



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية / كلية التربية

قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية وتقدير طيفي في
نماذج تحليلية لمعقدات بعض الايونات الفلزية مع ليكاندي
كاربوكسي فنيل ازو اميدازول الجديدة

رسالة قدمت

من قبل الطالبة (مكارم علي مهدي) إلى

عمادة كلية التربية - جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء / اللاعضوية

بكالوريوس علوم كيمياء - جامعة القادسية 2013-2014

إشراف

أ.م.د. ليث سمير جاسم

2019 م

أ.م.د. مسعود حسن محمد

1440 هـ

إقرار المشرفين على الرسالة

نُقر أن الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية وتقدير طيفي في نماذج تحليلية لمعقدات بعض الأيونات الفلزية مع ليكاندي كاربوكسي فنيل ازو اميدازول الجديدة) قد اشرفنا عليها في كلية التربية بجامعة القادسية وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في تخصص الكيمياء اللاعضوية

التوقيع:

المشرف: أ.م.د. مسلم حسن محمد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية التربية/ جامعة القادسية

التاريخ: 2019 / 1 / 10

التوقيع:

المشرف: أ.م.د. ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية التربية/ جامعة القادسية

التاريخ: 2019 / 1 / 10

إقرار رئيس القسم

بناء على التوصيات المقدمة من قبل المشرفين أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. شيما عدنان بهجت


المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2019 / 1 / 10

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة أننا اطلعنا على رسالة الموسومة ب(تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية وتقدير طيفي في نماذج تحليلية لمعدلات بعض الايونات الفلزية مع ليكثدي كاربوكسي فنيل ازو اميدازول الجديدة) وناقشنا الطالبة (مكارم علي مهدي) في محتوياتها بتاريخ 2019/2/18 وهي جديرة بالقبول للحصول على شهادة الماجستير في علوم الكيمياء تخصص كيمياء لاعضوية ودرجة (امتياز).

عضواً

التوقيع: 

الاسم: الدكتور محمد زغير الجلفي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة الكوفة/ كلية العلوم

التاريخ: 2019 /3/7

رئيس اللجنة

التوقيع: 

الاسم: الدكتور خالد جواد العادلي

اللقب العلمي: أستاذ

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: 2019 /3/7

عضواً ومشرفاً

التوقيع: 

الاسم: الدكتور مسلم حسن محمد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: 2019 /3/7

عضواً

التوقيع: 

الاسم: الدكتور حيدر عبيد جامل

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة القادسية/ كلية الصيدلة

التاريخ: 2019 /3/7

عضواً ومشرفاً

التوقيع: 

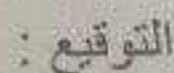
الاسم: الدكتور ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: 2019 /3/7

مصادقة عمادة كلية التربية

التوقيع: 

الاسم: الدكتور خالد جواد العادلي

اللقب العلمي: أستاذ

العنوان: عميد كلية التربية / جامعة القادسية

التاريخ: 2019 /3/7

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



﴿إِنَّ اللَّهَ يَرْزُقُ مَنْ يَشَاءُ بِغَيْرِ حِسَابٍ﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيُّ الْعَظِيمُ

﴿سورة آل عمران: من الآية ٣٧﴾

إلى أمي ...

إلى أبي ...

إلى إخوتي ...

إلى معلمي ...

والى كل من ساندني ولوبكلمة اهدي إليهم

جميعاً هذا الجهد المتواضع

الشكر والامتنان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد الانبياء والمرسلين سيدنا محمد (صلى الله

عليه وآله) وعلى آل بيته الطيبين الطاهرين واصحابه المنتجبين إلى يوم الدين.

بكل أمتناز وتقدير أتقدم بالشكر والامتنان إلى استاذي الفاضل أ.م.د. مسلم

حسن محمد و أ.م.د. ليث سمير جاسم لاقتراحهما موضوع البحث ودورهما القيم في

الإشراف طوال مدة البحث ولما أحاطاني به من تشجيع وتوجيه.

كما أقدم شكري وتقديري إلى استاذنا الفاضل أ.د. خالد العادلي لما أبداه من توجيهات

قيمة وسديدة ولم يبخل علينا بأي معلومه وكان سندنا لنا خلال مدة البحث.

كما يسرني إن أتقدم بالشكر الجزيل لعمادة كلية التربية ورناسة قسم الكيمياء وجميع

الأساتذة ومنتسبي القسم للمساعدة التي أبدوها لانجاز هذه الرسالة.

ويسرني ان اشكر زملائي وزميلاتي لما قدموه لي من دعم وتشجيع ومساعدة

طوال مدة البحث.

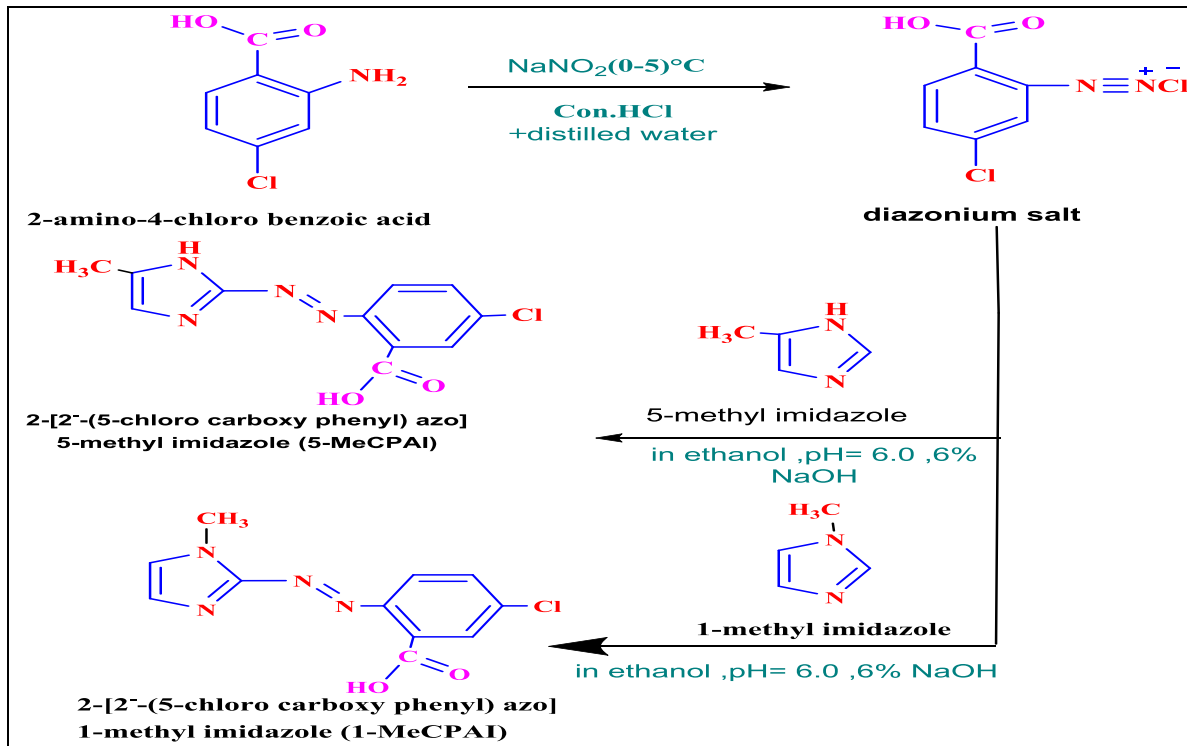
واخيراً أود ان اعبر عن عمق امتناني وشكري إلى كل من لم يذكر اسمه ممن

مد لي يد العون خلال مدة الدراسة والبحث.

الباحثة

الخلاصة :-

تضمنت المرحلة الاولى من البحث تحضير وتشخيص ليكاندات جديدة من نوع أزو أميدازول، بخطوتين الخطوة الأولى تحضير الليكاندات عن طريق ديدزة 2- أمينو-4-كلورو حامض البنزويك و تكوين ملح الديازونيوم الذي يدخل بدوره تفاعل الأزواج في الخطوة الثانية مع 5-methyl imidazole و methyl imidazole 1- كما في المخطط أدناه :-



شُخصت الليكاندات جميعاً بواسطة أطياف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ ، والأشعة تحت الحمراء FTIR، والأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV-Visible وتقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري المسعري التفاضلي (DSC) وحيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية المجهر الإلكتروني الماسح ذي المجال الانبعاثي (FESEM) إضافة الى التحليل الدقيق للعناصر (CHNS) كذلك وتم دراسة تأثير المذيب على الليكاندات المحضرة.



اما المرحلة الثانية من البحث فتم تحضير سلسلة من المعقدات الفلزية الصلبة لليكاندات أزو اميدازول مع الأيونات الفلزية الكروم(III) والكوبالت(III) والنيكل(II) والنحاس(II) والخاصين(II) وشُخصت جميع المعقدات الفلزية الصلبة بوساطة التقنيات أعلاه ، باستثناء أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لبعض المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة ، وقد تم استعمال مطياف الامتصاص الذري اللهبى، لغرض تعيين النسب المئوية للأيونات الفلزية في المعقدات المحضرة وكذلك تم دراسة الحساسية المغناطيسية .

دُرست خصائص السطح لكل من الليكاندات ومعقداتها الفلزية وهيئة السطوح وشكل وحجم الدقائق النانوية وتوزيع البلورات والتجمعات فيما بينها باستعمال تقنية (FESEM). كما تم دراسة التركيب البلوري وبعض الخصائص التركيبية مثل الطور البلوري، والحجم البلوري وحساب التباعد بين المستويات البلورية لليكاندات والمعقدات وذلك باستعمال تقنية الاشعة السينية(XRD).

اما المرحلة الثالثة من البحث فتمثلت بدراسة التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وإمكانية استعمالها في الجانب الطبي من خلال دراسة تأثيرها في تثبيط نمو جنس من البكتريا *Staphylococcus aureus* الموجبة لصبغة كرام (Gram Positive Bacteria) وبكتريا *Klebsilla pneumonia* لسالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria) وتعد هذه العزلات من المسببات للكثير من الأمراض الشائعة.

كما تم دراسة فحوصات سمية المركب (1-MeCPAI) على الخلايا البشرية لمرض السرطان البروستات وإمكانية استخدام هذا النوع من المركبات في الجانب الطبي والصيدلي بوصفه علاجاً جديداً ضد أنواع عديدة من السرطانات وذلك بمعاملتها مع خلايا بشرية مصابة بالسرطان لمعرفة تأثيرها، وأجريت هذه الدراسة في جامعة ملايا - كلية الطب - قسم الصيدلة - مركز التحري عن العلاجات الجديدة في ماليزيا. إذ تمت دراسة تأثير ليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) والمحضرة في الجزء العملي على خلايا سرطان



البروستات PC3 والخلايا السليمة لغرض بيان مدى فعاليتها السمية على خلايا جسم الانسان وامكانية استخدامها بوصفها علاجاً لمعالجة سرطان البروستات.

اما المرحلة الأخيرة من البحث فقد تم تطبيق أحد المركبات في مجال معالجة التلوث، اذ تضمنت تخليق هلاميات مائية متشابكة Poly(AA) ومترابكات بوليميرية هلامية مستندة لليكاند (1-MeCPAI) إذ حضر المترابك البوليميري Poly(AA-co-1-MeCPAI) باستعمال البلمرة بالجذور الحرة واستخدم N,N'-Methylenediacrylamide(MBA) بوصفه عاملاً متشابكاً و Potassium persulfate(KPS) بوصفها مادة بادئة للجذور الحرة.

شخصت ودرست الخواص التركيبية والسطحية والحرارية للمواد المحضرة بعدة تقنيات منها تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR) والمجهر الإلكتروني الماسح ذي المجال المنبعث (FESEM) بالإضافة الى تحليل المساحة السطحية والطبيعة المسامية للسطح (BET, BJH).

استعملت المترابكات البوليميرية الهلامية في دراسة امتزاز لايونات الفلزية من محاليلها المائية وذلك بهدف التوصل الى معرفة فعالية هذه الأسطح وإمكانية استعماله بوصفه مادة مازة لإزالة التلوث الحاصل بهذه الايونات، كما استعملت مطيافية الامتصاص الذري اللهيبي في تعيين كميات الامتزاز وبينت النتائج ان أيزوثيرمات الامتزاز على السطح الماز كانت من نوع (L) حسب تصنيف جيلز. كما تم دراسة امتزاز ايون الكروم(III) في درجات حرارية مختلفة (15, 25,30 °C) . وأظهرت النتائج ان عملية الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة أي ان عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة Endothermic Process، تم حساب التغير في القيم الترموديناميكية الاساسية لعملية الامتزاز كالأنثالبي (ΔH) و طاقة كس الحرارة (ΔG) والانتروبي (ΔS).

المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
	الفصل الأول / المقدمة	
1	مقدمة عامة	1-1
2	كيمياء الاميدازول	2-1
3	اهمية الاميدازول	3-1
5	ليكاندات الازو اميدازول	4-1
7	تحضير ليكاندات أزو اميدازول	5-1
9	طرائق تناسق ليكاندات أزو اميدازول	6-1
11	أهم المجالات التطبيقية لمركبات الازو اميدازول	7-1
16	الفعالية الحيوية	8-1
17	الامتزاز	9-1
19	العوامل التي تؤثر في عملية الامتزاز	10-1
20	أيزوثيرمات الامتزاز	11-1
21	أنواع الايزوثيرمات	12-1
21	ايزوثرم لانكماير	1-12-1
22	أيزوثيرم فرنديش	2-12-1
24	أيزوثيرم تمكن	3-12-1
24	التلوث بأيونات العناصر الفلزية	13-1
25	اهداف الدراسة	14-1
	الفصل الثاني / الجزء العملي	
27	المواد الكيماوية	1-2
28	الأجهزة المستعملة	2-2
29	تحضير الليكاند $[2-2]^{-2}$ (5- كلورو كاربوكسي فنيل) ازو-5- مثل اميدازول	3-2
31	تحضير الليكاند $[2-2]^{-2}$ (5- كلورو كاربوكسي فنيل) ازو-1- مثل اميدازول	4-2
32	تحضير المحاليل المنضمة	5-2

32	تحضير محاليل أملاح الفلزات	6-2
33	تحضير محاليل الليكاندين	7-2
33	تحديد الظروف الفضلى	8-2
33	تحديد المذيب الأفضل	1-8-2
34	تعيين التراكيز الفضلى	2-8-2
34	تحضير محاليل القياس الطيفي	9-2
34	تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعدّات الفلزية	10-2
35	النسبة المولية	11-2
35	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	12-2
36	تحضير المعدّات الفلزية الصلبة	13-2
36	القياسات الطيفية للمعدّات	14-2
37	الحساسية المغناطيسية	15-2
37	الفعالية الحيوية	16-2
37	فحوصات سمية الخلايا	17-2
37	خطوط الخلايا	1-17-2
38	تنمية خلايا الخط الخلوي السرطاني لسرطان البروستات PC3	2-17-2
39	اختبار صبغة MTT لفحص حيوية الخلايا	3-17-2
39	مبدأ الاختبار	1-3-17-2
40	طريقة عمل	2-3-17-2
40	تحضير الهلام المائي بولي (حامض الاكرليك)	18-2
41	تحضير الهلام المائي المتشابك (AA-co-1-MeCPAI)	19-2
42	تحليل السطح المحضر	20-2
43	أيزوثيرمات الامتزاز	21-2
43	تأثير درجة الحرارة في الامتزاز	22-2
	الفصل الثالث /النتائج والمناقشة	
44	المسح الطيفي لليكاندين (5-MeCPAI) و (1- MeCPAI) ومعدّاتها الفلزية	1-1-3
45	تحديد الظروف الفضلى	2-1-3

45	تعيين منحنيات المعايرة القياسية	1-2-1-3
47	تعيين النسبة المولية للمعقدات الفلزية	2-2-1-3
49	دراسة تأثير المذيب	3-1-3
50	أطياف الأشعة تحت الحمراء	4-1-3
55	أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$)	5-1-3
55	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (5-MeCPAI)	1-5-1-3
56	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمعقد Co(III)	2-5-1-3
58	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (1-MeCPAI)	3-5-1-3
59	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمعقد Zn(II)	4-5-1-3
60	أطياف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$)	6-1-3
60	تشخيص الليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI)	1-6-1-3
61	تشخيص الليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI)	2-6-1-3
62	قياسات الحساسية المغناطيسية	7-1-3
64	الاطياف الالكترونية لليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI)	8-1-3
65	معقدات الكروم (III)	1-8-1-3
66	معقدات الكوبالت (III)	2-8-1-3
66	معقدات النيكل (II)	3-8-1-3
67	معقدات النحاس (II)	4-8-1-3
67	معقدات الخارصين (II)	5-8-1-3
70	التحليل الدقيق للعناصر	9-1-3
71	التحاليل الحرارية	10-1-3
74	تحليل المجهر الالكتروني الماسح ذو المجال المنبعث	11-1-3
77	تحاليل حيود الأشعة السينية	12-1-3
81	الاشكال الفراغية المتوقعة لمعقدات الليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) قيد الدراسة	13-1-3

82	الفعالية الحيوية	1-2-3
85	فحوصات سمية الخلايا باستخدام طريقة (MTT)	2-2-3
86	تأثير الليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للبروستات PC3 وعلى الخلايا السليمة (WRL)	3-2-3
87	التركيز المثبط لنصف الخلايا (IC ₅₀)	4-2-3
89	تحليل المواد بتقنية FT-IR	1-3-3
89	تحليل سطح الهلام المائي المحضر بتقنية FT-IR	1-1-3-3
90	تحليل سطح المتراكب المحضر بتقنية FT-IR قبل الامتزاز	2-1-3-3
91	تحليل المتراكب بعد امتزاز ايونات الكروم الثلاثية	3-1-3-3
92	تحليل المساحة السطحية (BET, BJH)	2-3-3
96	حيود الاشعة السينية	3-3-3
97	المجهر الالكتروني الماسح ذي المجال المنبعث	4-3-3
99	تطبيق المتراكب المحضر في ازالة ايونات الكروم من المحلول المائي	5-3-3
99	زمن اتزان التركيز لنظام الامتزاز	1-5-3-3
100	أيزوثيرمات الامتزاز Cr(III) على سطح المتراكب	6-3-3
104	ثرموديناميكية العملية الامتزازية	7-3-3
108	الاستنتاجات	4-3
111	التوصيات	5-3
113	المصادر	

الإشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
الفصل الاول \ المقدمة		
17	المصطلحات الأساسية لعملية الامتزاز	1-1
18	صورة الامتزاز الفيزيائي	2-1
19	صورة الامتزاز الكيميائي	3-1
20	مخططات تصنيف جيلز للامتزاز	4-1
22	a: ايزوثيرم لانكماير للامتزاز b: الصورة الخطية للايزوثيرم	5-1
23	الصورة الخطية لايوثيرم فريندلش للامتزاز	6-1
الفصل الثاني \ الجزء العملي		
30	تحضير الليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI)	1-2
31	تحضير الليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI)	2-2
41	تحضير الهلام المائي المتشابك بولي (حامض الاكريليك)	3-2
42	خطوات تحضير الهلام المائي المتشابك (AA-co-1- MeCPAI)	4-2
الفصل الثالث \ النتائج والمناقشة		
46	العلاقة الخطية بين الامتصاصية وبين مدى التراكيز المختارة عند (λ_{max}) لكل من Cr(III) وCo(III) وNi(II) وCu(II) وZn(II) مع ليكاند (5-MeCPAI) عند pH=6	1-3
46	العلاقة الخطية بين الامتصاصية وبين مدى التراكيز المختارة عند (λ_{max}) لكل من Cr(III) وCo(III) وNi(II) وCu(II) وZn(II) مع ليكاند (1-MeCPAI) عند pH=6	2-3
48	منحنيات النسبة المولية عند (λ_{max}) لكل من Cr(III) وCo(III) وNi(II) وCu(II) وZn(II) مع الليكاند (5-MeCPAI)	3-3
48	منحنيات النسبة المولية عند (λ_{max}) لكل من Cr(III) وCo(III) وNi(II) وCu(II) وZn(II) مع الليكاند (1-MeCPAI)	4-3
49	أطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية لليكاند (5-MeCPAI) باستخدام مذيبات مختلفة	5-3
50	أطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية لليكاند (1-MeCPAI) باستخدام مذيبات مختلفة	6-3
52	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته مع الكروم (III) والكوبالت (III)	7-3
52	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات النيكل (II) والنحاس (II) والخاصين (II) لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI)	8-3
54	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته مع الكروم (III) والكوبالت (III)	9-3
55	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات النيكل (II) والنحاس (II) والخاصين (II) لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI)	10-3
56	طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (5-MeCPAI) في مذيب DMSO - d_6	11-3
57	طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الكوبالت (III) $[\text{Co}(\text{L}_1)_2]\cdot\text{Cl}$	12-3
59	طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (1-MeCPAI) في مذيب DMSO - d_6	13-3
60	طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الخاصين (II) $[\text{Zn}(\text{L}_2)_2]$	14-3
61	طيف $^{13}\text{C-NMR}$ لليكاند (5-MeCPAI) في مذيب DMSO - d_6	15-3

61	طيف C^{13} -NMR لليكاند (1-MeCPAI) في مذيب $DMSO - d_6$	16-3
68	طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) و معقداته الفلزية	17-3
69	طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) و معقداته الفلزية	18-3
72	التحلل الحراري لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته الفلزية	19-3
74	التحلل الحراري لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته الفلزية	20-3
76	صور FESEM لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته الفلزية	21-3
77	صور FESEM لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته الفلزية	22-3
79	طيف حيود الأشعة السينية لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) و معقداته الفلزية المحضرة	23-3
81	طيف حيود الأشعة السينية لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) و معقداته الفلزية المحضرة	24-3
82	الأشكال الفراغية المتوقعة لمعقدات الليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) قيد الدراسة	25-3
83	التأثير البايولوجي لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته المذابة في $DMSO$ وبتركيز 0.01 mg/ml على صنفين من البكتريا المرضية <i>S. aureus</i> و <i>Klebsilla pneumonia</i>	26-3
84	التأثير البايولوجي لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته المذابة في $DMSO$ وبتركيز 0.01 mg/ml على صنفين من البكتريا المرضية <i>S. aureus</i> و <i>Klebsilla pneumonia</i>	27-3
85	تأثير ليكاندات الازو اميدازول (1-MeCPAI) و (5-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية المحضرة على نمو البكتريا <i>S. aureus</i>	28-3
85	تأثير ليكاندات الازو اميدازول (1-MeCPAI) و (5-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية المحضرة على نمو البكتريا <i>Klebsilla pneumonia</i>	29-3
88	العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني البروستات PC3 ولوغار يتم التركيز لليكاند (1-MeCPAI)	30-3
92	طيف FTIR لكل من (a) هلام المائي (b) المترابك (c) امتزاز ايونات الكروم على السطح المترابك	31-3
93	أيزوثيرمات امتزاز-إبتزاز النتروجين للهلام المائي P(AA) وفقا لطريقة BET	32-3
94	توزيع الحجم المسامي للهلام المائي P(AA) وفقا لطريقة BJH	33-3
95	أيزوثيرمات امتزاز-إبتزاز النتروجين للمترابك P(AA-CO-1-MeCPAI) وفقا لطريقة BET	34-3
95	توزيع الحجم المسامي للمترابك P(AA-CO-1-MeCPAI) وفقا لطريقة BJH	35-3
97	طيف حيود الأشعة السينية (XRD) للهلام المائي ومترابه	36-3
98	صورة للمجهر الإلكتروني الماسح ذي المجال المنبعث (FESEM) للهلام المائي P(AA)	37-3
98	صورة للمجهر الإلكتروني الماسح ذي المجال المنبعث (FESEM) للمترابك P(AA-co-1-MeCPAI) عند قوى تكبيريه مختلفة	38-3
99	صورة للمجهر الإلكتروني الماسح ذي المجال المنبعث (FESEM) لامتزاز أيون Cr(III) على سطح الهلام المائي المترابك P(AA-co-1-MeCPAI) عند قوى تكبيريه مختلفة	39-3
101	أيزوثيرم الامتزاز ايونات الكروم الثلاثي الممتازة على سطح المترابك الماز عند درجة الحرارة $25^{\circ}C$	40-3
102	أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكروم (III) الممتازة على سطح المترابك الماز عند درجة الحرارة $20^{\circ}C$	41-3
103	أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكروم (III) الممتازة على سطح المترابك الماز عند درجة الحرارة $20^{\circ}C$	42-3
103	أيزوثيرم تمكن لامتزاز ايون الكروم (III) الممتازة على سطح المترابك الماز عند درجة الحرارة $20^{\circ}C$	43-3
104	أيزوثيرمات الامتزاز لـ Cr(III) على سطح المترابك عند درجات حرارية مختلفة	44-3



الجدول

الصفحة	العنوان	ت
الفصل الاول/ المقدمة		
21	انواع الايزوثيرمات الامتزاز	1-1
الفصل الثاني/ الجزء العملي		
29	أهم المواد الكيميائية المستخدمة في البحث	1-2
30	الاجهزة المستخدمة في هذه الدراسة	2-2
39	بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندين (MeCPAI-5) و (MeCPAI-1) ومعقداتهما الفلزية عند النسبة المولية 2:1 [L:M]	3-2
الفصل الثالث/ النتائج والمناقشة		
44	قيم الامتصاصية والطول الموجي الاعظم (λ_{\max}) والامتصاصية المولارية لكل من الليكاندين (5- MeCPAI) و (1- MeCPAI) ومعقداتها قيد الدراسة	1-3
46	الامتصاصية عند (λ_{\max}) للتركيز المختارة لمحاليل مفاعلة أيونات العناصر المحضرة مع ليكانداي الازو اميدازول (5- MeCPAI) و (1- MeCPAI)	2-3
48	قيم الامتصاصية لمحاليل المعقدات عند (λ_{\max}) المقابلة للنسبة المولية [الفلز: الليكاند] والتركيز الافضل لكل من الايون الفلزي و ليكاندين (5-MeAIBA) و (1-MeAIBA).	3-3
49	قيم الامتصاصية العظمى لليكاند (5- MeCPAI) باستخدام مذيبات مختلفة	4-3
50	قيم الامتصاصية العظمى لليكاند (1- MeCPAI) باستخدام مذيبات مختلفة	5-3
51	ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) و معقداته الفلزية	6-3
54	ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) و معقداته الفلزية	7-3
68	الأطيف الألكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتهجين للمعقدات الفلزية لليكاند (5-MeCPAI) قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر	8-3
69	الأطيف الألكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتهجين للمعقدات الفلزية لليكاند (1-MeCPAI) قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر	9-3
70	نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C H N) لكل من الليكاندات (5-MeCPAI) و-1 (MeCPAI) ومعقداتها المحضرة مع النسبة المئوية للايونات الفلزية قيد الدراسة المقاسة بجهاز الامتصاص الذري اللهبى	10-3
71	نتائج التحلل الحراري ليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	11-3
73	نتائج التحلل الحراري ليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	12-3

78	يوضح زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية وعرض القمم عند منتصف الشدة وقيم الحجم البلوري لكل من الليكاند 5-MeCPAI ومعقداته الفلزية	13-3
80	يوضح زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية وعرض القمم عند منتصف الشدة وقيم الحجم البلوري لكل من الليكاند 1-MeCPAI ومعقداته الفلزية	14-3
83	مدى تأثير ليكاند ازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته المذابة في DMSO وبتركيز (0.01) mg/ml على صنفين من البكتريا المرضية <i>S. aureus</i> و <i>klibsilla</i>	15-3
84	مدى تأثير ليكاند زو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته المذابة في DMSO وبتركيز (0.01) mg/ml على صنفين من البكتريا المرضية <i>S. aureus</i> و <i>klibsilla</i>	16-3
87	تأثير الليكاند (1-MeCPAI) على خلايا الخط الخلوي السرطاني للبروستات PC3 ومقارنتها مع خط الخلايا السليمة باستخدام اختبار MTT لنفس التركيز و لفترة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م	17-3
88	يبين العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC ₅₀) للمعقد الكوبلت (III) لخلايا الخط السرطاني للبروستات PC3 وخلايا الخط الاعتيادي (WRL-68)	18-3
89	قيم FT-IR للمجاميع الوظيفية للهلام المائي المحضر	19-3
91	قيم FT-IR للمجاميع الوظيفية لمتراكب المحضر	20-3
91	قيم FTIR للمجاميع الوظيفية لامتزاز لا يون الكروم (III) على سطح المتراكب الماز	21-3
96	تحليل المساحة السطحية لكل من P(AA) و P(AA-co-1-MeCPAI)	22-3
97	قيم زوايا الحيود و d-spacing والشدة النسبية لطيف حيود الاشعة السينية للهلام المائي ومتراكبه	23-3
102	معاملات الارتباط وثوابت ايزوثرمات لانكماير وفرندلش وتمكن لامتزاز ايون الكروم (III) الممتزة على سطح المتراكب الماز	24-3
103	تأثير درجة الحرارة في ازالة ايون Cr(III) من محلوله المائي عند درجات حرارية مختلفة	25-3
106	تأثير درجة الحرارة على أعلى كمية ممتزة لا يون Cr(III) الممتزة على سطح المتراكب الماز عند 20°C	26-3
107	الدوال الترموديناميكية لعملية امتزاز لامتزاز Cr(III) على سطح المتراكب الماز عند درجة حرارة 20°C	27-3

المختصرات

الرمز	التعريف
λ_{\max}	الطول الموجي الأعظم
μ_{eff}	العزم المغناطيسي المؤثر
Abs.	الامتصاصية
B.M	بور. مغناطون وهي وحدة قياس العزم المغناطيسي
CHNS	التحليل الكمي الدقيق للعناصر
D	معامل التصحيح
DDW	ماء مقطر لمرتين
DMF	ثنائي مثيل فورم أمايد
DMSO	ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت
DSC	التحلل التفاضلي المسعري
TGA	التحلل الحراري الوزني
FTIR	طيف الأشعة تحت الحمراء
FWHM	عرض القمم عند منتصف الشدة
$^1\text{H NMR}$	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي
IC50	التركيز المثبط النصفى
L:M	نسبة الفلز : الليكاند
m.p °	درجة الانصهار
PC3	خلايا الخط الخلوي السرطاني للبروستات
pH	الدالة الحامضية
UV-Visb	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية
WRL-68	الخلايا الاعتيادية
X_A	الحساسية الذرية
X_g	الحساسية الغرامية
X_M	الحساسية المولارية
XRD	حيود الأشعة السينية



3-(4,5- dimethylthiazol-2-y1)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide test	MTT
Ligand 2-[2 ⁻ -(5- chloro carboxy phenyl) azo] 5-methyl imidazole	5-MeCPAI
Ligand 2-[2 ⁻ -(5- chloro carboxy phenyl) azo] 1-methyl imidazole	1-MeCPAI
تحليل بروناور-ايميت-تيلر	BET
تحليل باريت-جوينر-هيلندا	BJH
التركيز عند زمن الاتزان	Ce
الحجم البلوري	D
المسافة بين المستويات المتعاقبة	d
المجهر الالكتروني الماسح-مجال الانبعاث	FESEM
الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية	IUPAC
ثابت التوازن	Keq
ثابت فريندلش التجريبي	K _F
ثابت لانكماير	k _L
بيرسلفات البوتاسيوم	KPS
مثلين ثنائي اكريل امايد	MBA
متعدد حامض الاكريليك	PAA
الدالة الحامضية	pH
متعدد	poly
كمية المادة الممتزة عند الاتزان	q _e
سعة الامتزاز القصوى	q _m
كمية المادة الممتزة عند زمن معين	q _t
الثابت العام للغازات	R
معامل الارتباط	R ²
درجة الحرارة	T
التغير في الطاقة الحرة	ΔG
التغير في الانثالبي	ΔH
التغير في الانتروبي	ΔS

General Introduction

ظهرت الكيمياء التناسقية في شكلها الحديث من حوالي اكثر من قرن من الزمان وعملية تحديد اساسيات الكيمياء التناسقية تعقدت بسبب البعد الزمني عن هذه الاحداث وقد بذلت جهوداً كبيرة لتحضير ووصف مانسميه الآن بالمعقدات التناسقية إذ كانت البداية في القرن التاسع عشر وبوساطة Wolcott Gibbs و Frederick genth عام 1857م ونشرت ابحاثهم على ما اسموه قواعد الأمونيا والكوبلت الذي وجه الانتباه لصنف من الأملاح التي لها اشكال واللوان جميلة إذ ان هذه المركبات اما عضوية او لاعضوية [1] وقد وُضعت عدة نظريات لوصف التآصر في المركبات التناسقية منها نظرية العالم الكيميائي Alfred Werner عام 1893 م ونظرية العالمان Lewis عام 1916 م و Sidgwick عام 1919م حول التآصر الكيميائي وغيرها من النظريات[2]، وقد تم تطبيق الكيمياء التناسقية على معقدات العناصر الانتقالية وكان لها اسهام في تحديد التركيب والتآصر لهذه المعقدات وعلى الرغم من حصول تقدم كبير في هذا المجال الا أنه لا يوجد ما يعادل عمل Warner والذي يعد من الأوائل الذين وضعوا ركيزة أساسية في مجال كيمياء المركبات التناسقية أو المعقدات الفلزية منذ افتراضه لنظريته المعروفة بأسم النظرية التناسقية عام 1891م التي مُنح عليها جائزة نوبل عام 1913 م في علم الكيمياء وقد استغلت هذه المركبات التناسقية في مجال الطب بوصفها ادوية مضادة للجراثيم والبكتريا والفطريات ومعظمها ضد الاورام السرطانية ، واستعملت بوصفها متحسسات في التفاعلات الضوئية المحفزة للملوثات المائية[3-6].

تنوعت استعمالات المركبات التناسقية بشكل كبير فهي تدخل في الكيمياء التحليلية ، وفي دراسة الحالة الصلبة للمواد الحفازة والبوليمرات غير العضوية ، اما في مجال الكيمياء اللاعضوية ، فقد اصبحت المركبات التناسقية عالما بنفسه لتنوع استعمالاته بشكل كبير ولهذا فانه مع كل مركب تناسقي ثروة جديدة للمعرفة العلمية في شتى مجالاتها [7-9].

تعد كواشف الأزو اميدازول والاميدازوليل ازو أحد كواشف الأزو غير متجانسة الحلقة إذ استخدمت هذه الكواشف بشكل واسع مؤخراً في الكثير من مجالات الكيمياء لا سيما في الطرق الطيفية والكهربائية [10] ودراسة خصائصه الالكترونية والضوئية [11] ، وكذلك لها تطبيقات في المجالات الطبية وذلك لأهميتها الحيوية ومنها مضادات للبكتريا والجراثيم ومضادات للسرطان [12-14] كما تم دراسته مشتقات الاميدازول في إزالة الاصباغ الاصطناعية من محاليل مائية بطريقة الامتزاز [15] ونظراً لتعلق دراستنا بمركبات الاميدازول ومشتقاته سوف نتطرق بشيء من التفصيل عن هذا النوع من المركبات .

Chemistry of Imidazole

1-2. كيمياء الاميدازول

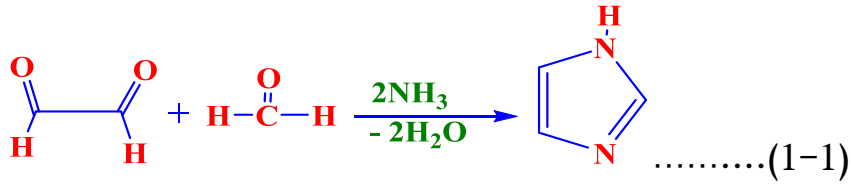
الاميدازول هو مركب كيميائي ذو حلقة خماسية غير متجانسة (Heterocyclic) ، يمتلك الصيغة الجزيئية $(C_3H_4N_2)$ والتي تسمى 1,3-Diazole وصيغته التركيبية موضحة في ادناه :-



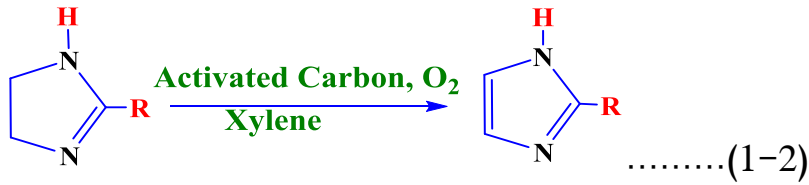
1H-imidazole

يشير مصطلح الاميدازول أيضاً الى عائلة واسعة من المشتقات وهي مادة بيضاء اللون ، صلبة ، متبلورة ، تذوب في الماء ، درجة انصهارها $(90^{\circ}C)$ [16]، يشابه الاميدازول في تركيبه الكيميائي البرميدين وذلك لاحتواء كلا الحلقتين غير المتجانستين على ذرتي نترجين هجينين في تركيبها الداخلي [17، 18] .

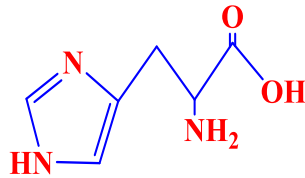
تم تحضير الاميدازول لأول مرة عام (1858) من قبل العالم Debus Heirrich وذلك بتفاعل الغليكسال مع الفورمالديهايد بوجود الامونيا [19، 20] كما في المعادلة (1 - 1)



كما تم تحضير الإמידازول على وفق ما ورد في الدراسات السابقة [21] وذلك من تحويل مشتق الإמידازولين الى الإמידازول بوجود الكاربون المنشط ونظام الاوكسجين كما في المعادلة (2-1) الموضحة ادناه: -



تعد كيمياء الاميدازول ذات ارتباط وثيق وواسع مع فعالية العقاقير وهذا دليل على فعاليتها الحيوية والدوائية، إذا يدخل الاميدازول في تركيب العديد من المنتجات الطبيعية والعقاقير الطبية [22] مثلا حلقة الاميدازول الموجودة في هرمون الهستيدين [23]. وكما موضح في ادناه :-



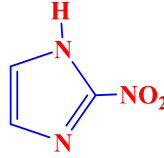
2-amino-3-(1H-imidazol-4-yl)propanoic acid

The Importance of Imidazole

3-1. اهمية الاميدازول

يعد الاميدازول نوعاً مهماً من المركبات الاروماتية غير متجانسة الحلقة اذ يدخل في العديد من المجالات منها الكيميائي والبيولوجي وذلك بسبب الخاصية العلاجية العالية للاميدازول والمدى الواسع لأدويتها السريرية إذ اتجه الباحثون الى تحضير عدد كبير من العلاجات الكيميائية ومنها مضادات السرطان و مضادات التخثر ومضادات الالتهابات مضادات الجراثيم ومضادات السكري والملاريا [12,

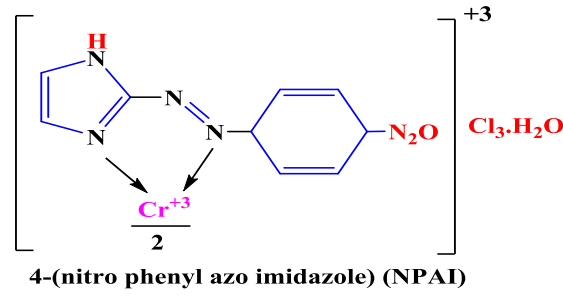
[24] ومضادات للفيروسات ومضادات الاكتئاب [25]، ويلاحظ أن المضاد الحيوي آزاميسين ما هو إلا 2-نيتروإيميدازول الذي تم تخليقه من 2-أمينوإيدازول وحامض النتروز المنظم من حيث الدالة الحامضية وكبريتات النحاس [26]. وفي ادناه الصيغة التركيبية للنيتروإيدازول هي :-



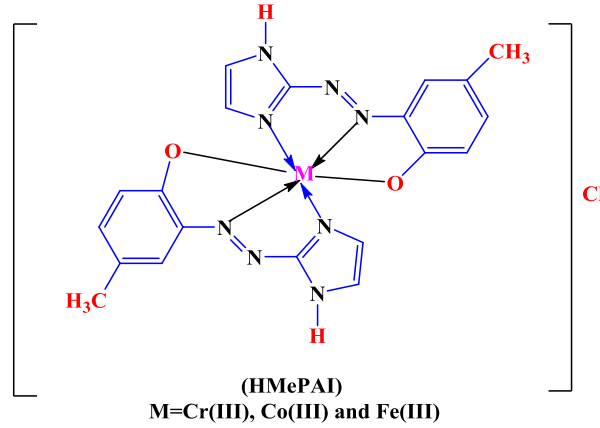
2-nitro-1H-imidazole

استعملت مشتقات الازو إيدازول والاميدازوليل ازو في دراسة التفكك الضوئي والثبات الحراري للمعقدات من خلال حساب القيم الحركية و المتغيرات الترموديناميكية [27، 28] ، للكواشف الازو إيدازول والاميدازوليل ازو فعالية حيوية عالية بسبب وجود حلقة الاميدازول والتي تحتوي في تركيبها على ذرتي نيتروجين وكذلك تتميز بفعالية كيميائية لامتلاكها مجاميع مهمة مثل الأزوميثين AZO methene (-C=N-) ومجموعة الازو إيمين (-N=N-) التي تساعدها في التناسق مع الايونات الفلزية المختلفة [29]. وعليه فقد نالت دراسة معقدات الازو إيدازول والاميدازوليل ازو ومشتقاته حيزاً واسعاً في مجال الكيمياء الحياتية والتحليلية والصناعية واستعملت في مجال الطب بوصفها كواشف مضادة للسرطان [30].

تكون مركبات الازو إيدازول غير المتجانسة حلقة معقدات ملونة مع العديد من الأيونات الفلزية في محاليلها المائية وغير مائية [31] وغالبا ماتسلك هذه المركبات كليكاندات ثنائية السن وذلك لارتباطها مع الأيون الفلزي وباصرتين تناسقيتين من خلال ذرة النتروجين N لحلقة الاميدازول غير متجانسة وذرة النتروجين مجموعة الازو الجسرية والبعيدة عن الحلقة المذكورة من جهة ثانية ، وتصنف هذه المركبات ضمن الكواشف العضوية الحاوية على اربع ذرات نتروجين بنظام التعاقب (Conjugated System) من خلال اواصر π [32, 33].



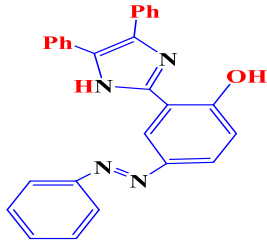
تتفاعل مركبات آزو الاميدازول مع العديد من الأيونات الفلزية مكونة معقدات كيليتية مستقرة ذات ألوان واضحة، لذا استعملت في التعيين الطيفي للعديد من هذه الأيونات مثال على ذلك استعمال الباحث حسين ليكاند صبغة آزو اميدازول 2 - [2⁻ - (1- هايدروكسي - 4 - ميثيل فنيل) آزو] - إمدازول [34] لدراسة الخواص الطيفية والحرارية لسلسلة من المعقدات الفلزية كما موضح ادناه:



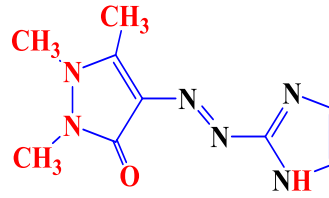
Azo Imidazole Ligands

4-1. ليكاندات الازو اميدازول

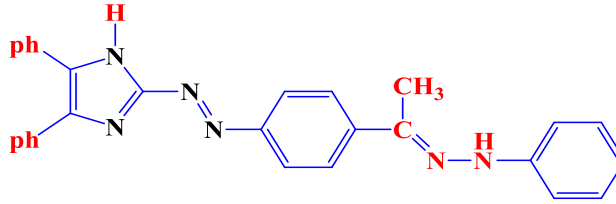
يتصف هذا النوع من الليكاندات باحتوائه على حلقة غير متجانسة يدخل في تركيبها ذرتي نيتروجين مغايرتين وسنذكر البعض منها على سبيل المثال الليكاند 2-[4- سلفوأمايد فنيل) آزو]-4،5- ثنائي فنيل إمدازول (4-SuBAI) [35] والليكاند 2-[4-امينو انتي بايرين) آزو]-4،5- (4-ميثوكسي فنيل) إمدازول (AAMPI) [36] و الليكاند 4،5-ثنائي مثل 2-[3-(E)-1- (2- فنيل هايدرازونو) اثيل) فنيل) آزو] إمدازول (DPDPIH) [37] والليكاند 2-[4-انتي بايرينيل) آزو] اميدازول (4-APAA) [38] و الليكاند 2-[4،5-ثنائي فنيل إمدازوليل)] 4- (فنيل دايزانيل) فينول [39] وغيرها من المشتقات الاخرى . ونوضح في ادناه الصيغ التركيبية لليكاندات المذكورة سلفا:-



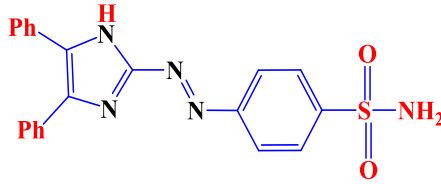
2-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)-4-(phenyldiazenyl)phenol



2-[(4-antipyrinyl)azo]imidazole (4-APAA)

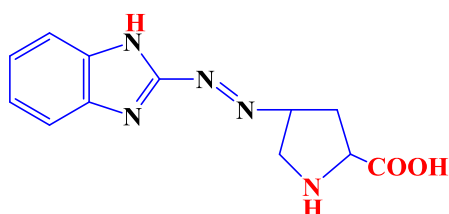


4,5-dimethyl-2-(((E)-1-(2-phenylhydrazono)ethyl)phenyl)diazenyl)-1H-imidazole (DPDPIH)

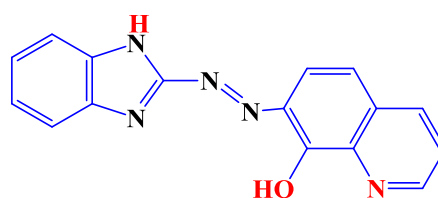


2-[(4-Amino antipyrin azo)-4,5-bis(4-methoxy phenyl)-1H-imidazole (AAMPI)

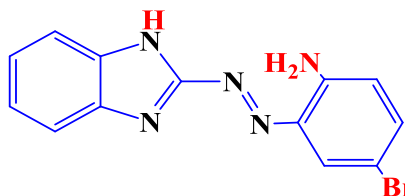
قد تلتحم حلقة الاميدازول مع حلقة بنزين كما في الليكاند 4- [2- (بنزاميدازوليل) آزو] برولين
 (BMP) [40] والليكاند 2- [(2- بنزاميدازول) آزو] 4- برومو انيلين (BIABA) [41] والليكاند 2-
 [(2-بنزاميدازوليل آزو)]-5-امينوفينول (BIAAP) [42] والليكاند 7- [(2- بنزاميدازوليل) آزو] 8-
 هيدروكسي كوينولين (BIAHQ) [43] والليكاند 2-2- [(بنزاميدازوليل) آزو] 4,6- ثنائي كلورو فينول
 (BIADCIP) [44] والموضحة صيغهما التركيبية في أدناه:-



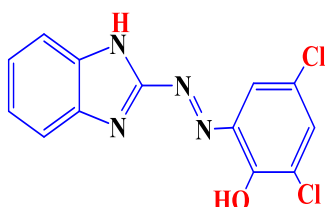
4-[(2-benzimidazolyl)azo] proline
(BMP)



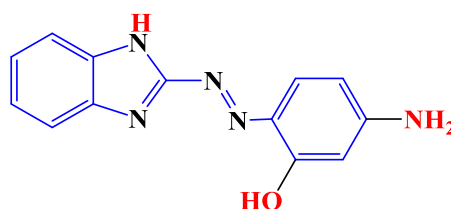
7-[(2-Benzimidazolyl)azo] 8-Hydroxy Quinoline
(BIAHQ)



2-[(2-Benzimidazolyl)azo]-4-bromo aniline.
BIABA



2-[(2-Benzimidazolyl)azo]-4,6-dichloro phenol
(BIADCIP)



2-[(2-(benzimidazolyl)azo)-5-Amino phenol
(BIAAP)

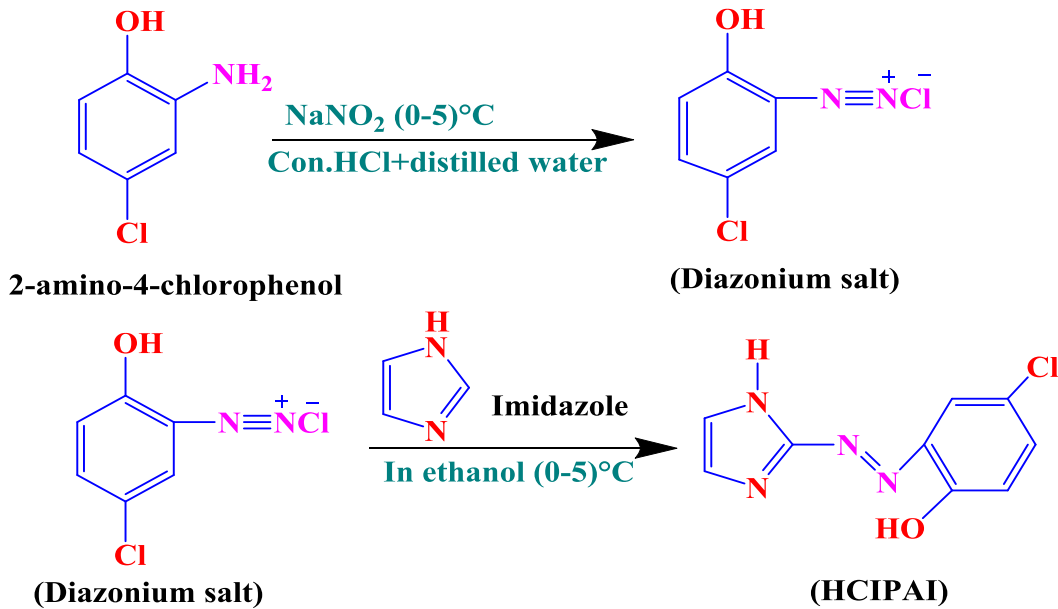
Preparation of Azo Imidazole Ligands

5-1. تحضير ليكاندات آزو اميدازول

لقيت ليكاندات الآزو اميدازول اهتماما كبيرا من قبل الكثير من الباحثين بسبب فعالية وقابلية الإيميدازول على التناسق إضافة إلى إسهامه في تفاعلات الأزواج لمركبات الآزو عند مفاعلة ملح الدايازونيوم (Diazonium salt) ذو الخواص الألكتروفيلية والتي تمكنه من الاقتران (Coupling) مع حلقة الإيميدازول ذات الكثافة الألكترونية العالية عند الموقع (2) وفي محلول قاعدي ضعيف، إذ تم من خلال حسابات الكثافة الإلكترونية والتي اوضحت إن الهجوم الألكتروفيلي على جزيئة الإيميدازول يقع عند الموقعين 2 و 4 للجزيئة غير متجانسة الحلقة لذلك وبالاعتماد على ما سبق ذكره فقد تم تحضير الكثير من ليكاندات الآزو إيميدازول أو مشتقاته من خلال ازواج ملح الدايازونيوم الناتج من ازوتة الأمينات الأروماتية المتجانسة وغير المتجانسة مع جزيئة الإيميدازول المعوضة عند الموقع 2 [45, 46].

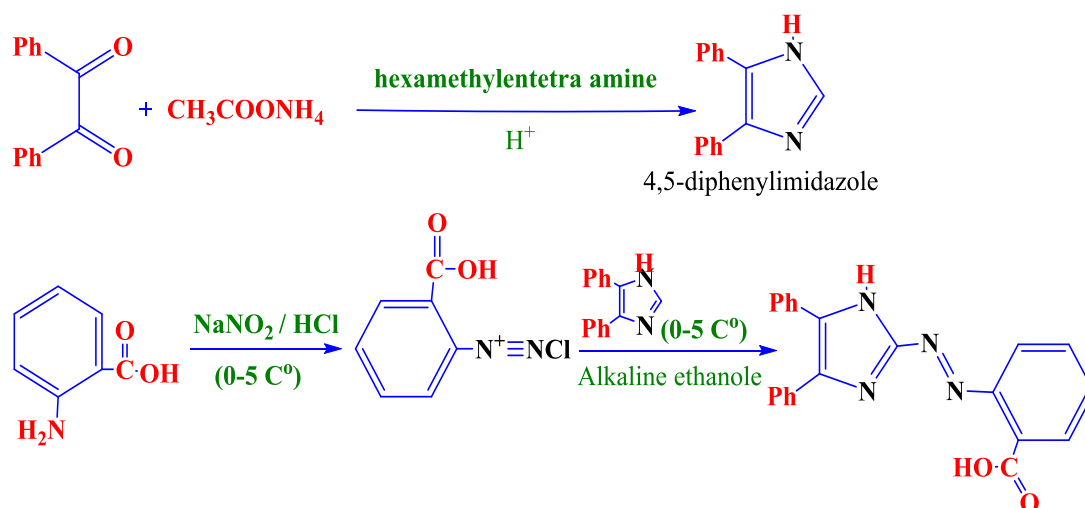
لقد بينت الأدبيات أن طريقة التحضير التقليدية لملاح الديازونيوم الناتج من أزوتة الأمين الأروماتي بوجود نترت الصوديوم في وسط حامضي معدني في الغالب يعقبها إزواج الملح الناتج مع مكونة الإزواج والتي تمثل حلقة الإמידازول أو مشتقاتها المختلفة في المواقع (4أو5) من الحلقة المذكورة في الوسط القاعدي هي الطريقة الأبسط والأصح في تحضير ليكاندات الأزواميدازول [47].

وفي دراسات حديثة للعادلي وجماعته [48] تم تحضير مجموعة من ليكاندات الأزواميدازول منها تحضير الليكاند 2-2- (1-هايدروكسي-4-كلورو فنييل) أزوا-إميدازول (HCIPAI) في خطوتي الأزوتة (Diazotization) والازدواج (Coupling) الموضحتين في أدناه :-



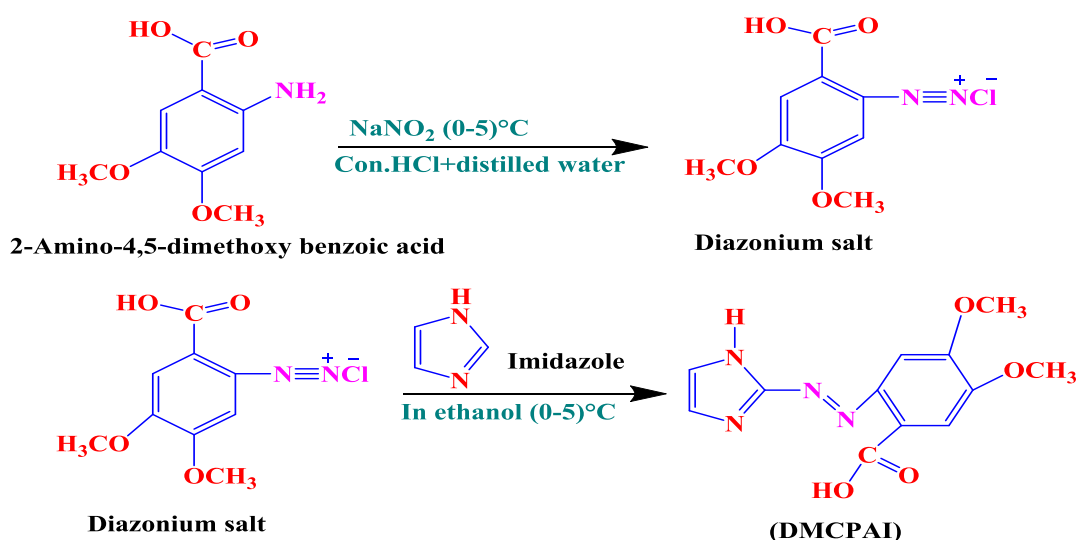
كذلك قامت الباحثة حوراء [49] بتحضير الليكاند 2-2-(كاربوكسي فنييل (أزوا) إيمدازول (CPI) كما

في التفاعل أدناه :-



وفي دراسة أخرى للعادلي وجماعته [50] تم تحضير الليكاند [2- (4,5-ثنائي ميثوكسي

كاربوكسي فنيل)ازو] - اميدازول (DMCPAI) .



6-1. طرائق تناسق ليكاندات أزو اميدازول

Consistency Methods of Azo Imidazole Ligands

تتباين اساليب التناسق لهذا النوع من الليكاندات تبعا لظروف التفاعل بينها وبين الايون الفلزّي مع

الاخذ بنظر الاعتبار طبيعة المجاميع المعوضة وموقعها على الحلقة المرتبطة بجسر الازو ، عندما

لايمتلك هذا النوع من الليكاندات مجاميع فعالة معوضة في الموقع اورثو على الحلقة غير المتجانسة فان

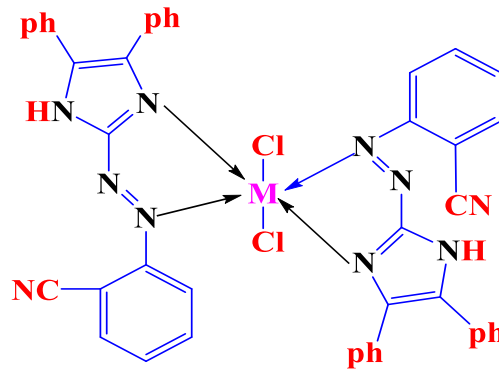
هذه الليكاندات تسلك سلوكا ثنائي السن ، اذ يتم تناسقها عن طريق ذرة النيتروجين الهجينة في الحلقة الخماسية ونيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن هذه الحلقات . فضلا عن ذلك فان هذا النوع من الليكاندات يستطيع ان يسلك سلوكا ثلاثي السن عندما يتم الارتباط عن طريق مواقع التناسق المذكورة مع المجاميع المعوضة في الموقع اورثو التي من المهم ان يكون لديها القدرة على التناسق [51].

ان السلوك ثنائي السن لهذا النوع من الليكاندات الذي يمكن تمثيله بالمعادن المتكونة من تفاعل

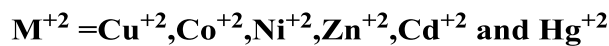
2-[2-(سيانو فنيل) ازو]-5,4-ثنائي فنيل اميدازول (2-CyBAI) مع ايونات الكوبلت (II) والنيكل

(II) والنحاس (II) والخاصين (II) والكادميوم (II) والزنك (II) [52] ولقد اقترحت الصيغة التركيبية

الآتية للمركبات المحضرة :



2-[2-(2-Cyano phenyl) azo] -4,5-diphenyl imidazol



لقد اقترح الباحث فرحان [53] ان تناسق الليكاند 2-4-ميثوكسي فنيل دايزينيل-فنيل-دايزينيل]-

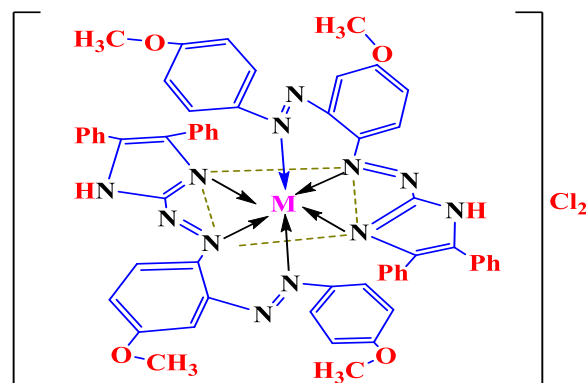
5,4-ثنائي فنيل-1H-اميدازول مع ايونات الكوبالت (II) والنحاس (II) يكون من نوع ثلاثي السن ،

حيث شخضت مواقع التناسق بواسطة اطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية -المرئية والتحليل

الدقيق للعناصر (C.H.N) فضلا عن قياسات التوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية . وقد

اظهرت هذه النتائج ان نسبة الفلز الى الليكاند هي [2:1] والصيغة الاتية توضح الشكل ثماني السطوح

المقترح للمعادن المحضرة :-



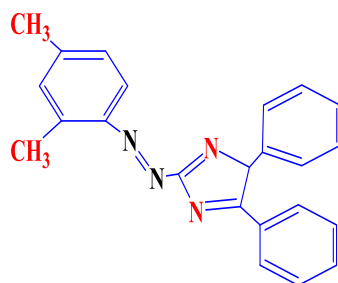
M(II)=Co and Cu

2-(4-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)diazanyl-phenyl-diazenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole

7-1. أهم المجالات التطبيقية لمركبات الازو اميدازول

The most important applied fields of azo imidazole Compounds

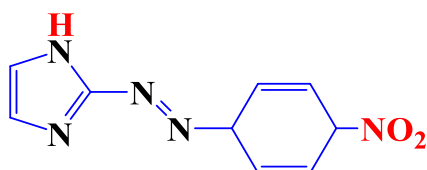
تمتاز مركبات الازو اميدازول بندرتها مقارنة مع المركبات الازو غير متجانسة الحلقة الاخرى ، وقد تعددت فوائد هذه الليكاندات تبعا لاختلاف السلوك الفيزيائي والكيميائي لها ، لذا استعملت في العديد من المجالات اذ اعطى بعضاً منها نتائج مهمة في مجال الكيمياء التحليلية عند استغلال صفة الألوان السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها مع الايونات الفلزية في محاليلها المائية والعضوية إذ بينت الدراسة [54] امكانية أستعمال اليكاند 2-[4,2(ثنائي مثيل فنيل) أزو]-5,4-ثنائي فنيل أميدازول أزو والموضحة صيغته التركيبية في أدناه في تقدير كميات قليلة جداً من أيون النيكل الثنائي في المحاليل المائية وكانت الطريقة الطيفية حساسة وسريعة وسهلة عند درجة حرارة الغرفة.



2[(2,4dimethyl phenyl)azo]-4,5diphenyl imidazole azo(DMPAI)

كما تم استخلاص بعض ايونات العناصر الانتقالية مثل النحاس (II) من المحاليل المائية باستعمال

الكاشف 4-[نايترو فنيل ازو]-أميدازول [55] والموضحة صيغته التركيبية في ادناه :-

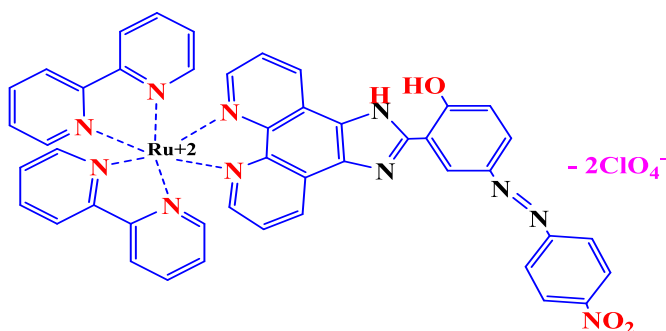


4-[Nitro phenyl azo]-imidazole

كما قام الباحثان Hamid Khanmohammadi و Khatereh Rezaeian [56] بتحضير

معقد للاميدازول ودراسة خواصه بوصفها كمتحسسات للكشف النوعي عن الأيونات غير العضوية وكما

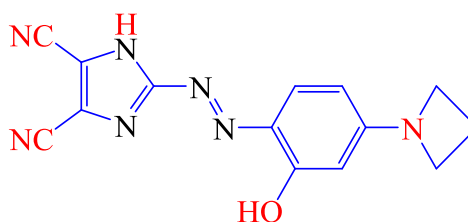
موضح في ادناه :-



واستعملت ليكاندات الازو اميدازول في مجال البصريات الفيزيائية ومثال في ذلك الليكاند 2-

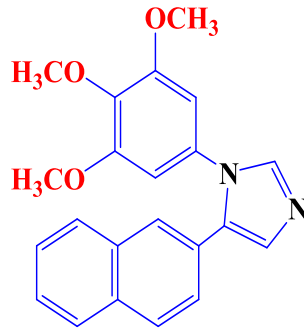
(4,5-dicyano-1-H-imidazolylazo)-5-N,N-diethylaminophenol المبينة صيغتها ادناه

:-[57]



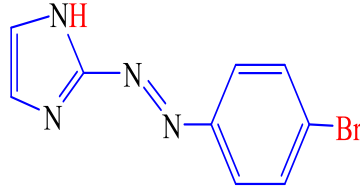
2-(4,5-dicyano-1-H-imidazolylazo)-5-N,N-diethylaminophenol

اما في مجال الطب فقد بينت دراسة إستعمال مركبات الآزو إמידازول بوصفها مضادات للسرطان وذلك لتكوينها معقدات مع أيونات العناصر الإنتقالية التي لها القدرة على الإرتباط مع قواعد DNA من نوع N-N كيليتية [58، 59]، وقد عُرِفَت العديد من مركبات الاميدازول باستعمالاتها الواسعة في المجالات الطبية والعقاقيرية ، إذ استعملت مضادات للالتهابات (Anti-Inflammatory) ومضادات للبكتريا (Antibacterials) والفطريات [60] ومضادات للأورام (Anti-Neoplastic Activity) [61]، [62] ومضادات للتجلط (Anticoagulants) [63] وظهر المركب 2-نفتالين-1-(3,4,5)- ثلاثي ميثوكسي فنل (-H1-اميدازول [64] فعالية كبيرة ضد سرطان الخلايا اللمفاوية



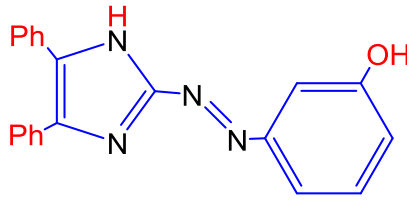
5-(naphthalen-2-yl)-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1H-imidazole

كما وجد لبعض من هذه المركبات حيزا للتطبيق في الحقل الصناعي إذ اثبت جدارته في مجال صباغة الألياف الصناعية منها أو الطبيعية فقد بينت دراسة [65] كفاءة مجموعة من أصباغ الآزو إמידازول ومعقداتها لبعض الأيونات الفلزية منها النيكل (II) والنحاس (II) في صباغة الألياف القطنية نظراً لما تتميز به من ألوان زاهية وقد لوحظ أن ألوان هذه الليكاند ومعقداتها المحضرة تتميز بالوان ثابتة وذات مقاومه عاليه للغسل والمنظفات وضوء الشمس والاحتكاك ونذكر منها الليكاند 2-[(4-برومو فنيل آزو)- إמידازول (4-BrPAIM) ذو الصيغة التركيبية الآتية:-



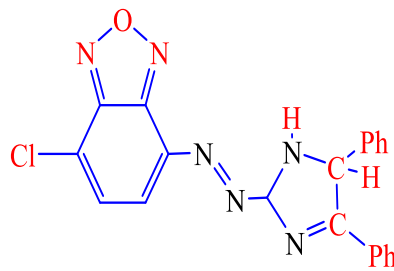
(E)-2-((4-bromophenyl)diazenyl)-1H-imidazole

كما قامت الباحثة سعاد [66] بدراسة الامتزاز وحركية الصبغة 2-[(3-هيدروكسي فنيل)ازو]-4-5،
5-ثنائي فنيل اميدازول والاستفاد منها في ازالة الصبغة من مواقع التلوث.



2-[(3-hydroxy phenyl)azo]-4,5-diphenylimidazole

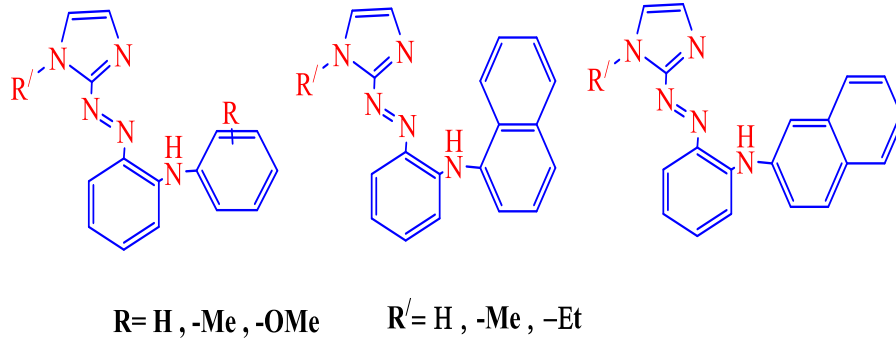
اتجهت العديد من البحوث الى دراسة الفعالية البيولوجية للمركبات غير المتجانسة الحلقة ومنها
المركبات المشتقة من الاميدازول على انواع من الكائنات الدقيقة كالفيروسات [67] والبكتريا
والفطريات [68]. كما قامت الباحثة رحاب الحسني [69] بتحضير مركب الازو اميدازول ودراسة فعاليته
على الفطريات .



4-[7-Chloro-2,13-benzoxadiazole)azo]-4,5-diphenylimidazole

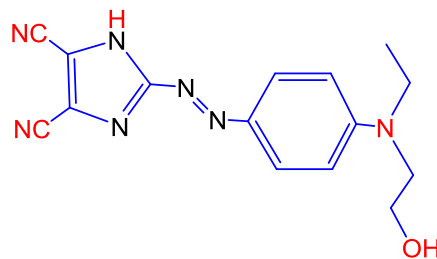
أجريت فحوصات سمية لأحد مشتقات الاميدازول على الخلايا البشرية وإمكانية استعمالها أدوية
لمرض السرطان إذ درست خلايا مصابة بالسرطان وأخرى سليمة لغرض المقارنة ومن ثم استعمال هذا
النوع من المركبات في مجال الطب والصيدلة بوصفه دواءً ضد أنواع عديدة من السرطانات [70، 71]

وقد شجعت الخصائص العلاجية العالية لهذه المركبات الباحثين الكيميائيين على التوسع في دراسة وتحضير الكثير من مشتقات الاميدازول لما لها من فائدة طبية وعلاجية واسعة جداً، فمثلا تم دراسة سلسلة من مركبات الأزو اميدازول المحضرة ونشاطها كمرکبات دوائية جيدة لمرض السل [72].



تركز اهتمام الباحثين على تحضير مشتقات الاميدازول لما تمتلكه هذه المركبات من اهمية تطبيقية في مختلف المجالات خاصة الطبية إذ تستعمل هذه المركبات بوصفها مضادات لمرض السكري [73] وكما تدخل في تركيب بعض مبيدات الحشرات والطفيليات [74] وكذلك تم دراسة فعاليتها البايولوجية على يرقات البعوض [75] ودراسة تأثيره بوصفه مضاداً للأكسدة في كبد الفئران [76]. إن وجود المجاميع المعوضة في هذه الحلقات تزيد من فعاليتها كمضادات للبكتيريا (*Staphylococcus aureus* , *Escherichia coli*) [77].

كما استعملت في ازالة المعادن الموجودة في المياه عن طريقة الامتزاز [78] وفي تحضير عقاقير دوائية بشكل بوليمرات خطية [79] إذ تم تحضير هلاميات ودراسة الخواص الكهروضوئية التي تحتوي على الأزو اميدازول ومثال المركب



2-[(4-(ethyl(2-hydroxyethyl)amino) phenyl)diazonyl]-4,5-dicyano-1H-imidazole (IZ)

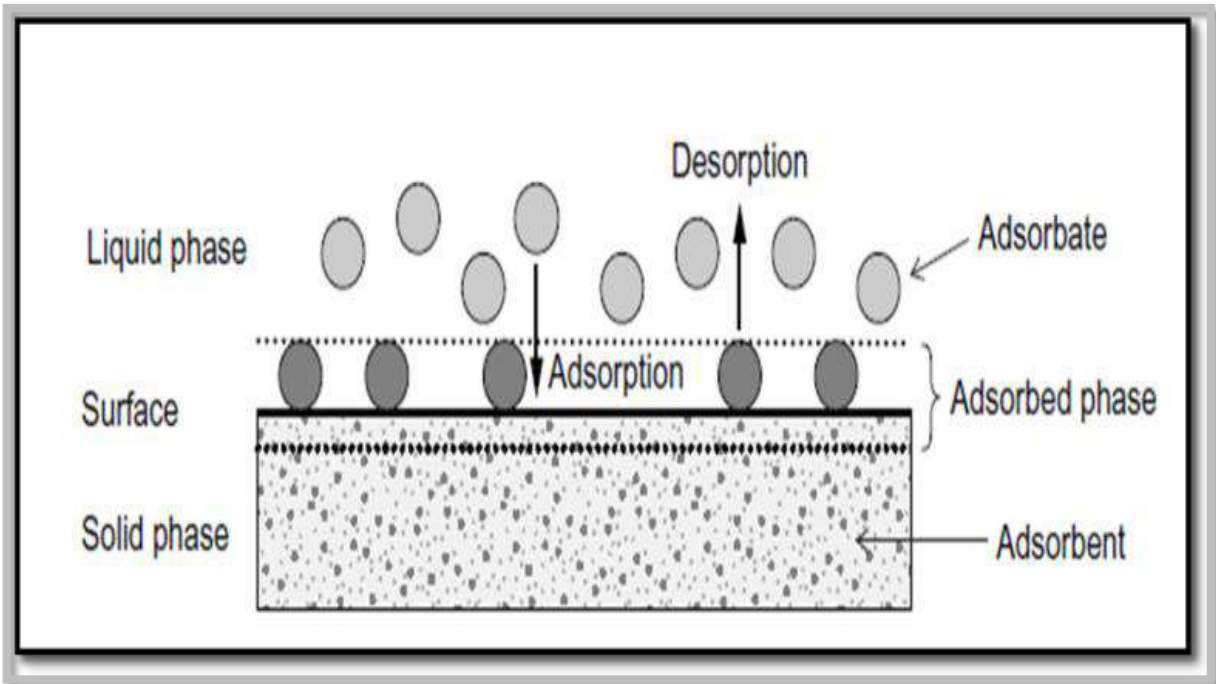
تحظى دراسة الفعالية الحيوية بمكانة مهمة بالنسبة الى الكثير من المركبات الكيميائية ، اذ ان الكثير من هذه المركبات تؤثر بشكل فعال في حيوية ونمو العديد من البكتريا . فالبكتريا المرضية يمكن تعريفها بانها كائنات مجهرية ذات خلايا مفردة بدائية النواة (prokaryotes)، اذ تتخذ اشكالا متعددة فمنها الكروية والعصوية واللولبية [80]، وتقسّم البكتريا المرضية الى مجموعتين اعتمادا على استجابتها او عدم استجابتها لصبغة كرام التفريقية (Gram strain)، منها الموجبة (Gram positive)، ومثالها (staphylococcus)، والأخرى السالبة (Gram negative) ، ومثاله (Escherichia coli) [81].

أوضحت الكثير من الدراسات بأن الكثير من المركبات العضوية واللاعضوية تؤثر بشكل فاعل في حيوية كثير من الكائنات الحية بما فيها البكتريا . وفي الأونة الأخيرة آتجهت معظم الدراسات الحديثة الى دراسة الفعالية التنشيطية لهذه المركبات على البكتريا المرضية ، إذ نالت الكواشف العضوية عناية الباحثين نظراً لاحتوائها على ذرات النتروجين والكبريت والاكسجين التي تؤهل تلك الكواشف للإرتباط بمختلف العناصر التي تسهم في تشبيط الفعالية البايولوجية لأصناف متعددة من البكتريا والفطريات وقد حظيت مركبات الأميدازول بهذا الإهتمام [82-85] ، ويعدّ الأميدازول من الكواشف المهمة الموجودة في كثير من الأنظمة البايولوجية والتي تجهز مواقع أرتباط قوية وكافية للأيونات الفلزية [86]. وفي دراسات حديثة [87، 88، 89] اجريت فحوصات حيوية وسمية للمركبات اللاعضوية على الخلايا البشرية و إمكانية استعمالها أدوية إلى جانب المضادات الحيوية علاجاً لمرض السرطان وعليه تم دراسة خلايا مصابة بالسرطان و أخرى حية لغرض المقارنة و إمكانية استعمال هذا النوع من المركبات في مجال الطب و الصيدلة بوصفه دواءً ضد أنواع عديدة من السرطانات مثل سرطان الكبد وسرطان الثدي وسرطان البروستات .

Adsorption

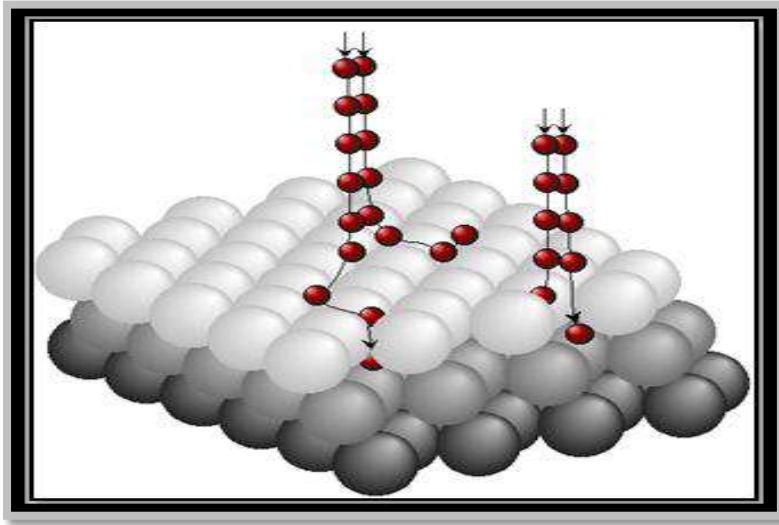
1-9. الامتزاز

يعرف الامتزاز بأنه تجمع دقائق مادة بشكل جزيئات او ذرات او أيونات على سطح مادة أخرى [90]. ان المادة التي تجري عليها عملية الامتزاز تدعى بالمادة الممتزة (Adsorbate) اما المادة أو السطح الذي يقوم بعملية الامتزاز يدعى بالسطح الماز (Adsorbent) [91] والعملية المعاكسة للامتزاز فهي عملية الابتزاز او المغادرة (Desorption) إذ تغادر المادة المتجمعة على السطح الصلب بعد تفاعلها عائدة الى الطور الذي كانت فيه قبل الامتزاز وكثيراً ما تحدث عمليتي الامتزاز (Adsorption) والامتصاص (Absorption) على السطح معا فيطلق عليهما (Sorption) [92]. والامتزاز يمكن ان يكون احادي الجزيئة (Unimolecular Adsorption)، اي تكون طبقة جزيئية واحدة فقط من المادة الممتزة على السطح الماز، او يكون متعدد الطبقات (Multimolecular Adsorption)، اي تكون عدد من الطبقات للمادة الممتزة على السطح الماز [93]. يمكن توضيح المصطلحات الأساسية لعملية الامتزاز في الشكل الآتي [94]:



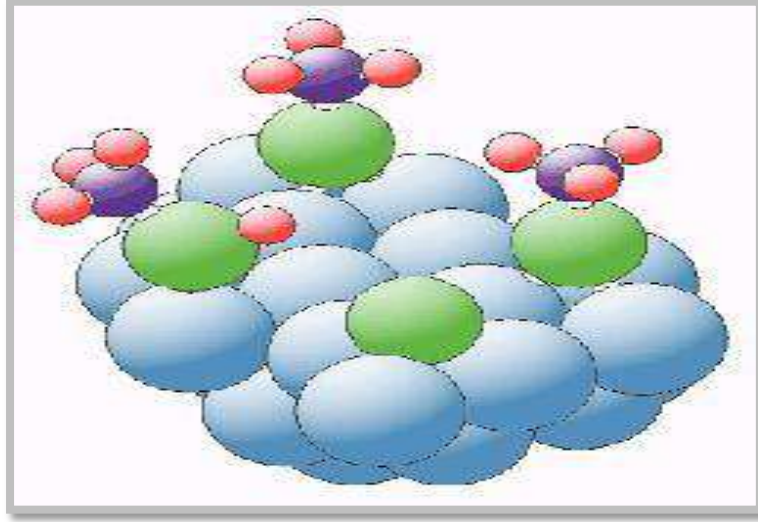
الشكل (1-1) المصطلحات الأساسية لعملية الامتزاز

يوجد نوعان من الامتزاز : النوع الاول هو الامتزاز الفيزيائي (Physical adsorption) ويحدث هذا النوع من الامتزاز على سطوح بعض المواد الخاملة في عملية الامتزاز بسبب تشبع ذراتها الكترونيا وذلك نتيجة للاواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها. ويتم الامتزاز في مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي او ما يسمى بقوى فاندرفالز (Vander Walls Force). وهو غير انتقائي (non-selective) ويحدث بكفاءة عند درجات الحرارة الاعتيادية . ومما يميز هذا النوع من الامتزاز المحتوى الحراري الذي يقدر باقل من (40kJ/mol^{-1}) [95].



شكل (2-1) الامتزاز الفيزيائي [96]

والنوع الاخر من الامتزاز هو الامتزاز الكيميائي (Chemisorption). ويحدث هذا النوع من الامتزاز على سطوح المواد النشطة في عملية الامتزاز وذلك لعدم تشبع ذراتها الكترونياً، وفي هذا النوع من الامتزاز يميل السطح الى تكوين اواصر كيميائية مع الذرات او الجزيئات التي تمتز على السطح، وتمتاز بالانتقائية (selectivity) فهو يحدث على سطح معين عند توفر الظروف المناسب من ضغط ودرجة الحرارة. ان حرارة الامتزاز لهذا النوع تكون اكبر بكثير من حرارة الامتزاز الفيزيائي اذ تكون اكبر من (80kJ/mol^{-1}) [99-97].



شكل (1-3) الامتزاز الكيميائي [100]

10-1. العوامل التي تؤثر في عملية الامتزاز [99، 101، 102]

Factors Influencing the Adsorption Process

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Nature of Adsorbate | 1- طبيعة المادة الممتزة |
| Nature of Adsorbent | 2- طبيعة المادة المازة |
| Initial Concentration of the Adsorbate | 3- التركيز الابتدائي للمادة الممتزة |
| Temperature Effect | 4- تأثير درجة الحرارة |
| Effect of pH | 5- تأثير الدالة الحامضية |
| Solvent of Effect | 6- تأثير المذيب |

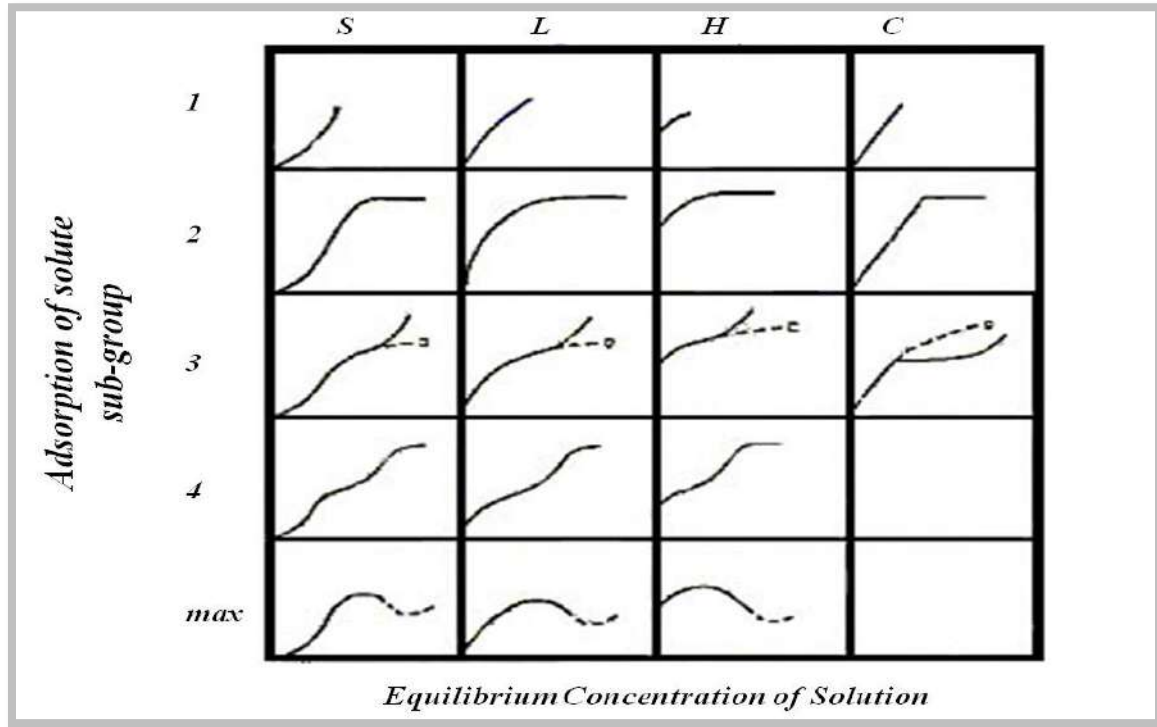
Adsorption isotherms

11-1. أيزوثيرمات الامتزاز

تدعى العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما وتركيز الاتزان (في حالة المحلول) او الضغط (في حالة الغاز) للمادة الممتزة عند درجة حرارة ثابتة بايزوثيرم الامتزاز . وتوجد عدة اشكال

من ايزوثيرمات الامتزاز تمكننا من الحصول على قيم الدوال الترموديناميكية الخاصة بالامتزاز وايضا توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز وغيرها من المعلومات [103].

إذ صنف العالم جيلز [104، 105] ايزوثيرمات الامتزاز من المحاليل على السطوح الصلبة الى اربعة انماط معتمدا على الميل الاولي (Initial Slope) للامتزاز وهي (S,L,H,C) اعتمادا على مقاطعها الابتدائية ويوجد ضمن هذه الاصناف الاربعة تصنيفات ثانوية (1,2,3,4,max) اعتمادا على الزيادة في تركيز المذاب كما في الشكل (4-1).



الشكل (4-1) تصنيف جيلز للامتزاز

يشير الصنف (S) إلى أن المذيب قد يعاني امتزازاً شديداً على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز، إما الصنف (L) فيكون توجه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح كما أن الإمتزاز يكون أحادي الطبقة. ويلحظ الصنف (H) في المحاليل المخففة جداً وكذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليمرات، وأخيرا يشير الصنف (C) إلى حصول

امتزاز كيميائي إذ يوجد في هذا الصنف حاجزاً ثابتاً (Constant partition) بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى.

Types of Isotherms

12-1. أنواع الايزوثيرمات

هناك انواع عديدة من الايزوثيرمات درست من قبل عدد من العلماء

جدول (1-1) أنواع آيزوثيرمات الامتزاز [106]

Isotherm	Applications
Langmuir	physical and chemical adsorption
Freundlich	physical and chemical adsorption
Temkin	chemical adsorption

Langmuir Isotherm

1-12-1. ايزوثيرم لانكماير

يفترض أيزوثيرم لانكماير أن الجزيئات تمتز على عدد ثابت من مواقع الامتزاز على سطح المادة المازة، هذه المواقع تكون متكافئة طاقياً، وكل موقع يمكن أن تشغله جزيئة ممتزة واحدة فقط، وأن هذه الجزيئات الممتزة على السطح لا تتداخل مع بعضها ولا مع الجزيئات الأخرى الموجودة في المحاليل وبذلك فان طبقة واحدة (Monolayer) من الجزيئات الممتزة سوف تتشكل على سطح المادة المازة [107]. ويمكن التعبير عن أيزوثيرم لانكماير رياضياً على النحو الآتي [108]:

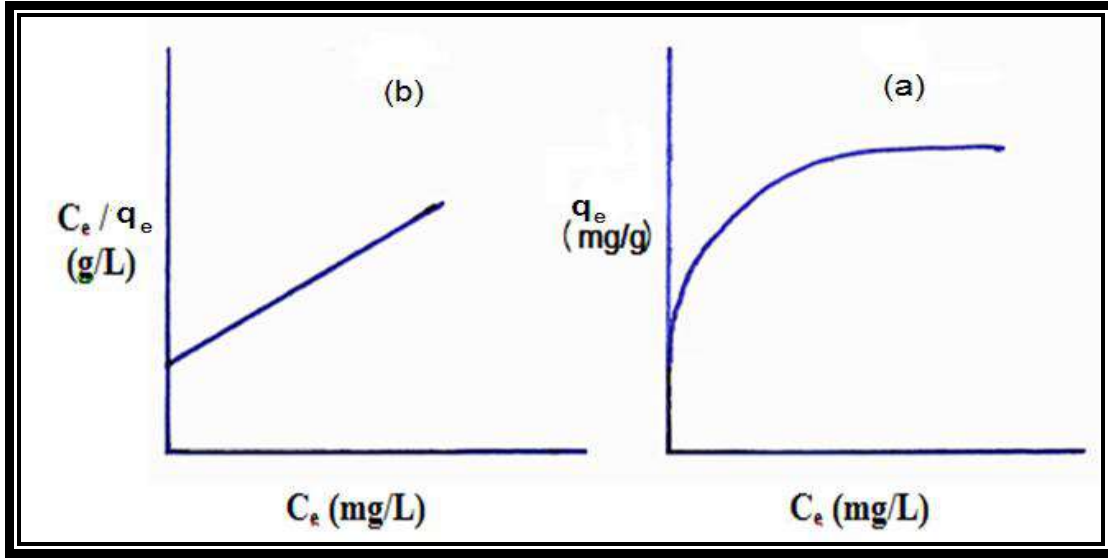
$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad \text{----- (3-1)}$$

إذ أن C_e التركيز المتبقي، q_e ، q_m سعة الامتزاز عند الاتزان وسعة الامتزاز القصوى على التوالي،

K_L ثابت لانكماير. أما الشكل الخطي لمعادلة أيزوثيرم لانكماير فيكون على وفق المعادلة الآتية :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) \cdot C_e \quad \text{-----(4-1)}$$

وهذه هي الصيغة الخطية لمعادلة لانكماير، إذ إن (C_e) يمثل تركيز المادة عند الأتزان (mg/L) و (q_e) تمثل كمية المادة الممتزة (mg/g) و (q_m, K_L) ثابت لانكماير التجريبية (K_L) ثابت الاتزان بين سرعتي الامتزاز والابتزاز و q_m أعظم كمية امتزاز التي تحسب من ميل وتقاطع الخط المستقيم عندما (C_e) تساوي صفراً، ويرسم (C_e/q_e) مقابل (C_e) نحصل على خط مستقيم ميله $(1/q_m)$ وتقاطعته $(1/K_L \cdot q_m)$ كما هو موضح في الشكل (5-1).



شكل (5-1) a: ايزوثيرم لانكماير للامتزاز b: الصورة الخطية للايزوثيرم

Freundlich Isotherm

1-12-2. ايزوثيرم فرنديش

اقترح العالم الالمانى فرنديش وجود علاقة تجريبية بين تركيز المذاب على السطح الممتز وتركيز

المذاب في السائل وكما يأتي :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{----- (5-1)}$$

إذ ان :

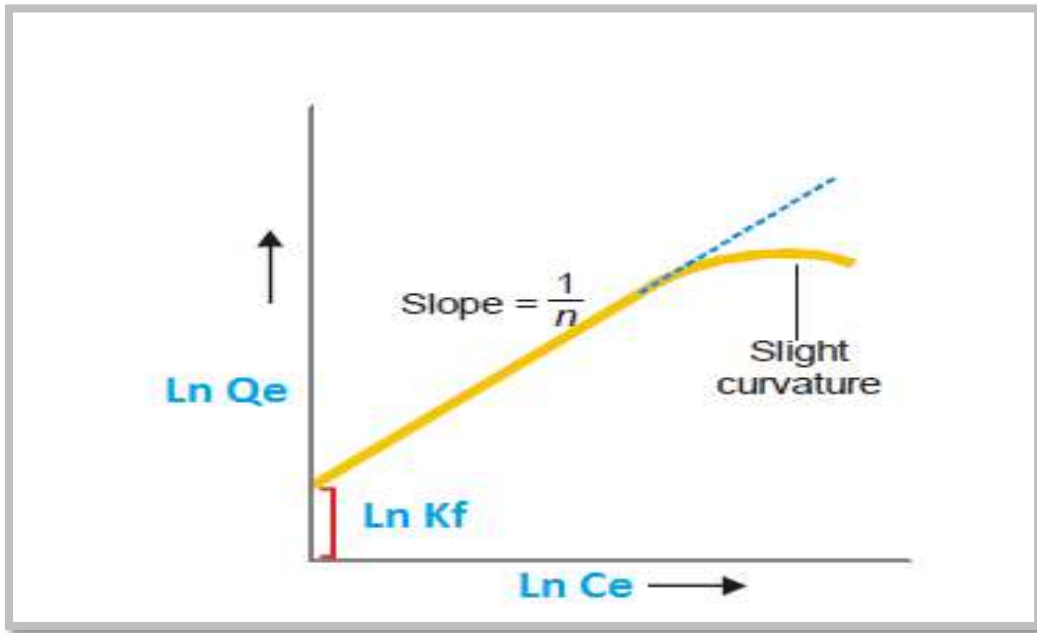
Q_e = كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g) ، C_e = تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)
و n , K_f = ثوابت فريندلش ، تعتمد قيمتهما على طبيعة المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة.

ونستطيع الحصول على ثوابت فريندلش من اخذ Ln لكلا الطرفين للمعادلة (1-17) فتصبح على

النحو الاتي:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{-----} \quad (6-1)$$

وهذه المعادلة بشكل عام يمكن تمثيلها على شكل منحنى من خلال رسم $\ln Q$ مقابل $\ln C_e$ نحصل على خط مستقيم ميله يمثل $\frac{1}{n}$ وتقاطعه $\ln K_f$ ، في التراكيز الواطئة، اما في التراكيز العالية (الضغط العالي في حالة الغازات) يحصل انحناء طفيفاً عن الخط المستقيم وخاصة في الدرجات الحرارة العالية، [111، 112] كما في الشكل (6-1).



الشكل (6-1): الخطية لايزوثيرم فريندلش للامتزاز

Temkin Isotherm

درس كل من Tempkin and Pyzhev تأثير بعض التداخلات غير المباشرة بين السطح الماز والمادة الممتزة على أيزوثيرمات الامتزاز، واقترحا بأن النقصان بحرارة الامتزاز يكون خطياً وليس لوغاريتمياً نتيجة الى تداخلات الجزئيات الممتزة مع السطح الماز، إذ يشخص الامتزاز بالتوزيع المتساوي لطاقات التآصر binding energies، وصعوداً الى بعض طاقات التآصر القصوى، يمكن التعبير عن علاقتة الرياضية على النحو الآتي [113]:

$$q_e = B \ln (K_T \cdot C_e) \quad \text{-----} \quad (7-1)$$

ويمكن لتعبير عن المعادلة بالشكل الخطي وعلى النحو الآتي:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad \text{-----} \quad (8-1)$$

إذ أن K_T هو ثابت التوازن للتآصر ، B هو ثابت تمكن والذي يمكن ايجاده من المعادلة الاتية :

$$B = \frac{RT}{b} \quad \text{-----} \quad (9-1)$$

b : حرارة الامتزاز (J/mol) , R : ثابت الغازات (8.314J/K.mol) , T : درجة الحرارة المطلقة (K)

Pollution of metal element ions

13-1. التلوث بأيونات العناصر الفلزية

لاتزال ازالة العناصر الفلزية مثل أيونات العناصر السامة والنفايات المعدنية تشكل خطورة كبيرة من الناحية البيولوجية على صحة الانسان والبيئة حيث تعد اغلب العناصر الفلزية ذات سمية عالية وغير قابلة للتحلل، وان وجود أيونات العناصر الفلزية في البيئة المائية شائع بسبب النشاطات الصناعية وهذا يدعو الى القلق الشديد لان العديد منها ذات سمية عالية اذا تجاوزت الحد المسموح بها، كما ان عدم تحللها يعمل على تراكمها وزيادة تركيزها. ان التطور الحاصل في الصناعات العصرية ادى الى زيادة

جدية في تلوث البيئة لان نصف هذه المعادن السامة ينتشر في البيئة بكميات تشكل خطراً على صحة البشر مسببة امراض سرطانية[114، 115]. ان اهم مصادر التلوث بايونات العناصر الفلزية هي النشاطات الصناعية وتشمل : النفايات القادمة من مياه الصرف الصحي والصناعات المعدنية وعمليات الدباغة والطلاء الكهربائي وصناعة البطاريات وغيرها من النشاطات الاخرى[116-118].

1-14. اهداف الدراسة

ان الهدف من هذه الدراسة يمكن تلخيصه بالمحاور الآتية :

1. تحضير ليكاندين لصبغة أزو اميدازول مع عدد من المعقدات الفلزية المشتقة منها وذلك من تفاعل أملاح أيونات كل من الكروم(III) والكوبالت(III) والنيكل(II) والنحاس(II) والخاصين(II).
2. دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الليكاندات ومعقداتها الفلزية والتشخيص بالوسائل الطيفية والتحليلية المتوفرة مثل التحليل الدقيق للعناصر(CHNS) وحساب نسبة الفلز في معقده وتسجيل أطياف كل من الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis.) وأطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي(C^{13}, H^1-NMR) مشفوعة بنتائج المعيارية المغناطيسية والتي تساعد في اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات التناسقية المحضرة.
3. دراسة الثبات الحراري لليكاندات المحضرة و معقداتها الفلزية من خلال استخدام تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري المسعري(DSC).
4. دراسة خصائص السطح لكل من الليكاندات ومعقداتها الفلزية وهيئة السطوح شكل وحجم الدقائق النانوية وتوزيع البلورات والتجمعات فيما بينها باستعمال تقنية مجهر المسح الإلكتروني ذي المجال المنبعث (FESEM).

5. دراسة التركيب البلوري وبعض الخصائص التركيبية مثل الطور البلوري، والحجم البلوري وحساب التباعد بين المستويات البلورية D-Spacing بين الليكاندات والمعقدات وذلك باستعمال تقنية الأشعة السينية (XRD).

6. دراسة التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وإمكانية استعمالها في الجانب الطبي من خلال تأثيرها في تثبيط نمو اصناف مختلفة من البكتريا *Staphylococcus aureus* الموجبة لصبغة كرام (Gram Positive Bacteria) وبكتريا *Klebsilla pneumonia* السالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria). المسببة للكثير من الامراض الشائعة .

7. دراسة الفحوصات الحيوية و السمية للليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) المحضر على خلايا بشرية مصابة بسرطان البروستات و اخرى اعتيادية ، وإمكانية استعمال هذا الليكاند في مجال الطب علاجاً ضد سرطان البروستات

8. تحضير المترابك Poly (AA-co-1-MeCPAI) بوصفه سطحاً مازاً ، واستعماله في امتزاز الملوثات (أيونات Cr^{+3}) من محاليلها المائية ودراسة ظروف الامتزاز المختلفة من درجة حرارة وزمن امتزاز، وإيجاد الدوال الترموديناميكية ($\Delta G, \Delta S, \Delta H$) لعملية الامتزاز، وقد استخدمت عدة تقنيات لغرض تحليل السطح لكل من الهلام المائي والمترابك من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، مطيافية حيود الأشعة السينية (XRD)، تقنية المجهر الإلكتروني الماسح ذو المجال المنبعث (FESEM) تحليل المساحة السطحية والطبيعة المسامية للسطح (BET, BJH).

Expeimental part

الجزء العملي

Chemical Materials

1-2. المواد الكيميائية

يوضح الجدول (1-2) أهم المواد الكيميائية المستعملة في الدراسة ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة

له.

جدول (1 - 2) :- أهم المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة

No	Substance	Structure formulw	M.Wt	Company	Purity%
1	1-Methylimidazole	C ₄ H ₆ N ₂	82.106	Cheng Du Micy Chemical Co Lid	99
2	5-Methylimidazole	C ₄ H ₆ N ₂	82.106	Cheng Du Micy Chemical Co Lid	98
3	2-Amino-4-chloro benzoic acid	C ₇ H ₆ NO ₂ Cl	171.58	Bide pharmatech Ltd	98
4	Ammonium acetate	CH ₃ CO ₂ NH ₄	77.075	Fluka	99
5	Sodium hydroxid	NaOH	40	Fluka	98
6	Sodium nitrite	NaNO ₂	69	Merck	99
7	Chromium chloride Hexahydrate	CrCl ₃ .6H ₂ O	266.5	Merck	99
8	Cobalt (II) chloride hexahydrate	CoCl ₂ . 6H ₂ O	237.93	Merck	99.9
9	Nickel(II) chloride hexahydrate	Ni Cl ₂ . 6H ₂ O	237.71	Merck	98
10	Copper (II)chloride dehydrate	CuCl ₂ .2H ₂ O	170.58	Merck	98
11	Zinc(II) chloride	Zn Cl ₂	132.29	Merck	99
12	Hydrochloric acid	HCl	36.5	B.D.H	37
13	Methanol	CH ₃ OH	32.04	Scharlau	99.9
14	Ethanol Absolute	C ₂ H ₅ OH	46.07	Scharlau	99.9
15	Dimethyl sulfoxide(DMSO)	C ₂ H ₆ SO	78.13	B.D.H	98
16	Dimethyl formamide(DMF)	C ₃ H ₇ NO	73.09	MERCK	99.5
17	Diethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	74.12	GCC	99.9
18	N,N'-Methylene- bis-acrylamide(MBA)	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂	154.15	Sigma Alderich	99.0
19	Acrylic acid	C ₃ H ₄ O ₂	72.06	HI media	99
20	Potassium Persulfate	K ₂ S ₂ O ₈	720.32	Fluka	99.9
21	Nitrogen Gas	N ₂	28	Xinrui	---



Instruments

2-2. الاجهزة المستخدمة

يوضح الجدول (2-2) الاجهزة الكيميائية المستخدمة في الدراسة.

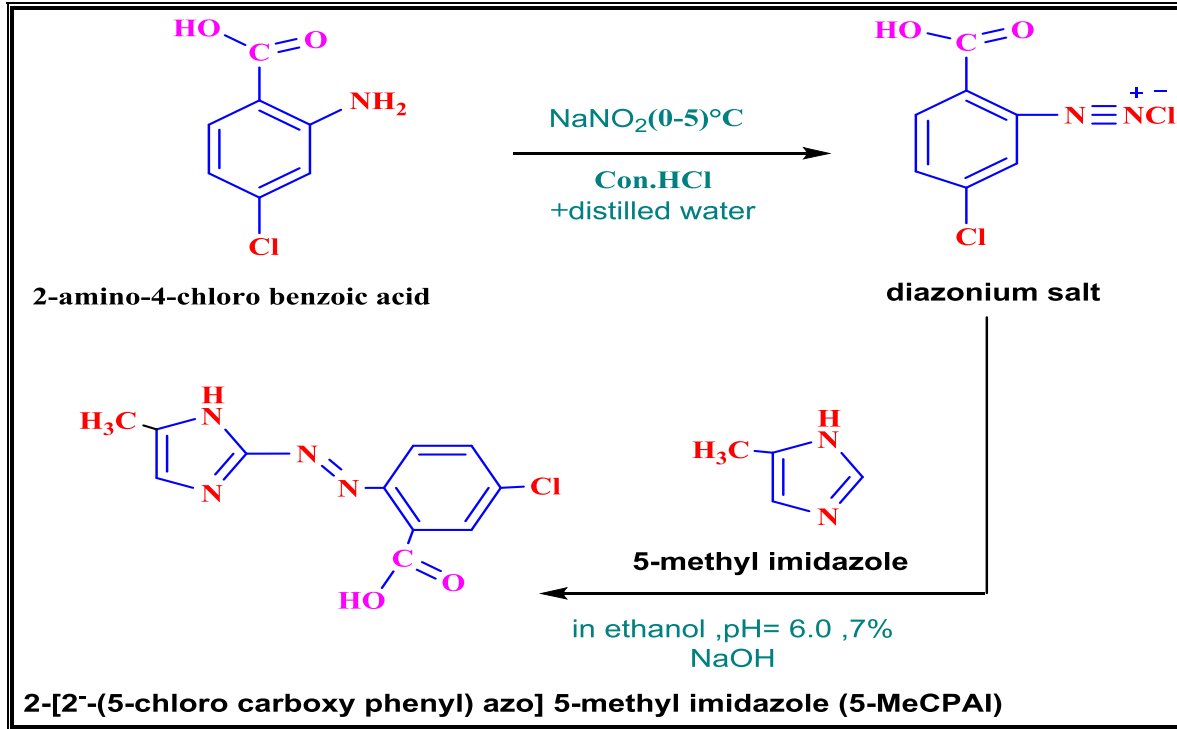
جدول (2-2) الاجهزة المستخدمة في هذه الدراسة

No	Instrument	Model and Company supplied	Work place
1	FTIR spectrophotometer	8500, Shimadzu, Japan	University of Al-Qadisiyah
2	Field-Emission Scanning electron microscope (FE-SEM)	MIRA3, TESCAN, Czech	Ferdowsi University of Masshad-Iran
3	¹ H- ¹³ C NMR Spectrophotometer	Bruker,400MHz,AC-300F 300MHz	AL al-Bayt University- Gordan, Ferdowsi University of Masshad-Iran
4	X-Ray diffraction (XRD)	D2 Phaser Bruker AXS Gmbh,Germany	University of Baghdad-Iraq
5	CHNS	EA-034,mth	AL al-Bayt University- Gordan
6	T.G.A	Perkin Elmer, USA	University of Al-Muthanna-Iraq
7	UV-Visible Spectrophotometer double Beam	UV-1650, Shimadzu, Japan	University of Al-Qadisiyah-Iraq
8	Balance Magnetic Susceptibility	M.S.B Auto	AL-Nahrain University-Iraq
9	Atomic absorption spectrophotometer	AA-6300 Shimadzu, Japan	University of Baghdad-Iraq
10	Hot plate stirrer	LMS-1003 Labtech, Korea	University of Al-Qadisiyah-Iraq
11	Differential scanning calorimetry	DSC 131 Evo, Setaram France	University of Al-Muthanna-Iraq
12	vacuum oven	K-VO27 K&K, Korea	University of Al-Qadisiyah-Iraq
13	Water Bath	K-CWBBL K&K, Korea	University of Al-Qadisiyah-Iraq
14	Autoclave	Binder USA	University of Al-Qadisiyah-Iraq
15	pH meter	HI 83141 Hanna, Romania	University of Al-Qadisiyah-Iraq
16	Incubator	5973C Shimadzu Agilent Technologies	University of Al-Qadisiyah-Iraq
17	Ultrasound path	405 power sonic Hwashin, Korea	University of Al-Qadisiyah-Iraq
18	Melting point apparatus	Melting point/SMP Stuart	University of Al-Qadisiyah-Iraq
19	Centrifuge	CL008 JANETZI - T5, Belgium	University of Al-Qadisiyah -Iraq
20	Electric Balance	+ 0.0001g , L420 B, Sartorius, Germany	University of Al-Qadisiyah-Iraq
21	Shaking Incubator	Iso 9001 Certified, Jlabtech, Korea	University of Al-Qadisiyah-Iraq

3-2. تحضير الليكاند 2-[2⁻-(5- Chloro carboxy phenyl) azo] 5-methyl imidazole (5-MeCPAI)

Preparation of Ligand 2-[2⁻-(5- Chloro carboxy phenyl) azo] 5-methyl imidazole (5-MeCPAI)

حضر الليكاند اعلاه بالاعتماد على الطريقة المقترحة من قبل الباحث خالد العادلي مع اجراء بعض التحويلات على طريقة العمل [119] حيث أذيب 1.7 غرام (0.01 مول) من 2-امينو -4-كلورو حامض البنزويك في 40 مل من ايثانول في مزيج مكون من 5مل حامض الهيدروكلوريك المركز و15 مل ماء الخالي من الايونات ، ثم برد المزيج الى درجة (0-5)م و اضيف له محلول 0.75 غرام (0.01 مول) من نترت الصوديوم المذابة في 35 مل من الماء المقطر قطرة قطرة مع التحريك والتبريد المستمرين مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5م ،ترك المحلول ليستقر لمدة 15 دقيقة لاتمام عملية الازوتة ، بعدها اضيف محلول كلوريد الديازونيوم هذا قطرة قطرة مع التحريك والتبريد المستمرين الى محلول 0.9 غرام (0.01 مول) من 5-مثيل اميدازول في مزيج مكون من 30 مل ايثانول و20 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 7% المبرد الى درجة (0-5) م ، لوحظ المحلول يتكون بالون الاحمر الغامق ، وبعد اتمام عملية الاضافة ترك المحلول في حالة حركة مستقرة لمدة ساعة واحدة بعدها ترك المحلول الى اليوم التالي ، رشح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر البارد واعيدة بلورته باستعمال الايثانول المطلق ، ثم وضع الراسب في فرن حراري عند درجة حرارة 55 م لساعات عدة ثم حفظ الراسب في قنينة معتمة ، ونوضح في ادناه مخطط التفاعل الكيميائي لتحضير اليكاند (5-MeCPAI) في خطوتي الازوتة (Diazotization) والازدواج (Coupling) الموضحتين في المخطط ادناه:-



الشكل (1-2) تحضير ليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI)

4-2. تحضير الليكاند 2-[2-(5-كلورو كاربوكسي فينيل)ازو]-1-مثيل اميدازول

Preparation of Ligand 2-[2-(5- Chloro carboxy phenyl) azo] 1-methyl imidazole (1-MeCPAI)

حضر الليكاند (1-MeCPAI) اعلاه بالاسلوب المذكور سابقا في تحضير اليكاند (5-MeCPAI)

حيث أذيب 1.7 غرام من 2-امينو -4-كلورو حامض البنزويك في 40 مل من ايثانول في مزيج مكون

من 5مل حامض الهيدروكلوريك المركز و15 مل ماء الخالي من الايونات ، ثم برد المزيج الى درجة (5-

0)م واضيف له محلول 0.9غرام من نترت الصوديوم المذابة في 35 مل من الماء المقطر قطرة قطرة مع

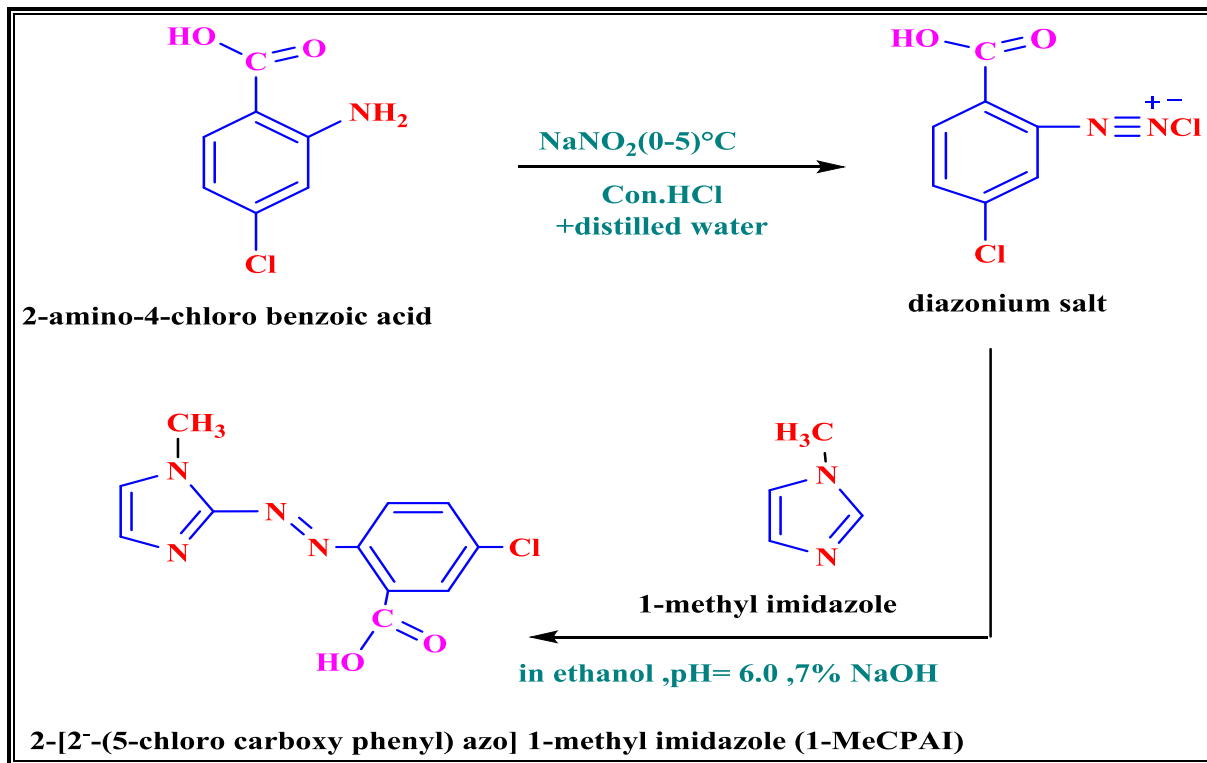
التحريك والتبريد المستمرين مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5م ، ترك المحلول ليستقر لمدة 15

دقيقة لاتمام عملية الازوتة ، بعدها اضيف محلول كلوريد الديازونيوم هذا قطرة قطرة مع التحريك والتبريد

المستمر الى محلول مكون من 2مل من 1-مثيل اميدازول و20 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 7%



المبرد الى درجة (0-5) م° ، لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي ، وبعد اتمام عملية الاضافة ترك المحلول في حالة حركة مستمرة لمدة ساعة واحدة بعدها ترك المحلول الى اليوم التالي ، رشح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر واعيد بلورته ، ثم ترك ليجف في الهواء ، ونوضح في ادناه مخطط التفاعل الكيميائي لتحضير اليكاند (1-MeCPAI).



شكل (2-2) مخطط تحضير ليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI)

Preparation of Buffer Solution

5-2. تحضير المحاليل المنظمة

حُضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01) مولاري من إذابة 0.771 غرام من خلات الأمونيوم في 1 لتر من الماء المقطر وتم الحصول على الدالة الحامضية المطلوبه من خلال إضافة محلول الأمونيا المركزة أو حامض الخليك المركز إلى محلول خلات الأمونيوم أعلاه [120].



Preparation of Metal Salts Solutions

6-2. تحضير محاليل أملاح الفلزات

حضرت محاليل أملاح كلوريدات فلزات الكروم (III) والكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) و الخارصين (II) وذلك من إذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي من الأملاح المذكورة اعلاه في المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة (2-5) . فيما حضرت التراكيز ضمن المديات (1×10^{-2} - 1×10^{-5}) مولاري بالتخفيف من محلول الخزين القياسي [121] .

7-2. تحضير محاليل الليكاندين

Preparation of(5-MeCPAI)and(1- MeCPAI) Ligands Solutions

تم تحضير محاليل الليكاندين (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) من أذابة الوزن المطلوب لكل ليكاند من الليكاندات العضوية المحضرة في الإيثانول و بتركيز (1×10^{-3}) مولاري. فيما حضرت التراكيز (1×10^{-4} - 2×10^{-4}) مولاري بالتخفيف من محلول الخزين القياسي [122] .

Determine the optimum conditions

8-2. تحديد الظروف الفضلى

لغرض التوصل الى الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزية الصلبة فقد تم إجراء مجموعة من

التجارب لمحاليل معقدات الليكاندات قيد الدراسة مع الأيونات المشار إليها وعلى النحو الآتي :-

Determine the best solvent

1-8-2. تحديد المذيب الأفضل

أجريت دراسة لمعرفة ذوبانية الليكاندات ومعقداتها الفلزية في بعض المذيبات وهي الكحول الأثيلي و الاسيتون وثنائي مثيل سلفوكسايد والكحول المثيلي ، وذلك بإذابة الوزن المطلوب من كل ليكاند في تلك المذيبات المذكورة اعلاه في قنينة حجمية سعة (25) مليلتر، لتحضيره بتركيز (1×10^{-3}) مولاري



ثم أُجريَ مسح طيفي لمحلول الكاشف مقابل المذيب بوصفه مرجعا [123] ، إذ إنّ الغرض من هذه الدراسة معرفة المذيب الأفضل للكاشف قيد الدراسة واستخدامه لإجراء التجارب كافة .

2-8-2. تعيين التراكيز الفضلى

Detrmination the best concentrations

حضرت مجموعة من التراكيز لكل من الليكاندات والايونات الفلزية تراوحت بين 1.25×10^{-4} (2.25×10^{-4} مولاري واجريت مجموعة اختبارات أولية تهدف الى التوصل الى التراكيز الفضلى المطاوعة لقانون لامبرت - بير، وقد تبين أنّ المحاليل الفضلى كانت تقع ضمن المدى $(1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3})$ مولاري كونها محاليل راتقة وتُظهر امتصاصا مقبولا يمكننا الاعتماد عليه في عملية القياس.

2-9. تحضير محاليل القياس الطيفي

Preparation of Standard Solutions

تم اجراء القياس الطيفي لمحاليل ايونات الفلزات مع الليكاندين (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) بمزج محلول ملح كل فلز من الفلزات قيد الدراسة مع مايقابله من نفس الحجم والتركيز من محلول الليكاند المذاب في الإيثانول المطلق عند الدالة الحامضية 6.0 والتركيز المذكورين في الفقرتين (2-5) و(2-6) من هذا الفصل.

2-10. تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعقدات الفلزية

Determination Calibration Curves of Metal Complexes

بعد الحصول على الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) من خلال إجراء المسح الطيفي للمعقدات الفلزية بعدها حضرت مجموعة من المحاليل بتراكيز ($2.5 \times 10^{-4} - 1.25 \times 10^{-4}$) مولاري لكل من الليكاندين ومعقداتها الفلزية قيد الدراسة حيث خلطت أحجام متكافئة لكليهما وتم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل منها ومن ثم رسمت العلاقة بين التركيز وقيم الامتصاصية إذ كانت علاقة خطية



مطاوعة لقانون لامبرت - بير وتبين من ذلك أن التراكيز الفضلى لكل من الليكاندين (5-MeCPAI) و(1- MeCPAI) هي $(1.25 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-4})$ مولاري.

Mole Ratio

11-2. النسبة المولية

أستخدمت طريقة النسبة المولية (Mole Ratio) لغرض التعرف على نسبة [ليكاند:فلز] [M:L]، حيث تضمنت الطريقة قياس الامتصاصية (Absorbance) لمجموعة من المحاليل مزج ملح الفلز والليكاند المحضرة عند التركيز الامثل اذ احتوت هذه المحاليل على كمية ثابتة من تركيز معين لاحدى المكونتين (مكونة محلول ملح الفلز) مع كميات متغيرة للتركيز ذاته من المكونة الثانية (مكونة محلول الليكاند) [120] وعند رسم الخطوط البيانية بين النسبة المولية لليكاند: الفلز على الإحداثي السيني والامتصاصية على الإحداثي الصادي تم الحصول على النسبة المولية في محاليل المعقدات ، وسنتطرق إلى ذلك بشيء من التفصيل

Measurements of Conductivity

12-2. قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية

تم قياس التوصيلية المولارية Λ_m لمحاليل المعقدات الفلزية قيد الدراسة في مذيب (DMF) وبتركيز (1×10^{-3}) مولاري وفي درجة حرارة المختبر.

Preparation of Metal Solid Complexes

13-2. تحضير المعقدات الفلزية الصلبة

حضرت المعقدات الفلزية الصلبة اعتمادا على الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها وبنسبة مولية التي تم التطرق إليها بوضوح الجدول (2-3) بعضا من الخصائص الفيزيائية لهذه الليكاندين ومعقداتها الفلزية المحضرة.



حضرت جميع المعقدات لايونات املاح فلزات الكروم (III) والكوبلت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) و الخارصين (II) مع الليكاندين (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) بنسبة مولية 1:2، [M:L] وذلك من اضافة الوزن المطلوب لكل من الليكاندين (0.002)مول من الليكاند المذاب في 30 مل من الايثانول المطلق وبصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى محلول الفلز (0.001) مول من كلوريدات الفلزات قيد الدراسة المذابة في 30 مل من المحلول المنظم، وبعدها حرك مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 70 م° لوحظ ظهور راسب ذو لون داكن ، ترك المحلول لمدة 24 ساعة لاكمال الحصول على الراسب ورشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللايوني ثم بكمية قليلة بالايثانول المطلق وذلك لازالة المواد العضوية وغير المتفاعلة واعيد بلورته بالايثانول المطلق .

جدول (2- 3): بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندين (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) ومعقداتهما الفلزية عند النسبة المولية 2:1 [L:M] والتوصيلية المولارية

NO	الصيغة الجزيئية	اللون	M .P °C*	الوزن الجزيئي	النسبة المئوية	Λ_m (S.cm ² .mol ⁻¹)
1	Ligand1= L ₁	احمر غامق	180	264.66	78	----
2	[Cr(L ₁) ₂].Cl	بنفسجي داكن	202	614.77	75	73.72
3	[Co(L ₁) ₂].Cl	بنفسجي	192	621.71	77	69.77
4	[Ni(L ₁) ₂]	اخضر زيتوني	197	586.01	73	8.92
5	[Cu(L ₁) ₂]	اسود مخضر	208	590.87	81	13.07
6	[Zn(L ₁) ₂]	ارجواني	207	592.7	65	10.37
7	Ligand2 = L ₂	برتقالي	192	264.66	77	----
8	[Cr(L ₂) ₂].Cl	رمادي مصفر	213	614.77	74	73.87
9	[Co(L ₂) ₂].Cl	اخضر	222	621.71	78	69.71
10	[Ni(L ₂) ₂].	اخضر	213	586.01	73	8.97
11	[Cu(L ₂) ₂]	بني داكن	209	590.87	74	13.11
12	[Zn(L ₂) ₂]	بني فاتح	198	592.7	67	10.34



Spectral Measurements of Complexes

14-2. القياسات الطيفية للمعقدات

شخصت المعقدات المحضرة من خلال أجهزة مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR حيث جرى تسجيل أطياف FT-IR لهذه المركبات على شكل أقراص صلبة من بروميد البوتاسيوم (KBr) عند المدى (4000-400) سم⁻¹ وكذلك أجريت قياسات أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاندين والمعقداتها الفلزية المحضرة والمذابة في الايثانول المطلق بتراكيز تتراوح ما بين (2.5×10^{-4} - 1.25×10^{-4}) مولاري باستعمال خلايا من نوع كوارتز ذات طول مسار اسم وتم دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاندي (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) والمعقدات , $[Zn(L_2)_2] [Co(L_1)_2].Cl$ وباستعمال TMS مرجعاً قياسيً وباستعمال المذيب (DMSO-d₆) وكذلك تم قياس المسح المجهر الإلكتروني ذو المجال المنبعث (FESEM) والتحليل الحراري الوزني (TGA) وقياس حيود الأشعة السينية (XRD) لليكاندين ومعقداتها الفلزية المحضرة.

Magnetic Susceptibility

15-2. الحساسية المغناطيسية

أجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية عند درجة حرارة المختبر باستعمال طريقة فراداي (Faraday method) [124] وذلك بوضع النموذج المراد قياس حساسيته المغناطيسية الغرامية في أنبوب زجاج حراري صغير تدلى من كفة ميزان حساس وضع بين قطبي مغناطيس كهربائي قوي تمهيداً للحصول على قيمة الحساسية الغرامية (X_g) تم تحويل قيم الحساسية المذكورة إلى الحساسية المولارية (X_M) ومن ثم إلى الحساسية الذرية (X_A) بعد استخراج قيمة معامل التصحيح (D) من جداول لثوابت باسكال وبذلك تم حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) على وفق القانون الآتي:



$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A T \text{ B.M}}$$

إذ تمثل كل من: T = درجة الحرارة المطلقة بالكلفن. ، B.M = بور. مغناطون وهي وحدة قياس العزم المغناطيسي.

Biological activity

16-2. الفعالية الحيوية

استخدمت في هذه الدراسة نوعين من البكتريا المجهزة من قبل كلية التربية قسم علوم الحياة وهي: المكورات العنقودية الذهبية *Staphylococcus aureus* و *Klebsilla pneumonia* وتم اختيار هذه الأنواع بسبب أهميتها في الحقل الطبي حيث أنها تسبب أمراضاً عديدة ومختلفة والطريقة المستخدمة في حساب التأثير المثبط للمركبات الكيميائية هي طريقة الحفر [125] وتتضمن ما يلي: -

1. عمل حفر في وسط الأطباق للاكارات المزروعة بالبكتريا.
2. وضع (0.01 gm) من المادة (الليكاندات ومعقداتها) المذابة في 5ml من الداى مثيل سلفوكسايد (DMSO) في حفر الاكار المزروعة بالبكتريا.
3. تحضن الأطباق في حافظة بدرجة (37°C) ولمدة (24) ساعة.
4. تقاس منطقة التنشيط (Inhibition Zone) لهذه البكتريا بإستخدام المسطرة الملمترية. وسيتم إدراج المعلومات المستحصلة كافة في الفصل الثالث من هذه الرسالة.

Cytotoxicity Assays-

17-2. فحوصات سمية الخلايا

Cell Lines

1-17-2. خطوط الخلايا

استُخدمت في هذه الدراسة خطوط السرطانية لسرطان البروستات PC3 وخطوط الخلايا السليمة لغرض المقارنة والتي تم الحصول عليها من جامعة ملايا- كلية الطب- قسم الصيدلة -مركز التحري عن



العلاجات الجديدة في ماليزيا وقد تم ادامة وتنمية خلايا الخطوط السرطانية واجراء الفحوصات عليها في نفس الجامعة .

2-17-2. تنمية خلايا الخط الخلوي السرطاني لسرطان البروستات PC3

Development of cancer cell line cells for PC3 prostate cancer

اتبعت طريقة Freshney لتنمية خلايا الخط الخلوي السرطاني لسرطان البروستات PC3 حيث ذوبت خلايا الخط الخلوي السرطاني البروستات باستخدام حمام مائي بدرجة حرارة 37 م°، وضعت خلايا الخط الخلوي السرطاني في وعاء زرع للخلايا الحيوانية بقطر 25 سم² يحتوي على الوسط الزرعى RBMI-1640 وعلى 10% مصل دم عجل البقر، حضنت الأوعية المحتوية على المعلق الخلوي والوسط الزرعى في حاضنة 5% CO₂ بدرجة حرارة 37 م° لمدة 24 ساعة، وبعد يوم من الحضن وعند التأكد من وجود نمو في المزرعة الخلوية وخلوها من التلوث تم إجراء مزارع ثانوية لها.

فُحصت الخلايا باستخدام المجهر المقلوب Inverted microscope للتأكد من حيويتها وخلوها من التلوث ونموها إلى العدد المطلوب (500 – 800) الف خلية ١ مل تقريباً، ثم نقلت الخلايا إلى كابينة النمو وتم التخلص من الوسط الزرعى المستخدم، بعدها غُسلت الخلايا باستخدام المحلول الملحي الفسيولوجي (PBS) Physiological Saline Solution وتم التخلص منه وكررت العملية مرتين ولمدة 10 دقائق لكل مرة.

أضيفت كمية كافية من انزيم الترسين إلى الخلايا وحضنت لمدة 30 – 60 ثانية بدرجة حرارة 37 م° وتم مراقبتها إلى أن تحولت من طبقة أحادية الخلايا إلى خلايا مفردة عندئذ تم إيقاف عمل الانزيم بإضافة وسط تنمية جديد يحتوي على مصل دم عجل البقر، ثم جمعت الخلايا في انابيب الطرد المركزي ووضعت في جهاز الطرد المركزي بسرعة 2000 دورة ١ دقيقة ولمدة 10 دقائق بدرجة حرارة الغرفة، لترسيب الخلايا والتخلص من الترسين والوسط الزرعى المستخدم، بعدها تم التخلص من الراشح وتم تعليق الخلايا في وسط زرعى جديد يحتوي على 10% مصل دم عجل البقر. تم اجراء فحص عدد الخلايا بأخذ حجم معين من



المعلق الخلوي مضافاً إليه نفس الحجم من صبغة التريبان الأزرق (Trypan Blue) لمعرفة عدد الخلايا

ونسبة حيويتها باستخدام شريحة Hemacytometer

وحسب المعادلة أدناه:

$$C = N \times 10^4 \times F / \text{ml} \quad \text{-----}(2-1)$$

حيث يمثل :

C = عدد الخلايا في مل واحد من المحلول ، N = عدد الخلايا في الشريحة ،

F = عامل التخفيف، 10^4 = ابعاد الشريحة.

تم حساب نسبة حيوية الخلايا في العينة باستخدام شريحة Hemacytometer أيضا حسب المعادلة

أدناه، ثم وزع المعلق الخلوي في اوعية جديدة بعدها تم حضنه في حاضنة 5% CO₂ بدرجة حرارة 37 م

ولمدة 24 ساعة.

$$100 \times \frac{\text{الخلايا الحية}}{\text{الخلايا الميتة}} = \text{نسبة حيوية الخلايا الحية} \quad \text{-----}(2-2)$$

3-17-2. اختبار صبغة MTT لفحص حيوية الخلايا

Test the dye of MTT to examine the vitality of cells

Principle of testin

1-3-16-2- مبدأ الاختبار

تم في هذا الاختبار تحديد تأثير السمية الخلوية لليكاند (1-MeCPAI) على خلايا سرطان البروستات

PC3 والخلايا السليمة لغرض بيان مدى فعاليتها السمية على خلايا جسم الانسان وامكانية استخدامها كأدوية

للسرطان.



The method of work

2-3-17-2. طريقة العمل

جُهزت خلايا الخطوط السرطانية باتباع نفس الخطوات السابقة ثم تم وضع المعلق الخلوي في صفيحة ذات 96 حفرة مسطحة القاعدة وحضنت في حاضنة 5% CO₂ بدرجة حرارة 37م لمدة 24 ساعة.

1. تم إضافة 100 مايكرو لتر من المعلق الخلوي في كل حفرة , ثم تم إضافة التراكيز المحضرة من

الليكاند(1-MeCPAI) μ/ml (6.25, 12.5, 25, 50, 100, 200, 400) إلى الحفر وبواقع (3)

حفرة لكل تركيز .

2. تم حضن الصفيحة لمدة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م.

3. أضيفت 10 مل من محلول MTT لكل حفرة بتركيز 0.45 ملي غرام ١ مل.

4. حضنت الصفيحة لمدة 4 ساعات بدرجة حرارة 37 م.

5. تم إضافة 100 مايكرو لتر من محلول الإذابة Solubilization لكل حفرة لتدوين Formazan

Crystals

6. اخيرا تم قراءة الامتصاصية للعينة على الطول الموجي 570 نانومتر باستخدام جهاز

الإليزيه(ELASIS).

18-2. تحضير الهلام المائي بولي (حامض الاكريليك)

Synthesis of poly (Acrylic acid) hydrogel

حضر الهلام المائي المتشابك من خلال البلمرة المشتركة للجذور الحرة في المحلول المائي

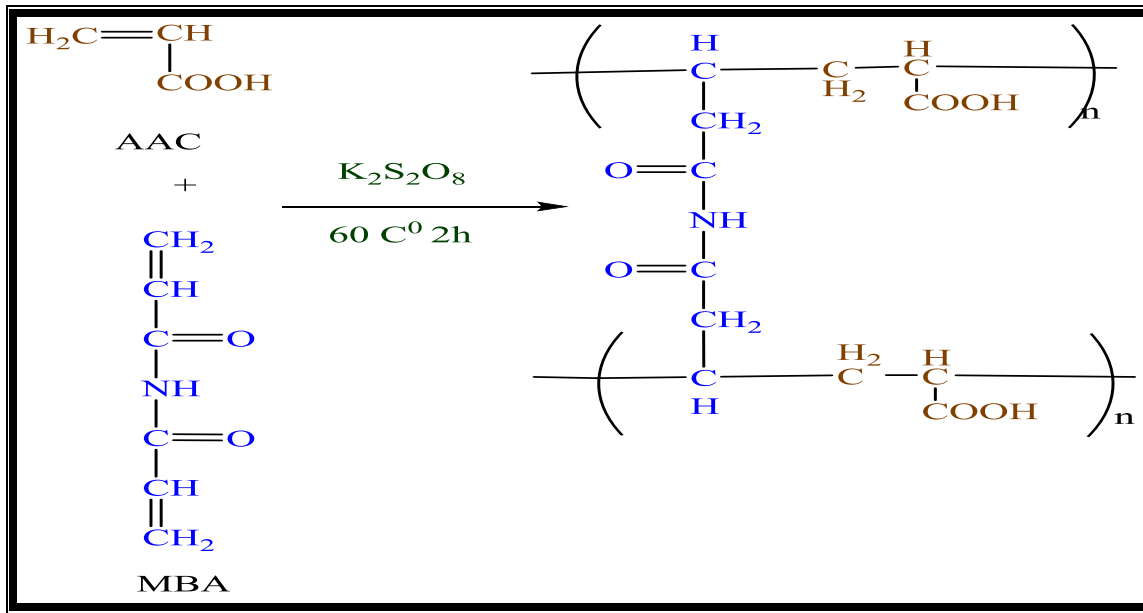
والمتمضمنة اذابة كمية من حامض الاكريليك مع كمية من العامل المتشابك MBA (0.02g) في 10mL

من الماء المقطر ووضع في دورق دائري ثلاثي الفوهة موصول بمكثف وقمع فصل وغاز النتروجين داخل

الحمام المائي وحرك المزيج حتى الاذابة، مع كمية من البادئ (بيرسلفات البوتاسيوم) من خلال قمع الفصل



الى مزيج التفاعل مع التحريك المستمر تحت غاز النتروجين عند درجة حرارة 60°C ولمدة ساعتين عندها تكون الهلام المائي اذ يؤخذ ويقطع الى قطع صغيرة ومن ثم غسل في الماء المقطر مع التحريك المستمر لمدة 6h واستبدل الماء كل نصف ساعة لحين التخلص من المواد غير المتفاعلة ، بعدها جفف في الفرن عند 55°C لحين التخلص من المذيب والحصول على وزن ثابت .



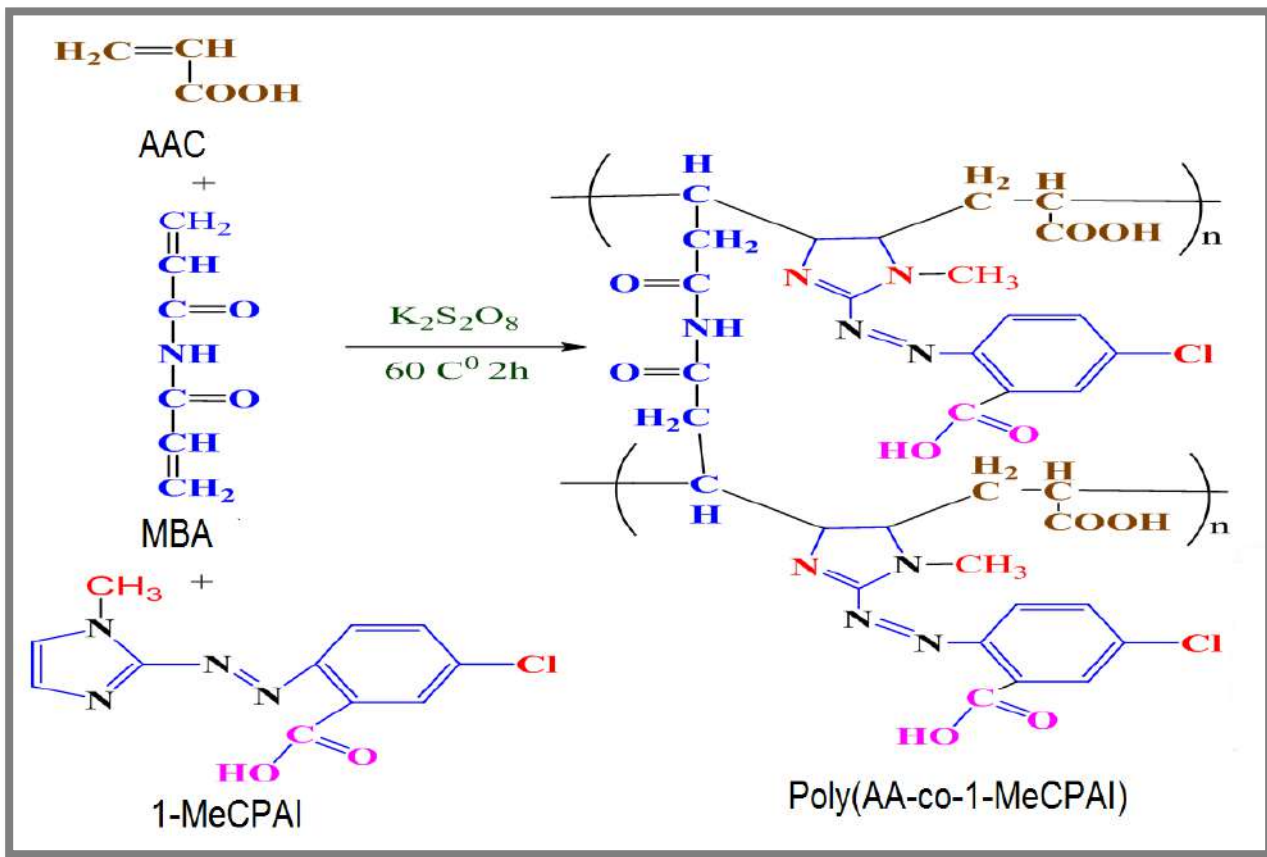
الشكل (2-3): مخطط تحضير الهلام المائي المتشابك بولي (حامض الاكريليك)

19-2. تحضير المترابك Poly (AA-co-1-MeCPAI)

Synthesis of crosslinked Poly (AA- co-1- MeCPAI) hydrogel

تم تحضير المترابك بطريقة الجذور الحرة [126] وتضمنت الطريقة اذابة 0.1 gm من 1-MeCPAI في 2ml من ايثانول المطلق ثم يضاف اليه 2ml من حامض الاكريليك بوجود غاز النايتروجين ولمدة 60 ثانية ثم يضاف محلول العامل المشابك مثلين ثنائي اكرليك اميد MBA والمحضر من اذابة 0.02 gm في 2ml من الماء المقطر ثم يضاف محلول البادئ بيرسلفات البوتاسيوم KPS الذي تم تحضيره بأخذ gm

0.02 واذابته في 2ml من الماء المقطر بشكل تدريجي الى مزيج التفاعل وينقل هذا المزيج الى حمام المائي عند درجة حرارة 60°C لمدة 30 دقيقة وذلك لاتمام عملية البلمرة ثم يستخرج البوليمر ويقطع الى قطع صغيرة ومن ثم يغسل بالماء المقطر مع التحريك المستمر لمدة 10 ساعات واستبدل الماء كل نصف ساعة لحين التخلص من المواد غير المتفاعلة ، بعدها يجفف في الفرن عند 55°C ويطحن ليصبح جاهزا لاجراء التجارب والمخطط الاتية توضح طريقة التحضير .



الشكل(2-4) مخطط خطوات تحضير المترابك Poly(AA-co-1- MeCPAI)



Analysis of the Synthesized Surface

20-2. تحليل السطح المحضر

استخدمت عدة تقنيات لغرض تحليل السطح لكل من الهلام المائي والمتراب من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، مطيافية حيود الأشعة السينية (XRD)، تقنية المجهر الإلكتروني الماسح ذو المجال المنبعث (FESEM)، تحليل المساحة السطحية والطبيعة المسامية للسطح (BET, BJH).

Adsorption Isotherms

21-2. أيزوثيرمات الامتزاز

حسبت أيزوثيرمات الامتزاز للأيون الفلزي من خلال تحضير تراكيز مختلفة من Cr(III) ضمن المدى (10-500 ppm) وأضيف (10 mL) من هذه التراكيز (0.05 gm) من السطح المحضر وضعت في جهاز الرج المسيطر على درجة حرارة عند 25 °C، لمدة (120min) بسرعة (150 rpm) للوصول الى حالة الاتزان قيست الامتصاصية بمطيافية الأشعة المرئية- فوق البنفسجية عند الطول الموجي الأعظم لأيون الفلزي بعد اجراء عملية الفصل بجهاز الطرد المركزي بسرعة (3000 rpm) لمدة (10 min)، توبعت النتائج من خلال رسم كمية الممتز مقابل تركيز عند الاتزان ومعرفة تأثيرها في عملية الامتزاز.

22-2. تأثير درجة الحرارة في الامتزاز

Effect of Temperature on the Adsorption

درس تأثير درجة الحرارة على أيزوثيرمات الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة (15-25- 30 °C) لأيون Cr(III) على سطح المتراب، وسجل تأثير درجة الحرارة على الامتزاز لكل مادة ممتزة على السطح الماز من خلال أيزوثيرمات الامتزاز.

1-1-3. المسح الطيفي لليكاندين (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية

Spectacular Spectroscopy Of Ligands And Its Metal Complexes

أُجريت عملية المسح الطيفي لليكاندي الأزو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية المحضرة مع بعض عناصر السلسلة الاولى وهي Cr(III) و Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) والمذابة في الايثانول باستخدام اطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية وبتراكيز مخففة تراوحت بين 10^{-4} و 10^{-3} مولاري لغرض تحديد الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) لكل من الليكاندي و معقداتها الفلزية وقد أظهرت المعقدات الفلزية تغير لوني هذا التغير اللوني نتيجة هذه الازاحة الكبيرة عن طيف الليكاند وان حدوث هذه الازاحة وظهور حزم امتصاص جديدة يدل على حصول عملية التناسق بين الليكاند و الأيون الفلزي [127، 128]، ويبين الجدول (1-3) قيم الامتصاصية والطول الموجي الأعظم والذي يمثل أعلى امتصاصية (λ_{max}) مع قيم الامتصاصية المولارية لكل من الليكاندي ومعقداتها المحضرة.

جدول(1-3):- قيم الامتصاصية والطول الموجي الاعظم (λ_{max}) والامتصاصية المولارية لكل من

الليكاندين (5- MeCPAI) و (1- MeCPAI) ومعقداتها قيد الدراسة

Compounds	λ_{max} (nm)	Molar absorptivity (ϵ) $\times 10^3$ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	Abs	Optimal Conc. $\times 10^{-4}$ M
$L_1=(5- MeCPAI)$	469	6.72	1.344	2.00
$[Cr(L_1)_2].Cl$	480	3.52	0.708	2.00
$[Co(L_1)_2].Cl$	474	7.44	1.489	2.00
$[Ni(L_1)_2]$	528	5.18	1.296	2.50
$[Cu(L_1)_2]$	571	6.75	1.689	2.50
$[Zn(L_1)_2]$	492	3.92	0.785	2.00

Compounds	λ_{\max} (nm)	Molar absorptivity (ϵ) $\times 10^3$ ($L.mol^{-1}cm^{-1}$)	Abs	Optimal Conc. $\times 10^{-4}$ M
$L_2=(1-MeCPAI)$	417	6.18	1.236	2.00
$[Cr(L_2)_2].Cl.$	627	2.28	0.342	1.50
$[Co(L_2)_2].Cl$	453	3.65	0.730	2.00
$[Ni(L_2)_2]$	420	4.48	0.672	1.50
$[Cu(L_2)_2]$	480	3.54	0.708	2.00
$[Zn(L_2)_2]$	459	1.77	0.311	1.75

Determine Optimum Conditions

2-1-3. تحديد الظروف الفضلى

تم تحديد الظروف الفضلى لتتاسق لليكاندات الازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة وذلك باتباع الآتي:-

1-2-1-3. تعيين منحنيات المعايرة القياسية

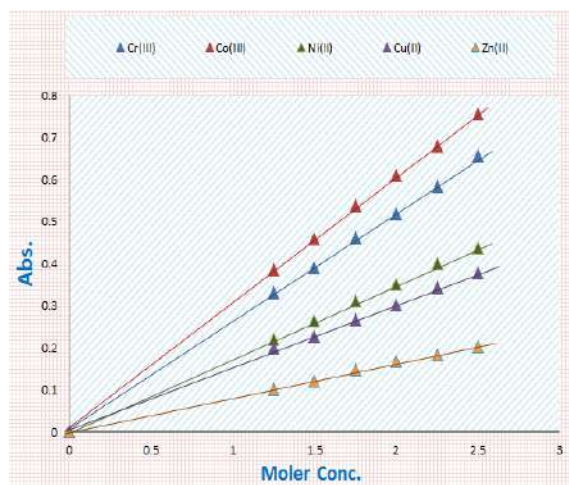
Determine Standard Calibration Curves

حضرت مجموعة من المحاليل تراوحت تراكيزها بين (1.25×10^{-4} - 2.5×10^{-4}) مولاري لكل من ليكاندات الازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) والايونات الفلزية قيد الدراسة بعد أن أعطت امتصاصاً طيفياً مقبولاً عند (λ_{\max}) المحددة لكل معقد على حدة ومن ثم رُسمت العلاقة بين هذه التراكيز المتمثلة بالمحور السيني مقابل الامتصاصية المقابلة لها والمتمثلة بالمحور الصادي [122] ، ويبين الجدول (3-2) التراكيز المختارة التي تم العمل بها والامتصاصية عند (λ_{\max}) لكل ايون فلزي كما توضح الاشكال (3-1) و (3-2) الآتي العلاقة الخطية لمنحني المعايرة لمحاليل مزج هذه الايونات الفلزية مع ليكاندات الازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI)

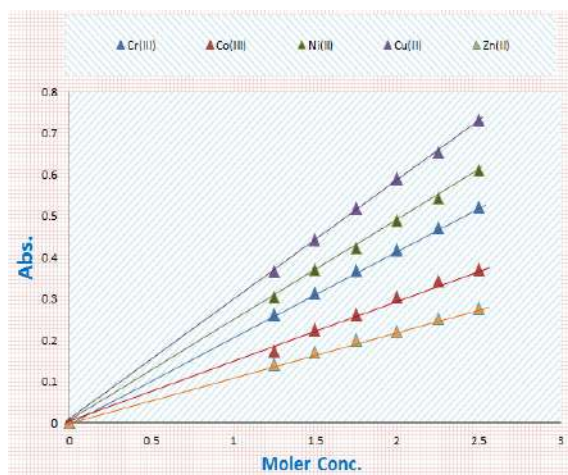
جدول (2-3):- الامتصاصية عند (λ_{max}) للتركيز المختارة لمحاليل مفاعلة أيونات العناصر المحضرة مع

ليكانداي الازو اميدازول (5- MeCPAI) و(1- MeCPAI)

Metal Ion Complex	Molar Conc. $\times 10^{-4}$ M at pH=6					
	A					
	1.25	1.5	1.75	2	2.25	2.5
[Cr(L ₁) ₂].Cl	0.261	0.313	0.367	0.417	0.473	0.522
[Co(L ₁) ₂].Cl	0.172	0.224	0.261	0.304	0.343	0.371
[Ni(L ₁) ₂]	0.303	0.371	0.422	0.484	0.544	0.613
[Cu(L ₁) ₂]	0.365	0.443	0.519	0.587	0.655	0.731
[Zn(L ₁) ₂]	0.141	0.172	0.201	0.221	0.253	0.278
[Cr(L ₂) ₂].Cl	0.331	0.391	0.462	0.518	0.584	0.656
[Co(L ₂) ₂].Cl	0.386	0.459	0.538	0.611	0.679	0.755
[Ni(L ₂) ₂]	0.219	0.265	0.312	0.351	0.431	0.437
[Cu(L ₂) ₂]	0.201	0.227	0.266	0.301	0.343	0.377
[Zn(L ₂) ₂]	0.101	0.122	0.148	0.168	0.184	0.203



(2-3):- العلاقة الخطية بين الامتصاصية وبين مدى التركيز المختارة عند (λ_{max}) لكل من Cr(III) و Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) مع ليكاند (1-MeCPAI) عند pH=6



(1-3):- العلاقة الخطية بين الامتصاصية وبين مدى التركيز المختارة عند (λ_{max}) لكل من Cr(III) و Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) مع ليكاند (5-MeCPAI) عند pH=6

2-2-1-3 . تعيين النسبة المولية للمعقدات الفلزية

Determination of Mole Ratio For Metallic Complexes

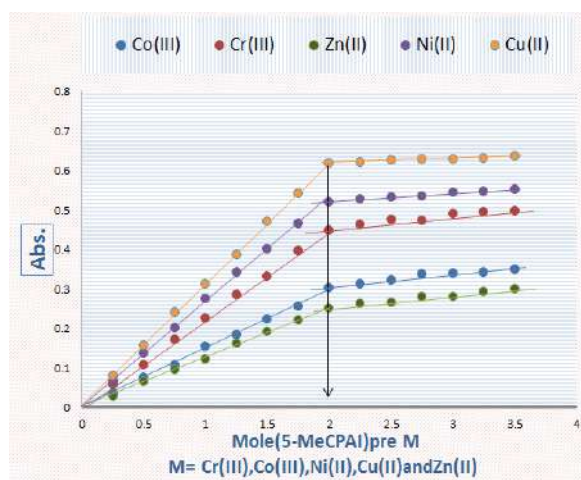
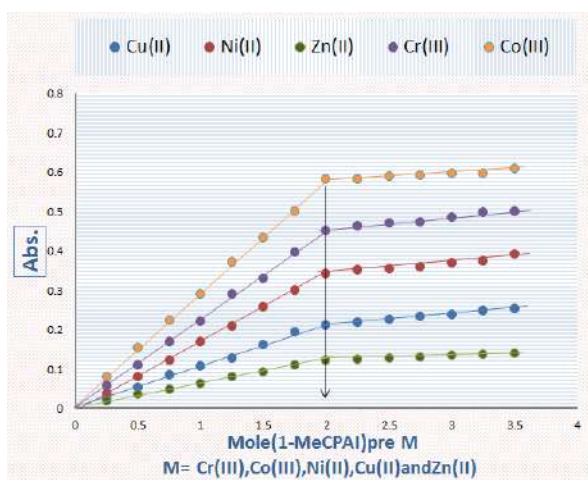
من الطرق الأكثر شيوعاً واستخداماً في تحديد صيغ المعقدات في محاليلها في دراستنا الحالية هي طريقة النسب المولية Mole Ratio وتتلخص هذه الطريقة بقياس الامتصاصية لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من احدى المكونتين وهي تركيز الليكاند مع ثبوت المكونة الاخرى من المعقد وهو تركيز الايون الفلزي عند الطول الموجي (λ_{max}) المعين سلفاً، مع مراعاة عدم ظهور أي امتصاص لكنتا المكونتين في تلك المنطقة. رسمت العلاقة البيانية بين الامتصاص ونسبة تركيز [الليكاند: الفلز] [M: L] لمحاليل مفاعلة الأيون الفلزي مع الليكاند ثم رسمت الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع، تمثل نقطة التقاطع النسبة المولية المبتغى تعيينها لكل أيون فلزي في المعقد [129، 130].

تم الاستدلال على النسبة المولية عن طريق متابعة محاليل المزج اثناء تحضيرها حيث أظهرت ازدياد في شدة ألوانها ولاسيما تلك المحاليل التي تظهر ألواناً في المنطقة المرئية من الطيف بالقرب من نقط التقاطع الدالة على هذه النسبة ويبين الجدول (3-3) قيم الامتصاص المقابلة للنسبة المولية لمحاليل المعقدات عند التركيز الامثل للأيون الفلزي و الليكاند حيث كانت هذه التراكيز خاضعة لقانون لامبرت- بير عند (λ_{max}) اما الاشكال (3-3) و (4-3) تبين منحنيات النسب المولية لمحاليل المعقدات الفلزية المحضرة مع ليكاندين (5 -MeCPAI) و (1 -MeCPAI).



جدول (3-3) :- قيم الامتصاصية لمحاليل المعقدات عند (λ_{max}) المقابلة للنسبة المولية [الفلز: الليكاند] والتركيز الأفضل لكل من الايون الفلزي و ليكائدين (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI).

M:L	Absorbance of (5- MeCPAI)complex					Absorbance of (1- MeCPAI)complex				
	Cr(III)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cr(III)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
1 : 0.25	0.058	0.035	0.067	0.081	0.028	0.057	0.081	0.038	0.025	0.018
1 : 0.5	0.107	0.074	0.138	0.157	0.065	0.109	0.153	0.079	0.054	0.035
1 : 0.75	0.171	0.107	0.202	0.241	0.094	0.168	0.223	0.121	0.086	0.047
1 : 1.00	0.227	0.154	0.276	0.311	0.123	0.222	0.291	0.168	0.108	0.062
1 : 1.25	0.286	0.185	0.343	0.387	0.162	0.289	0.372	0.209	0.127	0.079
1 : 1.5	0.333	0.223	0.402	0.471	0.191	0.329	0.432	0.259	0.161	0.092
1 : 1.75	0.397	0.255	0.465	0.541	0.221	0.397	0.499	0.299	0.193	0.11
1 : 2.00	0.447	0.303	0.519	0.619	0.251	0.451	0.581	0.341	0.211	0.122
1 : 2.25	0.463	0.311	0.528	0.621	0.263	0.462	0.582	0.352	0.218	0.124
1 : 2.50	0.474	0.323	0.531	0.625	0.265	0.469	0.589	0.355	0.225	0.127
1 : 2.75	0.473	0.337	0.534	0.628	0.279	0.472	0.592	0.358	0.232	0.129
1 : 3.00	0.491	0.339	0.543	0.629	0.281	0.484	0.595	0.368	0.239	0.135
1:3.25	0.494	0.341	0.547	0.631	0.293	0.497	0.596	0.374	0.247	0.136
1:3.50	0.498	0.348	0.552	0.635	0.299	0.499	0.608	0.391	0.252	0.139



شكل (3- 4) :- منحنيات النسبة المولية عند (λ_{max}) لكل من Cr(III) وCo(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) مع الليكاند (1- MeCPAI)

شكل (3- 3) :- منحنيات النسبة المولية عند (λ_{max}) لكل لكل من Cr(III) وCo(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) مع الليكاند (5- MeCPAI)

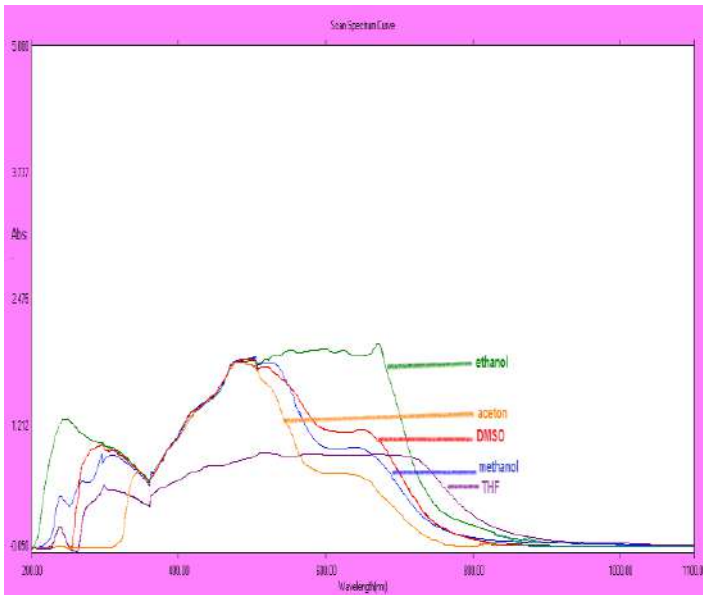
3-1-3. دراسة تأثير المذيب

Studying effect of solvent

أجريت هذه الدراسة لغرض معرفة تأثير تغير المذيب على ذوبانية الليكاندات المحضرة ، واختيار المذيب الأفضل لليكاندات المدروسة واستخدامه لإجراء التجارب كلها أثناء عمل القياسات المخبرية وكذلك معرفة تأثير القطبية الخاصة بالمذيب وتأثيرها على إزاحة (λ_{max}) ، واستعملت لهذا الغرض مذيبات مختلفة وهي الايثانول والميثانول والايثر ورباعي هيدروفيوران (THF) واسيتون وثنائي مثيل اوكسيد الكبريت (DMSO). إذ اظهر طيف UV-Vis لليكاندين (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) عند التركيز الامثل وبدرجة حرارة المختبر ولكافة المذيبات المستعملة تأثير المذيب على تغيير قيم الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) نتيجة قطبية المذيبات المستخدمة [131]. ويظهر الشكل (3-5) والشكل (3-6) طيف ليكاندي الازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) في المذيبات المذكورة وقيم الامتصاصية المستحصلة في الجدول (3-4), (3-5).

جدول (3-4):- قيم الامتصاصية العظمى لليكاند (5-MeCPAI) باستخدام مذيبات مختلفة

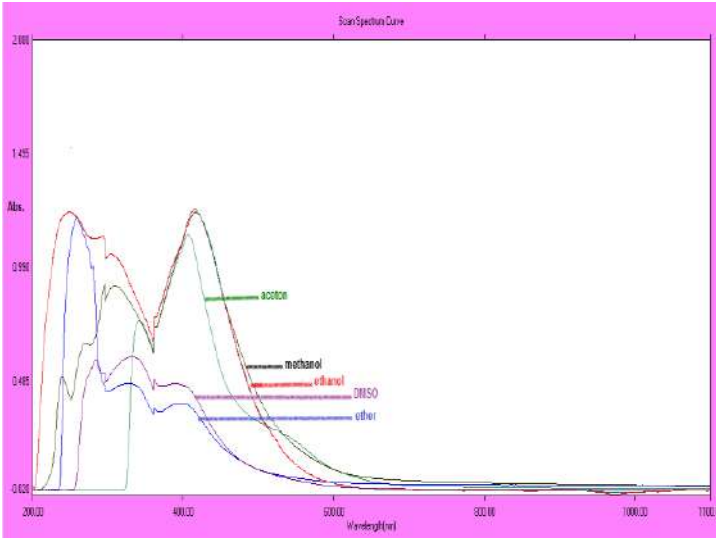
المذيبات	λ_{max} (nm)	الامتصاصية
ايثانول	562	1.956
ميثانول	505	1.895
استون	481	1.836
ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت	537	1.931
رباعي هيدروفيوران (THF)	476	0.544



شكل (3-5):- أطيف الاشعة المرئية -فوق البنفسجية لليكاند (5-MeCPAI) باستخدام مذيبات مختلفة

جدول (3-5):- قيم الامتصاصية العظمى لليكاند (1- MeCPAI) باستخدام مذيبات مختلفة

المذيبات	λ_{max} (nm)	الامتصاصية
ايتانول	417	1.249
ميثانول	415	1.236
ايثر	260	1.205
ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت	333	0.593
اسيتون	407	1.135



شكل (3-6):- أطياف الأشعة المرئية -فوق البنفسجية لليكاند (1- MeCPAI) باستخدام مذيبات مختلفة

Infrared Spectra

3-1-4. أطياف الأشعة تحت الحمراء

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (5-MeCPAI) والموضح بالشكل (3-7) والجدول (3-6) حزمة مط متوسطة الشدة عند التردد 3160 سم^{-1} تعزى الى الاهتزازات الإمتطاطية للأصرة (OH) لمجموعة الكاربوكسيل في الليكاند ، كما أظهر طيف الليكاند (5-MeCPAI) حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد 3066 سم^{-1} وحزمة امتصاص ضعيفة عند 2987 سم^{-1} تعودان الى التردد الامتطاطي للأصرة (C-H) الأروماتية والأليفاتية على التوالي، اما اطياف المعقدات فإنها عانت من بعض التغيرات الطفيفة نتيجة تناسق الليكاند مع الايونات الفلزية قيد الدراسة، أما حزمة إمتطاط الأصرة (N-H) لمجموعة امين لحلقة الاميدازول فقد ظهرت عند التردد 3116 سم^{-1} في طيف الليكاند (5-MeCPAI)، وإن هذه الحزمة يحدث فيها تغير في الشدة والموقع لجميع أطياف المعقدات الفلزية دلالة على حدوث تآصر عن طريق مجموعة الكاربوكسيل [132، 133]. كما أظهر طيف الليكاند (5-MeCPAI) حزمة امتصاص قوية



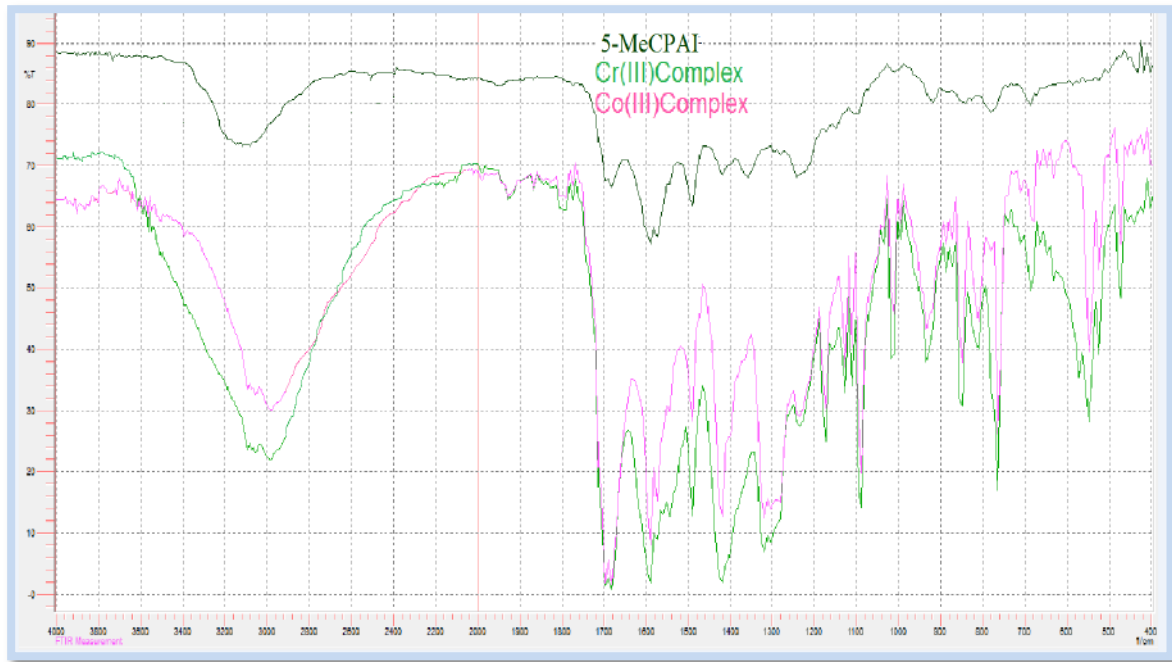
عند التردد 1589 سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة (C=N) لحلقة الأמידازول وقد أوضحت أطيف المعقدات الفلزية لليكاند تغيراً ملحوظاً في الشدة لهذه الحزمة [134].

أظهر طيف ليكاند (5-MeCPAI) حزمة امتصاص عند التردد 1419 سم⁻¹ تعود الى الاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الأزو الجسرية (N=N) وقد عانت هذه المنطقة من الطيف تغيرات في أطيف المعقدات الفلزية قيد الدراسة من حيث شكل الحزم وشدها والمواقع [135]، كذلك ظهور حزمة امتصاص ضعيفة الشدة جديدة لطيف المعقدات الفلزية عند التردد (542-547 سم⁻¹) و(468-473 سم⁻¹) وهي غير موجودة في طيف الليكاند (5-MeCPAI) تعود الى ارتباط فلز - أوكسجين (M-O) وارتباط فلز - نتروجين (M-N) على التوالي [136].

جدول (6-3) :- ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء (cm⁻¹) لليكاند الأزو اميدازول (5-MeCPAI) و معقداته الفلزية

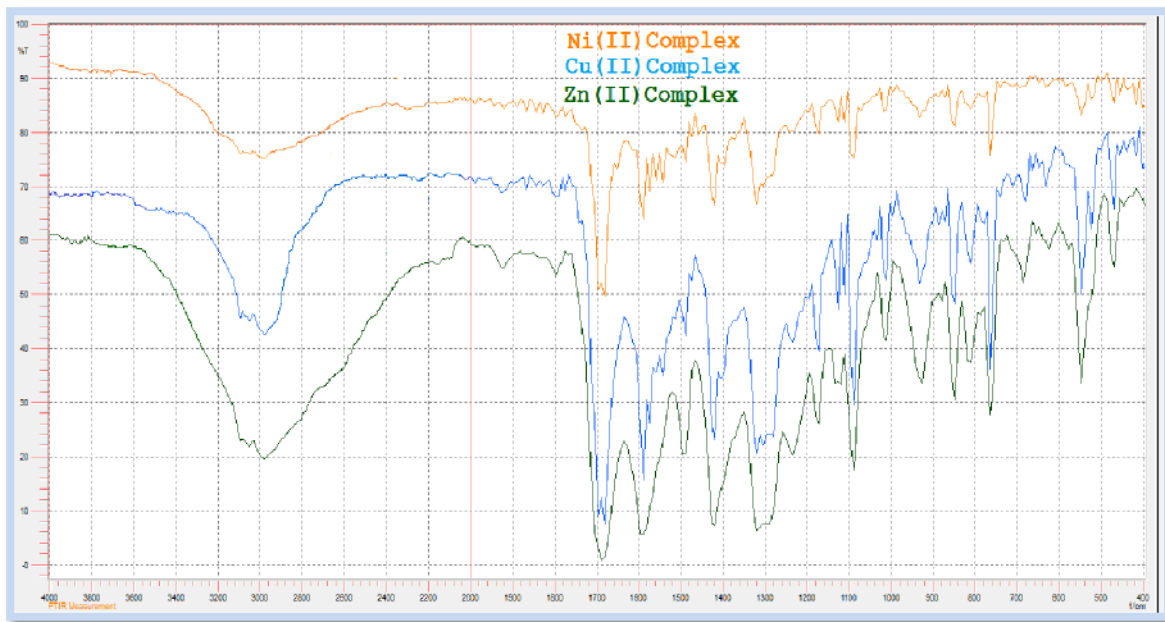
Group	5-MeCPAI	Cr(III)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
v(OH)	3160	----	---	-----	----	----
v(NH)	3116 w	3093 w	3093 w	3093 w	3093 w	3093 w
v(C-H)	3055 w	3056 w	3055 w	3056 w	3066 w	3066 w
v(-CH ₃)	2985 w	2985 w	2987 w	2985 w	2987 w	2987 w
v(C=O)	1689 s	1689 s	1689 s	1689 s	1689 s	1689 s
v(C=N)	1589 s	1596 s	1582 s	1580 m	1584 m	1580 s
v(N= N)	1419 m	1427 s	1414 s	1427m	1415 m	1412 s
v(C=C)	1488 m	1480 m	1485 m	1500 w	1500 w	1489 m
v(C-O)	1319 m	1319 m	1319 m	1319 m	1319 m	1319 m
v(C-N)	1089 w	1097 m	1097 m	1097 m	1097 m	1087 m
v(M-O)	-----	547 w	545 w	542 w	543 w	547 m
v(M-N)	-----	470 w	468 w	469 w	472 w	473 m

Ligand= (5-MeCPAI) , S = strong , m= medium , w = weak.



شكل (3-7):- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته مع الكروم (III)

والكوبالت(III)



شكل (3-8):- طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات النيكل(II) والنحاس(II) والخراسين (II) لليكاند الازو اميدازول

(5-MeCPAI)



اما بالنسبة لليكاند (1-MeCPAI) فقد اظهر طيف (FTIR) في الشكل (3-9) و (3-10) والجدول (3-7) حزمة امتطاط متوسطة الشدة عند التردد 3101 سم^{-1} لليكاند (1-MeCPAI) تعزى الى الاهتزازات الامتطاطية للأصرة (OH) لمجموعة الكاربوكسيل في الليكاند، كما أظهر طيف الليكاند (1-MeCPAI) حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد 3047 سم^{-1} وحزمة امتصاص ضعيفة عند 2977 سم^{-1} يعودان الى التردد الامتطاطي للأصرة (C-H) الأروماتية والأليفاتية على التوالي. كذلك أظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص قوية عند التردد 1589 سم^{-1} تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة (C=N) لحلقة الأמידازول وقد أوضحت أطياف المعقدات الفلزية لليكاند تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة لهذه الحزمة [137، 138].

أظهر طيف الليكاند (1-MeCPAI) حزمة امتصاص عند التردد 1427 سم^{-1} تعود الى الاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الأزو الجسرية (N=N) وقد عانت هذه المنطقة من الطيف تغيرات في أطياف المعقدات الفلزية قيد الدراسة من حيث شكل الحزم وشدها والمواقع، و إنَّ الحزم الواقعة عند المدى (cm^{-1}) (462-472)، (470-540)، تعود إلى تردد الامتطاط للأصرة (M-O) و (M-N)، وإنَّ وجود الأصرة (M-N) يشير الى حصول التناسق بين الايون الفلزي و ذرة النيتروجين لتكوين المعقدات المذكورة، لذلك فإن طيف الأشعة تحت الحمراء يشير إلى كون الليكاندين (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) يسلك كليكاند ثلاثي السن خلال عملية التناسق وهو يتناسق عن طريق ذرة النيتروجين لحلقة الاميدازول غير المتجانسة وذرة النيتروجين لمجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الاميدازول وذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربوكسيل لحمض البنزويك ليعطي حقتين مخلبيتين احدهما سداسية والاخرى خماسية تؤدي إلى زيادة استقرارية المعقدات الفلزية المتكونة.



إن التغيرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة والتي يوضحها الجدول (3-6) (3-7)، دليل يضاف الى ما سبق من أدلة حول حصول عملية التناسق بين الليكاندين والأيونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية.

جدول (3-7) :- ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) و معقداته الفلزية

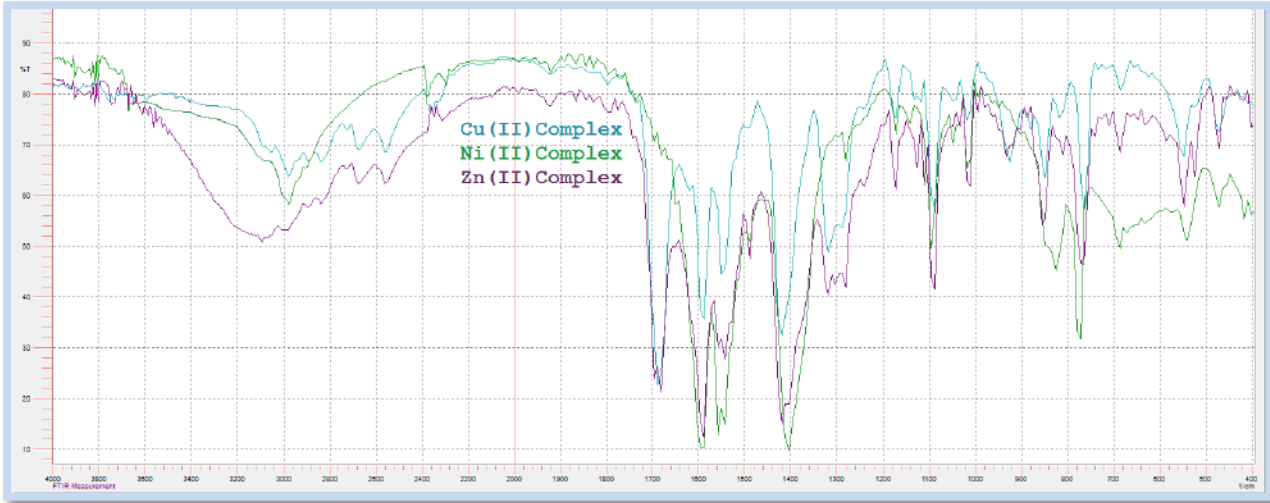
Group	1-MeCPAI	Cr(III)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
v(OH)	3047w	----	----	----	----	---
v(C-H)	3101 w	3055 w	3386 w	3355w	3055	3093 w
v(-CH ₃)	2977 w	2985 w	2900 w	2977 w	2977	2985w
v(C=O)	1689 s	1689 s	1600 s	1596 s	1689 s	1689 s
v(C=N)	1589 s	1596 s	1550 s	1550 s	1580 s	1596 s
v(N= N)	1427m	1420 s	1404 s	1404 s	1419 s	1419 s
v(C= C)	1488 m	1535 m	1488 w	1488 w	1550 m	1550 m
v(C-O)	1319 m	1319 m	1288 w	1298 w	1311 m	1288 m
v(C-N)	1071 m	1097 m	1097 m	1096 m	1087 m	1097 m
v(M-O)	-----	570 m	540 m	540 w	570 m	547 m
v(M-N)	-----	470 m	462 w	470 w	472 w	464 w

Ligand= (5-MeCPAI) , S = strong , m= medium , w = weak.



شكل (3-9) :- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته مع الكروم (II)

والكوبالت (III)



شكل (10-3):- طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقدات النيكل(II) والنحاس(II) والخاصين (II) لليكاند الازو اميدازول

(1-MeCPAI)

5-1-3. أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) [140، 139، 44]

1.5-1-3. طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI)

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum of The Azo Imidazole (5-MeCPAI)

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند الازو اميدازول (5-

MeCPAI) باستخدام ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت DMSO-d_6 بوصفه مذيباً و TMS مرجعاً قياسياً. إذ

أظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند إشارة احادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 13.305$ ppm تعود إلى وجود

أيون OH في الموقع 17 في حامض البنزويك ، كذلك اظهر إشارة احادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta =$

9.134 ppm تعود الى بروتون مجموعة الأمين (NH) لحلقة الإميدازول ، بينما ظهرت إشارة متعددة عند

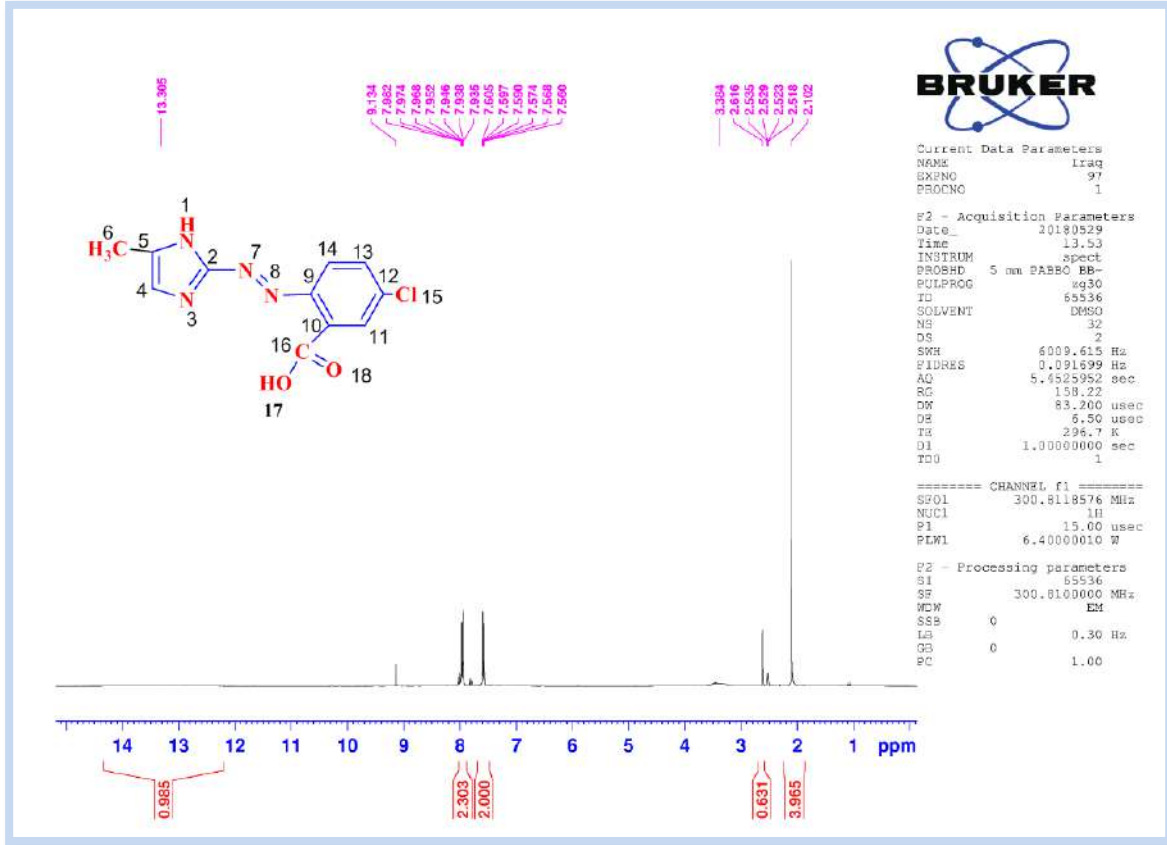
الإزاحة الكيميائية $\delta = 7.952$ ppm وهي تعود الى بروتون الحلقة الاميدازول عند الموقع 4، بينما

ظهرت إشارة متعددة عند الإزاحة الكيميائية (7.605-7.560)ppm وهي تعود الى بروتونات الحلقة

الاروماتية في المواقع 14 و 13 و 11 على التوالي ، كما أظهر الطيف إشارة عند الإزاحة الكيميائية $\delta =$

2.102 ppm تعود إلى بروتونات مجموعة المثيل في الموقع 6 في حلقة الاميدازول ، أما الإشارة الاحادية

عند الازاحة الكيميائية $\delta = 2.518 \text{ ppm}$ تعود الى بروتونات المذيب DMSO-d_6 والشكل (3-11) يبين طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند الازو اميدازول(5-MeCPAI).



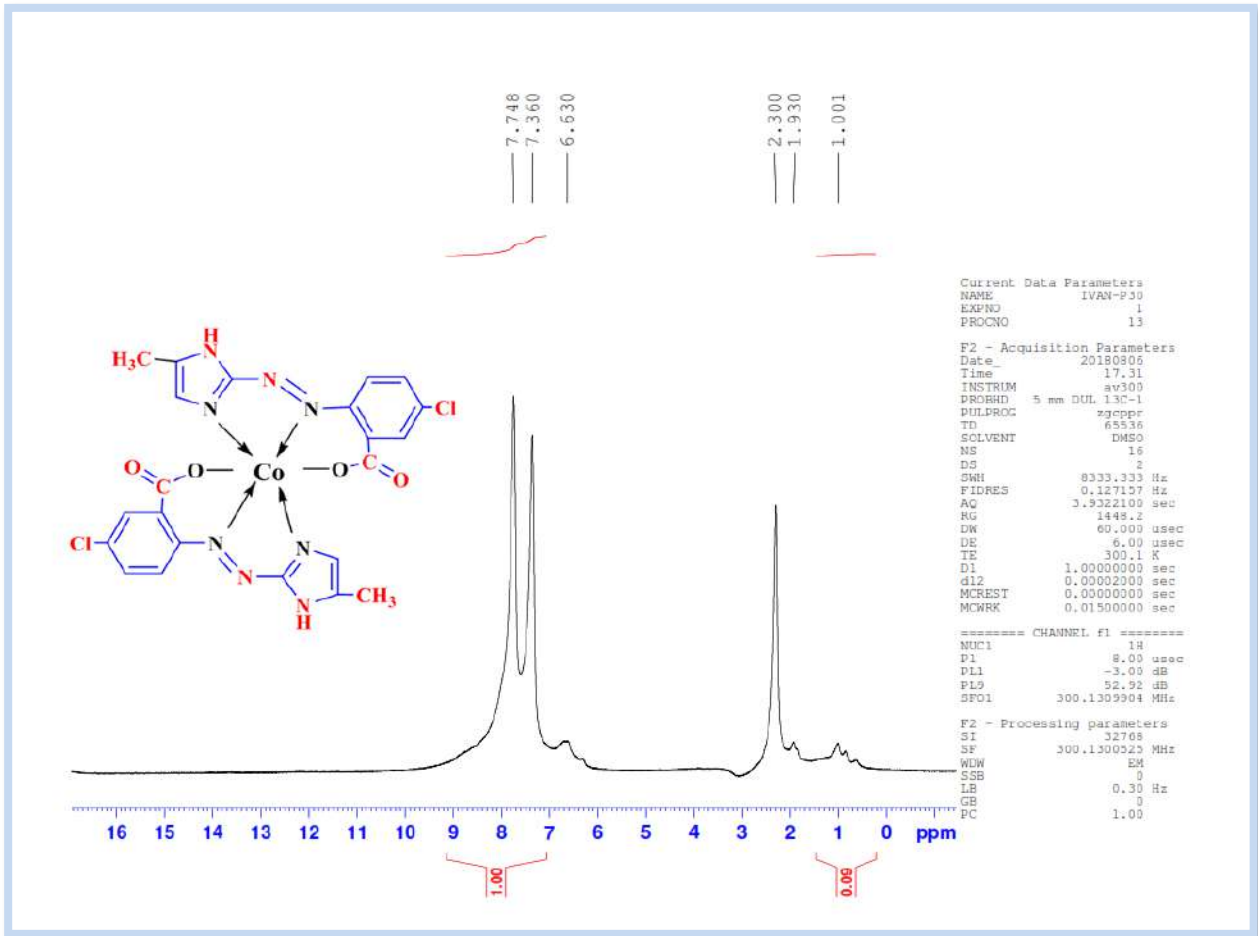
شكل(3-11): طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (5-MeCPAI) في مذيب DMSO-d_6

3-1-5-2. طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمعقد Co(III)

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum of of Co(III) -Complex

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الكوبلت ثلاثي التكافؤ باستعمال DMSO-d_6 مذيباً و TMS مرجعاً فقد تبين لنا عدم ظهور إشارة مجموعة الهيدروكسيل (OH) دلالة على اشتراكها بالتناسق بسبب فقدان بروتونها وتكوين معقد الكوبلت في حين ظهرت الاشارة احادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 1.001 \text{ ppm}$ لمعقد الكوبلت وهي تعود الى بروتونات مجموعتي المثل CH_3 بينما ظهرت

الإشارة الأحادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 7.748 \text{ ppm}$ تعود الى بروتونات H لحلقة الإמידازول
 كذلك ظهرت الإشارة الأحادية لبروتونات مجموعة الأمين NH عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 7.360 \text{ ppm}$
 بينما ظهرت الإشارة الأحادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 6.630 \text{ ppm}$ التي تعود الى بروتونات الحلقة
 الفينيل أما الإشارة الأحادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta = 2.300 \text{ ppm}$ تعود الى بروتونات DMSO-d_6 وقد
 حدث تغير في الشدة والموقع مقارنة مع طيف الليكاند. ويبين الشكل (3-12) طيف بروتون الرنين النووي
 المغناطيسي لمعقد الكوبلت ثلاثي التكافؤ .

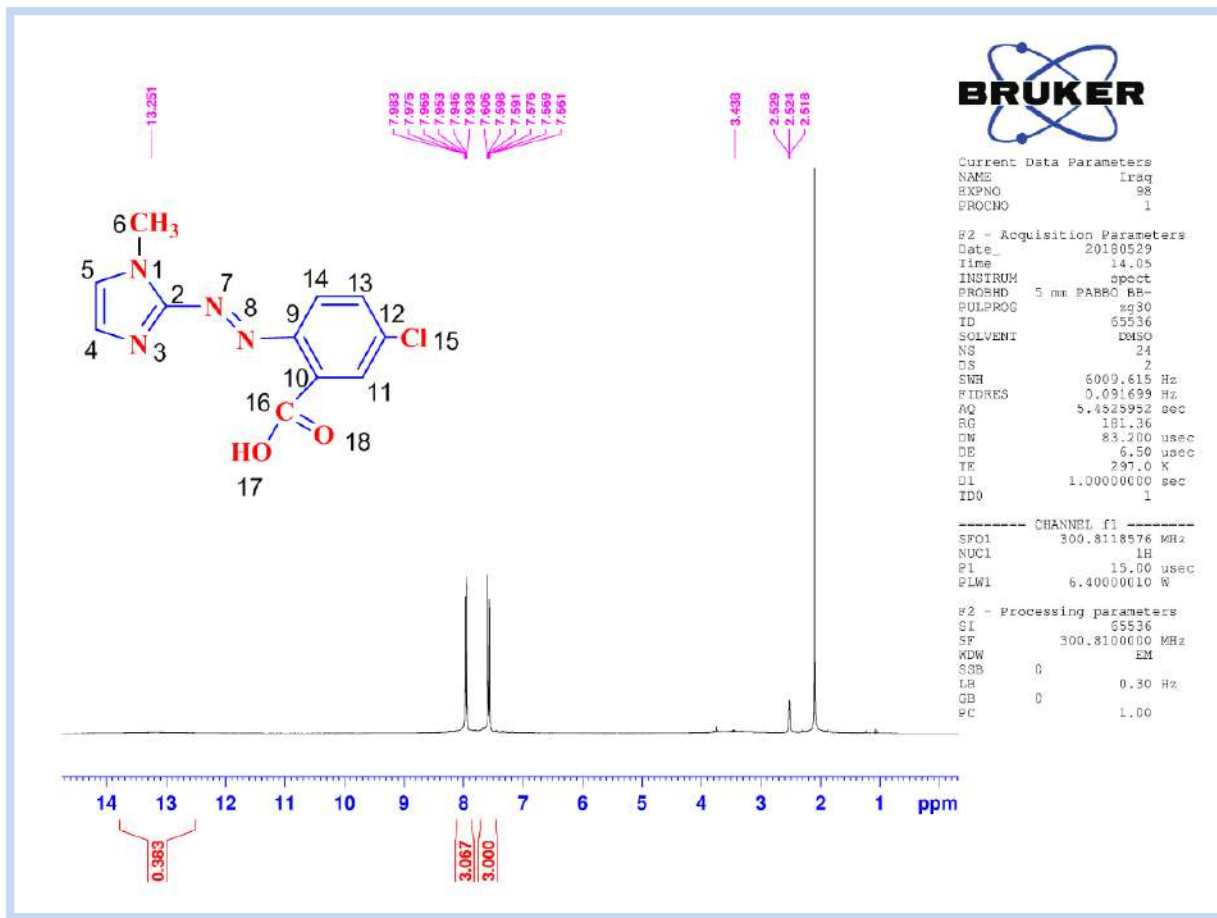


شكل(3-12): طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الكوبلت (III) $[\text{Co}(\text{L}_1)_2].\text{Cl}$

3-5-1-3 طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI)

¹H- NMR Spectrum of The Azo Imidazole (1-MeCPAI)

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR لليكاند (1-MeCPAI) باستعمال ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت DMSO-d₆ بوصفه مذيباً و TMS مرجعاً قياسيًّا. إذ أظهر طيف ¹H-NMR لليكاند إشارة احادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta=13.251$ ppm تعود إلى وجود ايون OH في الموقع 17 في حامض البنزويك ، كذلك اظهر إشارة احادية عند الإزاحة الكيميائية $\delta= 3.438$ ppm تعود الى بروتونات مجموعة المثيل في حلقة الاميدازول، بينما ظهرت اشارة متعددة عند الازاحة الكيميائية $\delta = (7.983 - 7.938)$ ppm وهي تعود الى بروتونات H الحلقة الاميدازول عند الموقع 4 و 5 ، بينما ظهرت اشارة المتعددة عند الازاحة الكيميائية $\delta = (7.606 - 7.561)$ ppm وهي تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية في المواقع 14 و 13 و 11 على التوالي، أما الإشارة الاحادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 2.518$ ppm تعود الى بروتونات المذيب DMSO-d₆ والشكل (3-13) يبين طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) .



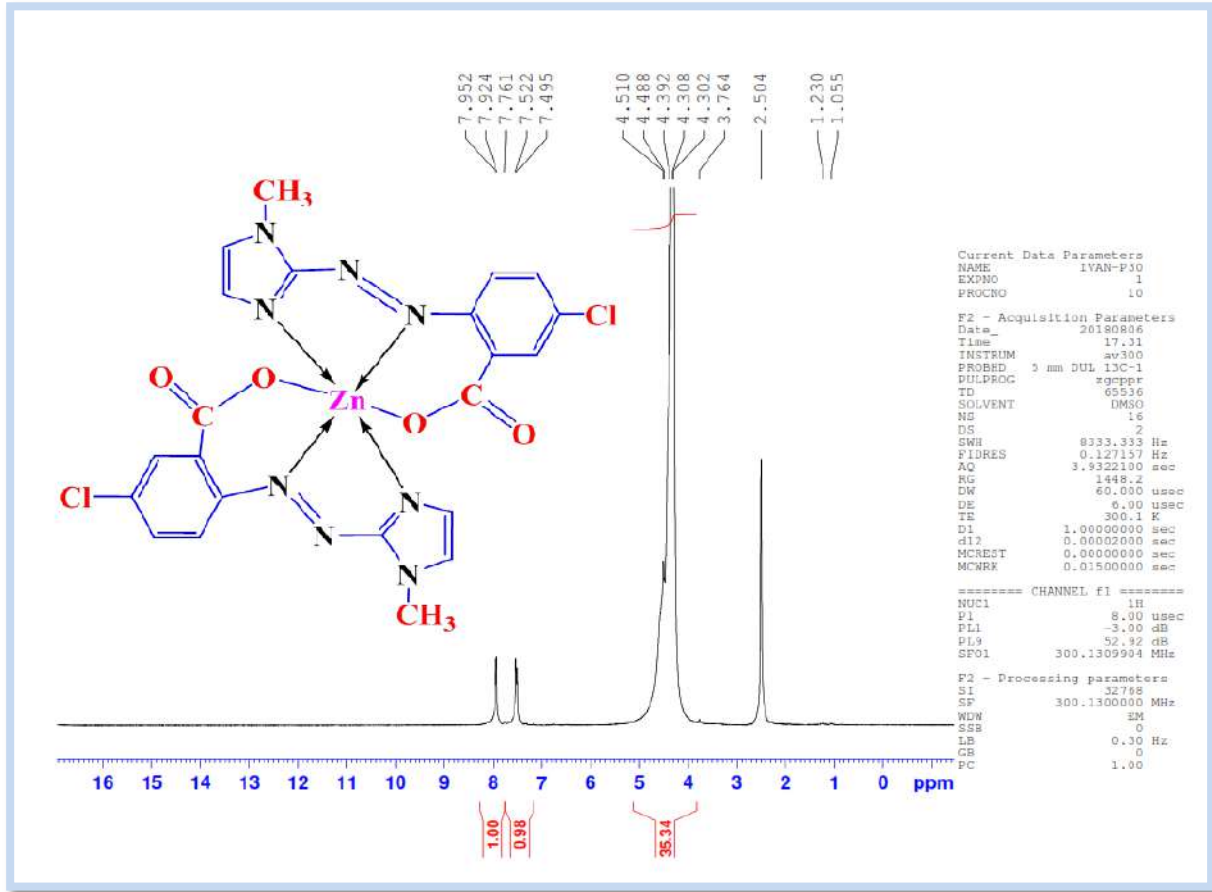
شكل (3-13): طيف $^1\text{H-NMR}$ للبيكابد (1-MeCPAI) في مذيب DMSO-d_6

4-5-1-3 . طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمعقد Zn(II)

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum of of Zn(II)-Complex

تم دراسة طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الخارصين ثنائي التكافؤ باستعمال DMSO-d_6 مذيباً و TMS مرجعاً فقد تبين لنا عدم ظهور اشارة مجموعة الهيدروكسيل (OH) دلالة على اشتراكها بالتناسق بسبب فقدان بروتونها وتكوين معقد الخارصين في حين ظهرت اشارة احادية عند الإزاحة الكيميائية (3.73-4.5) ppm لمعقد الكوبلت وهي تعود الى بروتونات مجموعة المثل CH_3 بينما ظهرت الاشارة المتعددة عند الإزاحة الكيميائية (7.72-7.929) ppm التي تعود الى بروتونات H لحلقة الإמידازول كذلك ظهرت الاشارة المتعددة لبروتونات H في الحلقات الاروماتية عند الإزاحة الكيميائية

بروتونات المذيب DMSO-d_6 وبين الشكل (3-14) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الخارصين ثنائي التكافؤ .



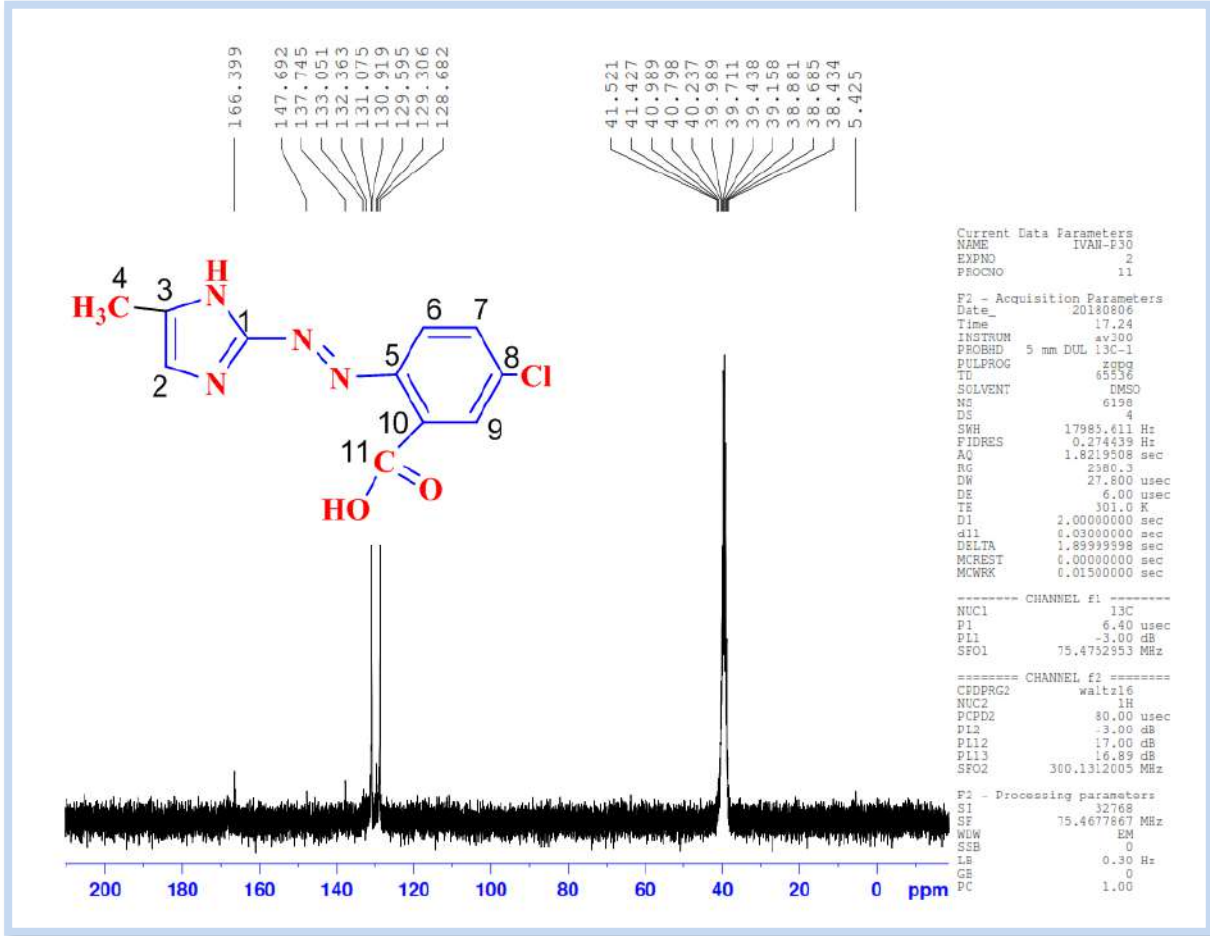
شكل (3-14): طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الخارصين (II) $[\text{Zn}(\text{L}_2)_2]$

6-1-3. أطياف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) $^{141, 142}$:

1-6-1-3. تشخيص الليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI)

تم تشخيص الليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني (^{13}C) باستعمال DMSO بوصفه مذيباً والمبين بالشكل (3-15) لوحظ ظهور إشارة عند الموقع (5.425) ppm تعود إلى (C_4) وإشارة عند الموقع (166) ppm تعود إلى (C_{11})، وإشارة عند الموقع (147)

تعود إلى (C₁)، وإشارة عند الموقع ppm (137) تعود إلى (C₁₀)، وإشارة عند الموقع ppm (133) تعود إلى (C₅)، وإشارة عند الموقع ppm (132) تعود إلى (C₉)، وإشارة عند الموقع ppm (131) تعود إلى (C_{6,7})، كذلك إشارة عند الموقع ppm (130) تعود إلى (C₈)، وإشارة عند الموقع ppm (129) تعود إلى (C₂)، وإشارة عند الموقع ppm (128) تعود إلى (C₃) أما المذيب فقد ظهرت إشارته عند الموقع ppm (40).



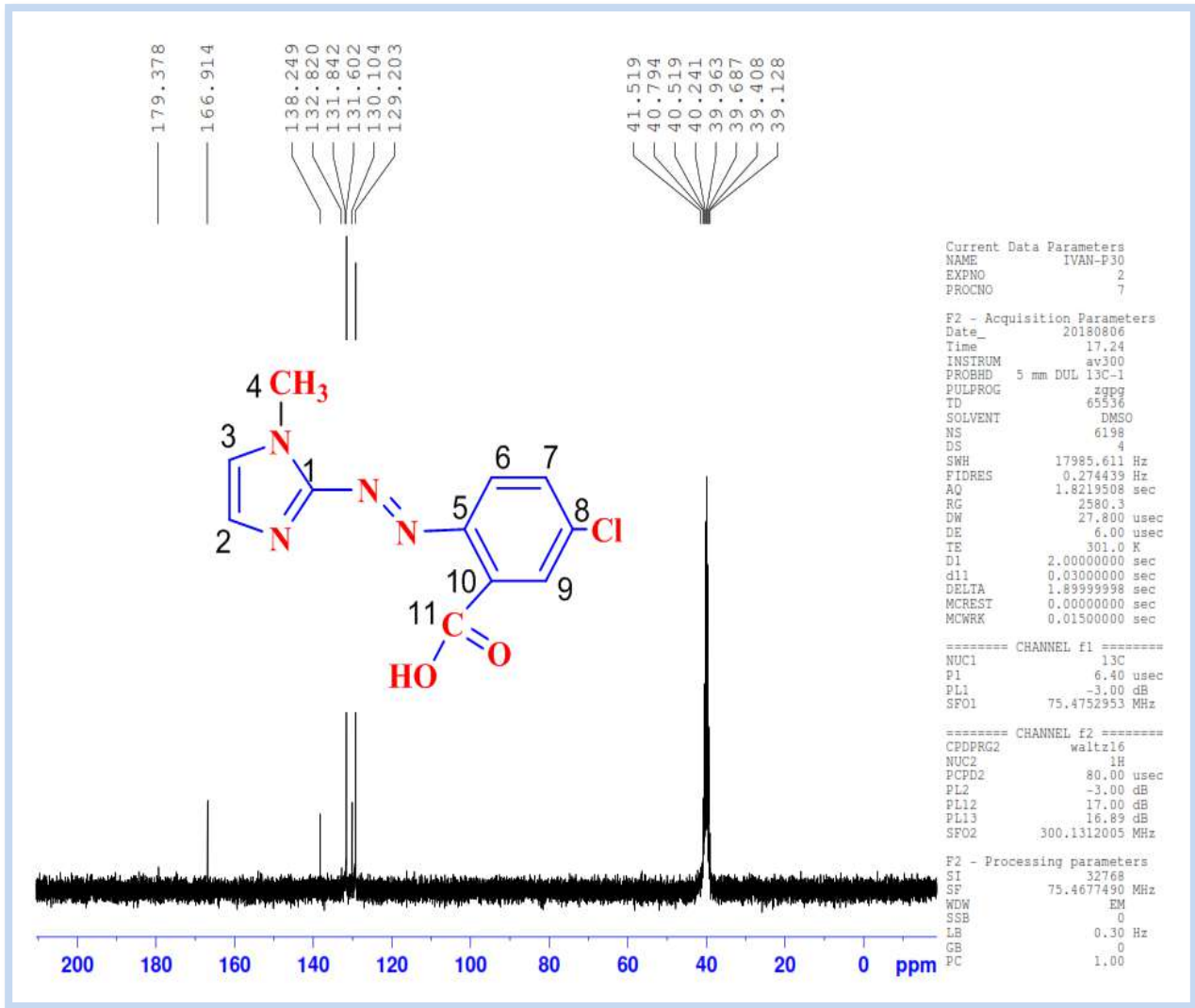
شكل (15-3) طيف ¹³C-NMR لليكاند (5-MeCPAI) في مذيب DMSO- d₆

2.6-1-3. تشخيص الليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI)

تم تشخيص الليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي

الكربوني (¹³C) باستعمال DMSO بوصفه مذيباً والمبين بالشكل (3-16) لوحظ ظهور إشارة عند الموقع

ppm (179) تعود إلى (C₁₁) وإشارة عند الموقع ppm (166) تعود إلى (C₁) وإشارة عند الموقع ppm (138) تعود إلى (C₄)، وإشارة عند الموقع ppm (132) تعود إلى (C₁₀)، وإشارة عند الموقع ppm (131) تعود إلى (C₉, C₇, C₆)، وإشارة عند الموقع ppm (130) تعود إلى (C₈)، وإشارة عند الموقع ppm (129) تعود إلى (C₃, C₂)، أما المذيب فقد ظهرت إشارته عند الموقع ppm (40).



شكل (16-3): طيف ¹³C-NMR لليكاند (1-MeCPAI) في مذيب DMSO-d₆

7-1-3. قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic Susceptibility Measurements

تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية قيد التحضير عند درجة (298K) باستعمال (ثوابت باسكال) وقد حسبت قيم العزم المغناطيسي وفق المعادلات الآتية:-

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{X_A T.B.M} \quad (1-3)$$

$$X_A = X_m - D \quad (2-3)$$

$$X_m = X_g \times M.wt \quad (3-3)$$

اذ يمثل كل من - T: درجة الحرارة المطلقة 298.

X_A : الحساسية الذرية.

X_g : الحساسية الغرامية (الوزنية).

D : معامل التصحيح الدايمغناطيسية .

μ_{eff} : العزم المغناطيسي الفعال .

Mwt : الوزن الجزيئي الغرامي .

BM : وحدة العزم المغناطيسي (بور مغناتون).

تم ادراج نتائج القياسات في الجدول (3 - 8), (3 - 9) وقد تبين ما يلي:

لقد بينت نتائج الحساسية لمغناطيسية لمعقد الكروم (III) مع ليكاندات (5-MeCPAI) و

(1-MeCPAI) عزماً مغناطيسياً مقداره $\mu_{\text{eff}} = (3.56, 3.56) \text{ B.M}$ على التوالي ، وإن هذه القيمة تدل

بوضوح على وجود صفة البارامغناطيسية ($t_2g^3 eg^0$) وأن الشكل المقترح هو ثماني السطوح المنتظم وتهجين

الذرة المركزية هو d^2sp^3 وهو من معقدات الأوربييتال الداخلي [143]. كما إن قيمة العزم المغناطيسي لمعقد



الكوبالت (III) مع ليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) $\mu_{\text{eff}}=(0.07, 0.08)\text{B.M}$ على التوالي أن هذا المعقد ذو صفات دايامغناطيسية ذات الترتيب الإلكتروني ($t_2g^6 eg^0$) والشكل المقترح هو ثماني السطح المنتظم وتهجين الذرة المركزية هو d^2SP^3 وهو من معقدات الأوربيبتال الداخلي [144، 145]. كما بينت نتائج الحساسية لمغناطيسية لمعقد النيكل (II) مع ليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) عزمًا مغناطيسيًا مقدار $\mu_{\text{eff}}=(2.79, 2.81)\text{B.M}$ على التوالي، وإن هذه القيمة تدل بوضوح على وجود صفة البارامغناطيسية ذات الترتيب الإلكتروني $t_2g^6 eg^2$ والتهجين Sp^3d^2 وبذلك يمكننا اقتراح شكل ثماني السطح لمعقدات النيكل وهذا يتفق مع ماورد في الأدبيات [146، 147]. إن قيمة العزم المغناطيسي لمعقد النحاس (II) مع ليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) تساوي $\mu_{\text{eff}}=(1.73, 1.75)\text{B.M}$ على التوالي، وتقع هذه القيمة ضمن مدى قيم معقدات النحاس سداسية التناسق، وهذا يؤكد صفة البارامغناطيسية ذات الترتيب الإلكتروني $t_2g^6 eg^3$ والتهجين Sp^3d^2 وتتفق هذه القيم مع نتائج كثيرة من معقدات النحاس (II) الواردة في الأدبيات [148-150].

أما بالنسبة للمعقد الخارصين (III) مع ليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) أعطت قيم عزم مغناطيسية أقل من الواحد وهذا يدل على أن هذه المعقدات لها صفات دايامغناطيسية وأن الشكل الهندسي المقترح لها هو ثماني السطح المنتظم و التهجين هو SP^3d^2 وكلاهما معقدات أوربيبتال خارجي [151].

8-1-3. الاطيف الالكترونية لليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI)

The Electronic Spectra of the Ligands (5-MeCPAI) and (1-MeCPAI)

أظهر الطيف الإلكتروني لليكاند (5-MeCPAI)، الشكل (3-17)، أربع قمم عند 245 نانومتر (40816cm^{-1}) تعود إلى انتقالات ($\pi-\pi^*$) [152] للحلقة الأروماتية الغير مجانسة و 317 نانومتر



(31545) سم⁻¹ و 331 نانومتر (30211) سم⁻¹ تابعة للانتقال الإلكتروني ($\pi-\pi^*$) للحلقة الاروماتية المتجانسة الداخلة في تركيب ليكاند الازو [152] أما بالنسبة للقمة الرابعة تكون عند 469 نانومتر (21321) سم⁻¹ تعود الى حزمة انتقال الالكتروني ($n-\pi^*$) للحلقات المقترنة عبر مجموعة الازو الجسرية [153] ، كذلك اظهر الطيف الالكتروني لليكاند (1-MeCPAI)، الشكل (3-18) ، ثلاث قمم عند 246 نانومتر (40650) سم⁻¹ و (296) نانومتر (33783) سم⁻¹ تابعة للانتقال الالكتروني ($\pi-\pi^*$) للحلقة الاميدازول ، اما القمة الثالثة فعند 417 نانومتر (23980) سم⁻¹ تابعة للانتقال الالكتروني ($n-\pi^*$) نتيجة انتقال الشحنة الالكتروني بسبب وجود التعاقب في حلقة الاميدازول.

وعند مقارنة الأطياف الليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) الموضح بالشكل (3-17) و (3-18) مع أطياف محاليل مزج الليكاند مع الأيونات الفلزية (Zn(II)، Cu(II)، Ni (II)، Co(III)، Cr(III)) المحضرة فقد أظهرت هذه المحاليل حدوث تغير لوني- طيفي وصاحبه حدوث إزاحة حمراء للحزمة 469 و 417 نانومتر ضمن المدى (432-527) نانومتر. ويوضح الجدولين (3-8) و (3-9) جميع الانتقالات الالكترونية لليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية قيد الدراسة

Chromium(III) Complexes

3-1-8-1. معقدات الكروم (III)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الكروم (III) مع الليكاند (5-MeCPAI) قمتي امتصاص عند الطول الموجي 242 نانومتر (41322) سم⁻¹ و 480 نانومتر (20833) سم⁻¹ وسبب هاتين الحزمتين انتقالات مركز الليكاند (Center Ligand) و $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g(P)}$ على التوالي. اما معقد الكروم (III) مع الليكاند (1-MeCPAI) لوحظ في الطيف ظهور ثلاث قمم امتصاص عند 627 نانومتر (15948) سم⁻¹ و 437 نانومتر (22883) سم⁻¹ و 239 نانومتر (41841) سم⁻¹ تعود الى انتقالات d-d لأيون



الكروم (III) وتمثل الانتقالات الألكترونية $^4A_{2g(F)} \rightarrow ^4T_{1g(F)}$ و $^4A_{2g(F)} \rightarrow ^4T_{1g(P)}$ وانتقالات الليكاند (intra Ligand) على التوالي [143].

Cobalt(III) Complexes

3-8-1-2. معقدات الكوبالت (III)

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الكوبالت (III) مع الليكاند (5-MeCPAI) أربع قمم امتصاص عند الأطوال ظهرت القمة الأولى والثانية عند الطول الموجي 239 نانومتر (41841) سم⁻¹ وعند 297 نانومتر (33670) سم⁻¹ تنسب الى انتقالات مركز الليكاند (Center Ligand)، بينما القمم الثالثة والرابعة تقع عند 474 نانومتر (21097) سم⁻¹ و 959 نانومتر (10427) سم⁻¹ على التوالي تنسب الى انتقالات $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g(F)}$ و $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g(F)}$ على التوالي . اما معقد الكوبالت (III) مع الليكاند (1-MeCPAI) فقد لوحظه ظهور ثلاث قمم امتصاص الأولى عند 961 نانومتر (10405) سم⁻¹ التي تعود الى الانتقالات الألكترونية $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g(F)}$ أما فيما يخص القمة الثانية فتكون عند 453 نانومتر (22075) سم⁻¹ تعود الى الانتقالات الألكترونية $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ وقمة امتصاص عند 238 نانومتر (42016) سم⁻¹ تعود الى انتقالات الليكاند (intra Ligand). [144, 145].

Nickel(II) Complexes

3-8-1-3. معقدات النيكل (II)

أظهر طيف معقد الليكاند لأيون النيكل (II) ثلاث قمم امتصاص الأولى عند 241 نانومتر (41493) سم⁻¹ تعود الى انتقالات مركز الليكاند أما القمة الثانية عند الطول الموجي 360 نانومتر (32362) سم⁻¹ فتعود الى الانتقال $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(p)}$ ، أما القمة الثالثة عند الطول الموجي 528 نانومتر (18939) سم⁻¹ فتعود الى الانتقال $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(F)}$. اما معقد النيكل (II) مع الليكاند (1-MeCPAI) فقد لوحظه ظهور ثلاث قمم امتصاص عند 957 نانومتر (10449) سم⁻¹ و 420 نانومتر (23809) سم⁻¹



تعزى الى انتقالات الالكترونية $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(F)}$ و $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(P)}$ اما القمة عند 228 نانومتر (43859) سم⁻¹ تنسب الى انتقالات مركز الليكاند (Center Ligand)، يمكن ان نقترح الشكل الهندسي لمعقدات النيكل (II) هو ثماني السطوح [146-148]

3-1-8-4. معقدات النحاس (II) Copper(II)-Complexes

أظهر الطيف لمعقد النحاس (II) مع ليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) حزمة عريضة عند الطول الموجي 571 نانومتر (17513) سم⁻¹ و 480 نانومتر (20833) سم⁻¹ على التوالي وان عرض القمة يدل على وجود ثلاثة انتقالات الكترونية هي $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g(v_1)}$ و $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g(v_2)}$ و $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ التي تكون متشابهة في الطاقة و تعطي حزمة امتصاص عريضة واحدة عائدة الى الانتقال $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ و يعود سبب عرض القمة الى تأثيرات جان تيلر. من خلال البيانات اقترح أن الشكل الهندسي المتوقع لمعقدات النحاس (II) هو ثماني السطوح المشوه [149، 150].

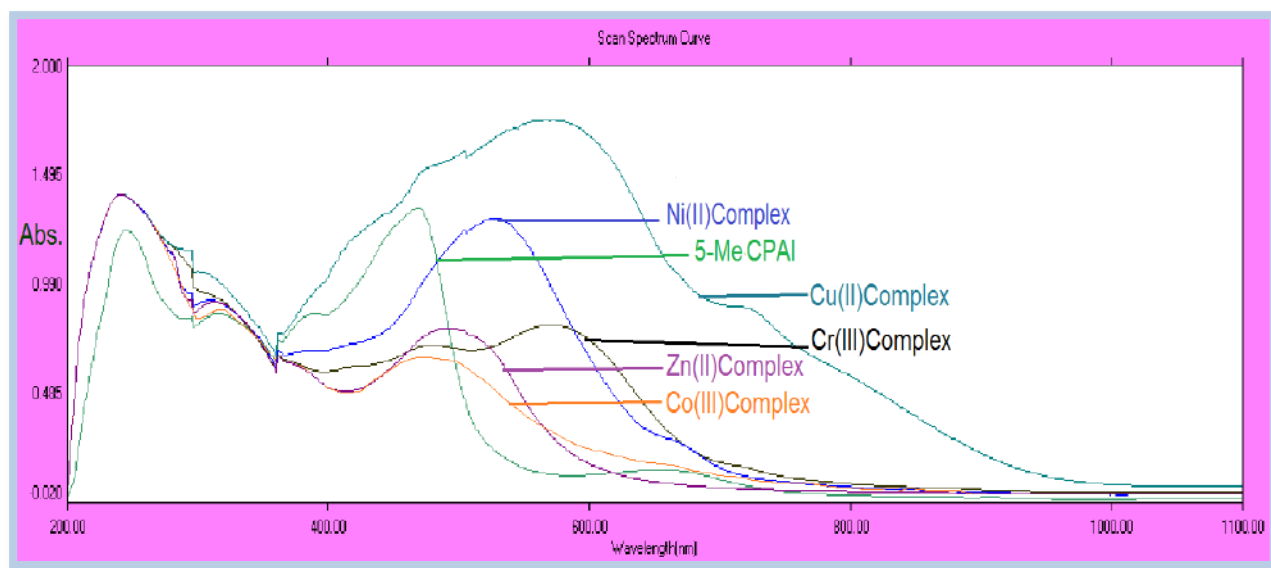
3-1-8-5. معقدات الخارصين (II) Zinc(II)- Complexes

تم دراسة طيف معقد الخارصين (II) مع ليكاندات (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) وتبين أنه لا يعطي انتقالات d-d وذلك لأنها تمتلك (d^{10}) في غلاف تكافؤها الخارجي ولكن أعطت قمم امتصاص عند 492 نانومتر (20325) سم⁻¹ و 459 نانومتر (21786) سم⁻¹ وهذه تعود الى حزم انتقال الشحنة ($M \rightarrow \pi^*L$) وفي بيئة ثماني السطوح [151].

جدول (3-8): الأطياف الإلكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتهجين للمعدنات الفلزية لليكاند

(5-MeCPAI) قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر

Compounds	λ_{max} (nm)	Absorption bands (cm^{-1})	Transitions	μ_{eff} (B.M)	Geometry	Hybridization
Ligand=L ₁ (5-MeCPAI)	245	40816	$\pi \rightarrow \pi^*$	-----	-----	-----
	317	31545	$\pi \rightarrow \pi^*$			
	331	30211	$\pi \rightarrow \pi^*$			
	469	21321	$n \rightarrow \pi^*$			
[Cr(L ₁) ₂].Cl	242	41322	Center ligand	3.56	Octahedral regular	d^2sp^3
	480	20833	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g(P)}$			
[Co(L ₁) ₂].Cl	239	41841	Center Ligand	0.08	Octahedral regular	d^2sp^3 (Low spin)
	297	33670	Center Ligand			
	474	21097	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g(F)}$			
	959	10427	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g(F)}$			
[Ni(L ₁) ₂]	241	41493	Center Ligand	2.81	Octahedral regular	Sp^3d^2 (high spin)
	360	32362	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(P)}$			
	528	18939	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(F)}$			
[Cu(L ₁) ₂]	571	17513	$^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$	1.75	distorted (Z-in or Z-out)	Sp^3d^2
[Zn(L ₁) ₂]	492	20325	$d\pi(Zn)^{+2} \rightarrow \pi^*(L)$	Dia	Octahedral regular	Sp^3d^2

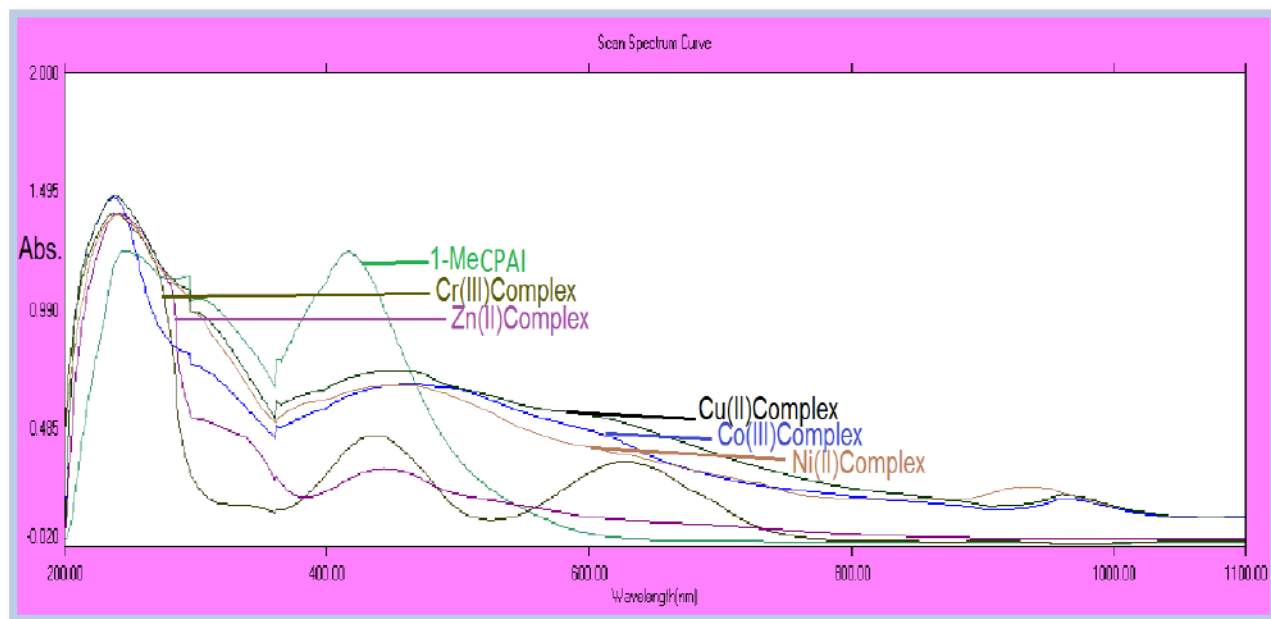


الشكل (3-17): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) و معدنات الفلزية

جدول (9-3): الأطياف الإلكترونية والقياسات المغناطيسية والأشكال الهندسية والتهجين للمعقدات الفلزية

لليكاند (1-MeCPAI) قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر

Compounds	λ_{max} (nm)	Absorption bands(cm^{-1})	Transitions	μ_{eff} (B.M)	Geometry	Hybridization
Ligand=L ₂ (1-MeCPAI)	246	40650	$\pi \rightarrow \pi^*$	-----	-----	-----
	296	33783	$\pi \rightarrow \pi^*$			
	417	23980	$n \rightarrow \pi^*$			
[Cr(L ₂) ₂].Cl	239	41841	intra Ligand	3.55	Octahedral regular	d ² sp ³
	437	22883	⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g(F)}			
	627	15948	⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g}			
[Co(L ₂) ₂].Cl	238	42016	Center ligand	0.07	Octahedral regular	d ² sp ³ (Low spin)
	453	22075	¹ A _{1g} → ¹ T _{2g}			
	961	10405	¹ A _{1g} → ¹ T _{2g(F)}			
[Ni(L ₂) ₂]	228	43859	Center ligand	2.79	Octahedral regular	Sp ³ d ² (high spin)
	420	23809	³ A _{2g} → ³ T _{1g(F)}			
	957	10449	³ A _{2g} → ³ T _{2g}			
[Cu(L ₂) ₂]	480	20833	² B _{1g} → ² E _g	1.73	distorted (Z-in or Z-out)	Sp ³ d ²
[Zn(L ₂) ₂]	459	21786	$d\pi(Zn)^{+2} \rightarrow \pi^*(L)$	Dia	Octahedral regular	Sp ³ d ²



الشكل (18-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) و معقداته الفلزية



Elemental Analysis CHNS

9-1-3 . التحليل الدقيق للعناصر

تعتبر تقنية التحليل الدقيق للعناصر إحدى الطرائق المهمة لتشخيص المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة [154] ، إذ يتم من خلالها حساب نسبة عدد ذرات الكربون، والهيدروجين، والنيتروجين في المركبات المحضرة ، كما حُسبت نسب العناصر الفلزية في معقداتها باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهبى، وقد ادرجت نتائج التحليل المذكورة آنفاً في الجدول (3-10) . وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً بتلك القيم المحسوبة نظرياً يتبين بشكل جلي التقارب الكبير بينهما، مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (الفلز : الليكاند) وهي بعد ذلك تدعم صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الفلزية المحضرة.

جدول (3- 10) نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C H N) لكل من الليكاندات (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) ومعقداتها المحضرة مع النسبة المئوية للأيونات الفلزية قيد الدراسة المقاسة بجهاز الامتصاص الذري اللهبى.

Compounds	Mol.wt	C%		H%		N%		Metal%	
		نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي
L1=(5-MeCPAI)	C ₁₁ H ₉ ClN ₄ O ₂ (264.66)	49.92	49.11	3.43	3.01	21.17	20.99	-----	----
[Cr(L ₁) ₂].Cl	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₃ CrN ₈ O ₄ (614.77)	42.98	42.81	2.62	2.51	18.23	18.19	8.46	8.32
[Co(L ₁) ₂].Cl	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₃ CoN ₈ O ₄ (621.71)	42.50	42.13	2.59	2.39	18.02	17.98	9.48	9.32
[Ni(L ₁) ₂]	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₈ NiO ₄ (586.01)	45.09	44.97	2.75	2.65	19.02	18.95	10.01	9.93
[Cu(L ₁) ₂]	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ CuN ₈ O ₄ (590.87)	44.72	44.27	2.73	2.78	18.96	18.54	10.74	10.61
[Zn(L ₁) ₂]	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ ZnN ₈ O ₄ (592.7)	44.58	44.21	2.72	2.58	18.91	18.81	11.03	11.01
L2= (1-MeCPAI)	C ₁₁ H ₉ ClN ₄ O ₂ (264.66)	49.92	49.11	3.43	3.01	21.17	20.99	-----	----
[Cr(L ₂) ₂].Cl	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₃ CrN ₈ O ₄ (614.77)	42.98	42.80	2.62	2.50	18.23	18.18	8.46	8.29
[Co(L ₂) ₂].Cl	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₃ CoN ₈ O ₄ (621.71)	42.50	42.13	2.59	2.39	18.02	17.98	9.48	9.32
[Ni(L ₂) ₂]	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₈ NiO ₄ (586.01)	45.09	44.97	2.75	2.65	19.02	18.95	10.01	9.93
[Cu(L ₂) ₂]	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ CuN ₈ O ₄ (590.87)	44.72	44.27	2.73	2.78	18.96	18.54	10.74	10.61
[Zn(L ₂) ₂]	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ ZnN ₈ O ₄ (592.7)	44.58	44.48	2.72	2.69	18.91	18.89	11.03	11.02



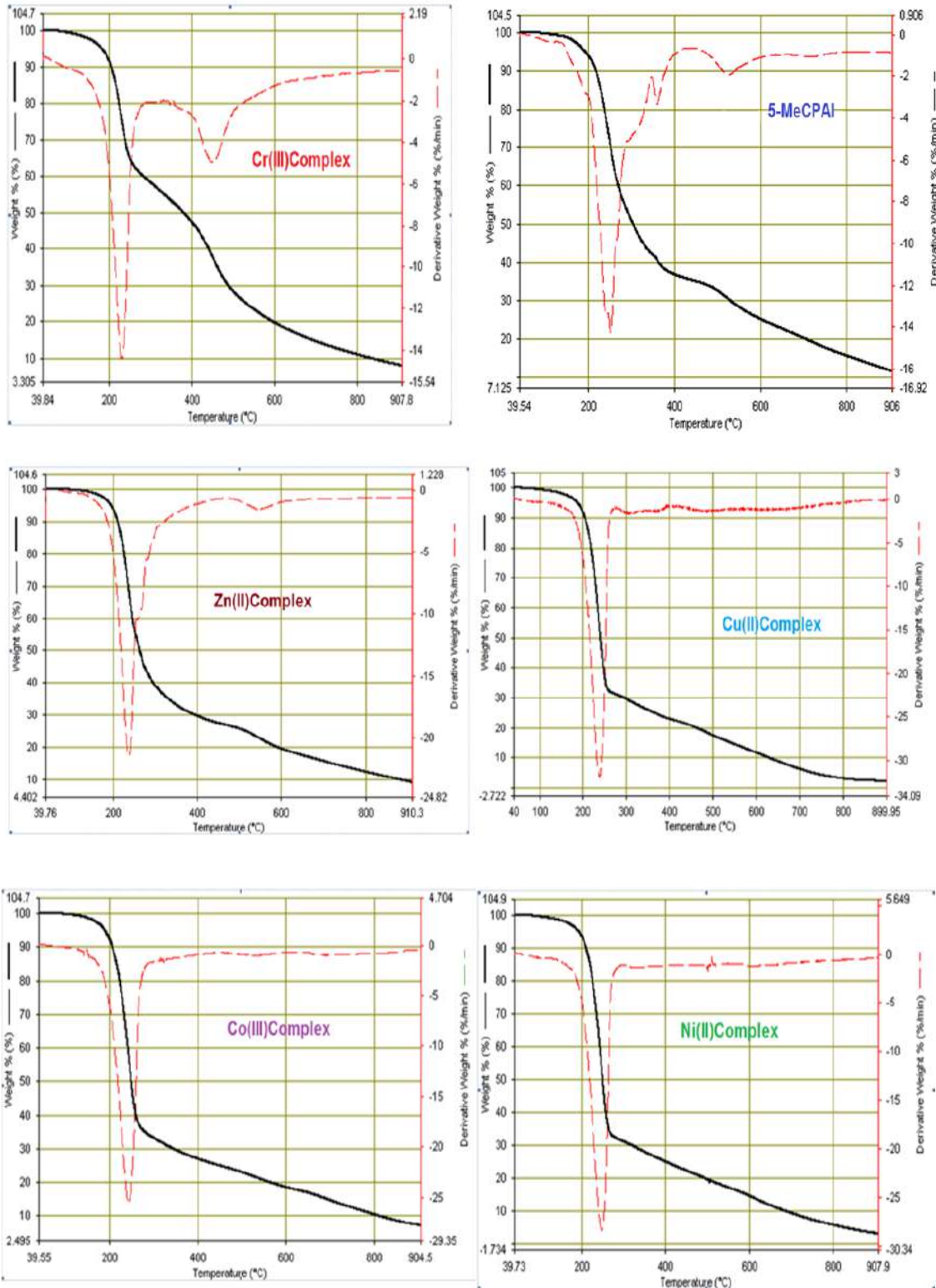
Thermal Analysis

10-1-3. التحاليل الحرارية

تم قياس التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري المسعري التفاضلي (DSC) لليكاندات (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) المحضرة ومعداتها ابتداء بدرجات الحرارة الاعتيادية إلى درجة 805 م° بجو، خامل من غاز النيتروجين وبمعدل درجة حرارة 10 م° . دقيقة⁻¹ واطهرت النتائج أن المركبات المحضرة قيد الدراسة قد تفككت في درجات حرارية عالية مما يدل على ثباتها وعدم تأثرها بالهواء والرطوبة وعدم تفككها المباشر وهذا يشير الى النقاوة العالية لها و محافظتها على حالتها الصلبة .نلاحظ من الجدول (3-10) ، والأشكال (3-19) - (3-20) مرّت المركبات المحضرة في عدة خطوات من التفكك تفقد في كل مرحلة جزءا من وزنها وتحرر مركبا معيناً من المركبات المكونة لها وقد اختلفت فيما بينها في مديات الحرارة التي تفككت بها نتيجة لاختلاف طبيعة الايون الفلزي المكون للمعد وان المادة المتبقية بعد اكمال عملية التفكك ربما تعود الى ذرات الفلزات المكونة للمعد [155-158].

جدول (11-3):- نتائج التحلل الحراري ليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعداته الفلزية قيد الدراسة

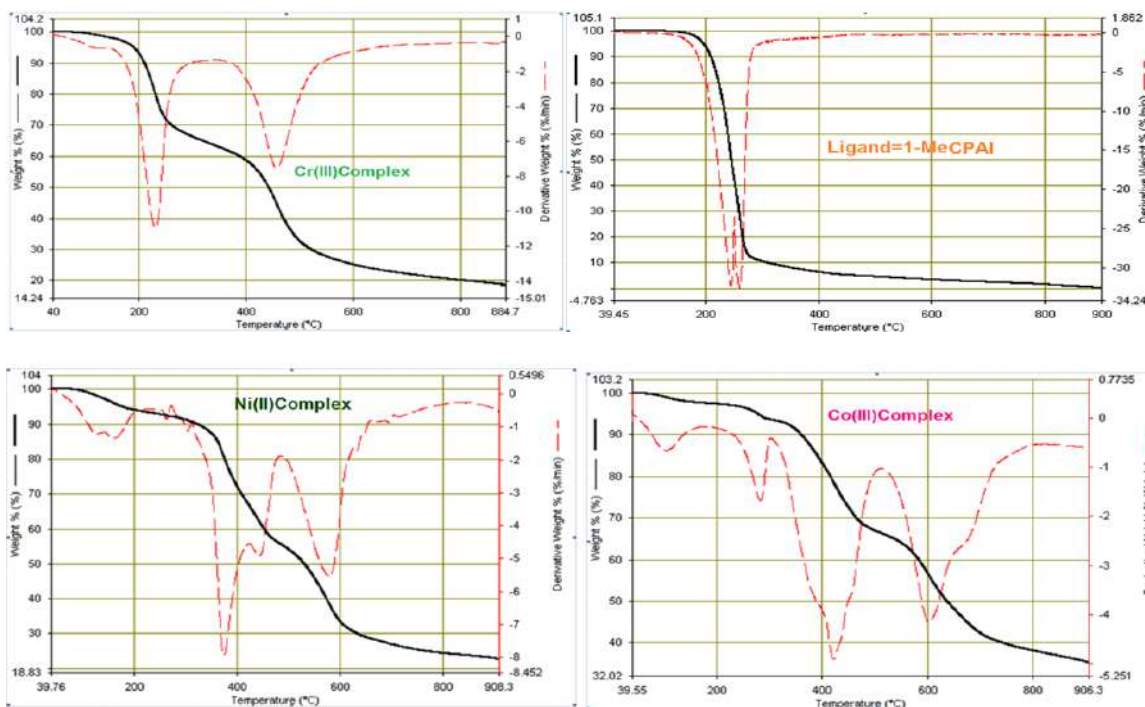
Compound	Dissociation stages	Temperature Range (°C)	Mass loss (%)	DSC peak(°C)	Probable assignments
L1=(5-MeCPAI)	Stage I	117-388	37.3	(+250)	Loss of COOH group, Cl
	Stage II	388-600	25.8	(+360)	Evolution CH ₄ , CO ₂ gases.
[Cr(L ₁) ₂].Cl	Stage I	157-207	40.5	(+230)	Loss Azo group, Cl
	Stage II	207-513	32.7	(+449)	Loss Imidazole Ring
	Stage III	513-800	18.8		Loss of a part of the ligand
[Co(L ₁) ₂].Cl	Stage I	167-287	34.1	(+242)	Loss Azo group, Cl
	Stage II	287-800	27		Loss a part of ligand and formation of Co ₂ O ₃ .
[Ni(L ₁) ₂]	Stage I	160-287	31.8	(+247)	Loss Azo group, Cl
	Stage II	287-800	28.7		Loss one molecular of ligand and formation of NiO
[Cu(L ₁) ₂]	Stage I	156-263	31.2	(+238)	Loss Azo group, Cl
	Stage II	263-800	29		Loss a part of ligand and formation of CuO.
[Zn(L ₁) ₂]	Stage I	163-297	30.5	(+237)	Loss Azo group, Cl
	Stage II	297-800	28	(+543)	Loss a part of ligand and formation of ZnO.

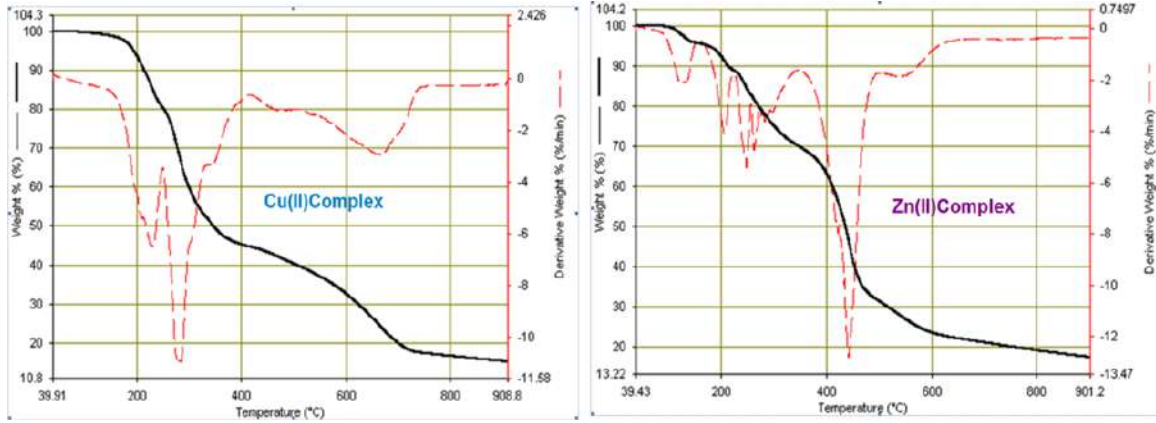


شكل (19-3) التحلل الحراري لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته الفلزية

جدول (12-3):- نتائج التحلل الحراري لبيكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة

Compound	Dissociation stages	Temperature Range (°C)	Mass loss (%)	DSC peak(°)	Probable assignments
L ₂ =(1-MeCPAI)	Stage I	100-300	78	(+260)	Loss Azo group, Cl
	Stage II	300-800	10		Evolution CH ₄ , CO ₂ gases.
[Cr(L ₂) ₂].Cl	Stage I	100-207	31	(+)230	Loss Azo group, Cl
	Stage II	207-538	40	(+)456	Loss Imidazole Ring
	Stage III	538-800	9.7		Loss of residual ligand
[Co(L ₂) ₂].Cl	Stage I	100-306	6.4	(+)282	Loss Azo group, Cl
	Stage II	306-516	27.4	(+)420	Loss a part of ligand and formation of Co ₂ O ₃ .
	Stage III	516-800	30.8	(+)599	Loss of residual ligand
[Ni(L ₂) ₂]	Stage I	100-309	9.1	(+)373	Loss Azo group, Cl
	Stage II	309-490	35.5	(+)581	Loss one molecular of ligand and formation of NiO
	Stage III	490-800	32.4		Loss of residual ligand
[Cu(L ₂) ₂]	Stage I	100-380	53.6	(+)228	Loss Azo group, Cl
	Stage II	380-800	31.2	(+)284 (+)664	Loss a part of ligand and formation of CuO.
[Zn(L ₂) ₂]	Stage I	100-350	30.1	(+)125	Loss Azo group, Cl
	Stage II	350-800	52	(+)206	Loss a part of ligand and formation of ZnO.





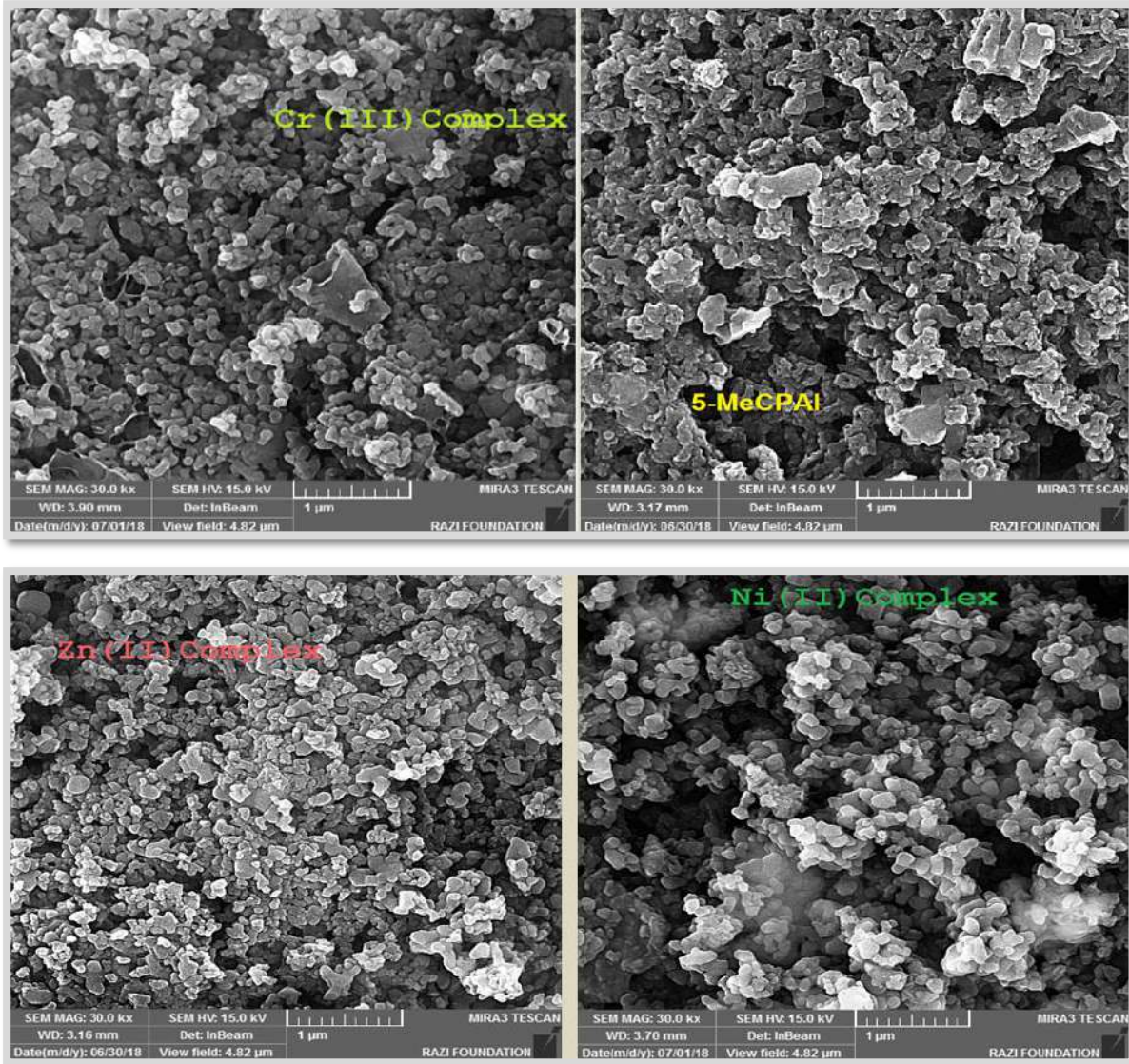
شكل (3- 20) التحلل الحراري لليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته الفلزية

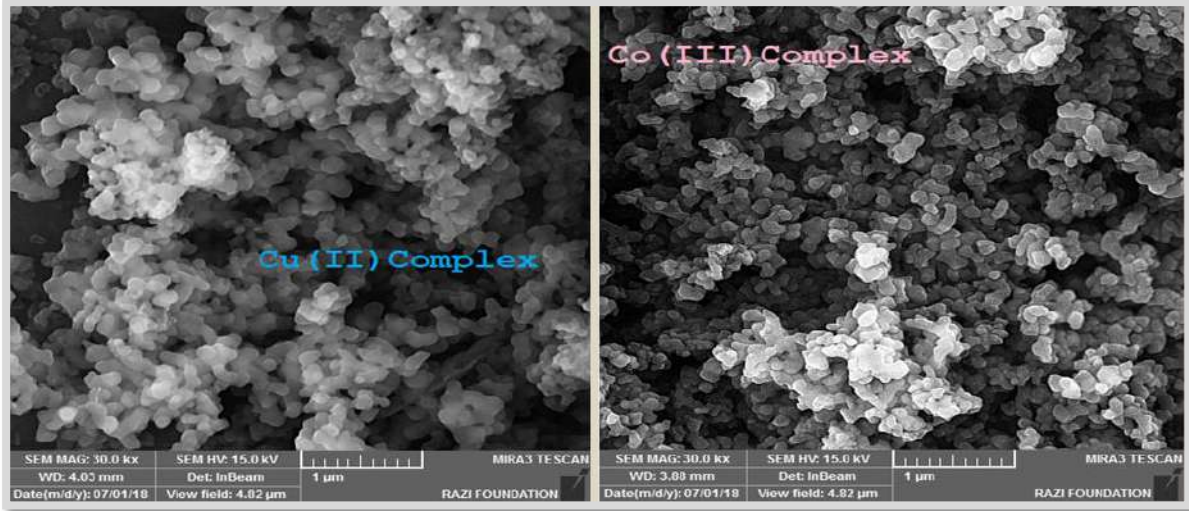
11-1-3. تحليل المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (FESEM)

تمت دراسة خصائص السطح morphology لكل من الليكاندات الازو اميدازول (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) ومعقداته الكيليتية من حيث حجم وشكل الجسيمات والتجمعات فيما بينها aggregations، اضافة لتوزيع هذه الجسيمات، اذ تعتمد خصائص وفعالية كلاً من الليكاندات ومعقداتها الفلزية بشكل كبير على هيئة و طبيعة السطح وحسب ما موضح في الاشكال (3-21) و(3-22)، اذ تُبين صورة تحليل FESEM لليكاندات الازو اميدازول (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) ان له شكل محيطي كروي spherical shape وبمعدل حجم دقائق 40.67 و 40.69 نانومتر على التوالي مع نسبة اقل من التجمعات، إذ تم تحليل FESEM لمعقدات الكروم(III) مع الليكاندات (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) بدا على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 37.85 و 36.81 نانومتر على التوالي. بينما تحليل FESEM لمعقدات الكوبالت(III) مع الليكاندات (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) بدا على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 50 و 49 نانومتر على التوالي. بينما تحليل FESEM لمعقدات النيكل (II) مع الليكاندات (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) بدا على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 144 و 143 نانومتر على التوالي. في حين تحليل FESEM لمعقدات النحاس (II) مع الليكاندات (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) انه على شكل جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 87.10 و 86.10 نانومتر على التوالي. اما معقدات الخارصين (II) مع الليكاندات (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) فإن له جسيمات صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات تبلغ 40.40 و 39.47 نانومتر على التوالي.

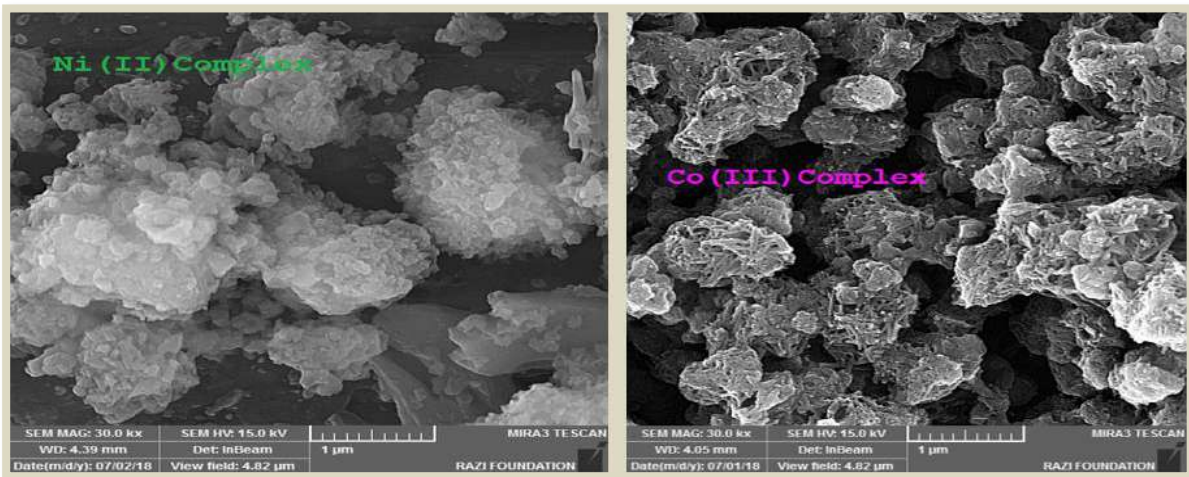
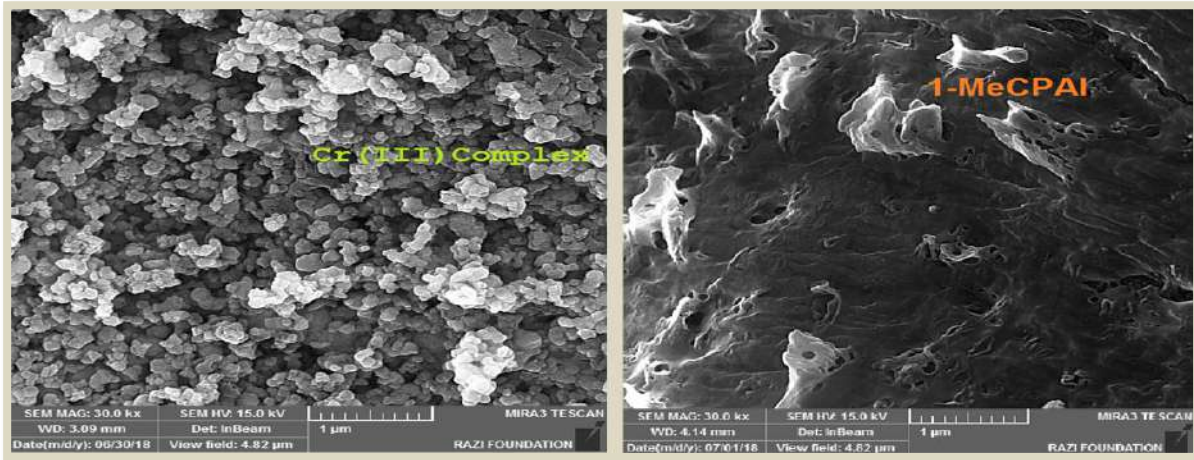


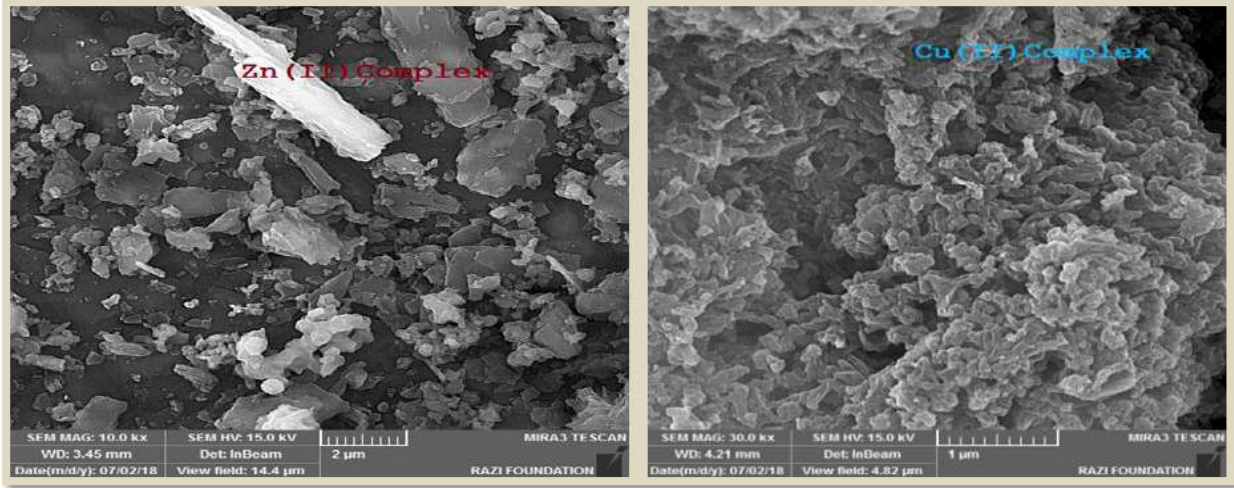
من خلال صور FESEM تبين ان الليكاندات الازو اميدازول (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية له حجما حبيبيا ضمن المدى النانوي لذلك تزداد المساحة السطحية ومن الاستخدامات المهمة لتحليل FESEM ان المركبات التي تمتلك حجما حبيبيا ضمن المدى النانو يستخدم في عدة مجالات منها الصناعة كالتوصيل الكهربائي والحراري و في مجال الطب كعلاج ضد أنواع عديد من السرطانات [159] لذلك من الامور المستقبلية المهمة والتي نوصي بها هي دراسة الليكاندات (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) في هذه المجالات لمعرفة مدى تأثيرها في المجال الطبي والمجال الصناعي.





شكل (3-21):- صور FESEM للبيكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته الفلزية





شكل (3-22):- صور FESEM للبيكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته الفلزية

X-Ray Diffraction (XRD)

3-1-12. تحاليل حيود الأشعة السينية

دُرست التراكيب البلورية لكل من الليكاندي الازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) ومعقداتها في الحالة الصلبة باستعمال حيود الأشعة السينية ضمن المدى الزاوي $2\theta (10^\circ - 80^\circ)$ ، لمعرفة بعض خصائصها التركيبية مثل التركيب البلوري، والحجم البلوري كما يمكن تقدير مدى نقاوتها.

استخدمت معادلة ديبي-شرر Debye-Scherer لحساب الحجم البلوري لليكاندي (5-MeCPAI)

و (1-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية وكما يأتي [160]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{----- (4-3)}$$

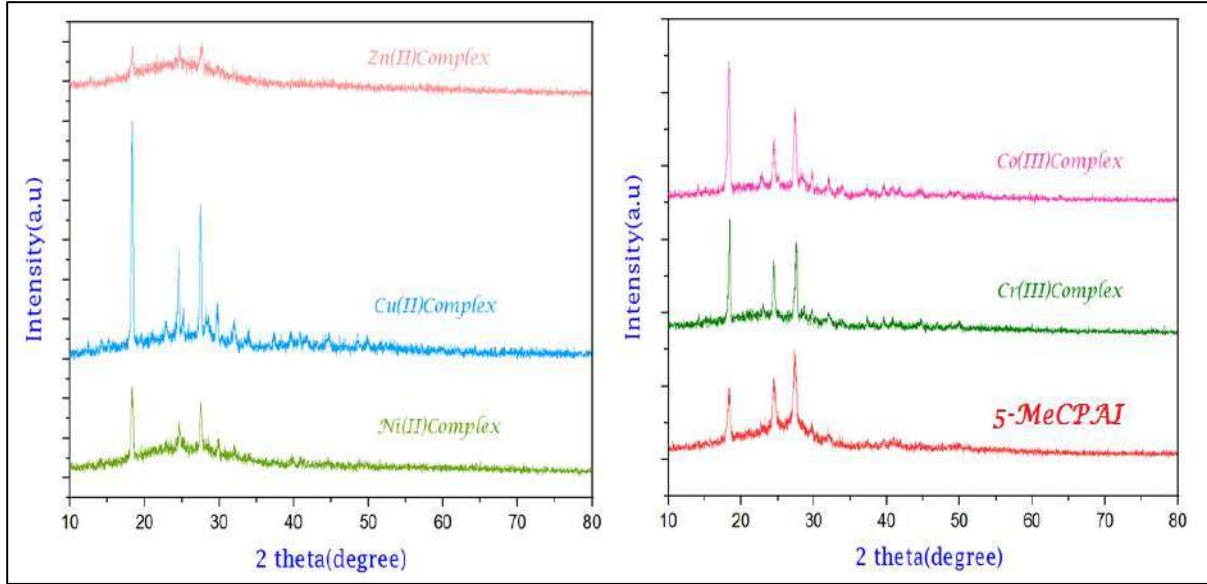
إذ تمثل D معدل الحجم البلوري، k عامل الشكل shape factor والذي تكون قيمته عادة حوالي 0.9، λ يمثل الطول الموجي للأشعة السينية والذي تكون قيمته $\text{CuK}\alpha = 0.15056 \text{ nm}$ ، β تمثل العرض الكلي لنصف الارتفاع الاعظم FWHM، θ هي زاوية الانحراف . كما موضح في الجدول (3-13).



تبين من خلال طيف الأشعة السينية في الشكل (3-23) الاختلاف الواضح في بلورية ليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته المحضرة وهذا يؤكد حصول عملية التناقص ما بين الليكاند و الايونات الفلزية قيد الدراسة، إذ امتاز معقد الكروم (III) المحضر بالتجانس البلوري العالي لحبيباته وذلك على وفق الشدة التي ظهرت بها قمم المعقد في حيود الأشعة السينية ، اما معقد الخارصين (II) مع ليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) امتاز بالتجانس البلوري الواطئ لحبيباته . كما موضح في الجدول (3-13).

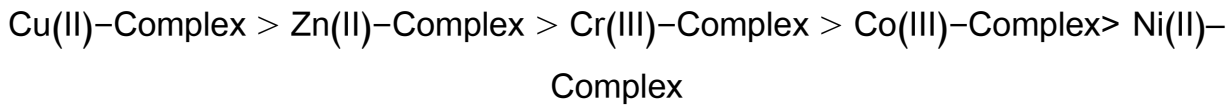
الجدول (3-13):- يوضح زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية وعرض القمم عند منتصف الشدة وقيم الحجم البلوري لكل من الليكاند 5-MeCPAI ومعقداته الفلزية

Compound	No.	2θ observed	d-spacing (Å)	(I/I ₀) %	FWHM	Crystallite Size. (nm)	Lattice Strain
L1=5-MeCPAI	1	27.4306	3.24887	100	0.48750	17.53	0.0087
	2	24.5834	3.61832	66	0.49670	17.1	0.0099
	3	18.3742	4.82466	63	0.42670	19.71	0.0115
Cr (III)-complex	1	18.4649	4.80116	100	0.22090	38.07	0.0059
	2	27.5960	3.22978	77	0.24940	34.26	0.0044
	3	24.5707	3.62016	54	0.23430	36.26	0.0047
Co(III) -complex	1	18.3511	4.83068	100	0.33140	25.36	0.0090
	2	27.4691	3.24441	59	0.34450	24.81	0.0062
	3	24.5729	3.61984	34	0.33800	25.14	0.0068
Ni(II)- complex	1	18.4018	4.81749	100	0.33530	25.08	0.0090
	2	27.5692	3.23285	66	0.32500	26.3	0.0058
	3	24.6777	3.60471	38	0.34800	24.41	0.0069
Cu(II)-complex	1	18.4114	4.81500	100	0.26120	32.2	0.0070
	2	27.5174	3.23882	61	0.28940	29.53	0.0052
	3	24.5671	3.62068	37	0.27840	30.52	0.0056
Zn(II) -complex	1	27.5833	3.23123	100	0.51330	16.65	0.0091
	2	18.4250	4.81147	91	0.47500	17.7	0.0128
	3	24.6849	3.60367	78	0.65330	13.01	0.0130



شكل(3-23):- طيف حيود الأشعة السينية لليكاند الازو اميدازول (5-MeCPAI) و معقداته الفلزية المحضرة

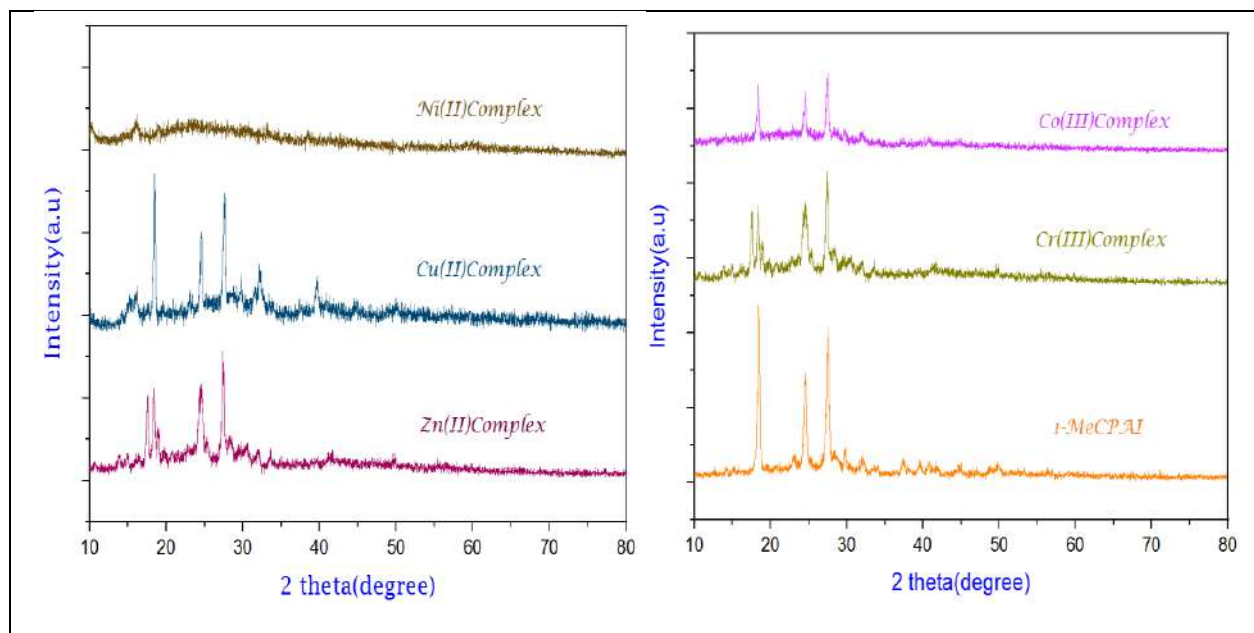
كما تمت دراسة التراكيب البلورية لكل من ليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته كما مبين الشكل(3-24) باستعمال حيود الأشعة إذ امتاز معقد النحاس (II) المحضر بالتجانس البلوري العالي لحبيباته وذلك على وفق الشدة التي ظهرت بها قمم المعقد في حيود الأشعة السينية ، اما معقد النيكل (II) مع ليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) امتاز بالتجانس البلوري الواطئ لحبيباته .وندرج ادناه ترتيب المعقدات حسب الزيادة في التجانس البلوري ،وندرج ادناه ترتيب المعقدات حسب الزيادة في التجانس البلوري. كما موضح في الجدول (3-14).



زيادة الصفة البلورية

الجدول (3-14):- يوضح زوايا الحيود وقيم **d-spacing** والشدة النسبية وعرض القمم عند منتصف الشدة وقيم الحجم البلوري لكل من الليكاند **1-MeCPAI** ومعداته الفلزية

Compound	No.	2θ observed	d-spacing (Å°)	(I/I_0) %	FWHM	Crystallite Size. (nm)	Lattice Strain
L2=1-MeCPAI	1	18.5005	4.79201	100	0.33750	24.91	0.0090
	2	27.5455	3.23558	85	0.40430	21.14	0.0072
	3	24.5626	3.62134	58	0.40140	21.16	0.0080
Cr (III)-complex	1	27.4794	3.24321	100	0.38500	22.2	0.0069
	2	18.4225	4.81212	82	0.31000	27.13	0.0083
	3	24.5299	3.62609	69	0.32400	26.22	0.0065
Co(III) -complex	1	27.4155	3.25063	100	0.37280	22.91	0.0067
	2	24.5236	3.62701	72	0.67670	12.55	0.0136
	3	18.4252	4.81142	68	0.33550	25.07	0.0090
Ni(II)- complex	1	5.1958	16.99452	100	0.69000	12.04	0.0664
	2	4.6046	19.17509	34	0.40000	20.77	0.0434
	3	16.1070	5.49831	24	0.77000	10.89	0.0237
Cu(II)-complex	1	18.4548	4.80377	100	0.22970	36.61	0.0062
	2	27.5600	3.23391	79	0.30160	28.33	0.0054
	3	24.5556	3.62235	56	0.26540	32.01	0.0053
Zn(II) -complex	1	27.4509	3.24652	100	0.38300	22.31	0.0068
	2	18.4113	4.81502	93	0.33400	25.18	0.0090
	3	24.5037	3.62991	68	0.35000	24.27	0.0070

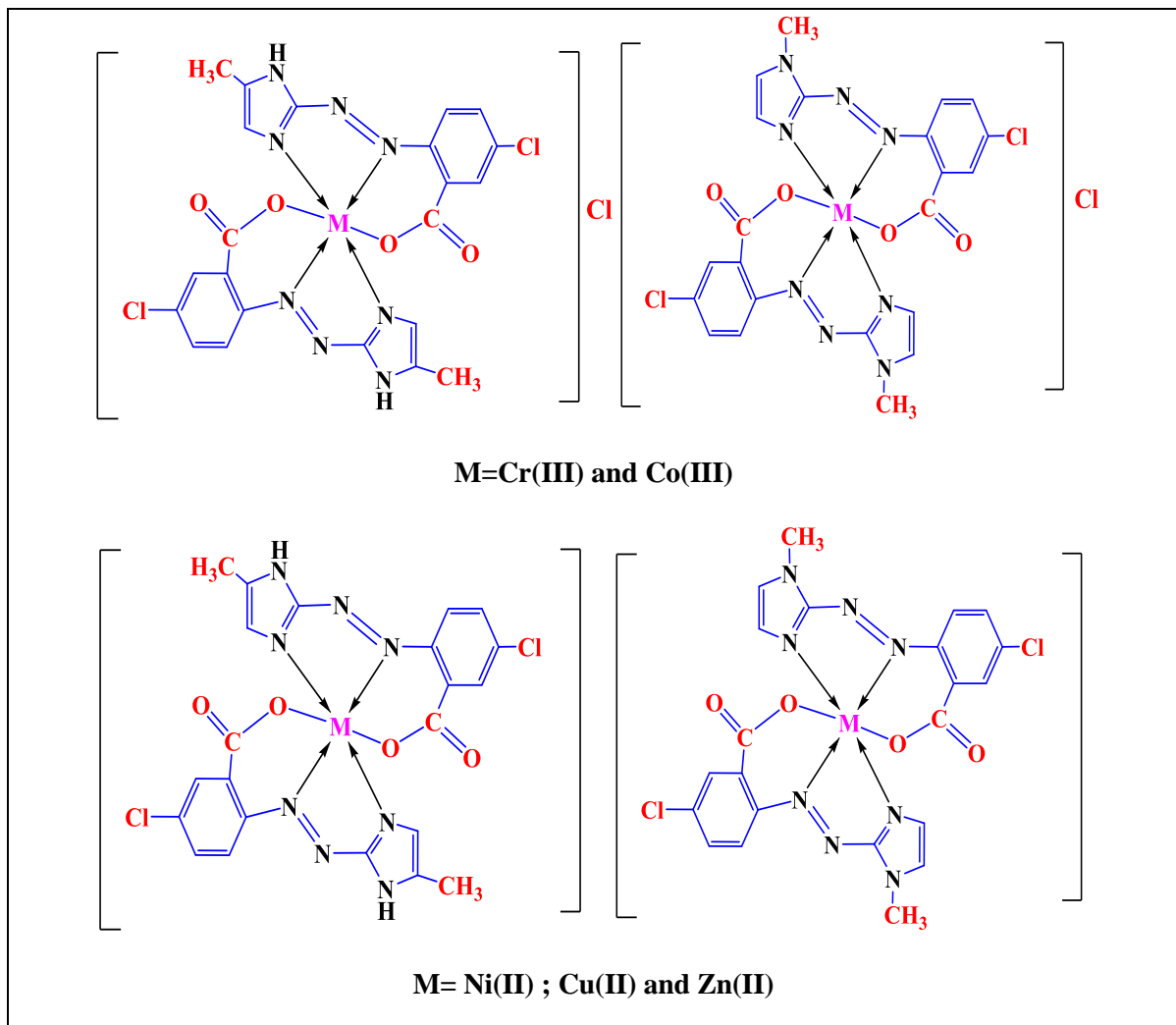


شكل (3-24):-- طيف حيود الاشعة السينية لليكاند الازو اميدازول(1-MeCPAI) و معقداته الفلزية المحضرة

Proposed Structural Formula of Complexes

13-3-3. الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

اعتماداً على نتائج القياسات التشخيصية التي تم الحصول عليها من نسب مولية ونتائج أطياف الأشعة تحت الحمراء و الأشعة فوق البنفسجية-المرئية وقياسات المغناطيسية وقياسات التوصيلية المولارية ونتائج طيف بروتون الرنين النووي المغناطيس التي تم اجرائها واعتمادا على ما ورد في الأدبيات بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع أيونات الفلزية يمكننا الاستنتاج بأن ليكاندات الازو اميدازول(5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) من المتوقع أن يكون سلوك جزيئة الليكاند ثلاثي السن حيث يتناسق مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة من خلال ذرة نيتروجين حلقة الاميدازول الحاوية على مزدوج الكتروني غير متأصر و نيتروجين مجموعة الآزو الجسرية البعيدة عن الحلقة وأوكسجين مجموعة الكربوكسيل لحمض البنزويك بعد فقدانه البروتون ليكون حلقتين احدهما سداسية والاخرى خماسية، بالاعتماد على ما تقدم يمكننا وضع الصيغ المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة وتوضيح الاشكال الفراغية لها:



شكل (3-25): الأشكال الفراغية المتوقعة لمعقدات الليكاندات (1-MeCPAI) و (5-MeCPAI) قيد الدراسة

Biological Activity

1.2-3. الفعالية الحيوية

تمت دراسة فعالية ليكاندات الازو اميدازول (1-MeCPAI) و (5-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية مع أيونات Cr(III) و Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) إذ تضمنت الدراسة استعمال صنفين من البكتريا المرضية الموجبة لصبغة كرام *Staphylococcus aureus* والسالبة لصبغة كرام *pneumonia* وبتركيز (0.01) mg/ml وذلك بطريقة الانتشار بالحفر لمعرفة التأثير التثبيطي لهذه المركبات على نمو هذه الاحياء.



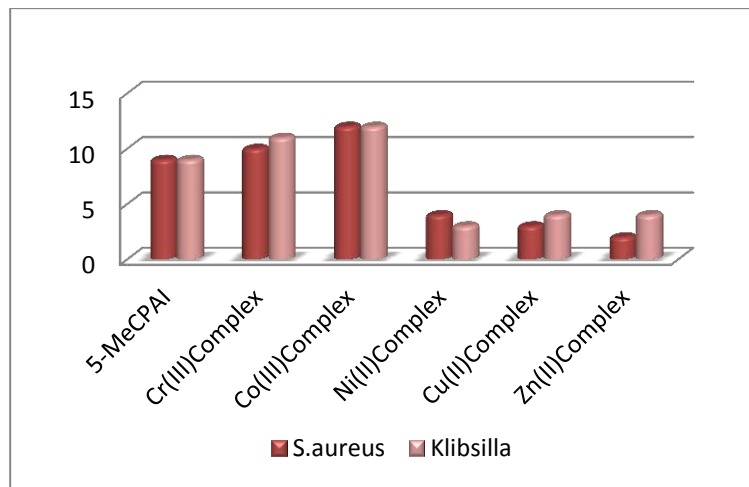
يمكن ملاحظة نتائج الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة ضد أصناف البكتريا المستخدمة في الجداول (15-3) و (16-3) حيث اظهر ليكاند ازو اميدازول (5-MeCPAI) قابلية تثبيط ضد البكتريا بصنفها الموجبة الصبغة *Staphylococcus aureus* والسالبة الصبغة *Klebsilla pneumonia* والمدروسة عند التركيز (0.01)mg/ml مقارنة مع الليكاند (1-MeCPAI)، أما المعقدات المحضرة لليكاندين (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) فقد اظهرت فعاليتها بدرجات متفاوتة مما يعكس تأثير إدخال الفلز في زيادة الفعالية لليكاندات الازو اميدازول كما موضح في الأشكال ((29-3)- (26-3)) :-

جدول (15-3):- مدى تأثير ليكاند ازو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته المذابة في DMSO وبتركيز mg/ml (0.01) على صنفين من البكتريا المرضية *S. aureus* و *klibsilla*

No. Compounds		Anti- bacterial Activity	
		<i>S.aureus</i>	<i>klibsilla</i>
1	L1=(5-MeCPAI)	++	++
2	[Cr(L ₁) ₂].Cl	++	++
3	[Co(L ₁) ₂].Cl	+++	+++
4	[Ni(L ₁) ₂]	-	-
5	[Cu(L ₁) ₂]	-	-
6	[Zn(L ₁) ₂]	-	-

(+++)**High active-Inhibition zone**>12mm , (++) **Moderate active-Inhibition zone**=9-12mm.

(+) **Slightly active-Inhibition zone**=6-9mm , (-) **Inactive** <6mm



الشكل (26-3) :- التأثير البايولوجي لليكاند زو اميدازول (5-MeCPAI) ومعقداته المذابة في DMSO وبتركيز mg/ml (0.01) على صنفين من البكتريا المرضية *S. aureus* و *klibsilla*

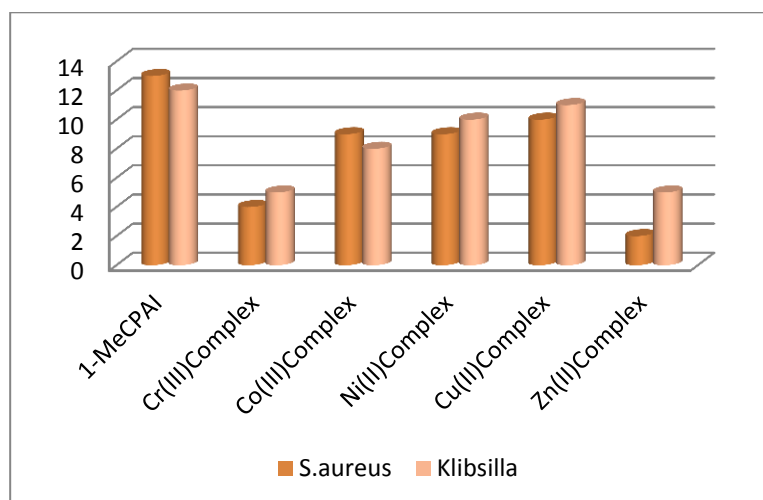
جدول (3-16) :- مدى تأثير ليكاند زو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته المذابة في DMSO وبتركيز mg/ml

(0.01) على صنفين من البكتريا المرضية *S. aureus* و *klibsilla*

No. Compounds	Anti- bacterial Activity	
	<i>S.aureus</i>	<i>klibsilla</i>
1 L2=(1-MeCPAI)	+++	+++
2 [Cr(L ₂) ₂].Cl.	+	+
3 [Co(L ₂) ₂].Cl	++	++
4 [Ni(L ₂) ₂]	++	++
5 [Cu(L ₂) ₂]	++	++
6 [Zn(L ₂) ₂]	-	+

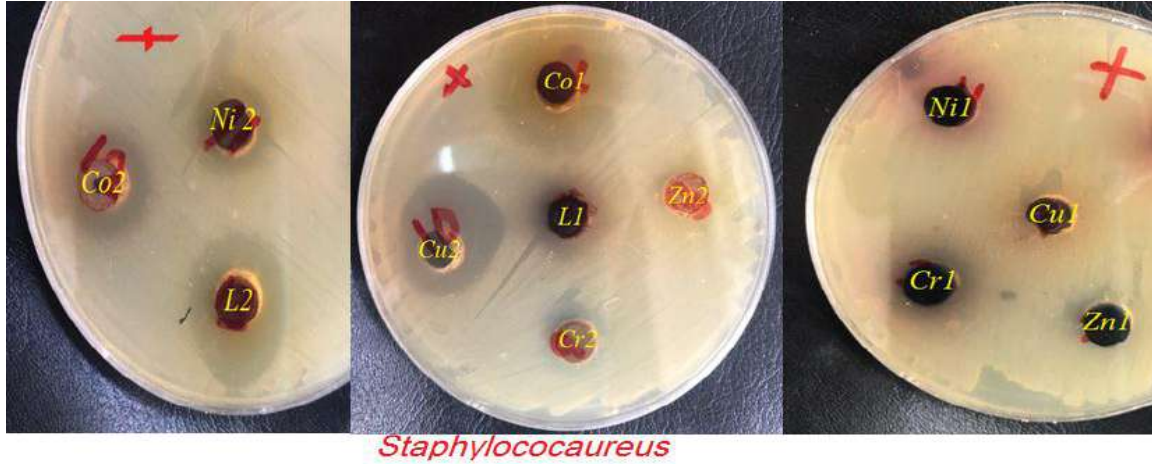
(+++)**High active-Inhibition zone**>12mm , (++) **Moderate active-Inhibition zone**=9-12mm.

(+)**Slightly active-Inhibition zone**=6-9mm , (-)**Inactive** <6mm

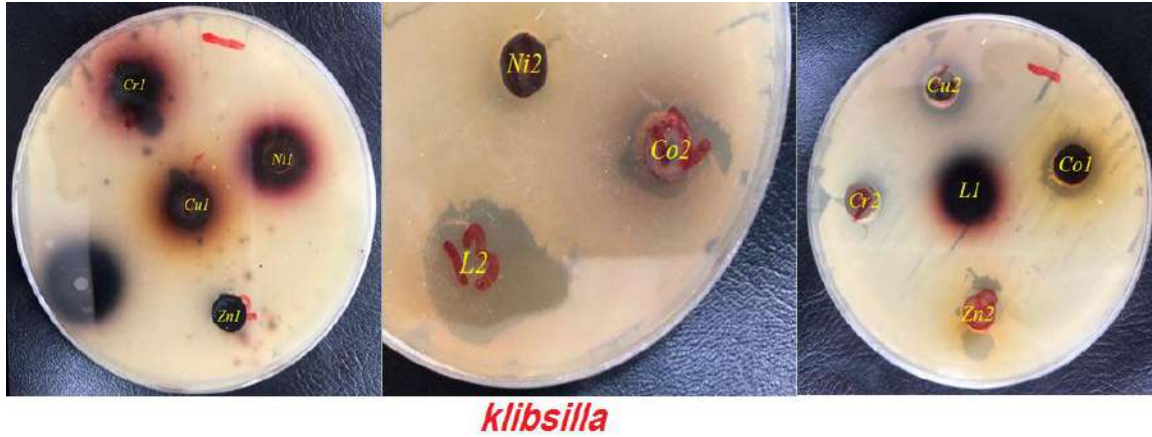


الشكل (3-27) :- التأثير البايولوجي لليكاند زو اميدازول (1-MeCPAI) ومعقداته المذابة في DMSO وبتركيز mg/ml

(0.01) على صنفين من البكتريا المرضية *S. aureus* و *klibsilla*



الشكل (3- 28) :- تأثير ليكاندات ازو اميدازول (1-MeCPAI) و(5-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية المحضرة على نمو البكتريا *S. aureus*



الشكل (3- 29) :- تأثير ليكاندات ازو اميدازول (1-MeCPAI) و(5-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية المحضرة على نمو البكتريا *klbsilla*

2-2-3. فحوصات سمية الخلايا باستخدام طريقة (MTT)

Cell Cytotoxicity Assay(MTT)

استخدمت في هذه الدراسة خطوط الخلايا السرطانية لسرطان البروستات PC3 وخطوط الخلايا السليمة

لكل منهما لغرض المقارنة والتي تم ذكرها في الفقرة (2-16) من الجزء العملي والتي تم دراستها في جامعة

ملايا/ كلية الطب/ قسم الصيدلة / مركز التحري عن العلاجات الجديدة في ماليزيا وقد تم ادامة وتنمية خلايا

الخطوط السرطانية واجراء الفحوصات عليها في الجامعة نفسها.



استعملت الخلايا السليمة للمقارنة مع الخلايا السرطانية ومن ثم تم تقييم مدى التأثير السمي باستخراج النسبة المئوية لمعدل تثبيط النمو (Inhibition Rate) مقارنة بالسيطرة (نموها % 100). كما سنوضح ادناه حيث تم الاختبار باستعمال صبغة (MTT) (4,5 Dimethylthiazol- 2-yl)-2,5-Diphenyl (MTT) 3- Tetrazolium Bromide ولمدة 24 ساعة بدرجة حرارة 37 م° لفحص سمية الخلايا.

3-2-3. تأثير الليكاند الازو اميدازول (1-MeCPAI) على نمو الخطوط الخلوية السرطانية للبروستات PC3 وعلى الخلايا السليمة (WRL)

Effect of Ligand(1-MeCPAI) on the growth of prostate cancer cell PC3 and Healthy cells (WRL-68)

يتبين في الجدول (3-17) تأثير الليكاند الازو اميدازول ذي الصيغة التركيبية (1-MeCPAI) على نمو خلايا الخطوط الخلوية السرطانية للبروستات PC3 وعلى الخلايا السليمة WRL68 حيث تراوحت التراكيز المستعملة لتثبيط نمو الخلايا بين $6.25 - 400 \mu\text{g/ml}$ لخلايا الخطوط الخلوية السرطانية للبروستات PC3 وهكذا بالنسبة للخلايا السليمة WRL68.

بينت النتائج أن تركيز المركب المستعمل من انه يعد عاملاً مهماً في تحديد نسبة تثبيط الخلايا في الجدول (3-17) ، إذ لوحظ ان أعلى نسبة تثبيط الليكاند (1-MeCPAI) للخط الخلوي السرطاني للبروستات PC3 عند التركيز $400 \mu\text{g/ml}$ بعد المعاملة مع الليكاند (1-MeCPAI) إذ تراوح عدد الخلايا الحية المتبقية بعد المفاعلة مع الليكاند % 48.69 بينما لوحظ أن أعلى نسبة تثبيط للخط الخلوي للخلايا السليمة WRL بالتركيز نفسه أعلاه بعد المفاعلة مع الليكاند هي % 75.89 .

يتضح من البيانات في الجدول (3-17) أن الليكاند (1-MeCPAI) قد اعطى نسبة جيدة في تثبيط الخلايا السرطانية عند التركيز المذكور لكنه يؤثر على الخلايا السليمة ايضاً ، وهذا بدوره يدل على ان



الليكاند المشار اليه اعلاه يمكن وصفه علاج لسرطان البروستات بعد ان يجرى عليه بعض التحويرات لغرض تحسينه والحفاظ على الخلايا السليمة بأكبر قدر ممكن [161].

جدول (3-17):- تأثير الليكاند (1-MeCPAI) على خلايا الخط الخلوي السرطاني للبروستات PC3 ومقارنتها مع خط الخلايا السليمة باستخدام اختبار MTT لنفس التركيز و لفترة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 م

Test samples	IC ₅₀ (µg/ml)	
	Carcinoma Cell Lines	Normal Cell Line
L2=(1-MeCPAI)	94.48	213.6
Mean Percentage (%) for each cell line		
Conc. (µg/ml)	Carcinoma Cell Lines	Normal Cell Line
	Cell Viability	Cell Viability
400	48.69	75.89
200	57.95	84.22
100	75.58	92.75
50	88.62	96.02
25	97.69	96.88
12.5	96.37	93.90
6.25	96.26	96.64

4-2-3. التركيز المثبط لنصف الخلايا (IC₅₀)

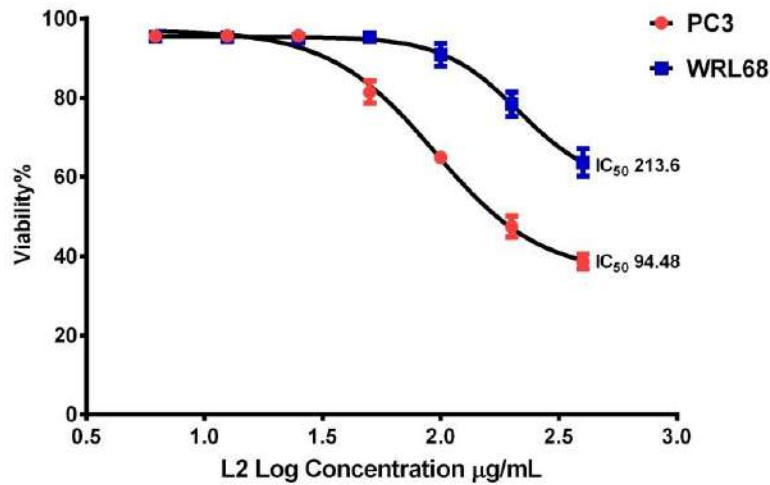
Inhibitory Concentration of Half Cell

من الأمور المهمة التي يجب الإشارة إليها والتي تم التوصل لها من خلال الفحوصات التي أجريت لليكاند (1-MeCPAI) على كلا النوعين من خلايا الخط السرطاني للخلايا المصابة و الخلايا السليمة هو ما يسمى بالتركيز المثبط النصفى (Inhibition Concentration Fifty) و الذي يرمز له (IC₅₀) إذ ان هذا التركيز يقتل نصف الخلايا تقريبا [162]، تبين الشكل (3-29) والجدول (3-18) التركيز المثبط النصفى (IC₅₀) لليكاند (1-MeCPAI) ، فمثلا نلاحظ في حالة تفاعل الليكاند (1-MeCPAI) مع خط الخلايا السرطانية للبروستات PC3 فإن التركيز المثبط النصفى يساوي 94.48 µg \ ml وبالمقارنة مع خلايا الخط السليمة WRL-68 نلاحظ ان التركيز المثبط النصفى في حالة تفاعلها مع الليكاند (1-MeCPAI) يساوي 213.6 µg \ ml .

جدول (3-18):- العلاقة بين التركيز المثبط النصفى (IC_{50}) الليكاند (1-MeCPAI)

لخلايا الخط السرطاني للبروستات PC3 وخلايا الخط الاعتيادي (WRL-68)

Nonlin fit		A	B
		PC3	WRL68
		Y	Y
1	log(inhibitor) vs. response -- Variable slope (four parameters)		
2	Best-fit values		
3	Bottom	35.38	57.83
4	Top	97.14	95.46
5	LogIC50	1.975	2.330
6	HillSlope	-1.937	-2.688
7	IC50	94.48	213.6
8	Span	61.75	37.63
9	Std. Error		
10	Bottom	2.377	4.395
11	Top	1.108	0.6377
12	LogIC50	0.02676	0.05144
13	HillSlope	0.2105	0.5906
14	Span	2.985	4.665
15	95% Confidence Intervals		
16	Bottom	30.37 to 40.40	48.55 to 67.10
17	Top	94.80 to 99.48	94.11 to 96.80
18	LogIC50	1.919 to 2.032	2.221 to 2.438
19	HillSlope	-2.381 to -1.493	-3.934 to -1.442
20	IC50	82.97 to 107.6	166.4 to 274.2
21	Span	55.45 to 68.05	27.79 to 47.47
22	Goodness of Fit		
23	Degrees of Freedom	17	17
24	R square	0.9912	0.9767
25	Absolute Sum of Squares	93.18	64.78
26	Sy.x	2.341	1.952
27			
28	Number of points		
29	Analyzed	21	21



الشكل (3-30):- العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني البروستات PC3

ولو غار يتم التركيز لليكاند (1-MeCPAI)

1-3-3. تحليل المواد بتقنية FT-IR

Analysis of material by FT-IR Technique

تم تحليل الهلام المائي والمتراكب المحضر قبل وبعد عملية امتزاز ايونات الكروم الثلاثية بتقنية أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR من أجل تشخيص مواقع الحزم في طيف كل من المواد المحضرة، وقد بين طيف الأشعة تحت الحمراء وجود حزم امتطاطية وانحناء ضمن مدى من الترددات تراوح بين (400-4000 cm⁻¹). كما بين التآصر الحاصل بين الذرات حول مواقع الحزم التي تظهرها المجاميع الوظيفية الفعالة، مثل مجموعة الكربونيل والهيدروكسيل في مجموعة الكاربوكسيل الحامضية ، ومجموعات الامين والكربونيل في مجموعة الامايد ، وغيرها من المجاميع الوظيفية الفعالة الأخرى . إذ تم تشخيص هذه المواد بعد تجفيفها بدرجة حرارة 65°C ومن ثم تم سحقها جيدا مع بروميد البوتاسيوم (KBr) ، ومن ثم تم الحصول على النتائج والموضحة في الفقرات ادناه .

1-1-3-3. تحليل سطح الهلام المائي المحضر بتقنية FTIR

Analysis of Hydrogel by FT-IR Technique

الجدول (19-3) يوضح قيم FTIR للمجاميع الوظيفية للهلام المائي المحضر بطريقة هامر المعدلة :

جدول (19-3) قيم FT-IR للمجاميع الوظيفية للهلام المائي المحضر

Groups	Wave number (cm ⁻¹)
v(N-H)	3200
v(O-H)	3438
v(C=O)	1712
v(C=C)	1623
v(C-O)	1338



أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للهلام المائي الشكل (3-30) حزم امتصاص ضمن مدى -3450 cm^{-1} ، حيث ظهرت حزمة امتصاص قوية وواسعة ضمن مدى $3438cm^{-1}$ والتي تعود للاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الهيدروكسيل -OH في مجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل في الحوامض والوسط .
وان الحزمة القوية عند $1712cm^{-1}$ والتي تعود للاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الكربونيل C=O ضمن مجموعة الكاربوكسيل .

2-1-3-3. تحليل سطح المتراكب المحضر بتقنية FT-IR قبل الامتزاز

Analysis of composite before Adsorption

يظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للمتراكب المحضر مجموعة من حزم الامتصاص ، والتي تكون محصورة ضمن منطقة الترددات $4000-400cm^{-1}$. وتكون هذه الحزم، في معظمها ، مماثلة لما ظهر في طيف الاشعة تحت الحمراء للهلام المائي ، وكما هو موضح في الشكل (3-30)، وكذلك الجدول (3-2).
وقد حصلت بعض التغيرات على عدد من حزم الامتصاص التابعة للهلام المائي. إذ يظهر في الطيف الاشعة تحت الحمراء للمتراكب المحضر ازدياد في قيمة تردد حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل C=O ومجاميع الامين. حيث قلت قيمة تردد من $1712cm^{-1}$ الى $1680cm^{-1}$. وذلك بسبب التاصر الهيدروجيني بين المجاميع الموجودة على الليكاند والمجاميع الموجودة على الهلام المائي ، أي حدث كسر لاواصر هيدروجينية في الليكاند وتكوين اواصر هيدروجينية جديدة مع الهلام المائي [163، 164] ، بمعنى حصل زيادة في التاصر الهيدروجيني وهو ما يقلل من العدد الموجي .

جدول (20-3) قيم FT-IR للمجاميع الوظيفية لمتراكب المحضر

Groups	Wave number (cm ⁻¹)
v(N-H)	3200
v(O-H)	3438
v(C=O)	1680
v(C-H)	3120
v(-CH ₃)	2998
v(C=C)	1623
v(C=N)	1654
v(N=N)	1456
v(C-O)	1398

3-1-3-3. تحليل المتراكب بعد امتزاز ايونات الكروم الثلاثية

Analysis of composite after Cr (III) Adsorption

يوضح الجدول (21-3) المجاميع الوظيفية الرئيسية الموجودة على سطح المتراكب الماز لايون الكروم (III)

جدول (21-3) : قيم FTIR للمجاميع الوظيفية لامتماز لايون الكروم (III) على سطح المتراكب الماز:

Adsorbent	Groups	Wavenumber (cm ⁻¹)
		Cr(III)
P(AA-co-1-MeCPAI)	v(N-H)	3200
	v(O-H)	3616
	v(C=O)	1717
	v(C-H)	3172
	v(-CH ₃)	2979
	v(C=C)	1550
	v(C=N)	1560
	v(N=N)	1454
	v(C-O)	1356

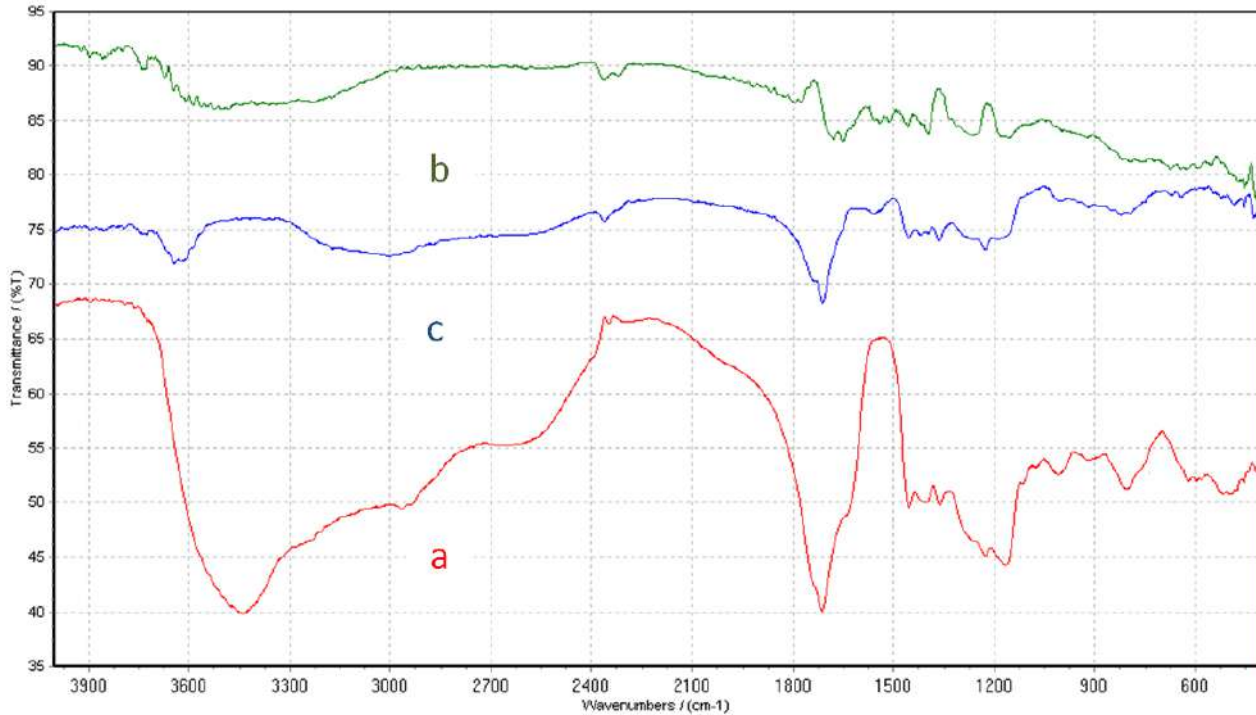
يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لامتماز ايونات الكروم (II) على المتراكب والموضح في الشكل (31-)

(3) ، عدد من الحزم وهي كما موضحة في الجدول (21-3) حيث اظهرت عدد من حزم الامتصاص ضمن

المدى 1500-500cm⁻¹ والتي تدل على وجود التعويض الأحادي في الموقع بارا لحلقات البنزين . كذلك



ظهرت عند المدى $2400-2300\text{cm}^{-1}$ حزم امتصاص تمثل الاهتزازات المتماثلة وغير المتماثلة لمجموعة الامين . كما ان حزم الامتصاص ضمن المدى $1600-1300\text{cm}^{-1}$ ، تشير الى مجموعة $\text{C}=\text{C}$ لحلقة البنزين الاروماتية[165].



شكل (31-3): طيف FTIR لكل من (a) هلام المائي (b) المتراب (c) امتزاز ايونات الكروم على السطح المتراب

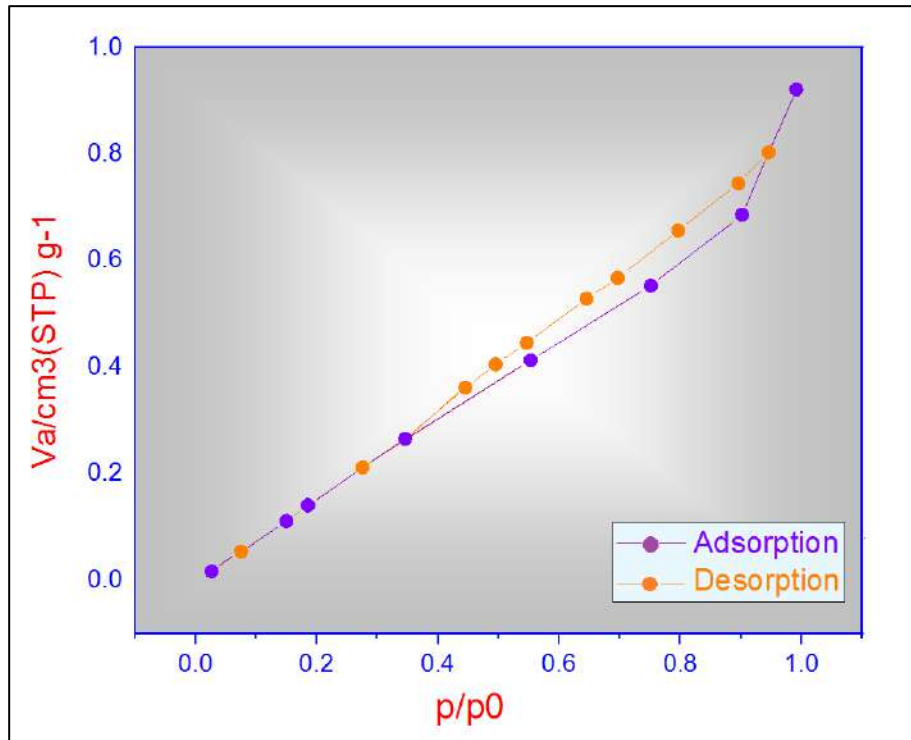
2-3-3. تحليل المساحة السطحية (BET, BJH)

Surface area analysis (BET, BJH)

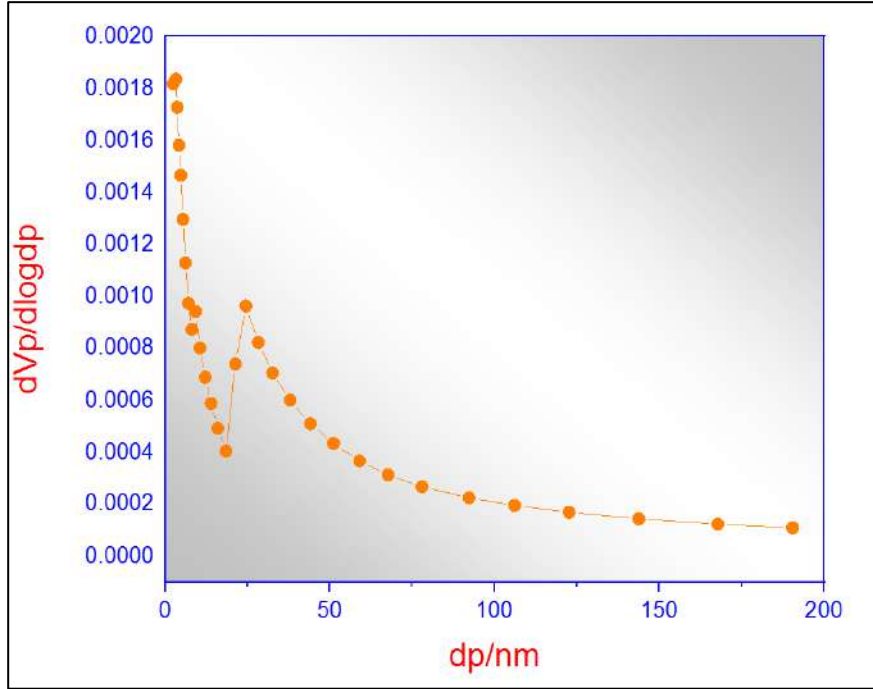
درست الخواص السطحية والمتضمنة كل من المساحة السطحية والحجم المسامي Pore Volume والقطر المسامي Pore Diameter لاسطح المواد المحضرة باستعمال أيزوثيرمات BET (امتزاز-إبتزاز)، وطريقة توزيع حجم المسامات (BJH)، الشكل (31-3) يوضح أيزوثيرمات BET لامتزاز وابتزاز النيتروجين (N_2) للهلام المائي P(AA)، والشكل (32-3) يوضح توزيع حجم المسامات بطريقة (BJH).



وجد من خلال شكل (3-32) أيزوثيرم امتزاز - ابتزاز النتروجين للهلام المائي P(AA) المحضر وحسب تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) هو من الصنف الرابع (IV) والذي يشير الى ان الامتزاز متعدد الطبقات ولهذا الايزوثيرم حلقات تباطؤ hysteresis loops من نوع (H3) مقدارها $(0.9 > p/p_0 > 0.3)$ إذ تدل على ان مسامات السطح تكون على شكل تجمعات غير صلدة تشبه اللوح أي مسامات على شكل شقوق (Slit-shaped porous) [166] من خلال طريقة BET وطريقة BJH وجد ان لسطح الهلام المائي P(AA) المحضر مساحة سطحية $1.4291 \text{ m}^2/\text{g}$ وحجم مسامي مقداره $0.00141 \text{ cm}^3/\text{g}$ ومعدل القطر المسامي 3.28 nm ، من خلال قيمة معدل القطر المسامي يلاحظ ان مسامات سطح الهلام المائي P(AA) تقع ضمن المسامات الدقيقة Mesoporous.

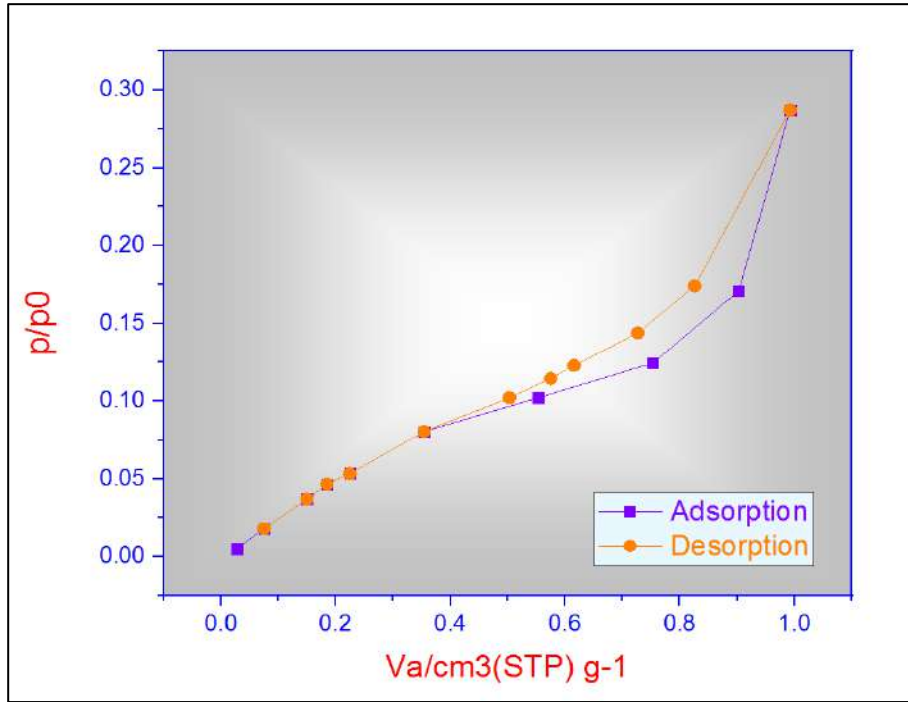


الشكل (3-32): أيزوثيرمات امتزاز-ابتزاز النتروجين للهلام المائي P(AA) وفقا لطريقة BET

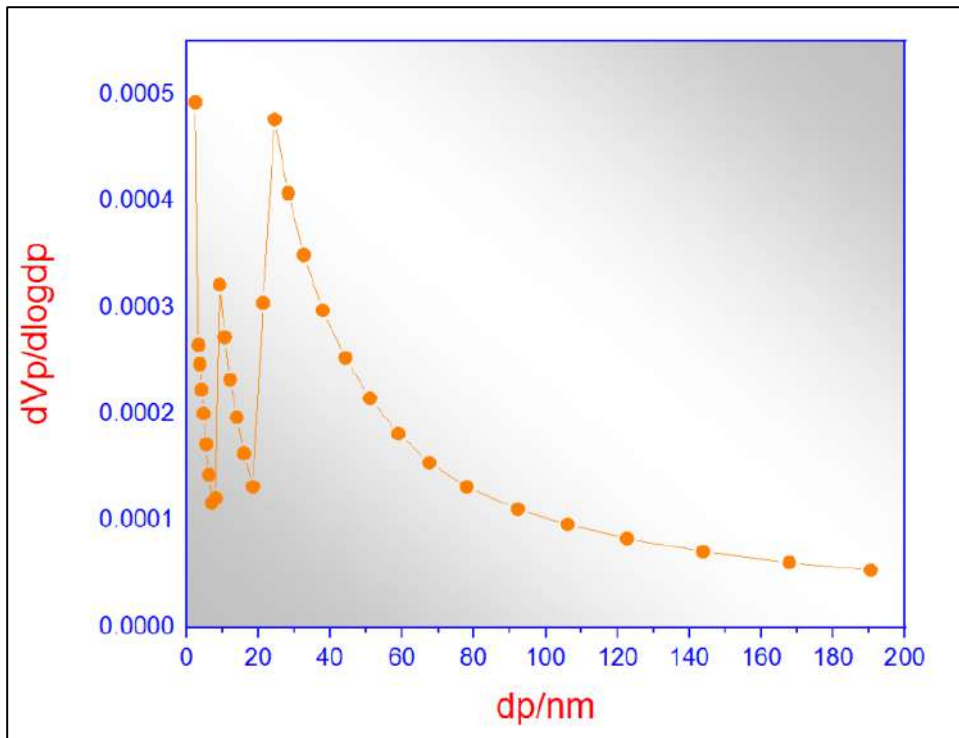


الشكل (3-33): توزيع الحجم المسامي للهلام المائي P (AA) وفقا لطريقة BJH

كذلك اظهر ايزوثيرم امتزاز - ابتزاز النتروجين للمترابك P(AA-co-1-MeCPAI) المحضر مطابقة مع الصنف الرابع (IV) والذي يشير الى ان الامتزاز متعدد الطبقات ولهذا الايزوثيرم حلقات تباطؤ hysteresis loops من نوع (H2) مقدارها $(0.9 > p/p_0 > 0.4)$ إذ تدل على ان مسامات السطح تكون على شكل هندسي أسطواني مع درجة عالية من التوزيع المتساوي لحجم هذه المسامات [167] من خلال طريقة BET وطريقة BJH وجد ان لسطح المترابك P(AA-co-1-MeCPAI) المحضر مساحة سطحية $3.5665 \text{ m}^2/\text{g}$ وحجم مسامي مقداره $0.00043 \text{ cm}^3/\text{g}$ ومعدل القطر المسامي 2.43 nm ، من خلال قيمة معدل القطر المسامي يلاحظ ان مسامات سطح المترابك تقع ضمن المسامات المتوسطة Mesoporous، وكما موضح في الشكلين (3-34) و (3-35) والجدول (3-22).



الشكل (34-3): أيزوثيرمات امتزاز-ابتزاز النتروجين للمترابك P(AA-co-1-MeCPAI) وفقا لطريقة BET



الشكل (35-3): توزيع الحجم المسامي للمترابك P(AA-co-1-MeCPAI) وفقا لطريقة BJH

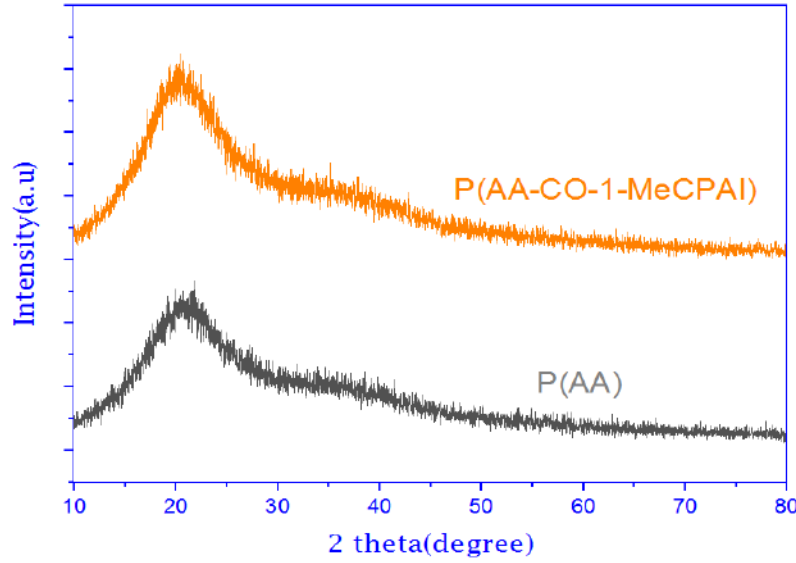
جدول (3-22): تحليل المساحة السطحية لكل من P(AA) و P(AA-co-1-MeCPAI)

Property	P(AA) Hydrogel	P(AA-co-1-MeCPAI) Composite
Surface area (m ² /g)	1.4291	3.5665
Pore volume (cm ³ /g)	0.00141	0.00043
Pore diameter (nm)	3.28	2.43
Isotherm type	IV	IV
Hysteresis (p/p ₀)	H3	H2
Type of pore	Mesoporous	Mesoporous

3-3-3. حيود الأشعة السينية

X-ray diffraction (XRD)

استخدمت أطيف حيود الأشعة السينية (XRD) لدراسة الخصائص التركيبية متمثلة بالتركيب والحجم البلوري لكل من الهلام المائي P(AA)، والمترابك P(AA-co-1-MeCPAI) في حالتها الصلبة باستعمال ضوء احادي الطول الموجي 1.5104 \AA^0 من مصدر Cu-K α ضمن المدى الزاوي 2θ هو (10-80) درجة، حيث أظهرت أطيف XRD للهلام المائي P(AA) ومترابكه P(AA-co-1-MeCPAI) وجود حزمة عريضة ضمن المدى الزاوي 2θ (15-30)⁰ والتي تشير الى الطبيعة غير البلورية للتركيب الكيميائي المتشابك لكل من الهلام المائي ومترابكه، اذ لوحظ في طيف XRD للهلام المائي حزمة عريضة عند $2\theta=20.60^0$ ضمن المسافة البينية المحسوبة $d=4.30\text{\AA}^0$ اما بالنسبة للمترابك فنكون عند $2\theta=20.24^0$ ضمن المسافة البينية المحسوبة $d=4.38\text{\AA}^0$ ، وعند مقارنة طيف XRD لليكاند (1-MeCPAI) مع المترابك نلاحظ اختفاء الحزمة عند $2\theta=18.50$ في طيف المترابك وهذا يعني حدوث تقشير للبنية المتعددة الطبقات الى صفائح فردية لليكاند وتشتتها وانتشارها داخل الشبكة الكبيرة الثلاثية الأبعاد للهلام المائي [168]، وكما موضح في الشكل (3-36) والجدول (3-23) يوضح زويا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية للحزم لكل من الهلام المائي ومترابكه.



شكل (36-3): طيف حيود الأشعة السينية (XRD) للهلام المائي ومتراكبه

جدول (23-3): قيم زوايا الحيود و d-spacing والشدة النسبية لطيف حيود الأشعة السينية للهلام المائي ومتراكبه

Material	2θ	FWHM	Intensity (I/I ₀) %	d-spacing (Å)	Sheet Size D(nm)
P(AA)	20.60	-	100	4.30	-
P(AA-co-1-MeCPAI)	20.24	-	100	4.38	-

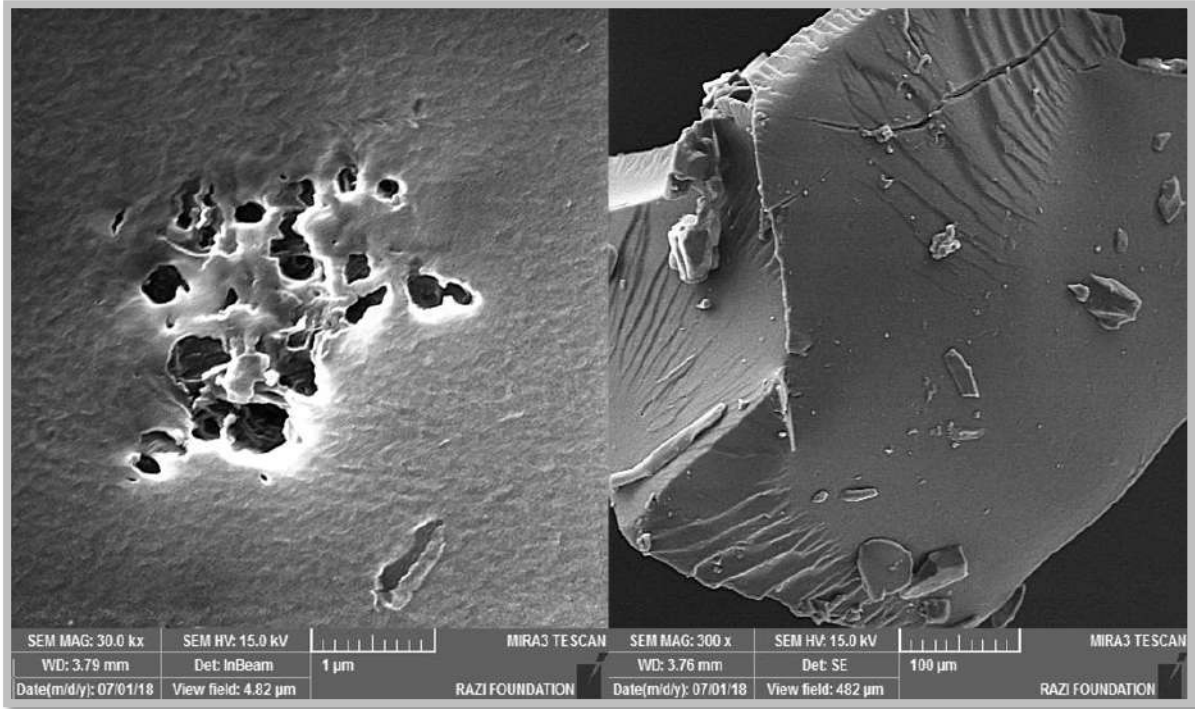
4-3-3. المجهر الإلكتروني الماسح ذي المجال المنبعث

Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FESEM)

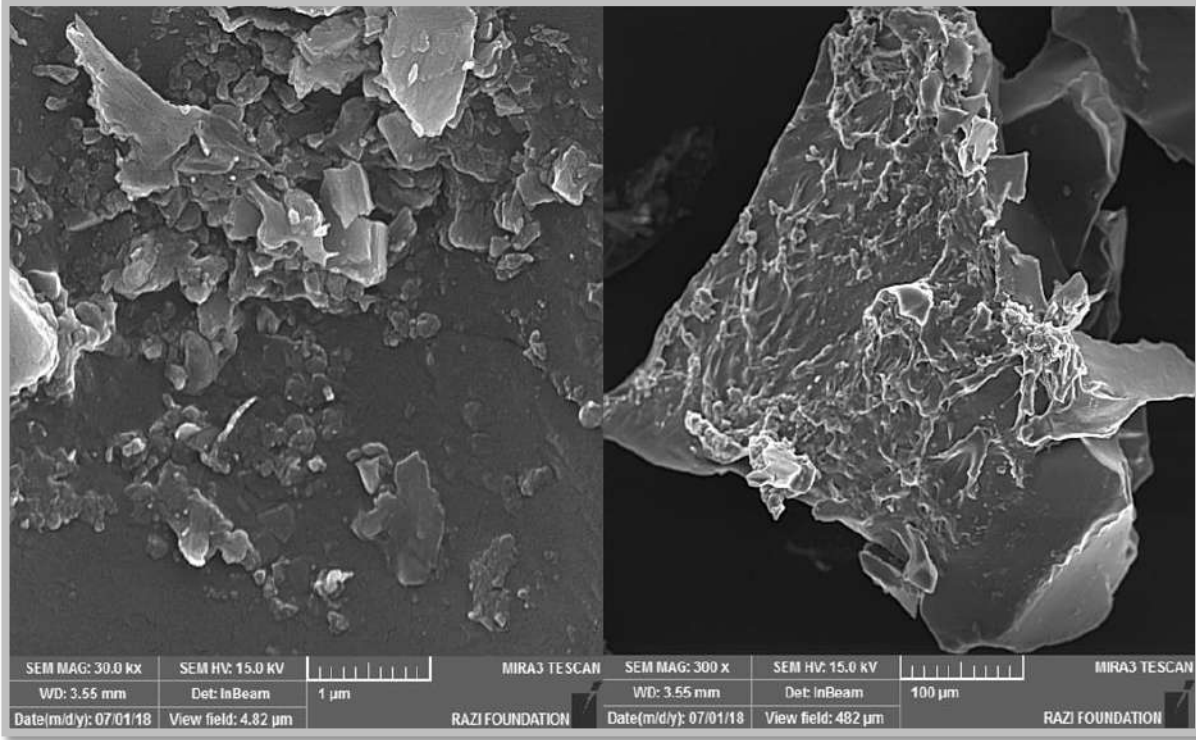
تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM) استعملت من أجل اخذ صور لسطح المتراكب قبل وبعد عملية امتزاز ايونات الكروم. حيث أعتمدت سطح المتراكب وفعاليتها بشكل كبير على هيئة وطبيعة السطح. حيث يوضح الشكل (38-3) صور (FE-SEM) لسطح المتراكب المحضر باستخدام قوى تكبيرية مختلفة. ويظهر من خلال الصور ان سطح المتراكب المحضر يكون بشكل شبكات مسامية مصطفه بشكل متراكب الواحدة فوق الأخرى، وكذلك يظهر مجهر المسح الإلكتروني في الشكل (39-3) كيفية تجمع ايونات الكروم على سطح المتراكب بشكل جسيمات.



شكل (3- 37) صورة للمجهر الالكتروني الماسح ذي المجال المنبعث (FESEM) للهلام المائي P(AA)



شكل (3- 38) صورة للمجهر الالكتروني الماسح ذي المجال المنبعث (FESEM) للمترابك P(AA-co-1-MeCPAI) عند قوى تكبيريه مختلفه



شكل (3-39) صورة للمجهر الإلكتروني الماسح ذي المجال المنبعث (FE-SEM) لامتماز أيون Cr(III) على سطح الهلام المائي المتراكب (P(AA-co-1-MeCPAD) عند قوى تكبيريه مختلفة

3-3-5. تطبيق المتراكب المحضر في ازالة ايونات الكروم من المحلول المائي

تم اخذ عينات من ايونات الكروم الثلاثية ودراسة قابلية سطح المتراكب المحضر في ازالة هذه الايونات من المحلول المائي وتمت الدراسة في ظروف مختلفه من درجة حرارة وازمان امتزاز وتراكيز مختلفه.

3-3-5-1 زمن اتزان التركيز لنظام الامتزاز

Equilibrium Concentration Time of Adsorption System

ان معرفة زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز تعطي وصفاً نوعياً وكمياً لامتماز مادة ما على سطح ما عند ظروف معينة. دُرس زمن اتزان ايون الكروم Cr(III) على سطح المتراكب المحضر في مدد زمنية مختلفة يتراوح مداها (1-210 min) عند درجة حرارة (20°C) وتركيز ثابت لكل سطح (100mg/L). ولقد استخدم



وزن ثابت من المواد المازة (0.05g). ان النسب المئوية للامتزاز تزداد عموماً مع الزمن وللسطح وبنسب مختلفة تبعاً الى طبيعة السطح الماز الفيزيائية والكيميائية [169].

وقد أظهرت نتائج هذه الدراسة ان الزمن اللازم للوصول الى حالة اتزان التركيز باستخدام السطح المازة هو (120 min.). وقد اعتمدت هذه القيم كزمن اتزان لنظام الامتزاز في عموم تجارب الرسالة.

6-3-3 أيزوثيرمات الامتزاز Cr(III) على سطح المتراكب

Adsorption Isotherms of Cr (III) on Composite

حُسبت السعة الوزنية للمادة الممتزة (Q_e) مقابل قيم التراكيز عند الاتزان (C_e) بدرجات حرارية (20°C) من العلاقة الآتية:

$$Q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad \text{-----} \quad (5-3)$$

إذ :

Q_e : السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g)

C_e : التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة (mg /L)

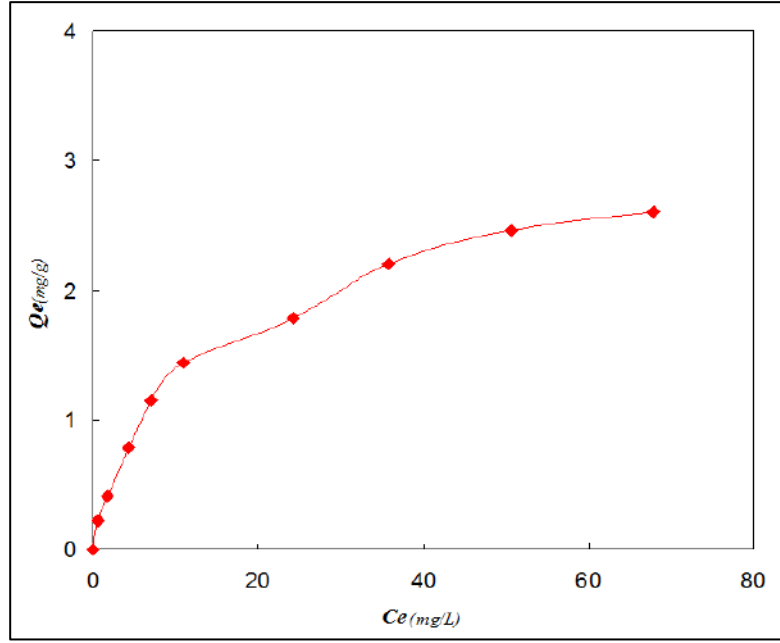
C_o : التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة (mg /L)

V : الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

m : وزن المادة المازة (g)

ان رسم العلاقة بين السعة الوزنية للمادة الممتزة (Q_e) والتركيز عند الاتزان (C_e) يعطي الاشكال

العامة لايزوثيرمات الامتزاز كما مبين في الشكل (3-40).



الشكل (3-40): ايزوثيرم الامتزاز ايونات الكروم الثلاثي الممتازة على سطح المتراكب الماز عند درجة الحرارة 25°C

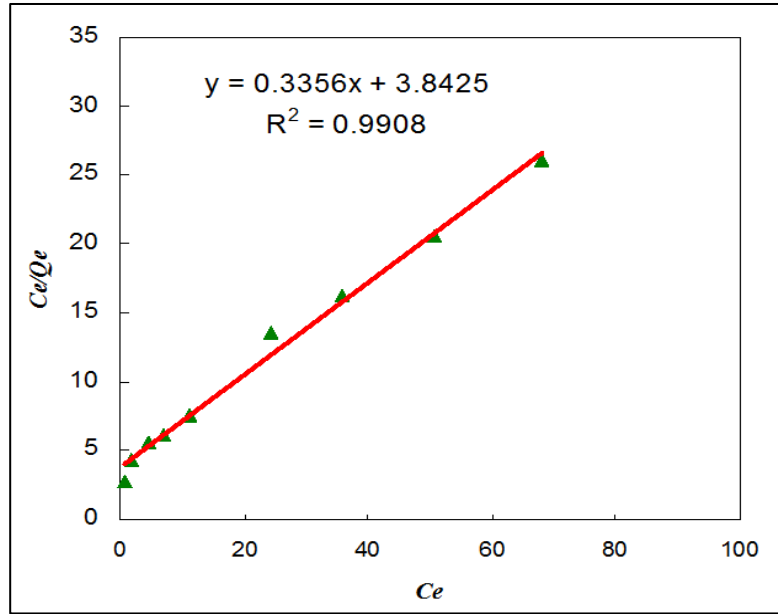
إن دراسة أيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتازة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز. ان التمعن في أشكال أيزوثيرمات الامتزاز لايون الكروم (III) في الوسط المائي على السطح يظهر ان أيزوثيرمات الكروم (III) على السطح الواحد تبقى متناظرة الشكل مما يشير الى ان الميكانيكيات الخاصة بالامتزاز والتشرب هي نفسها على السطح الواحد مع تغير درجة حرارة النظام. ان الشكل العام لايزوثيرم الكروم على المتراكب شكل (3-38) يتوافق بصورة عامة مع الصنف (L) من تصنيف (Giles) والمهم في هذا النوع هو التوجه الافقي لمجاميع السطح الماز نحو الممتز (أيون الكروم (III)) كما إن القوى الرابطة بين الممتز والماز (كيميائية كانت ام فيزيائية) هي اقوى مما بين دقائق المادة الممتازة مع بعضها [170].

يتميز أيزوثيرم الكروم (III) على السطح بحصول سعة امتزاز عالية ينحدر بعدها مع زيادة التركيز ويعزى هذا الى منافسة المذيب للممتز وتشربه على السطح وكذلك حصول عملية ابتزاز لايون الكروم (III) وحتى اكتمال الطبقة الاولى، بعدها يحتمل تكون طبقة اخرى كما يظهره ارتفاع قيم (Qe) في التراكيز العالية

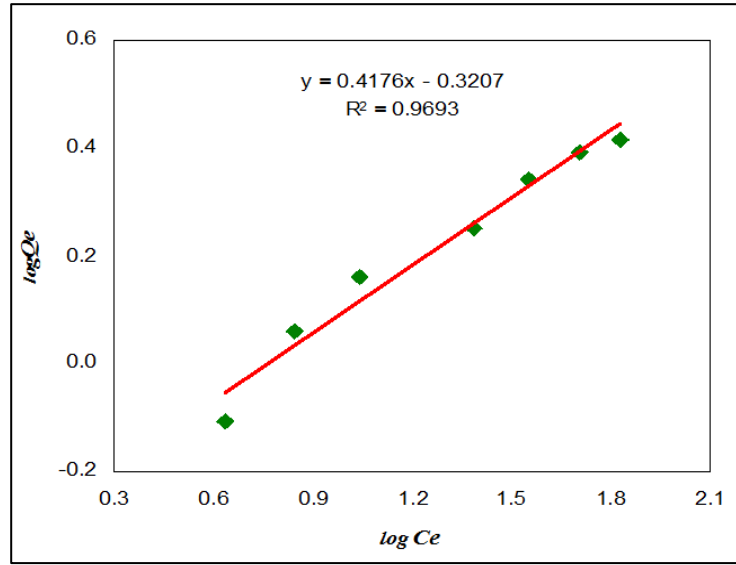


وان التنافس بين الممتز (ايونات الكروم) والمذيب على السطح يظهر افضلية ارتباط الكروم وهذا يتبين من خلال الارتفاع النسبي للايزوثيرم مع زيادة التركيز [171].

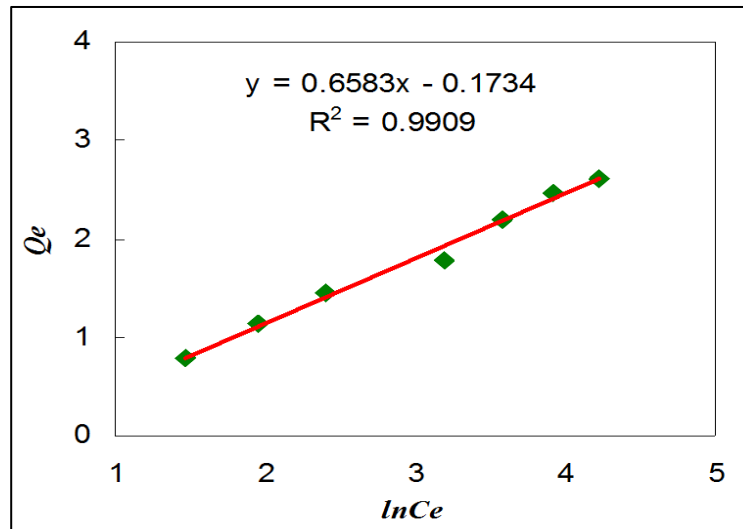
طُبِّقت البيانات التجريبية على معادلة لانكماير وفرندلش وتمكن للامتزاز، ودلت النتائج الى ان معادلة لانكماير اكثر انطباقية من بقية المعادلات على السطح لوجود علاقة خطية بين قيم (C_e/Q_e) مقابل (C_e) كما مبين الاشكال. كما طُبِّقت البيانات التجريبية على معادلة فريندلش وتمكن للامتزاز ودلت النتائج الى انطباق معادلة فريندلش وكذلك معادلة تمكن على نظام الامتزاز كما وتم حساب قيم ثوابت لانكماير وفرندلش وتمكن كما موضح في الاشكال ((41-3)-(43-3)) والجداول (24-3).



الشكل (41-3) : ايزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكروم (III) الممتزة على سطح المتراكب الماز عند درجة الحرارة 20°C



الشكل (3-42): ايزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكروم (III) الممتزة على سطح المتراب الماز عند درجة الحرارة 20°C



الشكل (3-43): ايزوثيرم تمكن لامتزاز ايون الكروم (III) الممتزة على سطح المتراب الماز عند درجة الحرارة 20°C

جدول (3-24): معاملات الارتباط وثوابت ايزوثيرمات لانكماير وفرندليش وتمكن لامتزاز ايون الكروم (III) الممتزة على سطح المتراب الماز

Langmuir equation			Freundlich equation			Timken equation		
k_L	q_m	R^2	k_F	n	R^2	k_T	b	R^2
0.087	2.979	0.9908	0.477	2.394	0.9693	0.768	0.658	0.990

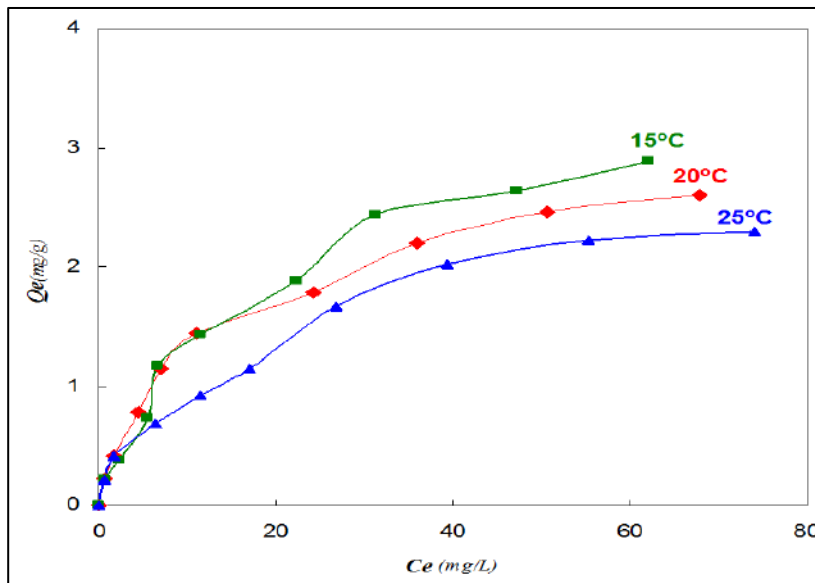
7-3-3. ثرموديناميكية العملية الامتزازية

Thermodynamic of Adsorption Process

جرت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون الكروم (III) على سطح المتراكب المحضر عند درجات حرارية مختلفة (15°C, 25°C and 30°C) وبتراكيز متدرجة وقد تم تثبيت النتائج في الجداول (25-3) والشكل (3-44).

الجدول (25-3): تأثير درجة الحرارة في ازالة ايون Cr(III) من محلوله المائي عند درجات حرارية مختلفة

15°C		25°C		30°C	
C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
0	0	0	0	0	0
0.2145	0.7097	0.2199	0.6022	0.2145	0.7097
0.3839	2.3226	0.4108	1.7849	0.4161	1.6774
0.7280	5.4409	0.7817	4.3656	0.6849	6.3011
1.1688	6.6237	1.1473	7.0538	0.9204	11.5914
1.4269	11.4624	1.4484	11.0323	1.1457	17.0860
1.8839	22.3226	1.7871	24.2581	1.6634	26.7312
2.4323	31.3548	2.2070	35.8602	2.0290	39.4194
2.6419	47.1613	2.4645	50.7097	2.2302	55.3957
2.8892	62.2151	2.6043	67.9140	2.2947	74.1054



الشكل (3-44): أيزوثيرمات الامتزاز لـ Cr(III) على سطح المتراكب عند درجات حرارية مختلفة



ان دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الإمتزاز يمكننا من تعيين قيم الدوال الترموديناميكية (الطاقة الحرة ΔG ، الانتالي ΔH ، الانتروبي ΔS) لأهمية هذه الدوال في فهم عملية الامتزاز. ان التغير في الطاقة الحرة (ΔG) يمكن حسابها من المعادلة الآتية :-

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{----- (6-3)}$$

إذ :

ΔG : التغير في الطاقة الحرة $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

R: ثابت الغازات العام $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$

K: ثابت الاتزان الترموديناميكي

ويمكن حساب قيمة (K) ثابت الاتزان الترموديناميكي لعملية الامتزاز عند كل درجة حرارية من

المعادلة.

$$K = \frac{Q_e \times m(g)}{C_e \times V(L)} \quad \text{----- (7-3)}$$

إذ :

Q_e : السعة الوزنية للإمتزاز (mg/g)

C_e : تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)

W: وزن المادة المازة (g) = 0.3 g

V = حجم محلول الايون المستعمل في عملية الامتزاز (L) = 0.01 L

اما قيم (ΔH) فيمكن حسابها من خلال رسم قيم لوغاريتم ثابت الاتزان مقابل قيم مقلوب درجة الحرارة

(1/T) بالاستناد الى المعادلة.

$$\ln X_m = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{Constant} \quad \text{----- (8-3)}$$

إذ نحصل على علاقة خطية ميلها $(\frac{-\Delta H}{R})$ وتقاطعها ثابت اما التغير في الانتروبي (ΔS) فيتم حسابه من تطبيق معادلة جيبس للاتزان .

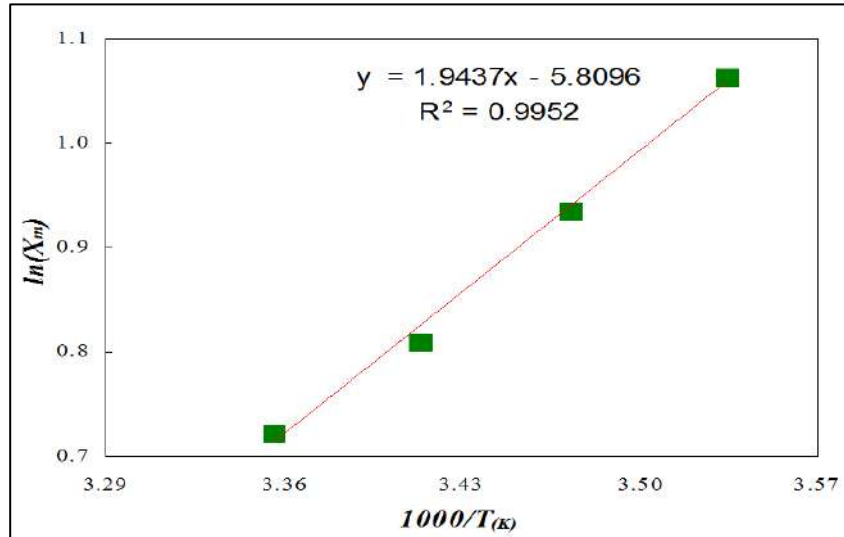
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{----- (9-3)}$$

حسابات ونتائج هذه الدراسة للسطح المازة مثبتة في الجدول (26-3) اما الشكل (45-3) فيوضح

العلاقات الخطية لقيم $\ln k$ مع قيم $\frac{1}{T}$ المطلقة مع خطيتها.

جدول (26-3): تأثير درجة الحرارة على أعلى كمية ممتزة لايون Cr(III) الممتزة على سطح المتراكب الماز عند 20°C

C _e =51.6		1000/T K ⁻¹	T _K	T°C
lnX _m	X _m			
0.936	2.55	3.472	288	15
0.811	2.25	3.413	293	20
0.723	2.06	3.356	298	25



الشكل (45-3) : قيم $\ln k$ مقابل $1000/T$ لامتزاز Cr(III) على سطح المتراكب عند 20°C



يلحظ من الجدول (3-27) المشار اليه في هذه الدراسة ان قيم (ΔH) حرارة الامتزاز لايون الكروم Cr(III) على سطح هي قيمة سالبة مما يدل على ان عملية الامتزاز من النوع الباعث للحرارة (Exothermic) [172]. ان القيم الموجبة للتغير في الطاقة الحرة (ΔG) تدل على ان الامتزاز غير تلقائي (Nonspontaneous)، ان القيم السالبة للانتروبي (ΔS) تدل على ان الايون الممتز مع السطوح المازة اكثر انتظاماً [173].

جدول (3-27): الدوال الترموديناميكية لعملية امتزاز لامتزاز Cr(III) على سطح المتراكب الماز عند درجة حرارة 20°C

$H\Delta$ (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Equilibrium Constant (K)
-16.159	+0.802	-57.890	0.181



Conclusions

- بناءً على ما تم التوصل اليه من نتائج التشخيص الطيفية والتحليلية والحرارية لليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية قيد الدراسة نستنتج ما يلي:
1. تحضير ليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) قيد الدراسة والموضحة صيغها الكيميائية في المخططات (1-2) و (2-2) من الفصل الثاني (الجزء العملي) ومعقداتها الفلزية .
 2. أن النسبة المولية (فلز : ليكاند) هي [2:1] ولجميع معقدات Cr(III) و Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) مع ليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) .
 3. تبين الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات الفلزية وبشكل واضح سلوك ليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) بصيغة ليكاندات ثلاثية السن عند تناسقها مع الأيونات الفلزية لتكوين حلقتين احدهما خماسية والاخرى سداسية تزيد من استقرارية المعقدات الفلزية المتكونة وكما هو مبين من النتائج المستحصلة في هذه الدراسة.
 4. اتسمت المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة بعدم تأثرها بالضوء والحرارة والرطوبة، بالإضافة الى درجات انصهارها العالية، مما يشير الى استقرارها العالي وثباتها الحراري وهذا ما اكدته نتائج التحلل الحراري باستعمال تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) ، والتحلل الحراري المسعري التفاضلي (DSC) .
 5. بينت صورة FESEM تجانس سطوح بعض ليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) ومعقداتها الفلزية، إذ ان بعض ليكاند ازو اميدازول ومعقداتها الفلزية المحضرة تمتلك حجما حبيبيا ضمن المدى النانوي أي أن معدل الحجم الحبيبي أقل من 100 نانو وأن المركبات التي تمتلك حجما حبيبيا أقل من 100 نانو لها اهمية في المجالات الصناعية والطبية .



6. اتضح من خلال دراسة حيود الاشعة السينية XRD أنّ بعض ليكاندات ازو اميدازول ومعدقاتها

الفلزية المحضرة تمتلك أنظمة بلورية متفاوتة في النسب البلورية التي تحتويها وانظمة غير بلورية.

7. أظهرت دراسة فعالية ليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و(1-MeCPAI) ومعدقاتها الفلزية

مع أيونات Cr(III) و Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) تأثيرها البيولوجي وبدرجات متفاوتة إذ

تضمنت الدراسة استعمال صنفين من البكتريا المرضية الموجبة لصبغة كرام *Staphylococcus*

aureus والسالبة لصبغة كرام *klibsilla* ومن النتائج يتبين ان ليكاند (1-MeCPAI) يمتلك قابلية

تثبيط البكتريا بصنفها الموجبة الصبغة *Staphylococcus aureus* والسالبة الصبغة *klibsilla*

والمدروسة عند التركيز 0.01 mg/ml مقارنة مع الليكاند (5-MeCPAI) ، أما المعدقات المحضرة

لليكاندين فقد اظهرت فعاليتها بدرجات متفاوتة مما يعكس تأثير إدخال الفلز في زيادة الفعالية

لليكاندات الازو اميدازول

8. تبين من خلال دراسة الفحوصات السمية لليكاند ازو اميدازول (1-MeCPAI) قيد الدراسة على

خلايا بشرية ، إذ تم دراسة خلايا مصابة بسرطان البروستات PC3، و اخرى سليمة وقد اظهر لليكاند

(1-MeCPAI) المحضر في هذه الدراسة انتقائية عالية في قتل الخلايا السرطانية. ففي حالة

تفاعل لليكاند (1-MeCPAI) مع خط الخلايا السرطانية للبروستات PC3 فإن التركيز المثبط

النصفي (IC_{50}) (التركيز اللازم لقتل نصف الخلايا السرطانية) يساوي $94.48 \mu g \text{ ml}^{-1}$ وقليل

التأثير على الخلايا السليمة ويحتاج الى $213.6 \mu g/ml$ لقتل نصف الخلايا السليمة ، لذلك يعد من

الامكان استخدام الليكاند (1-MeCPAI) المحضر بوصفه علاج جديد لسرطان البروستات

باننتقائية وفعالية عالية .



9. أظهر المترابك البوليميري (AA-co-1-MeCPAI) فعالية عالية لامتزاز ايونات Cr(III) من محاليلها المائية، وان زمن الاتزان لامتزاز ايونات Cr(III) على سطح المترابك البوليميري هو (90 و 120 min) على التوالي.

10-يمتاز سطح المترابك (AA-co-1-MeCPAI) poly بأن له مساحة سطحية كبيرة مقارنة بسطح الهلام (AA) poly وهذا موضح حسب قياسات المساحة السطحية BET.

11-وجد ان أيزوثيرمات الامتزاز على السطح الماز كانت من نوع (L₄) حسب تصنيف جيلز، وان أيزوثيرمات الامتزاز تنطبق على نموذج لانكماير للامتزاز، كما ان عملية الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة أي ان عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة Endothermic Process.

12- قيمة التغير بالطاقة الحرة (ΔG) لامتزاز Cr(III) تكون سالبة أي ان الامتزاز هو عملية تلقائية Spontaneous و القيم الملاحظة للمحتوى الحراري (ΔH) هي اقل من (40 KJ.mol^{-1}) مما يدل على ان امتزاز الايونات قيد الدراسة على سطح المترابك يكون ذات طبيعة فيزيائية.

13- قيمة التغير في الانتروبي (ΔS) لامتزاز الايون الكروم (III) على السطح الماز تكون موجبة وهذا يدل على ان الجزيئات الممتزة تكون في حالة حركة مستمرة على السطح.

14-كمية الامتزاز تزداد بنقصان حجم دقائق السطح الماز وهذا يعود الى زيادة المساحة السطحية للسطح.



Recommendation

التوصيات

اعتمادا على ما تقدم من استنتاجات يمكن اقتراح التوصيات الآتية:

1. إمكانية إجراء دراسة لليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) ومعقداتها على الأورام السرطانية وفق السبل المختبرية القياسية .
2. من خلال تحاليل FESEM يتضح ان المركبات التي تمتلك حجما حبيبيا ضمن المدى النانوي تستعمل في عدة مجالات منها الصناعية كالتوصيل الكهربائي والحراري وامكانية استعماله في مجال الطب بوصفه علاجاً ضد أنواع عديدة من السرطانات لذلك من الامور المستقبلية المهمة والتي نوصي بها هي التوسع في دراسة هذه الليكاندات ومعقداتها الفلزية المحضرة في المجالات الطبية و الصناعية .
3. استعمال ليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) في الكيمياء التحليلية للتقدير الطيفي، أو لاستخلاص أيونات العناصر قيد الدراسة لقدرتها على تكوين معقدات فلزية ملونة .
4. استعمال ليكاندات ليكاندات ازو اميدازول (5-MeCPAI) و (1-MeCPAI) في الصباغة لما تتمتع به من استقرارية عالية تجاه الرطوبة والضوء والحرارة.
5. دراسة جوانب أخرى من الفعالية البيولوجية للمركبات المحضرة لأصناف وأجناس أخرى من البكتريا وبصورة تفصيلية ومقارنتها مع بعض الأدوية الحاوية على نفس المجاميع الحلقية المعوضة لإمكانية استخدامها في الحقل الصيدلاني والاستفادة منها في صناعة الأدوية .
6. إجراء المزيد من الدراسات والتجارب المختبرية على السطح الماز واستعماله في إزالة الملوثات السامة العضوية وغير العضوية والبيولوجية وغيرها.



7. اجراء تعديل على السطح الماز من خلال دراسة تأثير كمية الباديء المستعمل وكذلك استعمال عامل
مشابك اخر.

8. دراسة الامتزاز في مدى درجات الحرارة العالية وكذلك دراسة أيزوثيرمات الامتزاز في مدى من التراكيز
بوجود بعض الاملاح او غيابها.



- .1 Lawrance, G.A., *Introduction to coordination chemistry*. 2013: John Wiley & Sons.
- .2 Marusak, R.A., K. Doan, and S.D. Cummings, *Integrated approach to coordination chemistry: an inorganic laboratory guide*. 2007: John Wiley & Sons.
- .3 Miessler, G. and D. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Rex Bookstore. 2004, Inc.
- .4 AL-Adilee, K.J., A.K. Abass, and A.M. Taher, *Synthesis of some transition metal complexes with new heterocyclic thiazolyl azo dye and their uses as sensitizers in photo reactions*. *Journal of Molecular Structure*, 2016. **1108**: p. 378-397.
- .5 Haque, Rosenani AGhdhayeb, Mohammed ZBudagumpi, SrinivasaAhamed, Mohamed B KhadeerMajid, Amin MS Abdul, *Synthesis, crystal structures, and in vitro anticancer properties of new N-heterocyclic carbene (NHC) silver (I)-and gold (I)/(III)-complexes: a rare example of silver (I)-NHC complex involved in redox transmetallation*, *RSC Advances*, 2016:(6)65.p. 60407-60421
- .6 KHALIDJ.AL-A and SUDAD A. JABER, *Synthesis, Characterization and Biological Activities of Some Metal Complexes Derived from Azo Dye Ligand 2-[2'-(5-Methyl thiazolyl)azo]-5-dimethylamino Benzoic Acid*, *Asian Journal of Chemistry*; 2018 :(7) 30 .
- .7 Stanek, J., et al., *Guanidine metal complexes for bioinorganic chemistry and polymerisation catalysis*, in *Guanidines as Reagents and Catalysts II*. 2015, Springer. p. 95-164.
- .8 Qin, L., et al., *Preparation and crystal structure of a triple parallel interpenetrated copper coordination polymer based on a flexible bis (imidazole) ligand*. *Transition Metal Chemistry*, 2013. **38**(4): p. 407-412.



- .9 Choi, B.H., et al., *Facile one-pot synthesis of imidazole-functionalized poly-(vinylbenzyl chloride) and its study on the applicability of synthetic dye removal from aqueous system*. Journal of Cleaner Production, 2017. **168**: p. 510-518.
- .10 Sau, S. and P. Byabartta, *Copper (II) 2-2' bipyridine complexes: Synthesis, Spectroscopic study and Electrochemistry of Copper (II)-bis naphthylazo imidazole/benzimidazole/pyridine bipyridine Complexes*. Int. J. Curr. Res. Chem. Pharm. Sci, 2016. **3**(9): p. 12-26.
- .11 Datta, P., et al., *Coumarinyl azoimidazolyl complexes of osmium (II) hydridocarbonyls: spectroscopic and structural characterization, oxidation catalysis, photovoltaic effect and density functional theory computation*. Applied Organometallic Chemistry, 2016. **30**(5): p. 323-334.
- .12 Kale, S.S., R.R. Pawar, and A.S. Kale, *Imidazole, its derivatives & their importance: a review*. International Journal of Current Advanced Research, 2016. **5**(5): p. 906-911.
- .13 Özkay, Y., et al., *Synthesis of 2-substituted-N-[4-(1-methyl-4, 5-diphenyl-1H-imidazole-2-yl) phenyl] acetamide derivatives and evaluation of their anticancer activity*. European journal of medicinal chemistry, 2010. **45**(8): p. 3320-3328.
- .14 Vyas, K.M., et al., *Effect of ligand substitution in pyrazolone based binary and ternary Cu (II) complexes on DNA binding, protein binding and anti-cancer activity on A549 lung carcinoma cell lines*. Polyhedron, 2014. **80**: p. 20-33.
- .15 Mohammed, H., B. Kadhim, and A.S. Mohammed, *Adsorption study of some sulphanilic azo dyes on charcoal*. Journal of Chemistry, 2011. **8**(2): p. 739-747.



- .16 Acheson, R.M., *introduction to the chemistry of heterocyclic compounds*. 1967.
- .17 Manocha, P., et al., *A review: Imidazole synthesis and its biological activities*. Int. J. Pharm. Sci. Res, 2016. **1**(7): p. 12-16.
- .18 Chawla, A., G. Kaur, and A.K. Sharma, *Green Chemistry as a Versatile Technique for the Synthesis of Benzimidazole Derivatives*. International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research, 2017. **2**(3): p. 148-159.
- .19 Verma, A., S. Joshi, and D. Singh, *Imidazole: Having versatile biological activities*. Journal of Chemistry, 2013 :2090-9063.
- .20 Mao, P., et al., *Synthesis of Novel Chiral Thioether Ligands Containing Imidazole Rings Based on Natural Amino Acids*. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2010. **185**(12): p. 2418-2425.
- .21 Kawashita, Y. and M. Hayashi, *Synthesis of heteroaromatic compounds by oxidative aromatization using an activated carbon/molecular oxygen system*. Molecules, 2009. **14**(8): p. 3073-3093.
- .22 Rizwana Begum, S., et al., *2-(4-Fluorophenyl)-1-(3-methoxyphenyl)-4, 5-dimethyl-1H-imidazole*. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 2014. **70**(1): p. o14-o14.
- .23 Chawla, A., A. Sharma, and A. kumar Sharma, *A convenient approach for the synthesis of imidazole derivatives using microwaves*. Synthesis, 2012. **5**(6): p. 7.
- .24 Vaidehi, K., et al., *Synthesis, Characterization and antibacterial activity of 2-substituted benzimidazole derivatives*. Int. J. Res. Pharm. Chem, 2002. **2**: p. 322-326.



- .25 Göker, H., et al., *Synthesis of some new 2-substituted-phenyl-1H-benzimidazole-5-carbonitriles and their potent activity against Candida species*. Bioorganic & medicinal chemistry, 2002. **10**(8): p. 2589-2596.
- .26 Ruan, Q., et al., *Novel ^{99m}Tc labelled complexes with 2-nitroimidazole isocyanide: design, synthesis and evaluation as potential tumor hypoxia imaging agents*. MedChemComm, 2018,**9**(6): p. 988-994.
- .27 Habeeb, H.A., K.J. Al-Adilee, and S.A. Jaber, *Synthesis, characterization, thermal and kinetic photo chemical decomposition study of new azo dye 7-[2-(BenzImidazolyl) Azo]-8-Hydroxy Quinoline and its zinc (II) complex*. Chem Mater Res, 2014. **6**(8): p. 69-80.
- .28 Li, Z.-M., et al., *Syntheses, crystal structures, adsorption properties and visible photocatalytic activities of highly stable Pb-based coordination polymers constructed by 2-(2-carboxyphenyl) imidazo (4, 5-f)-(1, 10) phenanthroline and bridging linkers*. Dalton Transactions, 2018.**47**(23): p. 7761-7775.
- .29 Al-adely, K.J., *Preparation And Spectral Characterization of New Azo imidazole Ligand 2-[1-(2, 4-Dichoro phenyl) Azo]- α -Amino-1H-imidazole-4-Propionic Acid And Its Complexes With Co (n), Ni (n), Cu (n), Pd (II) And Ag (I) Ions*. journal of al-qadisiyah for pure science (quarterly), 2011. **16**(2): p. 50-64.
- .30 Greish, K.F., et al., *Novel Structural Insight into Inhibitors of Heme Oxygenase-1 (HO-1) by New Imidazole-Based Compounds: Biochemical and In Vitro Anticancer Activity Evaluation*. Molecules, 2018. **23**(5): p. 1209.
- .31 Savvin, S.B., V.P. Dedkova, and P.S. Ol'ga, *Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ion-exchange materials*. Russian Chemical Reviews, 2000. **69**(3): p.200-187 .



- .32 Savić, J. and V. Vasić, *Complex formation between Pd (II) and immobilized imidazol-azo-chromotropic acid*. Acta Chim. Slov, 2006. **53**: p. 36-42.
- .33 Adnan, S., S. Mohsen, and H.O. Jamel, *Synthesis and Identification of novel azo-1, 3, 4-Thiadiazole Derivative and using to Spectrophotometric Determination for some of Transition metal Complexes*. Research Journal of Pharmacy and Technology, 2018. **11**(7): p. 2859-2865.
- .34 Hussein Ali Kadhim Kyhoiesh, *Preparation and Identification of Some Metal Complexes with New Heterocyclic Azo Dye Ligand 2-[2⁻-(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl) azo]- Imidazole and Their Spectral and Thermal Studies*, M.SC.Thesis, Al-Qadisiyah University, 2016.
- .35 Habiban, A.M., W.A. Mahmoud, and T.A. Kareem, *Preparation and Characterization of Some Metal Complexes with Heterocyclic Azo Ligand (4-SuBAI)*. Baghdad Science Journal, 2015. **12**(3): p. 503-515.
- .36 Al-Muhanaa, S.S. and A.H. Al-Khafagy, *Preparation and Biological Activities of New Heterocyclic Azo Ligand and Some of Its Chelate Complexes*. Nano Biomed. Eng, 2018. **10**(1): p. 46-55.
- .37 MAHMOUD, W.A., A. MUSA, and N.H. OBAID, *Synthesis and Characterization of New Azo 4, 5-dimethyl-2-((3-((E)-1-(2-phenylhydrazono) ethyl) phenyl) diazenyl)-1H-imidazole and its Metal (II) Complexes*. Asian Journal of Chemistry. 2018 : (3)30 .
- .38 Ali, K., et al., *New spectrophotometric determination of copper (II) using an organic reagent derived from imidazole and 4-aminoantypyrine and applied onto different samples*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences JCPS, 2015. **8**(2) :p. 201-20.
- .39 Mahmoodi, N.O., S. Rahimi, and M.P. Nadamani, *Microwave-assisted synthesis and photochromic properties of new azo-imidazoles*. Dyes and Pigments, 2017. **143**: p. 387-392.



- .40 Abbas, A.K. and R.S. Kadhim, *Metal Complexes of Proline-Azo Dyes , Synthesis, Characterization, Dying Performance and Antibacterial Activity Studies*. Oriental Journal of Chemistry, 2017. **33**(1): p. 402-417.
- .41 Mohamed, M.H. and H.K. Dakhil, *Synthesis and spectral characterization of some metal complexes containing azo derived from 2-aminobenzimidazole*. Al-Qadisiyah Journal Of Pure Science, 2017. **19**(2): p. 86-96.
- .42 Shihad, A.A.A., et al., *New Analytical Method for Estimation of ferrous in Ferrous Sulfate drug By Preparation and Using 2-(E-(1H_benzo (d) imidozol-2-yl) diazenyl-5-(E-4-dimethyl amino benzaliden amino) phenol as a reagent*. 2018. **10**(9): p. 2179-2182.
- .43 Alshamsi, H.A.H., K.J. Al-Adilee, and S.A. Jaber, *Thermal Decomposition Study on Solid Complexes of 7-[2-(Benzimidazolyl) azo]-8-hydroxy Quinoline with Co (III), Ni (II) and Cu (II)* .(Oriental Journal of Chemistry, 2015. **31**(2): p. 809-818.
- .44 Kadhim, K.J. and B.A. Hatem, *Synthesis and spectral characterization of new azodyederived from benzimidazole and its complexation with selected transition metal ions*. Journal of Advances in Chemistry, 2015. **11**(3): p. 3412-3425.
- .45 AL-Adely, K.J., *Preparation and spectral characterization of some transition metal complexes with new azo ligand 2-[(4-Quinaldine) azo]-imidazole (QdAIm)*. journal of al-qadisiyah for pure science (quarterly), 2007. **12** : (3)p. 134-146.
- .46 Mirjalili, B., A. Bamoniri, and A. Akbari, *BF₃. SiO₂: an efficient catalyst for the synthesis of azo dyes at room temperature*. Current Chemistry Letters, 2012. **1**(3): p. 109-114.
- .47 Al-Adilee, K.J., S.M. Eassa, and H.K. Dakhil, *Spectrophotometric Determination of Chromium (III) and Iron (III) by Used of 2-((E)-(1H-benzo*



- [d] imidazol2-yl) diazenyl)-5-((E)-benzylideneimino) phenol;(BIADPI) as Organic Reagent. ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY, 2016. **32**(5): p. 2481-2491.
- .48 Al-Adilee, K. and H.A. Kyhoiesh, *Preparation and identification of some metal complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2--(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl) azo]-imidazole and their spectral and thermal studies.* Journal of Molecular Structure, 2017. **1137**: p. 160-178.
- .49 Farhan, H.M., *Synthesis and Characterization of Co (II) and Cu (II) Complexes of a new bisazo dye derived from 4, 5-diphenyl imidazole.* Asian Journal of Research in Chemistry, 2014. **7**(3): p. 262-268.
- .50 K.J. Al, H.A. Habeeb, and Dawood, M.N., *Synthesis, Spectral Characterization and photo Thermal Decomposition Studies of New Hetrocyclic Azo Dye Compound Derived From Imidazole with Some Transition Metal Complexes.* Research Journal of Pharmaceutical and Biological Chemical Science, 2016. **7**(4):0975-8585.
- .51 Byabartta, P., *Ruthenium azo complexes: Synthesis, spectra, and electrochemistry of dithiocyanato-bis {1-(alkyl)-2-(arylazo) imidazole} ruthenium (II).* Russian Journal of Coordination Chemistry, 2009. **35**(9): p. 687-691.
- .52 Kareem, T.A., A.A.M. Ali, and W.A. Mahmoud, *Preparation and Spectral Characterization of New Azo Imidazole Ligand 2-2)]-Cyano Phenyl Azo]-4, 5-Diphenyl Imidazole and its Complexes with Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) Ions.* Baghdad Science Journal, 2015. **12**(1): p. 96-109.
- .53 Farhan, H.M., *Preparation and investigation of complexes (bisazo)-imidazole with Co (II) and Cu (II).* World Journal of Medicine and Medical Science Research, 2014. **2**(2).



- .54 Hbiban, A.M., *Extraction of Copper Cu (II) from aqueous solutions by using of 2-[p-(2'-Pyrimidyl sulphamyl) phenyl azo]-4, 5-diphenyl imidazole.* journal of al-qadisiyah for pure science (quarterly), 2010. **15**(4): p. 39-50.
- .55 Azhar A. Ghali¹ and Dhiaa Z. Mashkour, *Combined-Cloud Point Extraction and Spectrophotometric Detection of Copper (II) by Using a New Synthesized Ligand,* Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2016, 8(6):p.279-287.
- .56 Khanmohammadi, H. and K. Rezaeian, *A catalyst-free approach to a novel imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline ligand and its corresponding ruthenium (II) complex: insights into their applications in colorimetric anion sensing.* New Journal of Chemistry, 2014. **38**(11): p. 5536-5543.
- .57 Zhang, Y., et al., *Synthesis and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Copper and Nickel Coordination Complexes of Azo Dyes.* Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2012. **22**(1): p. 48-53.
- .58 Tomma, J., *Synthesis, Characterization and Study The Liquid Crystalline Properties of N-Acyl, Thiourea and Imidazole Derivatives.* Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science, 2017. **23**(3): p. 134-151.
- .59 Gilewska, A., et al., *Synthesis, structure, DNA binding and anticancer activity of mixed ligand ruthenium (II) complex.* Journal of Molecular Structure, 2018. **1155**: p. 288-296.
- .60 Ahsan, I. and K. Sharma, *Pharmacological evaluation of newly synthesized imidazole derivatives containing 2-(2-hydroxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole moiety.* The Pharma Innovation, 2015. **4**(3, Part B): p. 68.



- .61 Stevens, S.K., et al., *The anticancer ruthenium complex KP1019 induces DNA damage, leading to cell cycle delay and cell death in Saccharomyces cerevisiae*. Molecular pharmacology, 2013. **8** :(1)3p. 225-234.
- .62 Romagnoli, R., et al., *Design and synthesis of potent in vitro and in vivo anticancer agents based on 1-(3', 4', 5'-trimethoxyphenyl)-2-aryl-1H-imidazole*. Scientific reports, 2016. **6**: p. 26602.
- .63 Nantermet, P.G., et al., *Imidazole acetic acid TAF1a inhibitors: SAR studies centered around the basic P 1' group*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2004. **14**(9): p. 2141-2145.
- .64 Narasimhan, B., D. Sharma, and P. Kumar, *Biological importance of imidazole nucleus in the new millennium*. Medicinal Chemistry Research, 2011. **20**(8): p. 1119-1140.
- .65 AL-adely, K.J., *Preparation And Spectral Characterization Of Some Transition Metal Complexes With New Azo Imidazole Ligand And Study Some Industrial Application*. journal of al-qadisiyah for pure science (quarterly), 2011. **16**(4): p. 94-114.
- .66 Suaad Abed Al-Mehdi Abed Noor, *Preparation and Kinetic Study of Adsorption of 2-[(3-hydroxy phenyl)azo]-4,5- diphenyl Imidazole*, M.SC. Thesis, Kufa University , 2006.
- .67 Al-Muhanaa, S.S. and A.H. Al-Khafagy, *Preparation and Biological Activities of New Heterocyclic Azo Ligand and Some of Its Chelate Complexes*. Nano Biomed. Eng, 2018. **10**(1): p. 46-55.
- .68 Alhaidry, W.A.A.H. and H.O. Jamel, *Synthesis and characterization of new benzothiazole-derived ligand and its complexes with some transitional metal ions with evaluation of their biological activities*. Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2018. **10**(12): p. 3241.



- .69 Al-Hassani, R.A., *Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Theoretical Studies of V (IV), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) Complexes with Bidentate (NN) Donor Azo Dye Ligand*. Baghdad Science Journal, 2016. **13**(4): p. 793-805.
- .70 KHALID J. AL-ADILEE and SAAD A. ATYH , *Synthesis, Spectral, Thermal and Biological Studies of Some Metal Complexes Derived from Heterocyclic Mono Azo Dye Ligand 2'[(2'-Hydroxy-4-methyl phenyl)azo]imidazole* , Asian Journal of Chemistry; 2018. 30(2):p.280-292.
- .71 Şahin-Bölükbaşı, S., et al., *Novel N-heterocyclic carbene silver (I) complexes: Synthesis, structural characterization, and anticancer activity*. Inorganica Chimica Acta, 2019. **486**: p. 711-718.
- .72 Pradhan, S., S. Mondal, and C. Sinha, *In search of Tuberculosis drug design: an in silico approach to azoimidazolyl derivatives as antagonist for cytochrome P450*. J Indian Chem Soc, 2016. **93**(9): p. 1067-1084.
- .73 Ajani, O.O., et al., *Facile synthesis, characterization and antimicrobial activity of 2-alkanamino benzimidazole derivatives*. Oriental Journal of Chemistry, 2016. **32**(1): p. 109-120.
- .74 Mahalakshmi, C., et al., *Synthesis, spectral characterization and antimicrobial studies of novel imidazole derivatives*. Der Pharma Chemica, 2015. **7**: p. 14-19.
- .75 Chen, X., et al., *Nematicidal, larvicidal and antimicrobial activities of some new mannich base imidazole derivatives*. Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 2015. **14**(8): p. 1435-1443.
- .76 Grozav, A., et al., *Synthesis and evaluation of the antioxidant activity of {[1-aryl-4-chloro-1H-imidazole-5-yl] methyl} thio} alkane carboxylic acids*. Vîsnik farmaciï, 2014.4 (80): p. 8-12.



- .77 Al-Saadi, Z.N. and K.R.H. Al-Jorani, *Synthesis, characterization and anti-Methicillin Resistant Staphylococcus aureus (MRSA) evaluation of 4-bromo-2-(4, 5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl) phenol [Br-HPI] and its complexes with Co^{II}, Cu^{II} metal ions*. Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2018. **10**(11): p. 2866-2871.
- .78 Pissetti, F.L., et al., *Synthesis of poly (dimethylsiloxane) networks functionalized with imidazole or benzimidazole for copper (II) removal from water*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2015. **26**(2): p. 266-272.
- .79 Vetrivel, V., K. Rajendran, and V. Kalaiselvi, *Synthesis and characterization of pure titanium dioxide nanoparticles by sol-gel method*. Int. J. ChemTech Res, 2015. **7**: p. 1090-1097.
- .80 Zhang, N., et al., *In vitro inhibition of the measles virus by novel ring-expanded ('Fat') nucleoside analogues containing the imidazo [4, 5-e][1, 3] diazepine ring system*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2002. **12**(23): p. 3391-3394.
- .81 Jayaraman, S., M.S. Manoharan, and S. Illanchezian, *In-vitro antimicrobial and antitumor activities of Stevia rebaudiana (Asteraceae) leaf extracts*. Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 2008. **7**(4): p. 1143-1149.
- .82 Aliwi, A.G., et al., *Synthesis, Characterization and Anti Microbial Activity of Some New Derivatives Containing Imidazol Moiety* | مجلة الكوفة للكيماء | Kufa Journal for Chemistry, 2018. **2**(4).
- .83 Panchani, N.M. and H.S. Joshi, *Catalyst Free and Energy Economical Synthesis of Thiazole Derivatives Bearing Azo Imine Linkage with Imidazole as Antimicrobial Agents*. Letters in Drug Design & Discovery, 2019. **16**(3): p. 284-290.
- .84 Mohamd, M., et al., *New Azomethine-Azo heterocyclic ligands via cyclization of ester*. Research J. Pharm. and Tech, 2018. **11**(6).



- .85 Adnan, S., *Synthesis, Identification and Study The Biological Activity of Some Tetrazole Derivatives From Imidazole Derivative* | مجلة الكوفة للكيمياء . Kufa Journal for Chemistry, 2018. **2**(2).
- .86 Joseph, S.M., et al., *Synthesis, Spectral Characterization and Anticancer Studies of Some Metal (II) Complexes Derived from Imidazole-2-carboxaldehyde with 2-Amino-3-carboxyethyl-4, 5-dimethylthiophene*. Oriental Journal of Chemistry, 2017. **33**(3): p. 1477-148.2
- .87 Al-Adilee, K.J., *Synthesis, Spectral and Biological Studies of Metal Complexes with Heterocyclic Ligand Derived from Thiazolylazo Dye*. Journal of Global Pharma Technology, 2018.
88. Ghdayeb, Mohammed ZHaque, Rosenani ABudagumpi, SrinivasaAhamed, Mohamed B KhadeerMajid, Amin MS Abdul, *Mono-and bis-N-heterocyclic carbene silver (I) and palladium (II) complexes: Synthesis, characterization, crystal structure and in vitro anticancer studies*, Polyhedron, 2017.(121)p: 222-230
89. Khalid J. Al-Adilee, Haitham K. Dakheel , *Synthesis, Spectral and Biological Studies of Ni(II), Pd(II), and Pt(IV) Complexes with New Heterocyclic ligand Derived from AzoSchiff Bases Dye*, Eurasian Journal of Analytical Chemistry, 2018.13(5).
90. Jaism, L., N. Radhy, and R. Kmal, *A study of Adsorption of Azure B and C from Aqueous Solutions on Poly (Acryl amide-co-Crotonic acid) Hydro gels Surface*. Chem. and Pro. Eng. Research, 2015. **32** :p. 62-69.
- .91 Dąbrowski, A., *Adsorption—from theory to practice*. Advances in colloid and interface science, 2001. **93**(1-3): p. 135-224.
- .92 Abdo, M., et al., *Removal of phenol from aqueous solutions by mixed adsorbents: Maghara coal and activated carbon*. Journal of Environmental Science & Health Part A, 1997. **32**(4): p. 1159-1169.



- .93 Fomina, M. and G.M. Gadd, *Biosorption: current perspectives on concept, definition and application*. Bioresource technology, 2014. **160**: p. 3-14.
- .94 Worch, E., *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. 2012: Walter de Gruyter.
- .95 Babick, F., K. Schießl, and M. Stintz, *van-der-Waals interaction between two fractal aggregates*. Advanced Powder Technology, 2011. **22**(2): p. 220-225.
- .96 Kadhim, G.Z., *A study of Adsorption of some heavy metal on selected Iraqi Clay Surfaces*, University of Baghdad. 2010.
- .97 Králik, M., *Adsorption, chemisorption, and catalysis*. Chemical Papers, 2014. **68**(12): p. 1625-1638.
- .98 Saleh, T.A., A. Sarı, and M. Tuzen, *Effective adsorption of antimony (III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent*. Chemical Engineering Journal, 2017. **307**: p. 230-238.
- .99 Bulut, Y. and H. Aydın, *A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*. Desalination, 2006. **194**(1-3): p. 259-267.
- .100 McComb, B.C., *Wildlife habitat management: concepts and applications in forestry*. 2015: CRC Press.
- .101 Gupta, V.K., A. Mittal, and V. Gajbe, *Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **284**(1): p. 89-98.
- .102 Rashid, S et al., *Preparation and properties of chitosan-metal complex: Some factors influencing the adsorption capacity for dyes in aqueous solution*. Journal of Environmental Sciences, 2018. **66**: p. 301-309.
- .103 Al-Haidari, A.-M., S.S.J. Al-Taweel, and L.S. Jassim, *Wheat Chaff and Waste of Molasses Dates Production-New Surfaces for Removal of*



- Biological Pollutants from Aqueous Solutions*. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2013. **7**(1): p. 40.
- .104 Ajifack, D., et al., *Adsorption of Cu (II) Ions from Aqueous Solution onto Chemically Prepared Activated Carbon from Theobroma cacao*. British journal of applied science & technology, 2014. **4**(36): p. 5021.
- .105 Davis, B.H. and M.L. Occelli, *Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalysts, and catalysis*. 2009 :CRC Press.
- .106 Atkins, P., J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*. 2018: Oxford university press.
- .107 Neris, J.B., et al., *Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review*. Chemical Engineering Journal, 2018.
- .108 Abas, S.N.A., et al., *Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: a review*. World Applied Sciences Journal, 2013. **28**(11): p. 1518-1530.
- .109 Fadhel, S.R. *Removal of Iron (III) Ions From It's Aqueous Solutions By Bentonite clay*. Diyala Journal For Pure Science, 2013. **9**(1): p. 9-23.
- .110 Kipling, J.J., *Adsorption from Solutions of Non-electrolytes*. 2017: Academic Press.
- .111 Jodeh, S., et al., *Kinetics, Thermodynamics and Adsorption of BTX Removal From Aqueous Solution via Date-Palm Pits Carbonization Using SPME/GC-MS*. Journal of Materials and Environmental Science, 2015. **6**(10): p. 2853-2870.
- .112 Mon, E.E., et al., *Temperature effects on solute diffusion and adsorption in differently compacted kaolin clay*. Environmental Earth Sciences, 2016. **75**(7): p. 562.



- .113 Dada, A., et al., *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk*. IOSR Journal of Applied Chemistry, 2012. **3**(1): p. 38-45.
- .114 Li, J., et al., *Metal–organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions*. Chemical Society Reviews, 2018. **47**(7): p. 2322.2356-
- .115 Jezierski, A., et al., *Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2002. **58**(6): p. 1293.1300-
- .116 Ghaedi, M. and N. Mosallanejad, *Removal of heavy metal ions from polluted waters by using of low cost adsorbents*. Journal of Chemical Health Risks, 2018. **3**(1).
- .117 Wu, Y., et al., *Adsorption of chromium (III) on lignin*. Bioresource technology :(16)99 .2008 ,p. 7709-7715.
- .118 Faisal, M. and S. Hasnain, *Microbial conversion of Cr (VI) in to Cr (III) in industrial effluent*. African journal of Biotechnology, 2004. **3**(11): p. 610-617.
- .119 Al-Adilee, K.J., *Preparation and Characterization of Some Transition Metal Complexes with Novel Azo-Schiff base Ligand Derived from 2 (E)-(1H-benzo [d] imidazole-2-yl diazenyl)-5-((E)-benzylideneimino) phenol (BIADPI)*. RESEARCH JOURNAL OF PHARMACEUTICAL BIOLOGICAL AND CHEMICAL SCIENCES, 2015. **6**(5): p. 1297-1308.
- .120 Säbel, C.E., J.M. Neureuther, and S. Siemann, *A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon*. Analytical biochemistry, 2010. **397**(2): p. 218-226.



- .121 Ahmed, I.S., M.M. Moustafa, and M.M.A. El Aziz, *Mono and binuclear Ag (I), Cu (II), Zn (II) and Hg (II) complexes of a new azo-azomethine as ligand: Synthesis, potentiometric, spectral and thermal studies*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011. **78**(5):(p. 1429-1436.
- .122 Charef, N., et al., *Synthesis, characterization, X-ray structures, and biological activity of some metal complexes of the Schiff base 2, 2'-(((azanediylbis (propane-3, 1-diyl)) bis (azanylylidene)) bis (methanylylidene)) diphenol*. Polyhedron, 2015. **85**: p. 450-456.
- .123 Alaghaz, A.-N.M., et al., *Synthesis, characterization, biological activity, molecular modeling and docking studies of complexes 4-(4-hydroxy)-3-(2-pyrazine-2-carbonyl) hydrazonomethylphenyl-diazen-yl-benzenesulfonamide with manganese (II), cobalt (II), nickel (II), zinc (II) and cadmium (II)*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1084**: p. 352-367.
- .124 Wang, Xiao-KunTian, Jun-WuHuang, Dan-DanWu, Ya-PanPan, Li-Qing, *Two Novel Co (II)/Ni (II) coordination polymers based on 3, 5-(di (2', 5'-dicarboxylphenyl) benzoic acid ligand: Crystal structures, magnetic properties and oxygen evolution reaction*, Journal of Solid State Chemistry,2019.**296**:p. 348-353
- .125 Wang, Q., et al., *Identification of a bacteriophage from an environmental multidrug-resistant E. coli isolate and its function in horizontal transfer of ARGs*. Science of The Total Environment, 2018. **639**: p. 617-623.
- .126 Jalababu, R., S.S. Veni, and K.S. Reddy, *Synthesis and characterization of dual responsive sodium alginate-g-acryloyl phenylalanine-poly N-isopropyl acrylamide smart hydrogels for the controlled release of anticancer drug*. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2018. **44**: p. 190-204.



- .127 Mansour, F.R. and N.D. Danielson, *Ligand exchange spectrophotometric method for the determination of mole ratio in metal complexes*. Microchemical Journal, 2012. **103**: p.78-74 .
- .128 Demir, S., et al., *Syntheses, crystallographic, mass-spectroscopic determination and antioxidant studies of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of a new imidazol based Schiff base*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **150**: p. 821-828.
- .129 Ozkan, G., et al., *A new Salen-type azo–azomethine ligand and its Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes: Synthesis, spectral characterization, crystal structure and photoluminescence studies*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **150**: p. 966-973.
- .130 Bardakçı, T., et al., *Synthesis, structural, spectral (FT-IR, FT-Ra, and UV–Vis), thermal, and density functional studies on p-methylaniline complexes of Mn (II), Co (II), and Ni (II) bromides*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1100**: p. 475-485.
- .131 Özdemir, Ö., *Novel symmetric diimine-Schiff bases and asymmetric triimine-Schiff bases as chemosensors for the detection of various metal ions*. Journal of Molecular Structure, 2016 :1125 .p. 260-271.
- .132 Byabartta, P. and M. Laguna, *A novel series of nickel (II)-dppe-arylazoimidazole complexes. Synthesis and spectroscopic characterization*. Transition Metal Chemistry, 2007. **32**(2): p. 187-192.
- .133 Bai, Y., et al., *Synthesis, crystal structure and luminescent properties of a thiocyanato bridged two-dimensional heteronuclear polymeric complex of cadmium (II) and copper (II)*. Inorganic Chemistry Communications, 2008. **11**(12): p. 1470-1473.



- .134 Patel, K.S., et al., *Synthesis of Cu (II), Ni (II), Co (II), and Mn (II) complexes with ciprofloxacin and their evaluation of antimicrobial, antioxidant and anti-tubercular activity*. Open Journal of Metal, 2012. **2** (3): p. 49
- .135 Shakir, M., et al., *Pharmacologically significant complexes of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) of novel Schiff base ligand, (E)-N-(furan-2-yl methylene) quinolin-8-amine: synthesis, spectral, XRD, SEM, antimicrobial, antioxidant and in vitro cytotoxic studies*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1092**: p. 143-159.
- .136 Elajaily, M.M., et al., *Synthesis, characterization and corrosion inhibition of cobalt (II) azo schiff base chelate*. J Chem Pharm Res, 2013. **5**(12): p. 1144-1151.
- .137 Alaghaz, A.-N.M., et al., *Synthesis, spectral characterization, thermal analysis, molecular modeling and antimicrobial activity of new potentially N2O2 azo-dye Schiff base complexes*. Journal of Molecular Structure, 2014. **1074**: p. 359-375.
- .138 Anitha, C., et al., *Synthesis and characterization of VO (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes of chromone based azo-linked Schiff base ligand*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012. **98**: p. 35-42.
- .139 Khanmohammadi, H., K. Rezaeian, and A. Abdollahi, *Colorimetric detection of anions in aqueous media using N-monosubstituted diaminomaleonitrile-based azo-azomethine receptors: Real-life applications*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **139**: p. 405-412.
- .140 Purtaş, F., et al., *New fluorescent azo-Schiff base Cu (II) and Zn (II) metal chelates; spectral, structural, electrochemical, photoluminescence and*



- computational studies*. Journal of Molecular Structure, 2017. **1137**: p. 461-475.
- .141 Singh, B.S., et al., *Comparative material study and synthesis of 4-(4-nitrophenyl) oxazol-2-amine via sonochemical and thermal method*. Ultrasonics sonochemistry, 2013. **20**(2): p. 633-639.
- .142 Kalsi, P., *Spectroscopy Of Organic Compounds 2008*. New Age International: New Delhi.
- .143 AL-Adilee, K.J. and D.Y. Fanfon, *Preparation, Spectral Identification and Analytical Studies of Some Transition Metal Complexes with New Thiazolylazo Ligand and Their Biological Activity Study*. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2012. **6**(11): p. 1016.
- .144 Vance, A.L., et al., *An octahedral template based on a new molecular turn: synthesis and structure of a model complex and a reactive, diphenolic ligand and its metal complexes*. Inorganic chemistry, 1998. **37**(26): p. 6912-6920.
- .145 Lee, W.-K. and C.-K. Poon, *Structural and mechanistic studies of coordination compounds. Part XI. Preparation and acid hydrolysis of some octahedral cobalt (III) complexes of meso-1, 4, 8, 11-tetra-aza-5, 5, 7, 12, 12, 14-hexamethylcyclotetradecane and-tetradeca-1, 7-diene*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1974(22): p. 2423-2427.
- .146 Kalyani P., S.N. PV, and M. andPrakash, *Synthesis, structure and biological activity of novel curcumin thiosemicarbozone gold (iii) complex: potential anticancer drug*. Eur. J. Pharm. and Med. Res, 2016. **2**(3): p. 6.
- .147 Dede, B., et al., *Synthesis, structure, and solvent-extraction properties of tridentate oxime ligands and their cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc (II) complexes*. Chemical Papers, 2010. **64**(1): p. 25.



- .148 Sarkar, D., A.K. Pramanik, and T.K. Mondal, *Benzimidazole based ratiometric and colourimetric chemosensor for Ni (II)*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016. **153**: p. 397-401.
- .149 Deshmukh, P., et al., *4-Aminoantipyrine: a significant tool for the synthesis of biologically active Schiff bases and metal complexes*. Int J Pharm Sci Rev Res, 2015. **34**(1): p. 162-170.
- .150 Odabaşoğlu, M., et al., *Some polyhydroxy azo-azomethine derivatives of salicylaldehyde: Synthesis, characterization, spectroscopic, molecular structure and antimicrobial activity studies*. Journal of Molecular Structure, 2007. **840**(1): p. 71-89.
- .151 Al-Adilee, K.J. and A. Shaimaa, *Synthesis and spectral Properties studies of novel Hetro Cyclic Mono Azo dye Derived from Thiazole and Pyridine with Some Transition Complexes*. Oriental journal of chemistry, 2017. **33**(4): p. 1-14.
- .152 Kaim, W., et al., *Azo compounds as electron acceptor or radical ligands in transition metal species: spectroelectrochemistry and high-field EPR studies of ruthenium, rhodium and copper complexes of 2, 2'-azobis (5-chloropyrimidine)*. Journal of molecular structure, 2003. **656**(1): p. 183-194.
- .153 Williams, D. and I. Fleming, *Infrared spectroscopy*. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 1980. **3**: p. 35-73.
- .154 Neelakantan, M., et al., *Spectral, XRD, SEM and biological activities of transition metal complexes of polydentate ligands containing thiazole moiety*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008. **71**(2): p. 628-635.
- .155 El-Sonbati, A., et al., *Geometrical structures, thermal properties and antimicrobial activity studies of azodye complexes*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **218**: p. 16-34.



- .156 Biswas, S., et al., *Novel pyridyl based azo-derivative for the selective and colorimetric detection of nickel (II)*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016. **159**: p. 157-162.
- .157 Sen, C., et al., *Spectroscopic characterization, photochromism and mesomorphism of cadmium (II)-1-alkyl-2-(aryloxo) imidazole complexes and DFT correlative studies*. Polyhedron, 2 :117 .016p. 463-477.
- .158 Kareem, A., et al., *Synthesis, characterization and in vitro anticancer activity of 18-membered octaazamacrocyclic complexes of Co (II), Ni (II), Cd (II) and Sn (II)*. Journal of Molecular Structure, 2014. **1075**: p. 17-25.
- .159 Bergamo, A. and G. Sava, *Linking the future of anticancer metal-complexes to the therapy of tumour metastases*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(24): p. 8818-8835.
- .160 El-Sonbati, A., et al., *Geometrical structures, thermal stability and antimicrobial activity of Schiff base supramolecular and its metal complexes*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **215**: p. 423-442.
- .161 Refat, M.S., et al., *Synthesis, physicochemical characterization and anticancer screening of sulfa drug ruthenium complexes as anticancer agent*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **222**: p. 334-349.
- .162 Arafath, M.A., et al., *Synthesis, characterization and anticancer studies of Ni (II), Pd (II) and Pt (II) complexes with Schiff base derived from N-methylhydrazinecarbothioamide and 2-hydroxy-5-methoxy-3-nitrobenzaldehyde*. Journal of Molecular Structure, 2017. **1130**: p. 791-798.
- .163 Maziad, N., et al., *Radiation Copolymerization of Hydrogels Based in Polyacrylic Acid/Polyvinyl Alcohol Applied in Water Treatment Processes*. J Mater Sci Eng A :5 .2015 ,p. 381-390.
- .164 Hegazy, E., H. EL-REHIM, and A. Swilem, *Radiation Engineering of PVP/PAAc Nanogel Dispersions for Ophthalmic Applications*. Nanoscale



- Radiation Engineering of Advanced Materials for Potential Biomedical Applications, 2015: p. 57.
- .165 Blanco-Flores, A., et al., *Removal of malachite green dye from aqueous solution through inexpensive and easily available tuffite, bentonite and vitreous tuff minerals*. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 2016. **12**: p. 1-17.
- .166 Pei, Z ,et al., *Adsorption characteristics of 1, 2, 4-trichlorobenzene, 2, 4, 6-trichlorophenol, 2-naphthol and naphthalene on graphene and graphene oxide*. *Carbon*, 2013. **51**: p. 156-163.
- .167 Didehban, K., M. Hayasi, and F. Kermajani, *Removal of anionic dyes from aqueous solutions using polyacrylamide and polyacrylic acid hydrogels*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017. **34**(4): p. 1177-1186.
- .168 Zhong, M., Y.-T. Liu, and X.-M. Xie, *Self-healable, super tough graphene oxide-poly (acrylic acid) nanocomposite hydrogels facilitated by dual cross-linking effects through dynamic ionic interactions*. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015. **3**(19): p. 4001-4008.
- .169 da Fonseca, M.G., M.M. de Oliveira, and L.N. Arakaki, *Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral*. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. **137**(1): p. 288-292.
- .170 Kocaoba, S. and G. Akcin, *Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions*. *Desalination*, 2005. **180**(1-3): p. 151-156.
- .171 Hmood, A. and T. Jassim, *Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by porcellanite*. *International Journal of Marine Science*, 2015. **5**.
- .172 Sharma, Y., *Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **145**(1): p. 64-68.



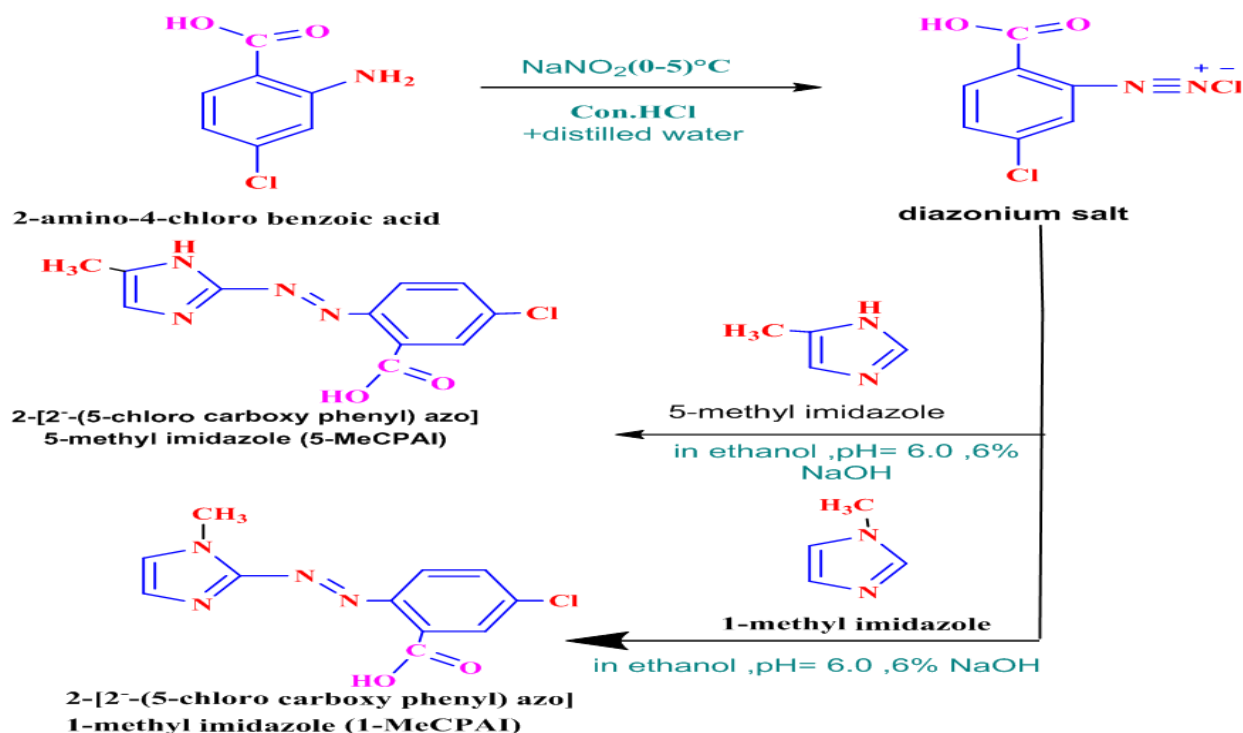
- .173 Gao, Y., et al., *Adsorption of cadmium on anatase nanoparticles effect of crystal size and pH*. Langmuir, 2004. **20**(22): p. 9585-9593.



Abstract

This work included four steps:

Step one: the preparation and identification of new ligands of azo imidazole from with two steps. In the first step, preparation of ligands of azo imidazole type through the 2-amino-4-chloro benzoic acid derivative and the composition of diazonium salt, which in turn enters the reaction of Coupling in the second step with 5-methyl imidazole and 1-methyl imidazole shown in the diagram below: -



All the ligands were identified by proton spectra $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, UV-Vis, TGA, DSC, XRD and FESEM in addition to the analysis of the elements (CHNS). also, the ligands were studied the effect of the solvent.

Step two: of the research was the preparation of a series of solid metal complexes of the ligands of azo imidazole with metal ions Cr(III), Co(III), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), identified by the above techniques except proton spectra $^1\text{H-NMR}$.



NMR, for some solid metal complexes prepared, using ultraviolet-visible radiation and use the atomic absorption spectrometer for the purpose of determining the percentage of metal ions in the prepared complexes. Magnetic susceptibility and the molecular conductivity were also studied and dissolved in DMF with a concentration of 1×10^{-3} molar at laboratory temperature.

The crystalline structure and some structural properties such as crystalline phase, crystalline size and the calculation of the spacing between crystalline levels of the ligands and were complexes studied by using FESEM technology, the crystalline structure and properties of the ligands and their metal complexes and surface structures were examined, the shape and size of the nanoparticles and the distribution of crystals and clusters between them using x-ray technology (XRD).

Step three: includes the study of the biological effect of the prepared compounds and their possible use in the medical side by studying the effect of inhibition of the growth of the Gram-positive bacteria, Gram negative Bacteria. These isolates are the causes of many common diseases.

The study of the toxicity of compound (1-MeCPAI) on human cells for cancer ((prostate cancer) and the possibility of using this type of compounds in the medical and pharmacological side as a medicine against many types of cancers by treating them with human cells with cancer to see their effect. Study at Malaya University - Faculty of Medicine - Department of Pharmacy - Center for the investigation of new treatments in Malaysia. The effect of the ligand (1-MeCPAI) and prepared in the practical part on PC3 prostate cancer cells and healthy cells for the purpose of demonstrating the effectiveness of toxicity on human body cells and the possibility of being used as drugs for cancer.

Step four: one of the compounds was applied in the field of pollution treatment. It included the synthesis of Tissue hydrogels poly(AA) and composite of polymeric gel based of ligand 1-MeCPAI. Where attended the composite polymer (PAA-co-1-MeCPAI) Using free-radical polymerization, using N, N'-Methylenediacrylamide



(MBA) as an intertwined agent and Potassium persulfate (KPS) as a free-radical precursor.

Diagnosed and studied the structural, surface and thermal properties of materials prepared using several techniques including XRD, FT-IR and FESEM, as well as analysis of the surface area and surface porosity (BET, BJH).

The polymeric gel composites were used to study the adsorption of metal ions from their water solutions to find out the effectiveness of these surfaces and their possible use as a magnet substance to remove the contamination of these ions. The UV spectroscopy was used to determine the adsorption quantities, and the results showed that the adsorption isotherms on the maz surface were L-type according to the Giles classification .

The adsorption of chromium ions (III) was also studied at different temperatures (15, 25.30 °C). The results showed that the process of adsorption increases with the increase in temperature, i.e., the adsorption process is an endothermic process. The change in the basic thermodynamic values of the adsorption process (ΔH), (ΔG) and (ΔS).

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Al- Qadisiyah
College of Education
Department of Chemistry



Synthesis, Characterization, Study Biological Activity and Spectrophotometric determination in analytical samples for complexes of some metals ions with novel two ligands of carboxyl phenyl azo imidazole

A Thesis

Submitted to the college of Education

of the University of AL- Qadisiyah in Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Master of Science in chemistry

Analytical chemistry

by

Makarm Ali Mahdi

B.sc. in chemistry 2013 Al- Qadisiyah University

Supervised by

***Asst. prof. D.
Moslem H. Mohamad***

***Asst. prof. Dr.
Layth S. Jasim***

2019AC

1440AH