وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية التربية / قسم الكيمياء

الدراسة الحرارية للمعقد النحاس مع ليكاند أخر جديد

بحث تتقدم به الطالبة " فاطمة سمير عباس "

الى مجلس كلية التربية قسم الكيمياء

بأشراف الدكتور :

أ.د.خالد جواد العادلي

١٤٣٩ هـ

٢٠١٨ م

(إِنَّا نَحْنُ نَزَّلْنَا الذِّكْرَ وَإِنَّا لَهُ لَحَافِظُونَ)

الحجر/آية ٩

أهداء

اذا كان الأهداء يعبر ولو بجزء من الوفاء فالأهداء الى معلم البشرية ومنبع العلم نبينا محمد (صلى الله عليه وسلم) ....الى من كلله الله بالهيبة والوقار .. الى من علمني العطاء بدون انتظار .. الى من أحمل اسمه بكل افتخار..... والدي العزيز

ربما لا تتاح الفرصة دائماً لي لأقول لكِ شكراً ..وربما لا املك الجرأة عن الامتنان والعرفان .. الى ينبوع الصبر والتفائل والامل ..... والدتي الغالية

الى من يسعد قلبي بلقياها .. الى روضة الحب التي تنبت أزكى الأزهار .....خالتي العزيزة

الى من بهم أكبر وعليهم أعتمد .. الى من وجودهم اكتسب القوه ومحبة..... أخواتي وأخواني

الى رفيقة دربي .. الى من لا تخلوا من الوفاء والعطاء .. الى صديقتي وتؤأم روحي .....سجى بدر

الى أروع من جسد الحب بكل معانيه .. فكان السند والعطاء .. قدم لي الكثير في الصور من الصبر والامل والمحبة .. لن اقول شكراً .. بل سأعيش الشكر معك دائماً .....خطيبي أمير فاضل

الى من زرعوا التفائل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسهيلات دون ان يشعروا بذلك فلهم منا كل الشكر ... والى ارواح الشهداء اهدي هذا العطاء ...

شكر والتقدير

لابد لنا ونحن نخطوا خطواتنا الاخيرة في الحياة الجامعية من وقفة نعود بها الى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع اساتذتنا الكرام ..

وقبل أن نمضي نقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة

الى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة ..الى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة .. الى جميع اساتذتنا الأفاضل ...

" كن عالماً فأن لم تستطع فكن متعلماً ، فإن لم تستطع فأحب العلماء ، فإن لم تستطع فلا تبغضهم "

وأخص بالتقدير والشكر الى..... الدكتور خالد جواد العادلي

المشرف البحث كما أنني اتوجه بالجزيل الشكر والعرفان الى من أشعل شمعة في دروب عملنا والى من وقف على منابر وأعطى من حصيلة فكره لينير دربنا الى الأساتذة الكرام في كلية التربية قسم الكيمياء المتمثل بأشراف الدكتور ليث سمير وكذلك الشكر الجزيل الى الدكتور هيثم كاظم الذي ساعدنا بالافكار وتسهيلات وزودنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا البحث ..

الى شموع التي ذابت في كبرياء لتنير كل خطوة في دربنا لتذلل كل عائق أمامنا فكانوا رسلاً للعلم والأخلاق شكراً لكم جميعاً ..

الخلاصة

لقد تضمن هذا البحث تحضير جديد من الليكاند ألازو العضوية الغير متجانسة وهو الكاشف **Z,)-3-((4-hydoxyphenyl)diazenyl)phenol** تم تشخيص الكاشف بواسطة الاشعة تحت الحمراء الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ولهذه الكواشف تضمنت السلسلة تحضير معقد للكاشف L_1 مع الأيونات الفلزية ، حيث تمت دراسة تأثير المذيب على الليكاند المحضر وحساب الأستقرارية لهذا المعقد طيفياً ، وقد أشارت كافة النتائج على أن المعقد يمتلك أستقرارية عالية كما تمت دراسة أطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر وعند المقارنة مع الليكاند المحضر أعطت تغيرات واضحة حيث أظهرت هذه أطياف حزمة جديدة لم تكن موجودة أصلا في أطياف الليكاند وهذا يعزى الى حدوث أرتباط بين الأيون الفلزي **Cu**

المحتويات

التسلسل	الموضوع	رقم الصفحة
	الفصل الاول /المقدمة	1
1:1	المقدمة	2
2:1	المعقدات التناسقية	3
3:1	أستقرارية الأيون المعقد	4
4:1	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية	5
5:1	العوامل التي تؤثر على أستقرارية المعقد	7
6:1	مركبات الآزو	10
7:1	الدراسة الحرارية للمعقدات	11
	أهداف البحث	13
	الفصل الثاني /الجزء العملي	14
1:2	المواد المستعملة	15
2:2	الأجهزة المستعملة	16
3:2	تحضير معقد النحاس II	17
4:2	القياسات الطيفية للمعقدات	17
	الفصل الثالث /النتائج والمناقشة	18
1:3	دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحرير الظروف المثلى	19
	الأستنتاجات	22
	المصادر	23

الفصل الاول

المقدمة

Introduction

1:1 المقدمة Introduction

حازت الكيمياء التناسقية في السنوات الأخيرة على اهتمام واسع في الكيمياء ، لتطورها بشكل سريع في الجانب العملي المتمثل في تحضير وتشخيص المعقدات التناسقية [١]، وقد استخدمت هذه المعقدات في مجالات واسعة في الطب [Osowole, 2008] والصناعة [Adediji *et.al.*, 2009] والزراعة [Kamnev, 1998] كذلك في مجال التلوث [Manjula *et.al.*, 2007]، إن تكوين المعقدات تشمل العناصر الانتقالية و العناصر الممثلة ، لكنها لوحظت خصوصا مع أيونات العناصر الانتقالية كونها توفر أوربتالات فارغة كذلك تكون طاقة أوربتالاتها أوطئ من أوربتالات ذرة اللافلز الداخلة في تركيب الليكاند الذي يمتلك مزدوجات إلكترونية غير مشتركة قابلة للتأصر مع الايون الفلزي، ومن بين العدد الكبير من الليكاندات تعد قواعد شف واحدة من أهم الليكاندات العضوية الداخلة في تكوين الكثير من المعقدات التناسقية عن طريق منحها الكترونات إلى العناصر عامة والانتقالية خاصة[AL-Khafaji , 2010] [٢]. و لم تقتصر كيمياء المركبات التناسقية على المجال الحياتي و إنما شملت مختلف المجالات الأخر مثل دراسة تكنيك كيمياء الأصباغ و غيرها من التطبيقات واسعة الانتشار في الوقت الحاضر[٣]، ان اهمية استعمال الكواشف العضوية Organic Reagent في العديد من المجالات اللاعضوية في الحصول على المركبات المعقدة Complex compounds [٤] ومن هذه الكواشف ليكاندات الازو ذات الاهمية في تكوين معقدات مستقرة مع اغلب العناصر الانتقالية, ومن خصائصها المميزة احتوائها مجاميع فعالة تؤهلها للتفاعل مع جزء كبير من عناصر الجدول الدوري وقد استفاد من هذه الخاصية العاملون في مجال الكيمياء[٥]. تختلف الكواشف العضوية عن الكواشف غير العضوية في العديد من الاستعمالات سواء في التقديرات الطيفية أم في استعمالها كمرسبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية والاستقلالية عن الترسيب المصاحب وانتقائيتها العالية وقابلية ذوبانها في المذيبات العضوية , كما أنها تعطي رواسب أو محاليل ذات ألوان براقة ومميزة بسبب احتوائها على مجموعة فعالة واحدة أو أكثر من مجاميع حاملة اللون chromophoric group الازو -N=N- ، حلقة بنزين, وقد يحتوي الليكاند إضافة لهذه المجاميع على معوضات تعمل على زيادة الشدة اللونية تدعى بالمجاميع المطورة للون (AUXO CHROMIC GROUP) مثل **–OH , NH_2,-SH ,-Cl ,-Br,** وغيرها وتعمل هذه المعوضات على زيادة ذوبان الليكاند ومعقداته وكذلك تزيد من انتقائيته كونها مجاميع واهبة للألكترونات[٦]ودرس الباحثان(Kiyohi Torizuka and Hiroyuki Tajima, 2005) تقنية قياسات التوصيلية الحرارية للمواد العضوية لمدى درجات حرارية عالية ، حيث تمكنا من تطوير تقنية اذ اشتملت الدراسة على وصف سلوك التوصيل الحراري بوصفه دالة لدرجات الحرارة .

2:1 المعقدات التناسقية Coordination Complexities

هي المركبات التي تحتوي على أيون او ذرة مركزية تكون محاطة بعدد من الأيونات او الجزئيات التي يطلق عليها ؛ الليكاندات في أحدى حالات التاكسد الشائعة [٧]ولقد تم تطبيق الكيمياء التناسقية على معقدات العناصر الانتقالية , و كان لها اسهام مجدد في تراكيب هذه المعقدات وفي تحديد التركيب والتآصر,وعلى الرغم من حصول تقدم كثير في هذا المجال الا انه لا يوجد ما يعادل عمل فرنر (Verner) حيث انه في عام 1981 استنبط فرنر نظريته التناسقية الشهيرة التي اصبحت اساساً للنظريات الحديثة , حيث أفترض ان كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ ,تكافؤ أولي متأين يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين يعرف بالعدد التناسقي . وكذلك تتشبع التكافؤات الاولية بالايونات السالبة اما التكافؤات الثانوية فتتشبع بالايونات السالبة او الجزئيات المتعادلة ، وبهذا فإن كل فلز يحاول ان يشبع كلا التكافؤين ,وتتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول الأيون الفلزي المركزي [٨] اما نظرية لويس (G.N Lewis) 1938 فتعرف التآصر في المعقدات على أنه تفاعلات بين الحامض والقاعدة تتضمن تكوين أواصر تساهمية – تناسقية بين حامض لويس(المادة المستقبلة لزوج الالكترونات)وقاعدة لويس(المادة الواهبة لزوج الالكترونات) يشمل على الأكثر أي الأصناف التي تملك واحده أو أكثر من الأز واج الالكترونية غير متآصرة و يحتوي الكأتيون(الأيون الموجب)على عدد ناقص من الالكترونات إن المركبات الواهبة للأز واج الالكترونية تشمل الجزئيات المتعادلة مثل H_2O و H_2 و CO و N_2 و O_2 و NH_3 و **الفوسفينات** و **البريدين** و **اثيلين ثنائي امين** $(H_2NCH_2CH_2NH_2)$ و كذلك أكثر الايونات السالبة, مثل OH^- و Cl^- و $C_2O_2^{=}$ تحتوي أز واجا الكترونية غير مشتركة التي تستطيع أن تعطيها لحوامض لتشكل أواصر تناسقية في الواقع ان مد المركبات التناسقية واسع جدا و متعدد التخصصات[٩] وقد جذبت المعقدات التي تحتوي على ليكاندات الازو الانتباه بسبب احتوائها على وفرة من الخواص الالكترونية الكيميائية والخواص الفيزياوية الضوئية وتطبيقاتها الواسعة في مختلف المركبات الكبيرة التركيب , وتستعمل أيضا كمتحسسات للكواشف الكروموفورية وكواشف معقدات وكواشف للتقدير المطيافي لعدد كثير من العناصر[١٠]

3:1 أستقرارية الايون المعقد Complex Ion Stability

يعد الكوبلت ونيكل والنحاس من العناصر السلسة الانتقالية الاولى لأمتلاكها الترتيب الالكتروني الخارجي ($3d^{10}4s^1$, $3d^84s^2$, $3d^74s^2$) على التوالي ، ويلاحظ أن إستقرارية مثل هذه الاغلفة الخارجية المسؤوله بشكل أو بأخر عن الالوان المختلفة وكذلك عن الصفات البارا المغناطسية التي يظهرها العديد من المركبات العناصر الانتقالية ،ان طبيعة واستقرارية المعقدات التي يمكن ان تكونها الايونات الفلزية مع المذيب ومع الليكاندات الموجودة في المحلول ، وقد أنجزت تطبيقات مهمة لهذه المعلومات ويتذكر القارئ استعمال بعض مكونات المعقدات المناسبة في اذابة رواسب معينه ، وان اضافة المواد المكونة للمعقدات (Complexing agent) الى الماء العسر يولد مركبات معقدة ثابتة وذائبة لأيونات الفلزات غير المرغوب وجودها مثل الكالسيوم وغيرها الذي يمنع ترسب املاح الفلزات غير الذائبة في الرغوة ، معظم أنواع الصابون الشائعة وعند اضافة الامونيا الى محلول ملح النحاس الثنائي يحدث تفاعل سريع تحل فيه الجزيئات الامونيا محل الجزيئات الماء المتناسقة مع أيون الفلز. وعلى رغم من أن الناتج هذت التفاعل يرمز له إعتيادياً بالصيغة $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ ان طبيعة واستقرارية المعقدات التي يمكن ان تكونها الايونات الفلزية مع المذيب ومع الليكاندات الموجودة في المحلول ، وقد أنجزت تطبيقات مهمة لهذه المعلومات ويتذكر القارئ استعمال بعض مكونات المعقدات المناسبة في اذابة رواسب معينه ، وان اضافة المواد المكونة للمعقدات الى الماء العسر يولد مركبات معقدة ثابتة وذائبة لأيونات الفلزات غير المرغوب وجودها مثل الكالسيوم والنحاس وغيرها الذي يمنع ترسب املاح الفلزات غير الذائبة في الرغوة ، معظم أنواع الصابون الشائعة وعند اضافة الامونيا الى محلول ملح النحاس الثنائي يحدث تفاعل سريع تحل فيه الجزيئات الامونيا محل الجزيئات الماء المتناسقة مع أيون الفلز. ومتغيرات الديناميكية الحرارية المتعددة المشتقة منهما ، أو من جهود الاكسدة والاختزال التي تقيس استقرار حالة التكافؤ ، أما الاستقرار الحركي فهو يشير الى السرعة بلوغ حالة التوازن اثناء تكوّن مركب معين او تحوله الى مركب اخر او غيرهما من عمليات التحول الاخرى . ومن المواضيع التي تتصل بهذه الاستقرارية هي معدل سرعة التفاعلات الكيميائية وميكانيكيات التفاعلات الكيميائية المختلفة ، (الاستبدال ، الايسومرية ، الراسيمية وتفاعلات الانتقال الالكتروني) أضافة الى المتغيرات الديناميكية الحرارية المشتركة في تكوين النوعيات الوسطية او المعقدات المنشطة Activated Complexes بالمعنى الحركي، وفي الدراسات سلوك المحاليل المركبات المعقدة يفترض عادة أن المذيب المستخدم هو الماء ولكن أستعمال المذيبات اللامائية التي تذوب منها مجموعة معينة من المركبات التناسقية ، ويحاط أيون الفلز بجزيئات المذيب .

4:1 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات الفزية Calculation Degree of Dissociation and Stability Constant for Metal Complexes

أن الهدف من الدراسة النسبة المولية للمعقدات الكليتية هو ايجاد نسبة الليكاند الى الفلز وكذلك الاستفادة منها في حساب ثابت الاستقرارية وذلك عن طريق أخذ قيم الامتصاص الناتجة لمحاليل مزج الليكاند مع الايون الفزي المراد أجراء الاستقرارية له، ولذلك استخدمت

$$\underset{\alpha\ c\ (n\alpha\ )c}{M + nL} \rightleftharpoons \underset{(1-\alpha\ )c}{ML_n} \qquad \ldots(1)$$

إذ يمثل (M) الأيون الفلزي .

ويمثل (L) الليكاند .

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

c – تركيز الملح للأيون الفلزي المستعمل.

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

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

وعندما n = 1 فان قيمة β هي:

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

وعندما n = 2 فان قيمة β تصبح:

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

تم حساب قيم β (ثابت الاستقرارية) للمعقدات الفلزية المتكونة من المعادلة (4) بعد حساب قيمة α التي تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة (5) :-

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \qquad \ldots(5)$$

المعادلات التالية لغرض حساب ثوابت الاستقرارية لكل المعقدات الفلزية قيد الدراسة[١١] :

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

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

ومن النتائج الثوابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية تبين ان معقد المنغنيز هو الاكثر استقراراً ثم يليه النيكل ثم الحديد ثم الخارصين ثم الكروم ثم الزئبق ثم الكادميوم وأخيرا المعقد النحاس ، حيث يتبين أن المنغنيز هو اكثر استقراراً ويليه النيكل اكثر استقرار من بقية المعقدات [١٢] وقد ادرجت قيم الامتصاصية As ، Am وقيم كل من α و β وLog β في الجدول الاتي :

Metal ion	(λ_{max})nm	As	Am	α	β $L^2.Mol^{-1}$	Log β
Cr(III)	480	0.212	0.252	0.159	12.66×10^8	9.10
Mn(II)	447	0.272	0.317	0.142	33.30×10^8	9.52
Fe(III)	472	0.241	0.277	0.130	19.56×10^8	9.30
Co(III)	505	0.179	0.212	0.156	18.15×10^8	9.26
Ni(II)	635	0.043	0.051	0.157	24.20×10^8	9.38
Cu(II)	665	0.215	0.269	0.201	6.15×10^8	8.79
Zn(II)	476	0.238	0.286	0.168	19.50×10^8	9.29
Cd(II)	450	0.166	0.212	0.217	8.51×10^8	8.93
Hg(II)	475	0.180	0.222	0.189	9.81×10^8	8.99

5:1 العوامل التي تؤثر على أستقرارية المعقد Factors That Influence Complex Stability

يعرف التعبير المعقد المستقر Stable Complex بمصطلحات ثابت التوازن للدلاله على تكوين المعقد بلغة الديناميك الحراري Thermodynamics يعتبر ثابت التوازن التفاعل هو قياس الحرارة الناتجة من التفاعل وكذلك قياس الانتروبي الحاصل اثناء التفاعل ، فكلما كانت كمية الحرارة المتحررة في التفاعل اكبر كلما كانت نواتج التفاعل اكثر استقراراً ، إن استنتاجات التي تستنتد الى النوذج تعتمد قبل كل شيء على الحرارة عند تكوين المعقدات ، ترجع أستقرارية المعقدات الفلزات الانتقالية ومنها النحاس الى استقرارية الليكاندات ، ومن هذه العوامل المؤثرة على استقرارية المعقد :

١- تأثير الحرارة والضغط :

تلفظ بعض الايونات المعقدة بعض الليكاندات الطيارة عند تعريضها الى درجات الحرارة العالية ، فيفقد الماء مثلاً من الايونات المعقدة المائية كما في **$[Cu(H_2O)_4]SO_4$**، وتفقد الامونيا من المعقد **$[Co(NH_3)_6]Cl_3$** عند تعريضه للحرارة بالرغم من كونها لا تتأثر بالاحماض القوية . وللضغط نفس تأثير الحرارة في تكوين المركبات المعقدة ، ويظهر تأثير الضغط في التفاعلات العكسية أي التي تصل الى حالة توازن وخاصة أذا احتوت على ليكاندات متطايرة فعند تسخين **$[Co(NH_3)_6]Cl_3$** الصلب مثلاً فأنه يتجزأ لافظاً الامونيا ، وبأمكان اعادة تكوين المركب بمعاملة كلوريد الكوبلت (II) اللامائي مع البخار الامونيا تحت ضغط عالٍ .

2- تأثير الايون المركزي :

يظهر تأثير هذا العامل في المعقدات الفلزات الانتقالية ويشمل (حجم الايون) تكون الايونات الاصغر حجماً مجال كهربائي اكبر ،وبصورة عامة تكون معقدات مثل هذه الايونات أكثر استقراراً ، ولهذا فإن ثبات الايونات الفلزية المعقدة التي لها نفس الشحنة يزداد مع نقصان نصف القطر .

3- شحنة الايون :

الايونات التي لها نفس الحجم ومختلفة في الشحنة فإن التي لها الشحنة اعلى ستكون مركبات معقدة اكثر استقراراً فإن المعقدات الكوبلت III اكثر استقراراً من المعقدات الكوبلت II كما ان

الايون سادسي سيانو حديدات III اكثر استقرارية من الايون سداسي سيانو حديدات II ومن هذا يتضح ان الايونات الفلزية المركزية التي لها الشحنة الاكبر ونصف القطر اصغر تعطي المعقدات ثابتة ، ذلك أن الايون المركزي الصغير يجعل مكونات المركب المعقد اكثر اقتراباً من بعضها البعض بالمقارنة مع الايونات الكبيرة .

4- تأثير الليكاندات :

الليكاندات جزيئة متعادلة او ايون يملك زوجاً من الالكترونات قادر على هبته الى الذرة المركزية وان الليكاند الذي يحوي على ذرة ذات الكهروسالبية مثل الكربون والنتروجين والاوكسجين والكبريت يكون واهباً جيداً للالكترونات كما ان هناك بعض الصفات التي تختص بها الليكاند يكون لها شأن في اظهار تأثيره على ثبات المعقدات .

5- تأثير المذيب :

هناك العديد من التفاعلات المعقدة يتجنب فيها استخدام الماء بسبب الفة الذرة او الايون الفلزي للماء او لعدم ذوبان الليكاند الذي يدخل في تكوين المعقد في الماء .

6- قابلية الليكاند على تكوين حلقات كلابية :

ان ثابت المركب المعقد يعتمد على عدد النقاط اتصاله بألايون المركزي وإن هذا التأثير يزداد بزيادة عدد الذرات التناسقية في الجزيئة او الايون او الليكاند والليكاند الذي يتصل بثلاثة مراكز يكون مركبات معقدة أكثر ثباتاً مثل ثاني اثلين ثالث امين ، وان المركبات المعقدة تزداد بزيادة مخالبها .

7- تأثير القوة لحامضية :

يزداد ثبات المعقدات الفلزية بصورة عامة مع نقصان تركيز ايون الهيدروجين أي بزيادة ال**pH**

8- العوامل المساعدة :

من المعروف ان العوامل المساعدة تؤثر في السرعة التفاعل الا ان تأثيرها بالنسبة الى المركبات المعقدة قد يتجاوز ذلك في بعض الاحيان حيث يؤدي الى تغير نواتج التفاعلات .

9- الاعاقة الفراغية :

الليكاندات الكبيرة الحجم تكون مركبات معقدة اقل ثباتا من المعقدات التي تكون فيها الليكاندات اصغر حجماً ، فالمعقد الاثيلين ثنائي الامين مثلاً هو اكثر ثباتاً من المركبات المناضرة لرباعي مثيل اثلين امين .أن التآصر التساهمي بين الفلز والليكاند يعتبر استقرارية المعقدات الفلزية في المحاليل على دراسة بنية المذيب عن طريق الدراسة الحرارية .

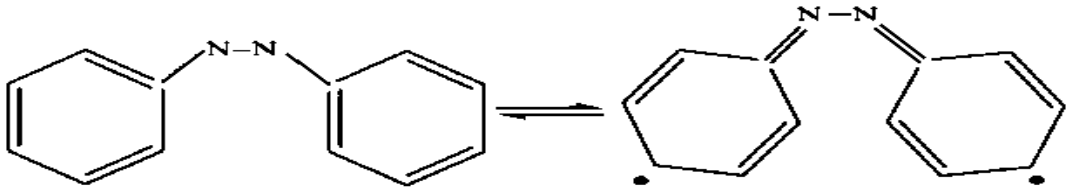
6:1 مركبات الآزو azo compounds

هي الأكثر أهمية و شيوعاً من خلال استخداماتها ككواشف في التقديرات الطيفية لتعيين التراكيز الضئيلة من الايونات الفلزية في نماذج من المعادن و التربة و المياه و غيرها من النماذج المتعلقة بالكيمياء الحياتية و الصيدلانية[١٣]، يطلق اسم مركبات الازو على تلك التي تحتوي على مجموعة الازو(-N=N) وترتبط بها على كلا طرفيها مجموعتان عضويتان متشابهتان اروماتية او اليفاتية ولذلك تسمى مركبات الآزو المتجانسة او مجموعتان عضويتان غير متشابهتين , هما مركبات الازو غير متجانسة حيث من الممكن أن تكون مجموعة الكيل أو أريل[١٤]، ففي سنة (1949)وجد بيتر كريس Peter Cries ان الامينات الاروماتية الاولية تتفاعل بسرعة مع حامض النتروز في درجات الحرارة الواطئة معطية املاحاً سهلة الذوبان في الماء , أطلق عليها اسم املاح الديازونيوم ، وكما موضح في المعادلة الاتية:

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HX \xrightarrow[(0\text{-}5)\ ^\circ C]{\text{cold}} [Ar\text{-}N_2]^+X^- + NaX + 2H_2O$$

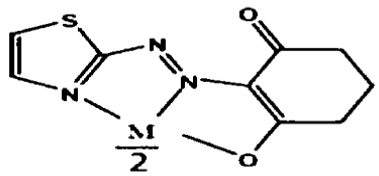
$$X = Cl^-, Br^-, HSO_4^-, NO_3^-$$

أن ملح الديازونيوم الناتج يكون متوسط الثبات في درجات الحرارة المنخفضة ولكنه سريعاً ما يتفكك بأرتفاع درجة الحرارة [١٥] ، يجري هذا التفاعل بوساطة نتريت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك في درجات الحرارة المنخفضة , وتسمى العملية(بالديدزه) وقد اصطلح بـ (diazotization) على هذا التفاعل , ويقابله في العربية مصطلح (عملية ازدواج النيتروجين) [١٦] وتزداد استقراريه مركبات الآزو الاليفاتية عندما يحتوي تركيبها على صيغ رنينية كما في المركب التالي :



بسبب استقراريتها العالية وسرعة تفاعلها مع الايونات الفلزية لذلك اعتبرت مركبات واسعة الانتشار والاستخدام .

ان التناسق في هذا النوع من الليكاندات يكون عن طريق احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونيتروجين تلك الحلقة , اما الموقع الثالث فيكون على الطرف الاخر لمجموعة الازو اذا احتوى على مجموعة معوضه في الموقع اورثو تكون حاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع $-SO_3H$, -COOH , -OH- كمجاميع الحامضية او اذا كانت المجاميع المعوضة قاعدية ايضا مثل الامينات , ويؤدي الارتباط الى تكوين حلقتة خماسية مستقرة كما في المركب :

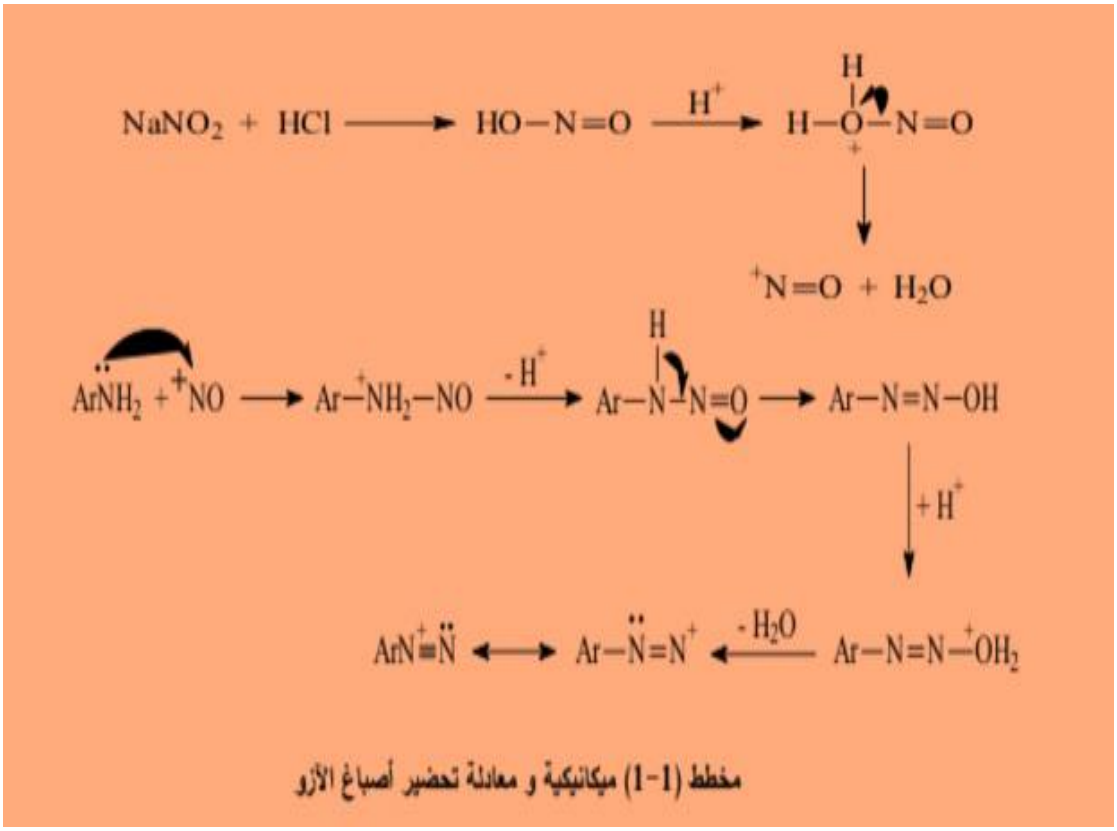


M=Ni(II) and Zn(II)

تمتلك أملاح الدايازونيوم خواصاً الكتروفيلية تمكنها من الأقتران بالمركبات ذات الكثافة الالكترونية العالية . وهذه تكون متوفرة في المركبات الاروماتية الحاوية على مجاميع

المتضمن لذرات واهبة مثل النيتروجين والاوكسجين على الحلقة المتجانسة نظراً لاشتراكها في عملية التناسق بعد فقدانها لبروتوناتها , ولاسيما اذا كانت المعوضات من نوع الهيدروكسيل ، أذ

إن هذه المعوضات لاتشارد في عملية التناسق ولاسيما اذا كانت من نوع الهيدروكسيل اذ يقوم بروتون مجموعة الهيدروكسيل قي الموقع اورثو نسبة لمجموعة الازو بتكوين الاصرة الهيدروجينية الضمنية مع احدى ذرتي مجموعة الازو الجسرية ، إن الامينات الأروماتية الأولية تتفاعل بسرعة مع حامض النتروز في درجات الحرارة الواطئة معطية أملاح سهلة الذوبان في الماء وأطلق عليها اسم أملاح الديازينيوم.



مخطط (1-1) ميكانيكية و معادلة تحضير أصباغ الأزو

7:1 الدراسة الحرارية للمعقدات Thermal Stady Of The Complex

انتشرت الدراسة الكيميائية الحرارية والثرموديناميكية للمعقدات المعدنية العضوية Organometallic Complexes بشكل واسع حديثاً ، وكانت بحراً على المعادن النموذجية ، ثم بدأت الدراسة بشكل أوسع على المعقدات المعادن الانتقالية بعد توافر معلومات كافية عنها من حيث الدراسة البيئية والطيفية والثرموديناميكية ، وتشمل ايضا العناصر المشعة والعناصر الترابية .

ويعد الثبات الحراري من اهم الخصائص الحرارية التي من خلالها يمكن معرفلة امكانية استخدام المعقدات في المجالات التطبيقية التي تتعرض فيها المادة اللى درجات حرارية مرتفعة ،وجدت الكيمياء الحرارية وعلم الثرموديناميك بحراً واسعاً لهذا العلم عن طريق إيجاد العديد من الثابت الحرارية والثرموديناميكية الخاصة بها واهمها ما يتعلق بألنثالبيات التشكل والتصعيد ومتانة الروابط بين المرتبطات العضوية وذرة المعدن ، وقد تمت الدراسة الحرارية وبشكل موسع للعديد من المعقدات ذات الارتباط المباشر بين ذرة المعدن الانتقالي وذرة الكربون في الكيمياء العضوية .

وقد امتد اصطناع هذه المعقدات ليشمل ربطاً مباشراً بين ذرة المعدن وبين الذرات الاخرى غير ذرة الكربون ثل الاوكسجين ، النيتروجين ، الفسفور .... الخ ، فكان لابد من دراسة هذا لنوع من المعقدات نظرا الى المعلومات الحرارية والثرموديناميكية التي يمكن أن تزودنا بها ، ولاسيما دراسة الروابط التساندية التي تشكلها هذه المرتبطات مع ذرة المعدن الانتقالي التي تحوي على مدارات d ، f ممتلئة الالكترونياً بشكل جزئي وتكون بشكل ذرة مستقبلة للأزواج الالكترونية من الذرات المانحة ، واهمية هذه المعقدات تكمن في استخدامها حديثاً كمركبات وسيطة في العديد من لتفاعلات الكيميائية الحيوية .

تعتمد الدراسة الحرارية بشكل عام على لتفاعلات الحرارية وغير المعقدة وذلك بأستخدام المساعر الحرارية المختلفة أو بطرائق نظرية وطيفية مختلفة ، ففي مجال الديناميك الحراري تتركز جميع النتائج على التغيرات الحاصلة في الطاقة الحرة والانتروبي التي تصاحب التفاعل , ويكون من الممكن استنباط اتجاه التفاعل من معرفة قيم التغير في الطاقة الحرة وثابت التوازن , وان قيم ثوابت الأستقرار للمعقدات الفلزية المتكونة مع الادوية تعد مهمة لتحديد الجرعة الملائمة للدواء وتأثيراته مع وجود كل مكونات مصل الدم , ومن ثابت الاستقرار يمثل مقياسها لقوة

التداخل بين الفلز والليكند من خلال قوة الاصرة فلز– لليكند وذلك استعملت المعقدات ممزوجة الليكاند كوسيلة من قبل المختصتين لدراسة صفات تفاعلات الفلز مع الليكاند في الماء والسوائل البايولوجية , وتوجد الايونات الفلزية بتراكيز معينة في السوائل البيولوجية وان حدوث أي تغير في هذه التراكيز سوف يؤثر سلبا على الكائن الحر .

فاذا كان تركيز هذه الايونات اقل من الحد الطبيعي لها فإن ذلك ينعكس على العمليات البيولوجية التي تقوم بها هذه الايونات وعلى العكس من ذلك يمكن ان يكون تركيز الايونات لدى بعض الناس اعلى من الحد الطبيعي وذلك نتيجة لامراض معينة يصابون بها تكون سببا في اطلاق المعادن في الدم , ويمكن تخفيض تركيز هذه الفلزات في الدم والادرار عن طريق استخدام الادوية كليكندات .

أهداف البحث

إن الهدف من عملنا يمكن تلخيصه بالمحاور الأتية :-

١. تحضير ليكاند أزو جديد **Z,)-3-((4-hydoxyphenyl)diazenyl)phenol** يحتوي على مجموعة ألازو **L** وتشخيصها طيفياً ودراسة خصائصها الحرارية وتحضير بعض معقد تناسقي مع أيون الفلزي وهو النحاس وعزلها وتنقيتها وتثبيت بعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

٢. سهولة تحضير الليكاند المحضر في الظروف المثلى من تركيز ودالة الحامضية والقاعدية ونسب المولية حيث حضر الليكاند في وسط حامضي الى قاعدي ضعيف.

٣. اتسم المعقد النحاس الى استقراريتها العالية مضاف الى ذلك درجات انصهار العالية التي تعطي دليل على استقرارية المعقد المحضر.

٤. تبين الصيغ التركيبية والاشكال الفراغية المقترحة وبشكل واضح أن ليكاند ألازو **$[Cu(L)Cl_2].H_2O$** لتكوين حلقة خماسية تزيد من أستقرارية المعقد النحاس.

٥. دراسة الثبات الحراري للمعقد المحضر بأستخدام الحمام المائي ووضعه في درجات حرارية مختلفة.

الفصل الثاني

العملي

Experimental

الجزء العملي Experimental Part

أجريت تجربة وتم تحضير المحلول وغسل جميع الأدوات الزجاجية بأستخدام الماء المقطر Distilled Water والإيثانول .

1:2 المواد المستعملة Using Material

تم أستخدام المواد الكيميائية على درجة النقاوة العالية والجدول أدناه يوضح المواد الكيميائية المستعملة في البحث .

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

No.	Name	Structure Formula
1	2-Amino phenol	C_6H_7NO
2	Ethanol	C_2H_6O
3	Sodium nitrite	$NaNO_3$
4	Hydrochloric acid	HCl
5	Phenol	C_6H_6O
6	Sodium Hydroxide	NaOH

2:2 الأجهزة المستعملة Instruments

أستعملت الأجهزة الآتية في أنجاز القياسات الطيفية والحرارية والفيزيائية والفعالية البيولوجية لليكاند المحضر ومعقداته الفلزية :

1_ الميزان الكهربائي Electrical Balance

تم ضبط الأوزان المطلوبة من الليكاند وأيونات الفلزية والمواد الأخرى المستعملة بواسطة الميزان الكهربائي الحساس ذي المراتب العشرية الأربع .

2_ جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Visb.SpectrophotoMeter

تم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند ومعقداته الفلزية بأستعمال الجهاز T80-PG-SpectrophotoMeter وأستعمال جهاز Jenway-SpectrophotoMeterJ-7310 لقياس الأمتصاصية لتعيين النسب المولية وقانون بير-لامبرت.

3_ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra spectrophotometer IR

تم قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقد الفلزي في حالتها الصلبة

4_ المسخن الكهربائي ذو محرك مغناطيسي Hot Plate with Magnetic Stirrer

أستعمل جهاز المسخن الكهربائي ذو محرك مغناطيسي لتحضير الليكاند والمعقد الفلزي الصلب .

5_ الفرن الكهربائي Oven

تم تجفيف الليكاند ومعقده الفلزي المحضر بأستعمال فرن .

3:2 تحضير معقد النحاس II [CuLCl2].H2O

حضر معقد **[CuLCl2].H2O** بنسبة مولية 2:1 **[L:M]** وذلك من أضافة 4 ml من المعقد المذاب في 6ml من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر حرك المزيج ذو اللون الاخضر ونسخن المحلول عند وضعه في الحمام المائي عند درجة الحرارة **25** مْ وبعد ذلك الى 3' 3 ' 3 وبعد ذلك نضيف على الراسب محلول الايثانول ونرشح وذلك لأزالة 50 مْ و75 مْ ونقيس الامتصاصية عند اعظم الطول الموجي λ_{max} على التوالي فنلاحظ المواد العضوية غير المتفاعلة وأعادة بلورتها وذلك يتم حساب الامتصاصية عند اعظم طول موجي .

4:2 القياسات الطيفية للمعقدات Spectral Measurements of Complexes

شخصت المعقدات المحضرة من خلال أجهزة قياس ألاطياف الالكترونية (طيف الاشعة فوق البنفسجية UV- فقد اجريت قياسات الطيفية على المعقد المحضر والمذاب في الايثانول بتراكيز مولاري بأستعمال خلايا الكوارتز ذات طول مسار 1سم وتم أجراء القياسات عند الطول الموجي الأعظم λ_{max} .

حيث أظهر الطيف الألكتروني لمعقد النحاس قمة أمتصاصية عريضه متوسطة الشدة عند (1.333)

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results Discussion

1:3 دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف المثلى

ان تآصر ليكاندات الأزو مع مختلف العناصر الجدول الدوري والظروف المثلى لتحضير هذه المعقدات وسلوك هذه الليكاندات مع العناصر في محاليلها المائية أو غير المائية موضع لأراء الكثير من المختصين لذلك فهنالك الكثير من الدراسات الطيفية المتنوعة التي اختصت بهذا الجانب وأكثرها انتشاراً هي دراسة الاشعة فوق البنفسجية-المرئية .

لقد أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند (Z,)-3-((4-hydoxyphenyl)diazenyl)phenol) في الأيثانول ثلاث حزم رئيسية ، ألولى شديدة جداً عند (273) نانومتر وثانية عند (**222**) نانومتر .

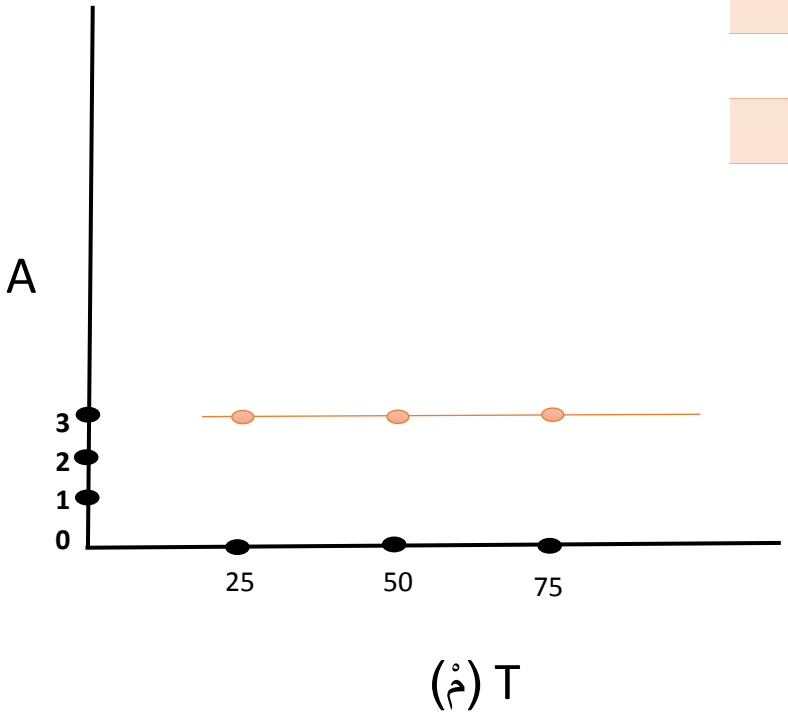
حيث تعتبر الطرق الطيفية من الطرق المهمة التي تساعد الباحث على أيجاد الصيغ التركيبية المحتملة أو المتوقعة للمعقد ولغرض أيجاد الصيغ التركيبية المتوقعة للمعقد فقد أستعملت أطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية ،

ولقد أظهرت هذه الأطياف قمم أمتصاص واضحة ومميزة لمحاليل هذه المعقدات ، وتتضمن الطريقة تحديد النسب المكونة للمعقد من الأيون الفلزي والليكاند ، وهنالك العديد من الطرق المستخدمة لتحديد نسبة الفلز والليكاند ومن الطرق الطيفية هي طريقة النسبة المولية (Mole Ratio Method) والمقدمة من قبل Yoe و Jones .

وتعد طريقة النسب المولية هي الأفضل لأنها أكثر الطرق شيوعاً في تحديد صيغة المعقد في محاليلها حيث انها تعطي أفضل النتائج مع الليكاند الأزو بشكل عام مضافاً الى بساطتها ،

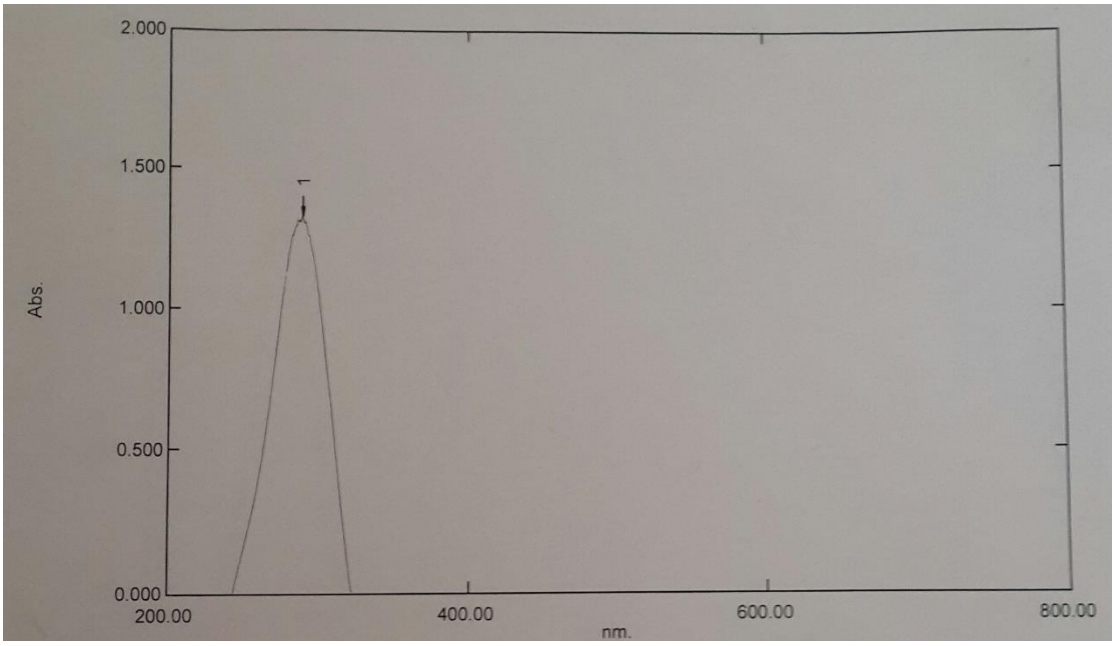
حيث تتلخص هذه الطريقة بقياس الأمتصاصية لسلسة من المحاليل المعقد الحاوي على كميات متزايدة من تركيز الليكاند مع ثبوت تركيز الأيون الفلزي عند الطول الموجي الأعظم λ_{max}

T	A
25	3
50	3
75	3



لقد تبين من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة على المعقد المحضر أستقرارية العالية لهذا المعقد بزيادة درجة الحرارة ،

كما تبين في الشكل أعلاه يبين ذلك إن المعقد المحضر مستقر من درجة الحرارة (25-75) مْ حيز الدراسة .



الشكل (3-1)مخطط قياس طيف الأشعة فوق بنفسجية – المرئية UV-

حيث تبين أن طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية UV- قياس الأمتصاصية (**1**) طول موجي الأعظم λ_{max} (**288nm**)

الأستنتاجات

بناءً على ما توصل اليه من النتائج التشخيص الطيفية والتحليلية لليكاند الآزو المحضر **Z,)-3-((4-hydoxyphenyl)diazenyl)phenol** ومعقداته الفلزية قيد الدراسة نستنتج ما يأتي :-

1_ تم تحضير الليكاند وقياسها عن طريق الأشعة تحت الحمراء ومع بعض التحويرات وكانت وفق ظروف مبسطة .

2_ تبين الصيغة التركيبية للمعقد وبشكل خاص سلوك الليكاند مع الايونات الفلزية .

3_ اتسمت المعقدات الكليتية الصلبة المحضرة بعدم تأثيرها بالرطوبة والضوء مما يشير الى استقراريتها العالية .

4_ سهولة تحضير مركبات الآزو بعد تثبيت الظروف المثلى من النسب المولية وتركيز .

5_ أستخدام الحمام المائي عند درجات الحرارية متغيرة لقياس أمتصاصية المعقد وبأستخدام الخلايا الكوارتز .

6_ محلول بلانك المسخدم هو الأيثانول فعند تكون الراسب يذوب المعقد بالأيثانول ويرشح .

References

١. التخين،غسان،أستخدام الثوابت الكهربائية والحرارية في الحسابات الثرموديناميكية للمعقدات ،مجلة بحوث جامعة حلب العدد 30 عام (1999) .

2. L.F.Lindoy; " The Chemistry of Microcyclic Ligands Complexes " Cambridge University Press , **1989** .

3. D. Y.Fanfoon, M.Sc. Thesis , University of Qadisiya, **2013.**

4. R.Bartnik and W.Strzyzewzki ;J.Appl.Chem.**, 1992**, **2** ,207.

5. M. S. Masoud, G. B. Mohamed, Y. H. Abdel-Razek, A. E. Ali, and F. N. Khairy;J. Korean Chem. Soc**.,2002**,**46**,99**, .**

6. M. Mukhlish,B. Zobayer, H.M. Mahmudul, F. Kaniz, K. M. Rahman,I.M. Akhtarul ; "Treatment of Textile Effluent of Fokir Knitwear in Bangladesh Using Coagulation-Flocculation and Adsorption Methods" . International Research Journal of Environment Sciences **2013,2**,6, 49-53**.**

7. A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H.Idriss, M.A. Nadeem. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO2 bases photocatalysts: a comparative overview. RSC Adv**2014** ,**4**,37003_26.

8. D.M. Bagnall, Y. F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto and T.Yao, “Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxideepilayers grown by plasma-assisted MBE”, J.Cryst. Growth

9. M. Montazerozohori, S. M. Jahromi, A. Naghiha, J. Indust. Engi Chem., 2127(10), (2014).

10. M.B.Halli , K.Mallikarjun and sadu suryakant S., J.Chem and Pharm.Res. , 7(3) , 1797-1804.

11. Khalid J.AL-Adilee , Nat.J.Chem; 28 , (2007) , 585-602.

12. Fabio Bellina Silvia Cauteruccio, and others, Eur. J. Org. Chem. **,** (2008), 5436–5445

13. Lixue ; Yong-min Z;(2006):Study on the reactions of azo compounds with acyl halides mediated by Sm/TiCl4 , Journal of Zhejiang University SCIENCEB 3; 198-201.

14. Pal S; Das D; Chattopadhyay P; Sinha C; Panneerselvam K; and Lu T-H. (2000): Polyhedron , 19 ,1263.

١٥. سعدون عبد الله عوده : تحضير مركبات عضوية فلزية محضرة من قواعد شف ودراسة خصائصها الحرارية كدالة لدرجات الحرارة ، رسالة ماجستير ، جامعة بابل-كلية العلوم-قسم الكيمياء ، العدد (٣)/المجلد (٢١):٢٠١٣.

١٦. علي محمود طاهر : تحضير بعض المعقدات الفلزية غير متجانسة الحلقة الجديدة من ليكاند اليثازوليل أزو واستخدامها كمحسسات في التفاعل التحطيم الضوئي المحفز لمركب بارا نيتروا انلين ، رسالة ماجستير ،جامعة القادسية ،كلية العلوم ،قسم الكيمياء ،٢٠١٥،ص٣-٨.

١٧. سعد عزيز عطيه : تحضير وتشخيص الطيفي والحراري لبعض المعقدت الفلزية المشتقة من ليكاند صبغة الآزو الاحادية الجديدة غير متجانسة الحلقة 2-[2-(1-هيدروكسي -4-مثيل فنيل)آزو] أميدازول ودراسة فعاليتها البايلوجية ،رسالة ماجستير ،جامعة القادسية-علوم كيمياء،٢٠١٦،ص١-٧٥ .

١٨. سجاد هاشم جواد : تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض المعقدات الفلزية مع الليكاند صبغة الثيازوليل آزو جديد ، جامعة القادسية رسالة ماجستير ،كلية العلوم،قسم الكيمياء ،٢٠١٧، ص٤٦-٧٦.

١٩. د.علي فليح عجام ،د.علي حسون الطيار : الكيمياء التناسقية ،جامعة البصرة _كلية التربية _قسم الكيمياء ،العدد(٥)/المجلد(٣٤):١٩٩٢.

٢٠. أ.د.فواز عزت الخليجي : الكيمياء العامة ، الجامعة الاردنية ،كلية العلوم-قسم الكيمياء ،٢٠٠٨،ص٦-٢٠.