وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية التربية

قسم الكمياء

(تحضير وتشخيص معقدات مع بعض ايونات الفلزات)

اهداء الطالبة

شيماء علي علشور

رقية علال حميد

بأشراف الاستاذ

م.م . هيثم كاظم دخيل

2/ 4 / 2018

بسم الرحمن الرحيم

(اللَّهُ لاَ إِلَـهَ إِلاَّ هُوَ الْحَيُّ الْقَيُّومُ لاَ تَأْخُذُهُ سِنَةٌ وَلاَ نَوْمٌ لَّهُ مَا فِي السَّمَاوَاتِ وَمَا فِي الأَرْضِ مَن ذَا الَّذِي يَشْفَعُ عِنْدَهُ إِلاَّ بِإِذْنِهِ يَعْلَمُ مَا بَيْنَ أَيْدِيهِمْ وَمَا خَلْفَهُمْ وَلاَ يُحِيطُونَ بِشَيْءٍ مِّنْ عِلْمِهِ إِلاَّ بِمَا شَاء وَسِعَ كُرْسِيُّهُ السَّمَاوَاتِ وَالأَرْضَ وَلاَ يَؤُودُهُ حِفْظُهُمَا وَهُوَ الْعَلِيُّ الْعَظِيمُ)

صدق الله العلي العظيم

الآية(255) من سورة البقرة

الأهداء

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار .. أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد..

والدي العزيز

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني .. إلى بسمة الحياة وسر الوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب

أمي الحبيبة

إلى من بها أكبر وعليه أعتمد .. إلى شمعة متقدة تنير ظلمة حياتي..

إلى من بوجودها أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها..

إلى من عرفت معها معنى الحياة

واخيرا اهدي هذا العمل المتواضع الى الذين حفظوا دمائنا بنزف دمائهم الى جميع المقاتلين والشهداء من جيشنا الباسل وحشدنا المقدس

الشكر والتقدير

الحمد لله والشكر على نعمائه والفضل له كل الفضل فيما نحن فيه من سوابغ آلائه الذي وهب لنا من فضله الأسباب التي أوصلتنا لما نحن فيه من رحمة يطيل في مثل هذه اللحظات يتوقف اليارع ليفكر العقل قبل ان يخط الحروف لتجمع في كلمات .... تتبعثر الأحرف عبثا أحاول تجميعها في سطور لأقدم جزيل شكري وخالص امتناني لمن أضاء بعلمه عقل غيره وهدى بالجواب الصحيح حيرة سائليه فاظهر بسماحته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين (الأستاذ الفاضل هيثم كاظم دحيل) لتفضيله بالأشارف على هذا البحث والذي لولا متابعته الدؤوبة وتوجيهاته الدقيقة لما أبصر من الله سبحانه ًراجيا من الله تعالى أن يوفقه لما فيه من الخير لخدمة العلم بالجميل أتقدم بالجزيل الشكر والتقدير الى رئاسة قسم الكيمياء- كلية التربية وعرفانا المتمثلة برئيس القسم الأستاذ المساعد الدكتور ليث سمير والى جميع أساتذة ومنتسبي قسم الكيمياء واخص بالذكر كل من الطالبة بنين نجاح والطالب محمد نزار جازهم الله خير الجازء المنشود سائلا العلي القدير أن يأخذ بأيدينا لما فيه الخير لخدمة العلم. والحمد لله رب العالمين وأفضل الصلاة وأتم التسليم على محمد وآله الطيبين .

قائمة محتويات

ت	الموضوع	الصفحة
1	الاية الكريمة	
2	الشكر التقدير	
3	الاهداء	
4	الخلاصة	1
	الفصل الاول – الجزء النظري	2
5	1-1 مقدمة عامة	2
6	1-2 مركبات الآزو	3
7	1-2-1-ليكاندات الآزو المتجانسة الحلقة	4
8	1- ليكاندات أحادية الآزو	5
9	2-ليكاندات ثنائية الآزو	6
10	3-ليكاندات ثلاثية الآزو	6
11	1-2-2- ليكاندات الآزو غير متجانسة الحلقة	7
12	1-3-طرائق تحضير ليكاندات الآزو إميدازول	10
13	1-4- تناسق ليكاندات الإميدازوليل أزو	10
14	1- ليكاندات أزو أحادية المخلب	11
15	2- ليكاندات أزو ثنائية المخلب	12
16	3- ليكاندات أزو ثلاثية المخلب	13
	الفصل الثاني – الجزء العملي	15
17	2-1- المواد المستخدمة	15

18	2-2- تحضير الليكاند	16
19	2-3- تحضير المحاليل المنظمة:-	17
20	2-4- تحضير محاليل أملاح الفلزات:	17
21	2-5- تحضير محلول الليكاند L1 :	18
22	2-6- تحضير محاليل القياس الطيفي	18
23	2-7-تحضير المعقدات الفلزية الصلبة:-	19
24	2-8- تحضير معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاند L1-	19
25	2-8-1:- تحضير معقد الكوبلت (II)	19
26	2-8-2- تحضير معقد الزنك (II)	19
27	2-9- القياسات الطيفية للمعقدات:	20
	الفصل الثالث – المناقشة	21
28	3-1-منحنيات المعايرة :	21
29	3-2- تعين ثابت سرعة التفكك الضوئي k_d	23
30	3-3- تأثير شدة الضوء :	23
31	3-4- تأثير درجة الحرارة :	23
32	3-5- تأثير الدالة الحامضية :	24

33	3-6- تأثير المذيب :	24

قائمه الاشكل

ت	اسم الشكل او المعادله	الصفحه
1	شكل (2-3): منحني المعايرة للمعقد $[Co(L)_2]Cl.H_2O$ عند درجة حرارة 298 K وpH =6.5	21
2	شكل(2-3): منحني المعايرة للمعقد $[Ni(L)_2]H_2O$ عند درجة حرارة 298 K و $pH5x10^5$ =7.5 وشدة الضوء $mw.cm^2$	22
3	شكل(3-3): منحني المعايرة للمعقد [Cu $(L)_2$] عند درجة حرارة 298 K و6.5= $pH\ mv.cm^2\ 5x10^5$ وشده الضوء	22
4	شكل (4-3): منحني المعايرة للمعقد $[Zn(L)_2]H_2O$عند درجة حرارة 298K و 7.5= pH $mv.cm^2 5x10^5$ وشده الضوء	22

قائمه الجداول

ت	الجدول	الصفحه
1	جدول(2-1): المواد الكيميائية المستخدمة في البحث	15
2	جدول (2 – 3): بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند (BIAHQ) ومعقداته الفلزية مع النسب المولية	20

الفصل الاول – الجزء النظري

1-1 مقدمة عامة

اهتم الكثير من الباحثين العاملين في حقل الكيمياء بالكيمياء التناسقية لتطورها السريع في الجوانب العلمية المتمثلة في تحضير المركبات المعقدة فضلاً عن إسهامها في معرفة تركيب هذه المعقدات وتطلق تسمية المركبات التناسقية أو المعقدات الفلزية على المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات العضوية أو غير العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غيرمشاركة قابلة للتأصر تسمى الليكاندات[1].ويعد المركب $CoCl_3.6NH_3$ من أوائل المركبات التناسقية المحضرة من قبل العالم فيرنر(Werner) والذي يعتبر بحق الرائد في هذا المجال منذ اقتراحه لنظريته المعروفة باسم نظرية التناسق عام 1891 م التي منح عليها جائزة نوبل في علم الكيمياء. ازداد الاهتمام بليكاندات الآَزو العضوية وخاصةً في السنوات الأخيرة فقد تعددت استعمالاتها لتشمل مجالات الحياة الواسعة وحقولها المختلفة، نظراً لما تتمتع به من ثبات عالٍ وحساسية وانتقائية كبيرتين عند تفاعلها مع مختلف الايونات الفلزية [3,2].ففي مجال الكيمياء التحليلية أمكن استغلال الصفة اللونية لكواشف الآَزو ومركباتها المعقدة مع الايونات الفلزية في محاليلها المائية والعضوية والاختلاف الواضح في ألوان تلك المركبات المعقدة عن ألوان اليكاندات المستعملة معها ،الأمر الذي أعطى الفرصة لامكانية أستعمالها في التحاليل الطيفية واعتمادها بوصفها كواشف طيفية في هذا النوع من التحاليل[5,4]. فمثلاً تم أستعمال الليكاند2- [(5- كلورو-2- مثيل فنيل) آزو] -5,4-ثنائي فنيل إميدازول(ClMeBAI) في إستخلاص أيون النحاس(II) بطريقة (سائل-صلب) عند استعمال النفثالين بصفتها مادة ساندة صلبة[6].وقد استعملت كواشف الآَزو في تقنيات الكروموتوغرافيا[7]،مثل تقنية كروموتوغرافيا الورقة Paper Chromotography

التي تمتاز ببساطتها ونتائجها الجيدة لفصل وتقدير الأيونات الفلزية في مختلف النماذج، وكذلك

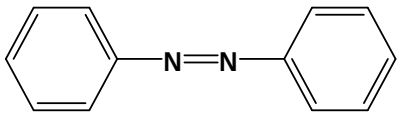
تم أستخلاص وتقدير عناصر نفس المجموعة باستعمال الليكاند 2-[(6-**كلورو**-2- بنزوثيازوليل) **أزو**]-4-ميثوكسي فينول(6-ClBTAMe) بمذيب 2,1**ثنائي كلورو**ميثان[8].أما في مجال الكيمياء الصناعية فإنه فضلاً عن أهميتها في صباغة الانسجة[9] فقد أستعملت في تلوين الكاَزولين (أصباغ الكاَزولين) التي تضاف لتميز أنواع الكاَزولين[10]. كذلك احتلت كواشف الآزو مكاناً بارزاً في مجال الكيمياء السريرية والصيدلانية لما لها من دور مثبط في نمو الجراثيم [11]. ومن هذه الجراثيم جرثومة القالون النقرصي والبكتريا المسببة لمرض الامعاء المزمن[12].فعلى سبيل المثال أستعمل المركب 3-[هيدروكسي-4(4-سلفو-1-نفثي)أزو]-7,2-نفثال ثنائي حامض السلفونيك لتلوين المستحضرات الصيدلانية وبعض المنتجات الغذائية.

2-1 مركبات الآزو **Azo Compounds**

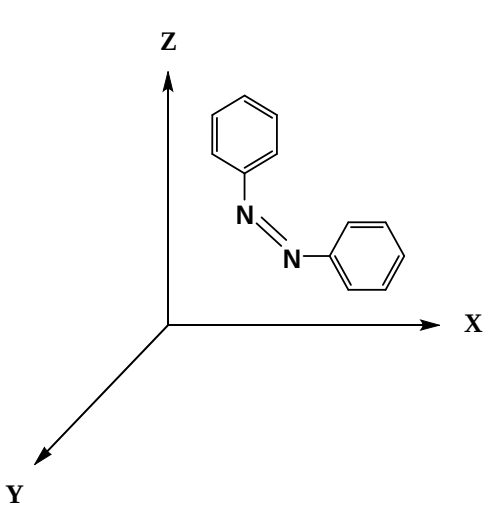
تتكون هذه المركبات من مجموعتين عضويتين متجانستين أو غير متجانستين تربطهما مجموعة الآزو على طرفيها وقد امتاز هذا النوع من المركبات باستقراريتها العالية ويعزى السبب إلى الآصرة المزدوجة الرابطة بين ذرتي نيتروجين مجموعة الآزو المذكورة. وقد تربط هذه المجموعة مجاميع متشاكلة أو غير متشاكلة اليفاتية أو أروماتية[13] ويعد هذا النوع من المركبات من أشهر أنواع الأصباغ المعروفة والتي لا توجد في المنتجات الطبيعية[14]. ويعود الفضل في تحضيرها إلى العالم Perkin [15]. كما ان مركبات الآزو الأليفاتية هي الأقل شهرة واستعمالاً لعدم ثباتها وتفككها السريع إلى الهيدروكاربون والنيتروجين[16]. أما مركبات الآزو الأروماتية وهو النوع الأكثر شيوعاً واستعمالاً فله أصنافه المتعددة منها:

1-2-1-ليكاندات الآزو المتجانسة الحلقة Homocyclic Azo Ligands

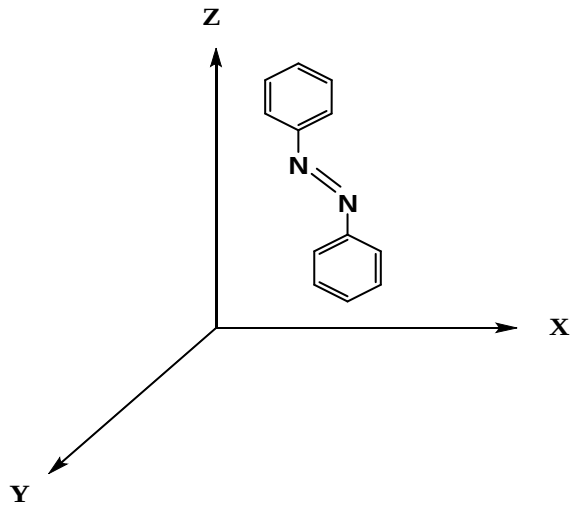
يتمثل هذا الصنف بتلك المركبات التي ترتبط بها الحلقات الأروماتية المتجانسة وعلى طرفي مجموعة الآزوالجسرية ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات هو الآزوبنزين ذو الصيغة الاتية:



لقد بينت الدراسات[18,17] أن المركب المشار أليه يمتلك صيغتي السيز والترانز وفيها تقع حلقتي البنزين للشبيه سيز خارج المستوي لذرتي النيتروجين ويعود السبب إلى التأثيرات الفراغية التي تمنع وقوع الحلقتين في المستوي نفسه والذي سيؤدي بالنتيجة إلى منع حدوث الرنين بالشكل المتوقع. وكما موضح في الصيغ التركيبية أدناه .



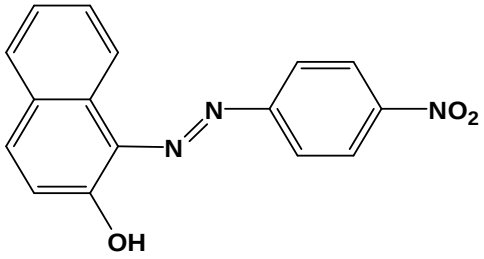
Trans-Azobenzene



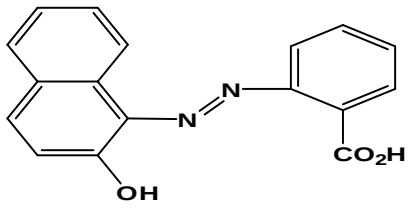
Cis-Azobenzene

وقد تحتوي أحدى الحلقات أو كليهما على معوضات مختلفة الحامضية منها والقاعدية والتي تزيد من أنتقائية الليكاند عندما يراد استخدامها بصفتها كواشف عضوية[19] ومن أمثلتها 1-(4-نايترو فنيل ازو) -2- نفثول والذي يحتوي على مجموعة حامضية وفي الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الآزو والتي تعمل بدورها على معادلة الشحنة الموجبة للأيون الفلزي عند أرتباط هكذا

أنواع من الليكاندات مع الأيونات الفلزية المختلفة مما يزيد من استقرارية المعقد الناتج جراء تكوين الحلقة الكلابية. وتوضح الصيغة أدناه الليكاند المذكور.



وقد تحتوي كلا الحلقتين المتجانستين على معوضات متشابهة أو مختلفة الحامضية منها أو القاعدية ومن الأمثلة على هذا النوع من ليكاندات الآزو المركب 1-(2- كاربوكسي فنيل آزو)-2- نفثول[20] ذو الصيغة التركيبية الآتية:



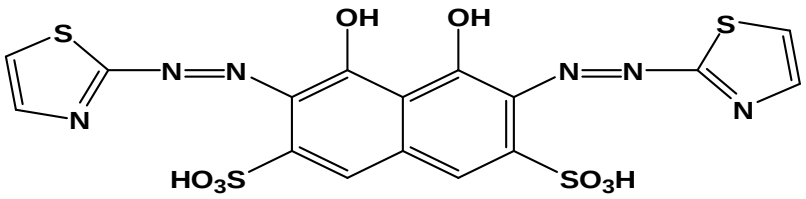
إذ يتضح مما ورد ذكره أن المركبات سالفة الذكر تحتوي على مجموعة آزو واحدة وقد يحتوي مركب الآزو على أكثر من مجموعة جسرية[21] لذا يمكن تصنيفها على هذا الأساس إلى الأصناف الآتية:

1- ليكاندات أحادية الآزو

تتمثل بالمركبات الحاوية على مجموعة آزو واحدة يمكنها التناسق مع بعض الأيونات الفلزية من خلال أحدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الآزو عندئذ تعد هذه الليكاندات احادية المخلب كما في مركب الآزو بنزين السالف الذكر.

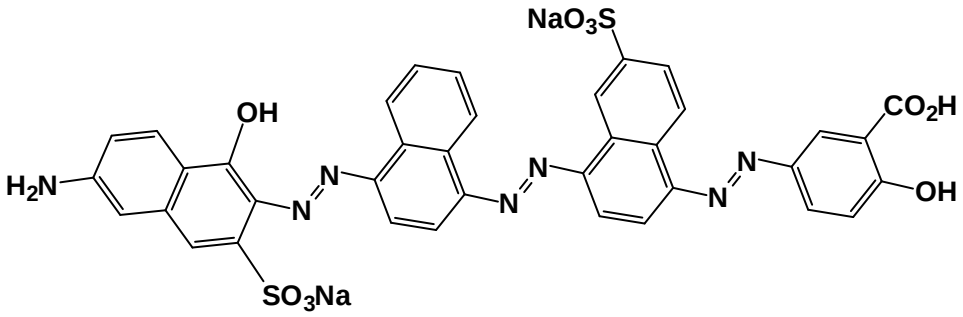
2- ليكاندات ثنائية الآزو

يحتوي هذا النوع من المركبات على مجموعتي آزو قد تربط حلقات متجانسة أو غير متجانسة عندها يختلف سلوك الليكاند أعتماداً على نوع الحلقات وطبيعة الذرات المانحة ومن الأمثلة لهكذا أنواع من ليكاندات المركب5,4- ثنائي هيدروكسي - 6,3 - بس(2- ثيازوليل آزو) - 7,2- نفثالين ثنائي حامض السلفونيك(Dithiazolyl azo)[22] ذو الصيغة المبينة أدناه.



3-ليكاندات ثلاثية الآزو

يضم هذا النوع من المركبات ثلاث مجاميع جسرية تربط فيما بينها حلقات أروماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضة متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية حامضية أو قاعدية كما قد تختلف هذه المجاميع في مواقع تعويضها على الحلقات لذا يصعب تسمية هذا النوع من المركبات ومن أمثلتها الصبغة Blue Dystuff[21] ذات الصيغة الآتية:

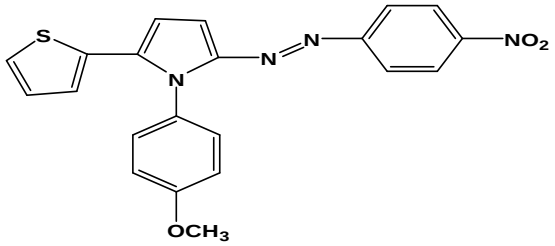


كذلك تسمى مركبات رباعية أو خماسية أو متعددة الآزو عند احتواء المركب على أربع أو خمس أو أكثر من مجاميع الآزو في تركيبها.

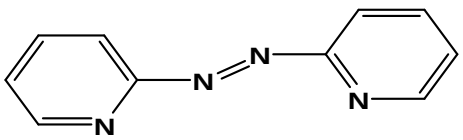
1-2-2- ليكاندات الآزو غير متجانسة الحلقة Heterocyclic Azo Ligand

يعد هذا النوع من الليكاندات هو الأكثر شيوعاً واستعمالاً مقارنة بليكاندات الآزو متجانسة الحلقة ذلك لاحتواء احدى الحلقات المرتبطة بمجموعة الآزو[23] على ذرة مغايرة واحدة في الأقل يمكنها الدخول في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية وتعد ذرة الأوكسجين أو النيتروجين أو الكبريت من أهم الذرات المغايرة وأكثرها شيوعاً في هكذا أنواع من الليكاندات. وقد تحتوي كلا الحلقتين المرتبطتين بمجموعة الآزو على ذرات مغايرة[24] مما يزيد من قابلية الليكاند على التناسق ذلك لاحتوائها على مواقع تناسق مختلفة. ويعد هذا النوع من الليكاندات الأحدث فيما إذا قورن بليكاندات الآزو متجانسة الحلقة.

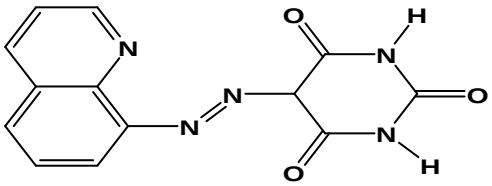
تختلف تسمية هذا النوع من الليكاندات تبعاً لاختلاف الذرات المغايرة في الحلقات وأعدادها، فقد تحتوي الحلقة على ذرة نيتروجين واحدة كما في حلقة البايرول[25] الخماسية أو البريدين[26] السداسية وقد تلتحم الحلقة السداسية بأخرى متجانسة كما في الكوينولين[27] وتسمى المركبات عندئذ بمركبات الآزوبيرول والبريديل آزو والكوينوليل آزو وعلى التوالي. ومن أبسط الأمثلة لما تم ذكره الليكاند1-(4- ميثوكسي فنيل) -2- (ثاينو -2-آيل) -5- (4- نايتروفنيل آزو) بايرول(I) والليكاند 2,2- آزو بس بريدين(apy)(II) والليكاند5-(كوينوليل -8- آزو) بيرميدين-6,4,2- ترايون(QABA)(III). وندرج في أدناه الصيغ التركيبية لليكاندات المذكورة :



(I)

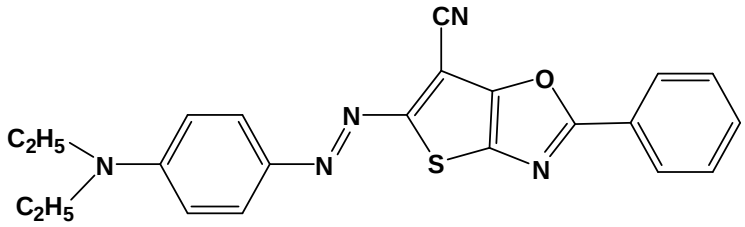


(II)

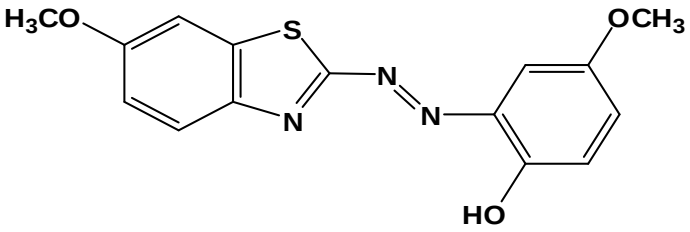


(III)

وقد تحتوي الحلقة غير المتجانسة على ذرة الكبريت[28] كما في المركب 5- (4- N,N- ثنائي أثيل أمينوفنيل آزو)-6- سيانو-2- فنيل ثاينيو [3,2-9] أوكزازول ذو الصيغة التركيبة الآتية:

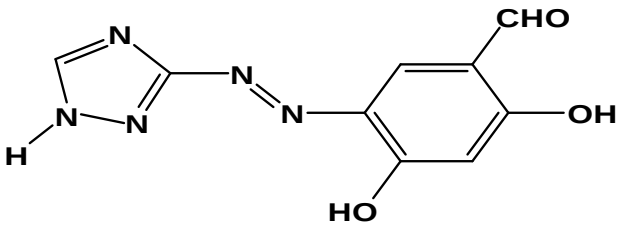


وفي حالة احتواء الحلقة غير المتجانسة المرتبطة بمجموعة الآزو على ذرتين مغايرتين مثل النيتروجين والكبريت عندئذ تطلق تسمية ليكاندات الثيازوليل آزو كما في المركب 2-[(6-ميثوكسي -8- بنزوثيازوليل) آزو]-4- ميثوكسي فينول(6-MBTAMP)[29] ونبين في أدناه الصيغة التركيبية لليكاند المذكور :

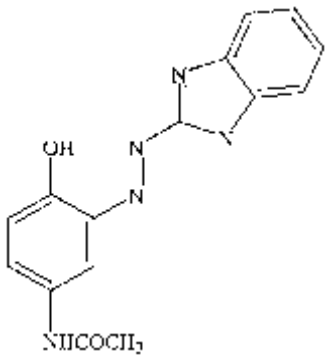


هنالك نوع آخر من ليكاندات الآزو غير متجانسة الحلقة تحتوي أحدى حلقاتها على ثلاث ذرات نيتروجين عندها تطلق تسمية ليكاندات الترايزوليل آزو[30] على ناتج أزواج ملح الديازونيوم لأمين الترايزول مع مكونات الأزواج المختلفة ومن الأمثلة البسيطة لهذا النوع من الليكاندات المركب

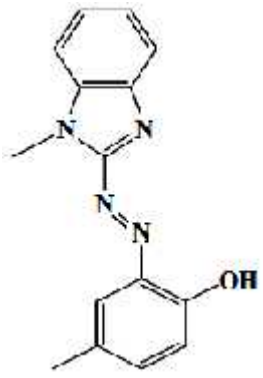
5- [3- (4,2,1 – ترايزوليل آزو] -4,2- ثنائي هيدروكسي بنزلديهايد(TA) والمبينة صيغته أدناه.



وقد تضم الحلقة غير المتجانسة ذرتي نيتروجين مغايرتين كما في حلقتي الإميدازول الخماسية والبيرميدين السداسية عندئذ تطلق تسمية الإميدازوليل آزو[31] عند أزوتة أمين الإميدازول أو ليكاندات الآزو إميدازول[32] عند أزدواج أملاح الديازونيوم المختلفة مع الإميدازول أو مشتقاته المختلفة بأعتبارها مكونة الأزواج، فيما تسمى ليكاندات البرميديل آزو[33] على أصباغ الآزو المشتقة من البيرميدين. وبما ان بحثنا يتضمن احد مشتقات الاميدازول وهو البنزاميدازول لذلك سوف نتطرق بشئ من التفصيل عن البنزاميدازوليل أزو، ومن امثلتها الليكاند 2-[(1-مثيل-2-بنزاميدازوليل)أزو]-بارا-كريسول[34](I)،والليكاند2-(2-بنزاميدازوليل)-4-أستأميدوفينول (BIAAP) (II)[35]، والمبينة صيغتهما أدناه.



(I)



(II)

1-3-طرائق تحضير ليكاندات الآزو إميدازول

Preparation of Azo Imidazole Ligands Methods

يمتلك الإميدازول كثيراً من الخصائص الأروماتية وذلك لأمتلاك ذرة نيتروجين الآزول في الحلقة مزدوجاً ألكترونياً يشترك في تثبيت الحلقة فضلاً عن اضفائه السلوك القاعدي للجزيئة، كما تمتلك جزيئة الإميدازول بروتوناً حامضياً لذا فهو يتفاعل لتكوين كثيرٍ من الأملاح مع الأيونات الفلزية [36] .

لقد بينت حسابات الكثافة الالكترونية أن الهجوم الألكتروفيلي على جزيئة الإميدازول يحدث عند الموقعين (2 و 4) للجزيئة غير المتجانسة وبناءاً على ما ورد فقد تم تحضير الكثير من ليكاندات الآزو إميدازول أو مشتقاته وذلك من أزدواج ملح الديازونيوم الناتج من أزوتة الأمينات الأروماتية متجانسة كانت أوغير متجانسة مع جزيئة الإميدازول أو معوضاتها عند الموقع (4 و 5) بمجاميع مختلفة [38,37] .

لقد بينت الأدبيات أن طريقة التحضير التقليدية لملح الديازونيوم الناتج من أزوتة الأمين الأروماتي بوجود نتريت الصوديوم في وسط حامضي معدني في الغالب يعقبها إزواج الملح الناتج مع مكونة الإزواج والتي تمثل حلقة الإميدازول أو مشتقاتها المختلفة في المواقع (4أو5) من الحلقة المذكورة في الوسط القاعدي هي الطريقة الأبسط والأنجح في تحضير ليكاندات الأزوإميدازول[39].

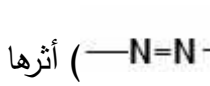
1-4- تناسق ليكاندات الإميدازوليل أزو

Coordination of Imidazolyl Azo Ligands

يمكن تفسير عملية التناسق على أنها تفاعل حامض – قاعدة بوصف الذرة أو الأيون الفلزي حامض لويس كونه يعاني نقصاً ألكترونياً مضافاً لاحتوائه على أوربيتالات فارغة يمكنها استيعاب الكثافة الألكترونية المتأتية من الليكاند[45-47]. ومن البديهي أن عملية التفاعل هذه تعتمد على العديد من العوامل منها ما يتعلق بتركيب الليكاند العضوية من حيث الذرة المانحة أو مجموعة الذرات الداخلة في تركيبها الكيميائي والتي قد تؤدي إلى تكوين الحلقات الكلابية وفيما إذا كانت

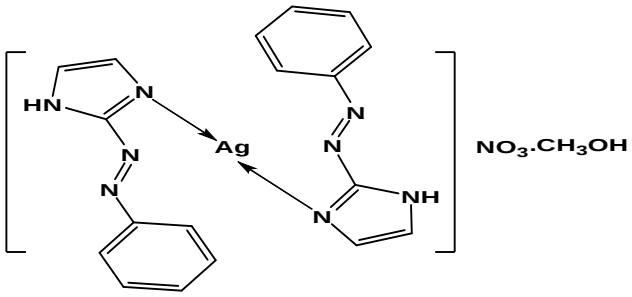
هذه الحلقات مدغمة من عدمها فضلاً عن عدد أضلاع هذه الحلقات وطبيعة الأواصر المكونة لهذه الحلقة[49,48].

كذلك فان للنسبة المولية (فلز: ليكاند) أثرها البالغ في تكوين المعقد فضلاً عن تركيز أيون الهيدروجين أو مايعرف بالدالة الحامضية وذلك لمنافسة الأيون الفلزي للحظوة بالزوج الألكتروني غير المشارك للذرة المانحة المتاحة في الليكاند أو تثبيت البروتون من عدمه عند احتواء الليكاند على مجموعة حامضية يمكنها فقدان البروتون وتهيئة آصرة تناسقية تكافؤية تضفي على المعقد استقراراً إضافياً، خصوصاً إذا ماكان موقع هذه المجموعة في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الآزو الجسرية[50].

أما ليكاندات الآزو إميدازول فيمكنها التناسق بأساليب مختلفة تبعاً لظروف التفاعل بينها وبين الأيون الفلزي وكذلك بالأعتماد على نوع وموقع المعوضات على الحلقة المرتبطة بمجموعة الآزو الجسرية. وعموماً فإن لوجود مجموعة الآزوميثين() أثرها البالغ في استقرار المعقدات المتكونة بين هذا النوع من الليكاندات والأيونات الفلزية[52,51]. واستناداً إلى ما تم إيضاحه يمكن تصنيف تناسق ليكاندات الآزو إميدازول على ثلاثة أنواع هي:

1- ليكاندات أزو أحادية المخلب

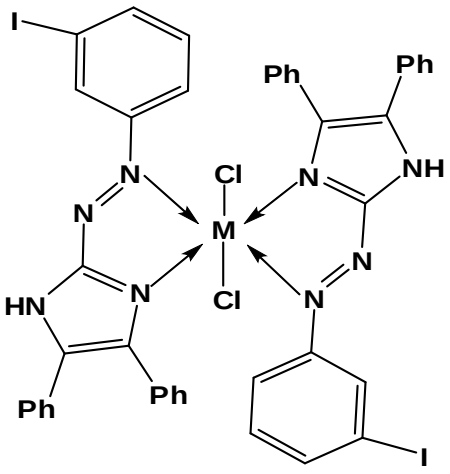
ترتبط الليكاند في هذا النوع من التناسق مع الأيون الفلزي بوساطة آصرة تناسقية واحدة وعند إمعان النظر في مواقع التناسق المتاحة لهكذا أنواع من الليكاندات يمكن القول بأن هناك موقعان في الأقل هما ذرة النيتروجين في الموقع(3) لحلقة الإميدازول وأحدى ذرتي نيتروجين مجموعة الآزو الجسرية وعند تناسق الذرتان المذكورتان مع الأيون الفلزي تصبح الليكاند حينئذ ثنائية المخلب متعادلة وهذا هو المتوقع. وبالرغم من كل ذلك فقد بينت الدراسة[53] أن ناتج تفاعل أيون الفضة (I) مع الليكاند 2- (فنيل آزو) إميدازول هو المركب نترات بس (2- فنيل آزو) إميدازول الفضة(I) والمبينة هيئته الفراغية الآتية:



2- ليكاندات أزو ثنائية المخلب

في هذا النوع من الليكاندات يتم الأرتباط بينها وبين الأيونات الفلزية عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الإمين ذات الموقع(3) لحلقة الإميدازول وذرة نيتروجين مجموعة الآزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة من الليكاند لتكوين حلقة غير متجانسة فلزية خماسية مستقرة مما يضفي استقرارية على المعقدات الكلابية المتكونة[54].

لقد حضرت سلسلة من المعقدات ثمانية السطوح[55] لبعض أيونات السلسلة الأنتقالية الأولى فضلاً عن أيونات المجموعة(IIB) من الجدول الدوري وذلك من مفاعلة الأيونات المذكورة مع الليكاند 2-(3- أيودو فنيل آزو) -4,5- ثنائي فنيل إميدازول ونبين في أدناه الصيغة العامة للمعقدات سالفة الذكر.



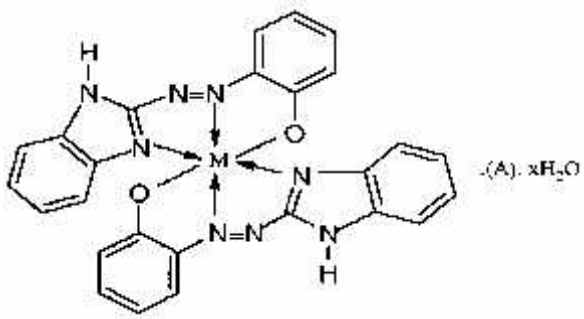
M = Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II), and Hg(II)

3- ليكاندات أزو ثلاثية المخلب

يتحقق هذا النوع من الأرتباط الليكاند مع الأيونات الفلزية عند احتوائها على مركز تناسق ثالث مضافاً لذرتي نيتروجين الحلقة غير المتجانسة ومجموعة الآزو سالفتي الذكر وبصورة عامة عند احتواء الليكاند على مجموعة معوضة في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الآزو بشرط احتواء هذه المجموعة على ذرة واهبة لها القدرة على تكوين آصرة تناسقية مع الأيون الفلزي مثالها مجاميع الهيدروكسيل والكاربوكسيل والأمين وغيرها[56].

ان ارتباط الأيون الفلزي بذرة أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل بعد إزالة بروتونها جراء تغير الدالة الحامضية مضافاً لارتباط هذا الأيون مع ذرتي النيتروجين المذكورتين ليؤدي بالنتيجة إلى تكوين حلقتين فلزيتين خماسيتين مستقرتين[57].

ومن الأمثلة البسيطة على هذا النوع من بعض أيونات السلسلة الانتقالية الاولى مع الليكاند 2-(2-بنزاميدازوليل)-4-أست أميدوفينول السالف الذكر[58]، في وسط حامضي وفي أدناه الصيغة العامة للمعقدات المحضرة.



M=Co(II)(x=2),Ni(II)(x=4) and Cu(II)(x=4).

Fe(III),A=Cl, x=2

الفصل الثاني- الجزء العملي

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.

2-1- المواد المستخدمة Chemicals

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

جدول(2-1): المواد الكيميائية المستخدمة في البحث

No	Name	Structure formula
1	2- amino-phenol	C_6H_7NO
2	Sodium nitrite	$NaNo_2$
3	Phenol	C_6H_6O
4	Ethanol	C_2H_5-OH
5	Sodium oxidanide	NaoH
6	Hydrochloric acid	HCl

2-2- تحضير الليكاند

يذاب 0.1g من ماده 2-امينو فينول في مزيج مكون من 3ml حامض HCl في 5ml ماء مقطر في 10ml ايثانول ويضع المحلول اعلى في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة . يذاب 0.69g نتريت الصوديوم في 20ml ماء ويضع المحلول في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة . يذاب 0.09g من الفينول في 100ml ايثانول هذا المزيج يضع في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة . يذاب 2.5g من هيدروكسيد الصوديوم في 50ml ماء يضع المزيج في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة .

2-3- تحضير المحاليل المنظمة:- Preparation of Buffer Solutions

حُضرت 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 للمعقدات المحضرة من محاليله.

2-4- تحضير محاليل أملاح الفلزات: Preparation of Metal Salts Solution

حُضرت 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 اكثر ذوباناً. كما أخذ بنظر الاعتبار أثناء تحضير محاليل المزج أن تكون هذه المحاليل رائقة وخالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تؤدي إلى انعكاس الضوء أو امتصاصه أو تشتته أثناء القياس الطيفي.

2-5- تحضير محلول الليكاند L1 : Preparation of Ligand Solution

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

2-6- تحضير محاليل القياس الطيفي: Preparation of Standard Solution

لغرض إجراء القياس الطيفي لمحاليل أيونات الفلزات مع الليكاندBIAHQ 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 و2-6. 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.

2-7-تحضير المعقدات الفلزية الصلبة:- Preparation of Metal Solid Complexes

حُضر ت المعقدات الفلزية الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها من تركيز ودالة حامضية ونسبة مولية والتي تم إيرادها في الفقرة 2-7 ويبين الجدول 2 – 3 بعضاً من الخصائص الفيزياوية لهذه المعقدات.

2-8- تحضير معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاند L1

2-8-1:- تحضير معقد الكوبلت (II) $[Co(C_{16}H_{10}N_5O)_2]Cl.H_2O$

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 0.118 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 اللاأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لازالة المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته.

2-8-2- تحضير معقد الزنك (II) $[Zn(C_{16}H_{10}N_5O)_2].H_2O$

حُضِرَ المعقد بنسبة مولية2:1 [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 اللاأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لازالة المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته.

جدول (2 – 3): بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند (BIAHQ) ومعقداته الفلزية مع النسب المولية

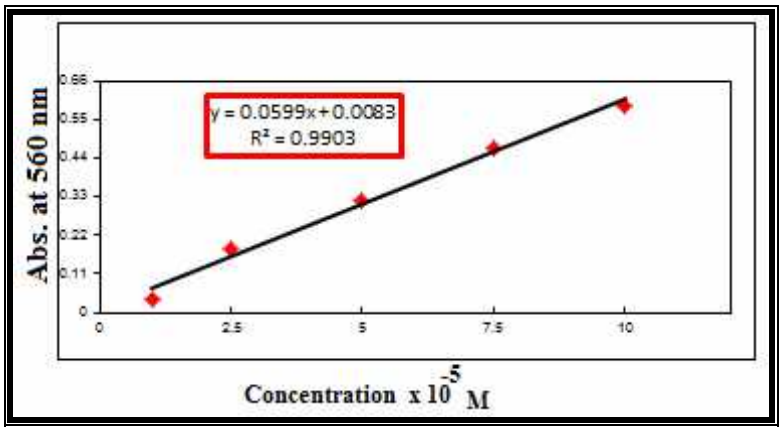
الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار °م	pH	النسبه المولية
$C_{16}H_{11}N_5O$ =L1	أحمر غامق	238.240	6	–
[CoL1]. Cl. H_2O	بني	262	6.5	2:1
[NiL1]. H_2O	بنفسجي	271	7.5	2:1
[CuL1]	بني محمر	269	6.5	2:1
[ZnL1]. H_2O	أرجواني	258	7.5	2:1

2-9- القياسات الطيفية للمعقدات: Spectral measurements of complexes

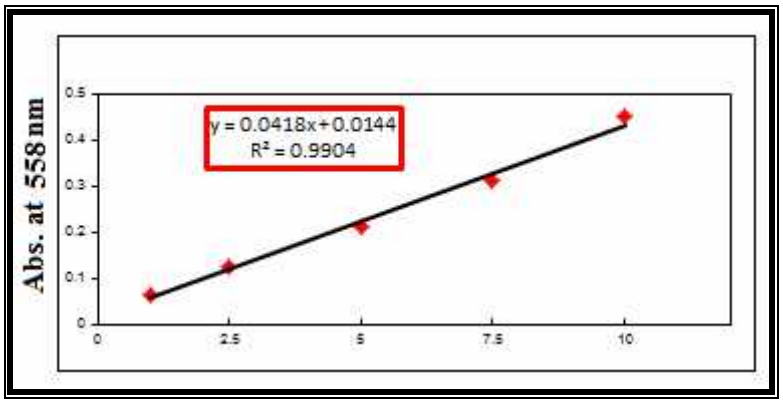
شخصت المعقدات المحضرة بوساطة أجهزة قياس الأطياف الالكترونية UV-Vis ومطيافية الاشعة تحت الحمراء FT- IR وجرى تسجيل أطياف الـ IR لهذه المعقدات على شكل اقراص صلبة مع بروميد البوتاسيوم KBr عند المدى 400–4000 سم$^{-1}$ واجريت قياسات أطياف .UV–Vis لمحاليل المعقدات المحضرة و المذابة في الايثانول بتركيز 1×10^{-4} مولاري باستعمال خلايا من الكوارتز ذات طول مسار ضوئي 1سم حيث تم تحديد الأمتصاص عند الطول الموجي الأعظم λ_{max} الذي يمثل أعلى امتصاصية ، كما أجريت مطيافية الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR لليكاند BIAHQ باستخدام

3-1-منحنيات المعايرة : Calibration curves

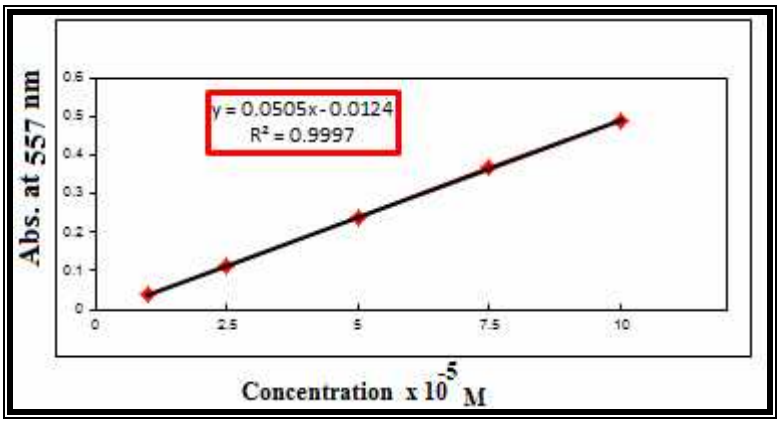
تم تعيين منحنيات المعايرة التي تمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز للمعقدات قيد الدراسة من خلال تحضير محاليل انحصرت تراكيزها بين($1x10^{-5}$ – $1x10^{-4}$) مولاري لكل معقد وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل منها باستعمال الايثانول بوصفه محلولا" مقارنا" والأشكال(2-3) الى (2- 6) توضح منحنيات المعايرة للمعقدات Co(II)، Ni(II)، Cu(II) و Zn(II) .



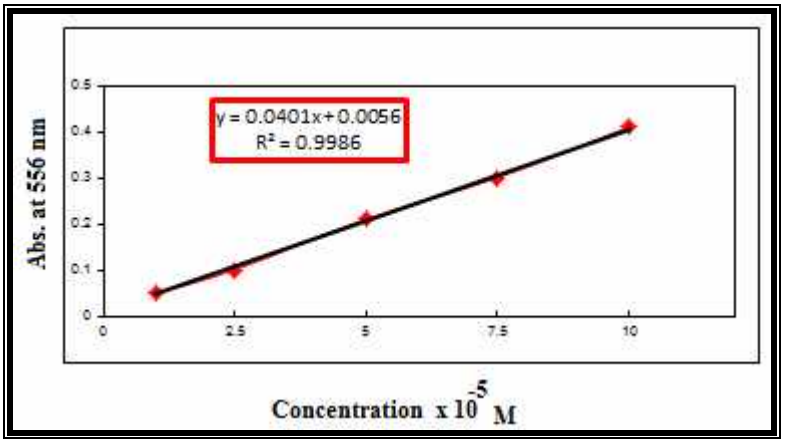
شكل (3-1): منحني المعايرة للمعقد $[Co(L)_2]Cl.H_2O$ عند درجة حرارة 298 K و pH= 6.5 وشدة الضوء $5x10^5$ $mw.cm^2$



شكل(2-3): منحني المعايرة للمعقد $[Ni(L)_2]H_2O$ عند درجة حرارة 298 K و pH =7.5 وشدة الضوء $5x10^5$ mw.cm^2



شكل(3-3): منحني المعايرة للمعقد $[Cu\ (L)_2]$ عند درجة حرارة 298 K و pH =6.5 وشده الضوء $5x10^5$ mv.cm^2



شكل (3-4): منحني المعايرة للمعقد $[Zn(L)_2]H_2O$عند درجة حرارة 298K و pH =7.5 وشده الضوء $5x10^5$ mv.cm^2

3-2- تعين ثابت سرعة التفكك الضوئي k_d

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

$$\ln (a-x) = \ln a - k_d t \qquad \ldots\ldots\ldots (1-2)$$

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.

$$a = A_0 - A_\infty \text{ , } x = A_0 - A_t \qquad \text{..... (2-2)}$$

إذ إن A_0: امتصاصية المعقد قبل التشعيع، A_∞ : امتصاصية المعقد عند زمن تشعيع ما لا نهاية t_∞=60min ، وبالتعويض عن a و a-x في المعادلة

$$\ln (A_t - A_\infty) = \ln (A_0 - A_\infty) - k_d t \qquad \text{..... (3-2)}$$

عند رسم العلاقة بين زمن التشعيع t و $\ln (A_t - A_\infty)$ 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، وشُعِّعَ 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأُخرى (التركيز، درجة الحرارة والدالة الحامضية) ثابتة، وكانت المسافات تنحصر بين (5-12.5) سم ثم قيست الامتصاصية ضمن مُدَد زمنية مختلفة وهي 60, 30, 15, 5, 0 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 303- 288 كلفن، وشُعِّعَ 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأُخرى (شدة الضوء، التركيز والدالة الحامضية) ثابتة ، ثم قيست الامتصاصية ضمن مُدد زمنية مختلفة وهي 60, 30, 15, 5, 0 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

3-5- تأثير الدالة الحامضية :

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