جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة القادسيه
كليه العلوم
قسم الكيمياء

دراسه عن مركبات الآزو – قاعدة شف وتطبيقاتها

بحث تقدّم به الطالب

احمد حمزه فرحان

الى مجلس كليه العلوم جامعه القادسيه

وهي جزء من متطلبات نيل درجة البكلوريوس في علوم الكيمياء

بإشراف

أ. د. خالد جواد العادلي أ.م. حيدر محمد حسون

2018 م 1438هـ

بِسْمِ اللهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

((وَعَلَّمَكَ مَا لَمْ تَكُنْ تَعْلَمُ وَكَانَ فَضْلُ اللّهِ عَلَيْكَ عَظِيماً))

صَدَقَ اللهُ العَظِيم

[النساء : 113]

الأهداء

إلى من غرس في نفسي الطموح

وساندني في مسيرتي العلمية

(والدي العزيز)

إلى من زرعتني في الحياة بذرة

وسقتني من دمها قطرة بعد قطرة

(والدتي العزيزة)

إلى من استاذي الراحل

ورحيله كان خساره لنا

المرحوم الدكتور عباس جواد الشباني

(رحمه الله واسكنه فسيح جناته)

إلى زينة الحياة الدنيا أصدقائي

إلى من أضاء شمعة عند كل منعطف مظلم في طريقي فلم يبخل بنصيحة أو جهد

أهدي هذا الجهد المتواضع

شكر وتقدير

الحمد لله كلما حمد الله وكما يحب الله أن يحمد وكما هو أهله وكما ينبغي لكرم وجهه و عز جلاله، وتمام الصلاة على نور الله في الأرض والمبعوث رحمة للعالمين وعلى آله وسلم تسليماً .

بتوفيق الله اتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان وكامل العرفان وبكل إكبارٍ وإجلال وقفة شكر وثناء الى الأستاذين الفاضلين الاستاذ الدكتور **خالد جواد العادلي** والأستاذ المساعد**حيدر محمدالمعيني** بتفضلهما بالإشراف على هذا البحث واقتراح مشروع البحث ولما أبدوه من توجيهات ونصح وآراء كان له الأثر الأكبر في إنضاج هذا البحث وإتمامه .

وأشكر عمادة كلية العلوم جامعه القادسية ورئاسة قسم الكيمياء . ومن دواعي العرفان بالجميل والإحسان أن أتقدم بالشكر إلى كل أساتذتي في قسم الكيمياء ومنتسبيه وكل من أفاض عليَّ بجميل قولٍ .

واتقدم بجزيل الشكر لكل من أ.م. د .مقداد أرحيم رئيس قسم علوم الكيمياء و م.د .بسام الفرحاني مقرر قسم الكيماء

وأستميح أخوتي وأخواتي الآخرين عذراً إذ لم اذكر أسماءهم، بيد إن فضل الجميع يبقى في ذاكرتي ولا يمحى أثره.

واقدم شكري وتقديري لإساتذتي الأفاضل رئيس وأعضاء لجنة المناقشة على تفضلهم بقبول مناقشة البحث .

الخلاصة

تضمنت البحث دراسة(ليكاندي آزو- آزوميثين) غير متجانسي الحلقة جديدين وباتباع طريقتين مختلفتين، تم في أولاهما إجراء تفاعل تكثيف لكل من البارا توليدين مع 4- هيدروكسي بنزلديهايد لتهيئة قاعدة ازواج جديدة مع ملح الديازونيوم الناتج من أزوتة المركب 4- أمينو أنتيبايرين بالطريقة التقليدية للحصول على الليكاند العضوي الجديد 4- (2-هيدروكسي -5- ((بارا تولويل إمينو مثيل) فينل (ديازنيل)-5,1- ثنائي مثيل-2-فنيل -H1- بايرازول -3(H2) - أون (HTMDP).

وعلى العكس من الطريقة الأولى فقد ضمت الطريقة الثانية في طياتها تحضير أمين اروماتي يضم في تركيبه مجموعة الآزوميثين وذلك من تكثيف المركب 3- نايترو انيلين مع المركب 4- أمينو أسيتوفينون أعقبها أزوتة قاعدة شف الناتجة في الوسط المائي ومن ثم إزواجها المركب 5,4- ثنائي فنيل اميدازول للحصول على الليكاند العضوي الجديد N- (1- (4- (5,4- ثنائي فنيل -H1- إميدازول-2- يل) ديازنيل) فنيل (إثليدين)-3- نايترو أنلين (DPDPI).

قائمه المحتويات

التسلسل	العنوان	الصفحة
	الخلاصة	1
	قائمة المحتويات	2
	الفصل الأول	3
1-1	مقدمة عامة	4
2-1	مركبات الآزو	5
1-2-1	ليكاندات الآزو المتجانسة الحلقة	5
2-2-1	ليكاندات الآزو غير متجانسة الحلقة	6
3-1	قواعد شف	9
4-1	ليكاندات الآزو آزوميثين وطرائق تحضيرها	10
5-1	طرائق تناسق ليكاندات الآزو – آزوميثين	14
1-5-1	الارتباط عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الآزوميثين	14
2-5-1	الارتباط عن طريق ذرتي نيتروجين مجموعتي الآزو والآزوميثين	16
	الفصل الثاني	19
1-2	بعض فوائد وتطبيقات ليكاندات الآزو – آزوميثين ومعقداتها الفلزية	20
1-2-2	2.1.1. البكتيريا المرضية	24
	المصادر	25

1. الفصل الاول

مركبات الاوزن

1.1. المــقدمة:

-تعد مركبات الازو الحاوية على الاصرة (N=N--) بين طرفي الحلقتين الاروماتيتين المتجانسة وغير المتجانسة من المركبات المهمة التي تدخل في المجال الصناعي كصناعة الاصباغ والصناعات الدوائية والمضادات الحيوية فضلا عندورها الكبير في دخولها ككواشف عضوية في تقدير كم هائل من الايونات من خلال تحسسها لكميات ضئيلة من الايونات وتكوين معقدات كلابية مستقرة.

-بينما دخلت مركبات الازو -شيف(ازو-ازوميثين)في كثير من الاستعمالات ، حيث استعملت ومعقداتها كمبيدات ومحسنات زيوت التشحيم عند استعمالها كمضافات تقلل من كفاءة الاحتكاك في المحركات، وفي الطباعة ، كما واستعملت في زيادة الخواص الضوئية للمواد الفوتو-الكترونية ، فضلا عندخولها في صناعة طبقات الخزن في اقراص لأنظمة الخزن عالية الكثافة وهي الجيل الثالث من الاقراص .

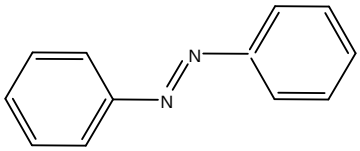
-وتعد مركبات الازو اميدازول الاروماتية والحاوية على مجموعة الازو ايمين (-N=N-C=N-) والتي تسلك(بصورة فعالة من المركبات الكفؤة لتثبيت الحالات التأكسدية الواطئة للعناصر الفلزي وذلك بسبب وجود الاوربيتال الجزيئي π^* في مركز الازو .ولهذا السبب فان العديد من مركبات الازواميدازول غير متجانسة الحلقة المصنعة لها قدرة العضائد الكلابية من ناحية تكوين معقدات ذات استقراريه عالية.

1.2. مركبات الآزو

هي تلك المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الآزو (–N = N–) و ترتبط في طرفيها مجاميع متشاكلة أو مختلفة إليفاتية أو أورماتية متجانسة أو غير متجانسة الحلقات . وعلى وفق تشابه أو تباين المجاميع الواقعة على طرفي المجموعة المشار إليها أعلاه يمكن تصنيف هذا النوع من المركبات. تعد مركبات الآزو الأليفاتية هي الأقل شهرةً وانتشارا لعدم استقرارها وسرعة تفككها أما مركبات الآزو الأورماتية فهي الأكثر شيوعاً واستعمالاً بسبب استقرارها الناتج عن صيغ الرنين الحاصلة للحلقات الأورماتية المرتبطة على طرفي جسر الآزو السالف الذكر، ويندرج تحت مسمى مركبات الآزو الأورماتية نوعان رئيسان من ليكاندات الآزو هما: (1)

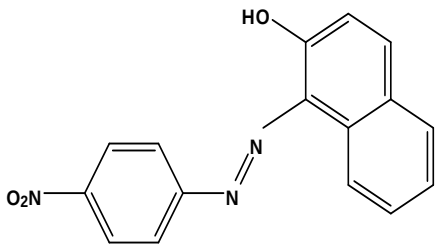
1.2.1. ليكاندات الآزو متجانسة الحلقة

يتضمن هذا العنوان تلك المركبات التي ترتبط حلقاتها الأورماتية المتجانسة على طرفي مجموعة الآزو ومن أبسط أمثلتها ليكند الآزو بنزين ذو الصيغة المبينة أدناه.(3)



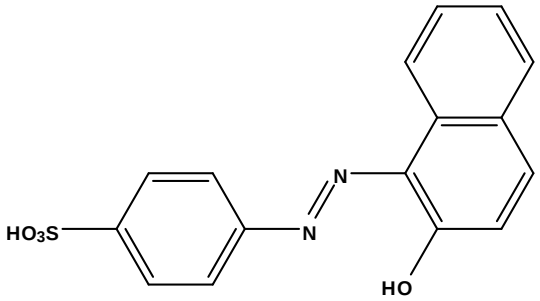
(Azo Benzene)

قد تندغم حلقات أخرى مع حلقتي البنزين المرتبطتين بمجموعة الآزو أو قد تحتوي إحدى الحلقات المتجانسة أو كلاهما على معوضات مختلفة السلوك الكيميائي منها الحامضية أو القاعدية أو المتعادلة والتي تزيد من انتقائية الليكاند عند استعمالها في الكشف والتقدير في مجال الكيمياء التحليلية ومن الأمثلة البسيطة لهكذا نوع من الليكاندات المركب 1- (بارا نيترو بنزين آزو) -2- نفثول والمعروف بـ (Para Red R) والمبين صيغته ادناه . (5)



(Para Red R)

أما الليكاند 1-(4- سلفو فنيل آزو) -2- نفثول والمسمى بـ (Orange II) فقد ضم في تركيبه مجموعتين حامضيتين هما الهيدروكسيل والسلفونيل وكما تبينها الصيغة التركيبية التالية.



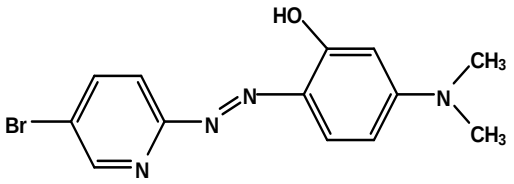
(Orange II)

وتجدر الاشارة بأن جميع ليكاندات الآزو سالفة الذكر تضم في تركيبها مجموعة آزو واحدة، وهُناك الكثير من ليكاندات الآزو تحتوي على مجموعتي آزو أو ثلاثٍ أو أربع أو أكثر[28]، لذا يمكن تصنيف هذا النوع من الليكاندات العضوية على وفق عدد مجاميع الآزو الداخلة في تركيب الليكاند، كما إن تعدد مجاميع الآزو سيضفي ميزة تعدد مواقع التناسق من خلال تعدد ذرات النيتروجين ذات التهجين (SP^2) والتي تمتلك أزواجاً إلكترونية غير مشاركة بإمكانها التناسق مع حوامض لويس. (8)

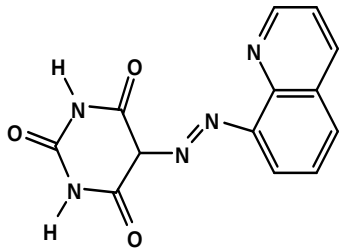
1.2.2. ليكاندات الآزو غير متجانسة الحلقة

حاز هذا النوع من ليكاندات الآزو على مساحة واسعة من ناحية الاستعمال مقارنة بغيرها من الأنواع الأخرى من ليكاندات الآزو وذلك لاحتواء إحدى الحلقات المرتبطة بمجموعة الآزو أوكليهما على ذرة مغايرة واحدة أو أكثر في التركيب الحلقي مما يمكنها الولوج في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية.

تعد ليكاندات الآزو غير متجانسة الحلقة الحاوية على النيتروجين كذرة مغايرة هي الأكثر شيوعاً مقارنة بغيرها من الليكاندات الحاوية على ذرات الأوكسجين أو الكبريت في تراكيبها الكيميائية، لذا فإن تسمية هذا النوع من الليكاندات تختلف تبعاً لاختلاف الذرات المغايرة من ناحية نوعها وعددها وطبيعة الحلقة الضامة لهذه الذرات من ناحية عدد أضلاعها وطبيعة الأواصر الرابطة بين ذرات هذه الحلقة أو الحلقات. فقد تحتوي الحلقة على ذرة نيتروجين واحدة. كما في الحلقة السداسية لكلٌ من البريدين والكوينولين عندها تسمى ليكانداتها بمركبات البريدين آزو والكوينولين آزو وعلى الترتيب ومن أبسط أمثلتها الليكاند 2- (5- برومو -2- بريدين آزو)-5- ثنائي مثيل أمينو فينول (5-Br-PADMP) والليكاند 5- (8- كوينولين آزو) بيرميدين -2،4،6 - ترايون (QABA) والمبينة صيغتهما التركيبية في أدناه. (10)

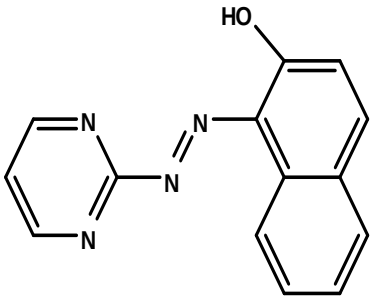


(5-Br-PADMP)

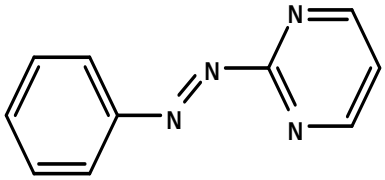


(QABA)

أما إذا ضمت الحلقة السداسية ذرتي نيتروجين مغايرتين سميت ليكاندات الآزو لها بالبيرمديل آزو أو الآزو بيرميدين اعتمادا على مكوني الآزو والازواج ومن أمثلتها البسيطة الليكاند 1-(2- برميديل آزو) - 2- نفثول (β-MAN) والليكاند 2-(فنيل آزو) بيرميدين (Pamp) وتبين الصيغ التركيبية التالية الليكاندين المذكورين.



(β–MAN)

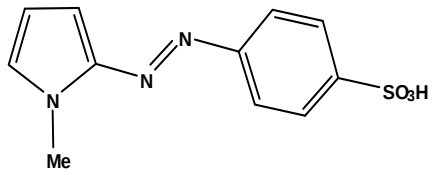


(papm)

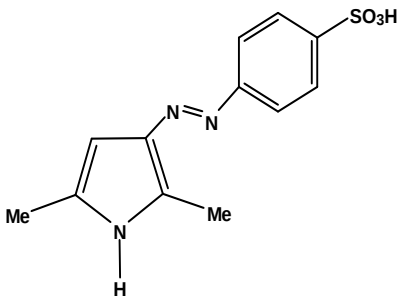
كما حَظيت الحلقة الخماسية غير المتجانسة والحاوية على عنصر النيتروجين بالحظ الأوفر في تحضير الكثير من ليكاندات الآزو سواء أكانت مكونةً للأزوتة أو الإزواج، باستثناء ليكاندات الآزو بيرول ذات القدرة النسبية مقارنة بليكاندات الحلقة الخماسية غير المتجانسة الأخرى ويعزى السبب الى صعوبة تحضيرها أو الحصول عليها بشكل نقي ومن الأمثلة البسيطة لهذا النوع من ليكاندات الآزو غير المتجانسة المركب

2-(4-سلفو فنيل آزو)-1- مثيل بيرول (SPAMP) والليكاند 3-('4- سلفو فنيل آزو) -5,2- ثنائي مثيل بيرول (SPADMP)

كما موضح في الصيغه ادناه.(9)



(SPAMP)



(SPADMP)

أما ليكاندات الآزو المشتقة من الحلقات الخماسية ثنائية ذرة النيتروجين المغايرة والتي تتمثل بجزيئات كل من الإميدازول و البايرازول فقد شاع تحضيرها واستعمالها في مجالات شتى. ومن نافلة القول بأن لكلا الحلقتين الخماسيتين غير المتجانستين ومشتقاتهما العديد من الفوائد فقد إستعمل المركب -4- أمينو أنتيبايرين في الكشف والتقدير الطيفي عن الفينول كما استعملت الكثير من مشتقاته وخاصة مركبات قواعد شف المحضرة من الأمين المذكور في المجال الحيوي كمضادات للبكتريا والفطريات أما اصباغ الآزو المشتقة من أمين البايرازولون فقد استعملت في صباغة الألياف وأثبتت جدواها في هذا الميدان كذلك بين الجرد في الأدبيات أهمية الاميدازول ومشتقاته في ميدان الكيمياء الحيوية فضلاً عن استعمال بعض من هذه المشتقات في مجال الأصباغ واستغلالها كليكاندات في حقل الكيمياء اللاعضوية والتحليلية(11)

1.3. قواعد شف

سميت هذه المركبات باسم مكتشفها هيوجو شف (Hugo Schiff) وإليه يعود الفضل في تحضير أول مركب عضوي يحتوي في تركيبه مجموعة الآزو ميثين (>C=N-)، وذلك من تفاعل تكثيف بعض من مشتقات الكربونيل مع أمينات أولية في مذيبات متباينة لها دورها في سحب جُزيئات الماء كناتج من التفاعل المذكور. استعملت قواعد شف بشكل واسع في ميادين مختلفة، لامتلاكها خصائص فيزيائية وكيميائية تؤهلها للارتباط مع الكثير من الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات والتي أثبتت جدواها في الكثير من التطبيقات العملية في ميادين شتى. وفي السنوات الاخيرة تركز عمل الباحثين على دراسة فعالية هذا النوع من المركبات عند استعماله عوامل محفزة في حقلي الكيمياء العضوية والحيوية، وقد تُعزى فعالية قواعد شف الى زوج الألكترونات غير الآصري ذو التهجين (SP^2) لذرة نيتروجين مجموعة الآزوميثين سالفة الذكر. لقواعد شف المشتقة من الألديهايدات صيغتها العامة (RHC=NR') إذ تمثل كلٌ من (R و'R) مجاميع ألكيل أو أريل متجانسة أو غير متجانسة المعوضة منها وغير المعوضة بمجاميع مختلفة التراكيب والصفات من جانب السحب والدفع الإلكتروني وعليه تطلق مسميات مختلفة منها الإيمينات (Imines) أو الأنيلات (Anils) أو البنزانيلات (Benzanils) أو الآزوميثينات (Azomethenes) فيما تطلق تسمية الكيتمينات (Ketimines) على قواعد شف المشتقة من الكيتونات .(13)

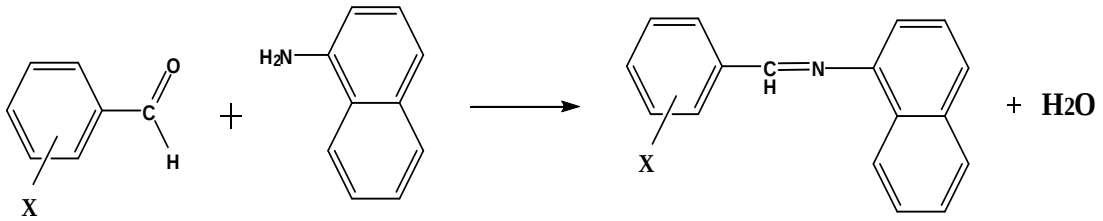
1.4. ليكاندات الآزو آزوميثين وطرائق تحضيرها

اكتسب هذا النوع من المركبات العضوية تسميته من تركيبه الكيميائي والذي يضم مجموعة (الآزو الجسرية) مُضافة الى مجموعة (الآزو ميثين). ويُعد هذا الصنف من المركبات حديث العهد نسبياً فيما إذا قورن بمركبات كل من الآزو وقواعد شف. تحوي كلا المجموعتين المذكورتين على ذرة نيتروجين ذات مزدوج إلكتروني غير آصري يكسبها الكثير من خصائصها الفيزيائية والكيميائية. هُناك ثلاث طرائق عامة لتحضير هذا النوع من الليكاندات وهي:

1. تحضير قاعدة شف من تفاعل التكثيف لمجموعتي الأمين الأولي والكاربونيل والمذكور في الفقرةوذلك لتهيئة المركب الناتج كقاعدة إزواج لملح ديازونيوم أورماتي متجانس أو غير متجانس الحلقة في الخطوة الأولى يتلوها إضافة ملح الديازونيوم المحضر الى قاعدة شف المهيئة في مذيب مُناسب وعند دالة حامضية ملائمة للحصول على ليكاند الآزو آزوميثين المطلوب في الخطوة الثانية.

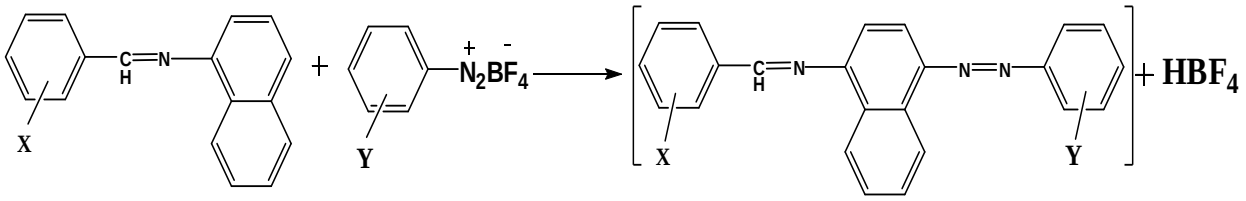
تم إتباع هذه الطريقة لتحضير عددٍ من ليكاندات الآزو آزوميثين تضم في تركيبها جزيئة النفثالين[70] وقد ارتبطت كلٌ من مجموعتي الآزو والآزو ميثين على الحلقة نفسها وبالموقع بارا لبعضهما ونوضح في أدناه الخطوتين المتبعتين لتحضير هذه المركبات. (14)

(الخطوة الأولى-----)



(I)

(الخطوةالثانية---)



(I) **(II)** **(III)**

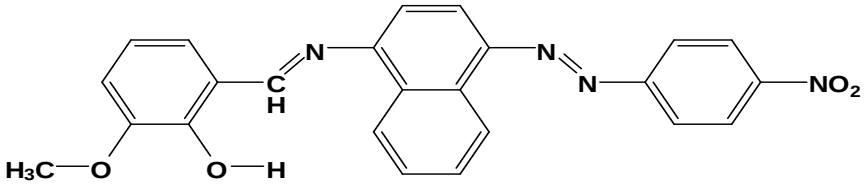
X= H , Y= *P*-NO2 , *O* - Cl

X= *P*-Cl , Y = *P*-NO2 , *O*-Cl

X = *m*-NO2 , Y=*P*-NO2

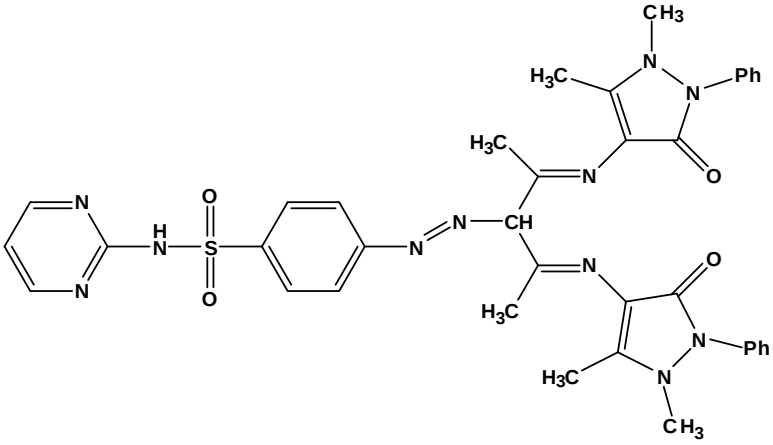
X= *P*-NO2 , Y= *O*-Cl ------atc

وفي دراسة حديثة تم تحضير ليكاند آزو آزوميثين ثنائي السن جديد '4- نايترو-4-(2- هيدروكسي -3- ميثوكسي بنزيليدين -1- نفثايل أمينو) آزو بنزين (Dvnn) وذلك من إزواج الملح رباعي فلورو بورات (4- نايترو بنزين الديازونيوم) مع قاعدة شف 2-[(1- نفثايل أمينو) مثيل]-6- ميثوكسي فينول باستعمال السيانو ميثان وسطاً لإتمام عملية الإزواج. وندرج في أدناه الصيغة التركيبية لهذا الليكاند.(16)



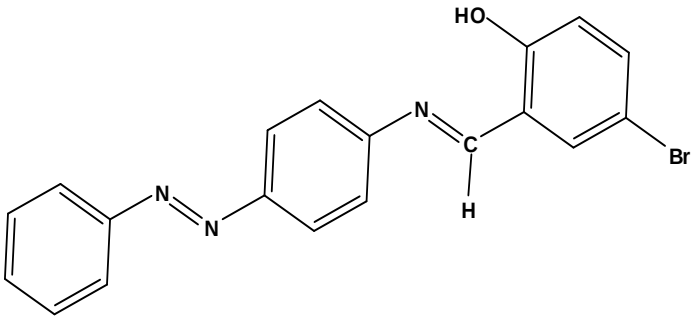
(Dvnn)

2. تتضمن طريقة التحضير هذه تهيئة ملح الديازونيوم الأورماتي في الخطوة الأولى مشفوعاً بعملية إزواج هذا الملح مع إحدى مكونتي ناتج عملية التكثيف (قاعدة شف) الأمين أو الكاربونيل. ومن الطبيعي فإن مركبات آزو- قواعد شف الناتجة تختلف بإختلاف مجاميع ألآزوميثين. ومن الأمثلة البسيطة لتحضير هكذا أنواع من المركبات العضوية بإتباع الطريقة السالفة الذكر، تحضير الليكاند 3-[بارا (2- برميدين سلفماين) فنيل آزو]-4- ثنائي(4-أمينو أنتيبايرينايل) بنتان (3-PSPAP) وذلك من تكثيف ناتج إزواج ملح الديازونيوم لمركب السلفاديازين مع الأستايل أسيتون وأحد الأمينات غير متجانسة الحلقة وهو 4- أمينو أنتيبايرين وتوضح الصيغة التركيبية التالية ليكاند الآزو آزوميثين الناتج. (17)

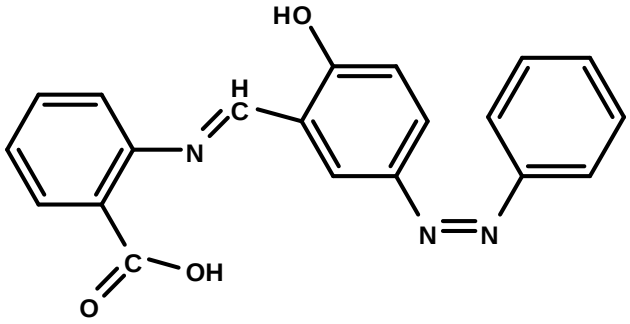


(3PSPAP)

كذلك حُضر مركب الآزو آزوميثين 2-[{4- (فنيل ديازينل) فنيل}أمينو مثيل]-5- برومو فينول شخص هذا الليكاند العضوي بالعديد من الوسائل الطيفية والتحليلية المتوافرة فضلاً عن طيف الأشعة السينية والتي أثبتت اتخاذ وضعية ترانس لمجموعتي الآزو والآزو ميثين مع بعضهما، وكما مبينه في الصيغة الفراغية الآتية:

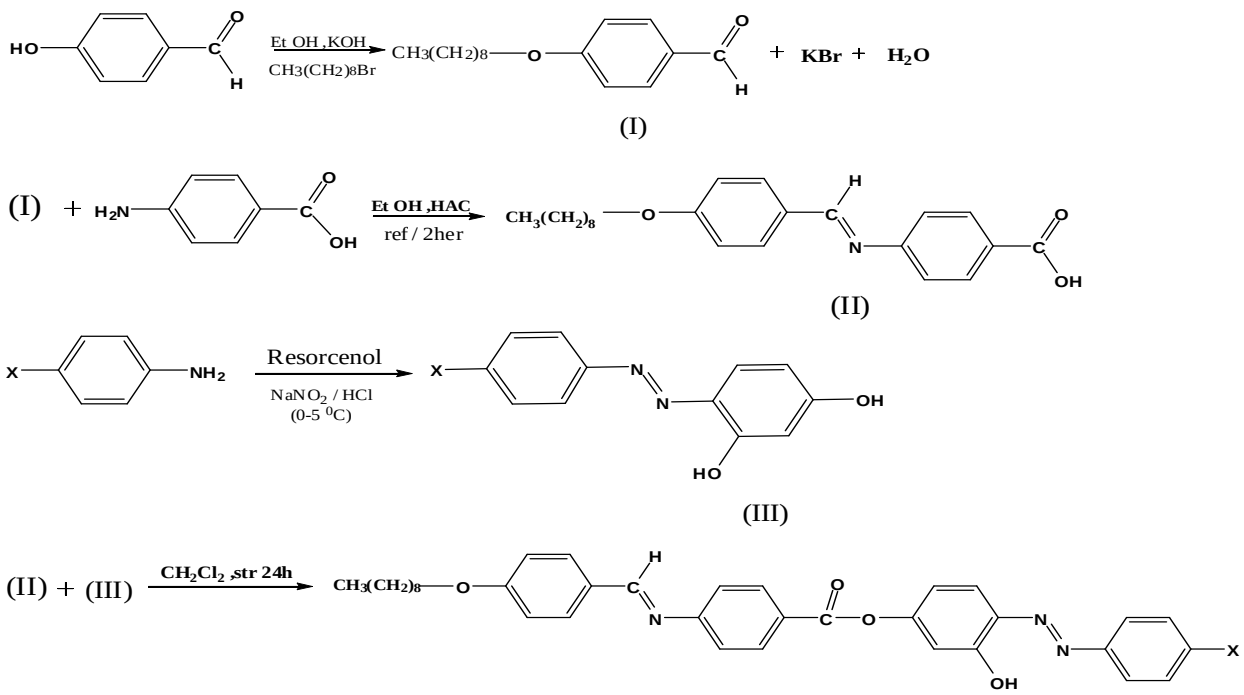


و بالطريقة نفسها تم تحضير المركب 2- (3- فنيل آزو-2- هيدروكسي بنزيليدين أمينو) حامض البنزويك وذلك من تكثيف المركب 5- (فنيل آزو) سلسلديهايد مع حامض الأنثرانليك، وتبين الصيغة التالية ليكاند الآزو آزوميثين المذكور. (20)



3. وهناك طريقة ثالثة يمكن من خلالها الحصول على مركبات الآزو- قواعد شف خلاصتها تحضير كلٌ من قاعدة شف ومركب الآزو ومن ثم ربط كلا المركبين العضويين مع بعضهما للحصول على مركب الآزو آزوميثين.

لقد أتبعت هذه الطريقة للحصول على سبعة ليكاندات تنتمي الى هذا الصنف ومعقدي النيكل(II) والفندايل(II) لأحد هذه الليكاندات وقد شخصت المركبات المحضرة بالعديد من الوسائل الطيفية والتحليلية تبين من خلالها امتلاك هذه المركبات العضوية والمعقدين الفلزيين صفة البلورات السائلة ونبين في أدناه الخطوات المتبعة لتحضير أحد هذه الليكاندات. (19)



(Azo-azomethen Compound)

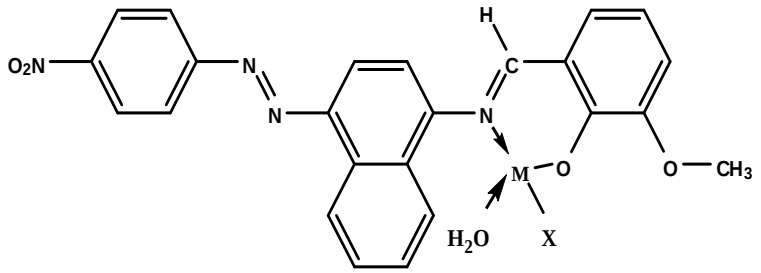
1.5. طرائق تناسق ليكاندات الآزو- آزوميثين

تتباين طرائق تناسق هذا النوع من الليكاندات مع الأيونات الفلزية تبعاً لطبيعة الليكاند العضوي من حيث عدد الذرات المانحة المؤهلة للدخول في عملية التناسق ومواقعها نسبة الى مجموعتي الآزو والآزو ميثين ومن المعلوم بالضرورة أن كلا ذرتي نيتروجين المجموعتين الفعالتين المذكورتين بإمكانها الارتباط بآصرة تناسقية. لذا يمكن تصنيف طرائق الارتباط الى ما يأتي:- (23)

1.5.1. الارتباط عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الآزوميثين

يرتبط الأيون الفلزي بآصرة تناسقية عن طريق الذرة المذكورة مُضافاً الى ذرة مانحة لمجموعة فعالة وفي الموقع أورثو غالباً نسبة لمجموعة (الآزوميثين) لتكوين حلقة كيليتية فلزية سداسية الأضلاع ومن أمثلتها ارتباط الليكاند (Dvnn) مع بعض أيونات السلسلة الانتقالية الأولى ثنائية الشحنة الموجبة عبر ذرة نيتروجين مجموعة (الآزوميثين) تعضدها ذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل بعد فقدانها لبروتونها لتهيئة ليكاند ثنائي السن أحادي الشحنة السالبة مع آصرتين تناسقيتين أخريين لكل من أيون الكلوريد أو الخلات وجزئية ماء لتكوين معقدات رباعية التناسق وقد جرى تشخيصها تحليلياً وطيفياً

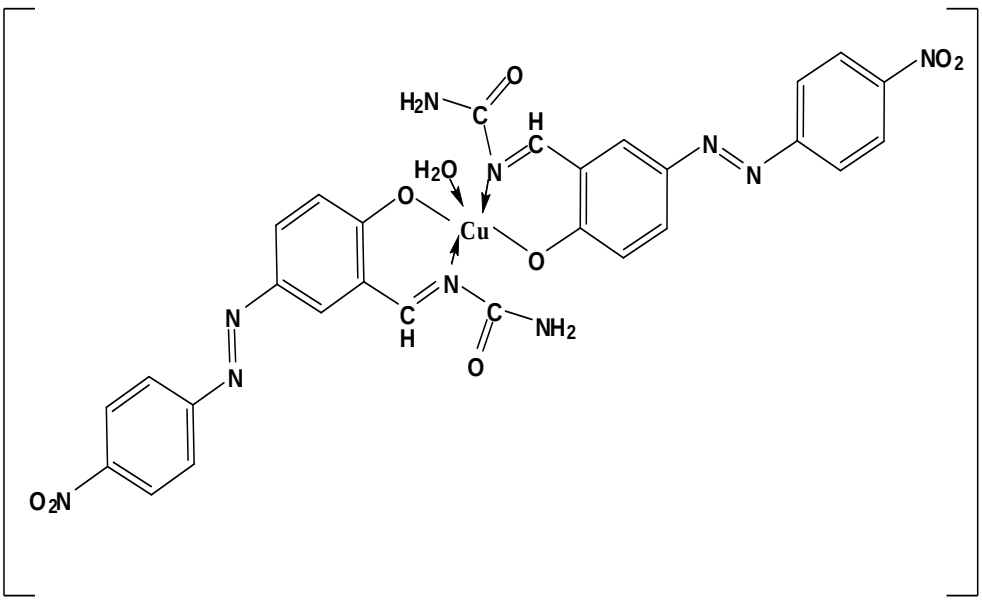
باستعمال أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي والكاربون(13) وفي أدناه الصيغة التركيبية لهذه المعقدات.



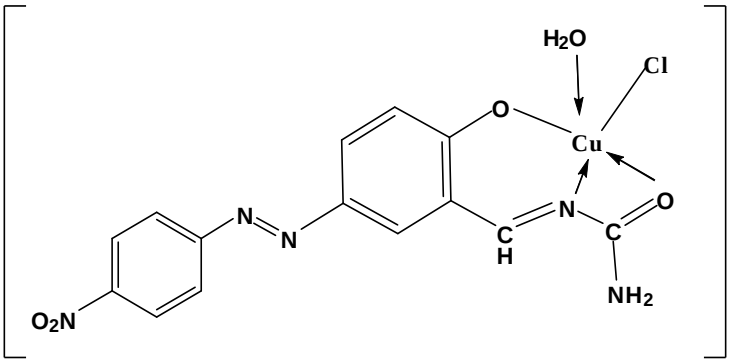
M = Co(II) or Ni(II) ,X = $\bar{Cl}$

M = Cu(II) X = $CH_3CO\bar{O}$

وقد تحتوي جزيئة الليكاند موقعي تناسق فضلاً عن ذرة نيتروجين مجموعة الآزوميثين تستطيع من خلال المواقع المذكورة الارتباط مع الأيون الفلزي لتكوين معقدات كيليتية مختلفة في تراكيبها وبالاعتماد على ارتباط الأيون الفلزي مع الذرات المانحة ومن أمثلتها البسيطة ارتباط الليكاند 4- (أورثو نايترو فنيل آزو -2- سلسايليدين) يوريا فقد ترتبط من موقعي تناسق مع أيون النحاس(II) وبنسبة مولية (فلز:ليكاند) (2:1) لتكوين معقد خماسي التناسق وكما مبين في الصيغة الفراغية الآتية:

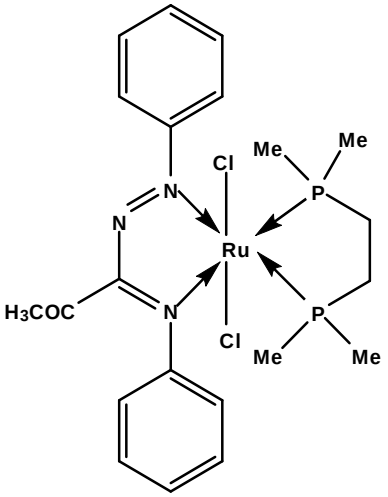


أو قد ترتبط ذاتِ الليكاند مع الأيون المذكور نفسه بنسبة (1:1) ومن خلال مواقع التناسق المبينة في الشكل السابق مُضافاً الى ذرة أوكسجين مجموعة الكاربونيل لجزيئة اليوريا مع آصرتين تناسقيتين أخريين لكل من أيون الكلوريد وجزيئة ماء لتكوين معقد خماسي التناسق وكما تبينه الصيغة الفراغية الآتية:

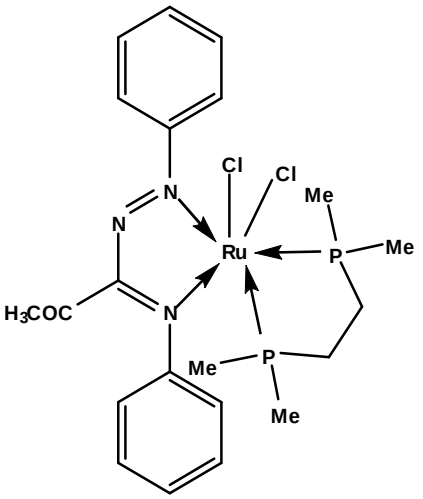


1.5.2. الارتباط عن طريق ذرتي نيتروجين مجموعتي الآزو والآزوميثين

يتضمن هذا النوع من التآصر اشتراك كلا المجموعتين الفعالتين في التناسق مع الأيون الفلزي وذلك بإقحام زوج الألكترونات غير الآصري لكلا ذرتي النيتروجين للمجموعتين المذكورتين لتكوين حلقة كيليتية فلزية ومن أمثلة هذا النوع من التناسق ارتباط الليكاند (فنيل آزو) بنزيليدين أستايل ميثان مع أيون الروثونيوم(II) لتكوين معقد مزيج الليكاند يضم في تركيبه الليكاند المذكور بالإضافة الى أيوني كلوريد وجزيئة 2,1- بس (ثنائي مثيل فوسفينو إيثان (dmpe) لتكوين معقدين سداسيَّ التناسق وبهيئتين فراغيتين هما السز والترانس وكما تبينهما الصيغتين الآتيتين(25)

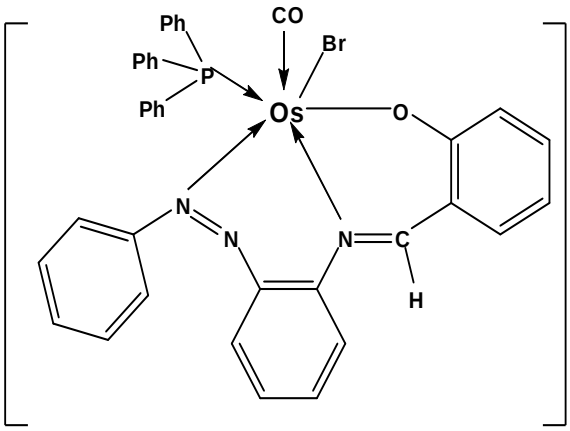


Trans -form



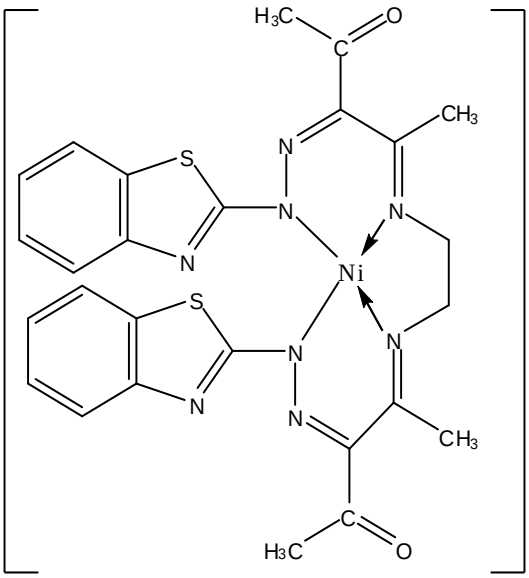
Cis -form

وقد يشترك موقع تناسق ثالث مُضافاً لذرتي نيتروجين المجموعتين سالفتي الذكر ليتسنى لليكاند الارتباط عن طريق مواقع التناسق الثلاثة وكما يُوضحها سلوك الليكاند 2-(أريل آزو) -1- N- سلسليدين فنيل أمين عند ارتباطه مع أيون الأوزميوم(II) لتكوين معقد مزيج الليكاند لجزيئة الآزو قاعدة شف المذكورة مع كل من جزيئتي أحادي أوكسيد الكربون وثلاثي فنيل فوسفين بالإضافة الى أيون البروميد لتكوين معقد سداسي التناسق ذو الهيئة الفراغية ثمانية السطوح والمبينة بالشكل الآتي(26)



وقد تسلك ليكاند الآزو قاعدة شف كليكاند رباعية المخلب عند توافر مواقع تناسق تلزم لتكوين معقد كيليتي يرتبط فيه الأيون الفلزي عن طريق الذرات المانحة المتاحة ومن الأمثلة البسيطة لهكذا نوع من

الليكاندات قاعدة شف الناتجة من تفاعل 3-[2-(3,1- بنزوثيازول -2-يل) هيدرا زنيلدين] بنتان-4,2-دايون مع الأثلين ثنائي الأمين. إن ارتباط مركب الآزو آزوميثين الناتج مع أيونات كل من النيكل(II) والنحاس(II) والخارصين(II) قد أنتج معقدات رباعية التناسق ذوات أشكال مربعة مستوية لكل من النحاس(II) والنيكل(II) فيما أنفرد معقد الخارصين(II) بشكله الرباعي السطوح. وَنبين في أدناه الصيغة الفراغية لمعقد النيكل(II). (27)



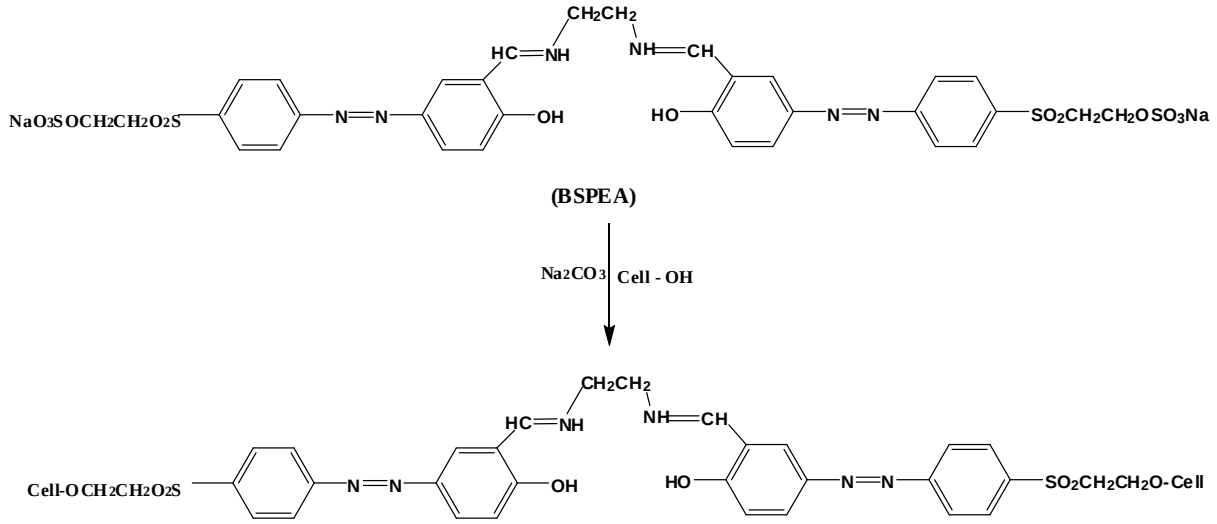
يتبين من خلال الشكل أعلاه أن ليكاند آزو- قاعدة شف قد ارتبط عن طريق أربع ذرات نيتروجين وقد نأت ذرتا أوكسجين مجموعتي الكاربونيل لجزيئتي الأستايل أسيتون بنفسيهما للارتباط مع الأيون الفلزي.

2. الفصل الثاني

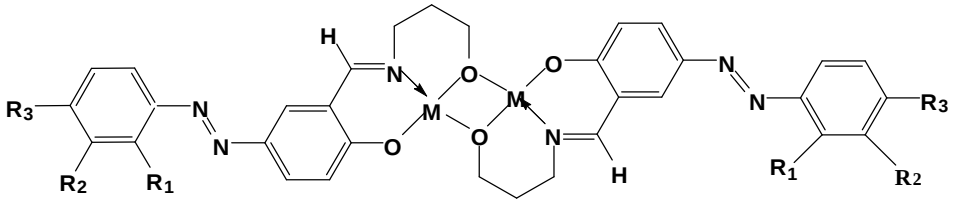
وتطبيقات ليكاندات الآزو-آزوميثين

2.1. بعض فوائد وتطبيقات ليكاندات الآزو- آزوميثين ومعقداتها الفلزية

يُعزى السبب في فعالية هذا النوع من الليكاندات الى ذرة النيتروجين الداخلة في تركيب كلا المجموعتين الفعالتين الآزو والآزوميثين يُضاف الى ذلك بعض المجاميع الموجودة في المركب الحاوي على المجموعتين سالفتي الذكر مثل مجاميع الهيدروكسيل والكاربوكسيل والأمين وغيرها من المجاميع، وسنورد هُنا مجموعة من الامثلة لإيضاح بعض آثار هذا النوع من المركبات العضوية. لقد حضر (Hou) وجماعته مركب آزو- قاعدة شف جديد يحتوي على مجموعتين فعالتين هما N,N- بس [بارا{('2- سلفاتو أثيل) سلفونايل فنيل آزو} سلسليدين]-2,1- إثلين ثنائي الأمين (BSPEA) شخص المركب بالعديد من الوسائل التحليلية والطيفية منها التحليل الدقيق للعناصر وأطياف كل من (SEM , Uv , FT.IR) وقد تبين أثر هذه الصبغة عند مُفاعلتها مع السليلوز لإنتاج ألياف سليلوزية ملونة لها مواصفات فائقة من حيث الثباتية عند تعرضها للضوء والحرارة والغسيل ونبين في أدناه الصيغة التركيبية لهذه الصبغة قبل وبعد تفاعلها مع السليلوز. (28)



كما حُضرت سلسلة من معقدات كل من الكوبلت(II) والنحاس(II) مع هذه الليكاندات وبعد عزل هذه المعقدات وتشخيصها جرى تقييم فعاليتها الحيوية ضد بكتريا مختارة وقد ظهرت فعالية هذه الليكاندات ومعقداتها تجاه هذه الأحياء المجهرية ونورد في أدناه الصيغ التركيبية لهذه الليكاندات ومعقداتها الكيليتية.

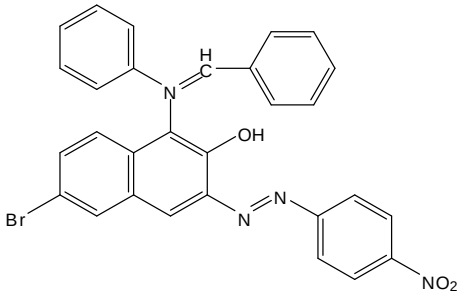


$R_1, R_2 = H$, $R_3 = NO_2$ M = Co(II), Cu(II)

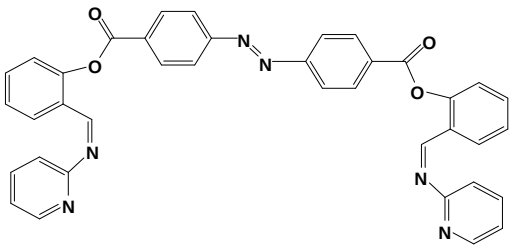
$R_1 = Cl$, $R_2 = H$, $R_3 = NO_2$ M = Co(II), CU(II)

$R_1 = H$, $R_2 = NO_2$, $R_3 = Cl$ M = Co(II), Cu(II)

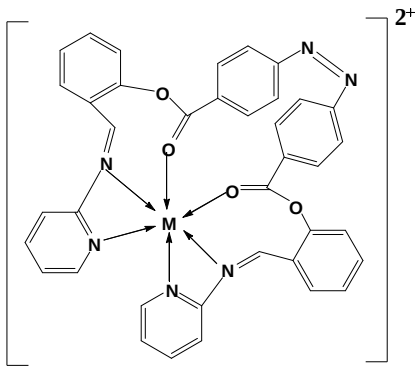
وكذلك حضر أصباغ آزو- قواعد شف جديدة بان أثرها الحيوي اتجاه تسعة من أنواع البكتريا المختلفة وقد ضمت هذه المركبات العضوية في تراكيبها حلقة النفثالين مُضافاً الى مجموعة الهيدروكسيل والبروم ويوضح الشكل التالي الصيغة التركيبية لأحد هذه المركبات وهو 1- ((أريل بنزيليدين أمينو) (أريل فنيل) مثيل) -6- برومو-3- (4- نايترو فنيل) ديازنيل) نفثالين -2- أول.



دراسة أخرى مستقلة حضر ليكاند آزو آزوميثين يضم في تركيبه حلقة البريدين غير المتجانسة والمعروفة بأثرها الحيوي كما حُضرت معقدات هذا الليكاند مع أيونات كل من الكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II) والخارصين(II) وجرى تقييم فعاليتها الحيوية مقابل مجموعة من البكتريا الموجبة والسالبة (صبغة كرام) وبينت نتائج العمل بأن جميع المعقدات الكيليتية تمتلك فعالية حيوية تفوق في مداها الفعالية الحيوية لليكاند بحد ذاته وتبين الصيغة التركيبية التالية الليكاند غير متجانس الحلقة المسمى بس (2- بريدين -2- يل أمينو) فنيل)-4',4- (دايازين -2,1- دايل) ثنائي البنزوات (BPPD) ومعقداته الفلزية مع الأيونات المذكورة. (29)

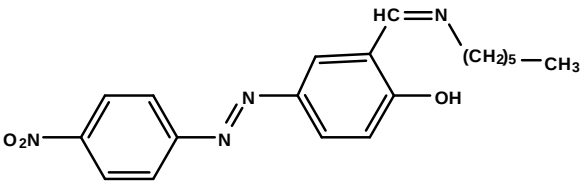


(BPPD)



$[M\ (BPPD)]^{2+}$
M = Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)

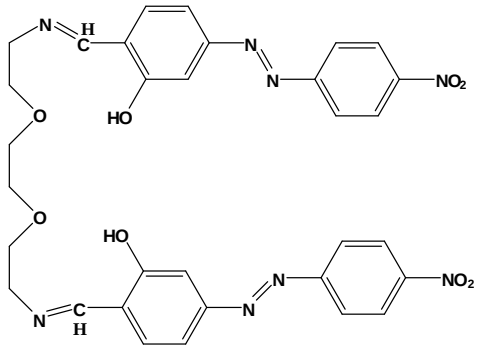
وللقطب الانتقائي العديد من الفوائد يتميز بها منها رخص ثمن المواد الداخلة في عملية التحضير وسهولة تحضير غشاء القطب وسرعة إجراء عملية التحليل الكيميائي عند استعماله مُضافاً الى مزايا أخرى لذا انصب اهتمام المشتغل في حقل الكيمياء التحليلية على تحضير الغشاء الحاوي على الليكاند العضوي أو معقده لإتمام عملية تحضير القطب في النهاية. لقد استعمل الكثير من ليكاندات الآزو آزوميثين في هذا الحقل لتحضير الأغشية الانتقائية ومنها الليكاند 5- [(4- نايتروفنيل آزو) -N- هكسايل أمين] سلسلديدمين (NPHSA) والمحضر من مُفاعلة صبغة الآزو 5-(4- نايترو فنيل آزو) سلسلديهايد مع 6-أمينوهكسان. تم استعمال هذا المركب في تحضير غشاء من متعدد كلوريد الفنيل (PVC) لأيون المنغنيز(II) وقد بينت نتائج تحضير القطب استجابته النرنستيه لمدى واسع من التراكيز للأيون المذكور تراوحت بين (1.8×10^{-2} - 4.0×10^{-7}) مولاري. وقد بلغ حد الكشف (1×10^{-7}) مولاري. ونبين في أدناه الصيغة التركيبية للمركب (NPHSA).



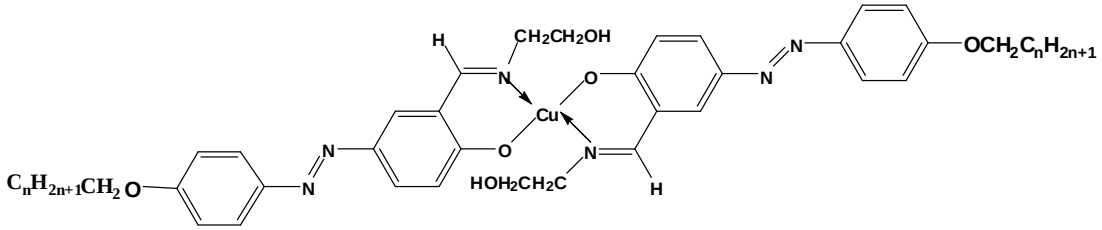
(NPHSA)

وفي دراسة أخرى مستقلة تم تحضير ليكاند آزو- قاعدة شف من تفاعل تكثيف مركب الآزو سلسلديهايد المذكور في أعلاه والحاوي على مجموعة النايترو مع أمين إيثر لإنتاج ليكاند آزو آزوميثين استغل في تحضير غشاء قطب انتقائي لأيون الفضة(I) تم تقدير هذا الأيون في نماذج من المياه والأملاح

المشعة باستعمال القطب المصّنع وبينت النتائج تفوّق هذا القطب على نتائج التحليل باستعمال طيف الامتصاص الذري ونبين فيما يلي الصيغة الفراغية لهذا الليكاند.



أما في مجال البلورات السائلة فقد تمكن (Rezvani)(87) وجماعته من تحضير ثلاثة ليكاندات آزو آزوميثين وهي نتاج تفاعل 5- [(4-ألكوكسي فنيل)آزو] سلسلديهايد مع 2-أمينو إيثانول كما حُضرت معقدات هذه الليكاندات لأيون النحاس(II) وبنسبة مولية (فلز:ليكاند) (2:1) وقد بينت نتائج تحاليل المسح الحراري التفاضلي (DSC) والمجهر المستقطب امتلاك جميع الليكاندات ومعقداتها الكيليتية الصفة البلورية السائلة. وفي أدناه الصيغ التركيبية للمعقدات الفلزية المحضرة. (30)



No. of n	alkoxy
n =9	decyloxy
n =11	dodecyloxy
n =13	tetradecyloxy

2.1.1. البكتيريا المرضية

بينت الدراسات بأن الكثير من الكائنات الحية ومنها البكتريا تتأثر بشكل فاعل بالمركبات الكيميائية العضوية أو اللاعضوية وقد صّبت تلك الدراسات سيما الحديثة منها جُل اهتماماتها بدراسة الفعالية التثبيطية لهذه المركبات على الأحياء المجهرية المرضية. فالبكتيريا أحياء مجهرية بدائية النواة يتراوح قطرها بين (0.5 - 1.0) مايكروميتر ونظراً لصغر حجمها فإن النسبة بين مساحتها السطحية الى حجمها تكون أكبر من مثيلاتها من الكائنات الحية الكبرى والتي من خلالها تدخل المغذيات أو تخرج الفضلات. تتخذ الخلية البكتيرية أشكال متعددة فهي إما أن تكون كروية الشكل (Coccus) أو حلزونية (Spirallum) أو عصوية مستقيمة (Bacillus).

يشكل الماء نسبة(80-90 %) من وزن الخلية الكلي كما تحتوي على مواد صلبة منها الكاربون والنيتروجين والفسفور والكبريت فضلاً عن الكميات النزرة من الحديد و المنغنيز و والمغنسيوم و البوتاسيوم و الخارصين والكوبلت.

استعملت في هذه الدراسة العديد من البكتريا المسببة لأمراض متعددة للإنسان بعضها سالبة لصبغة كرام (Gram Negative) مثالها (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter spp*) وبعضها الأخر موجبة لصبغة كرام (Gram Positive) مثل (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*) لمعرفة مدى حساسيتها تجاه المركبات المحضرة. وفي ما يأتي استعراض موجز لأقسام هذه البكتريا. (29)

References: المصادر

1. R. A. Marusak, K. Doan, and S. D. Cummings; **"Integrated Approach To Coordination Chemistry" An Inorganic Laboratory Guide"** John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada., p. 3, (2007).
2. M. Mao, R. Zhang, S. Xiao, and K. Zou; ***J. of Coord. Chem*., 64** (19), 3303, (2011).
3. A. S. Burlov, A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, L. N. Divaeva, A. D. Garnovskii, and V. S. Sergienko; ***Koord. Khim*., 26**, 691, (2000).
4. B.K.Singh, and D. Adhikari; ***International J. of Basic and Applied Chemical Sciences*., 2** (1), 2277, (2012).
5. P. P. Kumar, and B. L. Ranil; ***Int. J. Chem. Tech. Res*., 3**(1), 155, (2011).
6. H. Nishihara; ***Bull of the Chemical Soc. of Japan*., 77** (3), 407, (2004).
7. H. Teranishi, and K. Takagawa; ***J. Occup.Health*., 44**, 60, (2002).
8. M. Badea, R. Olar, E. Cristurean, D. Marinescu, A. Emandi, and P. Budrugeac et al; ***J. of Thermal Analysis and Calorimetry*., 77** (3), 815, (2004).
9. S. Senapoti, U. S. Ray, P. K. Santra, C. Sinha, A. M. Z. Slawin, and J. D. Woollins; ***Polyhedron*., 21**, 753, (2002).
10. S. Urus, S. Purtas, G. Ceyhan, and F. Tümer; ***Chemical Engineering J.*, 220**, 420, (2013).
11. J. R. Patel, K. S. Nimavat, and K. B. Vyas; ***J. Chem. Pharm. Res.*, 3** (6), 48ee3, (2011).
12. H. Schiff; ***Annalen*., 131**,118, (1864).
13. Z. K. Li, L. Liang, L. Yang, H. Chem, and X. G. Zhou; ***J. Mol. Catal.***, A235(1-2), 108, (2005).
14. M. S. Iqbal, A. H. Khan, B. Aloothar, and I. H. Bukhari; ***Med. Chem. Clup, Res*., 18**, 31, (2009).

15.M. Amanullah, S. K. Sadozai,W. Rehman, Z. Hassan, A. Rauf, and M. Iqbal; ***Afr. J. Biotech.*, 10** (2), 209, (2011).

16.U. K. Singh, S. N. Pandeya, S. K. Sethia, M. Pandey, A. Singh, A. Garg, and P. Kumar; ***Int. J. Pharma. Sci. Drug Res.*, 2** (3), 216, (2010).

17.M. Park, Y. Kim; ***Dep. Chem. Po. Univ. Sci. and Tech. Thin Solid Films.*, 363**, 156, (2000).

18.S. Davagi, and Y. Degani; **"The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond"**, Ed. S. Patai John Wiley, and Sons, ***Interscience.***, (1970).

19.L .C. Rinzema, J. Stoffelsma, and J. F. Areus; ***Rec. Trav. Chem.*, 78**, 354, (1961).

20.D. H. R. Barton; ***J. Am. Chem. Soc.*, 82**, 2460, (1960).

21.W. E. Bachmann, M. P. Cava, and A. S. Dreiding; ***J. Am. Chem. Soc.*, 76**, 5554, (1954).

22. H. Letter, and L. Knof; ***Chem. Ber.*, 93**, 2860, (1960).

23.H. Zollinger; **"Diazochemistry Aromatic and Heteroaromatic Compounds"**, VCH: Weinheim., (1994).

24.S. Patal; **"The Chemistry of Hydrrazo, Azo and Azoxy Group"**, John Wiley, and Sons., London, Newyork, P. 1, (1975).

25.A. D. Garnovskii, A. I. Uraev, and V. I. Minkin; ***ARIVOC.*, (iii)**, 29, (2004).

26.Y. K. A. Haideri, and M. H. Mohammed; ***J. of AL-Qadisiya, Pure Sci.***, 603, (2001).

27.S. M. Hamza, N. M. H. Rizk, M. M. Salem, and S. A. Aaly; ***J. of Amer Sci.*, 8** (4), 240, (2012).

28.H. A. Flaschka, and A. J. Barnard; **"Chelates In Analytical Chemistry", Vol. 2**, Mareel Dekker, INC., New york (1969).

29. D. Das, B.G.Chand, J. S. Wu, T. -H. Lu, and C. Sinha; ***J. Molecular Structure.*, 842**(17), (2007).

30.K. G. Al-Adely; **Nat. *J. Chem.*, 28**, 585, (2007).