



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

تحضير معقدات الازو

بحث تقدم به الطالب

رحيم مهدي وضح

كلية التربية قسم الكيمياء

متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

بإشراف الاستاذ

هيثم كاظم دخيل

1439 هـ

2018 م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وما توفيقى إلا بالله عليه توكلت وإليه أنيب)

الله العلي العظيم

هود

تسكّر وتقدّر

ومن حق النعمة الذكر، وأقل جزاء للمعروف الشكر ...

فبعد شكر المولى عز وجل، المتفضل بجليل النعم، وعظيم الجزاء...

يجدر بي أن أتقدم ببالغ الامتنان، وجزيل العرفان إلى كل من وجهني،

وعلمي، وأخذ بيدي في سبيل إنجاز هذا البحث وأخص بذلك مشرفي،

الأستاذ: **هيثم كاظم**

الذي قوم، وتابع، وصوب، بحسن إرشاده لي في كل مراحل البحث ...

وأقدم بخالص الشكر والتقدير إلى رئاسة قسم الكيمياء – كلية التربية المتمثلة
برئيس القسم والأساتذة في قسم الكيمياء على مساعدتهم ودعمهم لي في هذا
البحث...

وأحمل الشكر والعرفان إلى كل من أمدني بالعلم، والمعرفة، وأسد لي النصيح،
والتوجيه، وإلى ذلك الصرح العلمي الشامخ متمثلاً في جامعة القادسية، وأخص
بالذكر كلية التربية قسم الكيمياء.

والله ولي التوفيق

لإهداء

اهدي بحثي هذا الى الذي قال الله فيهما
(وَاخْفِضْ لَهُمَا جَنَاحَ الذُّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا)
يامن احمل اسمك بكل فخر
يامن أفقدتُك منذ الصغر
يامن يرتعش قلبي لذكرك
يامن أودعتني الله أهديك هذا البحث
إلى الذي أتمنى أن تغيب عنه كل مظاهر العنف ويسوده الأمن والاستقرار
بلدي الجريح **العراق**
الماس الذي لا ينكسر ... نبع العطاء الذي زرع الاخلاق في داخلي وعلمني طرق
الارتقاء ...
"الى ابي"

الزهرة التي لا تذبل ... نبع الخنان التي ساندتني و وقفت الى جانبي حتى وصلت
الى هذه المرحلة من التقدم والنجاح الى من تعجز الكلمات عن وصفها وتسكن
امواج البحر لسماع اسمها.

" الى أمي "

ملائكة الارض ... شقائق النعمان الذين احتضنوني وزرعو الورود في طريقي

...

الى اشقائي

رفاق الدرب ... بناء المستقبل ... الى ارووع واصدق وانبل البشر الى

اصدقائي المخلصين

الذين رفعو رايات العلم والتعليم واخدمو رايات الجهل والتجهيل ..

الى استاذتي الافاضل لاسيما الاستاذ هيثم كاظم

أهدي هذا الجهد المتواضع الى كل من قال

لا إله الا الله ~ محمد رسول الله ~ علي ولي الله

لكم جميعا اهدي سهري وتعبي وجهدي.

قائمة محتويات

		الآية الكريمة	1.
		شكر وتقدير	2.
		الاهداء	3.
		/	
1		1 - 1	4.
4		2-1	5.
8		3-1 تصنيف أصباغ الأزو	6.
10		1 - 3-1	7.
12		2-3-1 اعتمادا على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبه	8.
16		3-3-1 تصنيف مركبات الأزو اعتمادا على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو الجسرية	9.
		/	

18	1-2	.10
19	2-2 الأجهزة المستعملة	.11
19	3-2 تحضير الليكاند	.12
20	4-2 تحضير المحاليل المنظمة	.13
20	5-2 تحضير محاليل أملاح الفلزات	.14
21	6-2 تحضير محلول الليكاند (L1)	.15
21	7-2 تحضير محاليل القياس الطيفي	.16
22	8-2 تحضير المعقدات الفلزية الصلبة	.17
22	9-2 تحضير معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاند (L1)	.18
22	1-9-2 تحضير معقد الكوبلت (II)	.19
22	2-9-2 تحضير معقد الزنك (II)	.20
23	10-2 القياسات الطيفية للمعقدات	.21
	/	
24	1-3 منحنيات المعايرة	.22
25	2-3 تعيين ثابت سرعة التفكك (kd)	.23
26	3-3 تأثير شدة الضوء	.24
26	4-3 تأثير درجة الحرارة	.25
26	5-3 تأثير الدالة الحامضية	.26
27	6-3 تأثير المذيب	.27
28		.28

قائمة الأشكال

5	شكل (1-1) صيغ الفراغية للأزو بنزين	.1
24	شكل (3-1) منحنى المعايرة للمعقد $[Co(L)_2]Cl \cdot H_2O$ عند درجة $298 K$ و $pH = 6.5$ وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw.cm}^2$.2

24	شكل (3-2): منحنى المعايرة للمعقد $[\text{Ni}(\text{L})_2]\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 298 K و $\text{pH} = 7.5$ وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw.cm}^2$	3.
25	شكل (3-3): منحنى المعايرة للمعقد $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ عند درجة حرارة 298 K و $\text{pH} = 6.5$ وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw.cm}^2$	4.
25	شكل (3-4): منحنى المعايرة للمعقد $[\text{Zn}(\text{L})_2]\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 298 K و $\text{pH} = 7.5$ وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw.cm}^2$	5.

قائمة الجداول

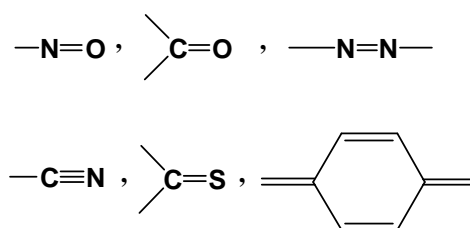
18	جدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها	1.
19	جدول (2-2) الأجهزة المستعملة في الدراسة الحالية	2.
23	جدول (3-2) بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند (L1) ومعقداته الفلزية مع النسب المولية	3.

الكيمياء التناسقية هو فرع من فروع الكيمياء والذي يتيح لنا معرفة بناء كيمياء المعقدات، فالكيمياء التناسقية تعتبر موضع اهتمام وبحث متطور مستمر منذ اكتشاف المركب ($CoCl_3 \cdot 6NH_3$) عام 1789 م، ولعل هذا الاكتشاف حاز على مساحة واسعة من الكيمياء، وذلك نتيجة التطور السريع في الناحية العملية المتمثلة في تحضير المركبات المعقدة التناسقية (**Coordination Complexes**) وأساهمها في معرفة تراكيب هذه المعقدات⁽¹⁾، وقد وُضعت عدة نظريات لوصف التآصر في المركبات التناسقية منها نظرية العالم الكيميائي **Alfred Werner** عام 1893 م ونظرية العالم **Lewis** عام 1916 م و **Sidgwick** عام 1919 م حول التآصر الكيميائي وغيرها من النظريات⁽²⁾.

تعرف المركبات التناسقية بأنها المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات غير العضوية أو العضوية داخل الكرة التناسقية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتآصر تدعى بالليكاندات إذ لها القابلية على تكوين معقدات موجبة أو سالبة أو متعادلة معتمدة على مجموع الشحنات للذرة الفلزية المركزية والايونات أو الجزيئات المحيطة⁽³⁾، ولا يقتصر تكوين المعقدات الفلزية على العناصر الانتقالية فحسب بل تشمل العناصر الفلزية الممثلة أيضاً⁽⁴⁾، إن الكيمياء التناسقية تم تطبيقها على معقدات العناصر الانتقالية، و كان لها دور واضح في تراكيب هذه المعقدات وفي تحديد التركيب والتآصر⁽⁵⁾، إذ تفسر النظرية التناسقية عملية التناسق على أنها تفاعل (حامض- قاعدة) لويس، حيث يمثل الليكاند الذي يمتلك مزدوجاً الكترونياً غير متآصر (قاعدة لويس) قابلة للمشاركة مع فلز الأيون الفلزي الذي يحتوي على أوربيتالات فارغة تستوعب المزدوج الالكتروني للليكاند (حامض لويس)⁽⁶⁾، إن عملية التفاعل هذه تعتمد على كثير من العوامل منها ما يتعلق بتركيب الليكاند العضوي من حيث الذرات المانحة أو مجموعة الذرات الداخلة في تركيبها الكيميائي التي تؤدي الى تكوين الحلقات المخيلية في المعقدات.

ويُعد العالم فيرنر **Werner** من الأوائل الذين وضعوا ركيزة أساسية في مجال كيمياء المركبات التناسقية (**Coordination compounds**) أو المعقدات الفلزية (**Metal complexes**) منذ افتراضه لنظريته المعروفة بأسم النظرية التناسقية عام 1891م التي مُنح عليها جائزة نوبل في علم الكيمياء عام 1913 م وقد حظيت المركبات التناسقية بتطور واهتمام العديد من الباحثين لما لها من أثر مهم في شتى مجالات الحياة كالصناعة والزراعة والطب والعديد من المجالات المتعددة الاستخدام (87).

إن شحنة المعقد تعتمد على محصلة الشحنات لذرة الفلز المركزية والليكاندات المحيطة⁽⁹⁾، ومن المميزات والخصائص التي تتميز بها الليكاندات العضوية إنها تحتوي على مجاميع فعالة يمكن لها إن تتفاعل مع العديد من عناصر الجدول الدوري لتعطي معقدات معظمها تكون كيليتية وملونة ونجد إن هذه الليكاندات تختلف باختلاف المجاميع الفعالة الداخلة في تركيبها حيث يحتوي الليكاند العضوي على مجموعة واحدة أو أكثر حاملة اللون (**Chromophoric Group**) مثل:-



وقد يحتوي الليكاند العضوي على معوضات تعمل على زيادة الشدة اللونية وتدعى بالمجاميع المطورة اللون (**Auxochromic Group**) وهذه المجاميع تعمل بعضها على زيادة حساسية هذه المركبات ومعقداتها الفلزية مثل هذه الأنواع من الليكاندات عند الاستعمال في حقول الكيمياء التحليلية والصيدلانية واعتمادها بوصفها كواشف طيفية⁽¹⁰⁾.

إن قابلية الليكاندات على تكوين معقدات كيليتية مع الأيونات الفلزية يعتمد على عوامل عديدة منها طبيعة الأيون الفلزي وتكافؤه، والكيمياء الفراغية للمعقد المتكون من حيث طبيعة الذرة أو الذرات الواهبة الداخلة في تركيبه⁽¹¹⁾، ومن بين المركبات العضوية التي تم استخدامها ككواشف هي مركبات الآزو ومشتقاتها، حيث تتميز مركبات الآزو بأستقراريتها العالية وحساسيتها وانتقائيتها العالية جداً وكذلك سرعة

التفاعل مع الأيونات الفلزية⁽¹²⁾، ويعزى السبب في أستقرارية هذا النوع من الكواشف الى الأصرة المزدوجة بين ذرتي نيتروجين و مجموعة الآزو الجسرية (-N=N-) حيث تتأثر درجة الأستقرارية هذه بأنواع المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو سواء كانت ألفتائية أو أروماتية إن هذا النوع من الكواشف العضوية قد جذب اهتمام الكثير من العلماء لها من مميزات خصائص مهمة مفيدة في حياتنا العلمية والعملية⁽¹³⁾، إذ تعتبر المعقدات التناسقية ذات أهمية كبيرة جداً بسبب استعمالها الواسع في الصناعات المختلفة، والمعقدات لها دور واضح ومهم ومؤثر في تكنولوجيا صناعة الأصباغ والمطاط والطباعة والأقراص الليزرية، إذ تم استعمال الكوبلت والنيكل والنحاس ومشتقاتهما بشكل كبير في هذا المجال⁽¹⁴⁾، كما تدخل ايضاً المركبات التناسقية بصفاتها عوامل اساسية إذ إن مركبات الحديد التناسقية لها فعالية محفزة على دم الانسان وقد تم استعمال عدة تقنيات ومن ضمنها تقنية طيف الرنين النووي المغناطيسي في دراسة هكذا نوع من المعقدات وتشخيصها بشكل كفوء جداً⁽¹⁵⁾.

وتعد المركبات التناسقية أكثر أهمية وتكمن أهميتها في الحياة فتظهر بصورة جلية في تركيب مادة الكلوروفيل المادة الأساسية في عملية التركيب الضوئي للنبات وهي إحدى معقدات المغنيسيوم، وكذلك الهيموغلوبين (**Hemoglobin**) الذي يحمل الأوكسجين الى الخلايا الحيوانية، ومادة المايوكلوبين (**Myoglobin**) وهي صبغة مسؤولة عن خزن الأوكسجين والتي تعد من معقدات الحديد، حيث تم تحضير معقدات الكوبلت التي تتحد مع الأوكسجين الجزيئي وتحرره بصورة مماثلة لما يحدث مع هيموغلوبين الدم وتسمى هذه المعقدات بحاملات الأوكسجين (**Oxygen Carrier**)⁽¹⁶⁻¹⁹⁾.

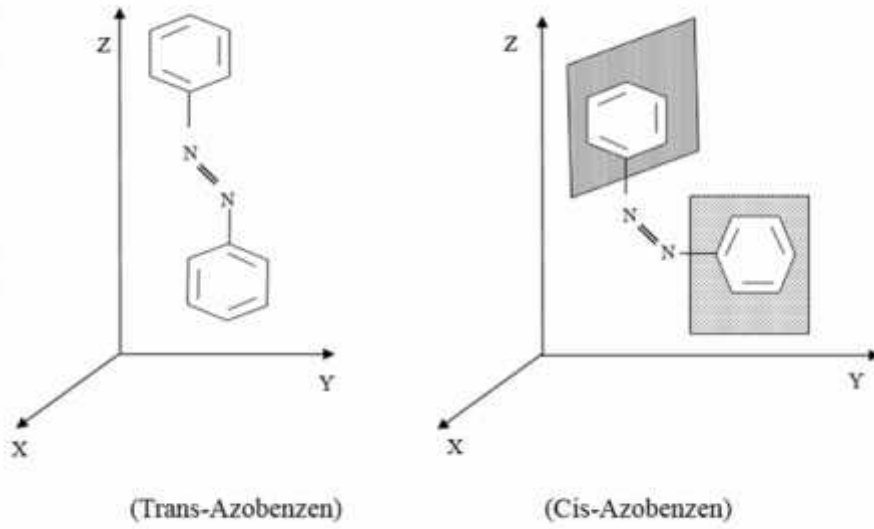
وهي عبارة عن مركبات عضوية التي تعتبر المكون الرئيسي لأصباغ الآزو حيث تشكل الجزء الأكبر من جميع الأصباغ المستعملة في الوقت الحاضر، أكتشفها العالم **Greiss** وقام بتسميتها عام 1860م (20)، حيث قام العالم كريس من تشخيص ذرتي النتروجين المرتبطتين معاً بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة، يرجع سبب تسمية أصباغ الآزو بهذا الاسم إلى وجود مجموعة الآزو الجسرية (-N=N-) ذات التهجين SP^2 المرتبطة بالنظام الأروماتي (21)، حيث إن المركبات الحاوية مجموعة الآزو الجسرية (=N-N-) شاع استخدامها ككواشف بسبب خصائصها وصفاتها المتعددة الاستخدام إذ امتازت بأستقراريتها العالية وسرعة تفاعلها مع الأيونات الفلزية فضلاً عن حساسيتها وانتقائيتها العاليتين، إن السبب في أستقرارية هذا النوع من الكواشف يعزى إلى الأصرة المزدوجة بين ذرتي نيتروجين مجموعة الآزو الجسرية بينما تتأثر درجة أستقرارية هذه الكواشف بأنواع المجموعات المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو سواء كانت مجموعة أليفاتية أو أروماتية (22)، فإذا كانت المجموعة المرتبطة اليفاتية (R-N=N-H) تسمى بأصباغ الآزو الأليفاتية ومن صفاتها تكون قليلة الأستقرار لان النواتج تصل بسرعة إلى حالة الأتزان مع المواد المتفاعلة ويمتاز هذا النوع بقلة أنتشاره وأستعماله بسبب تفككه السريع إلى النتروجين والهيدروكربون، أما إذا كانت المجموعات المرتبطة أروماتية عندئذ تسمى بأصباغ أو مركبات الآزو الأروماتية وتكون ذات أستقرارية عالية بسبب ظاهرة الرنين الأروماتية ومن مميزات هذا النوع طرائق استخدامها و تحضيرتها المتعددة وإستقراريتها العالية وسرعة تفاعلها مع الأيونات الفلزية وإستقرارية المعقدات التي تكونها، الذي يعزى سبب أنتشارها الواسع لمثل هذا النوع من مركبات الآزو كما تتصف مركبات الآزو بامتلاكها لأكثر من موقع واحد للتناسق في معظم الأحيان معتمده في ذلك على نوع الذرات الداخلة في تركيب الحلقات المتصلة على طرفي مجموعة الآزو الجسرية وكذلك تعتمد على عدد ونوع المعوضات ومواقعها على هذه الحلقات (23 24).

إن أصباغ الآزو الأروماتية انتشرت بشكل واسع وسريع بسبب أستقرارتها العالية وذلك يعود إلى

وجود صيغ الرنين في هذه المركبات، ومن أفضل وأبسط هذه المركبات هو مركب الآزو بنزين

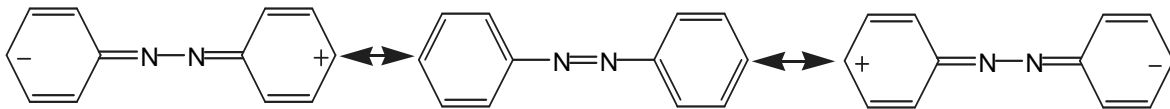
(Azo benzene) الذي يمتلك صيغتين هما سيز (*Cis*) وترانس (*Trans*)⁽²⁵⁾، والموضح في الشكل

ادناه:-



(1-1): صيغ الفراغية للأزو بنزين

وعند المقارنة بين (*Cis-Azo benzene*) مع (*Trans-Azo benzene*) وجد ان حلقتي البنزين للشبيه (*Cis*) تقع خارج المستوي لذرتي النتروجين ويعود ذلك الى التأثيرات الفراغية التي تمنع وقوعها في نفس المستوى وهذا يؤدي الى منع حدوث الرنين⁽²⁶⁾ بالشكل المتوقع كما في الاتي :-



أما الشبيه (*Trans*) ذو الجزيئة شبه المستوية التي تمتلك إستقراراً رنينياً مؤدياً حدوث قصر في طول الأصرة (C N) عن مقدارها الطبيعي ($1.41\text{Å} - 1.47\text{Å}$). وينتمي الأزو بنزين (*Azo benzene*) إلى أصباغ الأزو متجانسة الحلقة (*Homo cyclic azo dyes*)، إذا كانت الحلقة الأروماتية لا تحتوي على ذرات هجينة مثل النيتروجين أو الأوكسجين أو الكبريت وعندما تكون مجموعة الأزو هي المركز الوحيد للتناسق تصبح هذه المركبات كليكاندات ضعيفة⁽²⁷⁾، وعندما تكون هذه المجموعة جزءاً من حلقة كيليتية فإنها تكون معقدات مستقرة، بحيث تشغل مجموعة الأزو أحد مراكز التناسق لتكوين

تلك الحلقة أما الحلقة أو الحلقات الكيليتية فان مواقع التناسق الأخرى في هذه المجاميع المكوّنة للأملاح (**Salt forming groups**)، لها القابلية على فقدان البروتون مثل (CO₂H, -SH, OH) أو مجاميع متعادلة تحتوي على ذرات ذات مزدوجات إلكترونية غير تأصيرية مثل (OCH₃, -NO, NH₂) وغيرها، تختلف اصباغ الأزو في درجة تعقيدها بحسب عدد مجاميع الأزو وعدد وطبيعة المجاميع الاكسوكرومية الموجودة فيها ونتيجة لإمكانية تحضير انواع مختلفة منها ولوجود سهولة ومرونة في التحضير وفي استعمالها وامتلاكها لخواص متعددة وبساطة الاجهزة الخاصة بتصنيعها لذلك فهي تعد من اهم اصناف الاصباغ في وقتنا الحالي⁽²⁸⁾، إذ تختلف ألوان اصباغ الأزو باختلاف تركيبها وطبيعة المجاميع المعوضة عليها، اذ ان زيادة عدد المجاميع الكروموفورية (المانحة للون) او زيادة الوزن الجزيئي يعمل على زيادة شدة اللون، وتؤثر المجاميع المعوضة على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية على شدة اللون وتسمى هذه المجاميع بالمجاميع الاكسوكرومية، وتعني مطورات اللون وهي مجاميع دافعة للإلكترونات وترتب حسب قوة تأثيرها كما يأتي:-



وبما ان هذه المجاميع تعمل على زيادة في شدة اللون، فهي تمنح جزيئة الصبغة صفات حامضية او قاعدية وبالتالي تزيد من قدرتها على الاتصال بالمواد المراد صبغها⁽²⁹⁾.

تمتاز أصباغ الأزو بامتلاكها ألواناً براقة وذات شدة عالية حيث تتدرج ألوانها من الأصفر إلى الأزرق اعتماداً على طول نظام المتعاقب فكلما ازداد التعاقب في الجزيئة ازداد امتصاصها لأطوال موجية مرئية أطول فتتدرج ألوانها من الأبيض الأصفر البرتقالي الأحمر الأخضر الأزرق⁽³⁰⁾، وترتبط الاصباغ بالمواد المراد صباغتها اما مباشرة او بوجود مواد مساعدة تسمى المثبتات ويحدث الارتباط عن طريق ميكانيكيات مختلفة منها الامتزاز الفيزيائي او قد ترتبط بوساطة اواصر تساهمية أو عن طريق الاحتفاظ الميكانيكي بالصبغة او عن طريق تكوين معقدات فلزية او تكوين المحاليل معها⁽³¹⁾، وترتبط

الاصباغ مع الانسجة عن طريق المجموعة المانحة اللون تسمى (الكروموفوم) ومجموعة المثبتة له (الاكسوكروم).

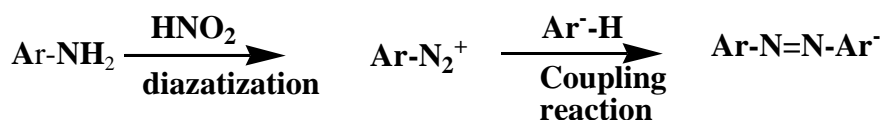
يمكن إطلاق المصطلحين (Dyes) و (Pigments)⁽³²⁾ على أصباغ الآزو وهي تعني صبغة، لكن الاختلاف إن المواد الملونة (Pigments) تتميز بانها مواد ذات شكل بلوري خاص وتركيب كيميائي معروف وهي تحتفظ بتركيبها البلوري او الجزيئي خلال عملية استخدامها بينما تطلق كلمة (Dyes) على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال عملية استخدامها لعملية التحلل او التبخير، ان مصطلحي الاصباغ (Dyes) والمواد الملونة (Pigments) يستخدمان صفاً الى صف في الادبيات.

إذ يوجد نوعان من الاصباغ النوع الأول هي الاصباغ الطبيعية تصف على انها مواد ملونة يتم الحصول عليها من مصادر طبيعية من أصل نباتي او حيواني وبصورة مباشرة دون أي عمليات صناعية وتمتاز بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرها الطبيعية⁽³³⁾، اما النوع الثاني الاصباغ الصناعية تحضر باستخدام مصدرين اساسيين هما الفحم والبتروول، وتمتاز هذه الصبغات بنباتها وسهولة استعمالها ولها القابلية الاكثر على التلوين كما انها أرخص ثمناً وأكثر تنوعاً⁽³⁴⁾.

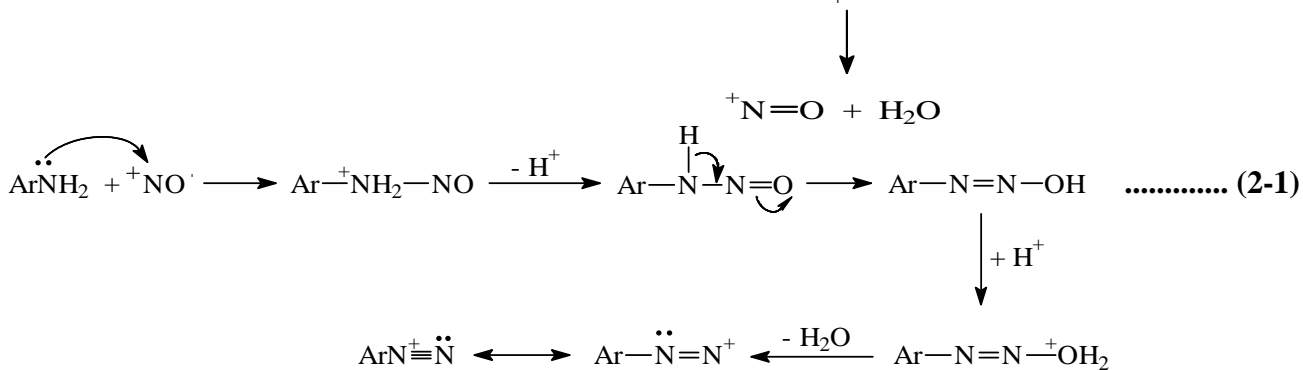
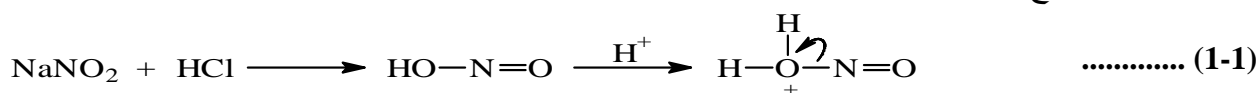
تستخدم الاصباغ في تلوين المواد الغذائية والصناعات القطنية والنسيجية بينما تستخدم المواد الملونة في صناعة الصبغات أو مواد الطلاء ومستحضرات التجميل⁽³⁵⁾، إذ استعملت في عدة مجالات منها في الكيمياء الصناعية فقد استعملت في صباغة الياف البولي استر وفي التصوير الفوتوغرافي وفي مجال البصريات الفيزيائية وفي المجالات الطبية، وتستخدم اصباغ الآزو ايضاً كدلائل في عملية التسحيح (حامض - قاعدة) مثل صبغة المثيل البرتقالي والمثيل الاحمر، وتستخدم ايضاً في صباغة الحرير والصوف والخشب وتستخدم بشكل واسع في صناعات الانسجة والاطباع وكمضافات في النواتج البترولية، وفضلاً عن ذلك فقد استخدمت صبغة الآزو الصفراء كمادة ملونة للمواد الغذائية والمتضمنة تلوين السمن الصناعي النباتي⁽³⁶⁾.

إن أصباغ الآزو يمكن الحصول عليها بسهولة وبتكلفة بسيطة باستخدام تفاعلات الديازونيوم والازدواج أو الاقتران حيث تحضر من خلال خطوتين 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 (HCl) في درجات الحرارة الواطئة والتي تتراوح من (0-5) م° وذلك لعدم إستقرارية ملح الديازونيوم في درجات الحرارة العالية ، أما الخطوة الثانية فهي تمثل عملية إزدواج ملح الديازونيوم الناتج من الخطوة الاولى مع المركب الأروماتي ويمكن توضيح الخطوتين بمعادلة كيميائية بسيطة^(37 38)، كما في المعادلتين الأتيتين الموضحتين في ادناه:-



ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات الآتية: -



Classification of Azo Dyes

3-1-- تصنيف أصباغ الأزو

هناك عدة طرق لتصنيف أصباغ الأزو بسبب التوسع الكبير في تحضير تلك الاصباغ التي تنتمي الى فئات مختلفة من المركبات فقد تم تصنيفها وتسميتها العلمية بصعوبات كبيرة نتيجة تنوع تركيبها الكيميائي وطرق تحضيرها ومجالات استخدامها مما جعل ضرورة وجود نظام عالمي لتصنيفها ،وقد تم ذلك من خلال تصنيفها من خلال طريقتين رئيسيين الاول منهما يعتمد على التركيب الكيميائي والثاني يعتمد على طبيعة استخدام الصبغة، وبذلك اصبح لكل صبغة نظام تصنيف رقمي يمثل الصيغة الكيميائية للصبغة ونظام اسمي يمثل استخدامات الصبغة، ويمكن تصنيف اصباغ الأزو حسب عدد مجاميع الأزو الى اصباغ

احادية الآزو (Mono-Azo) واصباغ ثنائية الآزو (Di-Azo) واصباغ ثلاثية الآزو (Tri-Azo) واصباغ متعددة الآزو (Poly-Azo)، او قد تصنف اصباغ الآزو بالاعتماد على عدد مجاميع اكسوكروموية ذات طبيعة حامضية مثل (OH, SO₃H, - COOH) تسمى بأصباغ حامضية او اصباغ قاعدية اذا احتوت على مجاميع مثل (NR₂, - NRH, - NH₂)، وإذا احتوت الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها في هذه الحالة على عدد وقوة هذه المجاميع، وايضاً تصنف الاصباغ حسب تركيبها الكيميائي الى (اصباغ الآزو، اصباغ المعقدات الفلزية واصباغ الانثراكوينون) او طبقاً لاستخدامها مثل (اصباغ فعالة، اصباغ نسيجية) او اصباغ ذائبة مثل بعض الاصباغ الذائبة في الماء عند احتوائها على مجموعة واحدة من حامض السلفونيك (SO₃H) او اكثر. كما يمكن ايضاً ان تصنف هذه الاصباغ حسب طريقة الاستعمال الى اصباغ مباشرة واصباغ مثبتة واصباغ مظهرية (39-41).

وفي مجال الكيمياء اللاعضوية يوجد عدة أساليب لتصنيف مركبات الآزو ذات الأهمية البالغة

سنتناولها بالتفصيل: -

1-3-1- اعتماداً على موقع التناسق

ان كيفية ارتباط مركبات الآزو مع الايونات الفلزية يمكن ان تحتوي على أكثر من موقع للتأصر لذلك يمكن ان تصنف الليكاندات اعتماداً على عدد مواقع التناسق في المركب.

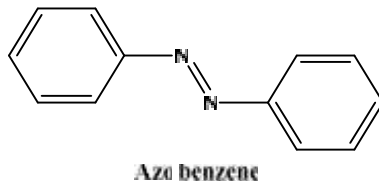
Monodentate Azo Ligands

أ-ليكاندات الآزو احادية السن

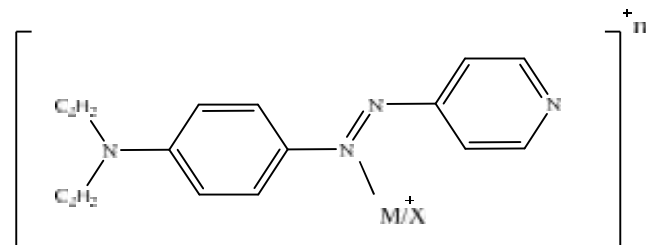
يحتوي هذا الصنف من مركبات الآزو والتي تسلك كليكاندات أحادية السن إذ يرتبط الليكاند مع

بعض الايونات الفلزية بواسطة ذرة نتروجين مجموعة الآزو فقط كما في المركب الآزو بنزين (42)،

والموضحة صيغته التركيبية في ادناه: -



وأيضاً المركب 4 -[(4-بريديل آزو)]- ثنائي اثيل انلين (43)، وكما موضح في ادناه:-



(PAEA)
4-[4-(4-pyridyl azo)]diethyl aniline

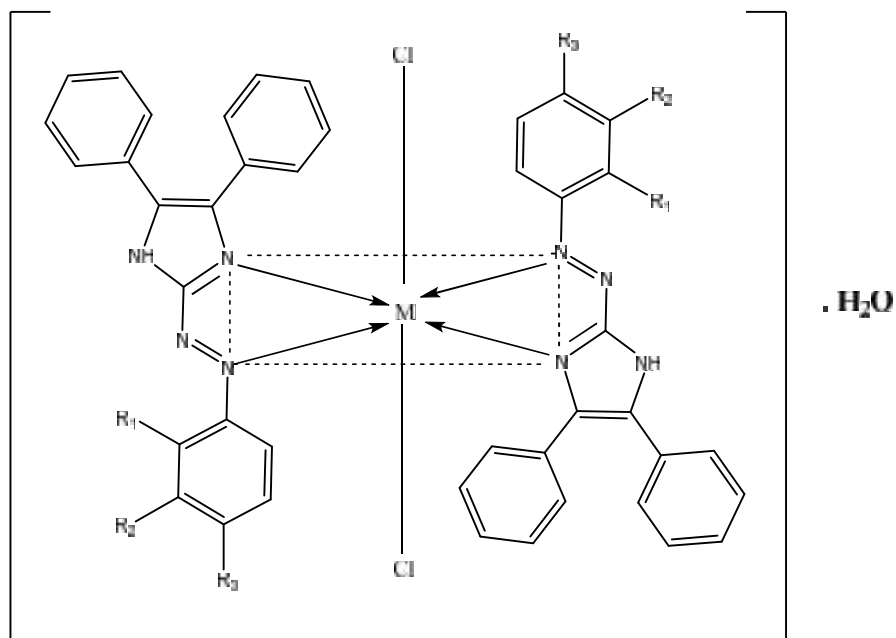


Bidentate Azo Ligands

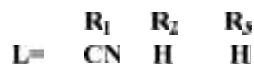
ب-ليكاندات الآزو ثنائية السن

يكون ارتباط الايون الفلزي مع الليكاند عن طريق التناسق من موقعين وذلك عن طريق احدى ذرتي نيتروجين مجموعة الآزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة، أما الموقع الاخر فهو عن طريق المجاميع المعوضة على جانبي مجموعة الآزو الجسرية لتكوين المعقد الكيليتي إذ يعد هذا النوع من المعقدات اكثر استقراراً من معقدات ليكاندات أحادية السن، وتسلك ليكاندات الثيازوليل آزو والبريديل آزو السلوك نفسه عند تناسقها مع الايونات الفلزية في حالة عدم وجود معوضات واهبة الالكترونات في الموقع أورثو على الحلقة المتجانسة أو وجود هذه المعوضات مع احتفاظها ببروتونها ولاسيما مجموعة الهيدروكسيل

كما في المركب 2-[(2-سيانوفينيل) -5,4-ثنائي فينيل إيميدازول⁽⁴⁴⁾]:



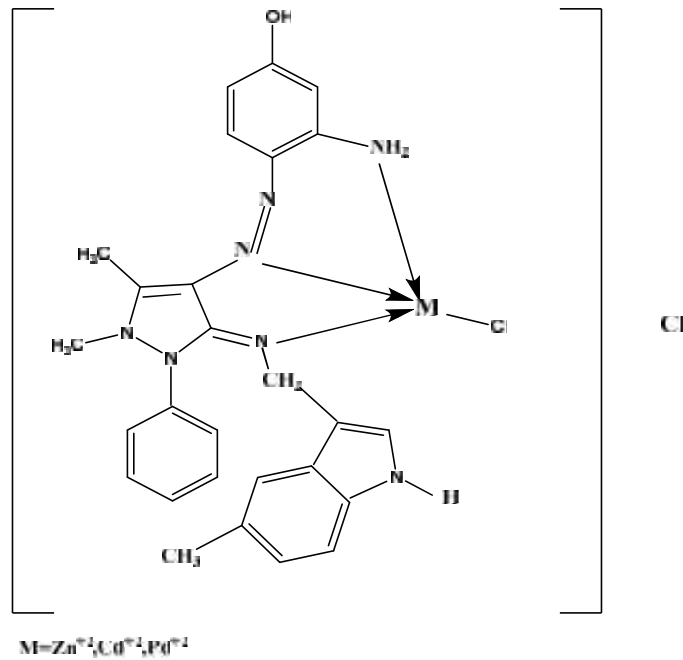
(2-CyBAI)
2-[(2'-cyano phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole



Ligands في هذا النوع من الليكاندات يكون التناسق عن طريق احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونيتروجين تلك الحلقة، أما الموقع الثالث فيكون على الطرف الاخر لمجموعة الأزو إذا احتوى على مجموعة معوضة في الموقع اورثو تكون حاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع (-OH, COOH , -SO₃H) كمجاميع حامضية أما إذا كانت المجاميع المعوضة قاعدية ايضاً مثل الأمينات وغيرها من المجاميع ويؤدي الارتباط الى تكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين،

إذ تعد ليكاندات اورثو امينو او اورثو هيدروكسي الأزو غير متجانسة الحلقة من اهم أنواع الليكاندات وأكثرها شيوعاً واستعمالاً وكذلك يتضح ان عملية التناسق الحاصل بين ليكاندات الأزو المعوضة في الموقع اورثو في مجاميع قابلة لفقدان البروتون تؤدي الى نقصان في شحنة المعقد الايوني وتكوين معقد مخلبي اكثر استقراراً كما في مركب 3-أمينو-4- { 5,1-ثنائي ميثيل-3- [2- (5-ميثيل-1H-إندول-3-يل) -إثيل-إمينو] -اثيل إمينو} --

2-فينيل-3,2-ثنائي هيدرو-1H-بيرازول-4-يل أزو-فينول (45) :-



3-Amino-4-{1,5-dimethyl-3-[2-(5-methyl-1H-indol-3-yl)-ethylimino]-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo}-phenol

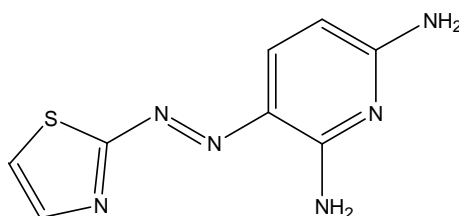
1-3-2:- اعتماداً على عدد مجاميع الآزو الداخلة في تركيبه

Mono Azo Compounds

- مركبات احادية الآزو

هي مركبات تحتوي على مجموعة آزو واحدة ضمن تركيبها يمكن من خلالها التناسق مع بعض الأيونات الفلزية عن طريق إحدى ذرتي النتروجين للمجموعة وبذلك تسلك هذه المركبات كليكاندات أحادية السن كما في مركب الآزو بنزين، أما إذا أحتوى المركب على مجاميع معوضة واهبة للإلكترونات أو على حلقات غير متجانسة تحتوي على ذرات هجينة يمكنها التناسق عن طريق أزواجها الإلكترونية غير المشاركة عندها يمكن إن تصنف إلى ليكاندات ثنائية السن اوالى ثلاثية السن كما في مركب

3-[2-ثيازوليل آزو]-6,2-ثنائي أمينوبيردين⁽⁴⁶⁾ والموضح صيغته التركيبية ادناه :-



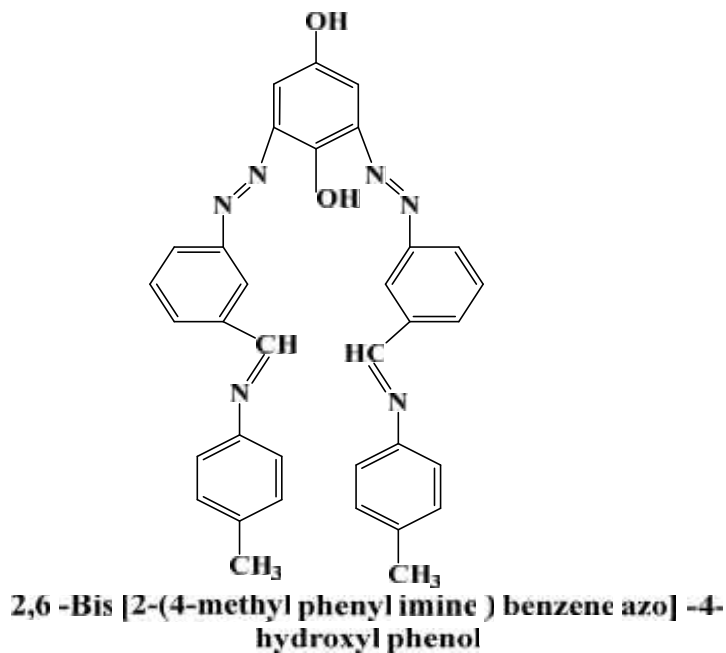
(TADAP)

3-(2-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine

Bis Azo Compounds

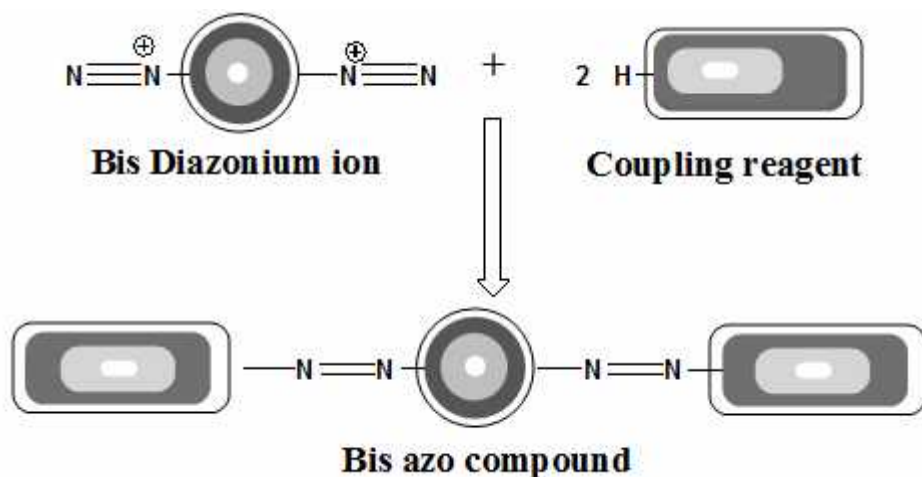
ب-مركبات ثنائية الآزو

يضم هذا النوع مركبات تحتوي على مجموعتي الآزو تربطان على اطرافها حلقات متجانسة او غير متجانسة إذ يختلف الليكاند في طبيعته اعتماداً على نوع الحلقات وطبيعة الذرات المانحة او المجاميع المعوضة على جوانب مجاميع الآزو الجسرية كما في المركب 6,2- [2-(4-مثيل فينيل إيمين) بنزين آزو]-4-هايدروكسي فينول⁽⁴⁷⁾ والموضحة صيغته التركيبية في ادناه :-



إن الطريقة المعتمدة لتحضير هذا النوع من المركبات هو تفاعل مول واحد من ملح الدايازونيوم (Diazonium salt) لمركب ثنائي الأمين الأروماتي مع مولين من مركب حلقي آخر يدعى بكاشف الازدواج (Coupling reagent) في تفاعل الأزوتة (Diazotization) وعن طريق السيطرة على الدالة الحامضية حضر العديد من هذه المركبات حيث يتم حدوث الازدواج عند النهاية الأمينية في pH حامضي وحدث الازدواج من جهة الكاشف العضوي في pH قاعدي⁽⁴⁸⁾، وكما في المعادلة (1-3) الموضحة في

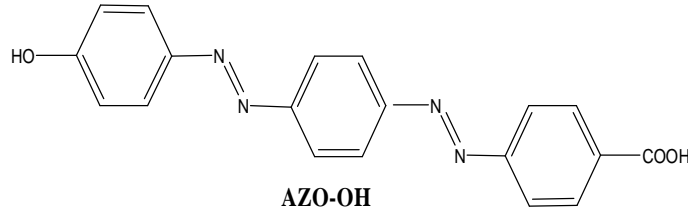
ادناه :-



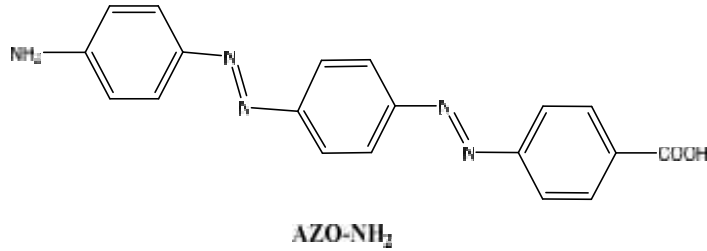
(3-1): تحضير مركبات الأزو الثنائية

ومن الأمثلة لهكذا أنواع من الليكاندات هي⁽⁴⁹⁾، كما موضحة في الصيغة التركيبية ادناه: -

4-[(E)-{4-[(E)-(4-hydroxyphenyl)diazenyl] phenyl}diazenyl]benzoic acid



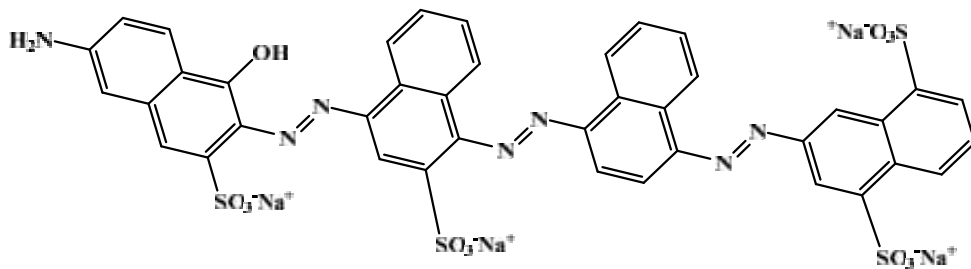
4-[(E)-{4-[(E)-(4-aminophenyl)diazenyl]phenyl}diazenyl]benzoic acid



Tris Azo Compounds

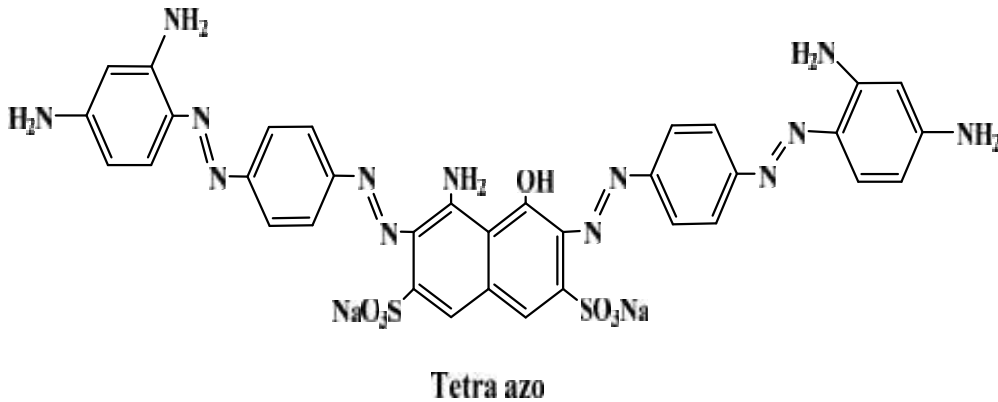
ج-مركبات ثلاثية الأزو

تشمل مركبات الأزو التي تحتوي في تركيبها على ثلاثة مجاميع أزو جسرية ترتبط فيما بينها بحلقات أروماتية مختلفة وهي تحتوي على معوضات حامضية او قاعدية كما تتباين مواقع تعويض في هذه المعوضات على الحلقات الأروماتية والمركب الآتي يحتوي على ثلاثة مجاميع أزو⁽⁵⁰⁾ ذو الصيغة الآتية:-



Direct Blue

إن هذا النوع من المركبات يحتوي على ثلاثة أو أربعة أو أكثر من مجاميع الآزو جسرية تربط فيما بينها حلقات أروماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضة متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية الحامضية أو القاعدية كما قد تختلف هذه المجاميع في مواقع تعويضها على الحلقات ولهذا السبب يصعب تسمية هكذا مركبات والمركب الآتي يحوي على أربعة مجاميع آزو (Tetra azo)⁽⁵¹⁾ كما مبين في الشكل الآتي :-



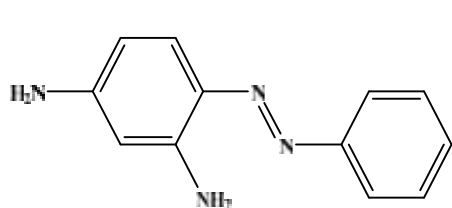
1-3-3: تصنيف مركبات الآزو اعتماداً على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو الجسرية

Homocyclic Azo Compounds

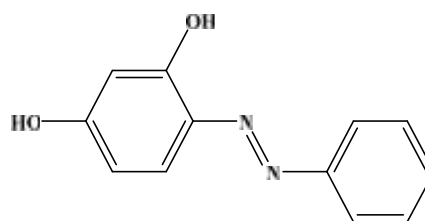
مركبات الآزو متجانسة الحلقة

يرجع تسمية هذا النوع بالمركبات الآزو متجانسة الحلقة (Homocyclic azo compounds) لعدم احتوائها على ذرات هجينة مثل (N,S,O) في الحلقات الواقعة على طرفي مجموعة آزو الجسرية، إذ تربط في هذا النوع من المركبات مجموعة الآزو الجسرية بين حلقتين متجانستين، وهي تمثل مركبات آزو الأروماتية وابلط مثال هو الآزو بنزين كما ذكر سالفاً، اما إذا كانت الحلقات المتجانسة حاوية على معوضات حامضية او قاعدية او متعادلة مثل مجاميع (COOH,OH,NH₂) وغيرها بحيث تكون الحلقة حاوية على مجموعة بالموقع اورثو نسبة الى مجموعة الآزو الجسرية فان مواقع اخرى للتناسق سوف تضاف مما يضيفي قابلية اعلى لتناسق الليكاند مع الايونات الفلزية^(52,53).

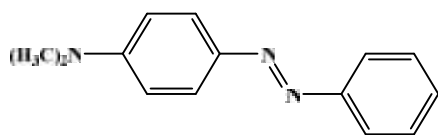
وقد تحتوي كلا الحلقتين المتجانستين على معوضات متشابهة او مختلفة الحامضية والقاعدية والمتعادلة تستعمل هذه المعوضات سواء كانت حامضية او قاعدية او متعادلة لزيادة انتقائية الليكاند، كما بينت دراسة حديثة⁽⁵⁴⁾ أهمية الموقع اورثو في الحلقات الأروماتية ولاسيما عند وجود مجموعات واهبة للإلكترونات في هذا الموقع إذ توفر مواقع ارتباط أخرى مع الأيونات الفلزية المختلفة، وكذلك تتميز المعقدات الكيليتية الحاوية على حلقة خماسية وحلقة سداسية أكثر استقراراً من المعقدات الحاوية على حلقتين خماسيتين، إذ يعتبر هذا الصنف اقل أهمية وانتشاراً من أصباغ الآزو غير متجانسة الحلقة وهذه بعض الأمثلة عن مركبات الآزو متجانسة الحلقة و المعوضة كما في الأمثلة الموضحة ادناه⁽⁵⁵⁾ :-



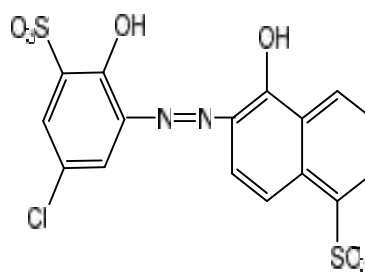
1-[1-(2,4-diamino phenylazo)]- benzene



4-[(2-benzeneazo)]- resorcinol

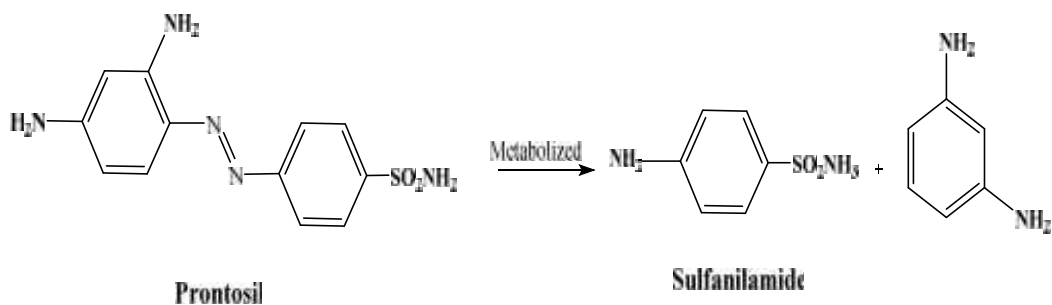
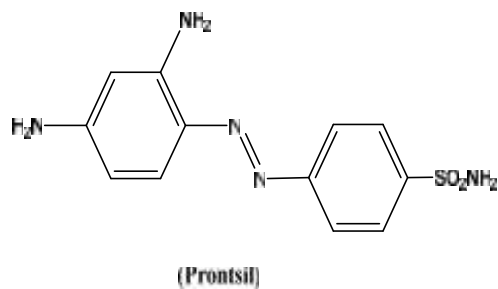


1-[1-(4-dimethyl aminophenyl azo)]-benzene



6-sulfo-2-naphthol-3-sulfo-5-chloro azo phenol
(Mordant Blue)

يتميز هذا النوع من مركبات الآزو بحساسيتها وانتقائيتها العاليتين، وأن هذه الحساسية زادت من استخدامها في المستحضرات الطبية ومواد التجميل، لقد وجد إن مادة (Prontsil) تستخدم في علاج الإصابة ببكتريا (*streptococcus*) حيث كان لهذه الصبغة فعالية كبيرة في إيقاف نمو هذه البكتريا، ولقد اثبت بأن الجزء الفعال من (Prontsil) هو بارا أمينو بنزين سلفوناميد الناتج من تحلل (Prontsil) داخل الجسم الحي واليه تعزى الفعالية ضد البكتريا⁽⁵⁶⁾، كما في معادلة (4-1) الموضحة في ادناه: -



Prontosil : (4-1)

الفصل الثاني

الجزء العملي Experimental part

الاجهزة :

1- جهاز الاوفت

2- جهاز uv

3- الميزان

أجريت جميع التجارب وحضرت جميع المحاليل وغسلت جميع الأدوات الزجاجية باستخدام ماء مقطر

خال من الأيونات.

Chemicals

1-2- المواد المستخدمة

يوضح الجدول 1-2 أهم المواد الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة

لها.

جدول (1-2): المواد الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها

.1	2- امينوفينول
.2	HCL
.3	نترتيت الصوديوم
.4	ايتانول
.5	فينول
.6	هيدروكسيد الصوديوم

Instruments

2-2- الأجهزة المستعملة

تم استعمال الاجهزة المدرجة في الجدول (2-2).

جدول (2-2) الأجهزة المستعملة في الدراسة الحالية

Company, Source	Model	Instrument	No
Shimadzu ,Japan	UV-1650	UV-Visible Spectrophotometer	1
Shimadzu ,Japan	FT.IR8000 Series	IR Spectrophotometer	2
Sartorius Ag Gottingen, Germany	BL 210S	Electronic Balance	3
Hanna, Romania	211-Instrument	pH – meter	4
Labtech , Korea	LMS-1003	Hot- Plate	5
Labtech , Korea	Memort	Oven	6

	LDO- 080N		
Stuart	Melting point/SMP	Melting point apparatus	7
Optima , Japan	WB 710M	Water Bath	8

3-2- تحضير الليكاند

يذاب 0.1gm مادة 2- امينوفينول في مزيج مكون من 3ml حامض HCL مع 5ml ماء مقطر مع 10ml ايثانول ويضع هذا المحلول في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة . بعد ذلك يذاب 0.69gm من نترت الصوديوم في 20ml ماء ويضع المحلول في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة .

ثم يذاب 0.09gm من الفينول في 100ml ايثانول وهذا المزيج يضع في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة وبعد ذلك يذاب 2.5gm من هيدروكسيد الصوديوم في 50ml ماء ويضع المزيج في حمام ثلجي .

Preparation of Buffer Solutions

4-2- تحضير المحاليل المنظمة:-

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01) مولاري من إذابة 0.7708 غرام من خلات الأمونيوم في 1 لتر من الماء المقطر وتم الحصول على الدالة الحامضية المطلوبة من خلال إضافة محلول الأمونيا المركزة أو حامض الخليك المركز إلى محلول خلات الأمونيوم أعلاه قبل إكمال الحجم وقد حضرت هذه المحاليل في مدى من الدالة الحامضية pH تتراوح ما بين 4- 9.

أن المحلول المنظم لخلات الأمونيوم المستخدم لإذابة الأيونات الفلزية فيعتبر من المحاليل الجيدة⁽⁹⁴⁾ بالمقارنة مع المحاليل المنظمة الأخرى مثل خلات الصوديوم وثنائي فثالات والسترات إذ يوفر المحلول المنظم الجيد نسبة استخلاص عالية للمعادن المحضرة من محاليله.

2-5- تحضير محاليل أملاح الفلزات: Preparation of Metal Salts Solution

حضرت محاليل املاح كلوريدات فلزات الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II) والزنك (II) وذلك من اذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي في المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة 2-4 وبتركيز (0.001) مولاري.

تم اختيار أملاح الأيونات الفلزية عالية النقاوة لتحضير محاليلها ومحاليل معقداتها مع الليكاند وروعي اختيار الأيون السالب لتلافي حدوث التداخلات الطيفية وقد رجحت الكلوريدات على غيرها من الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والبروميدات⁽⁹⁵⁾ لكونها أكثر ذوباناً. كما أخذ بنظر الاعتبار أثناء تحضير محاليل المزج أن تكون هذه المحاليل راتقة وخالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تؤدي إلى انعكاس الضوء أو امتصاصه أو تشتته أثناء القياس الطيفي.

2-6- تحضير محلول الليكاند L1 : Preparation of Ligand Solution

حُضِر محلول الليكاند من اذابة الوزن المطلوب من الليكاند (L1) في الايثانول وبتركيز مماثل لتركيز املاح الفلزات المحضرة في الفقرة 2-5.

2-7- تحضير محاليل القياس الطيفي: Preparation of Standard Solution

لغرض إجراء القياس الطيفي لمحاليل أيونات الفلزات مع الليكاند BIAHQ قيد الدراسة تم مزج محلول ملح كل فلز من الفلزات قيد الدراسة مع ما يقابله من نفس الحجم والتركيز من محلول الليكاند عند الـ pH المحددة

من ضمن مدى الـ pH والتركيز المذكورين في الفقرتين 2-5 و 2-6. ولغرض حساب نسبة الفلز: الليكاند [M:L]، فقد قيست الامتصاصية المولارية لمجموعة من محاليل مزج الفلز والليكاند المحضرة عند التركيز (0.001) إذ أحتوت 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 مع حجوم 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. ومن رسم الخطوط البيانية بين النسبة المولية للفلز: الليكاند على الإحداثي السيني والامتصاصية على الإحداثي الصادي تم الحصول على النسبة المولية في محاليل المعقدات، وسنتطرق إلى ذلك بشيء من التفصيل لاحقاً.

2-8- تحضير المعقدات الفلزية الصلبة: - Preparation of Metal Solid Complexes

حُضرت المعقدات الفلزية الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها من تركيز ودالة حامضية ونسبة مولية والتي تم إيرادها في الفقرة 2-7 وبين الجدول 2 - 3 بعضاً من الخصائص الفيزيائية لهذه المعقدات.

2-9- تحضير معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاند (L1) :-

2-9-1: - تحضير معقد الكوبلت (II) $[Co(C_{16}H_{10}N_5O)_2] Cl \cdot H_2O$

حُضِرَ المعقد بنسبة مولية 1:2 [L: M] وذلك من اضافة 0.289 غم (0.001) مول من الليكاند المذاب في 50 مل من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.118 غم (0.0005) مول من كلوريد الكوبلت (II) السداسي الماء المذاب في 20 مل في المحلول المنظم عند

الدالة الحامضية pH=6.5 حيث تغير اللون عند لحظة المزج الى البني بعدها سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م بعدها تكون راسب بني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لازالة المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته.



2-9-2- تحضير معقد الزنك (II)

حُضِرَ المعقد بنسبة مولية 2:1 [L: M] وذلك من اضافة 0.289 غم (0.001) مول من الليكاند المذاب في 50 مل من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.068 غم (0.0005) مول من كلوريد الزنك (II) المذاب في 20 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية pH=7.5 حيث تغير اللون عند لحظة المزج الى الارجواني بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م بعدها تكون راسب ارجواني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللأأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لازالة المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته.

جدول (2 - 3): بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند (L1) ومعقداته الفلزية مع النسب المولية

النسبة المولية	pH	درجة الانصهار °م	اللون	الصيغة الجزيئية
-	6	238.240	أحمر غامق	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O} = \text{L1}$
2:1	6.5	262	بني	$[\text{Co}(\text{L1})_2] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
2:1	7.5	258	أرجواني	$[\text{Zn}(\text{L1})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Spectral measurements of complexes

2-10- القياسات الطيفية للمعقدات:

شخصت المعقدات المحضرة بوساطة أجهزة قياس الأطياف الالكترونية UV-Vis ومطيافية الاشعة تحت الحمراء FT- IR وجرى تسجيل أطياف ال IR لهذه المعقدات على شكل اقراص صلبة مع بروميد

البوتاسيوم KBr عند المدى 400-4000 سم⁻¹ واجريت قياسات أطياف UV-Vis. لمحاليل المعقدات المحضرة و المذابة في الايثانول بتركيز 1×10^{-4} مولاري باستعمال خلايا من الكوارتز ذات طول مسار ضوئي 1سم حيث تم تحديد الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم max الذي يمثل أعلى امتصاصية ، كما أجريت مطيافية الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لليكاند BIAHQ باستخدام TMS كمرجع.

الفصل الثالث

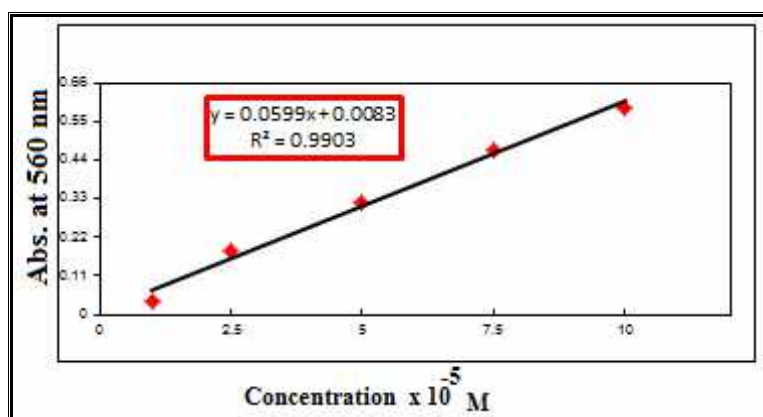
المناقشة

Calibration curves

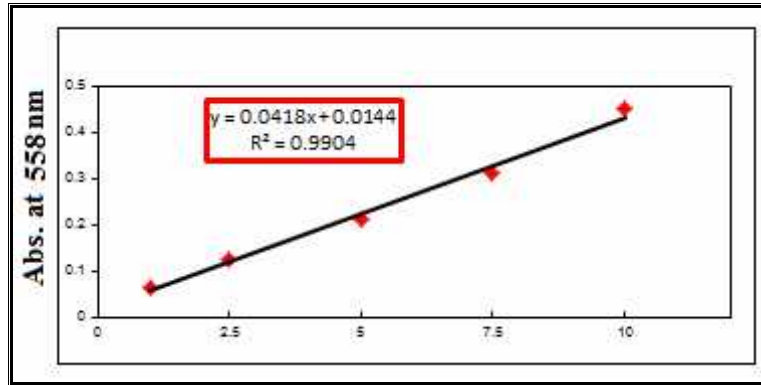
3-1 منحنيات المعايرة :

تم تعيين منحنيات المعايرة التي تمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز للمعقدات قيد الدراسة من خلال تحضير محاليل انحصرت تراكيزها بين (10×10^{-5} - 10×10^{-4}) مولاري لكل معقد وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل منها باستعمال الايثانول بوصفه محلولاً "مقارناً" والأشكال (3-1) الى (3-2) .

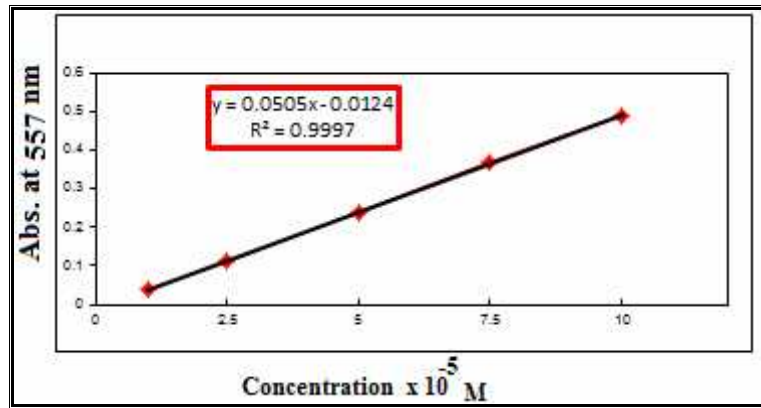
توضح منحنيات المعايرة للمعقدات Cu(II) Ni(II) Co(II) و Zn(II) .



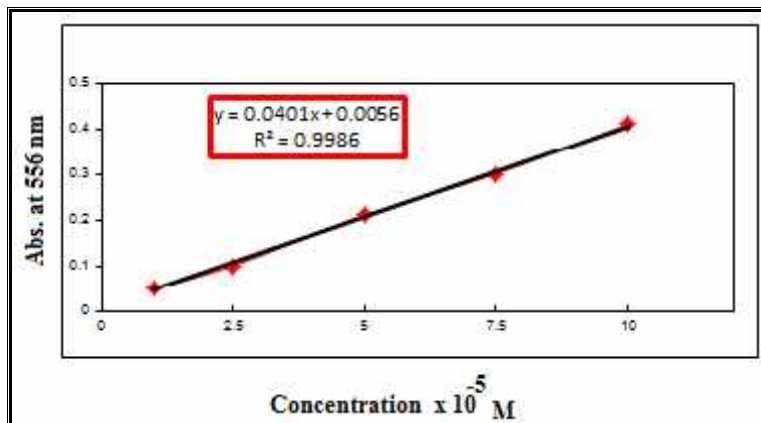
شكل (3-1): منحنى المعايرة للمعقد $[\text{Co}(\text{L})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 298 K و pH = 6.5 وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^2$



شكل (3-2): منحنى المعايرة للمعقد $[\text{Ni}(\text{L})_2]\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 298 K و pH = 7.5 وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^2$



شكل (3-3): منحنى المعايرة للمعقد $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ عند درجة حرارة 298 K و pH = 6.5 وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^2$



شكل (3-4): منحنى المعايرة للمعقد $[\text{Zn}(\text{L})_2]\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 298 K و pH = 7.5 وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^2$

3-2 تعيين ثابت سرعة التفكك الضوئي k_d

تم تعيين ثابت السرعة لتفكك المعقدات k_d بوساطة معادلة سرعة التفاعل من الرتبة الأولى⁽⁹⁷⁾:

$$\ln (a-x) = \ln a - k_d t \quad \dots\dots (1-2)$$

إذ إن $a-x$: المتبقي من تركيز المعقد بعد مرور فترة زمنية t من التشعيع.

a : التركيز الابتدائي للمعقد قبل التشعيع، t : زمن تشعيع المعقد.

$$a = A_0 - A \quad , \quad x = A_0 - A_t \quad \dots\dots (2-2)$$

إذ إن A_0 : امتصاصية المعقد قبل التشعيع، A : امتصاصية المعقد عند زمن تشعيع ما لا نهاية \min

$t = 60$ ، وبالتعويض عن $a-x$ في المعادلة

$$\ln (A_t - A) = \ln (A_0 - A) - k_d t \quad \dots\dots (3-2)$$

عند رسم العلاقة بين زمن التشعيع t $\ln (A_t - A)$ نحصل على خط مستقيم ميله القيمة k_d - .

3-3 تأثير شدة الضوء :

حضرت أربعة محاليل لكل من المعقدات الأربع مع تغيير المسافة بين الخلية الحاوية على النموذج ومصدر الإشعاع، وشُعَّعَ 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى (التركيز، درجة الحرارة والذالة الحامضية) ثابتة، وكانت المسافات تنحصر بين (5-12.5) سم ثم قيست الامتصاصية ضمن مُدَدَ زمنية مختلفة وهي 0, 5, 15, 30, 60 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

3-4 تأثير درجة الحرارة :

حضرت أربعة محاليل لكل من المعقدات الأربع وبدرجات حرارة مختلفة تنحصر بين 288-303 كلفن، وشُعَّعَ 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى (شدة الضوء، التركيز والذالة الحامضية) ثابتة ، ثم قيست الامتصاصية ضمن مُدَدَ زمنية مختلفة وهي 0, 5, 15, 30 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

3-5 تأثير الذالة الحامضية :

حضرت أربعة محاليل مختلفة الحامضية لكل من المعقدات الأربع باستعمال قيم مختلفة من pH تتحصر بين (3-9) ، إذ تم استعمال كل من محلولي هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولاري وحامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مولاري للحصول على قيم pH المطلوبة. وشُعِّعَ 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى (شدة الضوء، درجة الحرارة والتركيز) ثابتة، ثم قيست الامتصاصية ضمن مُدد زمنية مختلفة وهي 0, 5, 15, 30, 60 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

3-6 تأثير المذيب :

حضرت أربعة محاليل لكل معقد باستعمال أربعة مذيبات قطبية مختلفة وهي الميثانول، الايثانول، الأيزوبروبانول والبيوتانول وشُعِّعَ 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى (التركيز، شدة الضوء، درجة الحرارة والذالة الحامضية) ثابتة، ثم قيست الامتصاصية ضمن مُدد زمنية مختلفة وهي 0, 5, 15, 30, 60 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

المصادر والمراجع:

- 1- 8V. Bhatt, *Essentials of coordination chemistry, a simplified approach with 3D visuals*, Elsevier Academic Press, (2015), 3-35.
- 2- A. Haaland and M. Tilset, *Structure and Bonding*, Springer International Publishing Switzerland, (2016), 1-77.
- 3- J. E. House, *Inorganic Chemistry*, Academic Press is an imprint of Elsevier, (2008), 577-584.
- 4- G. E. Rodgers, *Descriptive Inorganic Coordination and Solid-State Chemistry*, Ed. 3th Brooks/Cole, Cengage Learning, (2011), 12-32.
- 5- V. V. Skopenko, A. Yu. Tsivadze, L. I. Savranskii, and A. D. Garnovskii, *Coordination Chemistry: A Textbook* (IKTs “Akademkniga”, (Moscow), 2007), 473-487.
- 6- G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, A Wiley Series of Advanced Textbooks, (2010), 41-82.
- 7- K. B. James, A. Bianchi and E. G. Espana, *Anion Coordination Chemistry*, 1st Ed., Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, (2012), 143-162.
- 8- V. Singh, G. K. Azad, P. Mandal, M. A. Reddy, R. S. Tomar, *FEBS Lett.*, **588**, (6), (2014), 1044–1052.
- 9- A. D. Garnovskii, E. V. Sennikova and B. I. Kharisov, *Theopen Inorg. Chem. J.*, **3** (1), (2009), 1-20 .
- 10- S. K. Kumar , P. S. Rao , L. Krishnaiah , B. Jayaraj and P. Chiranjeevi , *Anal. Sci.*, **20**(6), (2004), 951-953.
- 11- S.J. Malthus, S.A. Cameron, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, (2016), 1-60.

- 12- H. H. Eissa, *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharma. Sci.*, **2(1)**, (2015), 84–94.
- 13- A. Lycka, D. Lustinec, J. Holecek, M. Nadvornik and M. Holcapek, *Dyes and Pigments*, **50(3)**, (2001), 203–209.
- 14- M. Rezaeivala, R. Golbedaghi and M. Khalili, *Russ. J. Coord. Chem.*, **42(1)**, (2016), 66–70.
- 15- M. Jelusic, D. Lestan, *Sci. Total Envi.*, **475**, (2014), 132–141.
- 16- P. W. Buehler, F. D. Agnillo and D. J. Schae, *Trends Mole. Med.*, **16 (10)**, (2010), 447-457.
- 17- S. B. Sonawale, Y. V. Ghalsasi and A. P. Argekar, *Anal. Sci.*, **17**, (2001), 285-289.
- 18- K. Cai, H. He, Y. Chang, W. Xu, *Green and Sustainable Chemistry*, **4**, (2014), 111-119.
- 19- N. K. Agnihotri, S. Rathani, V. K. Singh and H. B. Singh, *Anal. Sci.*, **6(20)**, (2004), 955-959.
- 20- S. I. Yunsen, H. U. Qiufen, Z. Huang, G. Yang and J. Yin, *Turk. J. Chem.*, **29(2)**, (2005), 135 -140.
- 21- A. Pourjavadi, B. F. Mirjalili, A. A. Zami and M. J. Z. Meher, *Eur. Polym. J.*, **37**, (2001), 2111-2121 .
- 22- N. M. Aljamali, *Biochem. Anal. Biochem.*, **4(2)**, (2015), 1-4.
- 23- E. Merino, M. Ribagorda, *J. Org. Chem.*, **8**, (2012), 1071–1090.
- 24- A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi and G. Orlandi, *J. AM. Chem. Soc.*, **126(10)**, (2004), 3235-3243.
- 25- M. Adachia, T. Bredowb, K. Jug, *Dyes and Pigments*, **63**, (2004), 225–230.
- 26- B. C. Dixit, H. M. Patel, R. B. Dixit and D. J. Desai, *J. Serb. Chem. Soc.*, **75(5)**, (2010), 605–614.
- 27- P. R. Richards, *Colour Design*, A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles, **(17)**, (2012), 471–496.
- 28- M. M. Abdou, *Am. J. Chem.*, **3(5)**, (2013), 126-135.
- 29- J. P. Holmberg, *MSc. Thesis.*, Chalmers University of Technology Sweden, (2006), 29-47.
- 30- H. A. Shindy., *Chem. Inter.*, **2(1)**, (2016), 29-36.

- 31-A. Mukherjee, *National Workshop and Seminar on "Vegetable dye and its application on textiles"*, (2011), 17-22.
- 32-D. Cardon, *Textile Society of America Symposium Proceedings*, **12**, (2010), 1-10.
- 33- M. H. Y. Chan, H. L. Wong and V. W. W. Yam, *Inorg. Chem.*, **55(11)**, (2016), 5570–5577.
- 34-S. Biradar, R. Kasugai, H. Kanoh and H. Nagao, *Dyes and Pigments.*, **125**, (2016), 249-258.
- 35-.C.T .K. Kumar, J. Keshavayya, T. Rajesh and S. K. Peethambar, *Inte. J. Pharmacy Pharmaceutical Sci.*, **5(1)**, (2013), 296–301.
- 36- N. M. Abood Al-Saadi, *M.Sc. Thesis.*, University of Baghdad, (2008), 10-15.
- 37- M. S. Masoud, E. Abd El-Moniem Khalil, S. Abou El-Thana Abo El-Enein and H. M. Kamel, *E. J. Chem.*, **2(3)**, (2011), 420-432.
- 38- D. Rawat, V. Mishra, R. S. Sharma, *Chemosphere*, **155**, (2016), 591-605.
- 39- G. Swatil, R. Karnawat , I. K. Sharma and P. S. Verma, *Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol.*, **2(2)**, (2011), 332-338.
- 43- S. Yoopensuk, P. Tongying, K. Hansongnern, C. Pakawatchai, S. Saithong, Y. Tantirungrotechai, N. Leesakul, *Spectrochim. Acta, Part A*, **86**, (2012), 538– 546.
- 40- W. A. Mahmoud, A. M. A. Habiban, T. A. Kareem , *Baghdad Sci. J.*, **12(1)**, (2015), 503-515.
- 41-A. A. S. Al-Hamdani, W. Al-Zoubi, *Spectrochim. Acta, Part A*, **137**, (2015), 75–89.
- 42-A. Piyasaengthong, N. Boonyalai, S. Suramitr and A. Songsasen, *Inorg. Chem. Commun.*, **59**, (2015), 88–90.
- 43- T. Abd-Alameer Helal, *Inte. J. Innovative Appl. Res.*, **2(3)**, (2014), 35- 46.
- 44-N. A. Davidenko, I. I. Davidenko, I. A. Savchenko, and S. L. Studzinsky , *J. Appl. Spectros.*, **79(3)**, (2012), 490-494.
- 45- E. Merino, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, (2011), 3835–3853.
- 46- S. G. Segura, F. Centellas, C. Arias, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, P. L. Cabot, E. Brillas, *Electrochim. Acta*, **58**, (2011), 303– 311.

- 47- A. C. Razus, L. Birzan, V. Tecuceanu, S. Nica and C. Enache , *Rev. Chim. (Bucharest)*, **61(1)**, (2010), 55-57.
- 48- J. M. A. Al-Hassien, T. A. A. M. Al-Alwani and S. J. Baqir, *Nat. J. Chem.*, **36**, (2009), 745- 753.
- 49- P. M. Miladinova, R. K. Vaseva and V. R. Lukanova, *J. Chem. Technol. Metallurgy*, **50(1)**, (2015), 20-25.
- 50- R. T. Mehdi, A. M. Ali, *Ibn Al-Haitham J. pure appl. Sci.*, **18(3)**, (2005), 50-57.
- 51- A. J. Jarad, D. T. A. Al-Heetimi, B. W. Khammas, R. A. Hashim, *Chem. Mater. Res.*, **7(8)**, (2015), 17-32.
- 52- M. F. Ali, B. M. El Ali, J. G. Speight, *Handbook of Industrial Chemistry Organic Chemicals*, by The McGraw-Hill Companies, (2005), 353-355.
53. Yu. A. Zolotov; **Extraction of Chelate Compounds**, Science Publishers, **London**, (1970).