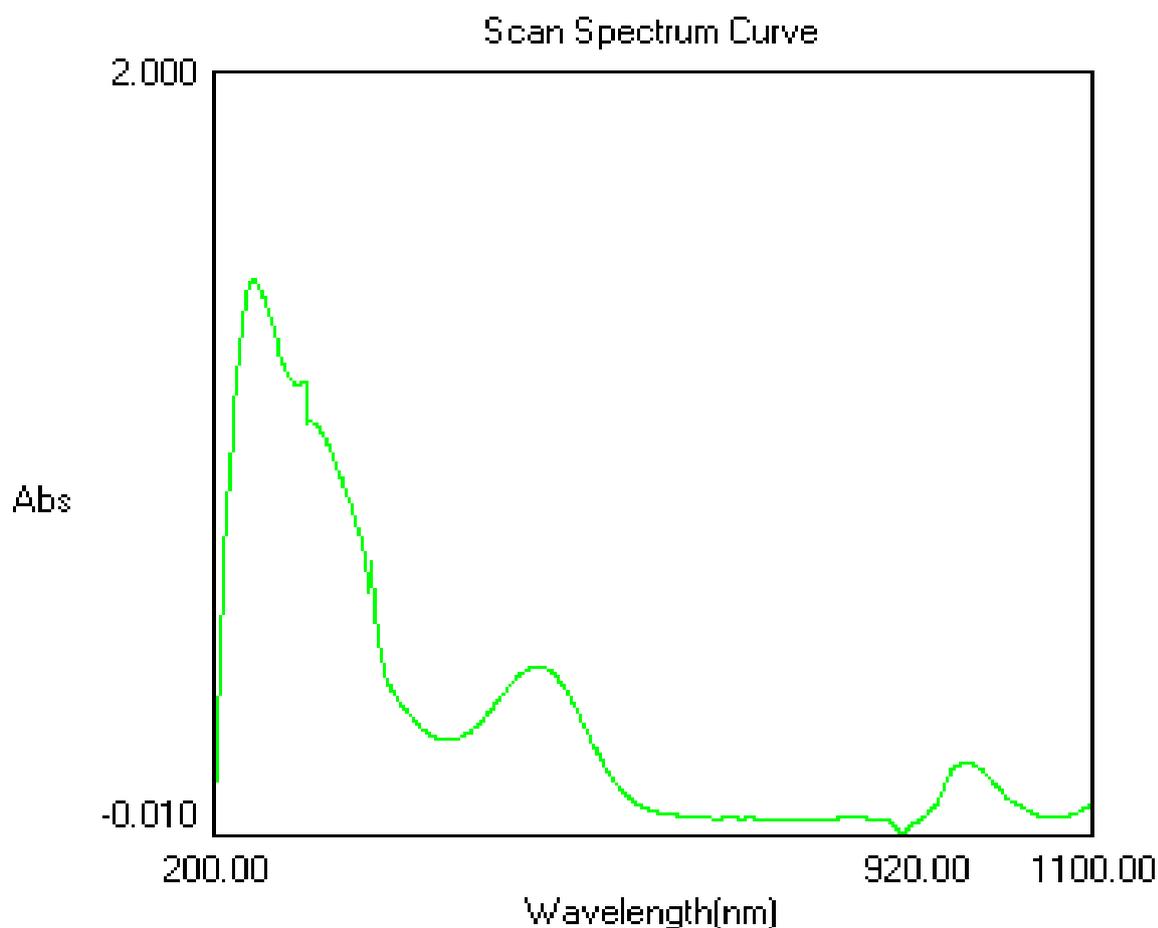
شكل(3-16): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس (II) ، $[Cu(L)_2]$



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



كل (3-18): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكاديوم (II) ، $[Cd(L)_2]$



شكل(3-19): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدن الزئبق (II) ، $[Hg(L)_2]$

لقد بينت دراسة أطيايف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VISB) للمعقدات الصلبة المذابة في الايثانول بتركيز $(2.0 - 1.0) \times 10^{-4}$ مولاري ظهور قمم الامتصاص في المواقع نفسها التي ظهرت فيها قمم امتصاص محاليل مزج الأيونات الفلزية مع الليكاند والمبينة في الفقرة (3-4-4) من هذا الفصل وبالأخص المحاليل الدالة على النسبة المولية المختارة للفلز: الليكاند لكل أيون فلزي ، وعلى العموم فإن جميع هذه المعقدات تظهر امتصاصاً عند الطول الموجي الأعظم λ_{max} أعلى مما هو عليه في الليكاند الحر بما يقارب (66 - 204) نانومتر ، وكما مبين في الأشكال (3-11) إلى (3-19) وهذه النتائج تتفق مع ما ورد في الأدبيات^(206,207) حول حصول إزاحة حمراء في هذا النوع من المعقدات التناسقية.

11-3:- أطياف الأشعة تحت الحمراء

Infrared Spectra

لقد تم تشخيص مواقع الحزم في أطياف المعقدات الفلزية بالاعتماد على ما توافر في الأدبيات⁽²¹³⁻¹⁰⁸⁾ حول مواقع حزم كل من الثيازول ومجموعة الازو الجسرية (-N=N-) و يلاحظ في الأشكال من (3-20) إلى (3-28) أن الحزم في أطياف المعقدات الفلزية قد عانت من تغيرات في الشدة والموقع إذا ما قورنت مع حزم الليكاند الحر (DMeTABP) والموضحة بالشكل (3-21) بالإضافة إلى ذلك حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم وإن هذه التغيرات الحاصلة دليل على حدوث التناسق وتكوين المعقدات التناسقية ، ومن أجل دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الحر المحضر (DMeTABP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة ارتأينا تقسيم الأطياف إلى منطقتين طيفيتين هما المنطقة المحصورة بين 4000-1700 سم⁻¹ والمنطقة المحصورة بين 1700-400 سم⁻¹ .

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

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الأزو (DMeTABP) والموضح بالشكل (3-21) حزمة متوسطة الشدة عند التردد 3367 سم⁻¹ تعزى للأصرة (OH) لمجموعة الهيدروكسيل في الليكاند وأن هذه الحزمة تختفي لجميع أطياف المعقدات الفلزية لليكاند (DMeTABP) دلالة على حدوث تأصر عن طريق مجموعة OH الفينولية بعد ان تفقد بروتونها⁽²¹⁴⁻¹⁰⁶⁾. أظهر طيف الليكاند الحر ثلاث حزم امتصاص ضعيفة عند 3082 سم⁻¹ و 2958 سم⁻¹ و 2920 سم⁻¹ تعود الى الاصرة (C-H) الحلقة الاروماتية و (-CH₂) إلى البنزائل فينول (-CH₃) المرتبطة بحلقة الثيازول على التوالي^(215,163, 106) وهذه الحزم تكون مستقرة في كلا الموقعين لليكاند الحر والمعقدات الفلزية المحضرة .

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

تعتبر هذه المنطقة مهمة جداً في طيف الأشعة تحت الحمراء عند تفسير المعقدات الفلزية كونها تضم معظم حزم الامتصاص العائدة للمجاميع الفعالة في كل من أطياف الليكاند ومعقداته على حد سواء

ومنها مجاميع (N=N) و (C=N) و (C=C) وغيرها من المجاميع الفعالة مضافاً إلى ذلك الاهتزازات العائدة للأصرة (فلز-نتروجين) و (فلز-أوكسجين).

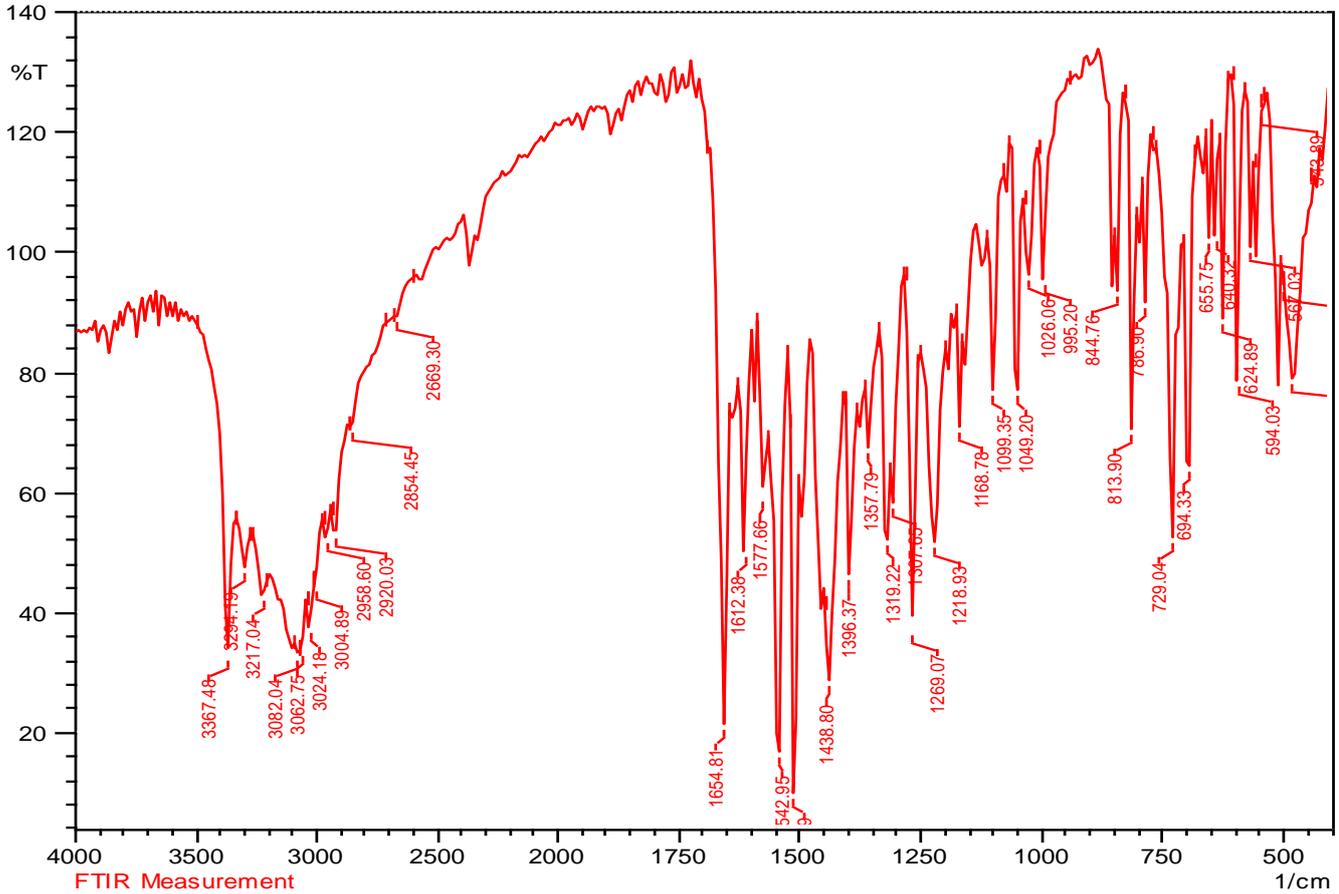
أظهر طيف ليكاند صبغة الثيازوليل الأزو غير متجانس الحلقة (DMeTABP) حزمة امتصاص قوية عند التردد 1612 سم⁻¹ تعود إلى الأصرة (C=N) في حلقة الثيازول⁽²¹⁶⁾ وهذه الحزمة حصل لها تغير طفيف في الموقع والشكل والشدة وحدث إزاحة في الموقع^(216,164,106) وهذا التغير سببه حدوث التآصر بين الايونات الفلزية مع ذرة النتروجين الموجودة في حلقة الثيازول⁽¹¹⁷⁾. كما أظهر طيف الليكاند الحر حزمة امتصاص حادة الشدة عند التردد 1543 سم⁻¹ تعود إلى مجموعة (C=C) في الحلقة الأروماتية. كما أظهر طيف الليكاند حزمة عند التردد 1439 سم⁻¹ وهي تعود إلى مجموعة الأزو (N=N) وقد عانت هذه المنطقة من الطيف تغيرات في أطراف المعقدات الفلزية قيد الدراسة من حيث شكل وشدة ومواقع الحزم فيها مما يدل على إقحام مجموعة الأزو في عملية التناسق مع أيونات العناصر الفلزية عن طريق ذرة النتروجين لمجموعة الأزو القريبة من حلقة الفينيل لتكوين المعقدات الفلزية^(119,218)، كذلك أظهر طيف الليكاند الحر حزمة عند 1249 سم⁻¹ تعود إلى التردد للأصرة (C-S) لحلقة الثيازول التي لا يحدث لها تغير في الشدة والموقع دلالة على عدم اشتراكها بالتناسق^(187,163,106)، كذلك أظهر طيف الليكاند الحر حزمة عند 1099 سم⁻¹ التي تعود إلى التردد (Benz. R. Deff.) بينما أظهر طيف الليكاند الحر حزمتين عند التردد 787 سم⁻¹ و 729 سم⁻¹ تعود إلى (Thia.r.De.ff) .

أظهرت أطراف المعقدات الفلزية ترددات لحزم جديدة لم تظهر في طيف الليكاند الحر عند الترددات (594-505) سم⁻¹ و (455-451) سم⁻¹ حيث تعود هذه الحزم إلى الترددات للأواصر فلز- أوكسجين (M-O) و فلز- نتروجين (M-N) على التوالي^(220,203)، لذلك فإن طيف الأشعة تحت الحمراء يشير إلى كون الليكاند (DMeTABP) يسلك كليكاند ثلاثي السن خلال عملية وهو يتناسق عن طريق ذرة النتروجين لحلقة الثيازول غير المتجانسة وذرة النتروجين لمجموعة الأزو الجسرية القريبة لحلقة الفينيل وذرة الاوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية ليعطي حلقتين فلزيتين خماسيتين مخلبية تؤدي إلى زيادة استقرارية المعقدات الفلزية التناسقية المتكونة .

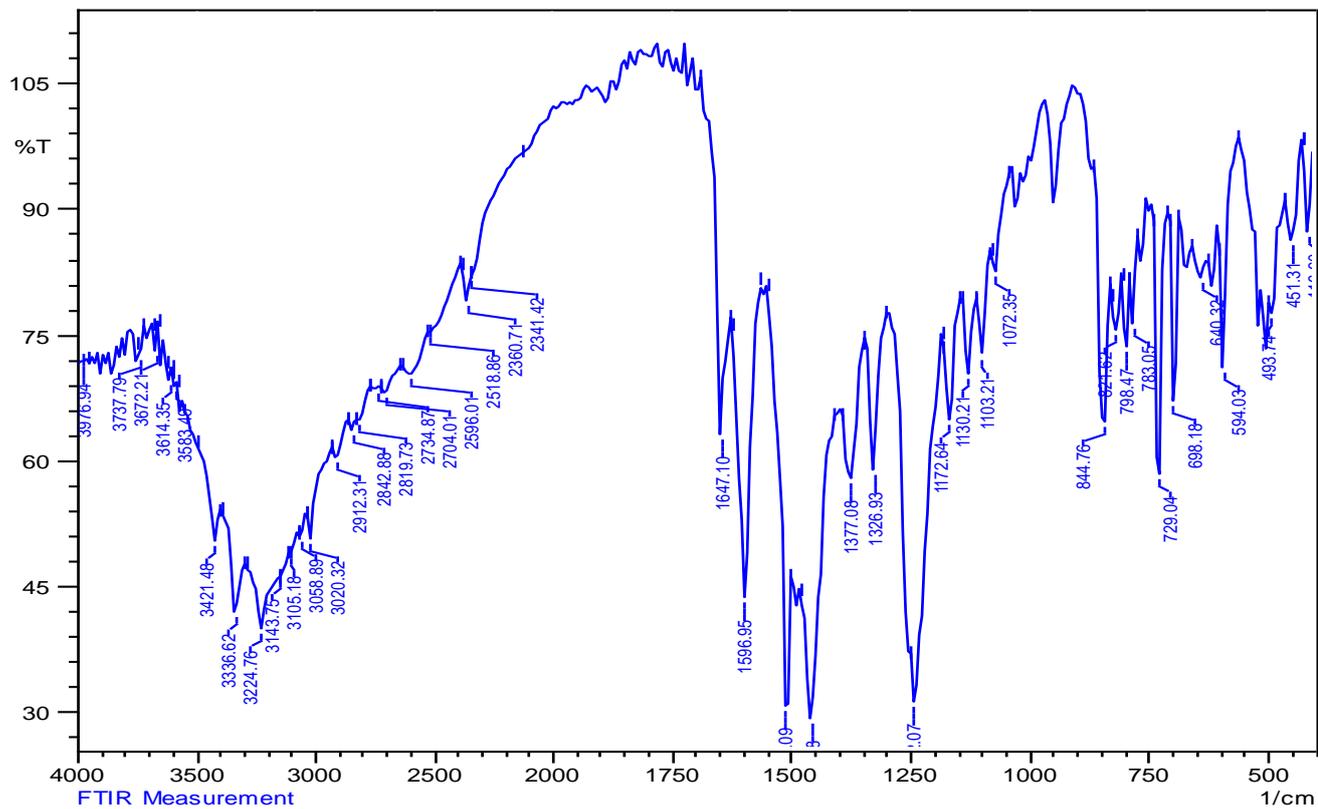
إن التغيرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة والتي يوضحها الجدول (3-11) دليل يضاف إلى

ما سبق من أدلة حول حصول عملية التناسق بين الليكاند والأيونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات

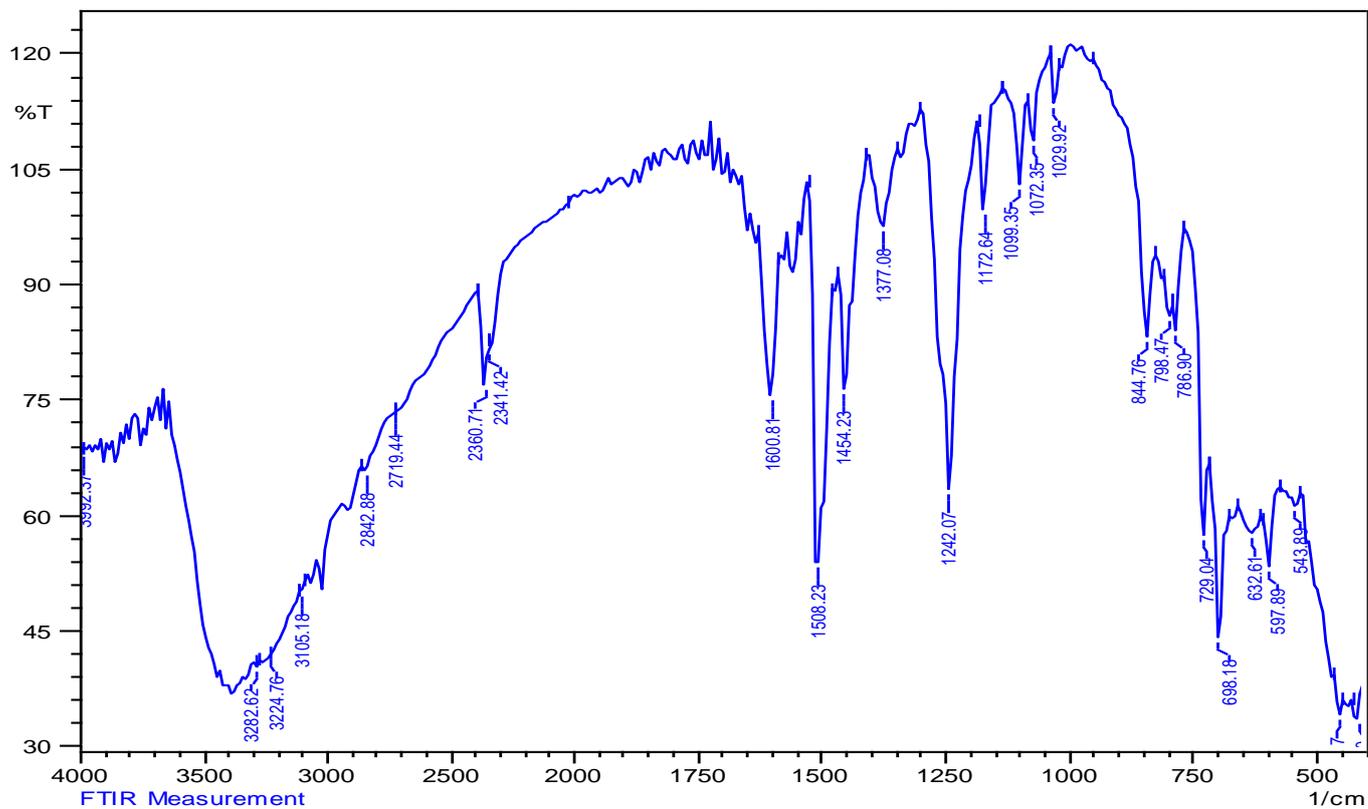
الفلزية.



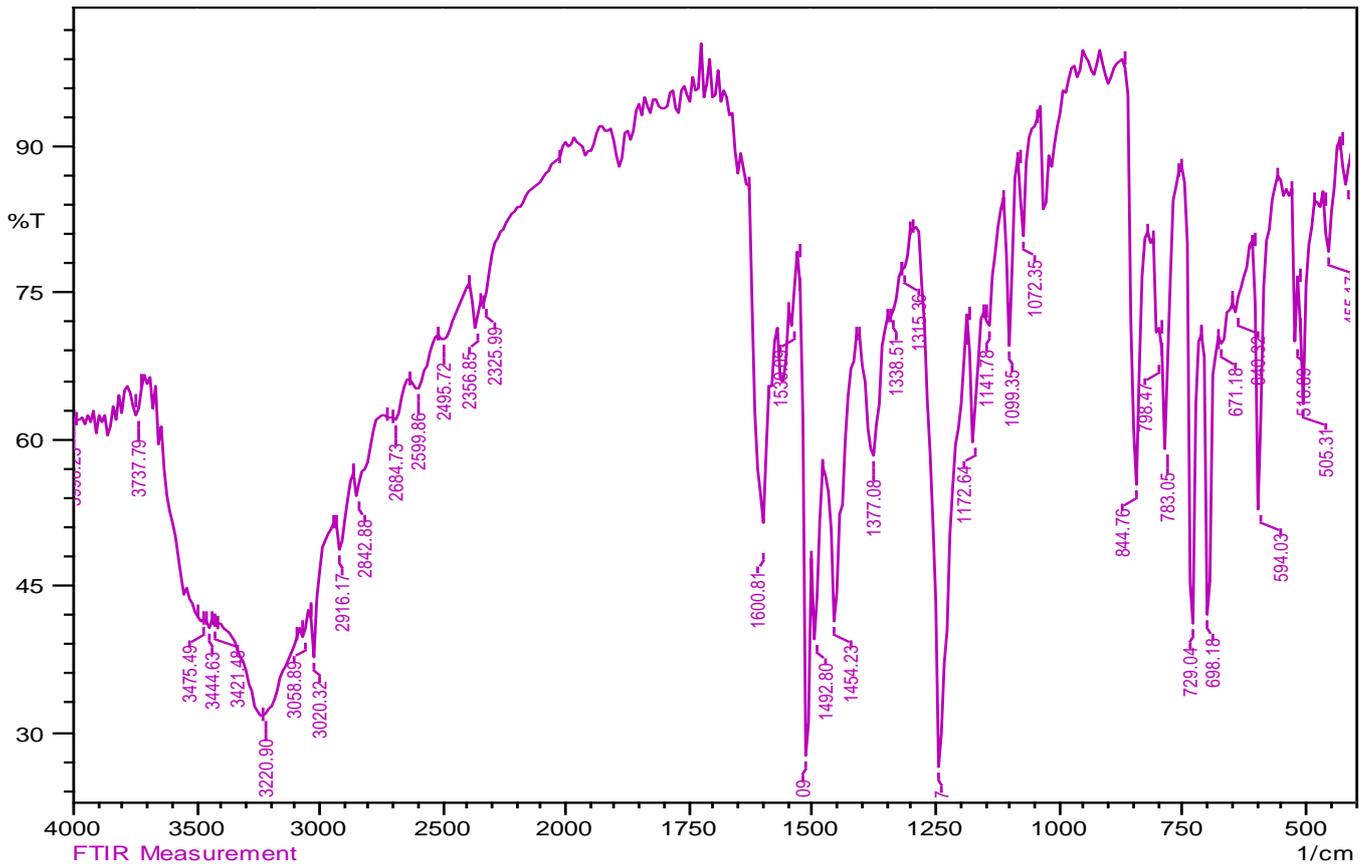
شكل (3-20): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند (DMETABP).



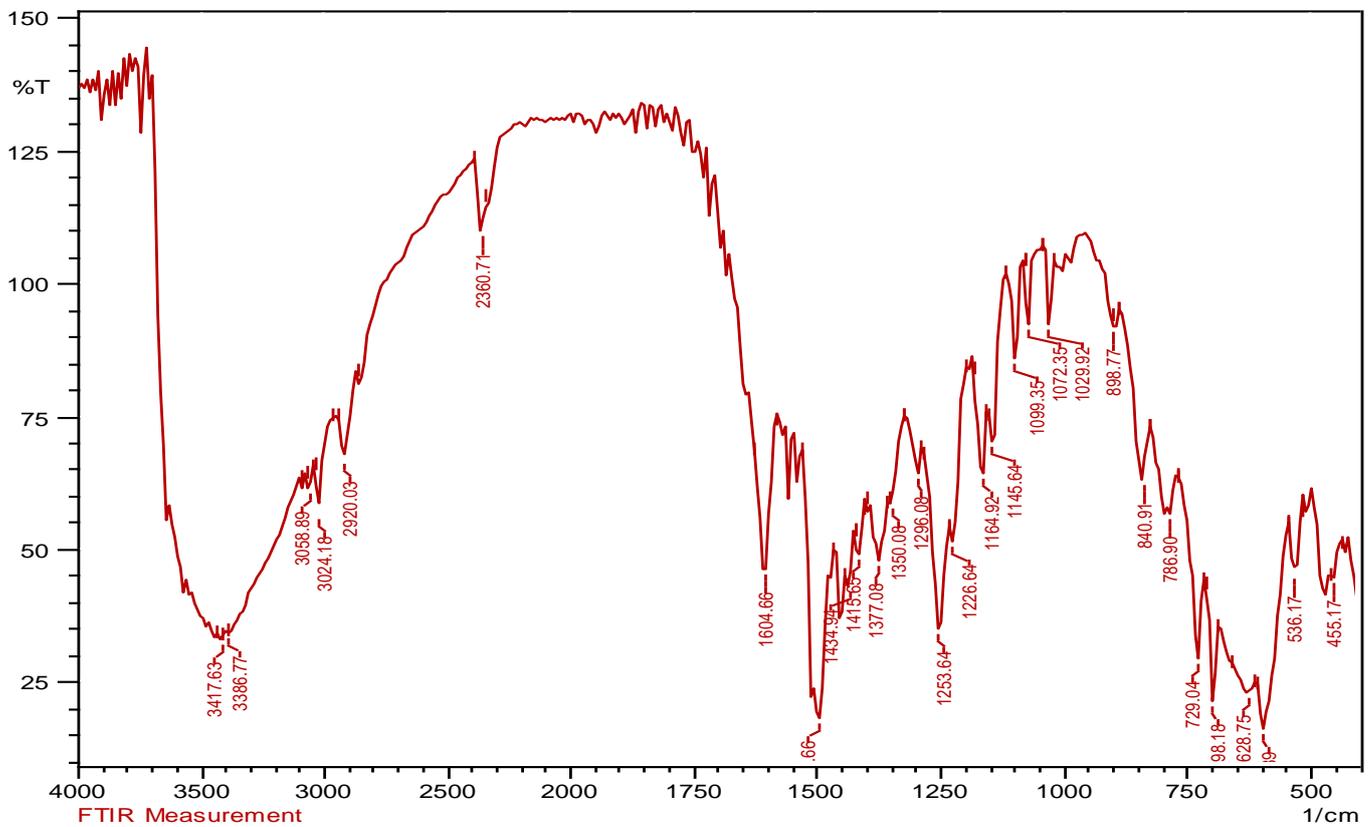
شكل (3-21): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدن المنغنيز (II) ، $[Mn(L)_2]$



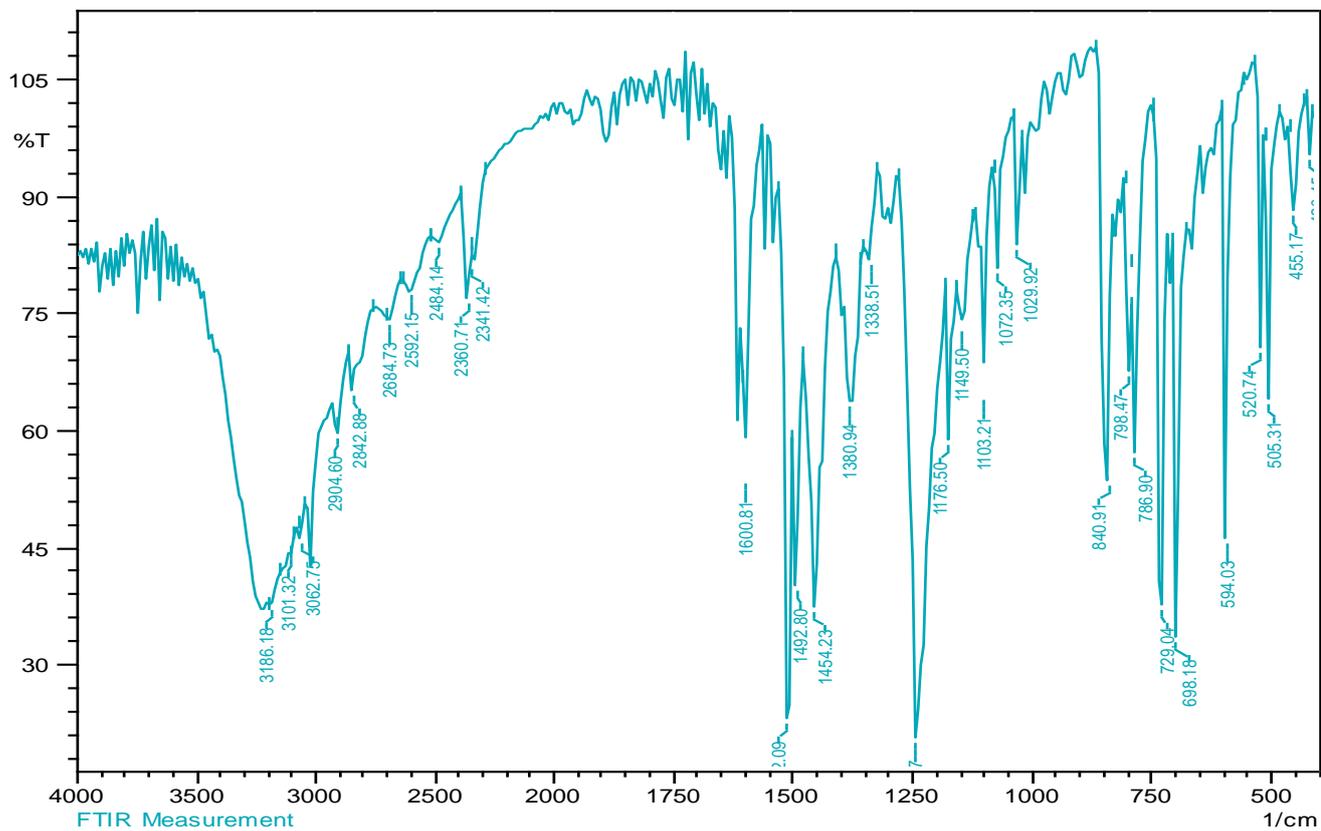
شكل (3-22): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدن الحديد (III) ، $[Fe(L)_2]Cl$



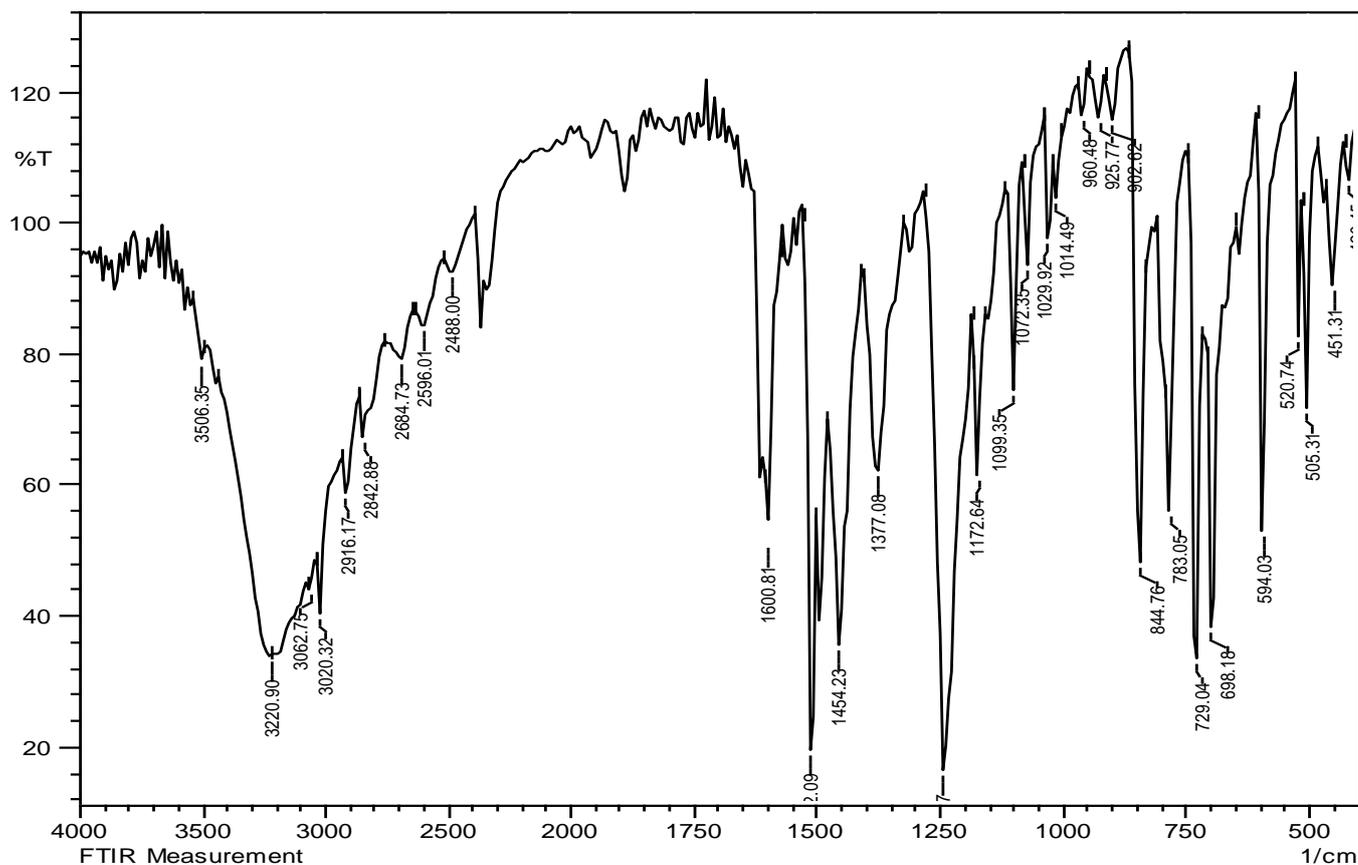
شكل (3-23): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدن الكوبالت (III) ، $[Co(L)_2]Cl$



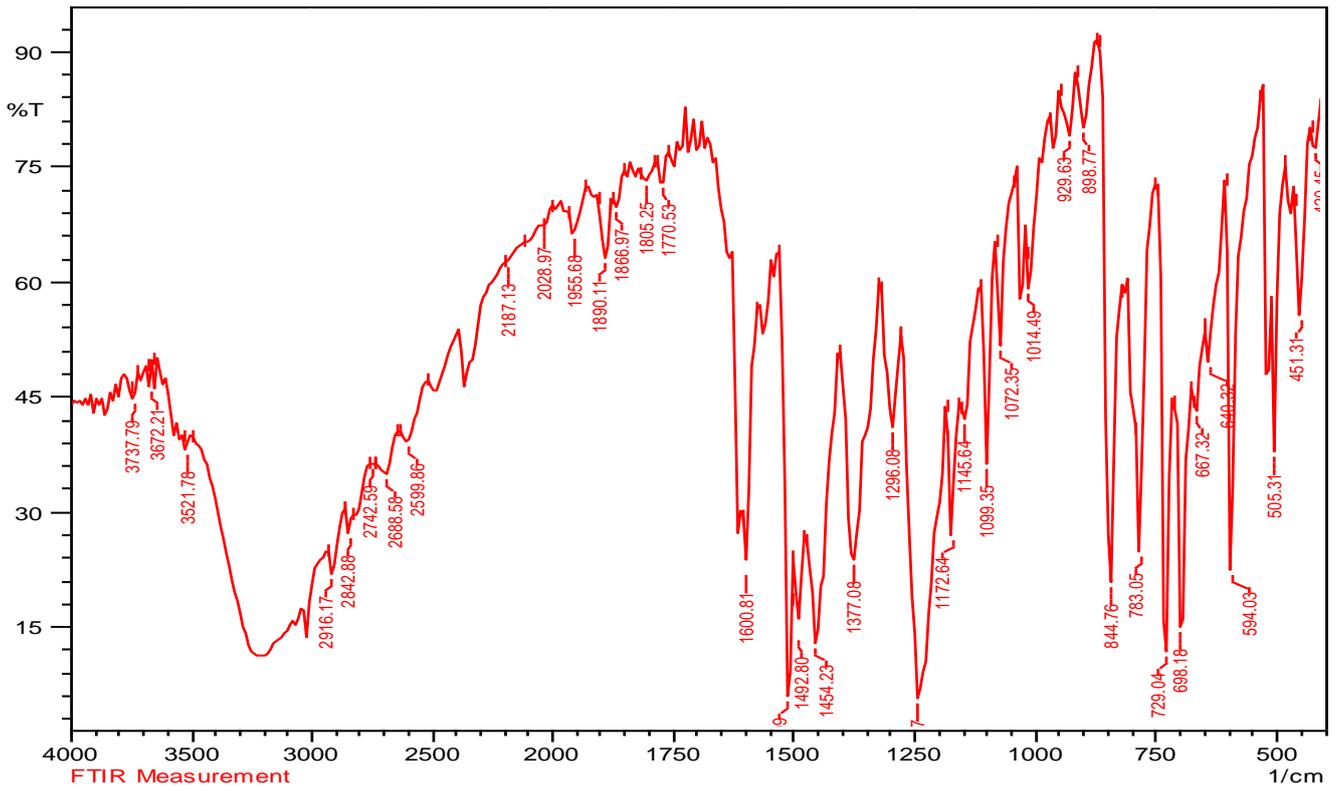
شكل (3-24): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدن النيكل (II) ، $[Ni(L)_2]$



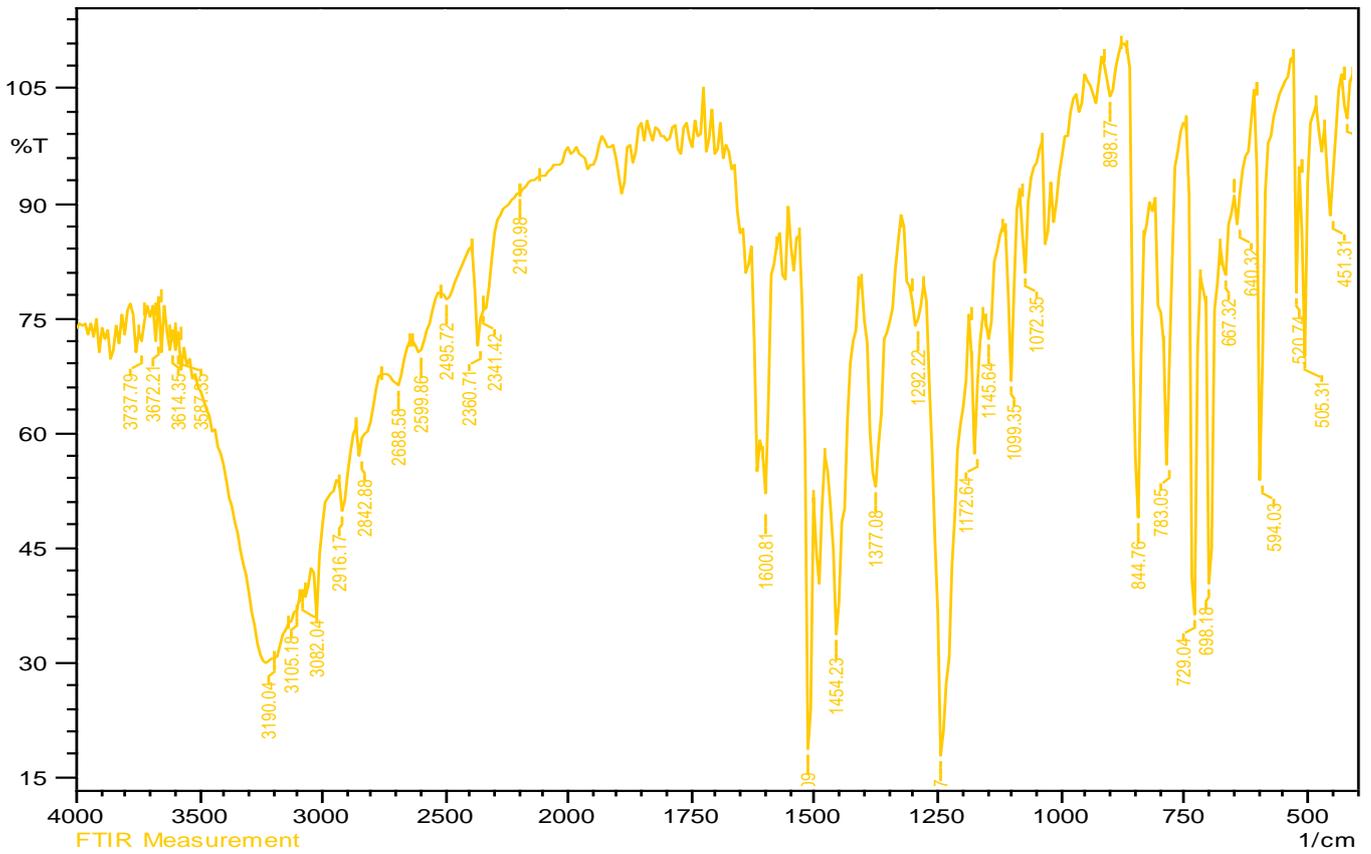
شكل (3-25): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس (II) ، $[Cu(L)_2]$



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



شكل (3-27): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدن الكاديوم (II) ، $[Cd(L)_2]$



شكل (3-28): طيف الأشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعدن الزئبق (II) ، $[Hg(L)_2]$

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

Group	Ligand	Mn(II)	Fe(III)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)
ν (O-H)	3367 m.	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
ν (C-O)	1655 vs.	1647 m.	1653 w.	1635 w.	1658 w.	1635 m.	1636 w.	1635 w.	1635 w.
ν (C=N)	1612 m.	1597 s.	1601 m.br.	1601 m.	1604 m.	1601 s.	1601 m.	1602 s.br.	1601 m.
ν (Ar-ring)	1543 vs.	1512 m.	1508 s.br.	1512 s.	1496 m.br.	1512 Vs.	1512 s.	1512 m.	1512 s.
ν(N=N)	1439 m.br.	1458 m.	1454 m..	1454 m.	1434 w.	1454 m.	1454 m.	1454 m.	1454 m.
ν(C-N=N-C.)	1396 m.	1377 m.	1377 w.	1377 w.br.	1377 w.	1381 m.br.	1377 m.	1377 m.br.	1377 m.br.
ν(C-S.) Thiazole.	1249 s.	1242 s.br.	1242 s.	1242 Vs.	1253 m.br.	1242 Vs.	1242 Vs.	1242 s.br.	1242 vs.
ν (Benz. R. Deff.)	1099 m. 844 m.d.	1103 w. 845 m.	1699 w. 845m.	1099 m. 845 m.	1099 m. 841 w.	1103m. 841 s.	1099m. 845vs	1099m. 845vs.	1099 m. 845 s.
ν(Thia.r.De.ff)	787 m. 729 s.	783w. 729 s.	786w. 729m.	783 m. 729 s.	787 w.d 729 m.	786s. 729vs.	783s. 729vs.	783s. 729s.	783m. 729vs.
ν (M-O)	-----	594 m.	597 w.	565 m.	536 w.	520 m.	520 m.	505 m.	520 w.
ν (M-N)	-----	451 w.	455 w.	455 w.	455 w.	455 w.	451 w.	451 m.	451 w.

HL=ligand (DMeTABP)

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

12-3:- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

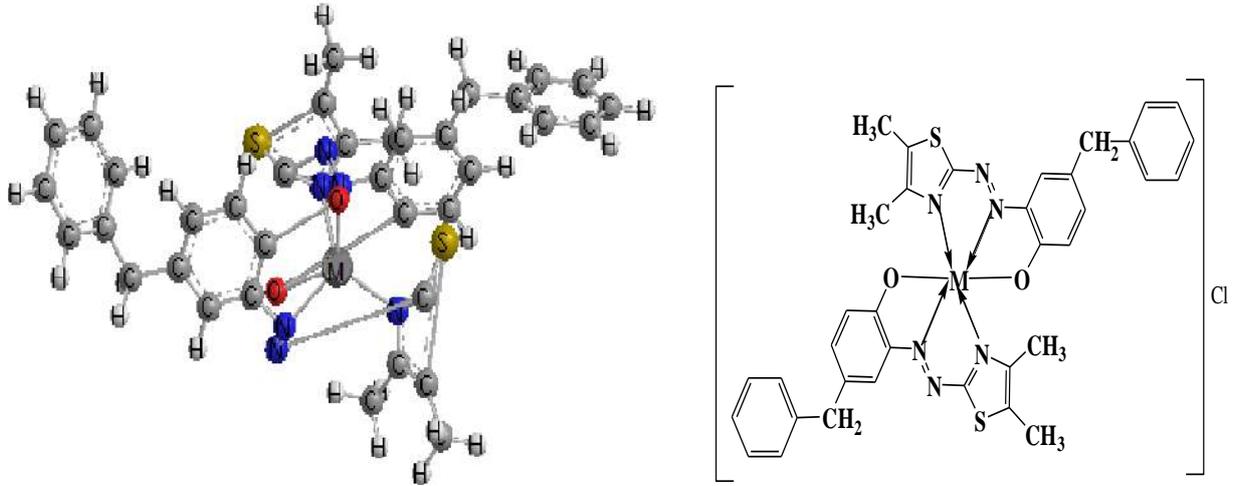
Proposed Structural Formula of complexes

بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع مختلف الأيونات الفلزية من خلال النتائج الطيفية والتحليلية التي تم التوصل إليها فمن المتوقع أن يكون سلوك جزيئة الليكاند (DMeTABP) ثلاثي السن حيث يتناسق مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة من خلال ذرة نيتروجين حلقة الثيازول الحاوية على المزدوج الإلكتروني غير التآصري ونيتروجين مجموعة الأرو الجسرية البعيدة عن حلقة الثيازول وأوكسجين مجموعة الهيدروكسيل الفينولية بعد فقدانها لبروتونها ليكون حلقتين خماسيتين.

من خلال النتائج العديدة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة والتي وردت في الجداول (3-6)

و(3-7) فإنها تشير إلى أن العدد التناسقي للأيونات الفلزية الحديد والكوبلت ثلاثي التكافؤ والمنغنيز والنيكل

والنحاس والخاصين والكاديوم والزنك ثنائية التكافؤ التي تم دراستها في معقداتها التناسقية مساوٍ إلى (6) وبذلك يكون الشكل الفراغي المقترح لهذه المعقدات ثماني السطوح والذي يوضحه الشكل (3-29).



شكل (3-29): الشكل الفراغي لمعقدات الليكاند (DMETABP) قيد الدراسة

M= Fe(III) and Co(III) ; Cl=1

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

Thermal Analysis

13-3:- التحاليل الحرارية

تعد تقنية التحليل الحراري الوزني تقنية متميزة، أذ تُستخدم لدراسة السلوك الحراري ولتحقق من نسب المكونات العضوية و اللاعضوية في المعقدات، إذ تمت دراسة حرارية للمعقدات الفلزية ولقد لوحظ استقرارها الحراري الجيد و اتصفت المعقدات الفلزية الصلبة بعدم تأثرها بالهواء والرطوبة مما يشير الى الثبات الحراري والنقاوة العاليتين مضافاً لذلك درجات انصهارها العالية التي تعطي دليلاً آخر على استقرار المعقدات الفلزية المحضرة لذلك تم دراسة الثبات الحراري لليكاند (DMETABP) ومعقداته الفلزية الصلبة بأستعمال تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري التفاضلي (DTG) والتحلل الحراري المسعري التفاضلي (DSC)، ابتداء بدرجات الحرارة الاعتيادية إلى درجة 800 م° بجو خامل من غاز النيتروجين و بمعدل درجة حرار $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (221-223). موضحة الأشكال التالية من (3-30) إلى (3-38) وكذلك الجدول (3-12).

أظهر منحنى TGA لليكاند ومعقداته الفلزية يمر بعدة مراحل للفقدان بالوزن، إذ تكون عند مدى من درجات الحرارة تراوح (100-300) م°، ويتم خلال هذه المرحلة عملية فقدان المواد الطيارة كالغازات مثل CO_2 و الرطوبة و الماء الممتز ، وكما يلاحظ عدم فقدان قبل الدرجة الحرارية 100 م° بسبب ان العينة قد

تم تجفيفها قبل إجراء التحليل ، أما عند مديات الدرجات الحرارية التي تتراوح بين (300-800) م° ، فقد وجد خلال هذه المرحلة اعلى مقدار فقدان بالوزن، ويعود السبب في هذا الفقدان إلى التفكك الحراري لليكاند وفقدان المجاميع الفعالة ، أما منحنى DTG فقد أظهر أن مقدار سرعة الفقدان في الوزن تبدأ بالارتفاع بعد درجة 270 م° وصولاً إلى درجة حرارة 700 م° ، كما يلاحظ في منحنى DSC وجود قمم ماصة للحرارة مرافقة إلى قمم منحنى DTG ، لذا فإن المواد المتبقية المحتملة التكوين بعد إتمام التحليل الحراري الوزني إلى المعقدات تكون عبارة عن ذرات الفلزات⁽²²⁴⁻²²⁷⁾.

أن الصيغة العامة لليكاند هي (C₁₈H₁₇N₃OS) وقد لوحظ إن تفكك الليكاند (DMeTABP) يمر بست مراحل، المرحلة الأولى تمر بمدى حراري (28-153) م° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 1.56% ، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (153-270) م° حيث يتم فقدان مجموعة الازو (N=N) على شكل غاز حيث يفقد من وزنه 10.14% ، أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (270-340) م° حيث يتم فقدان مجموعتي المثل والمثيلين (-CH₂ ، -CH₃) حيث يفقد من وزنه 26.52% ، أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (340-416) حيث يتم فقدان مجموعة الفينيل والمثل (CH₃ ، -C₆H₆) حيث يفقد من وزنه 35.88% ، أما المرحلة الخامسة فتكون ضمن مدى حراري (416-547) م° حيث يفقدان مجموعة الهيدروكسل والفينوكسيد (OH ، -C₆H₆O) حيث يفقد من وزنه 74.1% أما المرحلة السادسة فتكون ضمن مدى حراري (547-800) م° وعند الوصول إلى درجة حرارة 547 م° يتم فقدان حلقة الثيازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+)294 ، (+)416 حيث يفقد من وزنه 81.9% بعد ذلك يبقى مستقرًا إلى حين الوصول لدرجة حرارة 701 م° ليتفكك كلياً إلى نواتج ثانوية . إن معقد المنغنيز (II) أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA انه يمر بخمس مراحل ، المرحلة الأولى يمر بمدى حراري (22-136) م° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 1.44% ، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (136-261) م° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو (-N=N-) إذ على شكل غاز النتروجين N₂ حيث يفقد من وزنه 14.4% ، أما المرحلة

الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (261-354)م ° حيث يتم فقدان مجموعتي المثيل والمثيلين ($-CH_2$, $-CH_3$) حيث يفقد من وزنه 44.64% ،أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (354-464) م ° حيث يتم فقدان مجموعتي الفينيل والمثيل ($-C_6H_6$, $-CH_3$) حيث يفقد من وزنه 65.52% أما المرحلة الاخيرة فتكون ضمن مدى حراري (464-800) م ° وعند الوصول إلى درجة حرارة 464 م ° يتم فقدان حلقة الثيازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+)267 , (+)443 حيث يفقد من وزنه 80.64% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين يتفكك المعقد الى كبريتيد المنغنيز وبعد ذلك يتكون أوكسيد المنغنيز الى حين الوصول لدرجة حرارة 701م ° ، أما معقد الحديد (III) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري له TGA انه يمر بخمس مراحل المرحلة الأولى بمدى حراري (31-107) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO_2 حيث يفقد من وزنه 5.25% ، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (107-263) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو ($N=N$) على شكل غاز النتروجين (N_2) إذ يفقد من وزنه 18.75% ،أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (263-383) م ° حيث يتم فقدان مجموعتي المثيل و المثيلين ($-CH_2$, $-CH_3$) حيث يفقد من وزنه 50.25% ،أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (383-500) م ° حيث يتم فقدان مجموعتي الفيل والمثيل ($-C_6H_6$, $-CH_3$) حيث يفقد من وزنه 77.25% أما المرحلة الاخيرة فتكون ضمن مدى حراري (500-800) م ° وعند الوصول إلى درجة حرارة 500 م ° يتم فقدان حلقة الثيازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+)267 , (+)443 حيث يفقد من وزنه 87.25% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين يتفكك المعقد إلى كبريتيد الحديد وبعد ذلك يتكون أوكسيد الحديد إلى حين الوصول لدرجة حرارة 701م °، أظهر منحنى التحليل الحراري TGA لمعقد الكوبلت(III) انه يمر بخمس مراحل للتفكك المرحلة الأولى بمدى حراري (32-123) م ° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO_2 حيث يفقد من وزنه 1.56% ، بينما في المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (123-177) م ° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو ($-N=N-$) على شكل غاز النتروجين (N_2) ويفقد من وزنه 9.36% ، أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (177-300) م ° حيث يتم فقدان مجموعتي المثيل و المثيلين

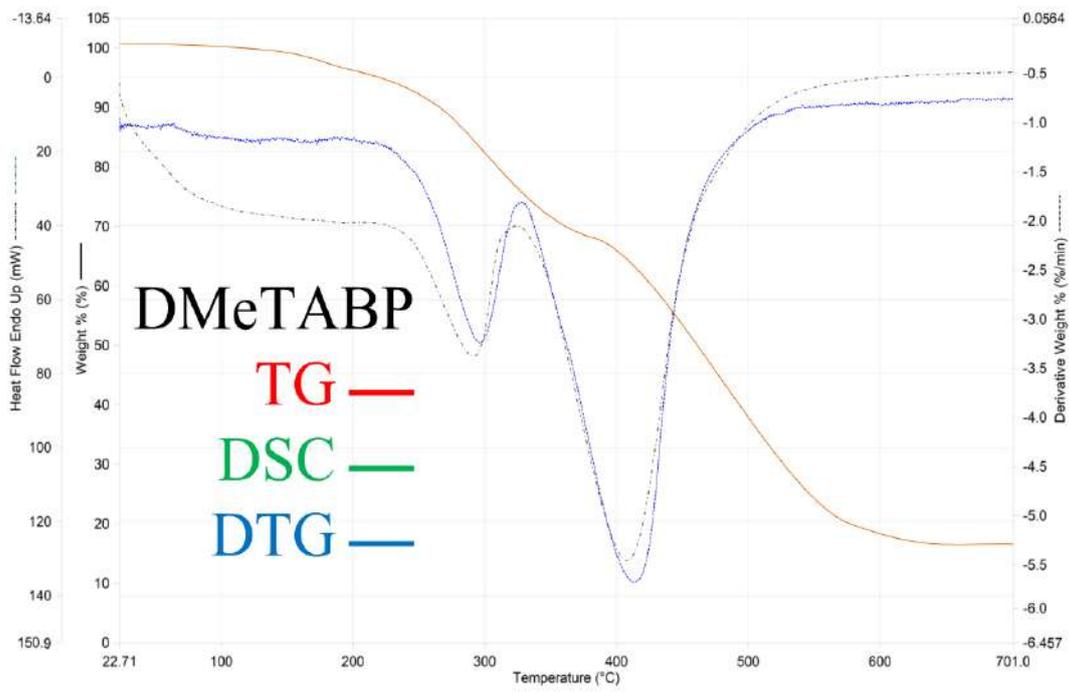
(-CH₃, -CH₂) حيث يفقد من وزنه 19.5% ، وفي المرحلة الرابعة تكون ضمن مدى حراري (300-457)م°
فيتم فقدان مجموعتي الفينيل والمثيل (-CH₃ , -C₆H₆) حيث يفقد من وزنه 69.42% وفي المرحلة الاخيرة
فتكون ضمن مدى حراري (457-800) م° وعند الوصول إلى درجة حرارة 457 م° يتم فقدان حلقة الثيازول
وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+)373 , (+)253 حيث يفقد من
وزنه 88.92% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين يتفكك المعقد الى كبريتيد الكوبلت وبعد ذلك يتكون أوكسيد
الكوبلت الى حين الوصول لدرجة حرارة 701م° بينما معقد النيكل (II) أظهر منحنى التحليل الحراري TGA
انه يمر بخمس مراحل للتفكك تمر المرحلة الأولى بمدى حراري (22-118) م° حيث يفقد في هذه المرحلة
المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO₂ ويفقد من وزنه 2.43% ، أما المرحلة الثانية فتكون
ضمن مدى حراري (118-264) م° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو (N=N) على شكل غاز (N₂) إذ يفقد
من وزنه 22.68% ، أما في المرحلة الثالثة فيكون ضمن المدى الحراري (264-329) م° حيث يتم فقدان
مجموعتي المثيل و المثيلين (-CH₃ , -CH₂) حيث يفقد من وزنه 27.54% ، أما المرحلة الرابعة فتكون
ضمن مدى حراري (329-493) م° حيث يتم فقدان مجموعتي الفينيل والمثيل (-CH₃ , -C₆H₆) ويفقد من
وزنه 80.19% أما المرحلة الخامسة فهي المرحلة الاخيرة فتكون ضمن مدى حراري (493-800) م° وعند
الوصول إلى درجة حرارة 493 م° يتم فقدان حلقة الثيازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة
للحرارة في منحنى DSC (+)386 , (+)407 , (+)514 حيث يفقد من وزنه 88.29% بعد ذلك يبقى
مستقراً إلى حين يتفكك المعقد الى كبريتيد النيكل وبعد ذلك يتكون أوكسيد النيكل الى حين الوصول لدرجة
حرارة 701م° ، أظهر منحنى التحليل الحراري TGA لمعقد النحاس (II) انه يمر بخمس مراحل تفكك
المرحلة الأولى بمدى حراري (22-167) م° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات
مثل غاز CO₂ حيث يفقد من وزنه 5.52% ، ويفقد في المرحلة الثانية مجموعة الآزو (N=N) على شكل
غاز النتروجين (N₂) ضمن مدى حراري (167-317) م° حيث يفقد من وزنه 28.5% ، أما المرحلة الثالثة
فتكون ضمن مدى حراري (317-450) م° حيث يتم فقدان مجموعتي المثيل و المثيلين (-CH₃ , -CH₂)
حيث يفقد من وزنه 51% ، بينما في المرحلة الرابعة تكون ضمن مدى حراري (450-566) م° حيث يتم

فقدان مجموعتي الفينيل والمثيل ($-CH_3$, $-C_6H_6$) ويفقد من وزنه في هذه المرحلة 81.75% في حين المرحلة الاخيرة وهي المرحلة الخامسة فتكون ضمن مدى حراري (566-800) م° وعند الوصول إلى درجة حرارة 566 م° يتم فقدان حلقة الثيازول وما تبقى من الليكاند ويكون له قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC 363(+), 471(+) حيث يفقد من وزنه 87.75% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين يتفكك المعقد الى كبريتيد النحاس وبعد ذلك يتكون أكسيد النحاس إلى حين الوصول لدرجة حرارة 701 م° ولمعقد الخارصين(II) فقد أظهر منحنى التحليل الحراري TGA أنه يمر أيضاً بخمس مراحل للتفكك وتكون المرحلة الأولى بمدى حراري (30-120) م° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO_2 حيث يفقد من وزنه 4.68% ، وفي المرحلة الثانية تكون ضمن مدى حراري (120-220) م° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو ($N=N$) على شكل غاز النتروجين (N_2) ويفقد من وزنه 12.48% ، أما المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (220-300) م° حيث يتم فقدان مجموعتين هما المثيل و المثيلين- CH_3 ($-CH_2$) حيث يفقد من وزنه 28.86% ، في حين المرحلة الرابعة تكون ضمن مدى حراري (300-463) م° حيث يتم فقدان مجموعتين هما الفينيل والمثيل ($-CH_3$, $-C_6H_6$) ويفقد من وزنه 58.5% أما المرحلة الاخيرة وهي المرحلة الخامسة فتكون ضمن مدى حراري (463-800) م° وعند الوصول إلى درجة حرارة 463 م° يتم فقدان حلقة الثيازول وما تبقى من الليكاند اذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC 363(+), 407(+) حيث يفقد من وزنه 88.8% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين يتفكك المعقد الى كبريتيد الخارصين وبعد ذلك يتكون أكسيد الخارصين إلى حين الوصول لدرجة حرارة 701 م° وأظهر معقد الكادميوم(II) خمس مراحل للتفكك حيث أن المرحلة الأولى فيكون بمدى حراري (30-216) م° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO_2 حيث يفقد من وزنه 4.44% ، أما في المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (216-323) م° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو ($N=N$) على شكل غاز النتروجين (N_2) حيث يفقد من وزنه 22.2% ، بينما في المرحلة الثالثة أن المدى الحراري (323-450) م° حيث يتم فقدان مجموعتين هما المثيل و المثيلين ($-CH_2$, $-CH_3$) والمفقود من وزنه هو 63.64% ، أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن مدى حراري (450-560) م° حيث يتم فقدان مجموعتين هما

الفنيل والمثيل ($-CH_3$, $-C_6H_6$) حيث يفقدان من وزنه 83.62% أما في المرحلة الاخيرة فتكون ضمن مدى حراري بين (560-800) م° وعند الوصول إلى درجة حرارة 493 م° يتم فقدان حلقة الثيازول وما تبقى من الليكاند ويزامل له قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+)386 , (+)407 , (+)514 حيث يفقدان من وزنه لهذه المرحلة 88.29% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين يتفكك المعقد الى كبريتيد الكادميوم وبعد ذلك يتكون أوكسيد الكادميوم الى حين الوصول لدرجة حرارة 701 م° أظهر منحنى التحليل الحراري TGA لمعقد الزئبق (II) انه يمر بخمس مراحل للتفكك وأن المرحلة الأولى تكون بمدى حراري (30-183) م° حيث يفقد في هذه المرحلة المواد الطيارة كالرطوبة والغازات مثل غاز CO_2 حيث يفقد من وزنه 3.08% ، أما المرحلة الثانية فتكون ضمن مدى حراري (183-260) م° حيث يتم فقدان مجموعة الآزو (N=N) على شكل غاز النتروجين (N_2) حيث يفقد من وزنه 12.32% ، وفي المرحلة الثالثة فتكون ضمن مدى حراري (260-353) م° والفقدان بهذه المرحلة مجموعتين هما المثيل و المثيلين ($-CH_3$, $-CH_2$) حيث يفقد من وزنه 33.11% ، بينما المرحلة الرابعة يكون المدى الحراري بين (353-456) م° حيث يتم فقدان مجموعتين هما مجموعة الفنيل ومجموعة المثيل ($-CH_3$, $-C_6H_6$) ويفقد من وزنه 67.76% أما المرحلة الخامسة فتكون ضمن مدى حراري بين (456-800) م° وعند الوصول إلى درجة حرارة 456 م° يتم فقدان حلقة الثيازول وما تبقى من الليكاند إذ يرافقه قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC (+)410 , (+)463 حيث يفقد من وزنه 85.47% بعد ذلك يبقى مستقراً إلى حين يتفكك المعقد الى كبريتيد الزئبق وبعد ذلك يتكون أوكسيد الزئبق إلى حين الوصول لدرجة حرارة 701 م° .

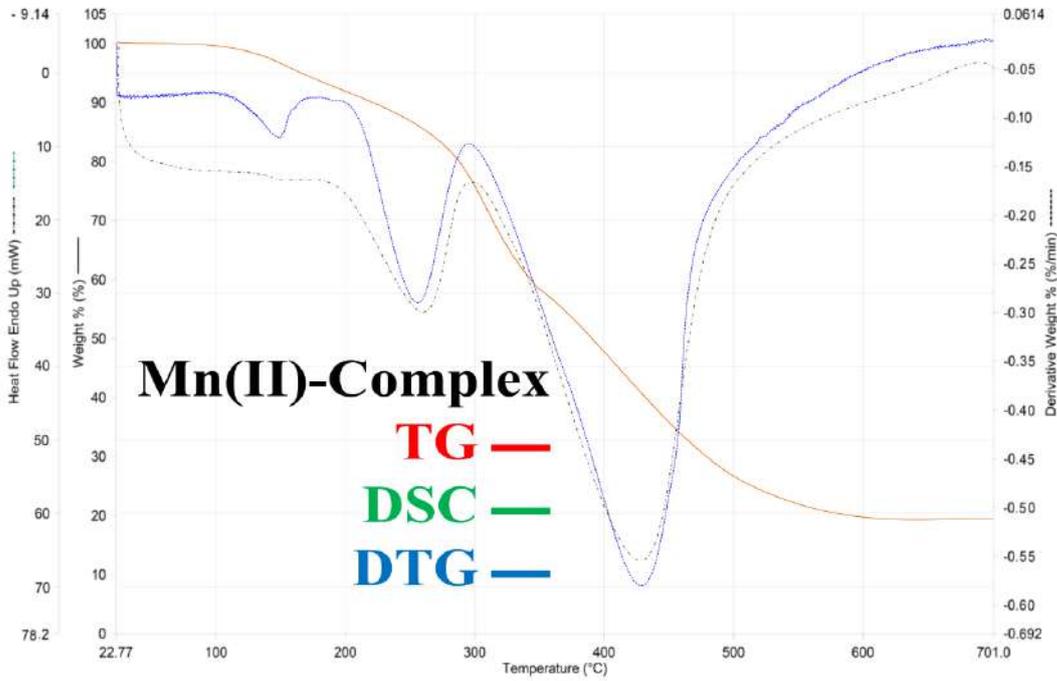
جدول (3-12): نتائج التحلل الحراري لليكاند (DMeTABP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة

Compound	TG Range (°C)	DTG Max (°C)	Mass loss%	Assignment	Residue	DSC(°C)
(DMeTABP)=HL C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS	28-153 153-270 270-340 340-416 416-547 547-800	296 423	1.56 10.14 26.52 35.88 74.1 81.9	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss -C ₆ H ₆ O, OH group Loss of a part of the ligand	-	294(+) 416(+)
[Mn(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	22-136 136-261 261-354 345-464 464-800	150 257 432	1.44 14.4 44.64 65.52 80.64	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss of a part of the ligand	MnO	267 (+) 443 (+)
[Fe(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂].Cl	31-107 107-263 363-383 383-500 500-800	117 300 440	5.25 18.75 50.25 77.25 87.75	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss of a part of the ligand	Fe ₂ O ₃ Fe ₂ S ₃	293 (+) 437 (+)
[Co(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂].Cl	32-123 123-177 177-300 300-457 457-800	153 260 373	1.56 9.36 19.5 69.42 88.92	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss of a part of the ligand	Co ₃ O ₄ Co ₂ S ₃	253 (+) 373 (+)
[Ni(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	22-118 118-264 264-329 329-493 493-800	232 382 411 507	2.43 22.68 27.54 80.19 88.29	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss of a part of the ligand	NiO NiS	386 (+) 407 (+) 514(+)
[Cu(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	22-167 167-317 317-450 450-566 566-800	263 363 477	5.25 28.5 51 81.75 87.75	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss of a part of the ligand	CuO CuS	363 (+) 471 (+)
[Zn(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	30-120 120-220 220-300 300-463 463-800	102 230 363 410	4.68 12.48 28.86 58.5 82.68	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss of a part of the ligand	ZnO ZnS	363 (+) 407 (+)
[Cd(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	30-216 216-323 323-450 450-560 560-800	267 377 477	4.44 22.2 63.64 83.62 88.8	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss of a part of the ligand	CdO CdS	377 (+) 457 (+)
[Hg(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	30-183 183-260 260-353 353-456 456-800	343 410 467	3.08 12.32 33.11 67.76 85.47	Evolution of CO ₂ and moisture Loss Azo group N ₂ Loss -CH ₃ -CH ₂ group Loss -CH ₃ -C ₆ H ₆ group Loss of a part of the ligand	HgO HgS	340 (+) 410 (+) 463(+)



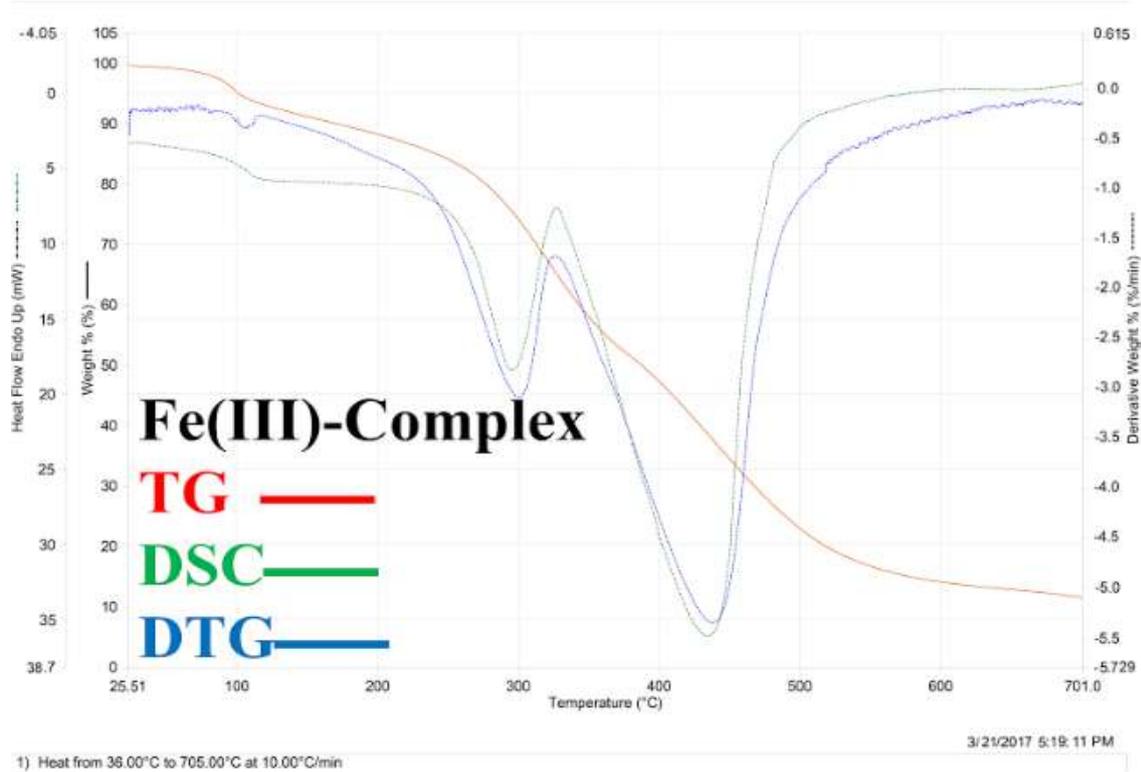
1) Heat from 36.00°C to 705.00°C at 10.00°C/min

شكل (30-3): التحلل الحراري لليكاند (DMeTABP)

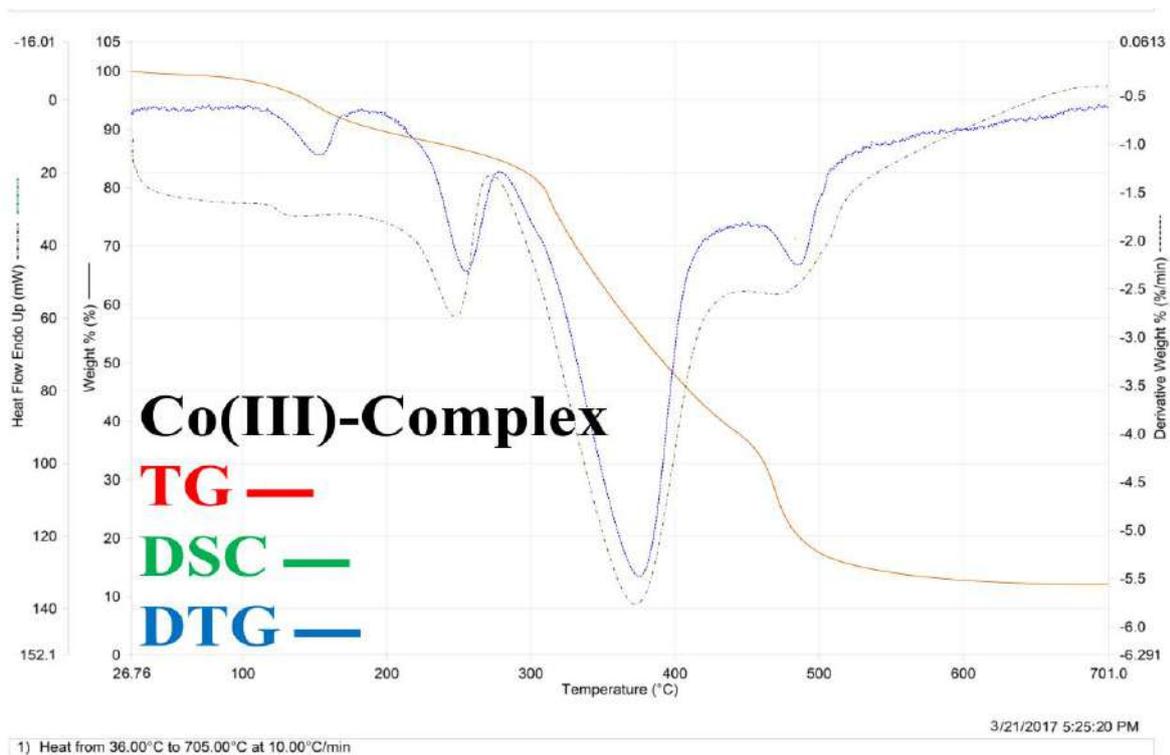


1) Heat from 36.00°C to 705.00°C at 10.00°C/min

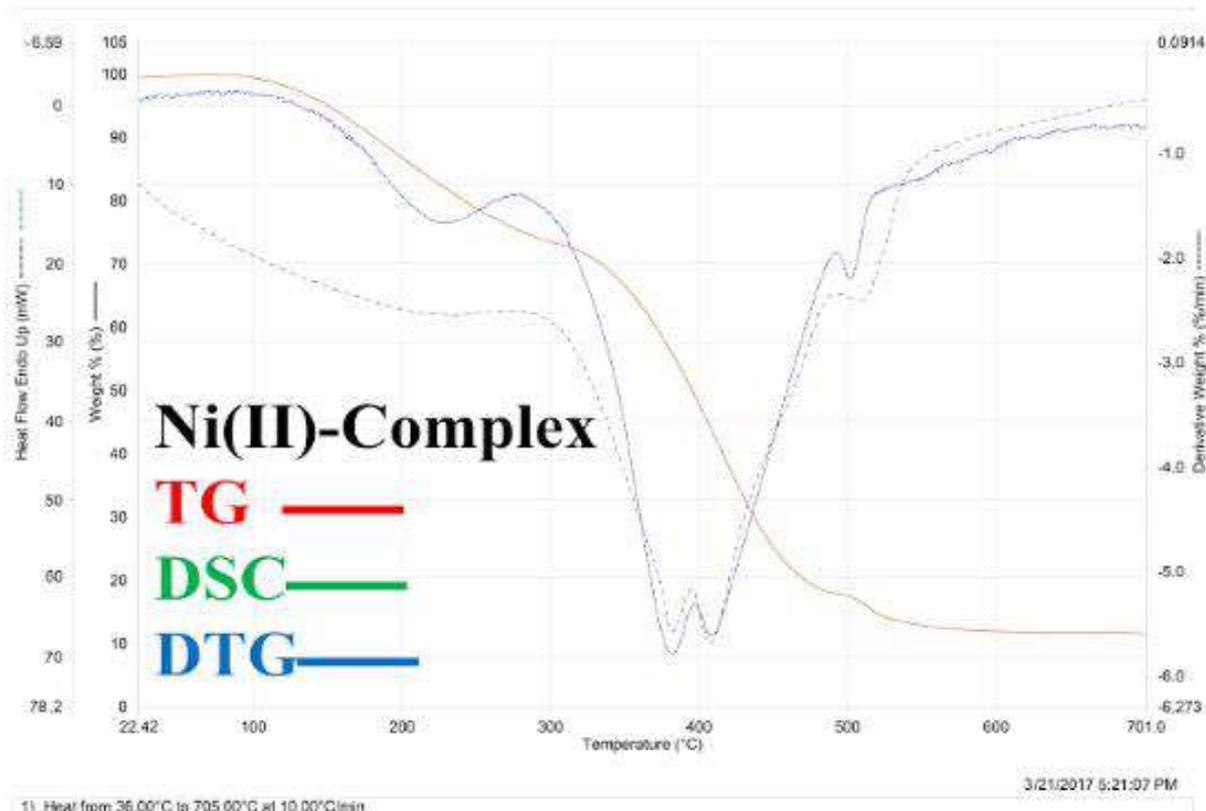
شكل (31-3): التحلل الحراري لمعقد المنغنيز (II) ; $[Mn(L)_2]$



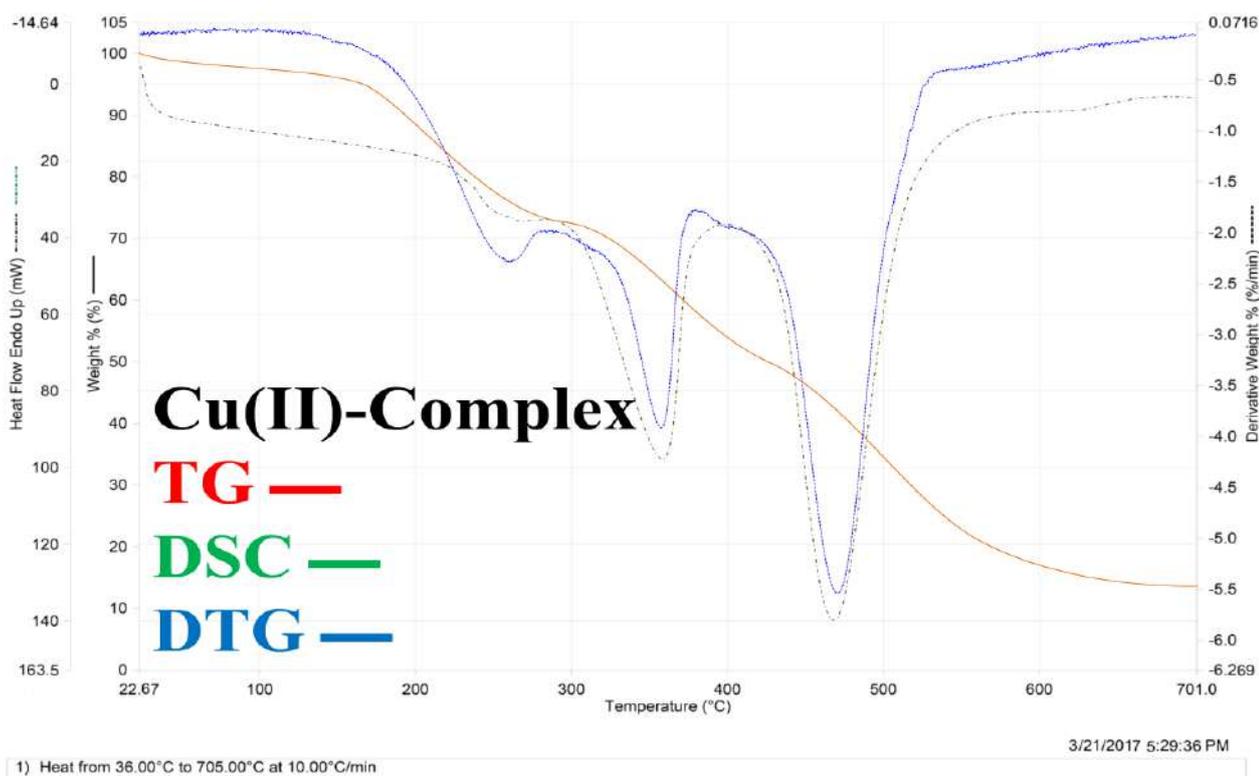
شكل (32-3): التحلل الحراري لمعقد الحديد (III) $[\text{Fe}(\text{L})_2] \text{Cl}$



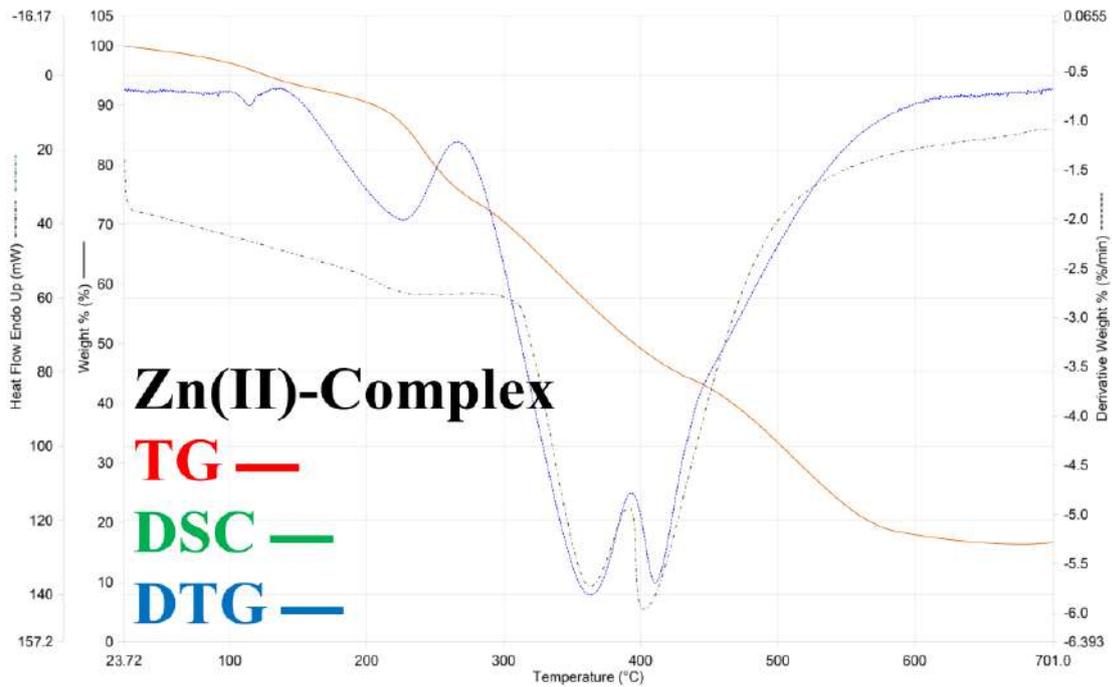
شكل (33-3): التحلل الحراري لمعقد الكوبلت (III) $[\text{Co}(\text{L})_2] \text{Cl}$



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



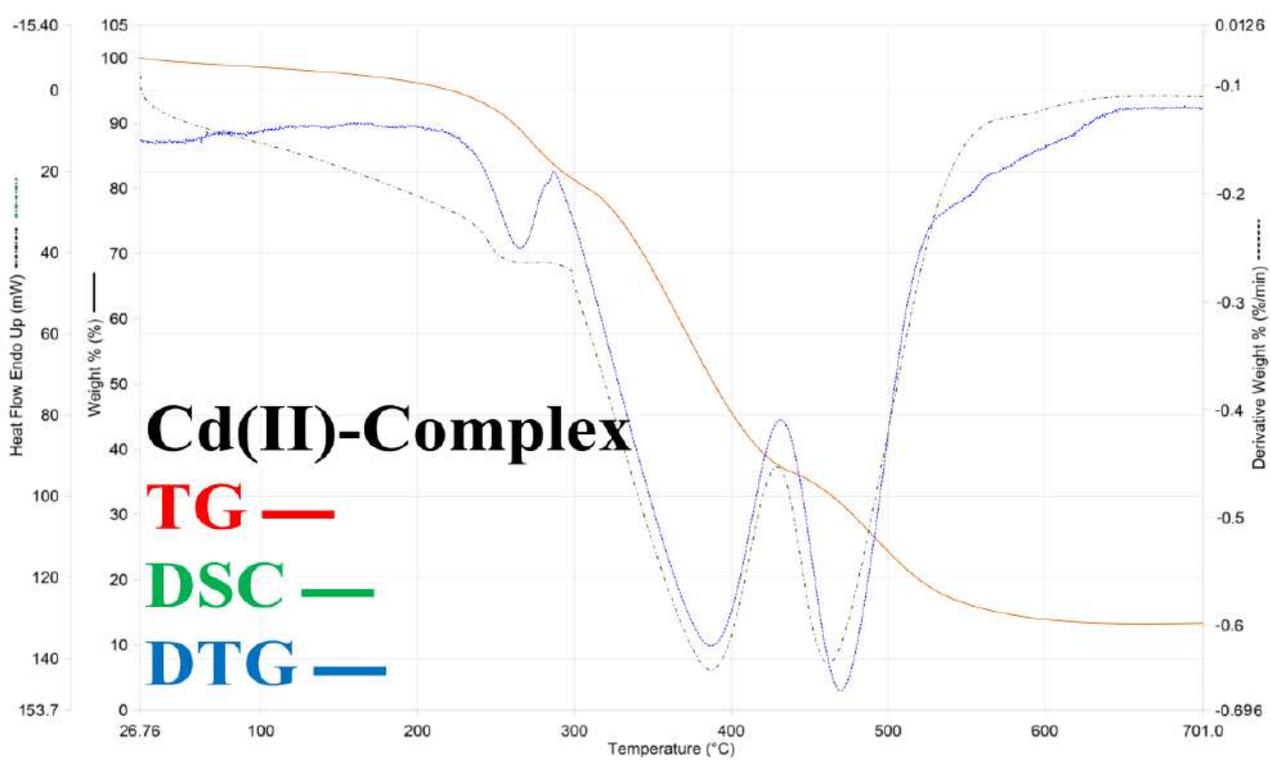
شكل (35-3): التحلل الحراري لمعقد النحاس (II) ; $[\text{Cu}(\text{L})_2]$



1) Heat from 36.00°C to 705.00°C at 10.00°C/min

3/21/2017 5:32:17 PM

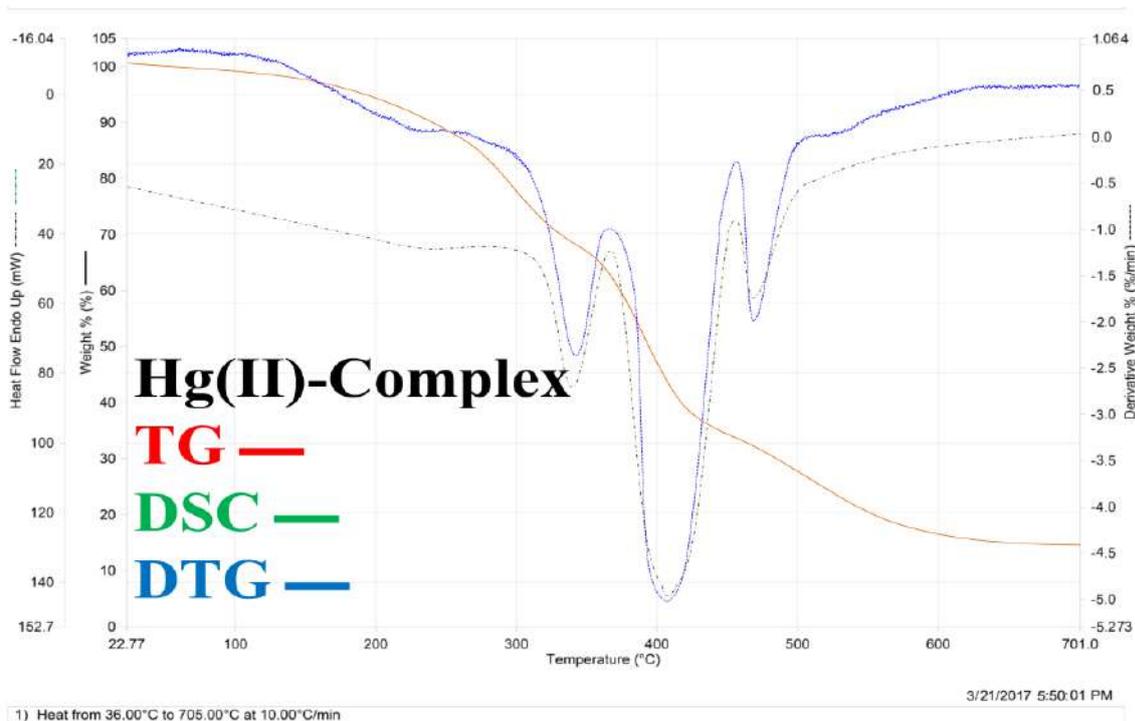
شكل (36-3): التحلل الحراري لمعقد الخارصين (II) ; $[Zn(L)_2]$



1) Heat from 36.00°C to 705.00°C at 10.00°C/min

3/21/2017 5:46:29 PM

شكل (37-3): التحلل الحراري لمعقد الكاديوم (II) ; $[Cd(L)_2]$



شكل (38-3): التحلل الحراري لمعقد الزئبق (II) ; [Hg(L)₂]

X-Ray Diffraction (XRD)

14-3: - تحاليل حيود الأشعة السينية

تمت دراسة التراكيب البلورية لكل من الليكاند ومعقداته الفلزية في حالتها الصلبة باستخدام حيود الأشعة السينية و كانت الاطياف موضحة في الشكلين (3-39) و (3-40) ضمن المدى الزاوي -20° 2θ(80°)، لمعرفة بعض خصائصها التركيبية مثل التركيب البلوري، والحجم البلوري كما يمكن تقدير مدى نقاوتها.

هنالك قمم حيود يحصل لها استعراض لعدة أمور فالاستعراض في قمم الانحراف لليكاند والمعقدات المحضرة يعود إلى أربعة أمور رئيسية: الشد الدقيق micro-strains مثل عدم تكون الشبكة البلورية lattice deformation، والتصدع البلوري faulting نتيجة لحصول تشوهات للبلورة، ومجال حجم البلورة domain size of the crystal، وتوزيع حجم المجال distribution of domain size (229,228)

وبالنظر إلى أطياف حيود الأشعة السينية نلاحظ أن طيف الليكاند (DMeTABP) ومعقدته الحديد

(III) والكادميوم (II) تكون نسبة التبلور الحبيبي العالي (High granular crystallization) أكثر من

نسبة التبلور الحبيبي الواطئ (Low granular crystallization) وهذا يعني أن الليكاند ومعقداته الحديد

(III) والكادميوم (II) هما الأكثر تجانسا بلوريا وفقا لما ظهرت عليه قمم حيود الأشعة السينية بينما نلاحظ

في المعقدات المتبقية كمعقد المنغنيز (II) والكوبلت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) و الخارصين (II) والزئبق (II) تكون متشابهة من حيث الطبيعة البلورية . ويعتمد ارتفاع هذه القمم على الترتيب البلوري وخصائص الشبكة البلورية والمستويات البلورية ، ظهور قمم عالية في الليكاند ومعقداته المحضرة دلالة على وجود مستويات بلورية وتركيب بلوري ذي تجانس عال high crystalline nature بينما تدل القمم الواطئة في مطيافية الأشعة السينية على التراكيب البلورية الأقل تجانسا low crystalline structure⁽²³⁰⁾. استخدم قانون براغ Bragg's law⁽²³¹⁾ لحساب التباعد بين المستويات البلورية d-spacing من خلال القانون نلاحظ ان d-spacing تتناسب تناسبا عكسيا مع الزاوية إذ يتضح عند مقارنة زوايا الحيود (2θ) مع d-spacing عند أعلى شدة نسبية (I/I_0) هي 100% حيث أظهر الليكاند عدة انعكاسات و كانت أعلى شدة عند $2\theta = 32.7854^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.7289$. أما طيف حيود الأشعة السينية لمعقد المنغنيز $[\text{Mn}(\text{L})_2]$ فإنه يمتلك أيضا عدة انعكاسات وعند أعلى شدة فإن الزاوية $2\theta = 31.9631^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.7977$ قد أظهر طيف حيود الأشعة السينية لمعقد الحديد $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ عدة انعكاسات و كانت أعلى شدة عند $2\theta = 32.6976^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.7401$. بينما أعطى طيف حيود الأشعة السينية لمعقد الكوبلت $[\text{Co}(\text{L})_2]$ عدة انعكاسات و كانت أعلى شدة عند $2\theta = 31.2914^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.8564$. في حين أظهر طيف حيود الأشعة السينية لمعقد النيكل $[\text{Co}(\text{L})_2]$ عدة انعكاسات أيضا و كانت أعلى شدة عند $2\theta = 30.5911^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.9210$. أعطى طيف حيود الأشعة السينية لمعقد النحاس $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ عدة انعكاسات و كانت أعلى شدة عند $2\theta = 33.0841^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.7065$. أظهر طيف حيود الأشعة السينية لمعقد الخارصين $[\text{Zn}(\text{L})_2]$ عدة انعكاسات وعند أعلى شدة فالزاوية $2\theta = 32.0912^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.8765$. وأظهر طيف حيود الأشعة السينية لمعقد الكاديوم $[\text{Cd}(\text{L})_2]$ عدة انعكاسات أيضا وكانت أعلى شدة عند $2\theta = 33.68221^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.6553$ وأعطى طيف حيود الأشعة السينية لمعقد الزئبق $[\text{Hg}(\text{L})_2]$ عدة انعكاسات و كانت أعلى شدة عند $2\theta = 32.4122^\circ$ المقابلة لقيمة $d = 2.7611$.

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

إذ يمثل: -

d هي التباعد بين المستويات البلورية

n هو عدد صحيح (1،2،3...).

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

θ هي زاوية الانحراف.

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

الزوايا 2θ

Compound	Pos. [°2Th.]	d-spacing \AA	Intensity (I/I ₀) %
(DMeTABP)=HL $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$	32.7854	2.7289	%100
	37.4931	2.3973	%48
	45.5632	1.9887	%24
	56.5476	1.6271	%17
Mn(II)-Complex [Mn(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	30.0955	2.9670	%46
	31.9631	2.7977	%100
	40.3321	2.2344	%31
	45.2645	2.0018	%69
	56.5476	1.6262	%27
Fe(III)-Complex [Fe(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂].Cl	70.5953	1.3331	%22
	31.5151	2.8359	%24
	32.6976	2.7401	%100
	46.3852	1.9552	%30
	56.4721	1.6279	%21
Co(III)-Complex [Co(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂].Cl	68.5033	1.3855	%125
	30.0951	2.9683	%25
	31.2914	2.8564	%100
	40.3325	2.2351	%29
	45.1893	2.0051	%42
Ni(II)-Complex [Ni(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	56.6972	1.6232	%32
	68.4282	1.3694	%19
	30.5911	2.9210	%100
	32.8122	2.7281	%54

	40.3123	1.1902	%41
	43.0114	2.1023	%69
	56.4532	1.6271	%34
	68.2701	1.3719	%40
Cu(II)-Complex [Cu(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	33.0841	2.7065	%100
	38.3152	2.3472	47%
	40.4072	2.2302	%47
	44.4421	2.0371	%59
	56.4721	1.6278	%43
	68.4283	1.3701	%33
Zn(II)-Complex [Zn(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	32.0912	2.8765	%100
	41.9912	2.1492	%67
	57.0613	2.6131	%36
	67.9713	1.3753	%26
	75.1721	1.2616	%25
Cd(II)-Complex [Cd(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	33.6821	2.6553	%100
	42.7981	2.1121	%49
	56.4721	1.6271	%25
	68.2792	1.3718	%9
Hg(II)-Complex [Hg(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	32.4122	2.7611	%100
	40.9301	2.2042	%82
	56.5473	1.6252	%44
	75.6013	1.2561	%31

كما استخدمت معادلة ديبي-شرر Debye-Scherer⁽²³²⁾ لحساب الحجم البلوري لليكاند

(DMETABP) و معقداته الفلزية المحضرة نظراً لوجود مستوى بلوري وشبكة بلورية crystalline nature

وكما يأتي:-

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

حيث تمثل D معدل الحجم البلوري،

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

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

β تمثل العرض الكلي لنصف الارتفاع الأعظم FWHM،

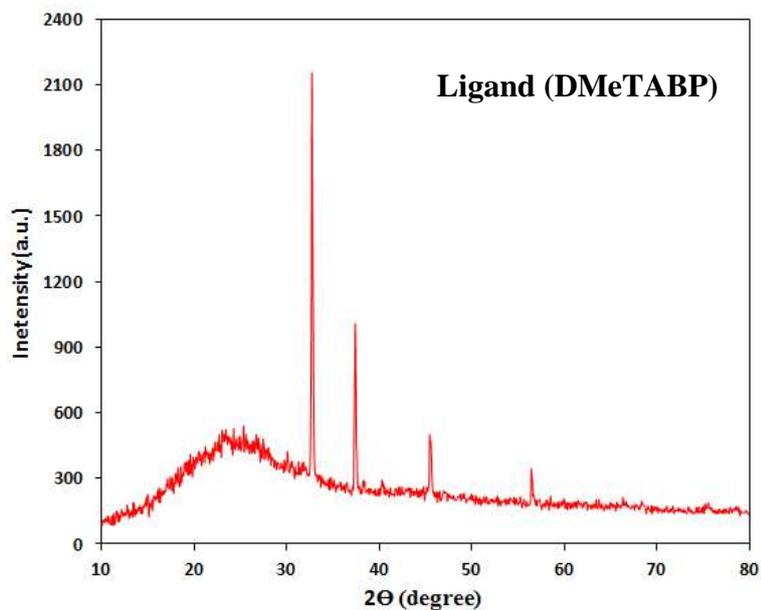
θ هي زاوية الانحراف

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

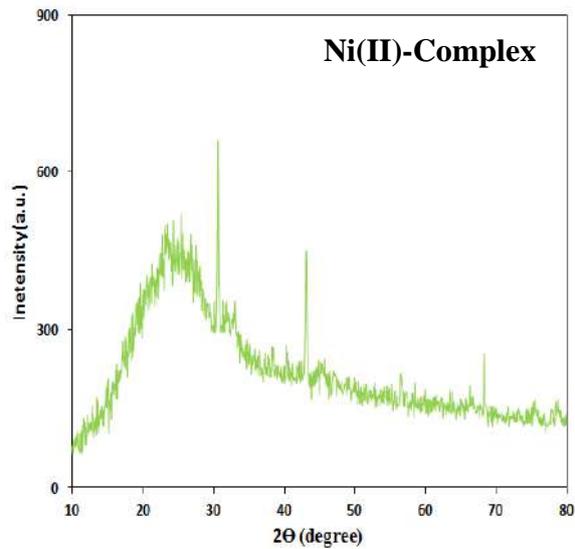
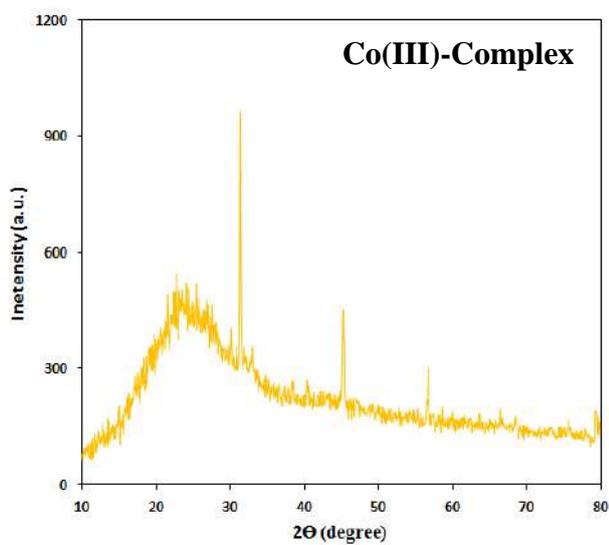
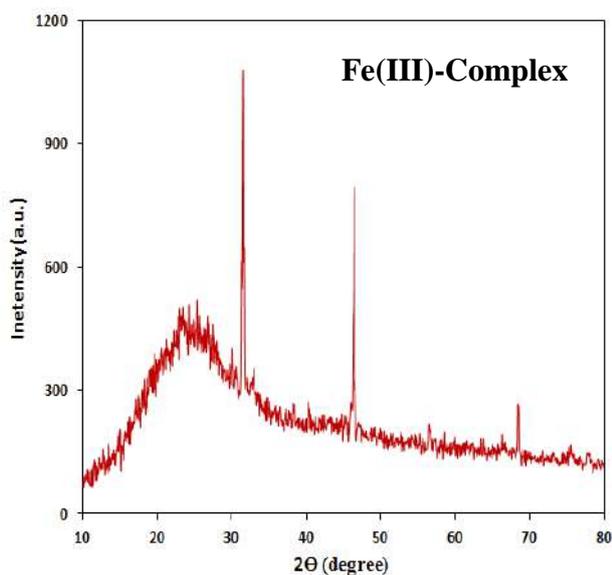
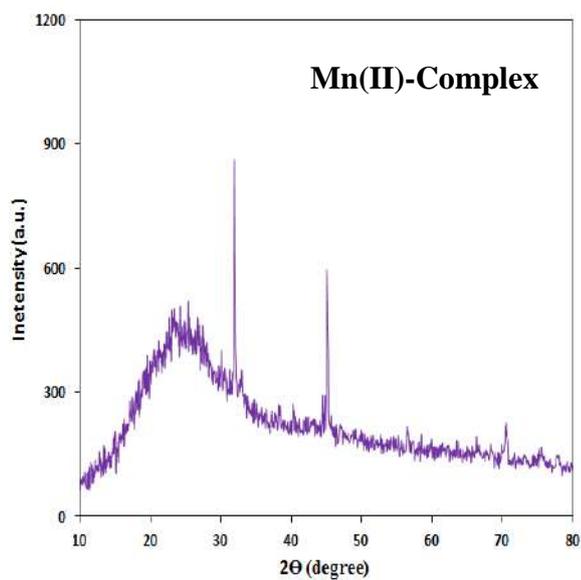
Compound	Pos.[°2Th.]	FWHM[°2Th.]	Crystallite Size D(nm)	
(DMeTABP)=HL C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS	32.7854	0.2014	42.96	0.0030
	37.4931	0.2398	36.4931	0.0031
	45.5632	0.2750	32.7399	0.0029
	56.5476	0.1464	64.38	0.0012
[Mn(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	30.0955	0.2018	42.6	0.0033
	31.9631	0.2023	42.68	0.0031
	40.3321	0.2819	31.3699	0.0033
	45.2645	0.2491	36.11	0.0026
	56.5476	0.3104	30.3600	0.0025
	70.5953	0.1102	92.26	0.0007
[Fe(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂].Cl	31.5151	0.1034	83.42	0.0016
	32.6976	0.2431	35.5899	0.0036
	46.3852	0.2530	35.69	0.0026
	56.4721	0.1934	48.71	0.0016
	68.5033	0.3103	32.36	0.0020
[Co(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂].Cl	30.0951	0.1989	43.22	0.0032
	29.1431.	0.1003	85.95	0.0016
	40.3325	0.2531	34.94	0.0030
	45.1893	0.2643	34.0199	0.0028
	56.6972	0.1834	51.42	0.0015
	68.4282	0.3013	33.31	0.0019
[Ni(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	30.5911	0.1787	48.1600	0.0029
	32.8122	0.2377	36.4	0.0035
	40.3123	0.3145	28.1199	0.0037
	43.0114	0.2266	39.73	0.0025
	56.4532	0.3679	25.6100	0.0030
	68.2701	0.2248	44.6	0.0014
[Cu(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	33.0841	0.2314	37.42	0.0034
	38.3152	0.2538	34.62	0.0032
	40.4072	0.2687	32.92	0.0032
	44.4421	0.2493	35.98	0.0027
	56.4721	0.2934	32.11	0.0024
	68.4283	0.3485	28.80	0.0022
[Zn(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS) ₂]	32.0912	0.1793	48.17	0.0027
	41.9912	0.2698	42.38	0.0024

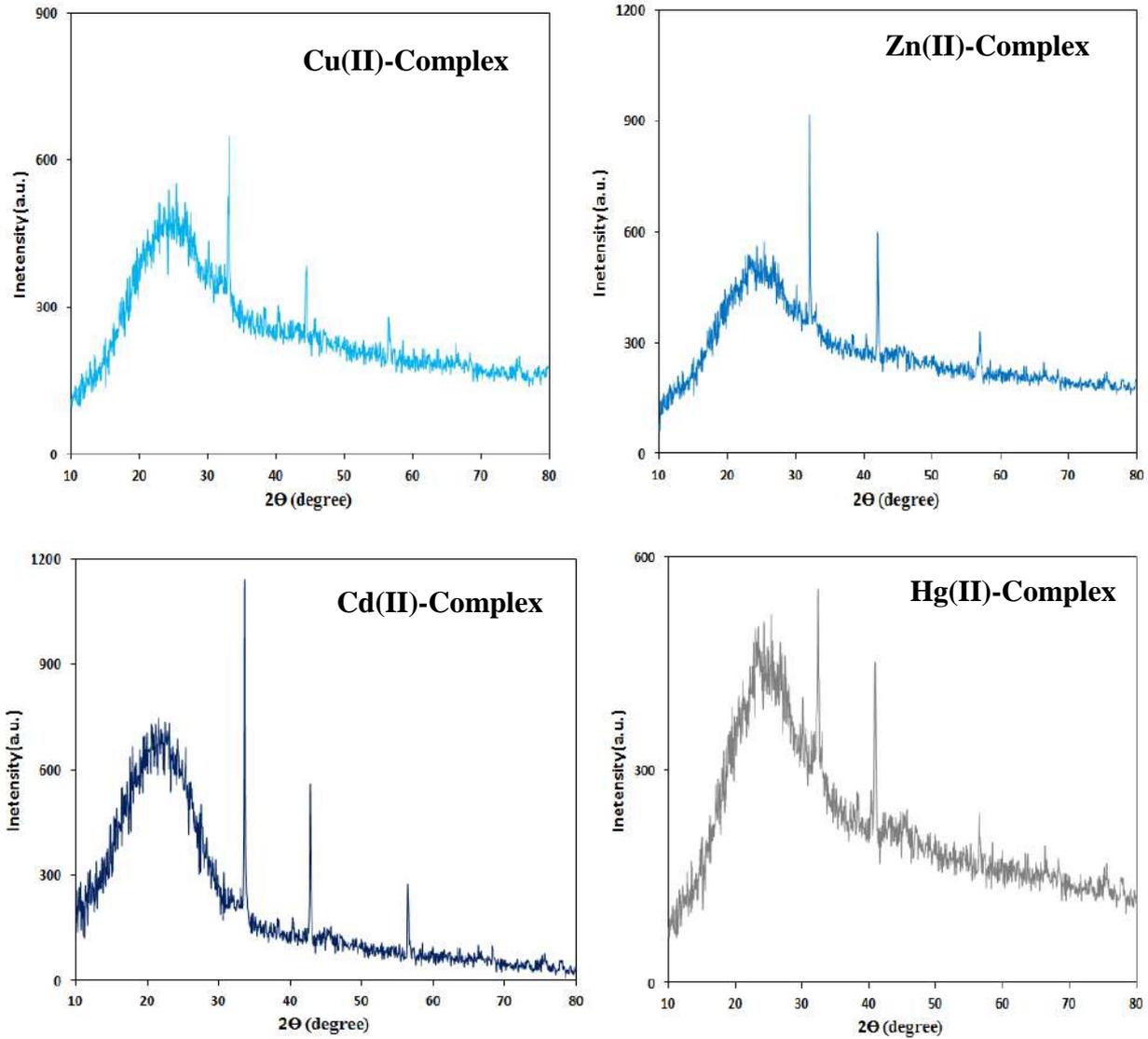
	57.0613	0.3108	30.4	0.0025
	67.9713	0.2981	33.58	0.0019
	75.1721	0.1083	96.7	0.0006
[Cd(C₁₈H₁₇N₃OS)₂]	33.6821	0.1598	54.27	0.0023
	42.7981	0.1987	44.87	0.0022
	56.4721	0.2359	39.94	0.0019
	68.2792	0.3314	30.26	0.0021
[Hg(C₁₈H₁₇N₃OS)₂]	32.4122	0.2793	30.95	0.0042
	40.9301	0.2841	31.1899	0.0033
	56.5473	0.3217	29.3	0.0026
	75.6013	0.1203	87.31	0.0007

بين طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لليكاند أربع قمم تشخيصية مختلفة الشدة (اختلاف تبلور المادة) وكانت القمم عند $2\theta=32.7854^\circ$ $2\theta=37.4931^\circ$ $2\theta=45.5632^\circ$ $2\theta=56.5476^\circ$ ، من خلال مقارنة مخططات انحراف الأشعة السينية لليكاند ولمعقداته الفلزية ومن نتائج الجدول (3-13) المبين اعلاه وجد إزاحة بزوايا الانحراف 32.785 لليكاند نحو الزاوية الأقل في معقداته ومثل على ذلك معقده مع المنغنيز إذ تكون الزاوية 30.095 هذه الإزاحة ومن خلال تطبيق قانون براغ تدل على أن التباعد البيني d-spacing بين المستويات البلورية لليكاند في معقداته قد ازداد مما يعطي دلالة واضحة على تكوين المعقدات وعلى إقحام أو اندراج intercalation الايون المركزي بين المستويات البلورية لليكاند^(234,233).



شكل (39-3): طيف حيود الأشعة السينية للليكاند (DMeTABP)





شكل (3-4): طيف حيود الأشعة السينية للمعقدات المحضرة

والملاحظ أن تعدد القمم في المعقدات يعني ذلك ظهور عدة أنماط في التركيب البلوري وربما نفترض ذلك أن الحبيبات البلورية مختلفة الأشكال من المربع أو الكروي أو السداسي ولعدم حصولنا على البطاقة الدولية للمعقدات تم تفسيرها على ذلك النحو.

وكتفسير فيزيائي لقمم الأشعة السينية الظاهرة في الأشكال السابقة يتضح لنا الاختلاف الواضح في بلورية الليكاند ومعقداته المحضرة حيث احتل الليكاند المحضر المرتبة الأولى من حيث التجانس البلوري لحبيباته وذلك وفقا للشدة التي ظهرت بها القمم لليكاند في حيود الأشعة السينية وهذا يعني اننا نلاحظ القمة عند مستوى شدة فوق 2100 (a.u) ويأتي معقد الكاديوم بالمرتبة الثانية يليه معقد الحديد الثلاثي ، وهذا يعني أن بقية المعقدات متشابهة من حيث الحجم البلوري ومستوى التباعد البلوري لكون قمم المعقدات

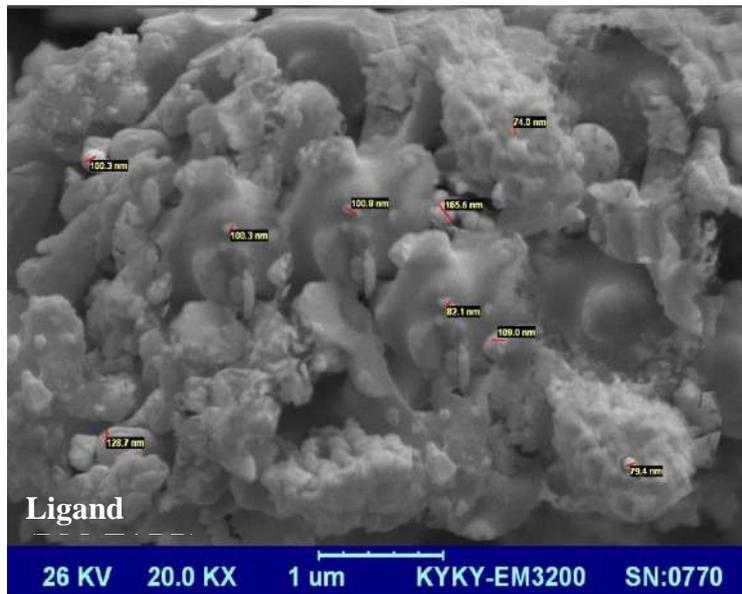
الأخرى متشابهة تقريبا في الشدة ، أما الاختلاف في الليكاند ومعقدَي الحديد والكادميوم فهذا يعني تجانسا بلوريا أكثر من بقية المعقدات . وفي الغالب يظهر لدينا مجموعة اطوار متشابهة في ما بين المعقدات وهذه الاطوار مرة تكون ذات شدة عالية ومرة تكون في شدة اقل ليعني التجانس البلوري اقل في الشدة الضعيفة بينما يكون التجانس البلوري عالي في المعقدات ذات الشدة الاعلى في ذلك الطور وعلى سبيل المثال ظهور الطورين على زاوية 20 (68.28 و 56.45) يرتفع الطور الاول في النيكل بينما يكون شبه مختفي في النحاس بينما الطور الثاني وعلى نفس الزاوية يكون مختفيا في النيكل.

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

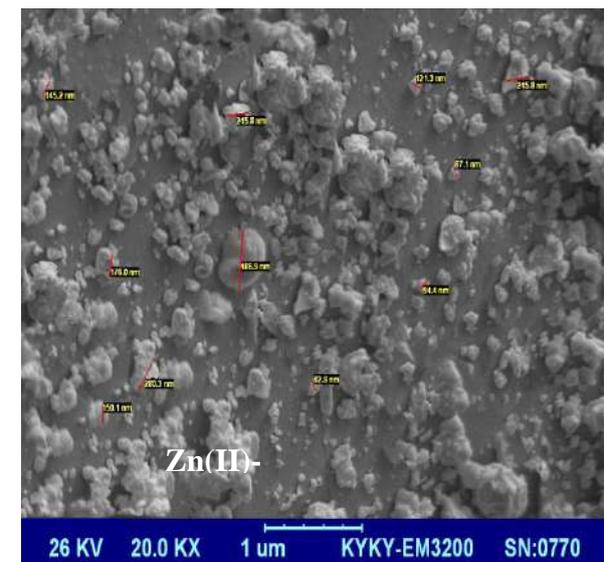
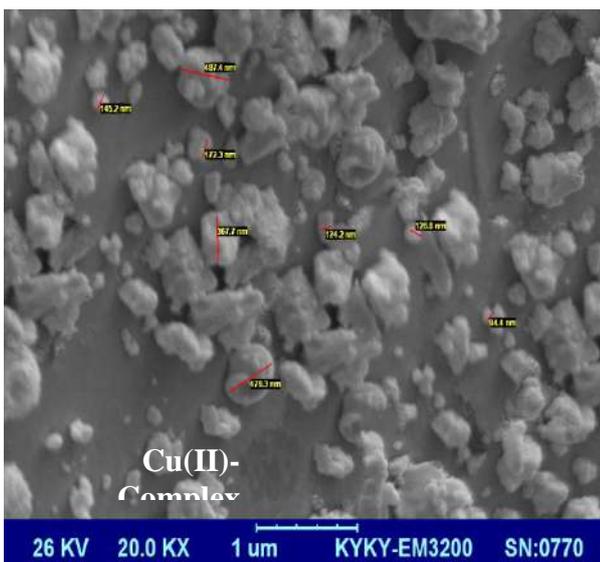
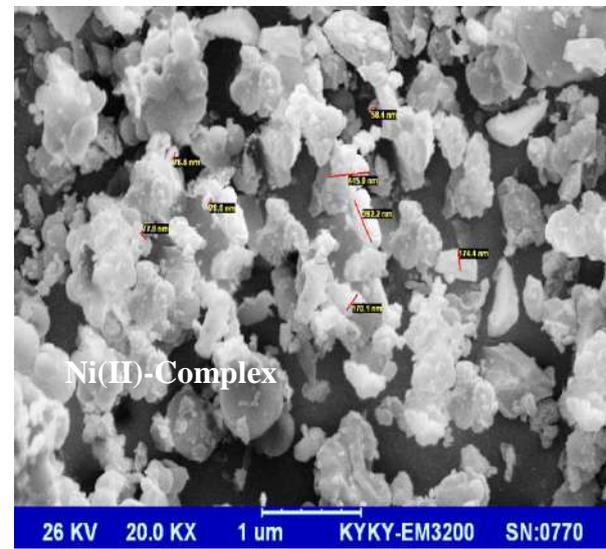
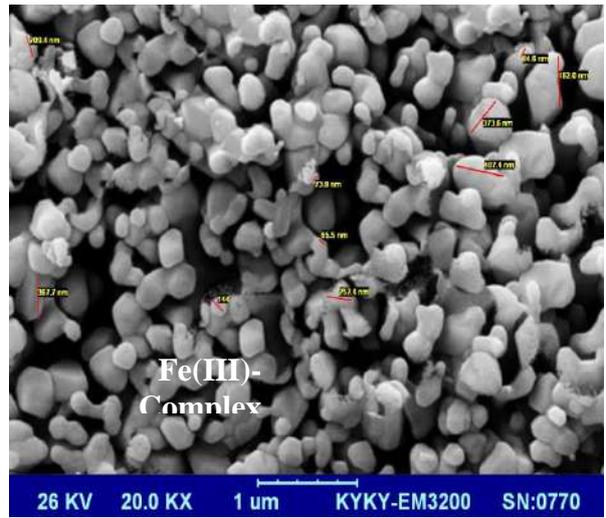
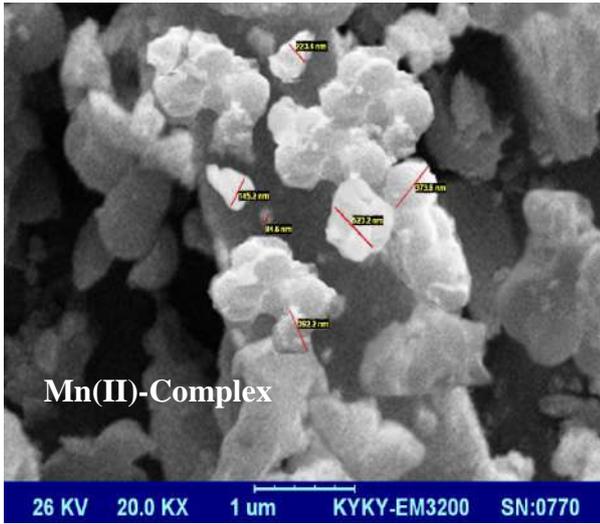
يستخدم مجهر المسح الالكتروني لدراسة التركيب البلوري وهيئة السطح وشكل وحجم الدقائق وتوزيع البلورات، إذ تم استخدام تقنية مجهر المسح الالكتروني لالتقاط صورة لسطوح بلورات الليكاند ومعقداته حيث أظهر اختلافاً واضحاً في التراكيب البلورية وتجانس السطح ، وتم الاعتماد في تقنية مجهر المسح الالكتروني على مسافة مقطع عرضي $1 \mu\text{m}$ و قوة تكبير $\text{Mag} = 20.00 \text{ K X}$ وحسب ما موضحة في الشكلين (41-3) و (42-3) ، إذ تم دراسة خصائص سطح morphology لكل من الليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة من حيث الحجم والشكل للجسيمات والتجمعات فيما بينها aggregations، إضافة لتوزيع هذه الجسيمات وذلك باستخدام تقنية المجهر المسح الالكتروني، إذ تعتمد خصائص وفعالية كل من الليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة بشكل كبير على طبيعة وهيئة سطحه.

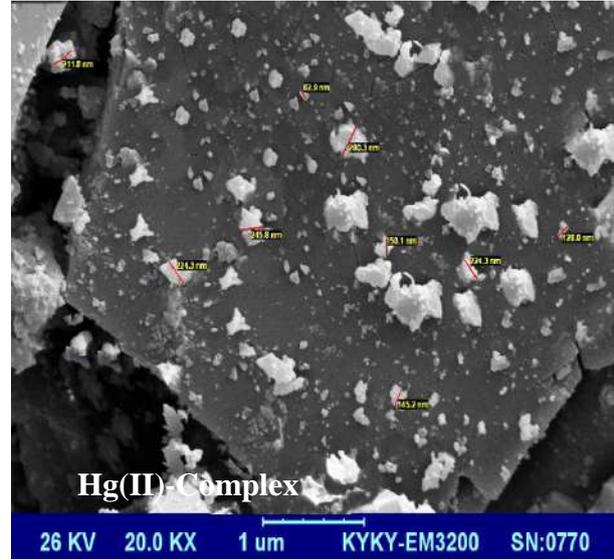
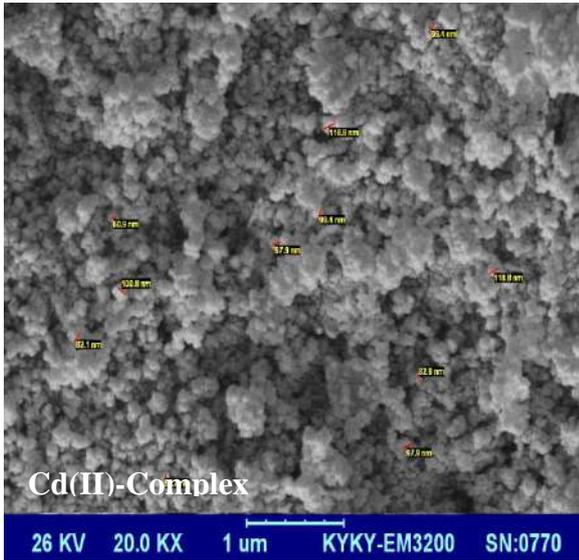
توضح صورة تحليل SEM لليكاند بأن له شكل جسيمات متجانسة السطح مع وجود نسبة أقل من التجمعات ومعدل حجم الجسيمات يبلغ 100 نانومتر . بينما تحليل SEM لمعقد المنغنيز (II) أظهره على شكل جسيمات غير متجانسة مع نسبة أقل من التجمعات ومعدل حجم الجسيمات يبلغ 155 نانومتر. أما تحليل SEM لمعقد للحديد (III) فقد ظهر على شكل محيطي كروي spherical shape ومعدل حجم الدقائق يتراوح بين 111 نانومتر متجانس السطح مع نسبة أقل من التجمعات. في حين تحليل SEM لمعقد الكوبلت (III) أظهره على شكل جسيمات بلورية ذات تجانس أقل ومعدل حجم الجسيمات يبلغ 145 نانومتر،

كما ان تحليل SEM لمعدن النيكل (II) يبين لنا ان جسيماته تكون متباينة الشكل متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات يبلغ 115 نانومتر مع نسبة أقل من التجمعات، ومن ناحية معدن النحاس (II) عند دراسة تحليل SEM أظهره على شكل جسيمات غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات يبلغ 140 نانومتر مع نسبة أقل من التجمعات. اما تحليل SEM لمعدن الخارصين (II) فيكون شكل الجسيمات محيطي كروي spherical shape ومعدل حجم الدقائق يبلغ 150 نانومتر مع نسبة أقل من التجمعات وعند اخذ تحليل SEM لمعدن الكاديوم (II) ظهر شكل جسيمات صغيرة الحجم متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 90 نانومتر. أما تحليل SEM لمعدن الزئبق (II) فقد ظهر على شكل جسيمات صغيرة الحجم متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات يبلغ 130 نانومتر، وأن وجود بعض التجمعات يعود إلى عملية تكثف التي لها دور كبير في تجمع الجسيمات الأولية، وصعوبة تفادي هذه الظاهرة بسبب استخدام درجات الحرارة العالية لأجل إكمال عملية إنماء بلورات الليكاند والمعدنات (236,235).



شكل (3-41): صور SEM لليكاند (DMeTABP)





شكل (3-42): صور SEM للمعقدات المحضرة

من خلال صور SEM تبين ان الليكاند (DMeTABP) ومعقداته المحضرة تكون ذات حجم حبيبي أعلى من 100 نانو أي أنها خارج المدى النانوي ما عدا معقد الكاديوم(II) وجد أن له حجما حبيبيا ضمن المدى النانوي أي أن معدل الحجم الحبيبي أقل من 100 نانو لذلك تزداد المساحة السطحية الفعالة أي أنه يدخل في التأثير الكمي (Quantitative effect) لتخليق مستويات طاقة جديدة تؤدي إلى حرية حركة الالكتران . وأن هذه الميزة جعلت من معقد الكاديوم الثنائي يستخدم في عدة مجالات منها الصناعة كالتوصيل الحراري والكهربائي و في مجال الطب كعلاج ضد أنواع عديد من السرطانات⁽¹¹⁹⁾ مثل سرطان الكبد والذي تم استخدامه في دراستنا الحالية .

الفصل الرابع
الحيوية

مبادئ الفعالية الحيوية

Chapter four

*Steady the Biological
activity*

1-4:- فحص السمية و الحيوية الخلوية (MTT):-

Cell viability and Cytotoxicity Assay(MTT):-

عرض الخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2) والخط الخلوي للخلايا الطبيعية (WRL-68) لتراكيز تراوحت بين (1.5 µg \ ml - 400) لكل من معقدات النحاس ، الخارصين (II) والكاميوم (II) لمدة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م. كما وتم تقدير مدى التأثير السمي باستخراج النسبة المئوية لمعدل تثبيط النمو (Inhibition Rate) مقارنة بالسيطرة (نموها 100%).

1-1-4- تأثير معقد النحاس (II) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك الخلايا

الطبيعية (WRL-68):

يبين الجدول (1-4) تأثير معقد النحاس (II) على نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) وكذلك للخلايا الطبيعية (WRL-68) حيث وجد أن أقل نسبة تثبيط لنمو الخلايا عند التركيز 6.25 µg \ ml وأعلى نسبة للتثبيط عند التركيز 400 µg \ ml لخلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) وأيضا الخلايا الطبيعية (WRL-68) والدليل على ذلك استعملت الخلايا الطبيعية (WRL-68) للمقارنة مع الخلايا السرطانية للكبد وبيان مدى إمكانية استعماله كدواء.

لوحظ أن نسب التثبيط لمعقد النحاس (II) تختلف حسب نوع الخط الخلوي ، إذ يتراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع معقد النحاس بين (93.17 % - 36.65%) لخلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2)، أما لخلايا الخط الخلوي الطبيعي (WRL-68) فكان بين (95.52% - 85.46%). وقد وجدت أن أعلى نسبة تثبيط للخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2) عند التركيز 400 µg \ ml إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع معقد النحاس 36.65% بينما لوحظ أن أعلى نسبة تثبيط للخط الخلوي للخلايا الطبيعية (WRL-68) بنفس التركيز أعلاه إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع معقد النحاس هي 85.46 % .

جدول (1-4) تأثير Cu على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 و مقارنتها مع خط الخلايا الطبيعية لنفس التركيز

باستخدام اختبار MTT لفترة 24 ساعة ودرجة حرارة 37 م

التركيز المستخدمة (µg \ ml) \ النسبة المئوية لمعدل الخلايا الحية (المعدل ± الخطأ القياسي)							الخطوط الخلوية
6.25	12.5	25	50	100	200	400	
96.64 ±0.4817	94.91 ±1.171	93.17 ± 0.9284	84.10 ± 2.319	75.26 ± 0.9690	50.72 ± 1.622	36.65 ± 1.345	خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2
97.99 ±0.4450	96.99 ± 0.9842	95.52 ± 0.992	96.84 ± 1.023	96.22 ± 1.138	86.19 ± 1.327	85.46 ± 2.899	خلايا الخط الخلوي الطبيعي WRL-68

4-1-2- تأثير معقد الخارصين (II) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك الخلايا الطبيعية (WRL-68):

لقد وجد أن أقل نسبة تثبيط لنمو الخلايا عند التركيز 6.25 µg \ ml وأعلى نسبة للتثبيط عند التركيز 400 µg \ ml لخلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) وأيضا الخلايا الطبيعية (WRL-68) والدليل على ذلك استخدمت الخلايا الطبيعية (WRL-68) للمقارنة مع الخلايا السرطانية للكبد. لوحظ أن نسب التثبيط لمعقد الخارصين (II) تختلف حسب نوع الخط الخلوي، إذ يتراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع معقد الخارصين بين (99.37 % - 68.06 %) لخلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2)، أما لخلايا الخط الخلوي الطبيعي (WRL-68) فكان بين (85.23 % - 99.47%). وقد وجدت أن أعلى نسبة تثبيط للخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2) عند التركيز 400 µg \ ml إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع معقد الخارصين 68.06% بينما لوحظ أن أعلى نسبة تثبيط لمعقد الخارصين (II) للخط الخلوي الطبيعي (WRL-68) بنفس التركيز أعلاه إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع معقد الخارصين هي 85.23 % . يبين الجدول (2-4)

تأثير معقد الخارصين (II) على نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) وكذلك للخلايا

الطبيعية (WRL-68)

جدول (2-4) تأثير معقد الخارصين على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 و مقارنتها مع خط الخلايا الطبيعية لنفس التركيز باستخدام اختبار MTT لفترة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م°

التركيزات المستخدمة (µg \ ml) \ النسبة المئوية لمعدل الخلايا الحية (المعدل ± الخطأ القياسي)							الخطوط الخلوية
6.25	12.5	25	50	100	200	400	
97.71 ±1.547	96.31 ±1.185	94.90 ±1.807	93.88 ±1.386	86.74 ±4.160	75.01 ±1.427	68.06 ±3.777	خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2
99.47 ±0.6030	99.14 ±0.5662	98.45 ±0.4381	97.16 ±0.9823	94.28 ±0.7490	93.63 ±0.8357	85.23 ±1.581	خلايا الخط الخلوي الطبيعي WRL-68

4-1-3- تأثير معقد الكادميوم (II) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك

الخلايا الطبيعية (WRL-68):

لوحظ أقل نسبة تثبيط لنمو الخلايا عند التركيز 6.25 µg \ ml وأعلى نسبة للتثبيط عند التركيز 400 µg \ ml لخلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (HepG2) و أيضا للخلايا الطبيعية (WRL-68) واستعملت الخلايا الطبيعية لأجل المقارنة مع الخلايا المصابة في الكبد.

وقد تبين أن نسب التثبيط لمعقد الكادميوم (II) تختلف حسب نوع الخط الخلوي ، إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بين (50.89% - 93.82%) لخلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2)، و بين (74.90% - 99.47%) لخلايا الخط الخلوي الطبيعي (WRL-68). كما بينت أن أعلى نسبة تثبيط لمعقد الكادميوم (II) للخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2) عند التركيز 400 µg/ml إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية 50.89% بينما أظهر أن أعلى نسبة تثبيط للخط الخلوي الطبيعي (WRL-68) بنفس

التركيز أعلاه إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية % 74.90 ويوضح الجدول (3-4) تأثير **معد** الكادميوم (II) على نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية للكبد (**HepG2**) وكذلك الخلايا الطبيعية (**WRL-68**).

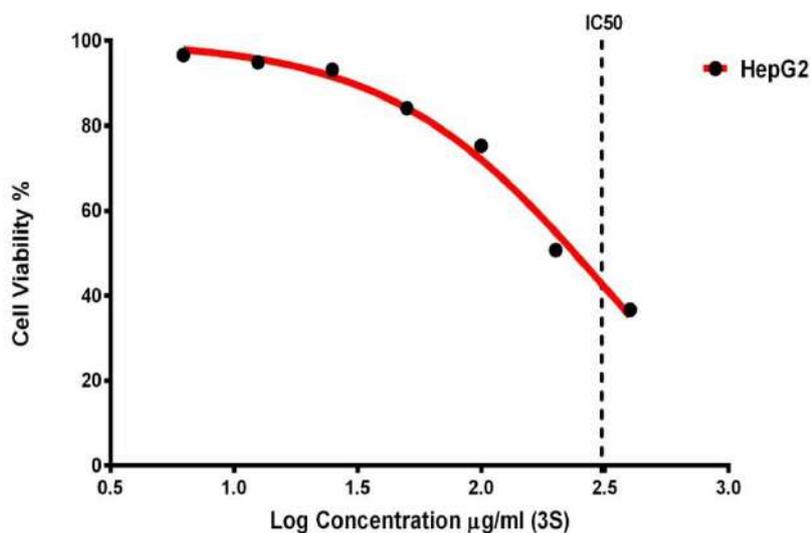
جدول (3-4) تأثير معد الكادميوم (II) على خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد HepG2 و مقارنتها مع خط الخلايا الطبيعية نفس التركيز باستخدام اختبار MTT لفترة 24 ساعة ودرجة حرارة 37م.

التركيز المستخدمة (µg \ ml) \ النسبة المئوية لمعدل الخلايا الحية (المعدل ± الخطأ القياسي)							الخطوط الخلوية
6.25	12.5	25	50	100	200	400	
89.34 ± 1.988	86.29 ± 3.565	83.79 ± 4.301	79.75 ± 5.043	70.16 ± 2.393	64.92 ± 7.564	50.89 ± 4.10	خلايا الخط الخلوي السرطاني HepG2 للكبد
99.47 ± 0.6030	99.14 ± 0.5662	98.78 ± 0.6263	96.16 ± 1.945	94.28 ± 0.7490	84.97 ± 2.081	74.90 ± 2.198	خلايا الخط الخلوي الطبيعي WRL-68

حيث أظهرت النتائج أن طبيعة المجاميع الكيميائية الموجودة ضمن بنية المركبات لها دور كبير في تحديد فعالية هذه المركبات ، فإذا كانت هذه المجموعة قاعدية كان لهذه المركبات فعالية كبيرة في الحد من انتشار هذا المرض⁽²⁷³⁾ حيث أنها تمتلك سمية عالية ضد الخلايا للخطوط الخلوية السرطانية للكبد (**HepG2**) والخلايا الطبيعية (**WRL-68**). اختلفت سمية الخلايا السرطانية من خط خلوي إلى آخر ويرجع ذلك إلى اختلاف خلايا الخطوط الخلوية السرطانية و الطبيعية في مستقبلاتها، حيث إن جزيئة الشيازول تمتلك القابلية التثبيطية ضد الخلايا السرطانية و الطبيعية وذلك بالتأثير على مستقبلات معينة على أسطح هذه الخلايا ومن خلال تلك المستقبلات تكون الخلايا مستجيبة للموت الخلوي المبرمج Apoptosis.

كما بينت النتائج أن نوع وتركيز المركب المستخدم عاملان مهمان في تحديد نسبة تثبيط الخلايا. إذ وجد أن زيادة تركيز المعقدات لكل من النحاس(II) والارصين(II) والكادميوم(II) تزيد من نسبة تثبيط نمو الخلايا للخطوط السرطانية و الطبيعية ويطلق على هذه الظاهرة بالاعتماد على الجرعة Dose dependent، وهذا يتفق مع ما توصل إليه الكثير من الباحثين^(239,238) حيث يزداد معدل الفعالية بزيادة التركيز وكما مبين في

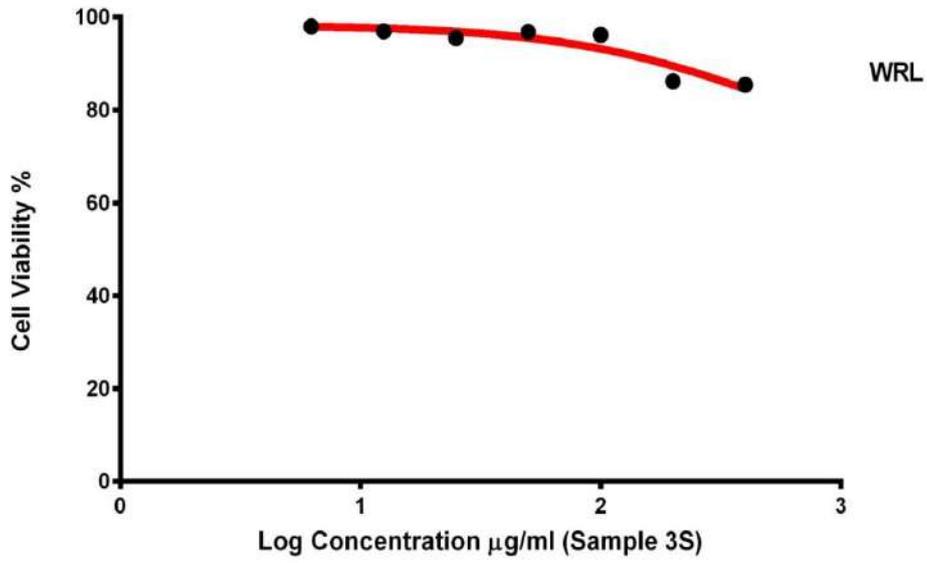
الاشكال (1-4) الى (4-6) وكذلك نلاحظ في جميع الجداول كلما زاد التركيز زاد عدد الخلايا المقتولة وكما مبين في الصف رقم اربعة في جميع الجداول مع العلم ان عملية تفاعل التراكيز المختلفة للمعدقات يتم تكرارها ثلاث مرات (تسمى ثلاثة مكررات) و كما مبين في الصف رقم واحد في جميع الجداول وكذلك تشير إلى الصف رقم ستة الذي يبين نسبة الخطأ زاد او نقص بمقدار معين (\pm) في جميع الجداول ومن الأمور التي تلاحظ من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من خلال تفاعل المعقدات مع الخلايا السرطانية للكبد (HepG2) و كذلك الخلايا والطبيعية للكبد (WRL-68) أنه بعد أن يصبح التركيز أقل من $6.25 \mu\text{g}$ ml لم يعد هنالك تأثير لهذه المركبات على الخلايا الحية السرطانية و الطبيعية وكما مبين في الصف رقم أربعة في جميع الجداول.



الشكل (1-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) والتركيز معقد النحاس (II)

الجدول (4-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) والتركيز معقد النحاس (II)

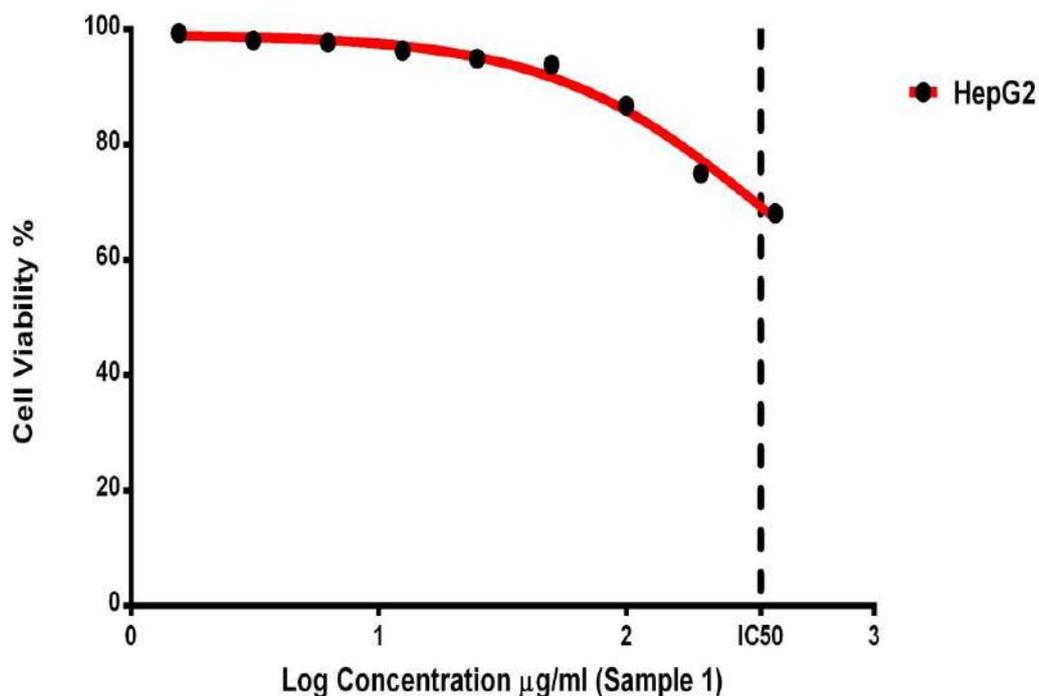
		A	B	C	D	E	F	G
		400	200	100	50	25	12.5	6.25
		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
1	Number of values	3	3	3	3	3	3	3
2								
3								
4	Mean	36.65	50.72	75.26	84.10	93.17	94.91	96.64
5	Std. Deviation	2.330	2.809	1.678	4.016	1.608	2.028	0.8344
6	Std. Error of Mean	1.345	1.622	0.969	2.319	0.9284	1.171	0.4817
7								
8	Lower 95%CI of mean	30.86	43.74	71.09	74.12	89.18	89.87	94.57
9	Upper 95%CI of mean	42.44	57.69	79.43	94.07	97.17	99.95	98.72
10	Sum	110.0	152.2	225.8	252.3	279.5	284.7	289.9



الشكل (2-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الطبيعي للكبد (WRL) و التركيز معقد النحاس (II)

الجدول (5-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الطبيعي للكبد (WRL-68) و التركيز معقد النحاس (II)

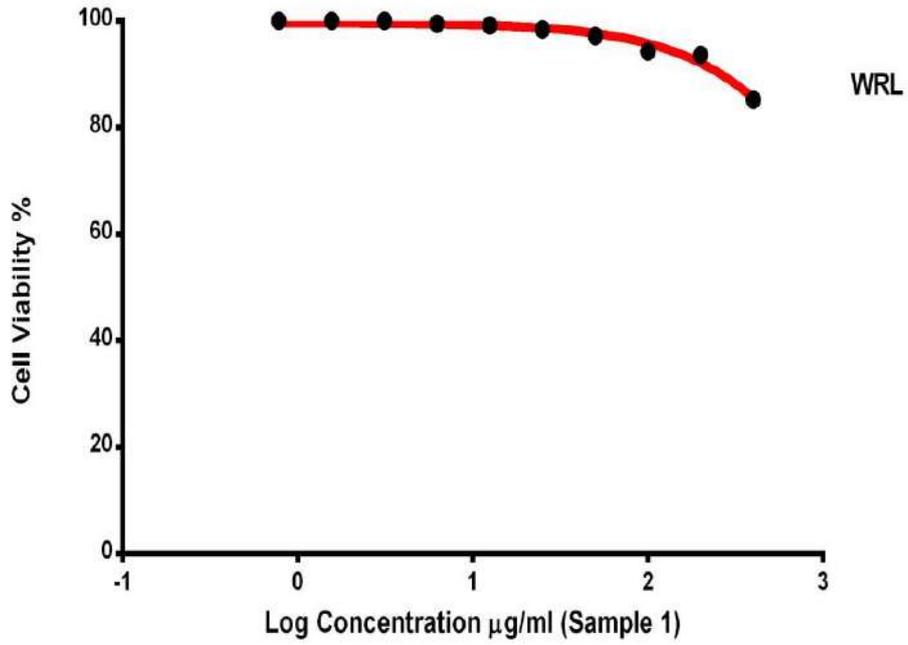
		A	B	C	D	E	F	G
		400	200	100	50	25	12.5	6.25
		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
1	Number of values	3	3	3	3	3	3	3
2								
3								
4	Mean	85.46	86.19	96.22	96.84	95.52	96.99	97.99
5	Std. Deviation	5.021	2.298	1.972	1.772	1.718	1.705	0.7708
6	Std. Error of Mean	2.899	1.327	1.138	1.023	0.9920	0.9842	0.4450
7								
8	Lower 95%CI of mean	72.98	80.48	91.32	92.43	91.26	92.76	96.08
9	Upper 95%CI of mean	97.93	91.90	101.1	101.2	99.79	101.2	99.91
10	Sum	256.4	258.6	288.7	290.5	286.6	291.0	294.0



الشكل (3-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) والتركيز معقد الخارصين (II)

الجدول (6-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) والتركيز معقد الخارصين (II)

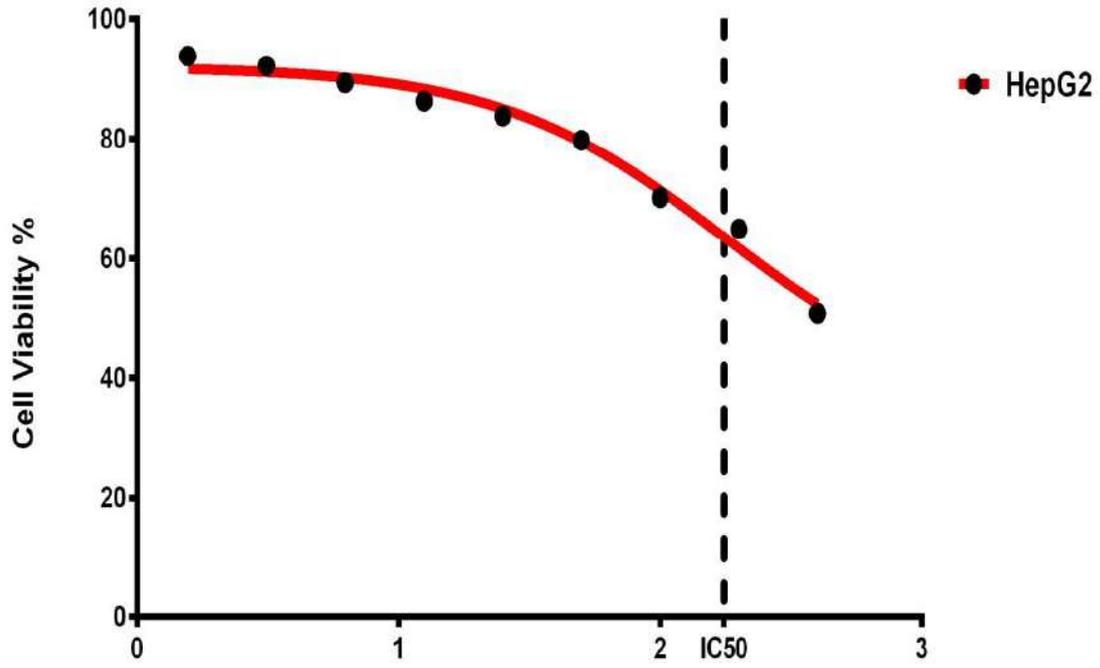
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
		400	200	100	50	25	12.5	6.25	3.125	1.5
		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
1	Number of values	3	3	3	3	3	3	3		
2										
3										
4	Mean	68.06	75.01	86.74	93.88	94.90	96.31	97.71		
5	Std. Deviation	6.541	2.472	7.206	2.400	3.130	2.052	2.680		
6	Std. Error of Mean	3.777	1.427	4.160	1.386	1.807	1.185	1.547		
7										
8	Lower 95%CI of mean	51.81	68.87	68.84	87.92	87.13	91.22	91.05		
9	Upper 95%CI of mean	84.31	81.15	104.6	99.84	102.7	101.4	104.4		
10	Sum	204.2	225.0	260.2	281.6	284.7	288.9	293.1		



الشكل (4-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الطبيعية للكبد (WRL-68) و التركيز معقد الخارصين (II)

الجدول (7-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الطبيعية للكبد (WRL-68) و التركيز معقد الخارصين (II)

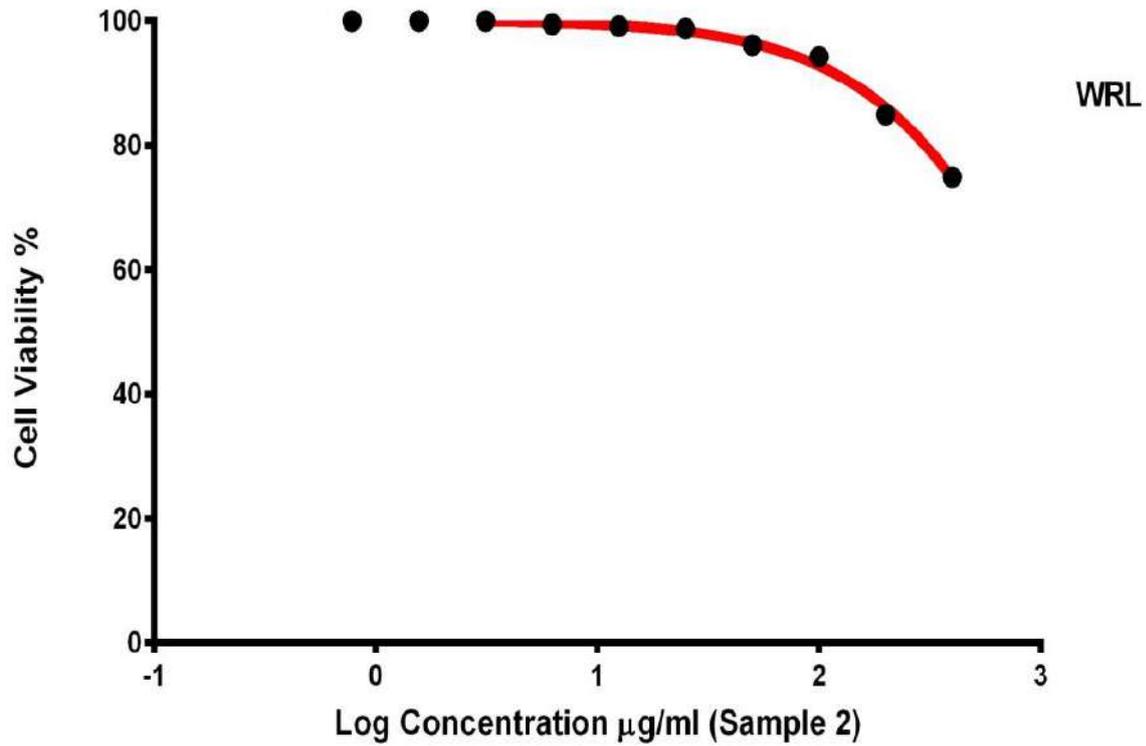
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
		400	200	100	50	25	12.5	6.25	3.125	1.5
		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
1	Number of values	3	3	3	3	3	3	3		
2										
3										
4	Mean	85.23	93.63	94.28	97.16	98.45	99.14	99.47		
5	Std. Deviation	2.738	1.447	1.297	1.701	0.7588	0.9807	1.045		
6	Std. Error of Mean	1.581	0.835	0.7490	0.9823	0.4381	0.5662	0.6030		
7			7							
8	Lower 95%CI of mean	78.43	90.04	91.05	92.94	96.56	96.71	96.87		
9	Upper 95%CI of mean	92.04	97.23	97.50	101.4	100.3	101.6	102.1		
10	Sum	255.7	280.9	282.8	291.5	295.3	297.4	298.4		



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

الجدول (8-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2) وتركيز معقد الكادميوم (II)

		A	B	C	D	E	F	G	H	I
		400	200	100	50	25	12.5	6.25	3.125	1.5
		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
1	Number of values	3	3	3	3	3	3	3		
2										
3										
4	Mean	50.89	64.92	70.16	79.75	83.79	86.29	89.34		
5	Std. Deviation	7.101	13.10	4.144	8.735	7.450	6.175	3.444		
6	Std. Error of Mean	4.100	7.564	2.393	5.043	4.301	3.565	1.988		
7										
8	Lower 95%CI of mean	33.25	32.38	59.87	58.05	65.28	70.95	80.78		
9	Upper 95%CI of mean	68.52	97.47	80.46	101.4	102.3	101.6	97.89		
10	Sum	152.7	194.8	210.5	239.3	251.4	258.9	268.0		



الشكل (6-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الطبيعي للكبد (WRL-68) وتركيز معقد الكادميوم (II)

الجدول (9-4) يبين العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط الطبيعي للكبد (WRL-68) وتركيز معقد الكادميوم (II)

	A	B	C	D	E	F	G	H
	400	200	100	50	25	12.5	6.25	3.125
	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
1	Number of values	3	3	3	3	3	3	
2								
3								
4	Mean	74.90	84.97	94.28	96.16	98.78	99.14	99.47
5	Std. Deviation	3.806	3.605	1.297	3.369	1.085	0.9807	1.045
6	Std. Error of Mean	2.198	2.081	0.7490	1.945	0.6263	0.5662	0.6030
7								
8	Lower 95%CI of mean	65.44	76.01	91.05	87.79	96.09	96.71	96.87
9	Upper 95%CI of mean	84.35	93.92	97.50	104.5	101.5	101.6	102.1
10								
11	Sum	224.7	254.9	282.8	288.5	296.3	297.4	298.4

لقد وجد في بعض الدراسات حالة عكسية بخلاف ما توصلنا إليه في نتائج دراستنا هذه حيث وجد كلما زاد التركيز تقل نسبة تثبيط الخلايا السرطانية أي إن العلاقة عكسية بين التركيز ونسبة التثبيط وهذه الحالة تسمى بالتضادية في تأثير الجرعات Hormotic effect (Hormesis) وهي ظاهرة بايولوجية شائعة في علم السموم، تتميز بوجود تعاكس بعمل الجرعات الواطئة بالمقارنة مع الجرعات العالية حيث يتم الاستفادة

من هذه الظاهرة في تأثير الجرعات من الجرعات الواطئة لبعض المركبات السامة أو الملوثات في علاج بعض الأمراض المستعصية كالسرطان والزهايمر إذ إن للجرعات الواطئة من بعض المركبات القدرة على قتل الخلايا السرطانية دون التأثير في الخلايا الطبيعية⁽²⁴⁰⁾.

اعتمد التأثير التثبيطي على التراكيز الواطئة أكثر من التراكيز العالية وهذا يعتمد على عدة عوامل منها تركيز المادة والوزن الجزيئي إذ أنه كلما كان تركيز المادة قليلاً كلما سهل ذلك اختراقها للغشاء الخارجي في جدار الخلية ولكن ليس للحد من التخفيف الذي يفقدها فاعليتها السمية⁽²⁴¹⁾.

كما بينت النتائج أن نوع المركب يلعب دوراً مهماً في نسبة تثبيط نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية و الطبيعية حيث نلاحظ هنالك فروقات واضحة بين المعقدات الثلاثة و كما مبين في الجداول من (4 - 4) إلى (4 - 9) حيث وجد ان للمعقدات تأثيراً على نمو خلايا الخطوط السرطانية و الطبيعية وبنفس التراكيز ومدة التعرض ولكن نلاحظ أن لمعقد النحاس فعالية سمية ضد الخلايا السرطانية للخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2) أعلى من معقد الخارصين ومعقد الكادميوم وذلك لأن النحاس يعتبر من الفلزات المهمة في عمل الانزيمات المضادة للسمية اي يعمل كمرافق أنزيمي ضروري لعمل الانزيم ، وفي حالة غيابه لا يعمل الانزيم بصورة صحيحة ومن هذه الانزيمات التي يكون النحاس العامل المرافق هو انزيم SOD (Super Oxide Dis matase) الذي يعمل على تحويل الاوكسجين (O_2) الى H_2O_2 ومن ثم الى يتحول الى H_2O ومن خلال عمل الانزيمات catalase التي تعمل على ازالة سمية الجذور الحرة المتكونة من مصدر داخلي (المائتوكونديريا) او من مصدر خارجي ومعنى عمل الانزيم محطة سلسلة نقل الالكترون وذلك تنتج ATP في المائتوكونديريا وبشير ذلك إلى أن النحاس يقلل من الفسفرة التأكسدية في الخلايا السرطانية⁽²⁴²⁾. ونلاحظ أن معقد الكادميوم له نسبة أعلى في قتل الخلايا السرطانية من معقد الخارصين.

ومن الأمور المهمة التي يجب الإشارة إليها والتي تم التوصل لها من خلال الفحوصات التي أجريت بين معقدات النحاس (II) الخارصين (II) والكادميوم (II) وبين خلايا الخطوط السرطانية (HepG2) والخلايا الطبيعية هو ما يسمى التركيز المثبط النصف (Inhibition Concentration Fifty) و الذي يرمز له

(IC50) حيث ان هذا التركيز يقتل نصف الخلايا تقريبا حيث نلاحظ في حالة تفاعل معقد النحاس مع خط الخلايا السرطانية للكبد (HepG2) فإن التركيز المثبط النصفى يساوي 307.7 µg/ml حيث نلاحظ أن التركيز المثبط النصفى (IC50) يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبين في الشكل (4-1) و الجدول (4-4) و الصف رقم ستة في الجدول (4-10).

الجدول (4-10): يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد النحاس وخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2).

1	Nonlin fit	A HePG ₂
		Y
1	Log(inhibitor) vs. response (three parameters)	
2	Best-fit values	
3	Bottom	-14.71
4	Top	100.2
5	Log IC50	2.488
6	IC50	307.7
7	Span	114.9
8	Std. Error	
9	Bottom	19.63
10	Top	2.295
11	Log IC50	0.1517
12	Span	18.45
13	95% confidence Intervals	
14	Bottom	-69.21 to 39.78
15	Top	93.82 to 106.6
16	Log IC50	2.067 to 2.909
17	IC50	116.7 to 811.2
18	Span	63.69 to 166.1
19	Goodness of fit	
20	Degrees of freedom	4
21	R square	0.9895
22	Absolute Sum of Square	35.08
23	Sy.x	2.961
24		
25	Number of points	
26	Analyzed	7

وبالمقارنة مع خلايا الخط الطبيعية للكبد (WRL-68) نلاحظ ان التركيز المثبط النصفى في حالة تفاعل معقد النحاس مع خط الخلايا الطبيعية للكبد (WRL-68) يساوي 506.6 µg/ml واتضح لنا أنه يقتل الخلايا السرطانية و يكون تأثيره عاليا جدا على الخلايا الطبيعية لان النحاس في هذه الحالة يحتوي على جذور حرة وهذا يؤدي إلى انخفاض أو فقدان الفعالية للإنزيمات المضادة للأكسدة وكذلك الالكترتون الحر

الموجود في النحاس يؤدي الى دمج المركبات الحياتية الموجودة في الخلية والتي منها الكربوهيدرات والدهون والبروتين وكذلك الأحماض النووية DNA , RNA وهذا يؤدي إلى موت الخلية المبرمج⁽²⁴³⁾.

وكذلك نلاحظ أن التركيز المثبط النصفى (IC50) لا يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبين في الشكل (2-4) و الجدول (4-5) والصف رقم ستة في الجدول(4-11) .

الجدول(4-11)يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى(IC50)لمعدد النحاس وخلايا الخط الطبيعي للكبد(WRL68).

Nonlin fit		A WRL68
		Y
1	Log(inhibitor) vs. response (three parameters)	
2	Best-fit values	
3	Bottom	67.10
4	Top	98.34
5	Log IC50	2.705
6	IC50	506.6
7	Span	31.24
8	Std. Error	
9	Bottom	32.37
10	Top	1.797
11	Log IC50	0.7589
12	Span	31.37
13	95% confidence Intervals	
14	Bottom	-22.76 to 157.0
15	Top	93.35 to 103.3
16	Log IC50	0.5980 to 4.811
17	IC50	3.962 to 64781
18	Span	-55.85 to 118.3
19	Goodness of fit	
20	Degrees of freedom	4
21	R square	0.8565
22	Absolute Sum of Square	24.83
23	Sy.x	2.491
42	Number of points	
52	Analyzed	7

بينما نلاحظ في حالة تفاعل معدد الخارصين(II) مع خط الخلايا السرطانية للكبد (HepG2) فإن التركيز المثبط النصفى يساوي 349.5 µg/ml حيث نلاحظ أن التركيز المثبط النصفى(IC50) يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبين في الشكل (3-4) و الجدول (4-6) و الصف رقم ستة في الجدول (4-12).

الجدول(4-12): يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد الخارصين وخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2).

Nonlin fit		A HePG ₂
		Y
1	Log(inhibitor) vs. response (three parameters)	
2	Best-fit values	
3	Bottom	39.31
4	Top	99.17
5	Log IC50	2.543
6	IC50	349.5
7	Span	59.86
8	Std. Error	
9	Bottom	10.77
10	Top	0.7958
11	Log IC50	0.1456
12	Span	10.43
13	95% confidence Intervals	
14	Bottom	12.97 to 65.65
15	Top	97.22 to 101.1
16	Log IC50	2.187 to 2.900
17	IC50	153.9 to 793.7
18	Span	34.34 to 85.38
19	Goodness of fit	
20	Degrees of freedom	6
21	R square	0.9868
22	Absolute Sum of Square	13.35
23	Sy.x	1.491
24	Number of points	
25	Analyzed	9

وبالمقارنة مع خلايا الخط الطبيعية للكبد (WRL-68) نلاحظ أن التركيز المثبط النصفى في حالة تفاعل معقد الخارصين مع خط الخلايا الطبيعية للكبد (WRL68) يساوي 2607 µg\ ml مما يدل على أنه يقتل الخلايا السرطانية و يكون تأثيره قليلاً جداً على الخلايا الطبيعية لأنها تحتاج إلى تركيز عالٍ حتى يقتل نصفها حيث يبلغ حوالي سبعة أضعاف التركيز المطلوب لقتل نصف الخلايا السرطانية و هذه النتيجة مهمة في مجال بحثنا هذا وكذلك نلاحظ أن التركيز المثبط النصفى (IC50) يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبيّن في الشكل (4-4) و الجدول (4-7) والصف رقم ستة في الجدول (4-13) .

الجدول (4-13) يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد الخارصين وخلايا الخط الطبيعية للكبد (WRL68).

Nonlin fit		A WRL68
		Y
1	Log(inhibitor) vs. response (three parameters)	
2	Best-fit values	
3	Bottom	-6.817
4	Top	99.71
5	Log IC50	3.416
6	IC50	2607
7	Span	106.5
8	Std. Error	
9	Bottom	165.8
10	Top	0.3842
11	Log IC50	0.7703
12	Span	165.6
13	95% confidence Intervals	
14	Bottom	-399.0 to 385.4
15	Top	98.80 to 100.6
16	Log IC50	1.595 to 5.238
17	IC50	39.31 to 172921
18	Span	-285.2 to 498.3
19	Goodness of fit	
20	Degrees of freedom	7
21	R square	0.9726
22	Absolute Sum of Square	5.376
23	Sy.x	0.8764
24		
25	Number of points	
26	Analyzed	10

وكما نلاحظ في حالة تفاعل معقد الكادميوم (II) مع خط الخلايا السرطانية للكبد (HepG2) فإن التركيز المثبط النصفى يساوي $175.6 \mu\text{g} \text{ ml}^{-1}$ حيث نلاحظ أن التركيز المثبط النصفى (IC50) لا يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبين في الشكل (4-5) و الجدول (4-8) و الصف رقم ستة في (4-14).

الجدول (4-14) يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC50) لمعقد الكادميوم وخلايا الخط السرطاني للكبد (HepG2).

Nonlin fit		A HePG ₂
		Y
1	Log(inhibitor) vs. response (three parameters)	
2	Best-fit values	
3	Bottom	35.00
4	Top	92.11
5	Log IC50	2.245
6	IC50	175.6
7	Span	57.11
8	Std. Error	
9	Bottom	6.913
10	Top	1.216
11	Log IC50	0.1276
12	Span	6.489
13	95% confidence Intervals	
14	Bottom	18.08 to 51.91
15	Top	89.13 to 95.08
16	Log IC50	1.932 to 2.557
17	IC50	85.59 to 360.3
18	Span	41.24 to 72.99
19	Goodness of fit	
20	Degrees of freedom	6
21	R square	0.9839
22	Absolute Sum of Square	26.51
23	Sy.x	2.102
24		
25	Number of points	
26	Analyzed	9

وبالمقارنة مع خلايا الخط الطبيعية للكبد (WRL-68) نلاحظ ان التركيز المثبط النصفى في حالة تفاعل معقد الكادميوم (II) مع خط الخلايا الطبيعية للكبد (WRL-68) يساوي 1748 µg/ml و هذه تعتبر نتيجة ممتازة أي أن معقد الكادميوم (II) يقتل الخلايا السرطانية و يكون تأثيره غير محسوس على الخلايا الطبيعية لأنها تحتاج إلى تركيز عالٍ جدا حتى يقتل نصفها حيث يبلغ حوالي عشرة أضعاف التركيز المطلوب لقتل نصف الخلايا السرطانية و هذه النتيجة مهمة في مجال بحثنا حيث نلاحظ أن التركيز المثبط النصفى (IC50) لا يكون ضمن مدى التراكيز المأخوذة و كما مبين في الشكل (4-6) و الجدول (4-9) و الصف رقم ستة في الجدول (4-15).

Nonlin fit		A WRL-68
1	Log(inhibitor) vs. response (three parameters)	Ambiguous
2	Best-fit values	
3	Bottom	-37.14
4	Top	100.2
5	Log IC50	3.243
6	IC50	1748
7	Span	137.4
8	Std. Error	
9	Bottom	68.84
10	Top	0.3346
11	Log IC50	0.2621
12	Span	68.69
13	95% confidence Intervals	
14	Bottom	-199.9 to 125.7
15	Top	99.46 to 101.0
16	Log IC50	2.623 to 3.862
17	IC50	419.5 to 7285
18	Span	-25.06 to 299.8
19	Goodness of fit	
20	Degrees of freedom	7
21	R square	0.9936
22	Absolute Sum of Square	4.024
23	Sy.x	0.7582
24		
25	Number of points	
26	Analyzed	10

وعند المقارنة بين المعقدات من ناحية التركيز المثبط النصفى (IC50) تبين أن أفضل معقد يستخدم كعلاج مضاد للسرطان من بين المعقدات هو معقد الكادميوم لان له تأثيراً سميّاً فعلاً ضد خلايا الخط الخلوي السرطاني للكبد (HepG2) أعلى من معقد الخارصين لأنه يقتل نصف الخلايا السرطانية تقريباً ويكون أقل سمية على الخلايا الطبيعية أقل مما هو عليه معقد النحاس. "

Study of biological activity

4-2- دراسة الفعالية الحيوية

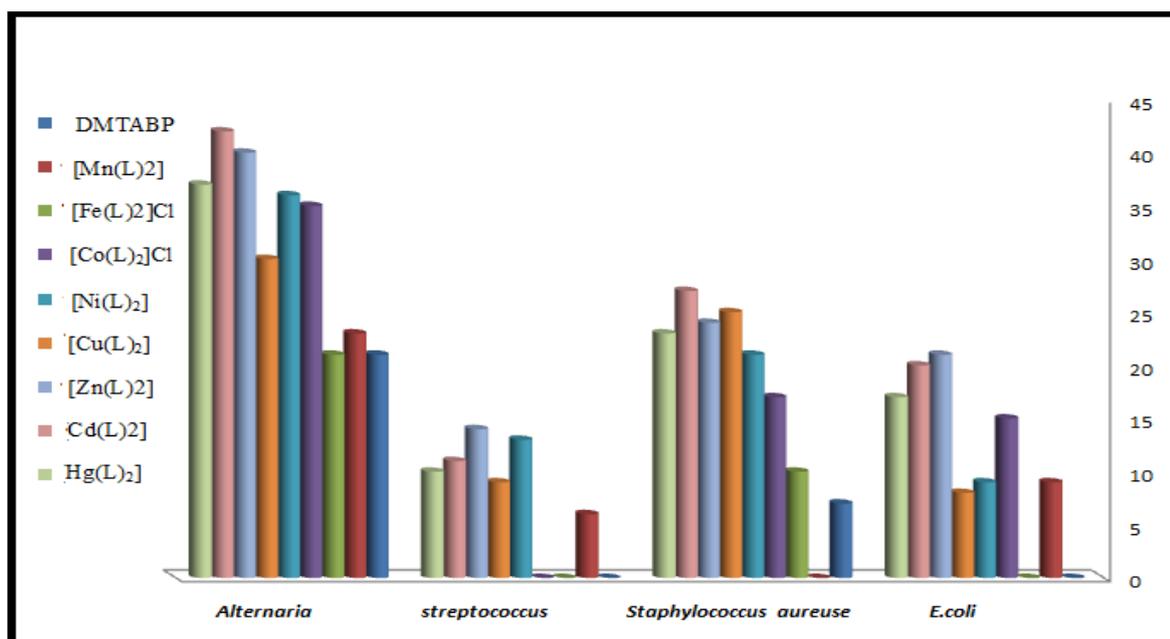
عند دراسة الأحياء المجهريّة Objects microscopic وجد أنها سبب في معظم الأمراض التي تصيب الإنسان والحيوان واكتشاف العوامل العلاجية الكيميائية له تأثير مهم للهيمنة على هذه الأمراض ومنع انتشارها، وهناك مصدران للعلاجات الكيميائية الأول هو العلاجات الكيميائية المعزولة من الكائنات الحية مثل البنسلين الذي يستخرج من فطر البنسليوم⁽²⁴⁴⁾ ، و المصدر الاخر هو المركبات الكيميائية التي يتم

تحضيرها من قبل الكيميائيين. إن مركبات الثيازول آزو لها فعالية عالية في تثبيط الكثير من الأنواع المختلفة من البكتريا والفطريات المرضية ويعود السبب في ذلك أن قدرة محاليلها على إذابة جدار الخلية الخارجي ما يؤدي إلى نضوح سوائل هذه الخلية وقتلها ، يوجد ضمن تركيب الليكاند الفعال حيويًا مشتق الثيازول آزو مجاميع فعالة مثل الذرة الهجينة هي النتروجين التي تؤهلها للارتباط مع مختلف العناصر الموجودة في جسم الخلية مثل أيونات كل من النحاس والكوبلت والحديد والخرصين والمنغنيز ثنائي التكافؤ والبولتاسيوم أحادي التكافؤ التي تحتاجها الخلية البكتيرية و يؤدي إلى تكوين معقدات مع هذه العناصر وبالتالي يؤدي إلى موت الخلية بسبب فقدانها هذه العناصر⁽²⁴⁵⁾ لأجل دراسة تأثير الفعالية البيولوجية لليكاند (DMeTABP) ومعقداته الفلزية المحضرة مع أيونات الفلزية المنغنيز (II) والحديد (III) و الكوبلت (III) والنيكل (II) و النحاس (II) والخرصين (II) والكادميوم (II) والزنابق (II) ولقد أستخدم نوع من الفطريات هي *Alternaria SPP* وثلاثة أنواع من البكتريا المرضية ، عزلت من حالات مرضية بشرية ، وهذه البكتريا هي *Staphylococcus aureus* و *streptococcus spp* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصيغة كرام Gram positive Bacteria وبكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصيغة كرام Gram Negative Bacteria . اعتمدت طريقة الحفر (wells) في حساب التأثير المثبط أو القاتل ، حيث تتضمن عمل ثلاث حفر بقطر 6mm بواسطة الثاقب الفليني Cork Borer ثم يقاس قطر التثبيط بواسطة المسطرة الشفافة حيث جرت عملية تنمية الفطريات في وسط السابرويد (Sabouraud Agar Medium) بدرجة 28 م° والبكتريا في وسط الـ (Mueller-Hinton ager) ما عدا *streptococcus* يكون وسط من نوع أغار دَمَوِيّ (blood agar) بدرجة 37 م° ، وقد أدرجت نتائج التثبيط في الجدول (4-15) و الشكل (4-7) و الشكل (4-8) حيث نلاحظ أن المعقدات الفلزية المحضرة لها نشاط تأثير على الفعالية الحيوية لبكتريا *Escherichia coli* باستثناء الليكاند (DMeTABP) و معقده المنغنيز بينما نلاحظ ان الليكاند (DMeTABP) ومعقداته الفلزية المحضرة لها نشاط عالي وحساسية اتجاه الفعالية الحيوية لبكتريا *Staphylococcus aureus* باستثناء معقد المنغنيز أما بالنسبة للمعقدات الفلزية المحضرة من الليكاند لها تأثير على الفعالية البيولوجية لبكتريا *streptococcus* باستثناء الليكاند ومعقداته

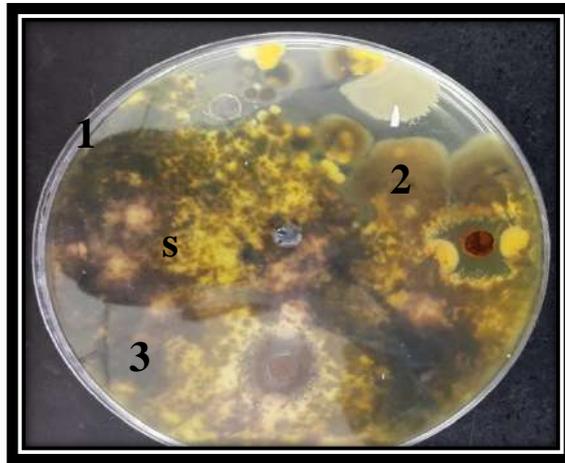
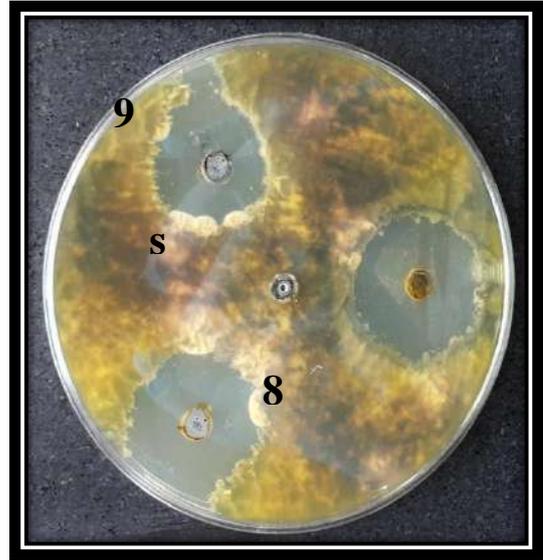
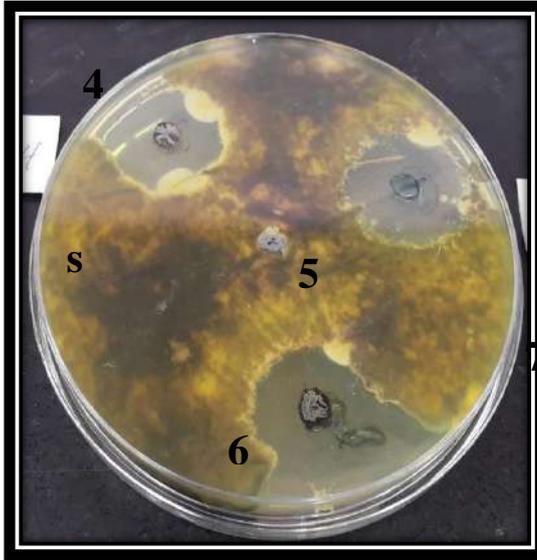
المحضرة مع الحديد والكوبلت أما بالنسبة للفطريات *Alternaria* فنلاحظ أن الليكاند وجميع معقداته الفلزية المحضرة لها تأثير وحساسية عالي اتجاه الفعالية الحيوية لفطريات *Alternaria*. سوف يتم تحديد معاملة النتائج بوضوح كما هو مبين في الجدول (4-16) والشكل (4-7) و(4-8).

جدول (4-16): - مدى تأثير الليكاند (DMTABP) و معقداته الذائبة في DMSO وبتركيز 2 \ mg \ ml وبتركيز 3 \ mg \ ml على ثلاثة أنواع من البكتريا المرضية ونوع واحد من الفطريات

Comp. No.	Anti- bacterial Activity			Anti- fungActivity
	<i>E.coli</i>	<i>Staphylococcus</i>	<i>Streptococcus</i>	<i>Alternaria</i>
(DMTABP)	0	7	0	21
[Mn(L)2]	9	0	6	23
[Fe(L)2]Cl	0	10	0	21
[Co(L)2]Cl	15	17	0	35
[Ni(L)2]	9	21	13	36
[Cu(L)2]	8	25	9	30
[Zn(L)2]	21	24	14	40
[Cd(L)2]	20	27	11	42
[Hg(L)2]	17	23	10	37
DMSO	0	0	0	0



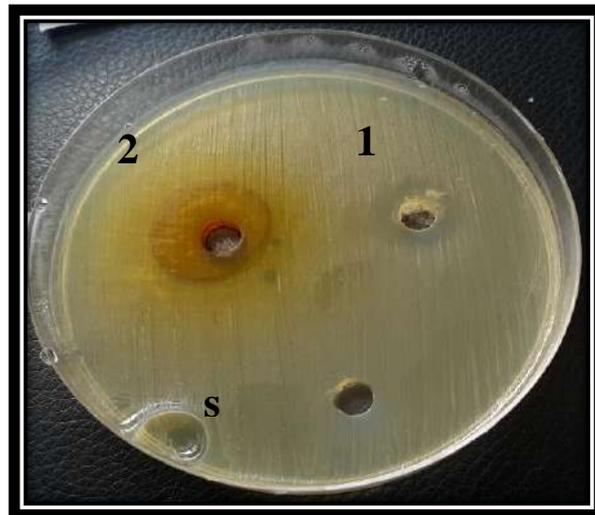
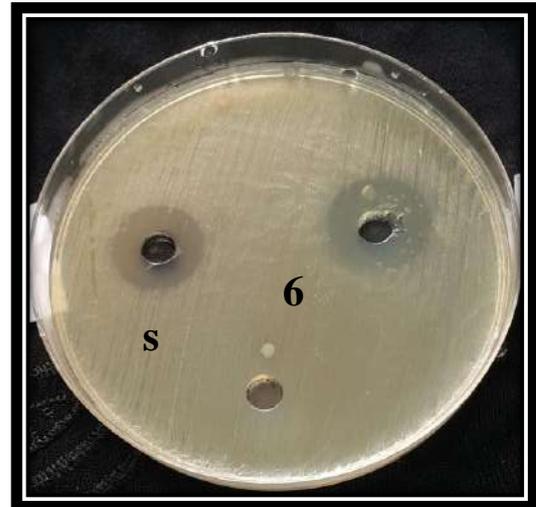
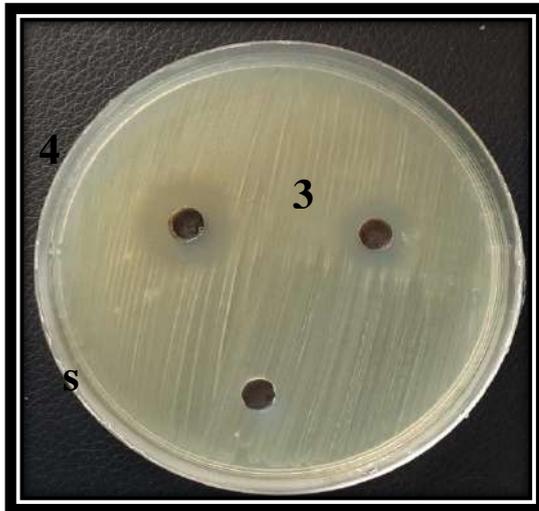
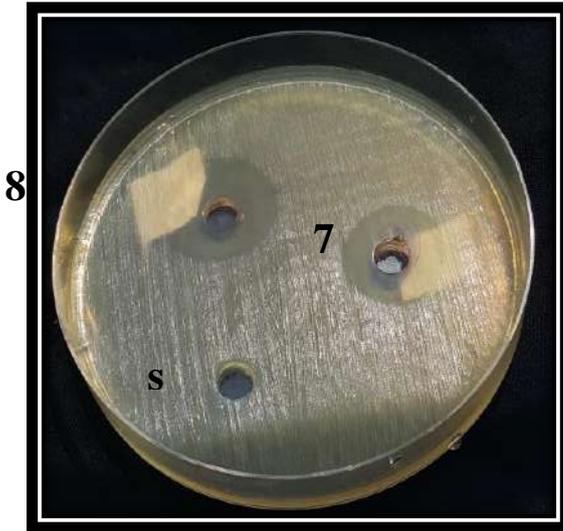
شكل (4-7): -التأثير الحيوي للكاشف العضوي (DMeTABP) ومعقداته الفلزية مع العناصر قيد الدراسة مع بكتريا *Alternaria* و *streptococcus* و *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli*



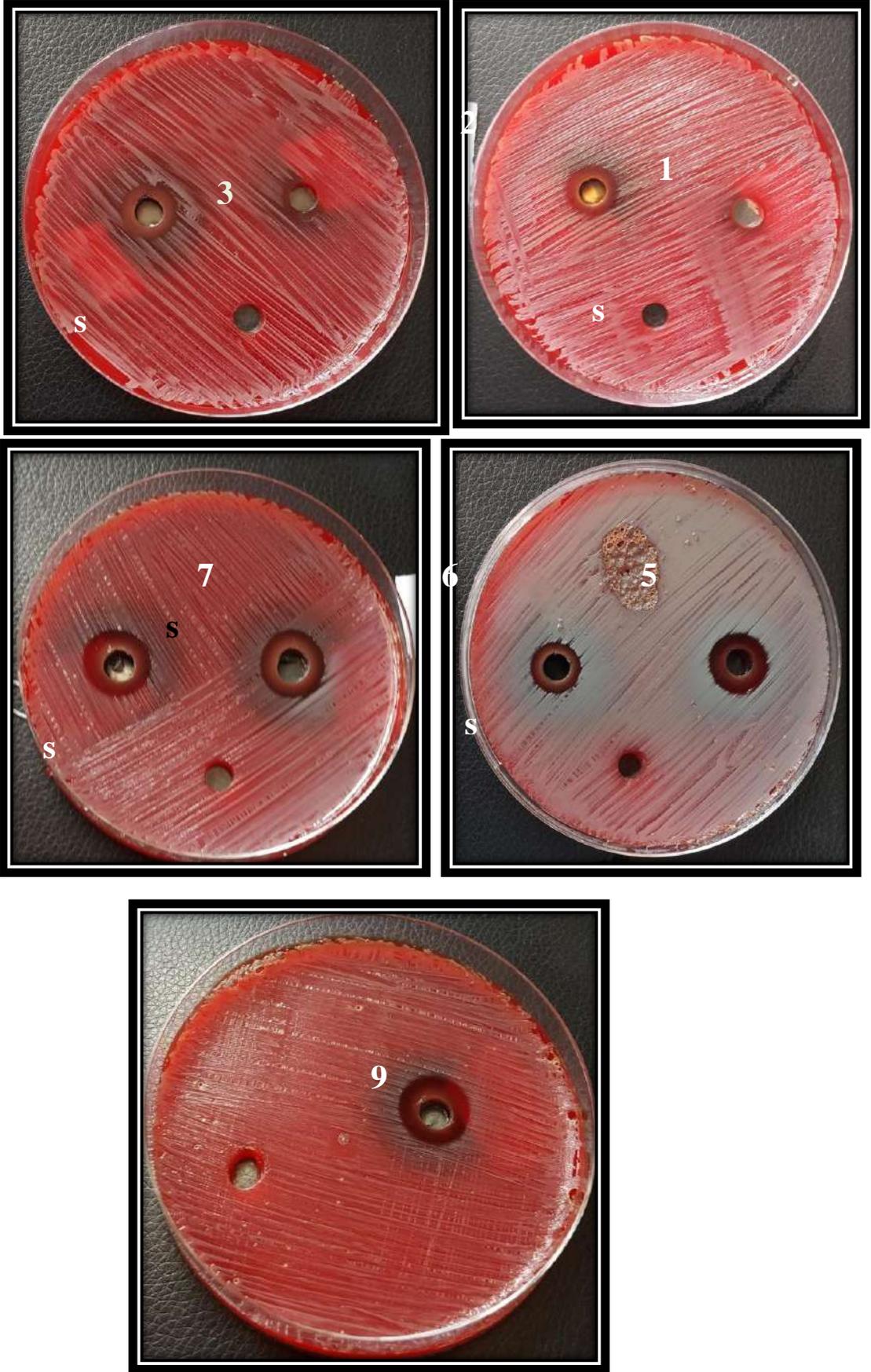
فطريات *Alternaria*



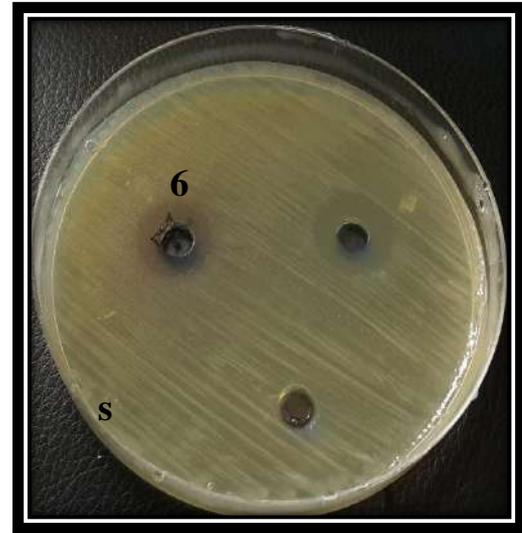
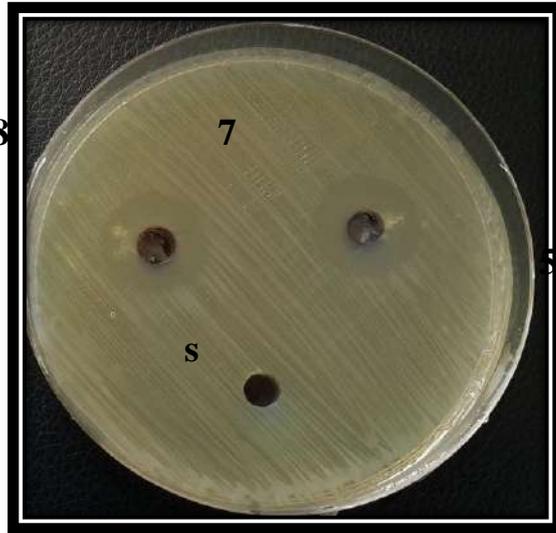
صورة مجهرية للفطريات *Alternaria*



Staphylococcus aureus



بكتريا streptococcus



بكتريا *Escherichia coli*

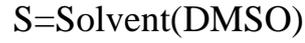
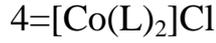
حيث أن :-

1= ligand [DMeTABP]

6=[Cu(L)₂]

2=[Mn(L)₂]

7=[Zn(L)₂]



الشكل (4-8) تأثير الليكاند (DMeTABP) ومعقداته الفلزية المحضرة على نمو البكتريا.

نلاحظ أن المعقدات الفلزية هي أكثر نشاطا ضد البكتيريا الموجبة لصبغة الكرام المكورات العنقودية الذهبية *Staphylococcus aureus*. في حين أن البكتيريا السالبة لصبغة الكرام هي أكثر مقاومة وهذا قد يكون راجعا إلى وجود غشاء مزدوج محيط بكل خلية بكتيرية. على الرغم من أن جميع البكتيريا لديها غشاء الخلية الداخلية، والبكتيريا سالبة الغرام لها غشاء خارجي فريد من نوعه. هذا الغشاء الخارجي يستثني بعض الأدوية والمضادات الحيوية من اختراق الخلية^(247,246)

وكذلك اتضح أن للمركبات المحضرة كمضادات لبكتريا موجبة وسالبة لصبغة كرام وجدنا أن الليكاند المحضر يكون أقل فعالية من معقداته ويعود ذلك إلى الاجتياح الضئيل الذي تظهره أنواع البكتريا لمثل هذه الفلزات⁽²⁴⁸⁾.

إن لزوال الأجناس البكتيرية أو توقيف نموها يمكن أن يكون عن طريق ضرر لجدران الخلية أو منع تكوين الجدار الخلوي أو عن طريق نقص في نفاذية الأغشية السايبتوبلازمية والتركييب الفيزيائي والكيميائي للبروتين والحوامض النووية في الخلية او عن طريق النشاط الإنزيمي الخلوي وكذلك من خلال منع تصنيع البروتينات والأحماض النووية⁽²⁴⁹⁾.

الاستنتاجات
ع

Conclusions

- بناءً على ما تم التوصل إليه من نتائج التشخيص الطيفية والتحليلية لليكاند صبغة الأزو غير متجانس الحلقة المحضر (DMeTABP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة نستنتج ما يأتي: -
1. تم تحضير ليكاند صبغة الأزو (DMeTABP) بطريقة الأزوتة التقليدية مع بعض التحويلات وكانت وفق ظروف مبسطة.
 2. تبين الصيغة التركيبية المقترحة للمعقدات وبشكل واضح سلوك الليكاند (DMeTABP) بصفة ليكاند ثلاثي السن عند تناسقه مع الأيونات الفلزية لتكوين حلقتين خماسيتين تزيد من استقرارية المعقدات الفلزية المتكونة وكما بينت النتائج المستحصلة من الدراسة.
 3. اتسمت المعقدات المخيلية الصلبة المحضرة بعدم تأثرها بالرطوبة والضوء والحرارة بالإضافة إلى درجات انصهارها العالية مما يشير إلى استقراريتها العالية.
 4. أن النسبة المولية (فلز: ليكاند) هي [2:1] ولجميع المعقدات الفلزية قيد الدراسة وقد امتلكت هذه المعقدات صفة غير الكتروليتية وهي ذات طبيعة غير أيونية باستثناء المعقدات الفلزية للأيونات $Fe(III)$ و $Co(III)$ كانت ذات طبيعة الكتروليتية من نوع (1:1) الكتروليت.
 5. سهولة تحضير مركبات الأزو بعد تثبيت الظروف المثلى من دالة حامضية ونسب مولية وتركيز.
 6. التحليل الحراري TGA أثبتت استقراره الحرارية لليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة وعدم تأثره بالظروف المحيطة، ونواتج التحليل الحراري هو أكاسيد الفلزات .
 7. دراسة حيود الأشعة السينية XRD أوضحت ان الليكاند يمتلك نظاماً بلوريا بينما المعقدات تملك أنظمة بلورية متفاوتة في النسب البلورية و غير البلورية التي تحتويها.
 8. صورة SEM بينت عدم تجانس سطوح المعقدات المحضرة.

9. توضيح التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وإمكانية استعمالها في المجال الطبي من خلال تأثيرها في تثبيط نمو أنواع من البكتريا مثل *Staphylococcus aureus* و *Streptococcus* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصبغة كرام (Gram positive Bacteria) و بكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria)، ومضادات للفطريات المرضية *Alternaria* المسببات للكثير من الأمراض الشائعة.

10. دراسة فحوصات حيوية وسمية هذه المركبات على الخلايا البشرية وإمكانية استخدامها كأدوية في جانب المضادات الحيوية و كعلاج لمرض السرطان و تم اختيار معقده النحاس (II) ومعقده الخارصين (II) ومعقده الكادميوم (II) في إجراء الفحوصات على الخط الخلوي السرطاني (Cell line) للكبد HepG2 باستخدام اختبار MTT حيث تم دراسة خلايا مصابة بالسرطان وأخرى حية لغرض المقارنة وإمكانية استخدام هذا النوع من المركبات في مجال الطب و الصيدلة كدواء ضد أنواع عديدة من السرطانات وقد وجد ان لكلا المركبين اعلاه تأثيراً سميّاً على الخلايا السرطانية يزداد بزيادة التركيز .

النوحيات

Recommendations

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

1. استعمال الليكاند (DMeTABP) في الكيمياء التحليلية للتقدير الطيفي أو لاستخلاص أيونات العناصر قيد الدراسة وللأيونات الفلزية الأخرى وذلك لأن لها القدرة على تكوين معقدات مخلبية ملونة مع الليكاند قيد الدراسة يتم الاستفادة منه في مجال التقدير الطيفي في مجالات الطب والأدوية .
2. إمكانية دراسة استعمال الليكاند (DMeTABP) في مجال الصناعة في أحبار الطباعة وإنتاج الأقلام الملونة بصفة أصباغ لها استقراره عالية اتجاه الرطوبة والضوء والحرارة.
3. إمكانية تحضير ليكاندات أزو جديدة مشتقة من مركبات حلقيه غير متجانسة أخرى مشتقة من الثيازول للحصول على نوع جديد من ليكاندات الثيازوليل أزو .
4. الليكاند وبعض معقداته الفلزية تمتلك مدى واسعاً من الفعالية البيولوجية وأثبتت أنها تلعب دوراً أساسياً بسبب انها مكافحة للأمراض الفطرية ومضادة للديدان في الحيوانات المجتررة .
5. استخدام الليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة كمثبطات لأنواع من البكتريا والفطريات المسببة للكثير من الأمراض الشائعة وكذلك استعمل كدواء مضاد للسرطان وفق ما ورد في الأدبيات بهذا الخصوص والاستفادة منه في مجال الطب والأدوية.
6. التحاليل الحرارية للمعقدات TGA أوضحت أن عملية التفكك او الفقدان تمر بعدة مراحل وتحدث العملية من خلال 4 الى 5 خطوات وهذا دليل على الاستقرار الحراري الجيد وبهذا الدليل يمكن استخدامه كمادة مضافة إلى بعض البوليمرات الصناعية المحضرة الجديدة مثل بوليمر البولي إيميد وهذه الإضافة تؤدي إلى الثبات و زيادة الاستقرار الحراري وبالتالي تعدد أغراض استعمالها واستخدامها في مجال الفضاء والأسلحة العسكرية وفي الصناعات الالكترونية والكهربائية مثل عوازل الكهرباء.
7. إجراء دراسة لليكاندات ومعقداتها المحضرة بطيف الرنين النووي المغناطيسي والتحليل الحرارية.

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

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

10. دراسة معقداتها في التوصيل الكهربائي والالكتروليتي .

11. إمكانية استخدام اليكاند و معقداته في مجال صناعة الأدوية مثل المضادات الحيوية و الأدوية المضادة للسرطان.

المطبخ

References

- 1- Y. N. Vashisht Gopal and A.K.Kondapi ; *J . Biosci*, **26**, (2001), 271
- 2- O. P. Kalyakina, O. N. Kononova, S. V. Kachin and A. G. Kholmogorov; *Bull. Korean chme. Soc*, **24**, (2003), 173.
- 3- S. K. Kumar , P. S. Rao, L. Krishnaniah, B. Jayaraj and P. Chiranjeevi; *Anal . sci*; **20**, (2004), 951.
- 4- Y. P. Chang and N. Zhon; *Talanta*, **33**, (1986), 939.
- 5-Basavaraj.M.Kalshetty,S.S.Suvarnakhandi,B.I.Karlatti and M.B. Kalashetti , *International.J. Of Applied Biology and Pharmaceutical Technology.*, Vol.2,(2011)221-234.
- 6- N.S.A. AL-Nuaimy, Natio. *J. of Chem.*,**5**,1,(2002).
- 7- P.M. Dey and J.B. Harborne, *Plant Biochemistry, Academic Press,P:82* ,(1990), 827.
- 8- ع. عجام وع. ح. الطيار، "الكيمياء التناسقية"، جامعة البصرة، (1981).
- 9- ن. س. النعيمي و ن. ع. ميلاد و ك. ع. العبيد و ع. ت. شحادة و ك. ه. العبيدي، "الكيمياء اللاعضوية للعناصر الانتقالية - مبادئ التناسقية"، (جامعة بغداد)، الطبعة الاولى، (1980)، 322.
- 10- Neeraj Sharma,Ravi Prakash and K.Chaturvedi,*Scientific Reviews & Chemical Communications*,**2(2)**,(2012),108-114
- 11-H. Oyama, A. Ohashi and H. Watarai; *Anal. Sci.*, **20**, (2004) , 1543.
- 12-H. Watarai, S. Tskahara, H. Nagatani and A. Ohashi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, (2003) , 1471.
- 13- James.E.House,*Inorganic Chemistry.*,(2008),575-583.
- 14-Feng, Ke – An, Wen, Wu. Yan – Sheng and Shen – Yang; *Chin. J. Chem.*, **18(4)**, (2000) , 537.
- 15- S. C. Ferreira, A. S. Queiroz and A. C. S. Costa; *J. Braz. Chem. Soc.*, **8(6)**, (1997) ,621.
- 16- M. Akhond and M. Bagher; *Anal. Sci.*, **18**, (2002) , 1051.
- 17- A. A. R. Jewad, K. H. Kadhim and A. N. Al – Sharefy; *National J. Chem.*, **19**, (2005) , 331.

- 18- A. M. Ali; *Sci. J. Babylon Univ.*, **9(3)**, (2004) , 841.
- 19- R. T. Mehdi and A. M. Ali; *Ibn Al – Haitham J. for pure and appl. Sci.*, **18(3)**, (2005) , 50.
- 20- 10- M. Sham Sipur , T. Pour . Shabei, A. Rezakarami and M. Hosseini ; *Anal .Chem . Acta* ; **501**, (2004) , 55.
- 21- A. Ali and F. Al . issa; " *Abhath Al – Yarmouk Pure Sci and eng "* , **3**, (1994) , 31.
- 22- G. Goldstein, D. L. Manning and .O. Menis ; *Anal . Chem*; **31**, (1959) , 192.
- 23-J. H. Menez, B. H. Cordero and J. L. Pavon; *Talamta*; **35**, (1988) , 293.
- 24- M. A. Nabar and V. D. Athawate ; *Thermo Chim . Acta.*, **97**, (1986) ,85.
- 25- M. Koren and M. Siroki; *Micro Chem . J.* ; **30**, (1984) ,. 245
- 26- H. Lucaus;"*Organic Chemistry*",2ndedition American Book C 14. ompany ,New York; (1960) ,484- 488.
- 27- Hasanian .A .S.A . Majeed ,*J. of Basrah.Researches.Sci.*,Vol. **38** , No4, (2012) 312-303.
- 28- Hasanain .A.S.A Majeed,A.Y.AL-Ahmad and K.A.Hussain,*J. of Basrah Researches.Sci.*,Vol.**37**,No.2 ,(2011),98.
- 29.Arijit Chakraborty,Prasanti Kumar Saha and Chakradhar Datta ,7th International Cnference-TEXSCI.,(2010).
- 30- A.Bahl and B.S.Bahl; *Advanced Organic Chemistry*, 2010.P1260.
- 31-F.A.Carey ; *Organic Chemistry* ,. 2006 , 979 .
- 32- Y. K. A. Haidari and M. H. Mohammed ; *J. of Al – Qadisiya , Pure Sci.* ; **6** (2001) , 3 .
- 33- A. S. Byrlov , A. S. Ansyshkina, G. G. Sadikov and L. N. Divaeva; *koord . khim .*; **26**, (2000) , 691.
- 34- V.A. Lemos , M.D. Guardia and S. L.C. Ferreira ; *Talanta .*, **58** (2002) , 475.
- 35- Zhu Yurui , Jiang Wanquau , Jing Gu and Liu Wei ; *Indian . J . Chem .*,**35A** (1996) , 1009.

- 36- E.Y.Hashem , M.S.Abu- Bakr and S.M.Hussain ; *Spectrochim . Acta ,Part A* , **59** (2003) , 761.
- 37- J. A. Wunderlich and D.D.Mellor ; *Acta Crystallogr .;* **7**(1954)(130)
- 38- C.P.Prabhakaran and M. L. Hari Kumaran Nair , *Indian J. Chem .* **35A** , (1996) , 771-774.
- 39-M.Basheer,D.Kamalakshy,K.K.kutty;*J.SerbianChem. Soc.*,2014,79,3, 303-311.
- 40- T.Ishizuki , H. Wada and G. Nakagawa , *Anal . Chim . Acta* **212** , (1988), 253-260
- 41- T. Ponnuswamy and O. Chyna; *Anal. Sci.*,**18**, (2002).
- 42- A. Bhalotra and B. K. Puri, *Micro Chim. Acta*, **134**, (2000).
- 43- M.M. Sekkina and Thero, *Chem.Acta*, **96**, 19, (1985), C.A.104, 43930m (1986)
- 44- Mashaly-A, El-Ries-MA and Ibrahim-SA, *Egypt- J.pharm.Sci.*, **35**, (1-6) (1994) , 141-154.
- 45- Moersdorf, Peter, and Helmut, C.A.**104**, (1986), 50868.
- 46- K. Ezaki, Ykubo and M. Nomura, *Jap. Appl.*, 77\95, 586, 5 (1977), C.A.**91**, (1979), 103716.
- 47- L. Hejzi, et al., *Talanta*, **62**, (2004) , 185.
- 48- A. M. Taner and M. Shams, *Anal. Sci.*, **19**, (2003).
- 49- R.H-Wiley . D.C. England and L.C.Behr ; *Org. Reactions .*, **6**, (1951) ,367.
- 50- M.T. Bogert and M. Chertcoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, (1922), 826.
- 51- W.H. Mills and J.L. Smith, *J.Chem. Soc.*, **455** (1922).
- 52- R .R. Williams , etal ; *J. Amer . Chem . Soc .* , **58** , (1936), 1063.
- 53- H. Beyer, *Organic Chemistry*, Edition Leipzig, Germany, (1963) P.609 – 612.
- 54- Committee on Medical Research, Science, **102**, 627 (1945).
- 55- R. Hoffmann ; *Ber .* , **13** , (1880), 8.
- 56- - Clarke , etal ., " *The Chemistry Of Penicillin* " Princeton University Press , (1949).

- 57- A. Geronikaki , D.H.Litina , C. Chatziopoulos and G. Soloupis ;
Molecules ., **8**, (2003), 472.
- 58- R. Havard and Hovind ; *Analyst .*, **100** , (1975), 769.
- 59- D. Y.Fanfoon, *M.Sc. Thesis , University of Qadisiya*, 2013
- 60- A.Anlhemidis , d.Themelis and J.Stratis ; *Talanta* , **54** (2001) 37.
- 61- I.teixeira , A.Costa and M.Freitas ; *J.Braz. chem.. soc.* , **10** (1999) 519.
- 62- N.Pourreza and S.Rastegarzadeh ; *Anal. Chem. Acta.* **437** (2001) 273.
- 63- L.Mangsup, S.Siripai Sarnpipat & N. Chaichit ; *Anal. Sci.* , **19** (2003) 1345.
- 64- H.Hovind ; *Analyst* , **100** (1975) 769.
- 65- J.Chem. and k.Teo ; *Anal. Chim. Acta.* ; **450** (2001) 215.
- 66- H.Wada , T.Ishizuki and G.Nakagawa ; *Bunseki Kagaku .*, **32** , (1983) ,225.
- 67- I.Simgh and M.Poonam ; *Talanta* , **31** (1984) 109.
- 68- K.Teo and J.Chen ; *Analyst* , **126** (2001) 534.
- 69- C.Park and K.Cha ; *Talanta* , **46** (1998) 1515.
- 70- Q.F.Hu , G.Y.yang , Z.T.H.uang and J.Y.Y.in ; *Talanta* , **58** (2002) 467.
- 71- V.I.Vernadskii ; *Izv.Akad .Nauk .SSSR , Ser . Khim .*, **4** , (1983) ,927.
- 72- Y.M.Issa , N.T.Abdel-Ghani and M.O.Aboudan ; *J.India .Chem.Soc.,Lx* **24**
(1983)
- 73- M.Langova , J.H.Havel and L.Sommer ; *Chemia Analit .*, **17** , (1972), 989.
- 74- M.J.Sanchez , B.Santana , F.Jimenez and F.G.Motelongo ; *J . Coord . Chem*
., **17** , (1988), 319.
- 75- Z.Wang , C.Yao and K.Cheng ; *Microchimica Acta* , **102** (1990) 311.
- 76- L.Capitan , M.Fernandez , R.Avidad ; *Talanta* , **47** (1998), 861.
- 77- Y.Nikitin , N.Morozova , S.Lanin , T.Bdshova , V.Zvanov and E.Basova ;
Talanta , **34** (1987) 223.
- 78- S .Ferreira , A.Costa and H.Andrade ; *Microchim. Acta* , **111** (1993) 119.
- 79- Yu.S.Nikitin , N.B.Morozova , S.N.Lanin , T.A.Bolshova , V .M.Ivanov and
E.M.Basova ; *Talanta .*, **34** , (1987), 223.
- 80- P. Haake and W.B. Miller ; *J.Amer . Chem Soc .*, **85**,4044(1963).
- 81- D.Johnson and T.Florence ; *Talanta* , **22** (1975) 253.

- 82-M.Sanchez , B.Santana and F.Montelongo ; *Polyhedron* , **7** (1988) 495.
- 83-C.Flonta and R.Olsino ; *Talanta* , **36** (1989) 945.
- 84-S.Shibata , M.Furu Kawa and K.Goto ; *Anal. Chim. Acta* , **71** (1974) 85 .
- 85-D.Horiguchi , M.Saito , T.Imamura and K.Kina ; *Anal. Chim. Acta.* , **151** (1983) 457.
- 86-H.Wada , T.Ishizuki and G.Nakagawa ; *Anal. Chim. Acta.* , **135** (1982) 333.
- 87-T.Makino , M.Saaito , D.Horiguchi and K.Kina ; *Clin. Chim. Acta* , **120** (1982) 127.
- 88- H.F. Walton, Principles and Methods of Chemical Analysis, 2nd Edition, Prentice – Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1964), P. 89 – 91.
- 89-A. Bhalotra and B.K. Puri, *Talanta*, **49**, (1999), 485.
- 90-O.Navratil And R.W.Frei ; *Anal. Chim. Acta.* , **52** (2) , 221(1970).
- 91- F.A. Poloconde and J.A Lopez - Cancio, *An. Quim, Ser. B*, **84**, (1988), Anal. Abstr., **51** (5),(1989) 330 .
- 92- F. G. Montelaugé, C. R. T. Gonzalez, and V. G. Diaz, *Analyst*, **105**, (1980), 762.
- 93-J. Sanchez , B.Santana , J. J. Arias and F. G. Montelongo ; *Solvent Extr. Anal Ion. Exch.* , **6** (1988) 1081 .
- 94-J. Minezewski ., E. Crzegrzolká . and K. Kasiura ., *Chem. Aalit.* , **13** (1968) 601 .
- 95-J. Dolezal and L. Sommer , *Czech. Chem. Commun* , **59** , (1994) ,2209 .
- 96-G. Liu , J. Liu , Y. Tong , and J. Cheng , *Anal. Chim. Acta.* , **269** , (1992) , 223 .
- 97-- Z. F. Andreeva ., L. S. Krysiná , Doki . Timiryazev . Sel . Khoz Akad 188 (1972) 201 ., *Cited in Chem Abstr.* **80** (1974) 36186 F.
- 98-L. P. Andomovich , A. L. Gershuns ; A. A. Oleinik and N. M. Shkabara ; *Zh Anal Khim.* , **26** (1971) 548 .
- 99-J.M.Escriche , M.L.Estelles and F.B.Reig ; *Talanta.* , **30** , (1983) ,915.
- 100- L. A. Mohammed, *M.Sc. Thesis.*, University of Kufa, (2005).

- 101- J.Emsley ; "*Elements*" ; 3ndEd ., Oxford University Press , New York , (1998).
- 102- A.Amin and T.Mohamed ; *J.Of Solution Chem .* , **22** , (1993), 31 .
- 103- A.Bhalotra and B.Puri ; *Anal . Sci .* , **16** , (2000) , 507.
- 104- N.Shimidzn and T.Vno ; *Chem . Pharm . Bull ; Toky .* , **21** , (1973), 184.
- 105- F.Kai And Y.Sadakane ; *J . Inorg . Nucl . Chem .* , **36** , (1974) 1404.
- 106- Khalid J. AL-Adilee, Ahmed K. Abass and Ali M. Taher, *J. Molecular Structure*, **1108**, (2016), 378-397.
- 107- A.I.Busev , V.M.Ivanov and L.S.Krycina ; *Vest . Mosk . Univ . , Ser. Khim.* , **23**, (1968), 80.
- 108- Xuezhong Fan and Chunhua Zhu ; *Mikro Chim . J .* , **59** (2), (1998), 284.
- 109- M.Wang , K.Funabiki and M.Matsui ; *Dyes and Pigm .* , **57**, (2003), 79 .
- 110- D.Horiguchi , M.Saito , T.Imamura and K.Kina ; *Anal . Chim . Acta .* , **151** , (1983), 457 .
- 111- A.A.Falih ; *M.Sc, Thesis* , University of Basrah , (1997).
- 112- H.M.Ali , *M.Sc, Thesis* , University of Basrah , (1998).
- 113- Xuezhong Fan , Guofang Zhang and Chunhua Zhu ; *Analyst .* , **123** , (1998), 109.
- 114- H.A.M.Saleh , A .A .Al-Kad Humi and N.A.Fakhri ; *The Journal of The College Of Education , Salahaddin University .* , **2 (2)** , (1990), 124.
- 115- S. Goswami , A.R. Chakravorty and A. Chakrorty ; *Inorg . Chem .* , **21** (1982) 2737.
- 116- B. K. Ghosh , S. Goswami , S. Ray and A. Chakravorty ; *Inorg Chem .* **22** (1983) 3358 .
- 117- Khalid J.K.Al-Adely ; *Ph . D. Thesis* University of Baghdad (2000).
- 118- B.Mahapatra , D.K.Das , D.Panda , C.D.RAO , A. L. Dutta and S. Guru ; *Indian J. Chem .* , **26A** (1987) 66 .
- 119- P. N. Bhargava and G. C. Singh, (1961), "Synthesis of new local anaesthetics", *J. Indian Chem. Soc. Vol.* **38**,78.
- 120- H.H. Fox and M.T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2013 (1939).

- 121- Khadse, B.G., Patel, M.R. and Lokhard, S.R., *Bull. Haffkine inst.*, (1979), 7, 12, C.A. (1980), 93, 12627f.
- 122- Foerster, HG. *Ger. Offen.*, (1979), 2, 155, C.A. (1980), 92, 14674s.
- 123- R.J. Fosbinder and L.A. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2032 (1939).
- 124- Suzuki, N., *Chem. Pharm. Bull.*, (1979), 27, 1.
- 125- Megra, S.C. and Zamans, J., *Chem. Eng. Data.*, (1978) 23, 89.
- 126- Johnson, F.E. and Hamilton, C.S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1949), 71, 74.
- 127- Kabeer, A.S., Baseer, M.A. and Mote, N.A., *Asian. J. Chem.*, (2001), 13, 496.
- 128- Nadkarni, A.B., Karnath, R.V. and Khadse, G.B., *Indian. J. Heterocycle. Chem.*, (2000), 9, 309
- 129- Kazuo, Y. Yasushi, K., Kie, S., Shingi, E. and Nakazaw, K., *Bioorg. Med. Chem.*, (2005), 13, 2509.
- 130- L.K. Chien, C.S. Yao, T.T. Mei and L.L. Chu, (1979), "Synthesis and bioactivities of some 2-oxonaphtho[1,2-d] thiazolo[3,2-a] pyrimidine derivatives", *Arch. Pharm.*, 312(7), 619; *Chem. Abstr.*, 91, 193220.
- 131- E. Abignente, P. De-Caprariis, A. Sacchi and E. Marmlo, (1983), "Research on heterocyclic compounds. Part 14. Imidazo thiazole and imidazo benzo thiazole derivatives: Synthesis and anti-inflammatory activity", *Farmaco-Ed-Sci.*, 38, 533.
- 132- S.K. Sangal, P.K. Rastogi, Om. Prakash, I. Prakash, (1984), "Synthesis of 2-hydrazino benzo thiazoles and their p-acetyl phenoxy-acetic acid hydrazones as possible anti-inflammatory agents", *Acta Cienc. Indica. Chem.*, 10(2), 119; *Chem. Abstr.*, (1986), 104, 34029.
- 133- J. D. Anderson, (1990), "Preparation of 2-substituted benzothiazoles, benzoimidazole, and benzoxazoles as antiasthmatics and plateles aggregation inhibitors", U.S. Pat. 4,873,346; *Chem. Abstr.*, 112: 178982r
- 134- "Preparation of imidazolylbenzothiazole, benzoimidazole and benzoxazole derivatives as antithrombotic", *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 01*, 258, 670; *Chem. Abstr.*, (1990), 112, 178987
- 135- Nagakumar, B., Kavith, B. and Kewn, W.L., *Bull. Korean Chem. Soc.*, (2006), 27, 266

- 136- Bradshaw, T.D., Stevens, M.F.G. and Westwell, A.D., *Curr. Med. Chem.*, (2001), 8, 203.
- 137- Bradshaw, T.D., Trapani, V. and Vasselin, D.A., *Curr. Pharm. Des.*, (2002), 8, 2475.
- 138- Suroor. A . Mahdi; *M.Sc, Thesis* , University of Baghdad,(2008).
- 139- Ding, Y.; Smith, K.L.; Varaprasad, C.V.N.S.; Chang, E. Alexander, J. and Yao, N., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **17**, (2007), 841-845;
- 140- Patterson, L.H. and Murray, G.E., *Curr. Pharm. Des.*, (2002), 8, 1335.
- 141- Hutchinson, I., Chua, M.S. and Browne, H.L., *J. Med. Chem.*, (2001), 44, 1446.
- 142- C. Heinz, H. Hartmut and N. Herma, (1989), "Separation of saccharine from 2-(o-toluyyl sulfonylimido) benzoic acid sulfimide", Ger. DD 270, 303; Chem. Abstr., (1990), 112, 178957m.
- 143- A.L. Misra, (1958), "2-Amino-6-substituted benzothiazoles as potential anthelmintics", *J. Org. Chem.*, **23**, 1388.
- 144- D.Amico and Jhon J.,C.A.V:**101**, (1984), 11090.
- 145- Anderson and J. David, C.A. V:**112**, P:178982r (1990).
- 146- K. Hariprasath, and I. S. Babu; *Inter. J. of Pharm. Res. and Life Sci.*, **1(1)**, (2013), 34
- 147- M. K. Agarwal, M. Kaushik, and A. Singhal; *J. of Pure and Applied Sci. & Tec.* **3(1)**, (2013), 39
- 148- شعبان، عواد؛ الملاح، نزار مصطفى. (1993). المبيدات- وزارة التعليم العالي والبحث العلمي- جامعة الموصل.
- 149- Panda, B.N.(2004). Fungal infection of lung :The emerging scenario. *Indian J. Tuberc.*, **51**:63-69.
- 150- Kown-Chung, K.J. & Bennett, J.E.(1992). Medical Mycology. Philadelphia, Lea and Febiqer. P: 866.
- 151- Webster, J. & Weber, R.W.S.(2007). Introduction to fungi. 3rd ed, Cambridge. PP: 875.
- 152- Johnson ,A.S.; Ranson ,M; Scarffe ,J.H; Morgenster ,G.R; Shaw ,A.J and Oppenheim ,B.A.(1993) .Cutaneous infection with *Rhizopus oryzae* and *Aspergillus niger* following bone marrow transplation. *Journal of Hispital infection*: 25,293- 296
- 153- Moustafa, A.F Taxonomic studies on the fungi of Kuwait. *Aspergilli. Kuw. J. Sci.*, **9**: 245-260.
- 154- Manning S. D., "Escherichia Coli Infections", 2 nd ed., *InfoBase Publishing, New York* , (2010). p.16 .

- 155- Vijayaraghavan K., Yeoung-Sang Y., (2008). Biotechnol. Bacterial biosorbents and biosorption. *Adv.*, **26** , 266 - 291.
- 156- Sanjaya Kumar Swain, Debasish Sarkar*, *Journal of Asian Ceramic Societies*,(2014).
- 157- Tachon, S., et al., Experimental conditions affect the site of tetrazolium violet reduction in the electron transport chain of *Lactococcus lactis*. *Microbiology*, 2009. 155(Pt 9): p. 2941-8.
- 158- R. Sasikala, K. Karthikeyan, D. Easwaramoorthy, I. Mohammed Bilal and S. Kutti Rani*, *Environmental Nanotechnology Monitoring and Management*.,(2016), 1-31.
- 159- Bernas, T. and J. Dobrucki, Reduction of a tetrazolium salt, CTC, by intact HepG2 human hepatoma cells: subcellular localisation of reducing systems. *Biochim Biophys Acta*, 1999. **1451**(1): p. 73-81.
- 160- Regina Scherließ*, *International Journal of Pharmaceutics*, **411**, (2011), 98–105.
- 161- - Wei Zhang ^{a, c, 1}, Min Zhu ^{a, 1}, Feng Wang ^a, and others, *Analytical Biochemistry*., **509**, (2016), 33-40
- 162- Berridge, M.V., P.M. Herst, and A.S. Tan, Tetrazolium dyes as tools in cell biology: *new insights into their cellular reduction*. *Biotechnol Annu Rev*, 2005. 11: p. 127-52.
- 163- Khalid J.AL-Adilee and Dunya Yo.Fanfon, *J.Chem.Chem.Eng.* , **6** , (2012) , 1016-1028.
- 164- Khalid J. AL-Adilee, Hassein A. K. Kyhoiesh, *J.Molecular Structure*, **1137**, (2017), 160-178.
- 165- Khalid J.AL-Adilee and Haltham K. Dakhil, *Chem. and process Eng. Rese.*, **31**,(2015), ,1-7.
- 166- Yu. A. Zolotov, *Extraction of Chelate Compounds.*, Science Publishers London,(1970).
- 167- M. Sirki and M. Koren-Markovic, *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **6**,(1988),771.
- 168- Abid-Allah M. Ali, H. J. Mohammed and A. J. Khadhim , *The Islamic University J.*, **16** (**1**), (2008), 85-94.
- 169- J.H.Yoe , A.L.Jones ; *Ind.Eng.Chem.*,Anel.,Ed.,**1944**,**16**,11.
- 170- V.G.Coots , D.Ridley ; *J.Chem.Soc.*,**1964**, P.166.
- 171- R.D.Feltham and R.G. Hayter, *J. Amer .Chem. Soc.*, **82**, (1964), 4587.
- 172- W.Geavy, *J. Coord. Chem. Rev.*,**7**(**81**), (1971).
- 173- H.Irving and R.J.P.Williams , *J.Chem.Soc.* , (1953) , 3192.
- 174- Khalid J.AL-Adilee , *Nat.J.Chem*; **28** , (2007) , 585-602.
- 175- D. A. Skoog , "Fundamentals Analytical chemistry" ,5th Ed., New York , **1988**.

- 176- Y. R. Hikmat ,PhD. thesis ,University of Mousl, **1999**.
- 177- R. D. Feltham and R. G. Hayter ;*J. Amer. chem. soc.*, **82**, 1964 , 4587.
- 178- S. Thawarkar, N. D. Khupse and A. Kumar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**,(2015), 475-482.
- 179- Tzi-Yi Wu, L. Hao, Pin-Rong Chen, Jian-Wei Liao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8** (2013), 2606 – 2624.
- 180- R. T. Sheen, H. L. Kahler, *Ind. Eng. Chem . Anal. Ed.* (1938), 628-629.
- 181- S. Chandra, M. Tyagi and K. Sharma. *J. Iran. Chem. Soc.*, **6(2)**, (2009), 310 -316.
- 182- Housecroft, C. E., Sharpe, A. G., *In Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, **3**, (2008).
- 183- F.B. Hokins, R. Robson and H. Schaap, *J. Inorg. Nucl.Chem. Letters.*, **8**,(1972),25.
- 184- Khalid J. Al-Adilee, and Shaimaa A., *Oriental J. Chem.*, **33(2)**, (2017).
- 185- P. K. Ghosh, S. Saha and A. Mahapatra, *Chemistry central Journal*, **1(23)**, (2007), 1-8.
- 186- S. Chandra,M. Tyagi and K. Sharma. *J. Iran. Chem. Soc.*, **6(2)**, (2009), 310 - 316.
- 187- Khalid J. Al-Adilee, *Asian J. Chem.*, **24(12)**, (2012),5597-5601.
- 188- Mahapatra, B. B., Pujar S. K., *Transition Metal Chem.*, **8**, (1983), 202-213.
- 189- A. M. Mesubia, U. B. Ekeb, O. M. Oyekuc, S. O. Oowalude, *J. Taibah Uni. Sci.*, **10(1)**,(2016),70-79.
- 190- Khalid J. Al-Adilee, Khamis A. Abedalrazaq. and Zainab M., *Asian J. Chem.*, **25(18)**, (2013), 10475-10481.
- 191- Khalid J. Al-Adilee, and Shayma A., *Basrah J. of Sci.* **28**(2011), 110-116.
- 192- Rao and K. Hussain Reddy , *Indian J. Chem.*, **35(A)**, (1996), 681-689.
- 193- Hassan A. H. Al-shamsi, Khalid J. Al-Adilee and Suadad A. Jaber, *Oriental J. Chem*, **31(2)**,(2015), 681-689
- 194- G. Valamary and R. Subbalaksmi, *Indian J. Applied Rese.* **3**, (2013), 43-49.
- 195- D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes.*, Mc Graw-Hill Publishing Co, London, **11**,(1968),146.
- 196- A. Mostafa, N. El-Ghossein, G. B. Cieslinski, H. S. Bazzi, *J. Molec. Struct.*, 1054–1055, (2013), 199-208.
- 197- K. Onda, et al, *Acc. Chem. Res.*, **47**,(2014),3494.
- 198- - Al-Mukhtar and I. A. Mustafa, *Inorganic and Coordination Chemistry, Arabic Version Mosul University Press.*, **469**, (1988), 618-647.
- 199- A. A. Osowole, A.O.Daramola, *Elixir Appl. Chem.*, **47**, (2012), 8662-8666.

- 200- B. N. Figgis, Lewis, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience New York, 1960, PP. 123-144.
- 201- A. Mostafa, N. El-Ghossein, G. B. Cieslinski, H. S. Bazz, *J. Mol. Struct* **1054**, (2013), 199-208.
- 202- A. M. A. Alaghaza, H. A. Bayoumi, Y. A. Ammar, S. A. Aldhimani, *J. Mol. Struct* **1035**, (2013), 382-399.
- 203- Khalid J. Al-Adilee, *Res. J. Phar. Chem. Sci.*, **6(5)**, (2015), 1297-1308.
- 204- Khalid J. Al-Adilee, Shaimaa M. Eassa and Hatham K. Dakil, *Oriental J. Chem.*, **32(5)**, (2016) 1-11.
- 205- M. B. Halli, K. Mallikarjun and Sadu Suryakant S., *J. Chem. and Pharm. Res.*, **7(3)**, (2015), 1797-1804.
- 206- L. Ben Haj Hassen, K. Ezzayani, Y. Rousselin, C. Stern, H. Nasri, C. E. Schulz, *J. Molec. Struct.* **1110**, (2016), 138-142.
- 207- E. Kuchar, T. Ziakova and M. Vackova, *Chem. Comm.*, **39**, (1974), 115.
- 208- F. Karipcin, E. Kabalcilar, *Acta. Chem. Slov.*, **54**, (2007), 242-247.
- 209- R. Golbedaghi, M. Rezaeivala, L. Albeheshti, *J. Molec. Struct.*, **1076**, (2014) 673-678.
- 210- N. Mintcheva, I. Georgieva, T. Mihaylov, N. Trendafilova, M. Tanabe, K. Osakada, *J. of Organometallic Chemistry*, **697(1)**, (2012), 23-32.
- 211- T. Mihelj, V. Tomašića, N. Biliškovič, F. Liu, *Spectrochimica Acta Part A: Molec. and Biomolecular Spectroscopy*, **124**, (2014), 12-20.
- 212- G. Varga, Z. Csendes, G. Peintler, Ot. Berkesi, P. Sipos, I. Pálinkó, *Spectrochimica Acta Part A: Molec. and Biomolecular Spectroscopy*, **122**, (2014), 257-259.
- 213- T. J. Bednarchuk, V. Kinzhybalov, O. Bednarchuk, A. Pietraszko, *J. Molec. Struct.*, **1120**, (2016), 138-149.
- 214- Khalid J. Al-Adilee, *Asian J. Chem.*, **24(12)**, (2012), 5597-5601
- 215- Mangsup L. Siripalsarnpipat S. and Chaichit N. *Anal. Sci.*, **19**, (2003), 1345-1453.
- 216- Gusev, S. I., Zhvakina, M. V., Kozhevnikov, I. A. *Zh. Analit. Khim.*, **26**, (2008), 859-864.
- 217- Khalid J. Al-Adilee, *Nat. J. Chem.*, **28**, (2007), 140-151.
- 218- A. M. Ali, *Not. J. Chem.*, **23** (2006), 335-343.
- 219- E. Yidiz, M. Keles, A. Kaya and S. Dincer, *J. Chem. Sci. Trans.*, **2**, (2013), 547-555.
- 220- Khalid J. Al-Adilee, H. A. H. Al-Shamsi, M. N. Dawood, *Res. J. Pharm. Bio. Chem. Sci.* **7(4)**, (2016) 2882-2905.
- 221- B. S. Kusmariya, S. Tiwari, A. Tiwari, A. P. Mishra, G. A. Naiku, U. J. Pandit, *J. Molec. Struct.*, **1116**, (2016), 279-291.

- 222- E. Helen, P. Bai, S.Vairam, *Asia J. Chem.*, **25(1)**, (2013), 209-216.
- 223- M. Arshad, Saeed-ur-Rehman and others, *Turk. J. Chem.*, **32**, (2008), 593-604
L. Mitu, M. Ilis, N. Raman, M. Imran and S. Ravichandran, *E-J. Chem.*, **9 (1)**, (2012), 365-372.
- 224- L. Mitu, M. Ilis, N. Raman, M. Imran and S. Ravichandran, *E-J. Chem.*, **9 (1)**, (2012), 365-372..
- 225- M. H. Soliman, G. G. Mohamed, *Spectrochimica Acta Part A: Molec. and Biomolecular Spectroscopy*, **107**, (2013), 8–15.
- 226- A.Z. El-Sonbati , M.A. Diab, A.A. El-Bindarya, G.G. Mohamed, Sh. M. Morgan, M.I. Abou-Dobara, S.G. Nozh, *J. Molec. Liquids*, **215**, (2016), 423–442.
- 227- A.Z. El-Sonbati , M.A. Diab, A.A. El-Bindarya, G.G. Mohamed, Sh. M. Morgan, M.I. Abou-Dobara, S.G. Nozh, *J. Molec. Liquids*, **215**, (2016), 423–442.
- 228- A. Masoudiasl, M. Montazerozohori, R. Naghiha, A. Assoud, P. McArdle, M. S. Shalamzari, *Mater. Sci. and Engineering C*, **61**, (2016) ,809–823.
- 229- S. Bai, J. Hu, Li, R. Luo, *A. J. Mater. Chem*, **21**, (2011), 12288-12294.
- 230- V. S. Gavhane, A. S. Rajbhoj and S. T. Gaikwad, *Der Pharma Chemica*, **8(2)**, (2016), 275-280.
- 231- R. Abazari, D. A. R. Mahjoub, S.Sanati, *RSC Adv.*, **4**, (2014), 56406-56414.
- 232- Abou-Dobara Mi, El-Sonbati Az, D. Ma, A. A. EL-Bindary and S. M. Morgan , *J. Microbial Biochem Technol* , (2014), 1948-5948.
- 233- R. M. A. Q. Jamhour, *Canadian Chemical Transactions*, **2 (3)**, (2014), 306-315.
- 234- S. Sayyar, E. Murray, B. C.Thompson, J. Chung, D. L. Officer, S. Gambhir, G. M.Spinks, G. G. Wallace, *J. Name*, **1**, (2012), 1-3.
- 235- M. Montazerozohori, S. M. Jahromi, A. Naghiha, *J. Indust. Engi. Chem.*, **2127(10)**, (2014).
- 236- S.J.S. Qazi, A.R. Rennie, J.K. Cockcroft, M. Vickers, *J. Colloid Interface Sci.* **338** (2009) 105.
- 237- Ioannis K. Kostakis,^a Nicole Pouli,^a and others, *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, **16**, (2008), 3445–3455.
- 238- Elizabeth J.Campbell ^a, MargreetC.M.Vissers ^b, and others , *Free Radical Biology and Medicine*, **99**, (2016), 451–462.
- 239- Min Ji Lee, BS, Kyuseok Kim, MD, PhD, *Journal of Surgical Research*, (2016),1-28.
- 240- Calabrese J. and Baldwin L . *Hum. Exp. Toxicol*, **21**, (2002)91-97.
- 241- Arshad N., Neubauer C. and others ,*Poultry Science* . (2008)240- 249
- 242- Nair PM, Mason HS (1966) Reconstitution of cytochrome c oxidase from an apoenzymeand Cu (I). *Biochem Biophys Res Commun* **23(1)**:12–17.

- 243- Paynter DI, Moir RJ, Underwood EJ (1979) Changes in activity of the Cu-Zn superoxide dismutase enzyme in tissues of the rat with changes in dietary copper. *J Nutr* **109(9)**:1570–1576.
- 244- S.C. Anderson and S. Cockayne, "Clinical Chemistry :Concepts and Applications", 1stEd., W.B. Saunders Company, 417(1993).
- 245- T. Sarogini, A. Ramach and Raiah; *Indian. Journal of chem.*, **1996**, 35A,940.
- 246- S.A. Sadeek, A.W.H. EL-Shwiniy, W.A. Zordok, A.M. EL-Didamony, *Spectrochim. Acta Part A* **78** (2011) 854.
- 247- M. Imran, J. Iqbal, S. Iqbal, N. Ijaz, *Turk. J. Biol.* **31** (2007) 67.
- 248- M. M-El-ajaily ,R. M. Ferjani and A. A. Maihub ;*Journal Jourdan of chemistry* .,2007,2(3), 287- 296.
- 249- Swati, Manu Gupta, Romila Karnawat, IK Sharma, PS Verma, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.*, Vol. **2**, No. April – June, (2011),805-811.

Abstract

Metal(II) chelat complexes have been synthesized with new azo dye ligand 2-[2-(4,5-dimethyl thiazolyl) azo]-4-benzyl phenol (DMeTABP=HL) derived from coupling reaction between 4,5-di methy thiazaolylazonium chloride with 4 – benzyl phenol in alkaline alcoholic solution. Azo dye ligand metal complexes have been characterized by elemental analysis (C.H.N.S) $^1\text{H-NMR}$, Mass spectrum, , Electronic, Infrared , XRD spectral data , SEM ,thermal analysis (TGA&DSC) , magnetic susceptibility , metal contents and molar conductance .The elemental analysis of the metal chelat complexes confirm the stoichiometry of the type $[\text{M L}_2]$, where $\text{M} = \text{Mn(II)} , \text{Ni (II)} , \text{Cu (II)} , \text{Zn (II)} , \text{cd (II)}$ and Hg (II) and $[\text{ML}_2]\text{cl}$ where $\text{M} = \text{Fe (III)}$ and Co (III) and $\text{L} = \text{azo dye ligand}$. The spectra and analytical data indicated the ligand (DMeTABP) behaves as a tridentate chelating agent with 1:2 $[\text{M:L}]$ complexes and octahedral geometry.

Conductance measurement suggest the 1:1 electrolytic nature of Fe (III) and Co (III) complexes but non- electrolytic natural of the rest metal complexes. The biological activity azo dye ligand and its metal complexes against. The pathogenic activities of the synthesized ligand (DMeTABP) and its complexes were tested invitro against the sensitive organisms *Escherichia coli* (gram positive), *streptococcus* ,*staphylococcus* (gram positive) as antibacterial and *Alternaria spp* as antifungal. The activity data show that the metal complexes higher antibacterial and antifungus activity than the free ligand. The result are discussed. The biological activity was also conducted cells viability and cytotoxicity assay on Cu(II) , Zn(II) and Cd(II) _complex by using the lines of cancerous liver cells of the type HEPG2 and compared with line of the ordinary cells

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



**Preparation, Characterization
and biological activity studies of some
metal complexes with new thiazolylazo dye
ligand**

A Thesis Submitted
to the Council of the College of Education /
University of Al-Qadisiyah

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

Degree in Chemistry

By

Sajjad Hashim Jawad

B.SC Chemistry 2011

Supervised by

Prof. Dr.

Khalid J. Al-Adilee

2017A.D

1438A