الدراسة الطيفية لمعقد الكروم الثلاثي مع ليكاند أزو جديد

بحث تقدمت به الطالبتان

براء جبار رداد

تبارك قاسم حسين

إلى قسم الكيمياء/ كلية التربية / جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس

إشراف

أ.د.خالد جواد العادلي

1439هـ

2018م

بسم الله الرحمن الرحيم

((خَلَقَ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضَ بِالْحَقِّ وَصَوَّرَكُمْ فَأَحْسَنَ صُوَرَكُمْ وَإِلَيْهِ الْمَصِيرُ))

صدق الله العظيم

التغابن (3)

الاهداء

الى قسيم الجنة و النار

الى داحي الباب و شهيد المحراب.....

امامي علي بن ابي طالب(ع)

الى من علمتني النجاح و الصبر

الى من افتقدها في مواجهة الصعاب

و لم تمهلها الدنيا لأرتوي من حنانها

الى من تمنيت ان تكون حاضرة معي في هذا اليوم .....

غاليتي امي رحمها الله

إلى اليد الطاهرة التي أزالت من أمامنا أشواك

الطريق ورسمت المستقبل بخطوط من الأمل

والثقة إلى الذي لا تفيه الكلمات والشكر والعرفان بالجميل.....

والدي اطال الله في عمره

إلى من أظهروا لي ما هو أجمل

من الحياة إلى من كانوا ملاذي

إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات.....

اخوتي و اخواتي ادامهم الله لي

شكر و امتنان

الحمِد لله على ما أنعم و الشكر على ما ألهم و الثناء على ما قدم من عموم نعم لا غاية لعددها و لا نهاية لأمدها ، والصلاة والسلام على معلم البشرية وهادي الإنسانية وعلى آله الطيبين الطاهرين و من اتبعهم الى يوم الدين.

بعد اتمام هذا البحث بحمده تعالى لا يسعني إلا أن أتوجه في البداية بالشكر الجزيل و الامتنان العظيم مع فائق التقدير الى استاذي المشرف الاستاذ المساعد هيثم كاظم دخيل، على اهتمامه ومراجعته وقراءته الدائمة خلال مدة كتابة بحثي هذا، وملاحظاته السديدة حول الموضوع التي ساعدتني على إخراج هذا البحث، فجزاه الله عني افضل الجزاء.

كما اتقدم بوافر الشكر و عظيم الامتنان الى أساتذتي في قسم الكيمياء– جامعة القادسية.

وأوجه شكري إلى زملائي كما أتقدم بخالص شكري وعظيم امتناني إلى كل من ساعدني وساندني لإتمام هذا البحث وخاصة والدي وأخوتي وأخواتي الذين لولاهم لما استطعت الوصل الى ما أنا عليه.

الباحثة

المحتويات

الموضوع	الصفحة
الفصل الاول: مقدمة	2-1
مركبات الازو	4-3
ليكاندات أحادية الازو	5
ليكاندات ثنائية الازو	5
ليكاندات ثلاثية الازو	6
مركبات ازو متجانسة الحلقة	8-7
مركبات ازو غير متجانسة الحلقة	9
مركبات البريديل ازو	10
الفصل الثاني : الجزء العملي	
المواد المستخدمة	11
الاجهزة المستخدمة	11
طريقة تحضير ليكاند (E)-4-(phenyldiazenyl)phenol	12-11
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
أطياف الليكاند	13
أطياف الاشعة تحت الحمراء	14
المنطقة المحصورة 4000-1700 سم$^{-1}$	14
المنطقة المحصورة بين 1700-400 سم$^{-1}$	16-15
المصادر	18-17

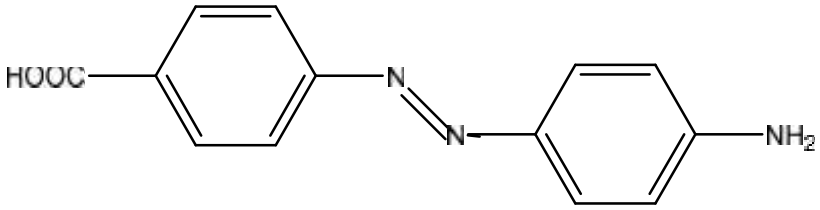
1-1:مقدمة

حظيت الكيمياء التناسقية باهتمام الكثير من الباحثين في حقل الكيمياء لتطورها السريع في الجوانب العلمية المتمثلة في تحضير المركبات المعقدة فضلاً عن إسهامها في معرفة تركيب هذه المعقدات. تطلق تسمية المركبات التناسقية أو المعقدات الفلزية على المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد الأيونات أو الجزيئات العضوية أو غير العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتآصر تسمى الليكاندات. يعتبر المركب $CoCl_3.6NH_3$ من أوائل المركبات التناسقية المحضرة من قبل العالم فيرنر (Werner) و الذي يعد بحق الرائد في هذا المجال منذ اقتراحه لنظريته المعروفة باسم نظرية التناسق عام 1891 التي منح عليها جائزة نوبل في علم الكيمياء. أزداد الاهتمام بكواشف الازو العضوية وخاصة في السنوات الاخيرة فقد تعددت استعمالاتها لتشمل مجالات الحياة الواسعة و حقولها المختلفة، نظراً لما تتمتع به من ثبات عالٍ و حساسية و انتقائية كبيرتين عند تفاعلها مع مختلف الايونات الفلزية. إن حقل الكيمياء بفروعه المتعددة كان ميداناً رحباً للكثير من الاستعمالات الخاصة بهذا النوع من الكواشف العضوية، ففي مجال التحليلية أمكن استغلال الصفة اللونية لكواشف الازو و مركباتها المعقدة مع الايونات الفلزية في محاليلها المائية و العضوية و الاختلاف الواضح في الوان تلك المركبات المعقدة عن الوان الكواشف المستعملة معها، الأمر الذي أعطى فرصة لإمكانية استعمالها في التحاليل الطيفية و اعتمادها بوصفها كواشف طيفية في هذا النوع من التحاليل. فمثلاً تم استعمال الكاشف العضوي 5-(4-امينو أنتي بايرين ازو) هيدروكسي كوينولين بوصفه كاشفاً مناسباً للتقدير الطيفي لعنصري النحاس و الخارصين. و استعمال الكاشف 5-(ليمينول ازو)-8-هيدروكسي كوينولين في تقدير عناصر السكانديوم و اليوتريوم و اللنثانيوم. و قد استعملت كواشف الازو في تقنيات الكروموتوغرافيا. مثل في تقنية كروموتوغرافيا الورقة Paper Chromography(Pc) التي تمتاز ببساطتها و نتائجها الجيدة لفصل وتقدير الايونات الفلزية في مختلف النماذج، فقد استعمل الكاشف العضوي 4-[2-pyridy)azo]-resorcinol(PAR) في التقدير اللوني لكثير من العناصر الفلزية منها الكوبلت و الرصاص و اليورانيوم ومن ثم فصلها عن بعضها بإضافة الكاشف العضوي المناسب الى الانموذج المراد تحليله لتكوين معقدات مخلبية ملونة تختلف في الوانها باختلاف الايون الفلزي الموجود في النموذج المحلل، و

بهذا اصبح من اليسر الحصول على فصل جيد و سريع لمجموعة من الايونات من دون تداخل في الايونات الاخرى الموجودة في النموذج. إن اغلب الكواشف غير متجانسة الحلقة و الكثير من مشتقاتها المعوضة و معقداتها مع الايونات غير الفلزية، غير ذائبة في الماء، و لكنها تذوب في المذيبات العضوية و لهذا استغلت هذه الصفة في عملية الاستخلاص بالمذيب 3-[Hydroxy-4(4-sulpho-1-naphthy)azo]acid لتكوين المستحضرات الصيدلانية و بعض المنتجات الغذائية، إذ يكون مستقراً تجاه العوامل المؤكسدة المختلفة و أيضا امكن استعمال المركب (Dimazon) ذي الصيغة 4-DiacetyL amino-3-methyl -2methyl azo benzene بوصفه عقاراً يحث خلايا أنسجة الأعضاء الداخلية على النمو و الالتئام و يعطى غالبا بعد العمليات الجراحية. وتم ايضا بواسطة الكاشف -5-N-propyl-N-(3- إذ امكن استعمال الكاشف العضوي(BAI) 2-[Benzene azo]-4,5-diphenyl imidazole في عملية استخلاص و تقدير ايونات المجموعة (IIB) باستعمال مذيب 1,2-Dichloro ethan و كذلك تم استخلاص و تقدير عناصر المجموعة باستعمال الكاشف 2-[(6-chloro-2-benzo thiazo)azo]phenole (6-CIBTAME) بمذيب 1,2-dichloro methan. احتلت كواشف الازو مكاناً بارزاً في مجال الكيمياء السريرية و الصيدلانية لما لها من دور مثبط في نمو الجراثيم. فعلى سبيل المثال استعمل المركب 2,7-5-Bromo-2-]naphthal disulphonic sulphopyl)amino phenol-soduim salt 2-[(pyridy)azo] من تقدير عنصر الخارصين لونياً في مصل الدم ، و ذلك بتكوين معقد أحمر مع أيون الخارصين الثنائي عند الدالة الحامضية التي تتراوح بين 9.5-7.5 =PH. اما في مجال الكيمياء الصناعية فإنه فضلاً عن أهميتها في صباغة الانسجة ،فقد استعلمت في تلوين الكازولين (أصباغ الكازولين)التي تضاف لتميز أنواع الكازولين.

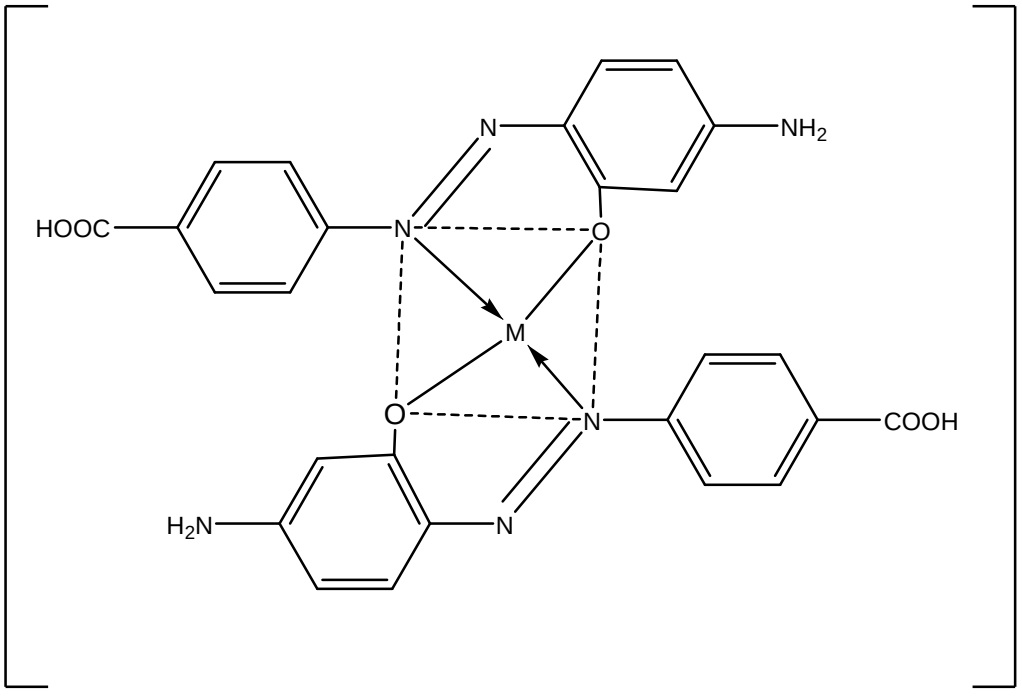
2-1: مركبات الآزو: *Azo compounds*

تشمل مركبات الازو حوالي (60-70%)من جميع أنواع الاصباغ و يرجع سبب تسميتها بأصباغ الازو الى وجود مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) ذات التهجين sp^2 المرتبطة بالنظام الأروماتي. ومن الامثلة على مركبات الازو 4-(p-benzoic]-5-amion phenol 2-[acid azo) ذو الصيغة التركيبية:



وحسب الدراسة أستخدم المركب أعلاه ككاشف انتقائي عن عناصر الكوبلت و النيكل و النحاس و الزنك ثنائية التكافؤ في محاليلها المائية.

وتوضح الصيغة التركيبية الاتية طريقة تناسق هذا الكاشف مع بعض الايونات

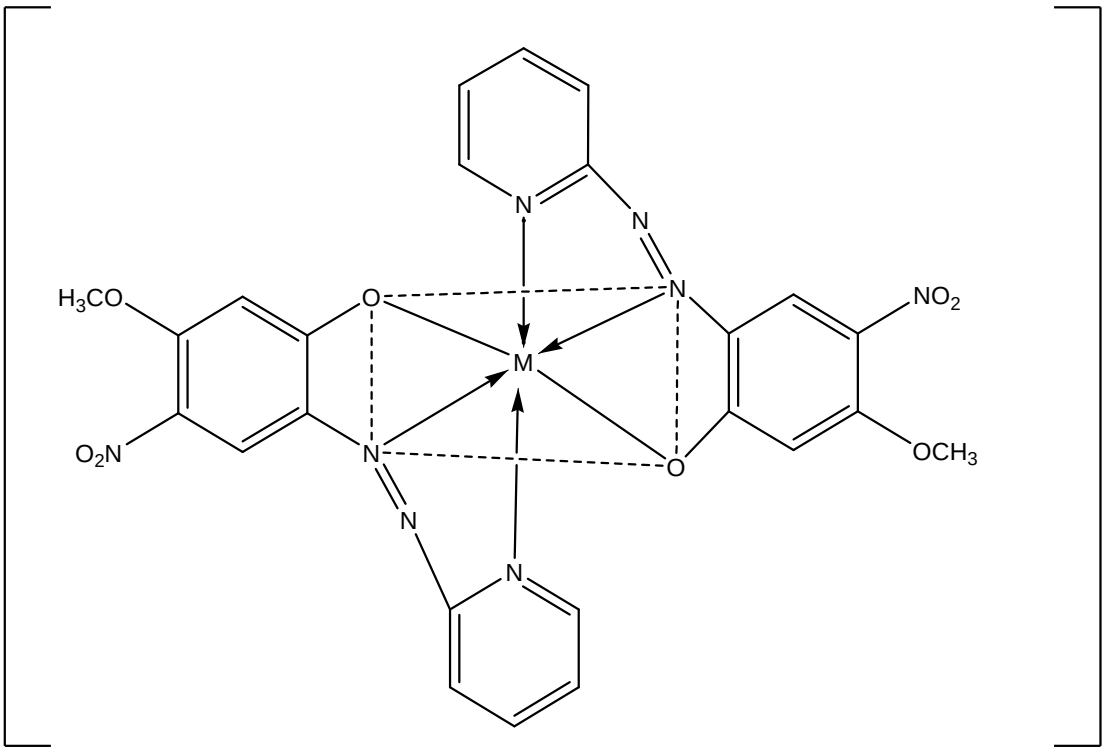


الفلزية:

$M = Co^{+2}$ ،Ni^{+2} ،Cu^{+2}،Zn^{+2}

تعد مركبات الازو الأروماتية واسعة الانتشار و ذلك بسبب استقراريتها و سرعة تفاعلها مع الايونات الفلزية و استقرار معقداتها المتكونة و تمتاز بحساسية وانتقائية عاليتين .إن احتواء المجاميع الأروماتية على مجاميع معوضة حامضية او قاعدية تعمل على زيادة الشدة اللونية و تدعى بالمجاميع المطورة للون Auxochromic Group تعمل هذه المعوضات على ازاحة الطول الموجي (λ_{Max}) الى اطول موجية اعلى اي الحصول على ازاحة حمراء و يستفاد عادة من صفة تغير اللون في تعين كميات ضئيلة جداً قد تصل الى جزء بالمليون (ppm) من الايونات الفلزية في نماذج مختلفة باستخدام الطرائق اللونية والطيفية . ويعود السبب في اهمية هذه الليكاندات احتواءها احياناً على ثلاث مواقع للتناسق لها القدرة على تكوين حلقيتين كيليتيتين خماسيتين مستقرتين مع ايونات العناصر الانتقالية مما يجعلها تسلك سلوك ليكاندات ثلاثية المخلب. كما في الليكاند (PANMP) 2-[4-nitro-5-methoxy phenol 2-[(pyridyl)azo]- عند تفاعله مع ايونات الزنك و الكادميوم و الزئبق ثنائية التكافؤ.

وتوضح ادناه الصيغة التركيبية لتناسق هذا الكاشف مع تلك الايونات :



$M=Zn^{+2},Cd^{+2},Hg^{+2}$

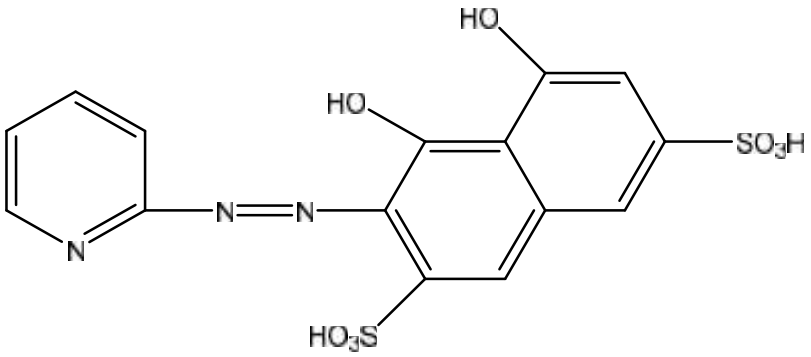
تساهم ذرة نتروجين حلقة البريديل في التناسق فضلاً عن ذرة الاوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو بالنسبة لمجموعة الازو الجسرية و ذلك بعد ازاحة بروتون منها بتأثير الدالة الحامضية أما المركز الثالث للتناسق فهو ذرة نتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة في تكوين الحلقات الخماسية المستقرة. لقد وجد أن كواشف الأزو يمكن أن تحتوي على اكثر من مجموعة أزو جسرية ،لذلك تقسم الى عدة أقسام اعتماداً على مجاميع الازو ،تسمى أحادية او ثنائية اة ثلاثية الازو . كما مبين أدناه:

1- ليكاندات أحادية الازو: Mono azo ligands

يحتوي هذاالصنف على مركبات حاوية على مجموعة أزو واحدة يمكنها التناسق مع بعض الايونات الفلزية خلال إحدى ذرتي النتروجين لمجموعة الازو و أمثلتها عديدة مثل الليكاند

2-(2-pyridy ,8-dihydroxy naphthalene-3،6-disulphonic acid (PACh) [azo)-1

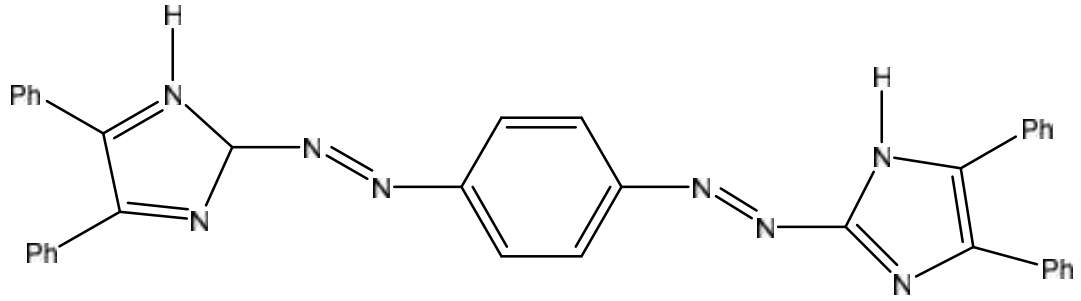
المبينة صيغته أدناه:



2-ليكاندات ثنائية الازو: Di azo ligands

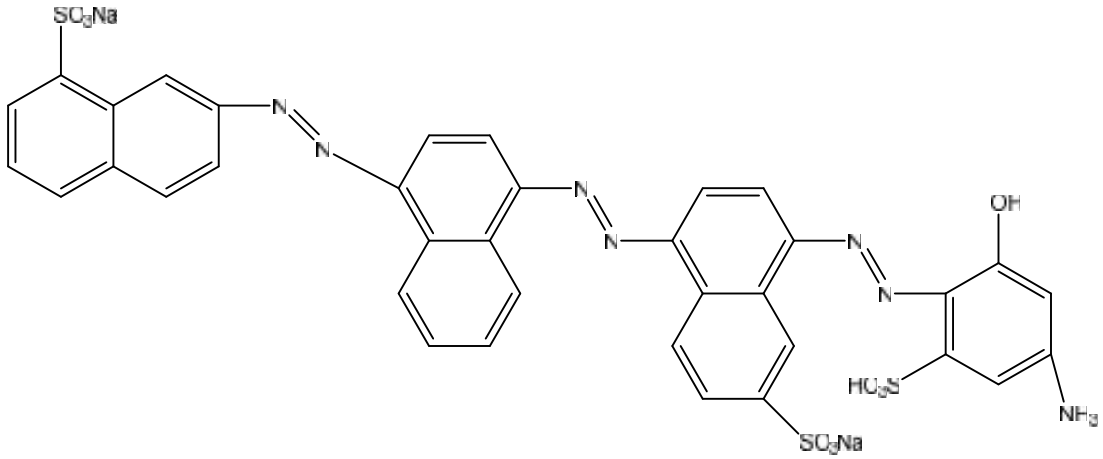
إن هذا النوع من المركبات يحتوي على مجموعتين أزو قد تربط حلقات متجانسة أو غير متجانسة و عندها يختلف الليكاند في طبيعته أعتماداً على نوع الحلقات المتكونة و طبيعة الذرات المانحة و من الامثلة على هذا النوع من المركبات الليكاند

2،2-[(1,4-phenyl)bisazo]-bis(4,5-diphenyl imidazole) (PBADI) و صيغته التركيبية أدناه:



3-ليكاندات ثلاثية الازو: Tri azo ligands

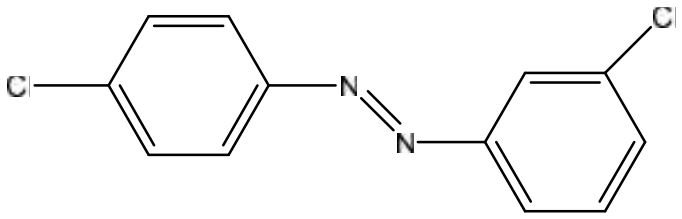
يضم هذا النوع من المركبات ثلاث مجاميع أزو جسرية تربط فيما بينها حلقات أروماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضه متباينة الانواع من حيث طبيعتها الكيميائية حامضية او قاعدية و كما تختلف هذه المجاميع في مواقع تعويضها على الحلقات ولهذا يصعب تسمية هذا النوع من المركبات و أمثلتها المركب **C.I Direct Brown(56)** ذو الصيغة المبينة أدناه:



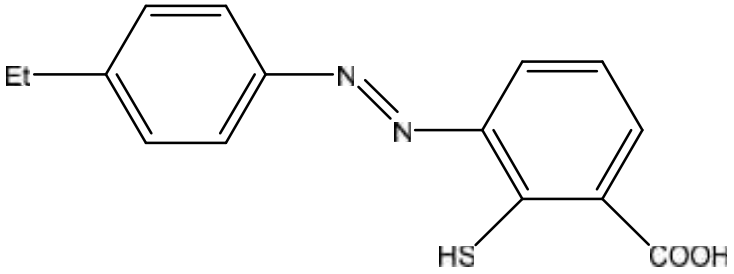
تكمن اهمية اصباغ الازو الاروماتية و استخداماتها الواسعة في نوع الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الازو الجسرية و استناداً الى ذلك يمكن تقسيمها الى قسمين هما:

1-مركبات أزو متجانسة الحلقة Homocyclic azo compounds

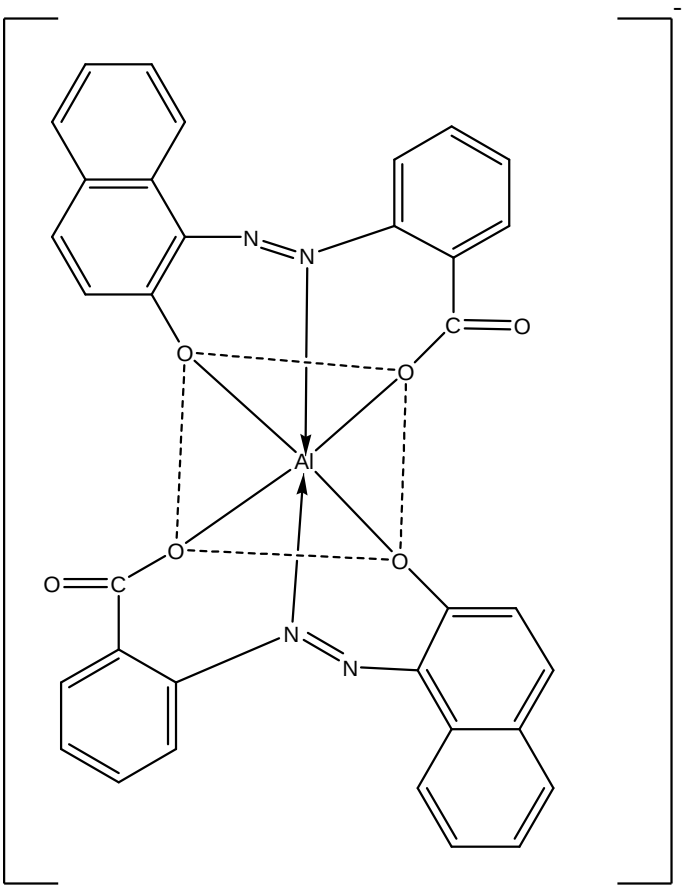
تمتاز هذه المركبات بكونها ليكاندات ضعيفة و قليلة الفعالية بسبب كون مجموعة الازو هي المركز الوحيد للتناسق مع الايونات الفلزية سواء كانت انتقالية او ممثلة إذ لا تحتوي حلقاتها الاروماتية على ذرات مغايرة "ذرات هجينة" مثل النتروجين او الاوكسجين او الكبريت و ربما لا تحتوي ايضاً على معوضات قاعدية او حامضية في الموقع اورثو لمجموعة الازو كما في المركب **3,4-dichloro azo benzene** و المبينة صيغته أدناه:



كذلك بينت الدراسات أهمية الموقع أورثو في الحلقات الاروماتية و لاسيما عند وجود مجموعات واهبة للألكترونات في هذا الموقع إذ توفر مواقع ارتباط أخرى مع الايونات الفلزية المختلفة و تعطي صفة المخلبيه للمركب العضوي المستعمل كليكاند و قد تكون هذه المجموعات المعوضة حلقات خماسية أو سداسية مع الايونات الفلزية و تمتاز المعقدات الكيليتية الحاوية على حلقيتين احدهما خماسية و الاخرى سداسية بكونها أكثر استقراراً من المعقدات الحاوية على حلقيتين خماسيتين. و يعزى السبب الى احتمالية ظهور حالات الرنين في الحلقات السداسية. قد تكون الحلقات الاروماتية معوضه بمجموعات حامضية او قاعدية مثل (-NHR,-NH_2,-COOH,-oH) و غيرها او تضم النوعين على الحلقة نفسها و تتوزع هذه المجموعات نسبةٍ لمجموعة الازو الجسرية كما في الليكاند 3-(4- أثيل فنيل أزو)-حامض الثايوسلسليك ، المبينة صيغته التركيبية أدناه:



إن فقدان المجموعة الحامضية لبروتونها في اثناء التناسق يعمل على اختزال شحنة المعقد وتكوين معقدات كلابيه مستقرة كما في حالة معقد الالمنيوم الثلاثي مع الليكاند benzoic– [(2–naphthol)azo]acid (NAbA) –2 وتوضح أدناه الصيغة التركيبية لارتباط ايون الالمنيوم الثلاثي مع هذا الليكاند :



Al^{+3}–NAbA

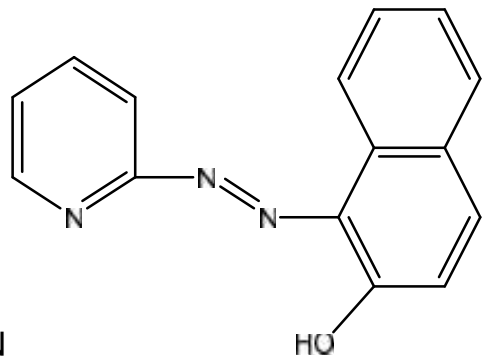
و لتعلق موضوع دراستنا هذه بأصباغ الازو غير متجانسة الحلقة فستناول بعض انواعها.

1-3:مركبات الازو غير متجانسة الحلقة: Hetrocyclic azo compounds

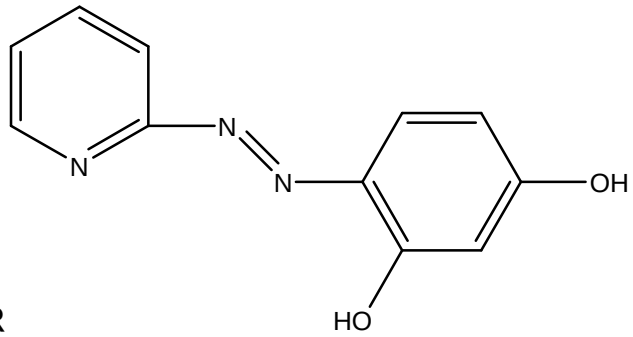
تمتاز مركبات الازو غير متجانسة الحلقة بكونها ليكاندات جيدة التناسق مع الايونات الفلزية نظراً لأحتواءها على ذرات واهبة للالكترونات كالنتروجين و الاوكسجين و الكبريت فضلاً عن وجود مجموعة الازو الجسرية (–N=N–) والتي تشكل اهمية كبيرة في إضفاء صفة اللون على هذه المركبات و قد استغلت هذه الصفة و بشكل واسع في الدراسات الطيفية لتعطي معقدات غالباً ما تكون كليتية و ملونة، ولهذا نجد أن مركبات الازو انتشرت و بشكل واسع و لاقت تطبيقات و استخدامات واسعة النطاق في الحقول الصناعية و البايولوجية وفي مجال الكيمياء التحليلية استخدمت هذه المركبات ككواشف في التحليل الكمي و النوعي و تعتبر الحلقات الخماسية و السداسية هي الاكثر انتشارا بين مركبات الازو غير متجانسة الحلقة ومن الامثلة على المركبات الحلقية الخماسية الاميدازول و هو مركب حلقي غير متجانس مشتق من البايرول باستبدال ذرة الكاربون في الموقع β بذرة نتروجين. أن وجود مجموعة الازو أمين (–N=N–C=N–)في هذا النوع من مركبات الازو جعلتها قادرة على تكوين معقدات كليتية مستقرة مع عدد واسع من الايونات الفلزية.

1-4:مركبات البريديل أزو: Pyridyl azo compound

في هذا النوع من المركبات الحلقية السداسية غير المتجانسة المرتبطة بمجموعة الازو تحتوي على ذرة نتروجين مغايرة واحدة و امثلتها عديدة مثل الليكاند (2–]–rsorcinol (PAR 2–[pyridyl)azo–1 و الليكاند (β–PAN)1–[(2–pyridyl)azo]–2–naphthol والمبينة صيغتهما أدناه:



β–PAN



PAR

كذلك استطاع العلماء من تحضير بعض المعقدات الفلزية لليكاند (β–PAN) مع أيونات Ti^{+1},Ti^{+3},In^{+3},Al^{+3},Hg^{+2},Cd^{+2} ويكون العدد التناسقي فيها مساوياً الى (6) والشكل الفضائي المقترح لها هو ثماني السطوح و تهجينها d2sp3 وبنسبة مولية (M:L) 1:2 و 1:1 أن مواقع التناسق المحتملة في جزيئة (β–PAN) هي نتروجين حلقة البريديل و نتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة و اوكسجين مجموعة مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أروثو في حلقة النفثول مما يؤدي الى تكوين معقدات كلابية مستقرة ذات ألوان حادة و مميزة لكل من الليكاند و المعقد المتكون،لذلك استعملت للتحليل الطيفي في مجال الكيمياء التحليلية، ويعتبر الـــPAR كاشف متميز في هذا المجال بسبب أنتقائيته العالية وحساسيته الشديدة إذ يستطع أن يتحسس الكميات الضئيلة جداً والتي تصل الى(ppm) او اقل من تراكيز الايونات المختلفة في المحاليل.

2-1: المواد المستخدمة: Using Material

من أهم المواد التي استخدمت في البحث هي:

1- حامض الهيدروكلوريك المركز HCl .

2- ايثانول .

3- نتريت الصوديوم $NaNO_2$.

4- 2-amino-phenol .

5- Phenol .

6- ماء مقطر.

2-2: الاجهزة المستخدمة: Apparatus

تم استعمال الاجهزة للقياسات التحليلية و الفيزيائية لتحضير معقد الازو جديد وهي :

1-جهاز طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية Uv-Vis.Spectrophotometer

تم قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية (Uv-Vis.) لليكاند المحضر و معقده الفلزي باستعمال جهاز Uv-Visible spectrophotometer.

2-جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR Spectrophotometer

تم قياس أطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر ومعقده باستعمال الجهاز FTIR-8400S.

2-3:تحضير الليكاند (E)-4-(phenyldiazenyl)phenol:

تم تحضير الليكاند (E)-4-(phenyldiazenyl)phenol وذلك بأذبة 0.102 g 2-amino phenol في مزيج مكون من 10 ml من حامض الهيدروكلوريك و 15 ml من الماء المقطر. ثم برد المزيج الى درجة حرارة 0-5 م^0 و اضيف له محلول 1.4 g (0.02)مول، من نتريت الصوديوم المذابة في 20 ml ماء مقطر قطرة فقطرة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5 م^0 . ترك المحلول ليستقر لمدة 15 دقيقة لإتمام عملية الديدزة . بعدها محلول كلوريد الدايزونيوم قطرة قطرة مع التحريك المستمر للمحلول 1.36غرام (0.02 مول) من الفينول المذاب في مزيج من الايثانول مقداره 100 ml مع 20 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، حيث لوحظ تلون المحلول باللون الاحمر الغامق ، ترك المحلول في حالة حركة مستمرة لمدة ساعة واحدة ، ثم رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر وأعيدت بلورته باستعمال محلول (الايثانول :ماء) (1:1)وتركة ليجف في الهواء.

3-1:أطياف الليكاند:

تسلك الجزيئات العضوية كليكاندات في اغلب معقدات الفلزات الانتقالية و عندما تحتوي تلك الجزيئات على انظمة الكترونات(π) حيث إن بعض الجزيئات العضوية المشبعة وغير المشبعة تمتلك أوربيتالات نقيضة للتآصر (π*) ذات درجة الاستقرار الملموسة وهي مستعدة لتقبل الالكترونات، وعند سلوك هذه الجزيئات كليكاندات في معقدات الفلزات الانتقالية، تظهر حزم امتصاص قوية ومتميزة في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف تُعزى الى الانتقالات المسموحة (π ⟵ π*)، توجد أربعة انواع من الامتصاص التابعة لطيف الليكاند نتيجة الانتقالات الاتية:

أ:- انتقالات σ ⟵ σ*: تحصل في المركبات المشبعة التي لا تحتوي على ذرات غير متجانسة وتحتاج الى طاقة شمسية عالية مثل الالكانات.

ب:- انتقالات n ⟵ σ*: تحصل هذه الانتقالات في المركبات المشبعة التي تحتوي على ذرات غير متجانسة حاملة للزوج الالكتروني المنفرد في التآصر مثل الاوكسجين والنتروجين والكبريت والهالوجينات، يحتاج هذا الانتقال الالكتروني الى طاقة عالية .

من الامثلة على هذه المركبات (الكحولات، الامينات، هاليدات الالكيل، مركبات ثنائي الكبريتيد المشبعة وآحادية الكبريتيد).

ج:- انتقالات π ⟵ π*: تحصل هذه الانتقالات في المركبات المشبعة التي تحتوي على آصرة مزدوجة او ثلاثية تشترك معها ذرة غير متجانسة حاملة للزوج الالكتروني منفرد غير مشترك في التآصر او مقترنة بالآصرة المزدوجة، يحتاج هذا الانتقال الى طاقة اقل من طاقة الانتقال **n ⟵ σ***. وهناك بعض الامثلة على هذا النوع من المركبات المحتوية على مجموعة (C=N) مشتقات البريدين 10,1-فينانثرولين و الالديهايدات .

هـ:- انتقالات π ⟵ π*: تحصل في المركبات غير المشبعة التي تحتوي على اواصر مزدوجة او ثلاثية، من الامثلة على هذه المركبات (الاوليفينيات ،الدايينات والانظمة الاروماتية).

3-2:أطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectra

أن صعوبة تفسير أطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات الازو هي غير المتجانسة منها على التداخلات الكثيرة ولاسيما ضمن المدى (400-1700) سم$^{-1}$ من الطيف وذلك لأحتواء هذه المنطقة على اغلب الحزم العائدة للمجاميع الفعالة التي تدخل في تركيب هذه المركبات كونها تضم حلقات غير متجانسة، فضلاً عن انواع اخرى من المعوضات المرتبطة من الجهة الثانية من مجموعة الازو الجسرية. لذلك تفتقر الكثير من الادبيات تفسير اطياف هذا النوع من المركبات العضوية. لذا عند تشخيص مواقع الحزم في أطياف المعقدات اعُتمد على ما هو متوافر في الادبيات حول مواقع حزم كل الاميدازول ومجموعة الازو الجسرية، و نلاحظ أن الحزم في اطياف المعقدات قد عانت من زيادة في الشدة إذا ما قُرنت مع حزم الليكاند الحر فضلاً عن ذلك حدوث إزاحات صغيرة او كبيرة لمعظم الحزم. لغرض تبسيط الامر و متابعة التغير الحاصل في الحزم الظاهرة لهذه الاطياف تم تقسيم الاطياف الى منطقتين طيفيتين هما المنطقة الاولى تقع ضمن المدى(1700-4000)سم$^{-1}$ وعند المنطقة المحصورة ضمن المدى (400-1700)سم$^{-1}$.

1-المنطقة المحصورة بين (1700-4000)سم$^{-1}$:

أظهر طيف الليكاند الحر حزمة امتصاص عند التردد 3320 سم$^{-1}$ تعزى الى الاهتزازت الامتطاطية للاصرة (N-H) لحلقة الاميدازول، حيث لم تعاني هذه الحزمة اي تغيرات تذكر في اطياف المعقدات عند المدى (3320-3332) سم$^{-1}$ يدل ايضاً على بقاء البروتون مرتبطاً مع ذرة النتروجين فضلاً عن ذلك تظهر بعض المعقدات حزمة ضعيفة و عريضة ضمن المدى (3520-3570) تعود الى جزيئات الماء في هذه المعقدات كما في معقدات Ni^{+2},Pt^{+4},Au^{+3}. أظهر طيف الليكاند الحر حزمة ضعيفة عند التردد (3085)سم$^{-1}$ تعود الى التردد الامتطاطي الاصرة (C-H) الاروماتية، عند مقارنتها مع اطياف المعقدات الفلزية لم يلاحظ اي تغير يذكر في هذه الحزمة، خلال عملية التناسق وذلك لبعدها عن مواقع التناسق.

2-منطقة الطيف المحصورة بين (400-1700) سم$^{-1}$:

ولها اهمية اكثر من المنطقة السابقة كونها تضم معظم حزم الامتصاص العائدة للمجاميع الفعالة في كل من اطياف الليكاند ومعقداته ومنها مجاميع الـ (N=N) والـ (C=N) والـ (C-N=N-C) مضافاً الى ذلك اهتزازات (فلز- نتروجين) وغيرها من المجاميع. وقد أظهر طيف الليكاند الحر حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد 1570 سم$^{-1}$ تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة (C=N) لحلقة الاميدازول ، وأوضحت اطياف المعقدات الفلزية تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة لهذه الحزمة، يعزى سبب هذا الاختلاف الى مشاركة المزدوج الالكتروني غير التآصري لذرة نتروجين حلقة الاميدازول (N_3) في عملية التناسق مع الايونات الفلزية.

لقد أظهر طيف الليكاند حزمتي امتصاص عند التردد 1460 سم$^{-1}$ و 1359 سم$^{-1}$ تعزيان الى مجموعة الازو الجسرية (N=N) و الاصرة (C=C) على التوالي. وتعاني هذه المنطقة من الطيف تغيرات واسعة في اطياف المعقدات الفلزية من حيث شكل و شدة ومواقع الحزم فيها، مما يدل على اقحام مجموعة الازو في عملية التناسق والذي يؤثر بدوره على الكثافة الالكترونية للاواصر المجاورة. يُظهر طيف الليكاند الحر حزم امتصاص عند التردد 1394 سم$^{-1}$ تعود الى التردد الامتطاطي (C-N=N-C) وقد عانت هذه الحزم تغيرات في الموقع والشدة والشكل ويعزى سبب الازاحة الحمراء لهذه الحزم الى عملية التناسق الحاصلة بين الأيون الفلزي وذرة النتروجين لمجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الأميدازول أما الحزم الواقعة عند المدى (680-820)سم$^{-1}$ فهي تعود الى تشوه حلقة الاميدازول وقد عانت هذه الحزم من تغيرات في الشدة والشكل والموقع وقد أزيحت نحو ترددات أوطأ أو اعلى بحدود (10-20)سم$^{-1}$ في اطياف المعقدات الفلزية وهذه تؤكد تأثرها نتيجةٍ لارتباط الأيون الفلزي بالليكاند.

الحزم الخاصة بأواصر فلز-ليكاند لا تظهر عادة في طيف الليكاند الحر وإنما تظهر على شكل حزم جديدة في المعقد الفلزي ويتميز هذا النوع من التآصر بضعف الحزم الدالة عليه كما أن هذه الحزم قد لا تظهر أحياناً بسبب احتمالية التداخل مع الامتصاصات المجاورة في الطيف خصوصاً في المركبات التي تحتوي على حلقات أروماتية حيث تتداخل أواصر فلز-نتروجين مع

الامتصاصات التي تحدث نتيجة التشويهات خارج مستوى الحلقات وداخلها مما يتيح تغير في عزم ثنائي القطب.

أظهرت أطياف معقدات الليكاند (4-BrPAlm) مع الايونات الفلزية حزماً متعددة ضمن منطقة الترددات (420-560)سم$^{-1}$ تراوحت شدتها بين المتوسطة والضعيفة. هذه الاهتزازات تعود قد تعود الى أواصر فلز-نتروجين الخاصة بتناسق الايون الفلزي مع نتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن حلقة الاميدازول ونتروجين حلقة الاميدازول شخصت مواقع هذه الحزم ، أشارت دراسة أطياف الـ(I.R) لمعقدات أيونات Al^{+1},Cu^{+2},Pd^{+2},Ni^{+2},CO^{+3} مع الكاشف (DClPAHs)، أن ظهور حزم الامتصاص في منطقة التردد(440-510)سم$^{-1}$ تعود الى اهتزازات الاصرة (M-N).

ولعدم ظهور حزمة (M-Cl) في أطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات كون مدى الاشعة تحت الحمراء من (400-4000) سم$^{-1}$ لذلك لجئنا الى تعين محتوى الكلور في هذه المعقدات بواسطة طريقة مور وايضا اعتمدنا طريقة فرنر لمعرفة أيونات الكلور خارج كرة التناسق فتبين أن معقدي البلاتين (IV) والذهب (III) أعطت راسب أبيض عند تفاعلها مع محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) دلالة على وجود أيونات الكلور خارج كرة التناسق اما بقية محاليل المعقدات الفلزية فعند اضافة محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) لها لم تعطي اي راسب وهذا تأكيد على أن أيونات الكلوريد موجودة داخل كرة التناسق وليس خارجها وتعمل على اشباع حالة التكافؤ الثانوي.

1-M. Rehkam Per **; Chem Geol**.;(1994),**61** , 133.

2-V.Mkpeni, G.Ebong and I.Bobot ; **J.of.Educ. univerty of Salahddin**;(1990),**2**,233.

3-B.Kirkan and R.Gup**;Turk.J.Chem**.,(2008),**32**,9

4-N.M. AL-jamali ; **M.Sc. Thesis; university of Kufa** ,2001.

5- Merino, E., *Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials.* Chemical Society Reviews, 2011. **40**(7): p. 3835-3853.

6-Issa,O,Issa**,J.Al-Qadisia for pure sci**.,(2010),**15(1)**, 85-98.

7- Odian, G., *Principles of polymerization*. 2004: **John Wiley & Sons**.

8-Fatema J.A; **M.Sc.Thesis ; university of Kufa**,2009.

9- Barnes, C.E., *Inorganic Chemistry (Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe).* Journal of Chemical Education, 2003. **80**: p. 747.

10- D.C.Turk, I .A. Porter,"*Meddical Microbiology* ", Translated by H. A. Altalib , Unversity of Mosul, 1984: P.24.

11-Sarkar, D., A.K. Pramanik, and T.K. Mondal, *Benzimidazole based ratiometric and colourimetric chemosensor for Ni (II).* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016. **153**: p. 397-401.

12-Osowole, Aderoju A., Oni, Adeola A., Onyegbula, Kenneth and Hassan A. Titilayo, *Synthesis, Spectral, Magnetic and In-Vitro Anticancer Properties of Some Metal (II) Complexes of 3-[2,4-dihydro-1H-inden-4-ylimino) methyl] napthalene-2-ol* ,International Research Journal of Pure and Applied Chemistry , 2012.**2(3)**:P. 211-220.

13-Delgado, G.S., D. Paschoal, and H. Dos Santos, *Predicting standard reduction potential for anticancer Au (III)-complexes: A DFT study.* Computational and Theoretical Chemistry, 2017. **1108**: p. 86-92.

14-R.G. Anderson and G. Nickless , Rev. **Analyst**, (1967),**92**,207.

15- Rawat, D., V. Mishra, and R.S. Sharma, *Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes.* Chemosphere, 2016. **155**: p. 591-605.

16- El-ajaily, M., F. I. Abdullah, M. S. Suliman and R. A. Akasha, *Experimental studies of Azo Schiff Base Chelates and their Corrosion Inhibition Behavior.* Asian J. of Adv. Basic Sci, 2014. **2(2)**: p. 17-30.

17- Uruş, S., H. Adıgüzel, and M. İncesu, *Synthesis of novel N_4O_4 type bis (diazoimine)–metal complexes supported on mesoporous silica: Microwave assisted catalytic oxidation of cyclohexane, cyclooctane, cyclohexene and styrene.* Chemical Engineering Journal, 2016. **296**: p. 90-101.

18-Y.R. Hikmat, **Ph.D. Thesis, Universty of Mousl, (1999)**.

19- أفاق جابر، مجلة الكوفة لعلوم الكيمياء العدد(1)لسنة 2011،صفحة 50-59 .

20- Erkurt, H.A., *Biodegradation of azo dyes*. 2010: Springer.