



التعليم

القادسية

كلية التربية

التربوي

عنوان البحث

لتحضير والتشخيص الطيفي لمعقدات بعض العناصر الانتقالية مع ليكاند ازو اميدازول

الكيمياء كلية التربية وهو
نيل شهادة البكالوريوس

1439

2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وما توفيقى إلا بالله عليه توكلت
وإليه أنيب

صدق الله العلي العظيم

هود

قسم الكيمياء، وعميد الكلية، والقائمين عليها

...

والله ولي التوفيق

1:- المقدمة Introduction

General Introduction

1-1:- مقدمة عامة

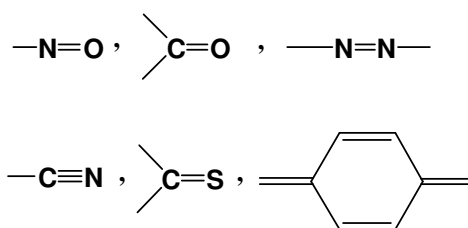
الكيمياء التناسقية هو فرع من فروع الكيمياء والذي يتيح لنا معرفة بناء كيمياء المعقدات، فالكيمياء التناسقية تعتبر موضع اهتمام وبحث متطور مستمر منذ اكتشاف المركب ($CoCl_3 \cdot 6NH_3$) عام 1789 م، ولعل هذا الاكتشاف حاز على مساحة واسعة من الكيمياء، وذلك نتيجة التطور السريع في الناحية العملية المتمثلة في 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 1919م 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 إلكترونياً غير متآصر (قاعدة لويس) قابلة للمشاركة مع فلز الأيون الفلزي الذي يحتوي على أوربيتالات فارغة تستوعب المزدوج الالكتروني لليكاند (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 اللذين 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 1913م 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 كبلتية 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 كبلتية 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 ألفتاتية 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 أيضاً 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 فنظهر 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⁾.

Azo Compounds

1-2:- مركبات الآزو

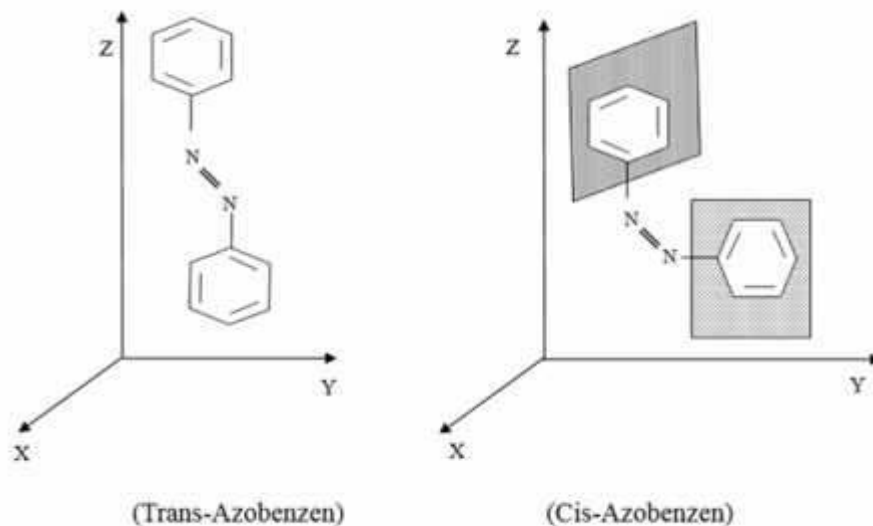
وهي عبارة عن مركبات عضوية التي تعتبر المكون الرئيسي لأصبغ الآزو حيث تشكل الجزء الأكبر من جميع الأصباغ المستعملة في الوقت الحاضر، أكتشفها العالم Greiss وقام بتسميتها عام 1860م⁽²⁰⁾، حيث قام العالم كريس من تشخيص ذرتي النتروجين المرتبطتين معاً بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة، يرجع سبب تسمية أصباغ الآزو بهذا 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 الى 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 بأصبغ الآزو الأليفاتية ومن صفاتها تكون قليلة الأستقرار لان النواتج تصل بسرعة الى 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 بأصبغ 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 استقرارتها العالية وذلك يعود الى

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:-

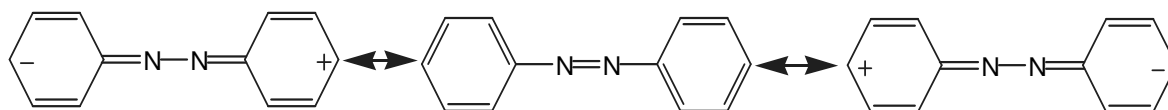


(1-1): صيغ الفراغية للآزو بنزين

وعند المقارنة بين (*Cis-Azo benzene*) مع (*Trans-Azo benzene*) وجد ان حلقتي البنزين

للسبيه (*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 الآزو بنزين

(Azo benzene) إلى أصباغ الآزو متجانسة الحلقة (*Homo cyclic azo dyes*)، إذا كانت الحلقة

الأروماتية لا تحتوي على ذرات هجينة مثل النيتروجين أو الأوكسجين أو الكبريت وعندما تكون مجموعة

الآزو 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 الآزو أحد مراكز التناسق لتكوين تلك الحلقة أما الحلقة أو الحلقات الكيليتية فان مواقع التناسق الأخرى في هذه المجاميع المكونة للأملاح (Salt forming groups)، لها القابلية على فقدان البروتون مثل (CO₂H, -SH, OH) أو مجاميع متعادلة تحتوي على ذرات ذات مزدوجات إلكترونية غير تأصلية مثل (OCH₃, -NO, NH₂) وغيرها، تختلف اصباغ الآزو في درجة تعقيدها بحسب عدد مجاميع الآزو 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 الآزو باختلاف تركيبها وطبيعة المجاميع المعوضة عليها، إذ 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 الآزو بامتلاكها ألواناً براقاً 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

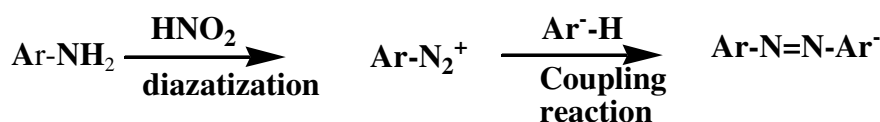
الاحتفاظ الميكانيكي بالصبغة او عن طريق تكوين معقدات فلزية او تكوين المحاليل معها⁽³¹⁾، وترتبط الاصبغ مع الانسجة عن طريق المجموعة المانحة اللون تسمى (الكروموفوم) ومجموعة المثبتة له (الاكسوكروم).

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 الاصبغ (Dyes) والمواد الملونة (Pigments) يستخدمان صفاً الى صف في الادبيات.

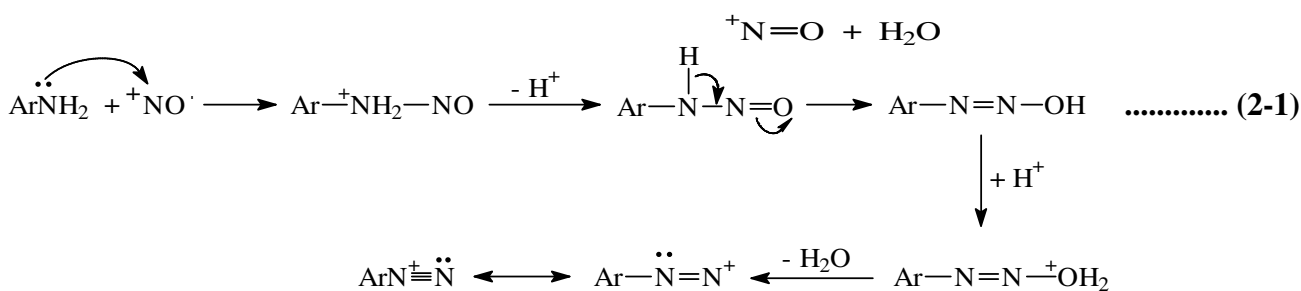
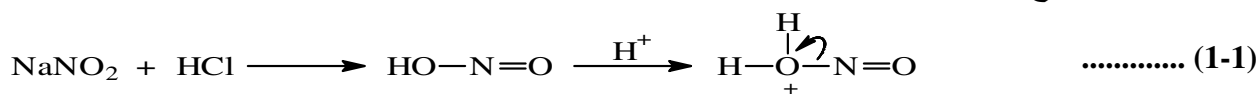
إذ يوجد نوعان من الاصبغ النوع الأول هي الاصبغ الطبيعية تصف على انها مواد ملونة يتم الحصول عليها من مصادر طبيعية من أصل نباتي او حيواني وبصورة مباشرة دون أي عمليات صناعية وتمتاز بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرها الطبيعية⁽³³⁾، اما النوع الثاني الاصبغ الصناعية تحضر باستخدام مصدرين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

تستخدم الاصبغ 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 الياق البولي استر وفي التصوير الفوتوغرافي وفي مجال البصريات الفيزيائية وفي المجالات الطبية، وتستخدم اصباغ الآزو ايضاً كدلائل في عملية التسحيح (حامض - قاعدة) مثل صبغة الميثيل 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 بإستخدام تفاعلات الديازونيوم والازدواج أو الاقتران حيث تحضر من خلال خطوتين الأولى تكوين ملح الديازونيوم للأروماتية الأولية تتفاعل بسرعة مع حامض النتروز (HNO_2) المحضر آنياً 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 الأولى مع المركب الأروماتي ويمكن توضيح الخطوتين بمعادلة كيميائية بسيطة^(37 38)، كما في المعادلتين الآتيتين الموضحتين في ادناه:-



ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات الآتية:-



Classification of Azo Dyes

3-1-- تصنيف أصباغ الآزو

هناك عدة طرق لتصنيف أصباغ الآزو 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 الأول منهما يعتمد على التركيب الكيميائي والثاني يعتمد على طبيعة استخدام الصبغة، وبذلك أصبح 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 الأزو (**Mono-Azo**) واصباغ ثنائية الأزو (**Di-Azo**) واصباغ ثلاثية الأزو (**Tri-Azo**) واصباغ متعددة الأزو (**Poly-Azo**)، او قد تصنف اصباغ الأزو بالاعتماد على عدد مجاميع اكسوكروموية ذات طبيعة حامضية مثل ($-OH, SO_3H, -COOH$) تسمى بأصباغ حامضية او اصباغ قاعدية اذا احتوت على مجاميع مثل ($NR_2, -NRH, -NH_2$)، 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 الأزو، 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 (SO_3H) او اكثر. كما يمكن ايضاً ان تصنف هذه الاصباغ حسب طريقة الاستعمال الى اصباغ مباشرة واصباغ مثبتة واصباغ مظهرة (39-41).

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

سنتناولها بالتفصيل: -

1-3-1:- اعتماداً على موقع التناسق

ان كيفية ارتباط مركبات الأزو مع الايونات الفلزية يمكن ان تحتوي على أكثر من موقع للتأصر

لذلك يمكن ان تصنف الليكاندات اعتماداً على عدد مواقع التناسق في المركب.

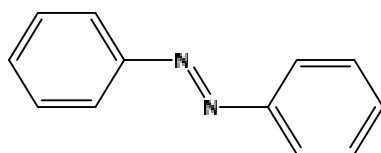
Monodentate Azo Ligands

أ-ليكاندات الآزو أحادية السن

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

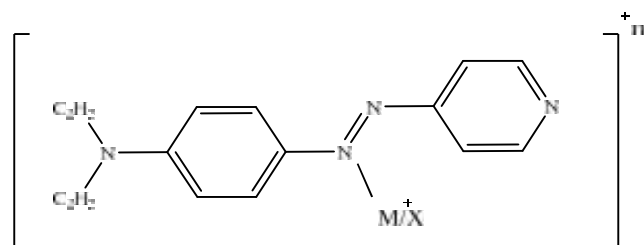
بعض الايونات الفلزية بواسطة ذرة نتروجين مجموعة الآزو فقط كما في المركب الآزو بنزين⁽⁴²⁾،

والموضحة صيغته التركيبية في ادناه: -



Azo benzene

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



(PAEA)

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

M=Ag⁺, Cu²⁺ N=1 or 2

Bidentate Azo Ligands

ب-ليكاندات الآزو ثنائية السن

يكون ارتباط الايون الفلز مع الليكاند عن طريق التناسق من موقعين وذلك عن طريق احدى ذرتي

نتروجين مجموعة الآزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة، أما الموقع الاخر فهو عن طريق

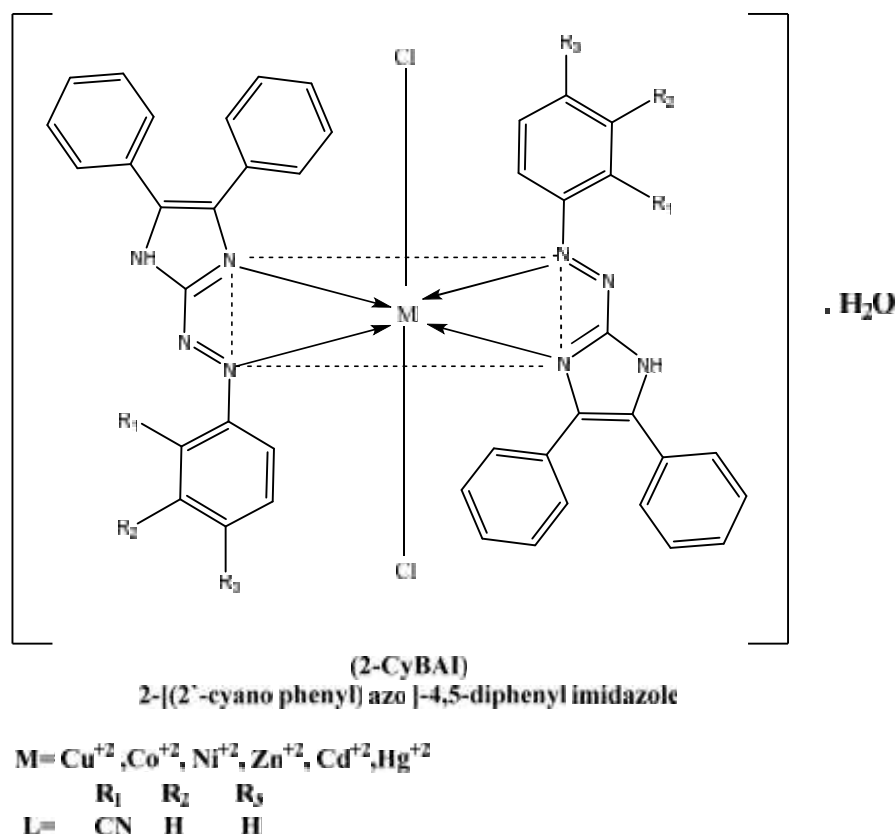
المجاميع المعوضة على جانبي مجموعة الآزو الجسرية لتكوين المعقد الكيليتي إذ يعد هذا النوع من

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 بروتونها ولاسيما مجموعة الهيدروكسيل

كما في المركب 2-[(2-سيانوفنيل) -5,4-ثنائي فنيل إמידازول]⁽⁴⁴⁾، -:



Terdentata Azo

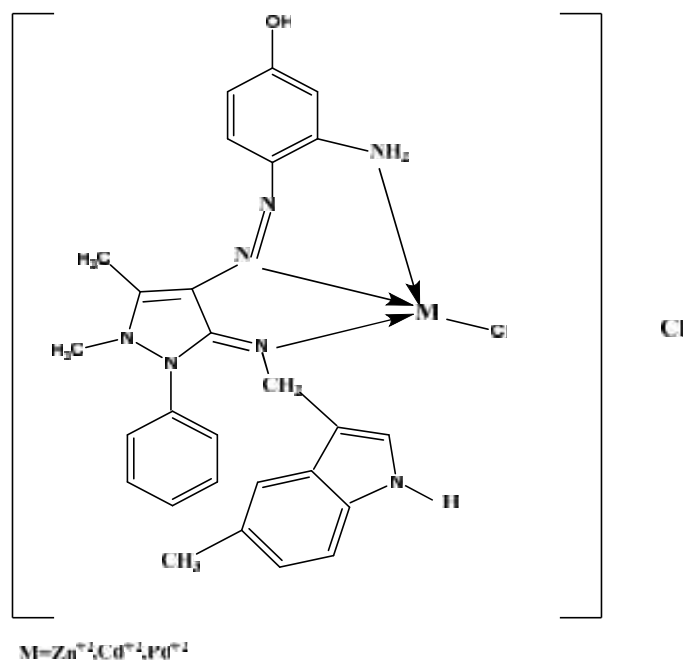
ج- ليكاندات الأزو ثلاثية السن

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 ايضا 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 شيوعا 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] -2-فينيل-2,3-ديهيدرو-1H-}

2-فينيل 3,2-ثنائي هيدرو-1H-بيرازول-4-يل آزو-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

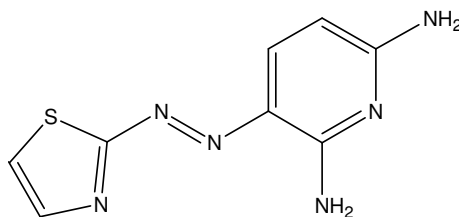
2-3-1:- اعتماداً على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبه

Mono Azo Compounds

- مركبات احادية الأزو

هي مركبات تحتوي على مجموعة أزو 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 الأزو 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 او الى ثلاثية السن كما في مركب

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

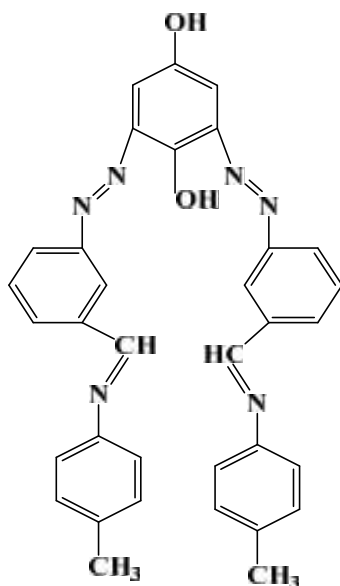


(TADAP)

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 :-

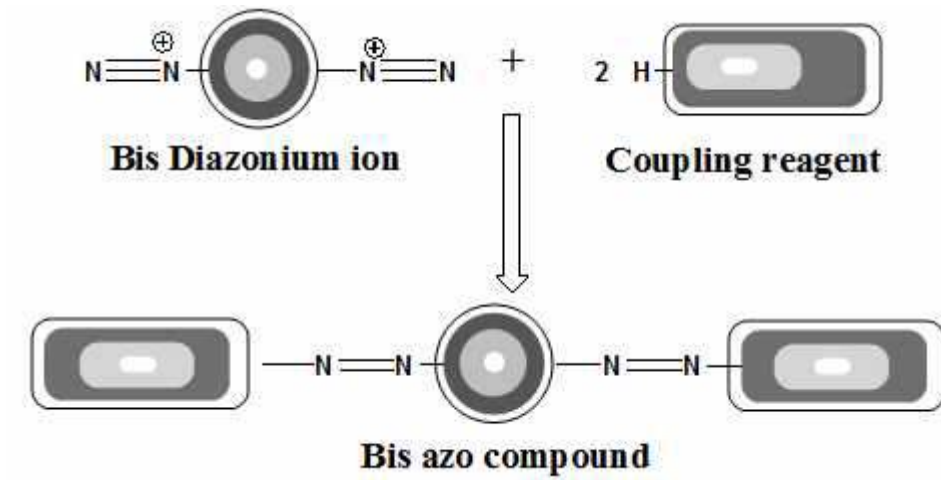


2,6 -Bis [2-(4-methyl phenyl imine) benzene azo] -4-hydroxyl phenol

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 الأزوته (Diazotization) وعن طريق السيطرة على الدالة الحامضية حضر العديد من هذه المركبات حيث يتم حدوث الازدواج عند النهاية الأمينية في pH حامضي

وحدوث الازدواج من جهة الكاشف العضوي في pH قاعدي⁽⁴⁸⁾، وكما في المعادلة (3-1) الموضحة في

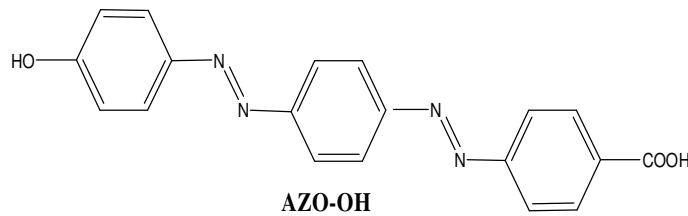
ادناه :-



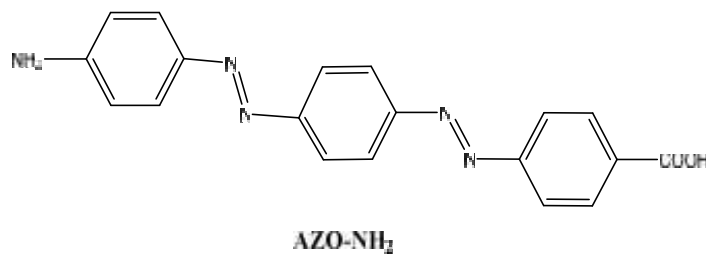
(3-1): تحضير مركبات الآزو الثنائية

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



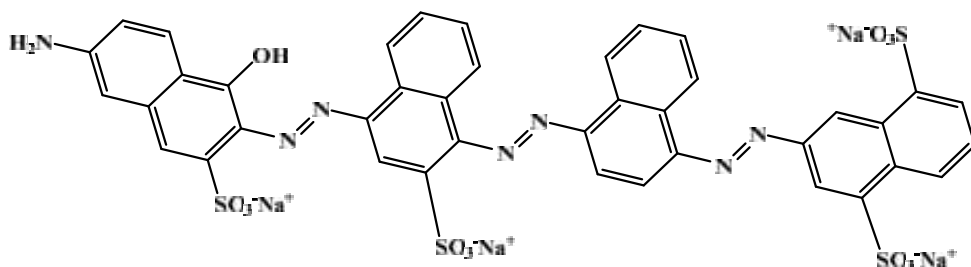
4-[(E)-{4-[(E)-(4-aminophenyl)diazenyl]phenyl} diazenyl]benzoic acid



Tris Azo Compounds

ج-مركبات ثلاثية الآزو

تشمل مركبات الآزو التي تحتوي في تركيبها على ثلاثة مجاميع آزو 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 آزو⁽⁵⁰⁾ ذو الصيغة الآتية:-



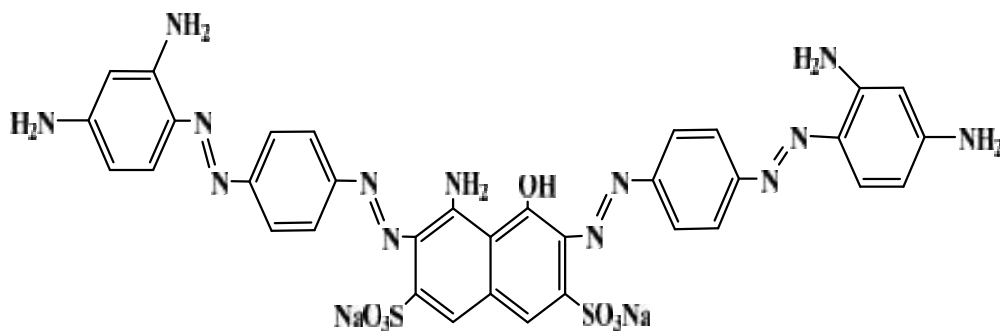
Direct Blue

Poly Azo Compounds

د-مركبات متعددة الآزو

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 :-



Tetra azo

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

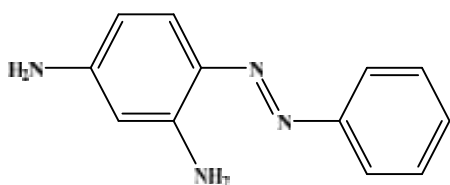
Homocyclic Azo Compounds

أ-مركبات الآزو متجانسة الحلقة

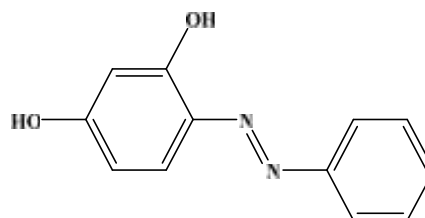
يرجع تسمية هذا النوع بالمركبات الآزو متجانسة الحلقة (Homocyclic azo compounds)

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 وبسط مثال هو الآزو بنزين كما ذكر سابقاً، أما إذا كانت الحلقات المتجانسة حاوية على معوضات حامضية أو قاعدية أو متعادلة مثل مجاميع (COOH,OH,NH₂) وغيرها بحيث تكون الحلقة حاوية على مجموعة بالموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الآزو الجسرية فإن مواقع أخرى للتناسق سوف تضاف مما يضيف قابلية أعلى لتناسق الليكاند مع الايونات الفلزية^(53,52).

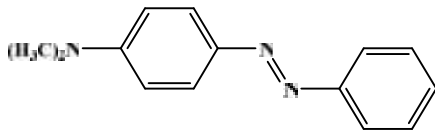
وقد تحتوي كلا الحلقتين المتجانستين على معوضات متشابهة أو مختلفة الحامضية والقاعدية والمتعادلة تستعمل هذه المعوضات سواء كانت حامضية أو قاعدية أو متعادلة لزيادة انتقائية الليكاند، كما بينت دراسة حديثة⁽⁵⁴⁾ أهمية الموقع أورثو في الحلقات الأروماتية ولاسيما عند وجود مجموعات واهبة للإلكترونات في هذا الموقع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



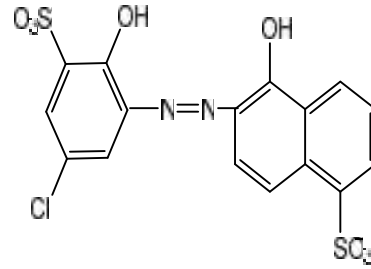
1-[1-(2,4-diamino phenylazo)]- benzene



4-[2-(benzeneazo)]- resorcinol

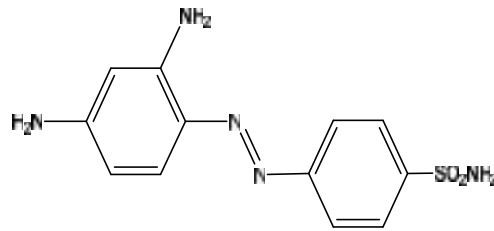


1-[1-(4-dimethyl aminophenyl azo)]-benzene

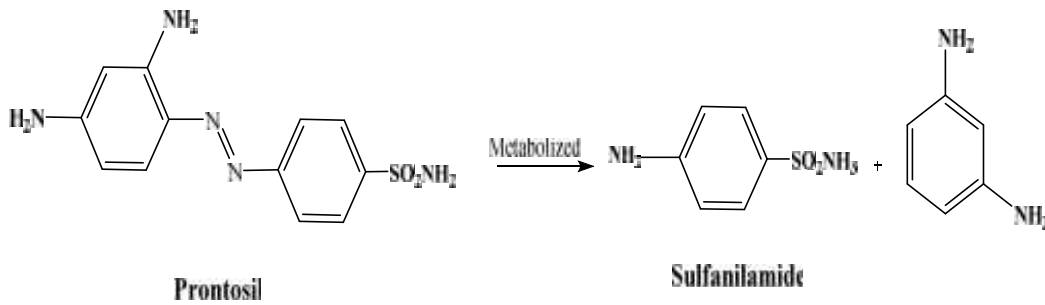


6-sulfo-2-naphthol-3-sulfo-5-chloro azo phenol
(Mordant Blue)

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



(Prontosil)



Prontosil

Sulfanilamide

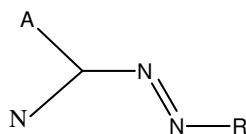
Prontosil : (4-1)

Hetrocyclic Azo Compounds

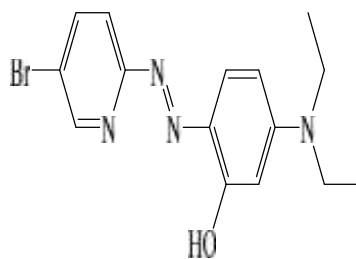
ب - مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة

يرجع تسمية هذا النوع بمركبات الآزو غير متجانسة الحلقة (Hetrocyclic azo compounds) لاحتواء احدى حلقاتها او كليهما على ذرات هجينة مثل (N,S,O) في الحلقات الواقعة على طرفي مجموعة الآزو الجسرية على ذرة مغايرة واحدة أو أكثر يمكنها المشاركة في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية من خلال زوجها الإلكتروني غير المشترك لاحتوائها على مواقع متعددة للتناسق ومختلفة (57)، إذ تعد ذرة النتروجين أو الأوكسجين أو الكبريت من أهم الذرات المغايرة وأكثرها شيوعاً في المركبات الحلقية غير المتجانسة سواء أكانت الحلقات خماسية او سداسية، قد تحتوي إحدى الحلقتين الأروماتيتين على ذرة واحدة أو أكثر من الذرات المغايرة مثل الثيازول، والأميدازول والبريدين والبريميدين فيما تتضمن الحلقة الأروماتية الثانية في تركيبها على مجاميع معوضة حامضية أو قاعدية أو لا تحتوي على مثل هذه المجاميع، ونتيجة ان هذا النوع يمتلك اكثر من موقع واحد للتناسق لذلك تكون اكثر انتشاراً وشهرة واستعمالاً من مركبات الآزو متجانسة الحلقة (58).

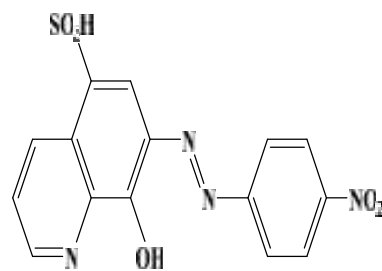
هناك انواع عديدة من مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة النيتروجينية تتصف جميعها بوجود ذرة نيتروجين في احدى الحلقات غير المتجانسة على الاقل تقع في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الآزو الجسرية (59) وتكون صيغتها العامة كالآتي: -



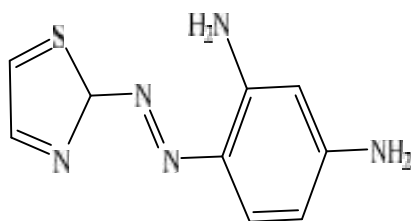
إن اختلاف A يحدد اختلاف الفعالية واختلاف الصفات الكيميائية والفيزيائية والقاعدية والحامضية وذوبانيتها في المذيبات القطبية ويؤدي هذا بدوره الى ظهور انواع عديدة من مركبات الآزو كالأزوبيرول والبريديل آزو والآزو بريدين وثيازوليل آزو والاميدازوليل آزو والآزو إמידازول وهذه بعض الأمثلة على هذه الأنواع من المركبات (55-60) كما مبين في الصيغ ادناه: -



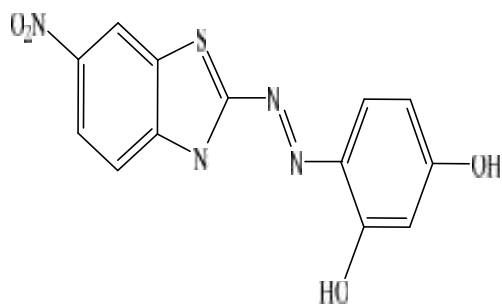
2-[2-(5-Bromo-2-pyridyl)azo]-5-(diethylamino)phenol



7-[1-(4-Nitrophenyl)azo]-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid



4-[2-(Thiazoly)azo]-1,3-diaminobenzene



4-[2-(6-Nitro-2-benzothiazoly)azo]-resorcinol



Introduction



**Experimental
Part**

أجريت جميع التجارب وحضرت جميع المحاليل وغسلت جميع الأدوات الزجاجية باستخدام ماء مقطر لمرتين وخال من الأيونات (DDDW) Doubly Distilled Deionized Water.

Using Materials

*- المواد المستخدمة

المادة الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها
والشركة المصنعة لها.

Substance	Formula	Company	Purity%
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	B.D.H	99.9

Apparatus

*- الأجهزة المستخدمة :

تم استعمال الأجهزة الآتية للقياسات التحليلية والفيزيائية لتشخيص الليكاندين المحضرين ومعقداتهما الفلزية والفعالية البايولوجية ضد بعض أنواع البكتريا على النحو الآتي:-

1-جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية UV-Vis. Spectrophotometer

تم قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية (UV-Vis.) لليكاندين المحضرين ومعداتها الفلزية باستعمال جهاز UV-Visible spectrophotometer (UV-1650 Shimadzu اليابانية PC) / .
وتم قياس امتصاص المحاليل عند الأطوال الموجية المختارة في عموم التجارب باستعمال الجهاز (PD-303UV) UV-Visible spectrophotometer من شركة APEL .
كلية العلوم /جامعة القادسية.

2- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR Spectrophotometer

تم قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندين المحضرين ومعداتها الصلبة المحضرة باستعمال الجهاز FTIR -8400S Shimadzu اليابانية / .

3- جهاز الدالة الحامضية pH meter

لقد استخدم جهاز الدالة الحامضية لإيجاد الـ pH المثلى بوساطة جهاز pH meter . Philips PW 9421 pH meter

4- الميزان الكهربائي

تم أخذ الأوزان بوساطة الميزان الكهربائي ذي الـ BL210S Sartorius الألمانية .

5- المحرك المغناطيسي والمسخن الكهربائي Hotplate & Mag. Stirrer

*- تحضير المعقدات الفلزية الصلبة:

Preparation of Metal Solid Complexes

حضرت المعقدات الفلزية الصلبة اعتمادا على الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها من تركيز ودالة حامضية ونسبة مولية .

-

*** تحضير معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاند (TBABIm)**
1:- تحضير معقد النيكل (II) : $[Ni_2(C_{20}H_{18}N_8)_2Cl_4].H_2O$

تم تحضير المعقد $[Ni_2(TBABIm)_2Cl_4].H_2O$ بنسبة مولية 1:1 (2:2) [L:M] .
0.37 (0.001) من الليكاند المذاب في 50مل من الايثانول المطلق
وبصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.237 - (0.001 -) من كلوريد النيكل (II)
ة الحامضية (pH=8). حرك المزيج ذو اللون
40 دقيقة وعند درجة حرارة 50 ° فتكون راسب جوزي فاتح مكسو بطبقة
لماعة رشح الراسب وغسل مراراً عدة بالماء الأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لإزالة
المواد العضوية غير المتفاعلة وأعيدت بلورته وتم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

2:- تحضير معقد الكوبلت (II) : $[Co_2(C_{20}H_{18}N_8)_2Cl_4].H_2O$

تم تحضير المعقد $[Ni_2(TBABIm)_2Cl_4].H_2O$ بنسبة مولية 1:1 (2:2) [L:M] .
0.37 (0.001) من الليكاند المذاب في 50مل من الايثانول المطلق
وبصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.237 - (0.001 -) من كلوريد النيكل (II)
المحلول المنظم عند الدالة الحامضية (pH=8). حرك المزيج لمدة
40 دقيقة و 50 ° فتكون راسب مكسو بطبقة لماعة رشح الراسب وغسل
مراراً عدة بالماء الأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير
وأعيدت بلورته وتم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له.

3:- تحضير معقد النحاس (II) : $[Cu_2(C_{20}H_{18}N_8)_2Cl_4].H_2O$

تم تحضير معقد النحاس (II) $[Cu_2(TBABIm)_2Cl_4].H_2O$ بنسبه مولييه 1:1(2:2) [L:M] 0.37 (0.001) من الليكاند المذابه في 50مل من الايثانول وبصوره تدريجيه مع التحريك المستمر . 0.170 - (0.001مول) من كلوريد (II) ثنائي الماء. المذاب في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية (pH=7) . .
المزيج ذو اللون الأخضر لمدة 40 دقيقه و . . . 50 ٪ فلوحظ ظهور راسب أخضر غامق مكسو بطبقه لماعة رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء الأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لإزالة المواد العضويه غير المتفاعله وأعيدت بلورته وتم حساب النسبه المئويه ودرجة الانصهار له.

4:- تحضير معقد الخارصين (II) : $[Zn(C_{20}H_{18}N_8)_2Cl_4].H_2O$

تم تحضير معقد النحاس (II) $[Cu_2(TBABIm)_2Cl_4].H_2O$ بنسبه مولييه 1:1(2:2) [L:M] 0.37 (0.001) من الليكاند المذابه في 50مل من الايثانول وبصوره تدريجيه مع التحريك المستمر . 0.170 - (0.001مول) من كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء. المذاب في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية (pH=7) . .
المزيج لمدة 40 دقيقه و . 50 ٪ فلوحظ ظهور راسب مكسو بطبقه لماعة لماء الأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لإزالة المواد العضويه غير المتفاعله وأعيدت بلورته وتم حساب النسبه المئويه ودرجة الانصهار له.





Results & Discussion

لقد تطرقنا في القسم الاول من هذا الفصل الى التفاعلات التي تم من خلالها تحضير الليكاند (4-BrPAIm) والذي يحتوي على مجموعة أزو واحده ونضرا للاهميه البالغه للمركبات الاميدازول أزو فأنا نبين في القسم الثاني من الفصل التفاعلات التي تم بموجبها تحضير (TBABIIm) الذي يحوي على مجموعتين .

وأستكمالاً لدراستنا فإننا نبين في القسم الثاني من هذا الفصل التفاعلات التي تم بموجبها تحضير المركب العضوي $2,2-[(1-1-O-Tolidine)-4-4-diyl-bis a]-bis$ imidazole (TBABIIm) غير متجانس الحلقة والذي يحوي على مجموعتين أزو. نتواصل أيضا في الدراسات الطيفية لمحاليل مزج الأيونات الفلزية مع محاليل الليكاند (TBABIIm) لغرض تثبيت الظروف المثلى التي أشرنا إليها في القسم الأول من هذا الفصل وتحضير المعقدات الصلبة ثم إجراء التحاليل الطيفية والتحليلية والتي من خلالها نستطيع التوصل إلى الصيغ التركيبية والفراغية لهذه المعقدات.

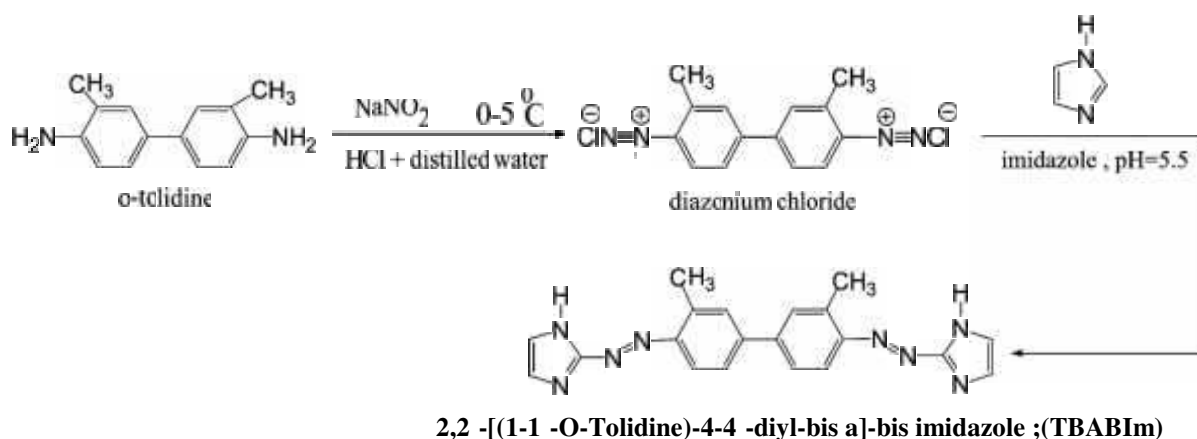
*- صخبر الليكاند **2,2-[(1-1)-أورثو تولدين]-4,4-ثنائي أزو**-ثنائي اميدازول:

2,2'-(1,1'-O-Tolidine)-4,4'-diyl-bis a-bis imidazole (TBABIm) :

حُضِر الليكاند أعلاه (TBABIm) بالاعتماد على الطريقة التي أعدها Shibata⁽¹⁹⁾ و عبد

الله⁽¹⁹⁵⁾ مع إجراء بعض التحويلات وذلك من خلال معاملة محلول ملح الدايازونيوم للمركب أورثو تولدين مع المركب العضوي الأولي الإמידازول وفق الطريقة المذكورة في الفقرة (2-3-2) من الجزء العملي بعد إذابته في الإيثانول في وسط قاعدي، ولغرض إتمام عملية الديدزة (Diazotization) بشكل ناجح فقد أجري التفاعل في درجات حرارة منخفضة (0-5)°م مع ملاحظة إضافة محلول ملح الدايازونيوم على شكل قطرات.

ويمكن توضيح التفاعل بخطوتي الديدزة والازدواج (Coupling) الموضحتين في أدناه:



تمت تنقية المركب العضوي المحضر (TBABIm) وذلك بإعادة بلورته من خلال مزيج من (1:1)

إيثانول - ماء لعدة مرات. يتصف المركب المحضر أعلاه بقابلية ذوبانه الجيدة في المذيبات العضوية مثل الكحولات والأثير والكلوروفورم ورابع كلوريد الكاربون وعدم قابليته على الذوبان في الماء، كما تتصف

المحاليل الكحولية لهذا المركب وخصوصاً

Infrared spectra

* :- أطياف الأشعة تحت الحمراء:

ي الشدة إذا ما قورنت مع حزم الليكاند الحر والموضحة في الشكل (3-51) (3-56) أن الحزم في أطياف المعقدات قد عانت من زيادة كبيرة في أو كبيرة لمعظم هذه الحزم. إن هذه التغيرات الحاصلة دليل واضح على حدوث عملية التناسق وتكون المعقدات الجديدة. ولغرض تبسيط الأمر ومتابعة التغيرات الحاصلة في الحزم الظاهرة لهذه الأطياف فقد تم تقسيم الأطياف الى منطقتين طيفيتين هي المنطقة المحصورة بين (1700-4000) ¹⁻ (1700-400) ¹⁻

1- منطقة الطيف المحصورة بين (1700 – 4000) سم⁻¹:

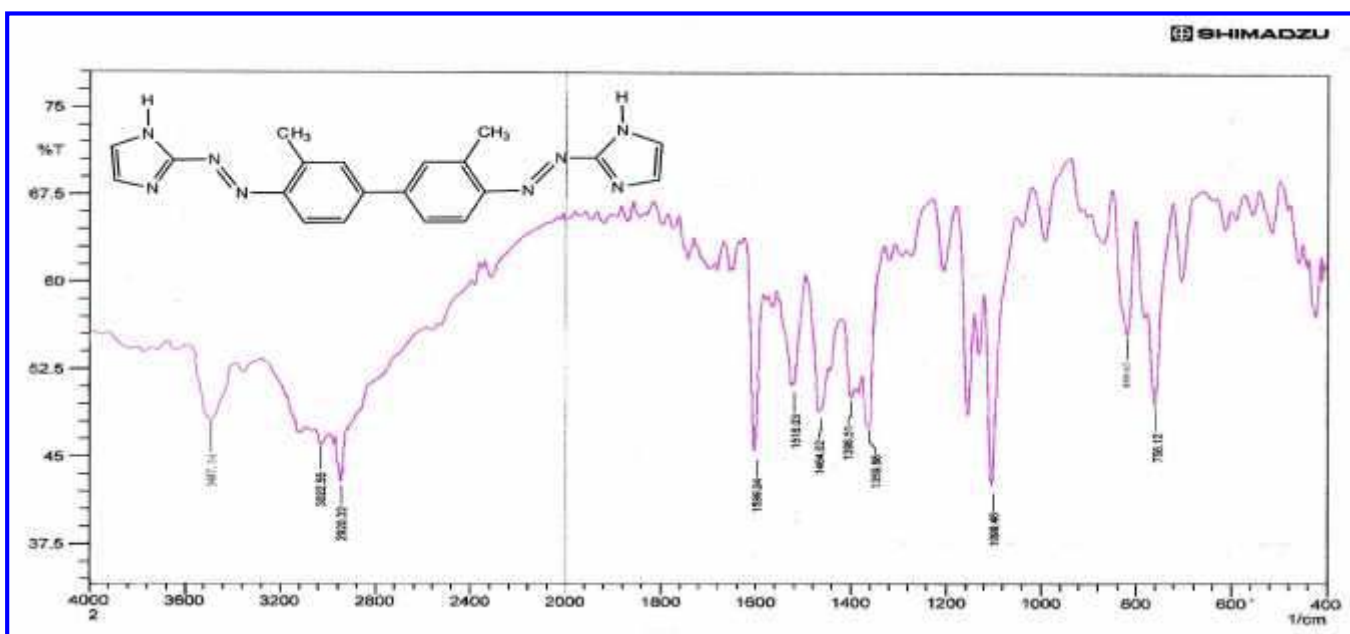
أظهر طيف الليكاند الحر والموضحة في الشكل (3-50) حزمة امتصاص عند التردد 3420 سم⁻¹ تعزى إلى الاهتزازات الامتطاطية للأصرة (N-H) ν لحلقة الإמידازول. حيث لم تعاني هذه الحزمة أي تغيرات تذكر في أطياف المعقدات مما قد يشير إلى عدم ارتباط الأيون الفلزي عن طريق ذرة نيتروجين هذه المجموعة وأن بقاء هذه الحزمة في أطياف المعقدات عند المدى (3420-3445) سم⁻¹ يدل أيضاً على بقاء البروتون مرتبطاً مع ذرة النيتروجين فضلاً عن ذلك أظهر معقد النحاس H₂O. [Cu₂(C₂₀H₁₈N₈)₂Cl₄] حزمة ضعيفة وعريضة عند التردد 3654 سم⁻¹ تعود إلى ارتباط جزيئة ماء في هذه المعقد ويوضح الشكل (3-54) طيف الأشعة تحت الحمراء لهذا المعقد . كما أظهر أيضاً طيف الليكاند الحر حزمه ضعيفه عند التردد (3022) سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة (C-H) الأروماتية وحزمه متوسطه الشده عند التردد (2920) سم⁻¹ تعود الى مجموعة المثلث (-CH₃) وعند مقارنتهما مع اطياف المعقدات الفلزيه لم يلاحظ إي تغير يذكر في هذه الحزمتان خلال عملية تناسق الليكاند (TBABIm) مع الايونات الفلزيه قيد الدراسة.

2- منطقة الطيف المحصورة بين (1700 – 400) سم⁻¹

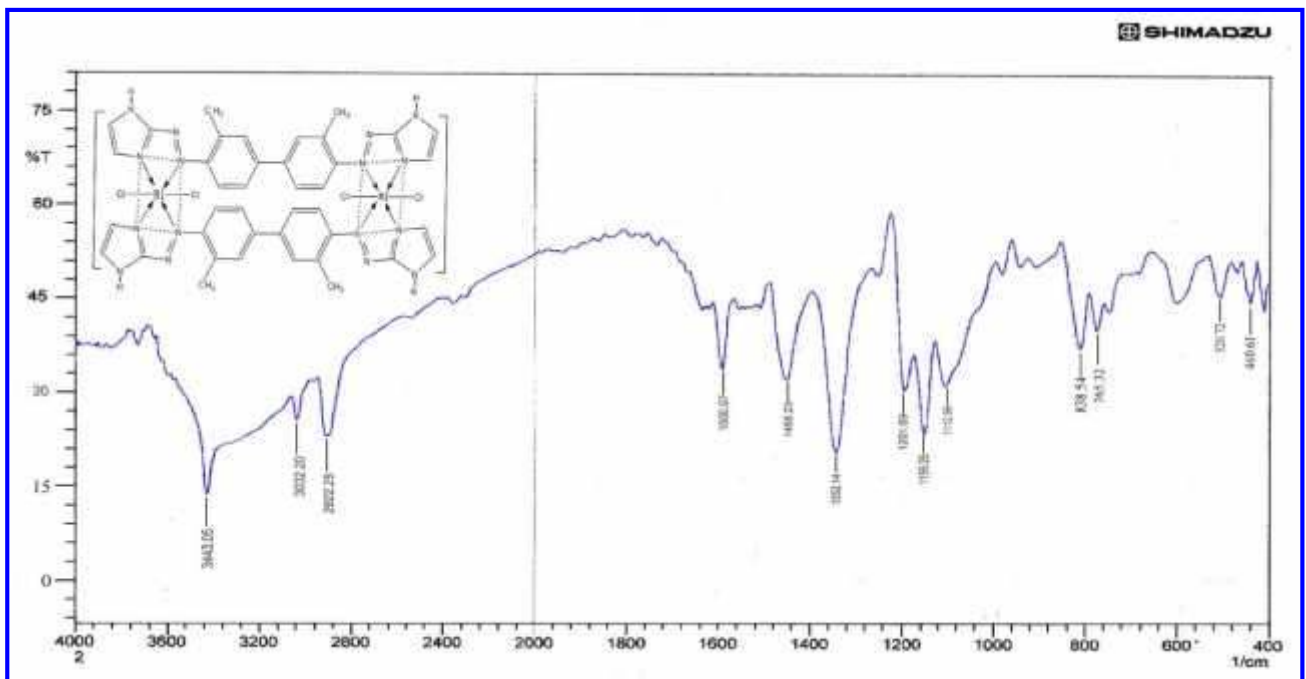
أظهر طيف الليكاند الحر حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد (1599) سم⁻¹ تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(C-N)$ لحلقة الاميدازول وقد أوضحت أطياف المعقدات الفلزية تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة لهذه الحزمة حيث ظهر تردد هذه الاصره في أطياف المعقدات الفلزية ضمن المدى (1562-1601) سم⁻¹، ويعزى سبب هذا الاختلاف إلى مشاركة المزدوج الالكتروني غير التأسري لذرة نيتروجين حلقة الاميدازول (N₃) في عملية التناسق مع الايونات الفلزية.

أظهر طيف الليكاند حزم امتصاص عند التردد 1518 سم⁻¹ و 1464 سم⁻¹ تعزيان إلى مجموعة الأزو الجسريه $\nu(N=N)$. وقد عانت هذه المنطقة من الطيف تغيرات واسعة في أطياف المعقدات الفلزية من حيث شكل وشدة ومواقع الحزم فيها، مما يدل على اقحام مجموعة الأزو في عملية التناسق. كما أظهر طيف الليكاند الحر حزم امتصاص عند التردد 1397 سم⁻¹ تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(C-N=N-C)$ وقد عانت هذه الحزم تغيرات في الموقع والشدة والشكل ويعزى سبب الإزاحة الحمراء لهذه الحزم إلى عملية التناسق الحاصلة بين الأيون الفلزي وذرة النيتروجين لمجموعة الأزو الجسرية كما أظهر طيف الليكاند الحر حزمه قويه الشده عند التردد 1397 سم⁻¹ تعزى الى التردد الامتطاطي للاصره $\nu(C=C)$ ولم تعاني هذه الحزمه تغير يذكر في طيف المعقدات الفلزية. أما الحزمتين الواقعة عند الترددات 756 سم⁻¹ و 840 سم⁻¹ فهي تعود إلى حلقات الفنيل المرتبطه بالليكاند ولم تعاني هذه الحزم تغير يذكر في طيف المعقدات الفلزية. إن الحزم الخاصة بأواصر فلز-ليكاند لا تظهر عادة في طيف الليكاند الحر وإنما تظهر على شكل حزم جديدة في طيف المعقد الفلزي ويتميز هذا النوع من التآصر بضعف هذه الحزم لقد أظهرت أطياف معقدات الليكاند (TBABIm) مع الايونات الفلزية قيد

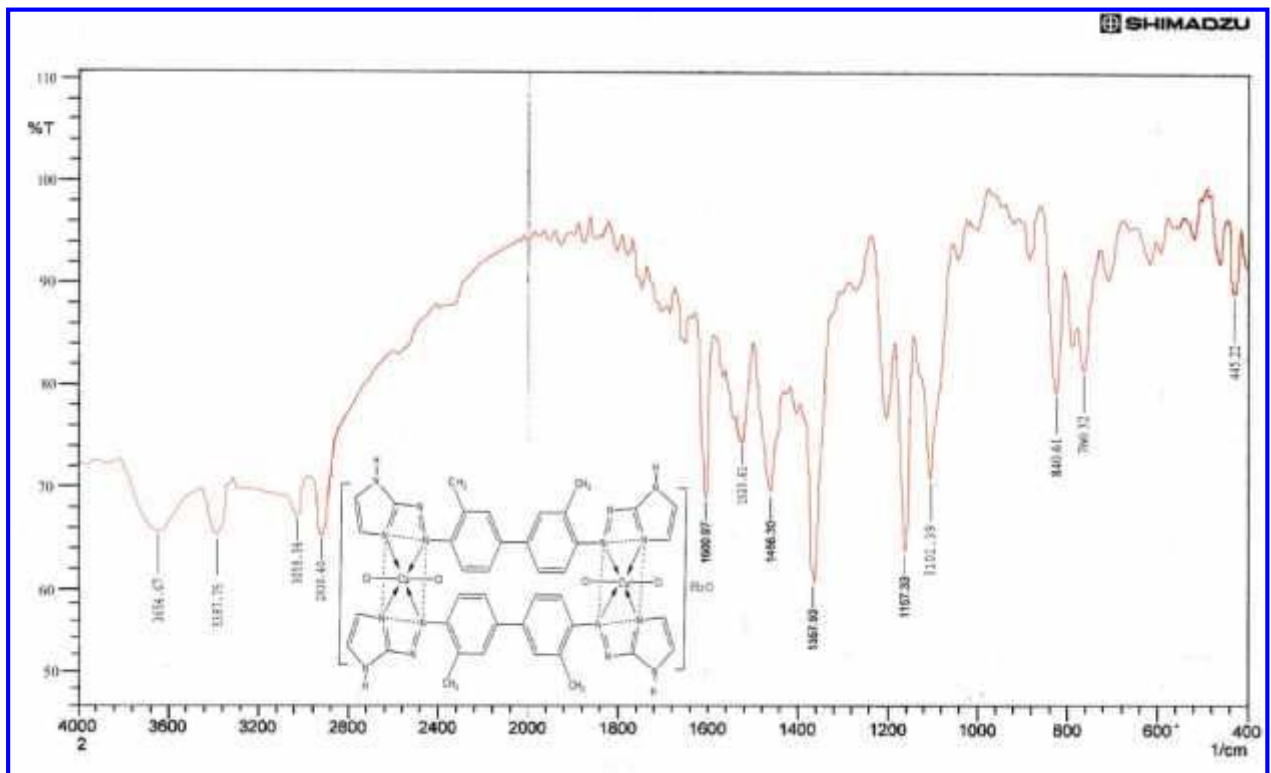
الدراسة حُزماً متعددة ضمن منطقة الترددات (511 - 565) سم⁻¹ تراوحت شدتها ما بين المتوسطة والضعيفة. إن هذه الاهتزازات قد تعود إلى أوامر فلز - نيتروجين الخاصة بتناسق الأيون الفلزي مع نيتروجين مجموعة الآزو الجسرية البعيدة عن حلقة الإמידازول ونيتروجين حلقة الإמידازول. ولغرض التأكد من ارتباط الأيون الفلزي مع أيونات الكلور في المعقدات قيد الدراسة فقد تم تعيين محتوى الكلور بواسطة طريقة مور وكذلك تم استخدام طريقة فرنر لمعرفة أيونات الكلور الواقعه خارج كرة التناسق فتبين أن معقدي البلاتين (IV) والذهب (III) أعطت راسب أبيض عنده تفاعلها مع محلول نترات الفضة (AgNO₃) دلالة على وجود أيونات الكلور خارج كرة التناسق أما بقية محاليل المعقدات الفلزية فعنده إضافة محلول نترات الفضة (AgNO₃) لها لم تعطي أي راسب يذكر وهذا تأكيد على أن أيونات الكلوريد موجوده داخل كرة التناسق وليس خارجها وتعمل على أشباع حالة التكافؤ الثانوي أن التغيرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة والتي يوضحها الجدول (3-23) دليلاً يضاف إلى ما سبق من أدلة حول حصول عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية.



(50-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند (TBABIm)



(51-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل (TBABIm)



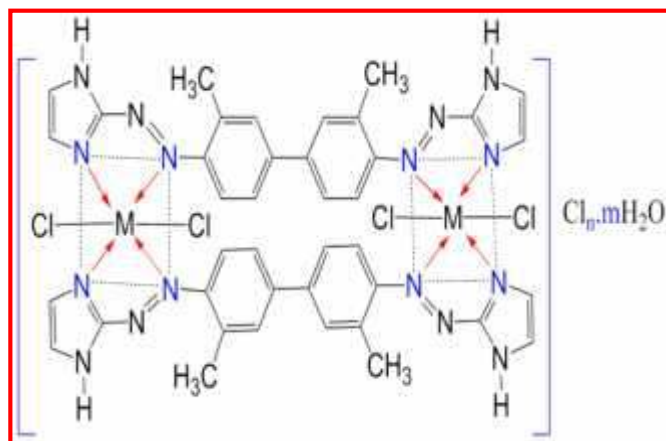
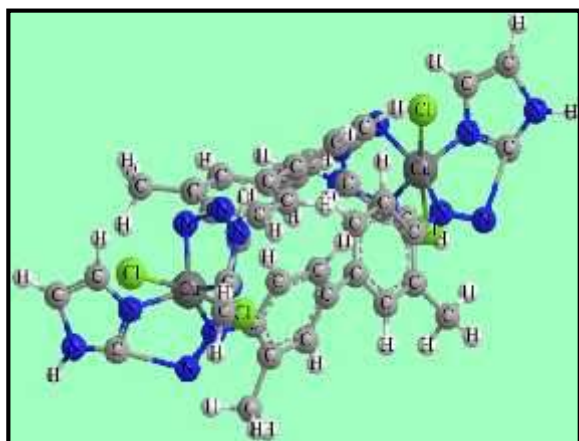
(51-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr (TBABIm)

الأشكال الفضائية المقترحة للمقدات :

Proposed Structural Formula of Complexes

مما توصلنا إليه من نتائج في دراستنا هذه ، وبالاعتماد على ما ورد في الأدبيات يمكننا الاستنتاج بأن الليكاند (TBABIm) سلك سلوك ليكاند ثنائي السن إذ تتاسق مع الايونات الفلزية قيد الدراسة من خلال ذرتين واهبتين أولاهما ذرة نيتروجين حلقة الاميدازول غير المتجانسة الحاوية على المزدوج الالكتروني غير التآصري (N_3) وثانيهما ذرة نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة والتي شاركت بالارتباط مع الايون الفلزي لتكوين حلقة كيليتية خماسية مستقرة. علمن أن هذا الليكاند هو ثنائي الأزو ومعقداته ثنائي النواة وبذلك يكون مجموع الذرات الواهبه هي أربعة ذرات ومجموع الحلقات الكيليتيه المتكونه هي أربع حلقات خماسيه وبذلك يكون المعقد الناتج ذو أستقراريه عاليه.

ومن خلال النتائج العديده التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة فإنها تشير إلى أن العدد التناسقي لأيونات (Zn, Co, Cu, Ni) في معقداتها مساوياً إلى (6) وبذلك يكون الشكل الفضائي المقترح لهذه المعقدات ثماني السطوح (Octahedral) الذي يوضحه الشكل ادناه



الشكل (3-57):- الشكل الفضائي المقترح لمعقدات الـ TBABIm مع الأيونات Ni, Co, Zn



References

References

- 1- V. 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-
- 3- G. E. Rodgers, *Descriptive Inorganic Coordination and Solid-State Chemistry*, 3th Ed., Brooks/Cole, Cengage Learning, (2011), 12-32.
- 4- G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, A Wiley Series of Advanced Textbooks, (2010), 41-
- 5- A. D. Garnovskii, E. V. Sennikova and B. I. Kharisov, *Theopen Inorg. Chem. J.*, **3** (1), (2009), 1-20 .
- 6- S.J. Malthus, S.A. Cameron, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, (2016), 1-60.
- 7- N. M. Aljamali, *Biochem. Anal. Biochem.*, **4**(2), (2015), 1-4.
- 8- J. P. Holmberg, *MSc. Thesis.*, Chalmers University of Technology Sweden, (2006), 29-47.
- 9- H. A. Shindy., *Chem. Inter.*, **2**(1), (2016), 29-36.
- 10- A. Mukherjee, *National Workshop and Seminar on "Vegetable dye and its application on textiles"*, (2011), 17-22.
- 11- D. Cardon, *Textile Society of America Symposium Proceedings*, **12**, (2010), 1-10.
- 12- N. M. Abood Al-Saadi, *M.Sc. Thesis.*, University of Baghdad, (2008), 10-15.
- 13- T. Abd-Alameer Helal, *Inte. J. Innovative Appl. Res.*, **2**(3), (2014), 35- 46.
- 14- A. C. Razus, L. Birzan, V. Tecuceanu, S. Nica and C. Enache , *Rev. Chim. (Bucharest)*, **61**(1), (2010), 55-57.
- 15- P. M. Miladinova, R. K. Vaseva and V. R. Lukanova, *J. Chem. Technol. Metallurgy*, **50**(1), (2015), 20-25.
- 16- R. T. Mehdi, A. M. Ali, *Ibn Al-Haitham J. pure appl. Sci.*, **18**(3), (2005), 50-57.

References

- 17- A. J. Jarad, D. T. A. Al-Heetimi, B. W. Khammas, R. A. Hashim, *Chem. Mater. Res.*, **7(8)**, (2015), 17-32.
- 18- D. Das, B. G. Chand, J. S. Wu, T. -H. Lu, and C. Sinha, *J. Mol. Struct.*, **842**, (2007), 17-23.
- 19- B. A. Hatem, *M. Sc. Thesis.*, University of Al-Qadisiyah, (2015), 9-12.
- 20- H. J. Mohammed, *j. al-qadisiyah pure. sci.*, **13(1)**, (2008), 1-9.
- 21- Q. Y. Ye, H. H. Jing and D. M. Han, *Chinese J. Anal. Lab.*, **19(6)**, (2000), 53–55.
(2014), 5-13.
- 22- T. M. Tallon, *Ph. D. Thesis.*, The National University of Ireland, (2010), 33-41.
- 23- Y. Doi, T. Aoyama, *Patent Application Publication US*, **0238838 A1**, (2005), 1-9.
- Pawar, *The Open Catal. J.*, **3**, (2010), 58-61.
- 24- H. M. Farhan, *World Res. Sci. J.*, **2(2)**, (2014), 26-34.
- 25- J. H. Tomma, *Ibn AL- Haitham J. Pure Appl. Sci.*, **23(3)**, (2010), 1-18.
- 26- O. Dayan, M. Tercan, N. Ozdemir, *J. Mole. Struct.*, **1123**, (2016), 35-43.
- 27- A. R. Ibrahim, *AL-Muthanna J. Pure Sci.*, **3(1)**, (2016), 1-11.
- 28- H. M. Farhan Abdi, *M. Sc. Thesis.*, University of Kufa, (2004), 34-39.
- 29- A. K. Abas, *M. Sc. Thesis.*, University of Baghdad, (2007), 41-46.
- 30- A. M. Ali, *Ph. D. Thesis*, University of Baghdad, (1999), 52-57.
- 31- A. K. H. Shuwailiya, *M. Sc. Thesis*, University of Baghdad, (2000), 43-47.
- 32- S. Meenakshi, M. Farzana, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, (2013), 55–63.
- 33- A. M. Taha, *M. Sc. Thesis*, University of AL-Qadisiyah, (2015), 46-47.
- 34- A. M. A. Adam, M.S. Refat, H. A. Saad, *J. Mole. Struct.*, **1014**, (2013), 1-18.
- 35- A. Hulanicki, M. M. Zurawska, S. Głab, *Ref. Module Chem. Mole. Sci. Chem. Eng.*, (2013), 1-4.
- 36- C. L. Dunn, D. D. Pandya, *Chem. Bacteriol. Pub. Health*, (2013), 1–9.

References

- 37- V. D. Bosch, *Magnetic Susceptibilities*, open report SCK•CEN-BLG-1065, (2008), 19-40.
- 38- K. T. Savjani, A. K. Gajjar and J. K. Savjani, *I.S.R.N. Pharm.*, **195727**, (2012), 1-10.
- 39- V. Srilalitha, A. Raghavendra, G. Prasad , L. R. K. R. Ravindranath, *Phys. Chem. Technol.*, **8(1)**, (2010), 15-24.
- 40- J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge and D. B. Collum, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, (2013), 2–18.
- 41- R. M. Tada, *Ph.D. Thesis*, The Saurashtra University Gujarat India, (2012), 1-6.
- 42- A. Fujishima, T.A. Roa and D.A. Tryk, *J. Photo Chem. Photobiol .C .Photochem. Rev.*, **1**, (2000), 1-21.
- 43- F. B. Hokins, R. Robson and H. Schaap, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8(1)**, (1972), 21-25.
- 44- S. D. Springer, A. Butler, *J. Inorg. Biochem.*, **148**, (2015), 22-26.
- 45- G. Valamary and R. Subbalaksmi, *Indian J. Appl. Res.* **3**, (2013), 43-49.
- 46- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. *Catal. Today*, **53**, (1999), 51-59.
- Osakada, *J. Organometallic Chem.*, **697(1)**, (2012), 23–32.
- 47- T. Mihelj, V. Tomasica, N. Biliskovb, F. Liu, *Spectrochim. Acta Part A*, **124**, (2014), 12–20.
- 48- M. H. Soliman, G. G. Mohamed, *Spectrochim. Acta Part A*, **107**, (2013), 8–15.
- 49-A. Bismibanu, B. Sundaresan, *Int. J. Sci. Technol.*, **2(10)**, (2014), 28-30.
- Gambhir, G. M. Spinksa, G. G. Wallace, *J. Name*, **1**, (2012), 1-3. .1
- 50- M. Montazerozohori, S. M. Jahromi, A. Naghiha, *J. Indust. Eng. Chem.*, **2127(10)**, (2014), 1-10.