



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

دراسة الفعالية الحيوية والكشف عن بصمات الاصابع الكامنة وتصبيغ الانسجة الحية لليكاندات الجديدة ازو-جالكون للامينواسيتوفينون ومعقداتها

رسالة مقدمة الى
الى مجلس كلية العلوم / جامعة القادسية وهي جزء من متطلبات نيل شهادة
الماجستير في علوم الكيمياء
تقدمت بها

ايمان هادي شمخي

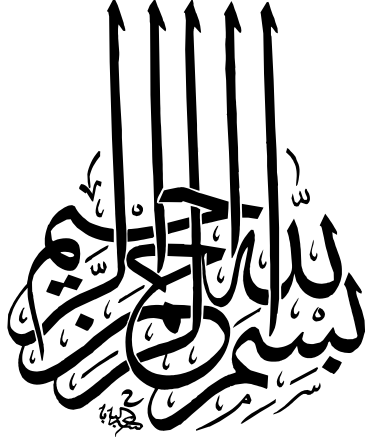
بكالوريوس تربية كيمياء (2021) جامعة القادسية / كلية التربية

بأشراف الاستاذ الدكتور

حسن شمران محمد

2025 م

1447 هـ



﴿يَا أَيُّهَا الَّذِينَ آمَنُوا إِذَا قِيلَ لَكُمْ تَفَسَّحُوا فِي الْمَجَالِسِ
فَافْسَحُوا يَفْسَحِ اللَّهُ لَكُمْ ۖ وَإِذَا قِيلَ انشُرُوا فَاَنْشُرُوا
يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ
دَرَجَاتٍ ۗ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ﴾

صدق الله العلي العظيم
سُورَةُ الْمَجَادِلَةِ
آيَةُ (11)

الاهداء

أهدي بحثي هذا الى الذين قال الله عز وجل فيهما

(وَاخْفِضْ لَهُمَا جَنَاحَ الذُّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا)

إلى من رافقوني بخطوات الصبر والدعاء،

إلى إخوتي وأحبي الذين كانوا لي السند في كل لحظة،

إلى أصدقائي الذين منحوني التشجيع والدعم في طريق مليء بالتحديات،

إلى أساتذتي الأفاضل الذين لم يخلوا بعلمهم ونصحهم،

إلى كل من آمن بي ووقف إلى جانبي،

إلى كل روح جميلة منحتني سبباً للاستمرار،

أهديكم ثمرة جهدي، علها تكون بادرة امتنان تعكس وفائي لكم جميعاً.

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الانبياء والمرسلين نبينا محمد وعلى آله الطاهرين وصحبة

المنتجبين

الشكر اولاً لله تبارك وتعالى على نعمائه ودوام توفيقه على اتمام وانجاز هذه الرسالة والشكر ثانياً بخالص

العبارة والتقدير الى صاحب النصائح السديدة استاذي و مثلي العلمي الاستاذ الدكتور (حسن شمران محمد)

الحترم لتفضله بالاشراف على هذه الرسالة والمتابعة المستمرة طيلة مدة كتابة هذه الرسالة ومابداه لي من نصح

وتوجيه قيمين بدءاً من اقتراح موضوع الرسالة وانتهاءً بيوم المناقشة فله مني كل الود والتقدير سائلة العليقدير ان

يديم توفيقه وان يأخذ بيديه الى كل خير . . .

كما اتقدم بجزيل الشكر والامتنان الى عمادة كلية العلوم والى رئاسة قسم الكيمياء - كلية العلوم والى

اساتذة قسم الكيمياء لما بذلوه من جهد علمي في تدريسي خلال فترة الدراسة داعية الله تبارك وتعالى ان يديم

توفيقهم ويمن عليهم بالصحة والعافية . . .

كما اكرر شكري إلى زملائي طلبة الدراسات العليا لما قدموه لي من مساعدة . . .

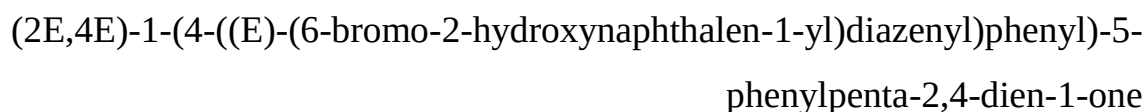
وفي الختام اشكر عائلتي على صبرهم معي ولما قدموا لي من عون خلال مسيرتي العلمية ، والحمد لله

رب العالمين.

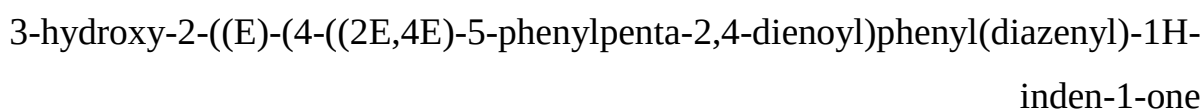
الخلاصة :

تضمن العمل في هذه الرسالة ثلاث مراحل :-

المرحلة الأولى :- تحضير وتشخيص ليكاندين جديدين من نوع (ازو- جالكون) الليكاند الأول هو



ومختصره (BNDPO) تم تحضير هذا الليكاند من (4-Amino acetophenone) لتكوين ملح الديازونيوم بعملية (الديدزه) الذي يدخل بدوره بتفاعل الازدواج مع مركب 6-Bromo-2-naphthol لتكوين صبغة الازو ثم تتفاعل هذه الصبغة مع السيماندا لدهايد لتكوين الليكاند اعلاه الليكاند الثاني هو



ومختصره (HPDIO) ، تم تحضير هذا الليكاند من 4-Amino acetophenone لتكوين ملح الديازونيوم الذي يدخل بتفاعل الازدواج مع مركب 1,3-Indandione لتكوين صبغة الازو ثم تتفاعل هذه الصبغة مع السيماندا لدهايد لتكوين الليكاند اعلاه

تم تشخيص الليكاندين المحضرين بواسطة طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية وطيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي وحيود الاشعة السينية (XRD) بالاضافة الى التحليل الدقيق للعناصر وتأثير المذيب وقياس درجة الانصهار لهما.

المرحلة الثانية :- تم تحضير سلسلة من المعقدات الفلزية الصلبة لكلا الليكاندين مع الأيونات $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Pd(II)$, $Au(III)$ وتم تشخيص بعض هذه المعقدات المحضرة باستخدام التقنيات اعلاه تم دراسة الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية للمعقدات وبتركيز $(1 \times 10^{-3} M)$ بدرجة حرارة الغرفة.

من خلال النتائج المستحصلة و التي تم التوصل اليها فقد تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات الفلزية ذات شكل هندسي مربع مستوي (square planer) لمعقدات فلزي الذهب والبلاديوم ذات الصيغة العامة $[Pd(HPDIO)_2]Cl$ ولمعقدات الذهب $[Au(HPDIO)_2]Cl$ بينما (octahedral) لمعقدات النيكل والكوبلت ذات الصيغ العامة $[Ni(HPDIO)_2(H_2O)_2]$, $[Co(HPDIO)_2(H_2O)_2]$, $[Cu(HPDIO)_2(H_2O)_2]$ مع اقتراح ان الليكاندين يسلكان سلوك ثنائية السن.

المرحلة الثالثة :- تضمن العمل دراسة التأثيرات الحيوية للكياندين و بعض معقداتها الفلزية المحضرة مع امكانية الاستفادة منها في المجال الطبي كدواء مقترح حيث تم دراسة تأثير الليكاند

(BNDPO) مع معقد الذهب $[Au(BNDPO)_2]Cl$ على الخط الخلوي لخلايا سرطان الثدي البشري MCF-7 وظهرت فعالية جيدة ضد هذا النوع من الخلايا كذلك تم تصبيغ الانسجة الحية متمثلة بنسيج الأمعاء الدقيقة للدجاج باستعمال الليكاند (BNDPO) ومعقده البلاديوم $[Pd(BNDPO)_2]$ والليكاند (HPDIO) ومعقده الذهب $[Au(HPDIO)_2]Cl$ وقد اعطت نتائج تصبيغ ممتازة من حيث اظهار تمايز وبشكل واضح لخلايا الدم الحمراء والكولاجين والساييتوبلازم مقارنة بالصبغات القياسية المستعملة لنفس الغرض. في الكشف عن بصمات الاصابع المخفية قد اظهر الليكاند (HPDIO) ومعقداته فعالية وثباتية عالية في اظهار طبعة الاصابع المخفية على السطوح الملساء كالزجاج والقرص المدمج CD والسطوح المسامية الخشنة مثل الورق حيث اظهرت نتائج ايجابية من خلال ظهور البصمات بوضوح وثباتيه عالية في الكشف عن البصمات المخفية على السطوح الملساء مثل الزجاج ، الورق المقوى).

فهرس المحتويات

ت	الموضوع	الصفحة
الفصل الأول : المقدمة		
1.	المقدمة Introduction	1
2.	1-1- مقدمة عامة General Introduction	4-2
3.	2-1: اصباغ الازو: (Azo Dyes)	5-4
4.	3-1: تصنيف ليكاندات الازو: Classification of azo ligands	7-5
5.	1-3-1 حسب نوع الحلقة:	7-6
6.	1-1-3-1: ليكاندات الازو متجانسة الحلقة: Homocyclic Azo ligands	7-6
7.	2-1-3-1: ليكاندات الازو غير متجانسة الحلقة: Heterocyclic Azo ligands	7-6
8.	2-3-1: تصنيف ليكاندات الازو طبقا لعدد مجاميع الازو:	8-7
9.	1-2-3-1: ليكاندات أحادية الازو Mono Azo ligands :	7
10.	2-2-3-1: ليكاندات ثنائية الازو Di Azo ligands :	8
11.	3-2-3-1: ليكاندات ثلاثية الازو Tri Azo ligands	8
12.	3-3-1: تصنيف ليكاندات الازو حسب موقع التناسق:	10-9
13.	1-3-3-1: ليكاندات ازو أحادية السن (المخلب) (Mono dentate Azo ligands)	9
14.	2-3-3-1: ليكاندات ازو ثنائية السن (المخلب) (Bidentate Azo ligands)	10-9
15.	3-3-3-1: ليكاندات ازو ثلاثية السن (المخلب) (Tridentate Azo ligand)	10
16.	4-1: بعض طرائق تحضير ليكاندات الازو : Some preparation methods of Azo compounds	12-11
17.	1-4-1: الطريقة التقليدية المباشرة:	12-11
18.	2-4-1: الطريقة غير التقليدية (غير المباشرة):	12
19.	3-4-1: طريقة ميل:	13
20.	4-4-1: طريقة الازدواج باستعمال العوامل المؤكسدة:	13
21.	5-1: معقدات الازو:	18-13
22.	6-1: الجالكونات Chalcones	20-19
23.	1-6-1: تحضير الجالكونات Chalcones Synthesis	22-20
24.	7-1: معقدات الازو جالكون	26-23
25.	1-7-1: بعض تطبيقات اصباغ ازو-جالكون	28-26
26.	1-1-7-1: كشف بصمات الأصابع الكامنة Latent fingerprints detection	28-26
27.	2-1-7-1: تصبغ الانسجة الحية Live tissue stain	31-29
28.	3-1-7-1: فحوصات حيوية وسمية الخلايا بطريقة (MTT)	33-31
29.	8-1: الهدف من الرسالة:	34
الفصل الثاني : الجزء العملي		
30.	2: -الجزء العملي Experimental part	36
31.	1-2: -المواد المستعملة Using Materials	36
32.	2-2: -الأجهزة المستعملة Instruments	37
33.	1-2-2: -الميزان الكهربائي Electrical Balance	37
34.	2-2-2: -المسخن الكهربائي ذو المحرك المغناطيس	37
35.	3-2-2: -المجفف الكهربائي Oven	37
36.	4-2-2: -جهاز قياس درجة الانصهار Melting point Measurement	38
37.	5-2-2: -جهاز طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Vis	38

38	Infrared Spectrophotometer جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء	38
38	Mass Spectrophotometer مطيافية الكتلة	39
38	X-Ray Diffraction جهاز حيود الاشعة السينية	40
39	جهاز مطيافية بروتون الرنين النووي المغناطيسي	41
39	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	42
39	CRIMSCOPE –UV-CS-16-500 جهاز كشف طبعة الأصابع	43
39	Molar Conductivity Measurements	44
39	FX10AC جهاز مقارنة طبقات الأصابع	45
39	3-2: تحضير الليكاندان : (BNDPO) (HPDIO)	46
39	1-3-2: تحضير الليكاند الأول (BNDPO)	47
42-41	2-3-2: تحضير الليكاند الثاني (HPDPI)	48
42	4-2: تحضير محاليل الليكاند:	49
43-42	5-2: تحضير محاليل الاملاح الفلزية :	50
43	6-2: النسبة المولية :	51
43	7-2: تحضير المعقدات الفلزية الصلبة مع الليكاند (BNDPO) :	52
43	1-7-2: تحضير معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (BNDPO)	53
44	1-1-7-2: تحضير معقد البلاديوم (II) [Pd(BNDPO) ₂] (II)	54
45	2-1-7-2: تحضير معقد النيكل (II) [Ni(BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂] (II)	55
45	3-1-7-2: تحضير معقد الذهب (III) [Au(BNDPO) ₂] Cl (III)	56
45	4-1-7-2: تحضير معقد الكوبلت (II) [CO(BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂] (II)	57
46	5-1-7-2: تحضير معقد النحاس [Cu (BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂] (II)	58
46	2-7-2: تحضير معقدات الفلزية الصلبة مع الليكاند (HPDIO)	59
47	1-2-7-2: تحضير معقد النيكل (II) [Ni(HPDIO) ₂] (II)	60
48	2-2-7-2: تحضير معقد الكوبلت (II) [Co(HPDIO) ₂] (II)	61
48	3-2-7-2: تحضير معقد البلاديوم (II) [Pd(HPDIO) ₂] (II)	62
48	4-2-7-2: تحضير معقد الذهب (III) [Au(HPDIO) ₂] Cl (III)	63
49	5-2-7-2: تحضير معقد النحاس (II) [Cu(HPDIO) ₂] (II)	64
49	8-2: القياسات الطيفية للمعقدات : Spectral measuermentes of complexes	65
50	9-2: دراسة تأثير الاس الهيدروجيني (PH)	66
50	10-2: قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Measurement	67
50	11-2: الحساسية المغناطيسية Magnetic susceptibility	68
50	12-2: إظهار طبقات الأصابع	69
51	13-2: الفعالية الحيوية : Biological activity	70
51	1-13-2: تصبغ الانسجة الحية : Live tissues stain	71
52	2-13-2: فحوصات السمية الحيوية والخلوية باستخدام طريقة (MTT) لليكاند (BNDPO) مع معقد الذهب [Au(BNDPO) ₂]Cl	72
الفصل الثالث : النتائج والمناقشة		
55	تمهيد	73
56	2-3: الليكاند: (BNDPO)	74
56	3-3: الليكاند	75
60-58	1-4-3: تأثير الاس الهيدروجيني على الليكاند (BNDPO)	76
60	1-5-3: تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (BNDPO)	77
60	2-5-3: تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (HPDIO)	78
61-62	6-3: النسبة المولية Mole Ratio	79
64-61	7-3: التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) Elemental Analysis	80
65-64	8-3: قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Meaurements	81

65	9-3: اطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي : $^1\text{H-NMR Spectrum}$	82.
68-65	1-9-3: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (BNDPO) ومعقداته للذهب (III) و الباديوم (II)	83.
68	2-9-3: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HPDIO) ومعقداته للذهب $[\text{Au(HPDIO)}_2]\text{Cl}$	84.
70-68	1-2-9-3: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HPDIO)	85.
70	10-3: طيف الكتلة The Mass Spectra	86.
71-70	1-10-3: طيف الكتلة لليكاند (BNDPO)	87.
71	2-10-3: طيف الكتلة لليكاند (HPDIO)	88.
75-72	1-11-3: اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (BNDPO) ومعقداته الفلزية المحضرة	89.
79-76	2-11-3: اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (HPDIO) ومعقداته الفلزية المحضرة	90.
80	12-3: الاطياف الالكترونية والحساسية المغناطيسية لليكاند (BNDPO) ومعقداته	91.
80	1-12-3: طيف الليكاند (BNDPO)	92.
80	2-12-3: طيف معقد الكوبلت Cobalt (II) - complex Spectra	93.
80	3-12-3: طيف معقد النيكل Nickel(II) -complex Spectra	94.
81	4-12-3: طيف معقد الباديوم Palladium(II) complex Spectrum	95.
81	5-12-3: طيف معقد الذهب Aurum (III) -Complex Spectra	96.
84-81	6-12-3: طيف معقد النحاس	97.
86	13-3: الاطياف الالكترونية والحساسية المغناطيسية لليكاند (HPDIO) ومعقداته	98.
86	1-13-3: طيف الليكاند (HPDIO)	99.
86	2-13-3: طيف معقد الكوبلت Cobalt (II) - complex Spectra	100.
86	3-13-3: طيف معقد النيكل Nickel(II) -complex Spectra	101.
87	4-13-3: طيف معقد الباديوم Palladium(II) -complex Spectra	102.
87	5-13-3: طيف معقد الذهب Aurum (III) -Complex Spectra	103.
87	6-13-3: طيف معقد النحاس	104.
95-92	1-14-3: قياسات حيود الاشعة السينية لليكاند (BNDPO) ومعقداته	105.
100-96	2-14-3: تحليل حيود الاشعة السينية لليكاند (HPDIO) ومعقداتها الفلزية المحضرة	106.
107-101	15-3: اظهار طبقات الاصابع المخفية باستخدام الليكاند (HPDIO) ومعقداته	107.
108	16-3: فحوصات السمية الحيوية والخلوية باستخدام طريقة (MTT) لليكاند (BNDPO)	108.
109	1-17-3: تأثير الليكاند (BNDPO) على عملية النمو لخط خلية سرطان الثدي MCF-7	109.
111-110	2-17-3: تأثير معقد الذهب $[\text{Au(BNDPO)}_2]\text{Cl}$ على نمو الخط الخلوي السرطاني MCF-7	110.
113-112	18-3: تصبغ الانسجة الحية Stain of Live tissues	111.
الفصل الرابع : الاستنتاجات والمقترحات		
113	الاستنتاجات	112.
114	المقترحات	113.
129-116	المصادر والمراجع	114.
A-B	الخلاصة باللغة الانكليزية	115.

فهرس الجداول

ت	الموضوع	الصفحة
1.	الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستعملة وصيغتها الكيميائية ونقاوتها والشركات المجهزة لها	36
2.	الجدول (2-2) يوضح الأجهزة المستعملة في البحث والشركات المصنعة لها.	37
3.	جدول (3-2) بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة مع الليكاند (BHNDPPP)	46
4.	جدول (4-2) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات الفلزية المحضرة مع الليكاند (HPDIO)	49
5.	جدول (3-1) الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية المحضرة لليكاند (BNDPO)	60
6.	جدول (2-3) الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية المحضرة مع الليكاند (HPDIO)	62
7.	جدول (3-3) التحليل العنصري لليكاند (BNDPO) مع معقداته الفلزية المحضرة	63
8.	جدول (4-3) التحليل العنصري لليكاند (HPDIO) مع معقداته الفلزية المحضرة	64
9.	جدول (5-3) التوصيلية المولارية لمحاليل معقدات الليكاند (BNDPO)	65
10.	جدول (6-3) التوصيلية المولارية للمعقدات الفلزية لليكاند (HPDIO)	65
11.	جدول (7-3) بيانات طيف ($^1\text{H-NMR}$) لبروتونات الليكاند (BNDPO)	67
12.	جدول (8-3) طيف $^1\text{H-NMR}$ لبروتونات معقد البلاديوم لليكاند BNDPO	68
13.	الجدول (9-3) بيانات طيف ($^1\text{H-NMR}$) لبروتونات الليكاند (HPDIO)	69
14.	الجدول (10-3) طيف ($^1\text{H-NMR}$) لبروتونات لمعقد الذهب $[\text{Pd}(\text{HPDIO})_2]\text{Cl}_2$	69
15.	جدول (3-11) ترددات المجاميع التشخيصية المهمة لليكاند (BNDPO) ومعقداته الفلزية المحضرة	72
16.	جدول (3-12) ترددات المجاميع التشخيصية المهمة لليكاند (HPDIO) ومعقداته الفلزية المحضرة	76
17.	الجدول (3-13) أطياف الانتقالات الالكترونية والقياسات المغناطيسية والاشكال الهندسية للمعقدات الفلزية المحضرة لليكاند (BNDPO) عند درجة حرارة المختبر	82
18.	الجدول (3-14) أطياف الانتقالات الالكترونية والقياسات المغناطيسية والاشكال الهندسية للمعقدات الفلزية المحضرة لليكاند (HPDIO) عند درجة حرارة المختبر	88
19.	الجدول (3-15) بيانات الاشعة السينية لليكاند (BNDPO)	93
20.	الجدول (3-16) بيانات الاشعة السينية لمعقد البلاديوم لليكاند (BNDPO)	93
21.	الجدول (3-17) بيانات الاشعة السينية لمعقد الذهب لليكاند (BNDPO)	94
22.	الجدول (3-18) بيانات الاشعة السينية لمعقد الكوبلت لليكاند (BNDPO)	95
23.	الجدول (3-19) بيانات الاشعة السينية لليكاند (HPDIO)	97
24.	الجدول (3-20) بيانات الاشعة السينية لمعقد البلاديوم لليكاند HPDIO	98
25.	الجدول (3-21) بيانات الاشعة السينية لمعقد الذهب لليكاند HPDIO	99
26.	الجدول (3-22) بيانات الاشعة السينية لمعقد الكوبلت لليكاند HPDIO	100
27.	الجدول (3-23) تأثير الليكاند (BNDPO) على خط خلايا سرطان MCF-7 باستخدام طريقة (MTT)	109
28.	الجدول (3-24) تأثير معقد الذهب $[\text{Au}(\text{BNDPO})]$ على خط خلايا سرطان MCF-7 باستخدام طريقة (MTT)	111

فهرس الاشكال

الصفحة	الموضوع	ت
4	الشكل (1-1) الصيغة التركيبية Vitamin B6(pyridoxine)	1.
5	الشكل (2-1) التركيب الكيميائي للمركب 4-[(2,4-diaminophenyl)diazenyl] benzenesulfonamide	2.
6	الشكل (3-1) اصباغ ازو متجانسة الحلقة	3.
7	الشكل (6-1) الصيغة التركيبية للمركب 3,5-dimamino-4-(4-bromophenyl azo)-1H pyrazole	4.
7	الشكل (7-1) مثال للكاندات ثلاثية الازو	5.
7	الشكل (9-1) معقدات الليكند imidazo(3-iodophenylazo)-4-5-diphen	6.
8	الشكل (10-1) معقد النيكل [Ni(TAP-2)2]	7.
9	الشكل (11-1) تفاعل الاكسدة لتحضير المركب B-MAN احد مركبات الازو	8.
10	الشكل (12-1) تركيب معقدات الحديد (II) والنحاس (II)	9.
13	الشكل (13-1) التركيب الكيميائي لمعقدات النحاس والكوبلت	10.
14	الشكل (14-1) التركيب الكيميائي لمعقد الكروم (III)	11.
15	الشكل (15-1) تركيب معقدات الازو للنحاس (II) والنيكل (II)	12.
15	الشكل (16-1) معقد النيكل (II) والنحاس (II)	13.
16	الشكل (18-1) التركيب الكيميائي لمعقد Ni(II)	14.
17	الشكل (17-1) التركيب الكيميائي لمعقدات Cu(II) Co(II) Ni(II)	15.
17	الشكل (19-1) التركيب الكيميائي لمعقد Cu(II) Ni(II)	16.
18	الشكل (20-1) الصيغة العامة للجالكونات	17.
19	الشكل (21-1) الجالكونات التي حضرها الباحث xianwen fang وجماعته	18.
20	الشكل (22-1) الجالكونات التي حضرها الباحث visakh prabhakar وجماعته	19.
20	الشكل (23-1) الجالكونات التي حضرها الباحث S.EL-Meligie وجماعته	20.
21	الشكل (24-1) الجالكونات التي حضرها الباحث Demet CoGkun وجماعته	21.
21	المعادلة (3-1) مشتقات الجالكون التي حضرها الباحث wenbo chen وجماعته	22.
22	الشكل (25-1) تركيب مشتقات الجالكونات التي حضرها الباحث Gamal El-Din A.A.Abuo Rahma	23.
24	الشكل (26-1) مشتقات ازو جالكون للفانيلين	24.
25	الشكل (27-1) النشاط الحيوي لمجاميع مشتقات الازو جالكون للفانيلين	25.
25	الشكل (28-1) التركيب الكيميائي المقترح لمعقد الجالكون مع ايون النحاس (II)	26.
26	الشكل (29-1) التركيب البنوي العام لمعقدات الليكند مع بعض الايونات الفلزية.	27.
28	الشكل (30-1) صبغة الزيت الأحمر (ORO)	28.
28	الشكل (31-1) تحضير معقد البلاديوم لليكاند DCPAC لصبغة الازو القائمة على الكركمين	29.
29	الشكل (32-1) كشف بصمات الاصابع المخفية بواسطة معقد البلاديوم للكركمين	30.
31	الشكل (33-1) مقطع نسيجي للمبيض (1,2) والرحم والامعاء الدقيقة (3,4) للفئران المتصبغة بصبغة IDPE	31.
57	الشكل (1-3) تأثير الاس الهيدروجيني على الاطياف الالكترونية لليكاند (BNDPO)	32.
58	الشكل (2-3) الازاحة الحمراء والزرقاء في الاطياف الالكترونية	33.
58	الشكل (3-3) تأثير الاس الهيدروجيني على الاطياف الالكترونية (HPDIO)	34.
60	الشكل (4-3) نسبة الليكاند (BNDPO) مع الايونات (Co, Ni, Cu, Pd), Au (III) بطريقة النسب المولية	35.
63	الشكل (5-3) نسبة الليكاند (HPDIO) مع الايونات Au , (Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II))(III) بطريقة النسبة المولية	36.
66	الشكل (6-3) طيف (¹ H-NMR) لليكاند (BNDPO)	37.

38.	الشكل (7-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاديوم لليكاند (BNDPO)	67
39.	الشكل (8-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HPDIO)	68
40.	الشكل (9-3) لمعقد الذهب $[Pd(HPDIO)_2]Cl_2$ طيف بروتون النووي المغناطيسي	70
41.	الشكل (10-3) طيف الكتلة لليكاند (BNDPO)	71
42.	الشكل (11-3) طيف الكتلة لليكاند (HPDIO)	71
43.	الشكل (12-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (BNDPO) بشكل قرص بروميد البوتاسيوم	73
44.	الشكل (13-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد البلاديوم (II) ليكاند (BNDPO)	73
45.	الشكل (14-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الذهب (III) ليكاند (BNDPO)	74
46.	الشكل (15-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) ليكاند (BNDPO)	74
47.	الشكل (16-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II) ليكاند (BNDPO)	75
48.	الشكل (17-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) ليكاند (BNDPO)	75
49.	الشكل (18-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (HPDIO) بشكل قرص بروميد البوتاسيوم	77
50.	الشكل (19-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الذهب (III) ليكاند (HPDIO)	77
51.	الشكل (20-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) ليكاند (HPDIO)	78
52.	الشكل (21-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II) ليكاند (HPDIO)	78
53.	الشكل (22-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد البلاديوم (II) ليكاند (HPDIO)	79
54.	الشكل (24-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) ليكاند (HPDIO)	83
55.	الشكل (25-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند (BNDPO) في مذيب DMSO	83
56.	الشكل (26-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت في مذيب DMSO	83
57.	الشكل (27-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل في مذيب DMSO	84
58.	الشكل (28-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد البلاديوم في مذيب DMSO	85
59.	الشكل (29-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الذهب في مذيب DMSO	85
60.	الشكل (30-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس في مذيب DMSO	89
61.	الشكل (31-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO	89
62.	طيف الليكاند (HPDIO) في محلول مائي كحولي	89
63.	الشكل (32-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO	90
64.	الشكل (33-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل (I) لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO	90
65.	الشكل (34-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد البلاديوم (II) لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO	91
66.	الشكل (35-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الذهب (III) لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO	91
67.	الشكل (36-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس (II) لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO	93
68.	الشكل (37-3) طيف الأشعة السينية لليكاند الأول	94
69.	الشكل (38-3) طيف معقد البلاديوم	95
70.	الشكل (39-3) طيف الأشعة السينية لمعقد الذهب	96
71.	الشكل (40-3) طيف الأشعة السينية لمعقد الكوبلت	97
72.	الشكل (41-3) طيف الأشعة السينية لمعقد الليكاند الثاني	98
73.	الشكل (42-3) طيف الأشعة السينية لمعقد الذهب	99
74.	الشكل (43-3) طيف الأشعة السينية لمعقد الكوبلت	100
75.	الشكل (44-3) اظهر طبعة الاصابع المخفية بواسطة الليكاند (HPDIO) مع الطبعة القياسية على الورق	103
76.	الشكل (45-3) اظهر طبعة الاصابع المخفية بواسطة معقد الكوبلت لليكاند (HPDIO) مع الطبعة القياسية على الورق	104

105	الشكل (3-46) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة معقد الكوبلت لليكاند (BNDPO) مع الطبعة القياسية على الورق	77.
106	الشكل (3-47) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة الليكاند (HPDIO) مع الطبعة القياسية على الزجاج	78.
106	الشكل (3-48) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة معقد الكوبلت لليكاند (HPDIO) مع الطبعة القياسية على الزجاج	79.
107	الشكل (3-49) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة الليكاند (BNDPO) مع الطبعة القياسية على الزجاج	80.
107	الشكل (3-50) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة معقد الكوبلت لليكاند (BNDPO) مع الطبعة القياسية على الزجاج	81.
110	الشكل (3-51) العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني MCF-7 مقابل تركيز الليكاند (BNDPO)	82.
111	الشكل (3-52) العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني MCF-7 مقابل تركيز المعقد	83.
113	الشكل (3-53) تصبغ انسجة امعاء الدجاج بصيغة (HPDIO)	84.
113	الشكل (3-54) تصبغ انسجة الأمعاء الدقيقة للدجاج بواسطة ليكاند (BNDPO)	85.

فهرس المخططات

ت	الموضوع	الصفحة
1.	المخطط (1-1) مخطط تحضير بعض مركبات الازو	12
2.	المخطط (2-1) مخطط تفاعل ميل لتحضير بعض مشتقات الازو	13
3.	المخطط (3-1) تحضير الجالكون	20
4.	المخطط (4-1) الآلية التوضيحية لفحص MTT حيث يتم اختزال ملح النترازوليوم (MTT) بواسطة الإنزيمات الخلوية النشطة أيضًا لتكوين بلورات الفورمازان البنفسجية، والتي تستخدم كمؤشر على حيوية وعدد الخلايا.	32
5.	المخطط (1-2) مخطط تحضير الليكاند (BNDPO)	40
6.	مخطط رقم (2-2) مخطط تحضير الليكاند (HPDIO)	42
7.	المخطط رقم (3-2) مخطط تحضير معقدات الليكاند (BNDPO).	43
8.	المخطط رقم (4-2) مخطط تحضير معقد الذهب $[Au(BNDPO)_2]Cl$	44
9.	المخطط رقم (5-2) مخطط تحضير معقد البلاتينيوم $[Pd(BNDPO)_2]$	44
10.	المخطط رقم (6-2) مخطط معقد البلاتينيوم $[Pd(HPDIO)_2]$	46
11.	المخطط رقم (7-2) مخطط تحضير معقد الذهب $[Au(HPDIO)_2]Cl$	47
12.	المخطط رقم (8-2) مخطط تحضير المعقدات لليكاند (HPDIO)	47
13.	المخطط (1-3) مخطط تحضير الليكاند.	55
14.	المخطط (2-3) مخطط تحضير معقدات الليكاند (BNDPO)	56
15.	المخطط (3-3) مخطط تحضير معقدات الليكاند (HPDIO)	59

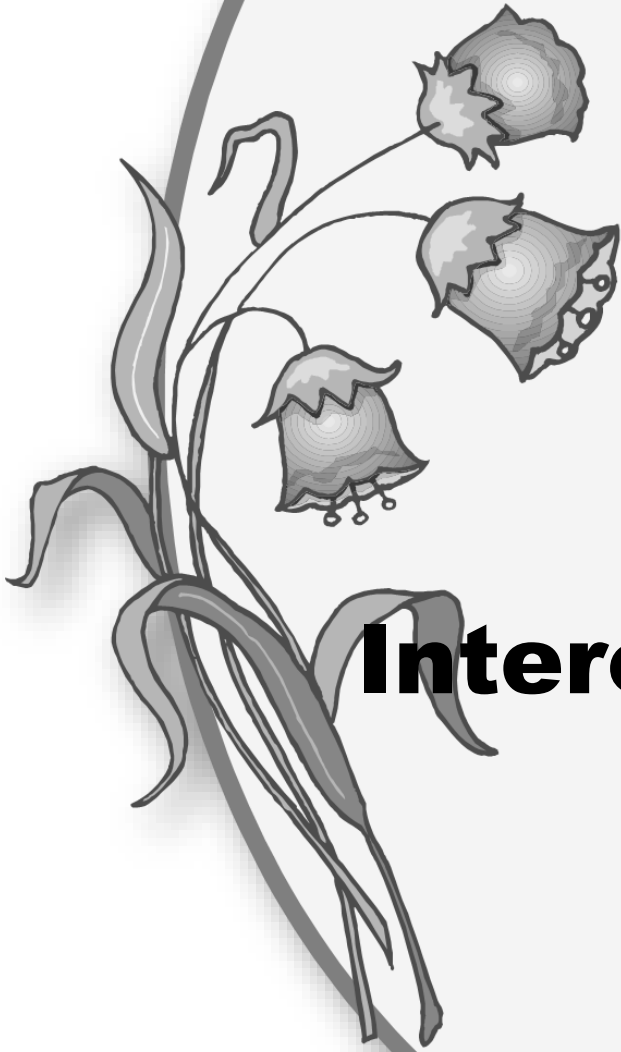


فهرس المختصرات

الرمز	التعريف
λ_{max}	الطول الموجي الاعظم
C.H.N.S	التحليل الكمي الدقيق للعناصر
DMSO	ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت
F.T.I.R	طيف الاشعة تحت الحمراء
$^1\text{H-NMR}$, C^{13}	طيف بروتون وكاربون الرنين النووي المغناطيسي
UV-Vis.	طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية
M:L	نسبة الفلز:الليكاند
M.P °C	درجة الانصهار
TMS	رباعي مثيل السيليكون مرجع لقياسات طيف الرنين النووي المغناطيسي
B.M	بور.مغناطون وهي وحدة قياس العزم المغناطيسي
T	درجة الحرارة المطلقة 298=كلفن
Abs.	الامتصاصية
$\bar{\nu}$	العدد الموجي
Λ	التوصيلية المولارية
M.Wt	الوزن الجزيئي
μ_{eff}	العزم المغناطيسي المؤثر
X_A	الحساسية الذرية
X_g	الحساسية الغرامية
X_M	الحساسية المولارية
D	معامل التصحيح
XRD	حيود الأشعة السينية
θ	زاوية براك
FWHM	عرض القمم عند منتصف الشدة
M-N	ارتباط فلز -ليكاند
IC ₅₀	التركيز المثبط النصفى
MCF-7	Michigan Cancer Foundation-7
MTT	3-(4,5-dimthyl thiazol-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium
TGA	التحلل الحراري الوزني
w	weak
s	strong

الفصل الأول

المقدمة Interoudction



Introduction

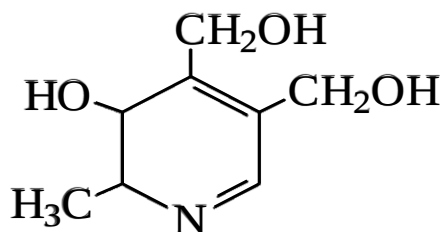
المقدمة

General Introduction

1-1- مقدمة عامة

لقد حظيت الكيمياء التناسقية باهتمام واسع من قبل الباحثين في مجال الكيمياء، خصوصاً خلال النصف الثاني من القرن الماضي، وذلك نتيجة للتطور السريع الذي شهدته في الجوانب التطبيقية، لاسيما في تحضير المركبات المعقدة ودراسة تراكيبها. حيث تعنى الكيمياء التناسقية بدراسة كيمياء المركبات المعقدة، والتي تُعرف أيضاً بالمركبات التناسقية (coordination compound) أو المعقدات (complexes)⁽¹⁾ تتكون هذه المركبات من ذرة أو أيون فلزي محاط بعدد من الأيونات أو الجزيئات المعروفة بالليكاندات، والتي ترتبط بها من خلال روابط تناسقية. يمكن أن تكون المعقدات ذات شحنة موجبة أو سالبة أو متعادلة، وذلك يعتمد على مجموع الشحنات للذرة الفلزية المركزية والأيونات أو الجزيئات المحيطة بها⁽²⁾ تعتبر البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية مرتبطة باكتشاف تاسيرات (Tassart) في عام 1798 لمعقدات الأمينات الثلاثية للكوبلت [cobalt (III) ammines] وقد تم التعرف على العديد من المركبات التناسقية، مثل صبغة الأليزارين الحمراء اللامعة (Bright red alizarin dye) ومركب كالسيوم الألمنيوم الهيدروكسي أنثراكوينون (calcium aluminum compound of hydroxyl anthraquinone) (و زرق بروسيا [KCN[Fe(CN)₂Fe(CN)₃.XH₂O] (Prussian blue) كانت الدراسات الأولية للمركبات التناسقية تتضمن سلسلة من المحاولات التي اقترحت عدة نظريات لتفسير مفهوم هذه المركبات. من بين هذه النظريات، ظهرت نظرية بلومستران جورجنسن (Blomstrand-Jorgenson Theory) في عام 1869 التي عُرفت بنظرية السلسلة (Chain theory) لتوضيح وجود المعقدات الفلزية. ومع ذلك، ثبت عدم صحتها، كما لم يتمكن جورجنسن في عام 1878 من تقديم تفسير واضح لمفهوم المركبات التناسقية⁽³⁾. اما نظرية فرنر فانها توضح أن الفلزات تمتلك نوعين من التكافؤات: التكافؤ الأولي، الذي يُعرف بحالة الأكسدة، والتكافؤ الثانوي، الذي يُشير إلى العدد التناسقي. يسعى كل عنصر إلى تحقيق توازن بين هذين النوعين من التكافؤ، حيث يتم إشباع التكافؤ الأولي بواسطة الأيونات السالبة، بينما يتم إشباع التكافؤ الثانوي بواسطة الأيونات السالبة أو الجزيئات المتعادلة، أو كليهما معاً⁽⁴⁾. أما نظرية لويس، التي تهدف إلى توضيح التآصر الكيميائي في المعقدات، فقد عرفت المعقد بأنه ناتج عن ارتباط بين حامض لويس (المادة المستقبلية لزوج الإلكترونات) وقاعدة لويس (المادة الواهبة لزوج الإلكترونات)، مما يؤدي إلى تكوين روابط تساهمية تناسقية⁽⁵⁾ يمثل الأيون الفلزي حامض لويس، حيث يستقبل الزوج الإلكتروني، بينما يُعتبر الليكاند قاعدة لويس، أي الذرة المانحة للزوج الإلكتروني، والتي يمكن أن تكون جزيئة متعادلة أو أيوناً موجباً أو سالباً في بعض الحالات⁽⁶⁾. تتنوع الليكاندات إلى عدة أنواع ومجاميع، فمنها الليكاندات أحادية السن (Monodentate) التي تمتلك ذرة مانحة واحدة كما في جزيء الأمونيا، ومنها الليكاندات متعددة السن

(Polydentate) التي تحتوي على أكثر من ذرة مانحة، وقد تكون ثنائية أو ثلاثية أو رباعية السن مثل الإيثيلين ثنائي الأمين (en) أما الليكاندات متعددة السن التي ترتبط بالذرة الفلزية من خلال أكثر من ذرة مانحة فتُعرف بالليكاندات الكليتيّة (Chelating ligands) ، ومن أمثلتها الأسيتيل أسيتون (acac)⁽⁷⁾ . تتميز الليكاندات الجسرية (Bridging ligands) بقدرتها على الارتباط بأكثر من ذرة فلزية في الوقت نفسه. وقد نتج عن الدراسات التي أجراها الباحثون عدد من النظريات، من بينها نظرية أصرة التكافؤ⁽⁸⁾ (Valence bond theory) التي اوضعها بولنك (Pauling) تفترض هذه النظرية أن الذرة المركزية تخضع لعملية التهجين (Hybridization) لتكوين أوربيتالات مهجنة، مما يزيد من قدرتها على التداخل مع الليكاندات. أما نظرية المجال البلوري (Crystal field theory) التي طورها كل من بيث (Beth) وفان فليك (Van Vleck) ، فتفترض وجود تداخل كهربائي نقي بين أوربيتالات d في الذرة الفلزية والليكاندات المحيطة بها. ومن بين أحدث وأفضل النظريات لتفسير التآصر في المركبات المعقدة هي نظرية الأوربيتال الجزيئي (Molecular orbital theory) ، التي تعتمد على فرضية تداخل الأوربيتالات الذرية. تشمل هذه النظرية جميع درجات التداخل بين أوربيتالات الذرة المركزية والأوربيتالات الليكاندية، وتأخذ في الاعتبار كل من الخصائص التساهمية والأيونية في الأصرة التناسقية. تظهر المركبات المعقدة أهمية كبيرة ودوراً فعالاً في مجالات متعددة، ومن أبرز هذه المركبات هو الهيموغلوبين (Hemoglobin) ، الذي يُعتبر معقداً للحديد ويقوم بنقل الأوكسجين إلى خلايا الجسم. كما يلعب المعقد الفلزي دوراً مهماً في بناء وتركيب العديد من الإنزيمات⁽⁹⁾ ان الكلوروفيل، الذي يُعتبر من أكثر المعقدات شيوعاً في الطبيعة، فهو معقد للمغنيسيوم ويؤدي دوراً أساسياً وحيوياً في عملية التركيب الضوئي للنبات بالإضافة إلى ذلك، تُظهر هذه الأنواع من المعقدات فعالية ضد أنواع مختلفة من السرطانات⁽¹⁰⁾، كما أن المركبات التناسقية تُستخدم في الصناعة كمواضع مضادة للتآكل والصدأ، وتُعتبر وسيلة فعالة لمعالجة التلوث. علاوة على ذلك، يمكن أن تُحفز بعض التفاعلات باستخدام فيتامين B6 (Pyridoxine) ، كما هو موضح في الشكل (1-1) ، حيث يتكون المركب الوسطي من البايريديوكسال مع الأحماض الأمينية وفقاً لقواعد شيف. ومن الجدير بالذكر أن نقص فيتامين B6 قد يؤدي إلى اضطرابات في الجهاز العصبي، خاصة عند الأطفال⁽¹¹⁾ .



الشكل رقم (1-1) الصيغة التركيبية Vitamin B6(pyridoxine)

يُعد عنصر الكوبلت من العناصر الحيوية المهمة، إذ يدخل في تركيب فيتامين B12 (السيانوكوبالامين)، حيث يتواجد فيه الكوبالت ضمن بيئة تناسقية ذات هندسة ثماني السطوح، مرتبطة بخمس ذرات نيتروجين. يُعتبر فيتامين B12 ضروريًا للنمو السليم وعمل جميع خلايا الجسم، لا سيما الخلايا الموجودة في نخاع العظم، والجهازين العصبي والهضمي. ويؤدي نقص هذا الفيتامين أو ضعف امتصاصه إلى الإصابة بفقر الدم الخبيث⁽¹²⁾.

(Azo Dyes)

2-1: اصباغ الازو:

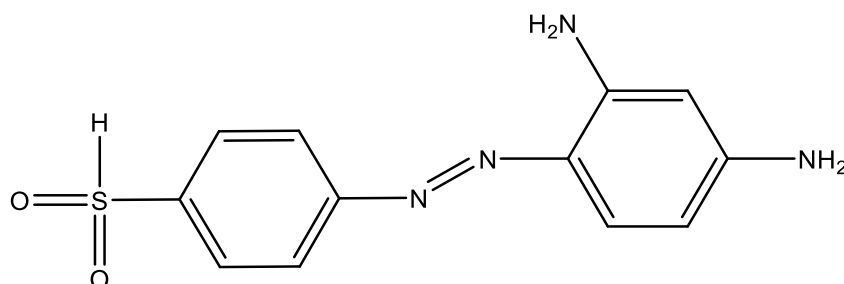
تُعرّف مركبات الأزو بأنها مركبات عضوية تتكوّن من ارتباط مجموعتين عضويتين، متجانستين أو غير متجانستين، عبر مجموعة الأزو ($-N=N-$) وتُعزى استقراريتها العالية إلى وجود الرابطة المزدوجة ضمن بنيتها، كما يمكن أن تكون هذه المجموعات المرتبطة أليفاتية أو أروماتية⁽¹³⁾، تُعد أصباغ الأزو من أكثر أنواع الأصباغ استخدامًا في الوقت الحالي نظرًا لتعدد تطبيقاتها في مختلف مجالات العلوم والتكنولوجيا⁽¹⁴⁾ تم اكتشاف هذه الأصباغ وتسميتها لأول مرة عام 1860 على يد العالم Greiss⁽¹⁵⁾، حيث كشف عن وجود ذرتي نيتروجين مرتبطتين ببعضهما برابطة مزدوجة ($-N=N-$) ضمن الجزيء. تعمل هذه الذرات كجسر يربط بين مجموعتين الفاتيتين، ويطلق على هذه المركبات اسم أصباغ الأزو الأليفاتية⁽¹⁶⁾ تتميز هذه المركبات بقلّة الانتشار والاستخدام نظرًا لتفككها السريع إلى الهيدروكربونات والنيتروجين⁽¹⁷⁾، مع استثناء المركبات التي تمتلك صيغًا رنينية في الجزء الأليفاتي منها⁽¹⁸⁾.

أما عندما يرتبط ذرتا النيتروجين بمجموعة أروماتية على كلا الطرفين، فإن المركب يُعرف باسم أصباغ الأزو الأروماتية يمثل هذا النوع الأكثر أهمية وانتشارًا، نظرًا للاستقرار العالي الذي يتمتع به ولوضوح ألوانه الزاهية، والتي تتراوح من الأصفر إلى الأزرق⁽¹⁹⁾. ويعزى تدرج الألوان هذا إلى طول النظام المتعاقب للروابط π ، حيث يؤدي زيادة التعاقب إلى ارتفاع واضح في الأطوال الموجية ضمن الطيف المرئي⁽²⁰⁾. وأبسط مثال على هذه المركبات هو الأزو بنزين⁽²¹⁾ (Azo-benzene)

وانطلاقًا من هذه الخصائص البنوية، تُعدّ مركبات الأزو من بين أهم الكواشف العضوية واسعة الانتشار، لما تتمتاز به من ثباتية عالية وسرعة تفاعلها مع مختلف الأيونات الفلزية. ويتميّز العديد منها بحساسية وانتقائية مرتفعتين، الأمر الذي أكسبها أهمية خاصة وجعلها محط اهتمام الباحثين. إضافةً إلى ذلك، فقد

استُخدمت هذه المركبات في مجالات طبية متعددة، حيث أظهرت فعالية كمضادات للالتهابات ومضادات للبكتيريا⁽²²⁾.

وعلاوة على ما تقدّم، تُظهر مركبات الآزو خصائص دوائية مهمة، من أبرزها دورها كمضادات محتملة للسرطان. وعلى الرغم من عدم اعتماد أي من مركبات الآزو كعقاقير مضادة للسرطان بشكل مباشر، إلا أن الدراسات المخبرية أشارت إلى قدرة بعض منها على التأثير في مسارات مرتبطة بأنواع مختلفة من الأورام فعلى سبيل المثال، يُعد عقار السلفاسالازين، وهو دواء معروف بفعاليته كمضاد للالتهابات، من المركبات التي أظهرت تأثيرات مضادة للتليف، كما أوصي باستخدامه في حالات معينة من أورام الدماغ. إضافةً إلى ذلك، فقد استُخدمت مركبات أخرى من فئة الآزو في التطبيقات الطبية، مثل Prontosil وPhenazopyridine وBalsalazide، حيث يُوصف الـ Phenazopyridine بشكل شائع لتخفيف الألم والتهيج الناتجين عن التهابات المسالك البولية⁽²³⁾، خصوصاً بعد العمليات الجراحية. وفي المجال الصيدلاني، استُخدمت مركبات الآزو أيضاً كعقاقير ذات تأثير مثبط للجراثيم⁽²⁴⁾، إذ أظهرت فعاليتها ضد بعض السلالات البكتيرية المسببة لأمراض مزمنة في الأمعاء⁽²⁵⁾، بما في ذلك متلازمة القولون العصبي، فضلاً عن ارتباطها بدراسات تتعلق بالسرطان. ويُذكر أن مركب Prontosil، الموضح في التركيب (2-1)، يُعدّ من أوائل مركبات الآزو التي استُخدمت طبيّاً كمضاد للسرطان⁽²⁶⁾ وعلاجاً لبعض حالات القرحة.



الشكل (2-1) التركيب الكيميائي للمركب 4-[(2,4-diaminophenyl)diazenyl]benzenesulfonamide

3-1: تصنيف ليكاندات الآزو: Classification of azo ligands

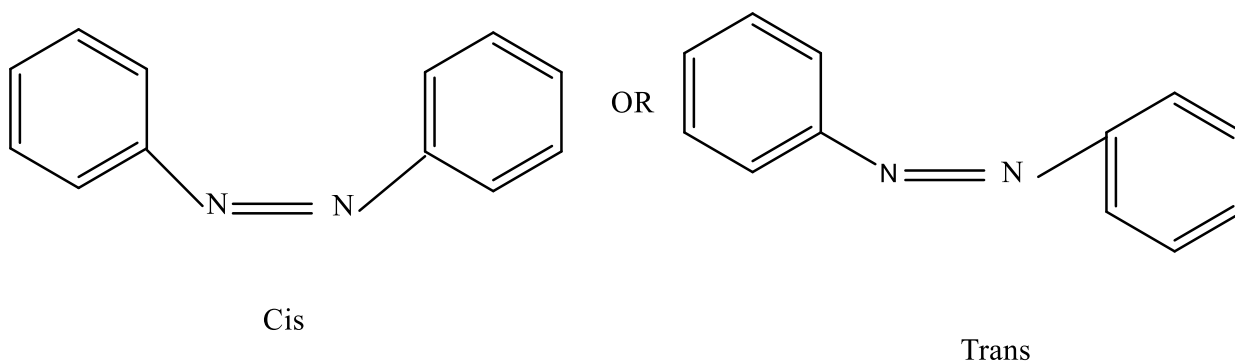
تُصنّف مركبات الآزو وفقاً لطبيعة المجاميع الأوكسوكرومية المرتبطة بها؛ فإذا كانت هذه المجاميع ذات طابع حمضي مثل (OH, SO₃H, COOH) فإن المركب يُعرّف على أنه أصباغ أزو حمضية. أما في حال كانت المجاميع المرتبطة ذات طبيعة قاعدية مثل (NR₂, NH₂) فيُطلق عليها أصباغ أزو قاعدية. كما يمكن تصنيف هذه المركبات استناداً إلى عدد مجموعات الآزو الموجودة فيها، حيث تقسم إلى: أحادية الآزو (monazo)، ثنائية الآزو (diazo)، ثلاثية الآزو (triazazo)، أو متعددة الآزو (poly azo). وإضافة

إلى ذلك، يمكن اعتماد تصنيف آخر يركز على طبيعة الحلقات الأروماتية أو غير الأروماتية المرتبطة بطرفي مجموعة الأزو الجسرية⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾.

1-3-1 حسب نوع الحلقة:

1-1-3-1: ليكاندات الأزو متجانسة الحلقة: Homocyclic Azo ligands

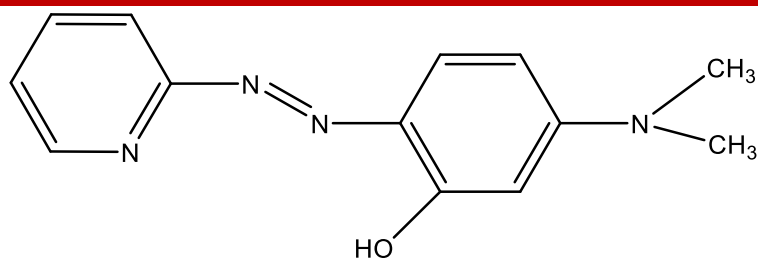
يضم هذا النوع من مركبات الأزو تلك التي لا تحتوي حلقاتها على طابع أروماتي، وقد تشتمل على ذرات مغايرة أو تكون خالية من المعوضات كما في مركب الأزو بنزين. ويُعد هذا الصنف محدود الفعالية نظراً لغياب مواقع ارتباط متعددة، إذ تُشكّل ذرة النيتروجين في مجموعة الأزو الجسرية الموقع الرئيس والوحيد القابل للتفاعل مع الأيونات الفلزية سواء كانت انتقالية أم ممثلة⁽³⁰⁾. كما قد ترتبط الحلقات بواحد أو أكثر من المجاميع الفعالة ذات الطبيعة الحامضية أو القاعدية مثل (-OH, -SH, CO₂H, -NH₂, NHR) وغيرها، بل ويمكن أن تتواجد المجاميع الحامضية والقاعدية معاً في الحلقة نفسها⁽³¹⁾ وادناه صيغ لبعض مركبات أزو متجانسة الحلقة.



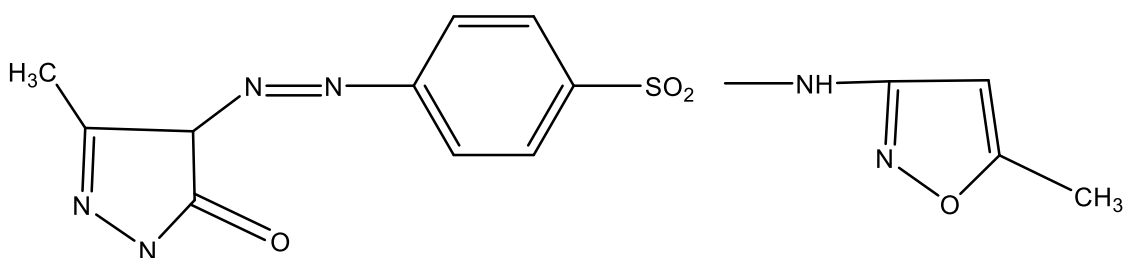
الشكل (3-1) اصباغ أزو متجانسة الحلقة

2-1-3-1: ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة: Heterocyclic Azo ligands

تُعد هذه الفئة من المركبات ذات أهمية واسعة في العديد من المجالات البحثية، نظراً لاحتوائها على حلقات غير متجانسة تضم غالباً ذرات مغايرة مثل النيتروجين أو الأوكسجين أو الكبريت. وقد حظيت باهتمام كبير من قبل الباحثين، لاسيما في مجالات الكيمياء التحليلية، والكيمياء غير العضوية، فضلاً عن الكيمياء الحيوية. وتختلف تسمية هذه المركبات تبعاً لطبيعة الذرات غير المتجانسة وعددها داخل الحلقة. ومن أبرز أمثلتها: مركب 2-(5-برومو-2-برديل أزو)-5-ثنائي مثيل أمينو فينول⁽³²⁾ (5-Br PADMP)، كما يندرج ضمن هذه الفئة مركب 4-سلفاميثا كسازول أزو-3-مثيل-2-بايرازول-5-أون⁽³³⁾، وتوضح الأشكال التركيبية أدناه البنى الكيميائية لهذه المركبات.



الشكل (4-1) الصيغة التركيبية للمركب 5-Bromo-2-(dimethyl amino phenol (5-Br-PADMP) 2-(pyridylazo



الشكل (5-1) الصيغة التركيبية للمركب 3-Hydroxy-4,6-dimethel-2-[(phenyl) azo] thieno [2,3-b] pyridine

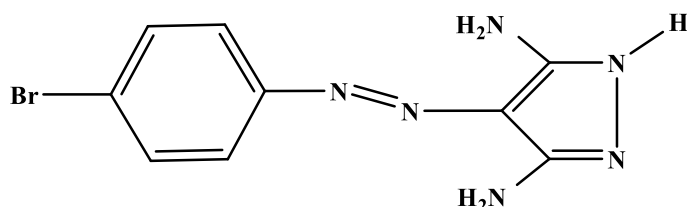
2-3-1: تصنيف ليكاندات الازو طبقا لعدد مجاميع الازو:

Classification of azo ligands according to the number of azo groups

Mono Azo ligands

1-2-3-1: ليكاندات أحادية الازو:

تُعد هذه المركبات من الازو الأحادي، حيث تحتوي على مجموعتين عضويتين ترتبطان عبر المجموعة الجسرية للأزو (-N=N-). ومن الأمثلة البارزة على هذه المركبات المركب 3,5-ثنائي أمين-4-بروموفينيل أزو-1-بروموفينيل أزو-1-بايروزول⁽³⁴⁾. حيث تُوضح الصيغة الكيميائية التالية تركيب هذا المركب بدقة.



3 , 5 - dimamino- 4 - (4 - bromophenyl azo) - 1 H pyrazole

الشكل (6-1) الصيغة التركيبية للمركب 3,5-diamino-4-(4-bromophenyl azo)-1H pyrazole

Di Azo ligands

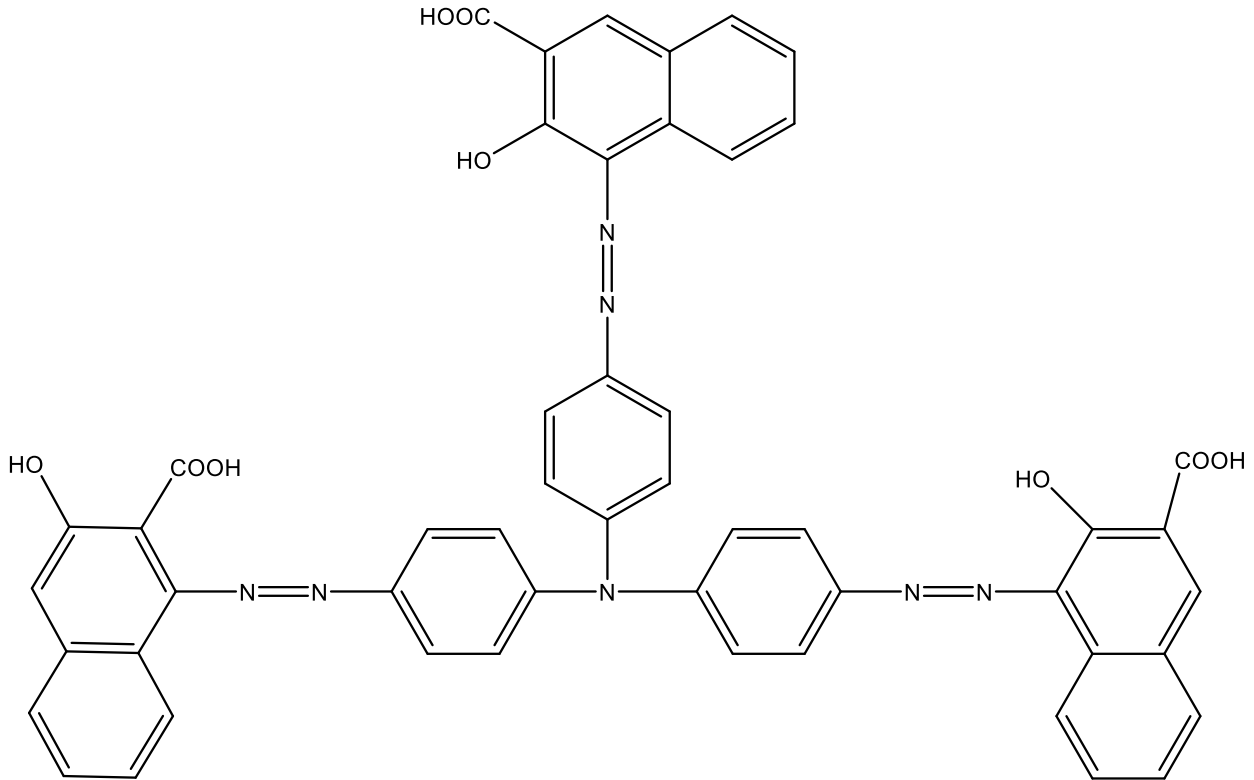
2-2-3-1: ليكاندات ثنائية الأزو:

تتألف هذه المركبات من مجموعتي أزو مرتبطة فيما بينها بواسطة رابطة الأزو ($-N=N-$) وتُقسم مركبات الأزو المعوضة على الحلقات الأروماتية بحسب طبيعة وموقع المجاميع التعويضية المرتبطة بطرفي مجموعة الأزو إلى نوعين رئيسيين: مركبات أحادية التعويض ومركبات ثنائية التعويض. ويعتمد هذا التصنيف على وجود مجموعة تعويضية واحدة أو أكثر في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو، إضافةً إلى إمكانية ارتباطها بحلقات أروماتية مختلفة مثل البنزين أو النفثالين⁽³⁵⁾.

Tri Azo ligands

3-2-3-1: ليكاندات ثلاثية الأزو:

يتكون هذا الصنف من ثلاث مجموعات أزو مرتبطة بحلقات أروماتية متجانسة، مما يضيف عليه تركيباً جزيئياً متماسكاً ويسهم في تحديد خصائصه البنوية والوظيفية⁽³⁶⁾ كما في الشكل (7-1).



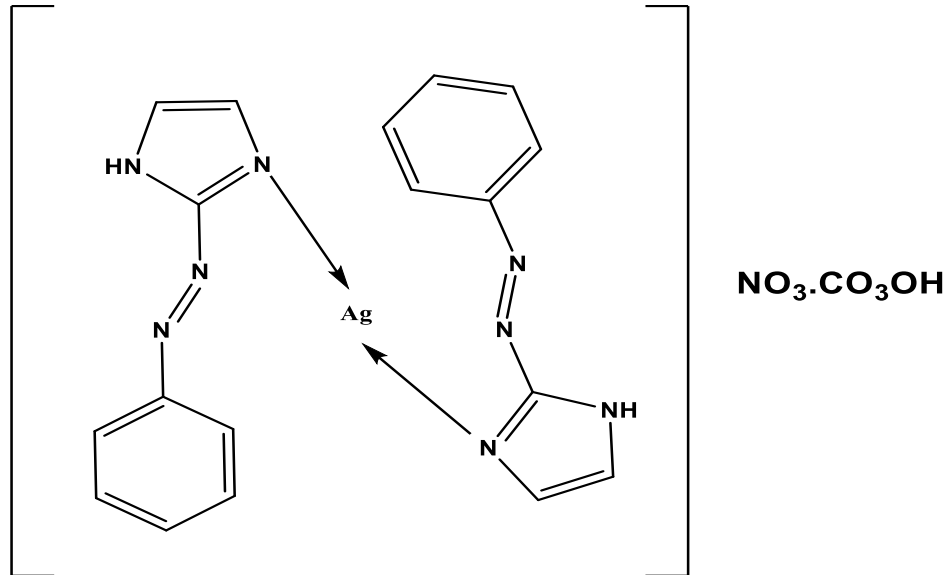
الشكل (7-1) مثال لليكاندات ثلاثية الأزو

1-3-3-1: تصنيف ليكاندات الازو حسب موقع التناسق:

ليكاندات الازو لها اكثر من موقع للتناسق لذا تصنف بحسب قابليتها على التناسق الى:

1-3-3-1: ليكاندات ازو أحادية السن (المخلب) (Mono dentate Azo ligands)

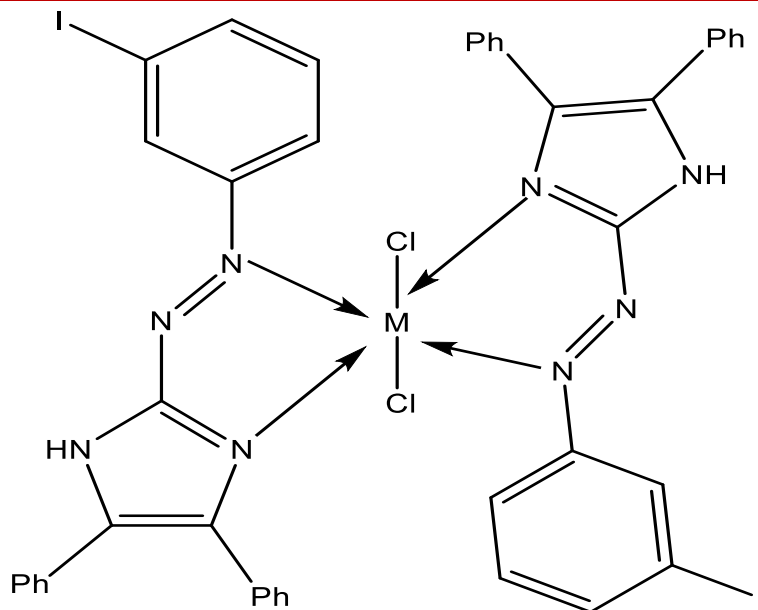
يتميز هذا النوع من الليكاندات بارتباطه مع الأيون الفلزي عبر الزوج الإلكتروني غير الرابط لذرة النيتروجين في حلقة الإيميدازول، والذي يُعد الموقع الوحيد للتناسق. وبذلك تُصنف هذه المركبات ضمن الكواشف الكلايية الضعيفة. ومن أمثلة ذلك ليكاند 2-فينيل آزو إيميدازول، إذ يتفاعل مع أيونات الفضة مكوناً معقدًا تناسقيًا هو نترات بس-(2-فينيل آزو إيميدازول) الفضة الأحادي، والذي يمكن تمثيله بالصيغة التركيبية الآتية⁽³⁷⁾.



الشكل (8-1) الصيغة التركيبية للمركب Nitrate bis[2-(phenyl azo)-imidazole silver ion

1-3-3-2: ليكاندات ازو ثنائية السن (المخلب) (Bidentate Azo ligands)

يرتبط الأيون الفلزي مع الكاشف من خلال أوامر تناسقية من نوع (تناسق N,N)، حيث يتم التآزر عبر ذرة النيتروجين التابعة للحلقة غير المتجانسة، إضافةً إلى ذرة النيتروجين في مجموعة الأزو الواقعة بعيداً عن الحلقة غير المتجانسة من الجهة الأخرى. يؤدي هذا النمط من الارتباط إلى تكوين حلقة خماسية مستقرة نسبياً⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ ويمكن توضيح آلية هذا التناسق لبعض أيونات العناصر الانتقالية من السلسلة الأولى، فضلاً عن أيونات عناصر المجموعة (IIB) في الجدول الدوري، مع الليكاند imidazo(3-iodophenylazo) 4,5 diphen . كما هو موضح في الشكل⁽⁴⁰⁾ (9-1).

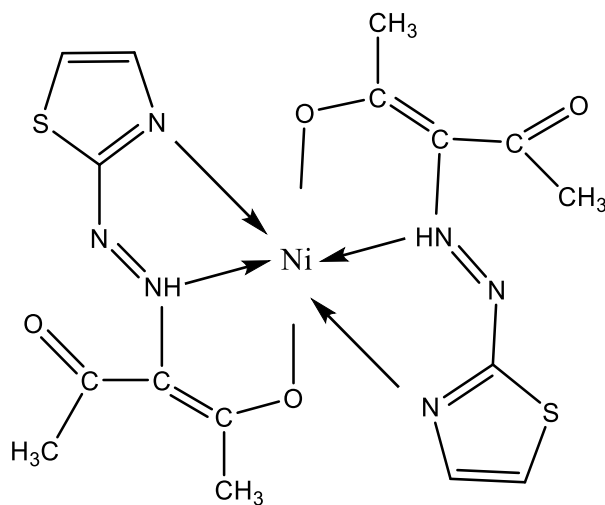


M=CO(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II) and Hg(II)

الشكل (9-1) معقدات الليكند imidazo(3-iodophenylazo)-4-5-diphen

3-3-3-1: ليكاندات ازو ثلاثية السن (المخلب) (Tridentate Azo ligand)

في هذا الصنف من الليكاندات، يرتبط الأيون الفلزي بذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل لمركبات الأورثوهيدروكسي أزو بعد إزالة البروتون، أو بذرة النيتروجين في مجموعة الأمين لمركبات الأورثوأمينو أزو. كما يشارك في التناسق كل من ذرتي النيتروجين في الحلقة غير المتجانسة والمجموعة الجسرية للأزو. يؤدي هذا النمط من التناسق إلى تكوين حلقتين مخلبيتين متلاصقتين. ومن الأمثلة على هذا النوع من الليكاندات، الليكاند3- (2-ثيازوليل أزو) بنتان2،-4- دايون⁽⁴¹⁾ (TAP-2).



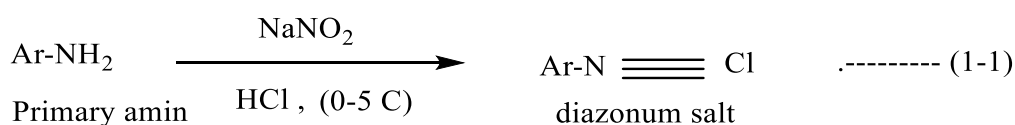
الشكل (10-1) معقد النيكل [Ni(TAP-2)2]

4-1: بعض طرائق تحضير ليكاندات الازو: Some preparation methods of

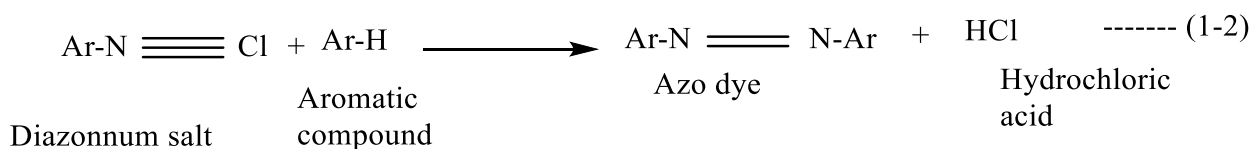
Azo compounds

1-4-1: الطريقة التقليدية المباشرة:

يمكن تنفيذ هذه الطريقة على مرحلتين: في المرحلة الأولى، يتفاعل الأمين الأروماتي مع حامض النتروز المحضّر حديثاً من خلال تفاعل ملح نترت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك المركز عند درجة حرارة منخفضة (0-5°C)، لتشكيل ما يعرف بأملاح الديازونيوم غير المستقرة. تجدر الإشارة إلى أن هذه الأملاح تتفكك عند درجات الحرارة المرتفعة من خلال عملية تعرف باسم الأزوتة⁽⁴²⁾. ويمكن تمثيل هذه التفاعل بالمعادلة رقم (1-1)

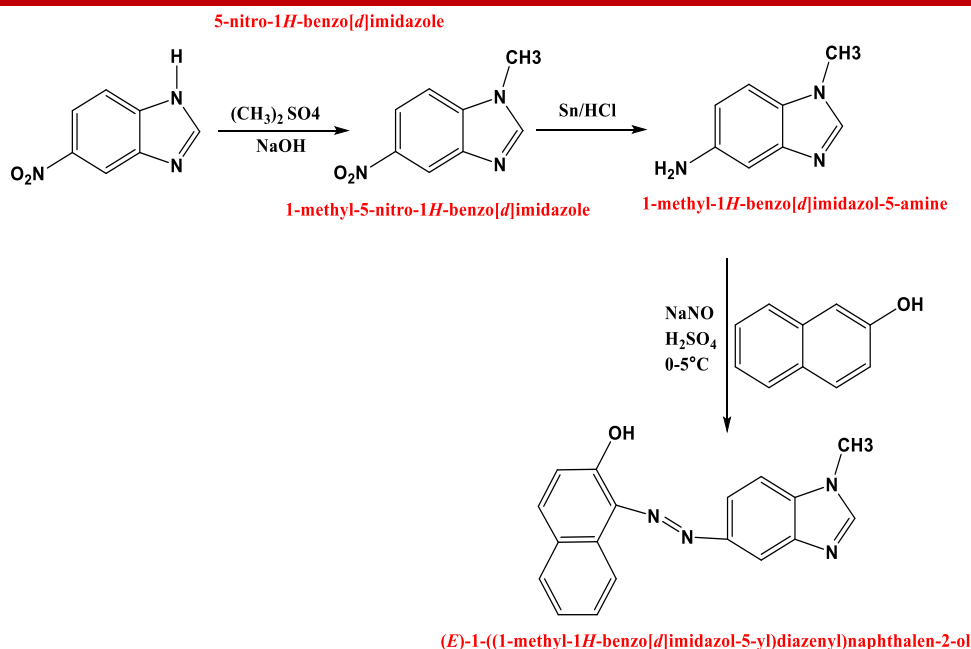


اما في الخطوة الثانية يتم تفاعل ملح الديازونيوم الذي تحضيره في الخطوة السابقة مع مركب الازدواج الاروماتي في المعادلة رقم (1-2)



ينتج عن هذا التفاعل مركب يعرف بـ مركب الازدواج في المواضع التي تكون فيها الكثافة الإلكترونية عالية، مع ضرورة الحفاظ على درجة حرارة منخفضة (0-5°C). يلاحظ أن الخاصية الحامضية للمحلول تأثيراً واضحاً على تفاعلات الازدواج؛ إذ يُستحسن أن يكون المحلول متعادلاً أو حمضياً ضعيفاً عند تفاعل ملح الدايزونيوم مع المركب الأميني، وقاعدياً ضعيفاً عند تفاعله مع الفينولات عندما يكون المحلول متعادلاً أو حمضياً ضعيفاً، تظل مجموعة الأمين حرة بما يكفي للمشاركة في تفاعل الازدواج، نظراً لوجود كمية من الأمين الحر القادرة على التفاعل. أما في حال كان المحلول حمضياً قوياً، تتحول مجموعة الأمين بالكامل إلى ملح الأمونيوم، مما يقلل من نشاط حلقة البنزين تجاه الهجوم الإلكتروني، ويعيق حدوث تفاعل الازدواج⁽⁴³⁾.

ومن الأمثلة التطبيقية لتحضير هذا النوع من المركبات ما ورد في الدراسات الحديثة كما في المخطط رقم (1-1)⁽⁴⁴⁾.



المخطط (1-1) مخطط تحضير بعض مركبات الأزو

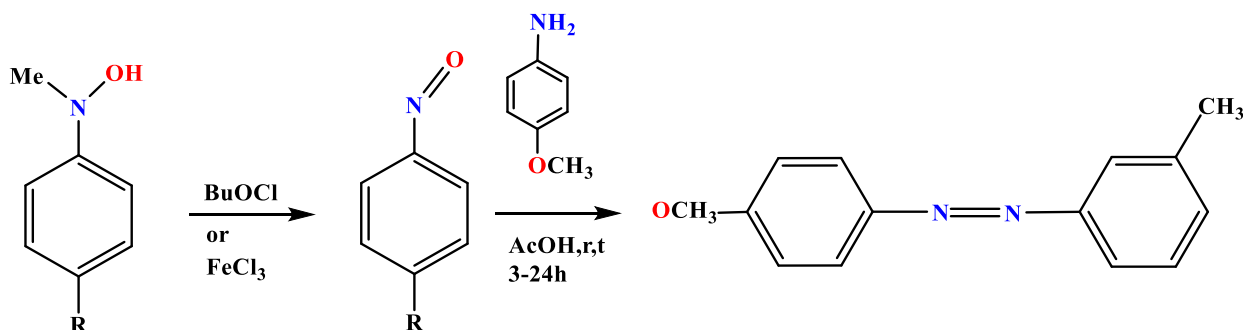
2-4-1: الطريقة غير التقليدية (غير المباشرة):

تتمثل هذه الطريقة في اختزال مركبات النايترز إلى النايترز عبر تفاعل الدسترة (Diazotization) ، والذي يقوم على معالجة نترت الصوديوم بحامض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك في وسط ثلجي (درجة حرارة أقل من 5°م) نظراً لكون التفاعل باعثاً للحرارة. وينتج عن ذلك حامض النترز الذي يتفاعل بدوره مع الأمينات الأروماتية مكوناً أملاح الدايزونيوم ذات الطبيعة الكتروفيلية، مما يتيح لها الدخول في تفاعلات الاقتران (Coupling) مع المركبات ذات الكثافة الإلكترونية العالية والمجاميع النيوكليوفيلية. فعلى سبيل المثال، يؤدي تفاعل هذه الأملاح مع الأمينات أو الفينولات إلى تكوين مركبات الأزو⁽⁴⁵⁾.

وتختلف فعالية مركبات الأزو في عملية الاقتران مع أملاح الدايزونيوم تبعاً لظروف التفاعل، الأمر الذي يتطلب ضبط الوسط التفاعلي من حيث درجة الحمضية أو القاعدية. ففي حالة الأمينات يتم الاقتران في وسط متعادل أو حامضي ضعيف⁽⁴⁶⁾ ، بينما يحدث الاقتران مع الفينولات في وسط قاعدي ضعيف. ويُلاحظ أنَّ الفينولات لا تتفاعل مع أملاح الدايزونيوم في المحاليل القاعدية ذات التركيز العالي، وذلك نتيجة تفاعل أملاح الدايزونيوم مع أيونات الهيدروكسيد (OH⁻) بدلاً من حدوث الأزواج مع الفينول⁽⁴⁷⁾، وتُعد هذه الطريقة من الوسائل الرئيسة لتحضير مركبات الأزو بنزين غير المتناظرة⁽⁴⁸⁾.

3-4-1 : طريقة ميل:

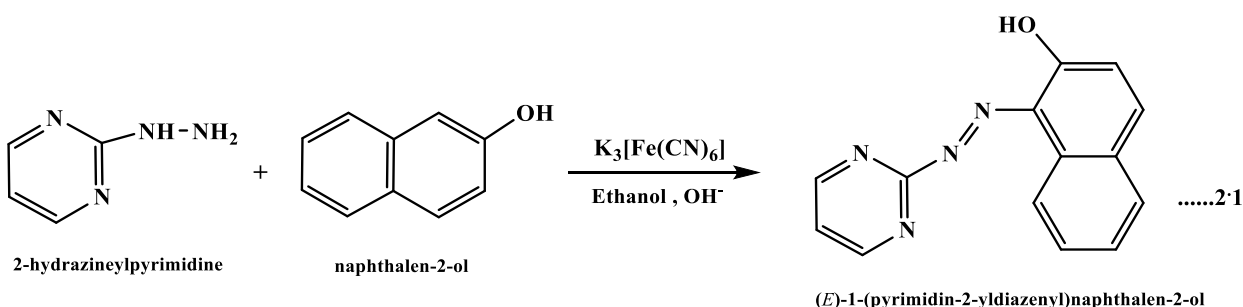
تعتمد هذه الطريقة على تفاعل الأنيلين أو أحد مشتقاته مع مركبات النايتروز والأروماتية بوجود حامض الخليك الثلجي⁽⁴⁹⁾.



المخطط (2-1) مخطط تفاعل ميل لتحضير بعض مشتقات الازو

4-4-1 : طريقة الازدواج باستعمال العوامل المؤكسدة:

تتضمن هذه الطريقة تحضير مجموعة من مركبات الأزو غير المتجانسة الحلقة، وذلك من خلال تفاعل قاعدة الازدواج مثل النفثول في وسط إيثانولي كمذيب، مع 2-هيدرازينوم بريميدين الذي يمثل أحد أمثلة مكوّنات الأزوتة في الوسط القاعدي. وبوجود مركب فروسيانيد البوتاسيوم كعامل مؤكسد⁽⁵⁰⁾، يتم إنجاز التفاعل

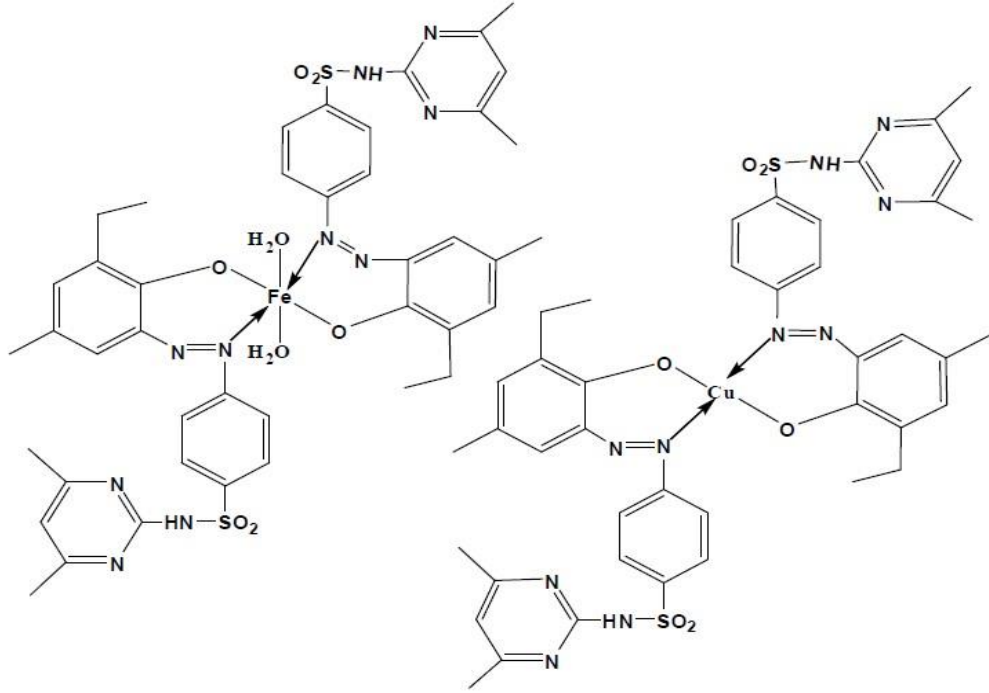


الشكل (11-1) تفاعل الأكسدة لتحضير المركب B-MAN احد مركبات الازو

5-1: معقدات الازو:

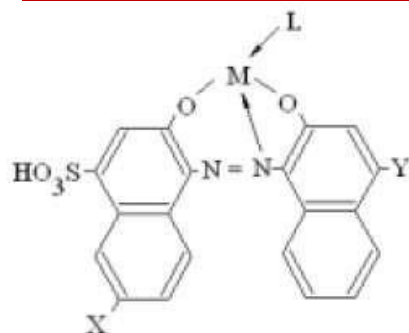
قام الباحث Modhavadiya⁽⁵¹⁾ بتحضير معقدات لكل من الحديد الثنائي Fe(II) والنحاس الثنائي Cu(II) باستخدام ليكاند مشتق من مركبات sulfadimidine و phenol و 2-ethyl-4-methy وقد خضعت هذه المعقدات لجملة من الدراسات الطيفية شملت مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، بالإضافة إلى التحليل الدقيق للعناصر وقياسات الخواص

المغناطيسية والتوصيلية المولارية. أظهرت النتائج أن معقد النحاس الثنائي يتخذ بنية مربعة مستوية، في حين أن معقد الحديد الثنائي يتبنى هندسة ثمانية السطوح، وذلك وفق الأشكال رقم (12-1) الآتية.



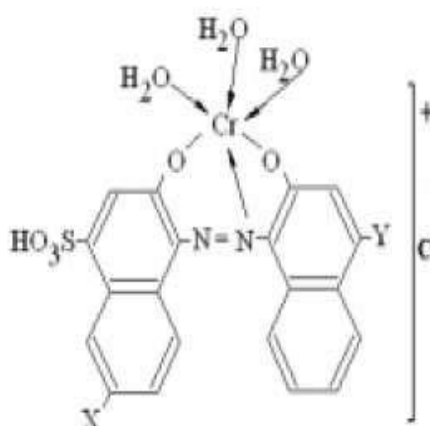
الشكل (12-1) تركيب معقدات الحديد (II) والنحاس (II)

وفي هذا السياق، قام الباحثان Turcase and seba⁽⁵²⁾ بتحضير معقدات لكل من الكروم والكوبالت والنحاس باستخدام أربع أصباغ أزو جديدة مشتقة من (1-diazo-2-naphthol-4-sulphonic acid) و β -naphthol، فضلاً عن مركب N,N-diethyl-m-amino-naphthol، وذلك من خلال تفاعلات الازدواج مع 6-nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulphonic acids. تم توصيف هذه المعقدات باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، إضافة إلى التحاليل التركيبية والطيفية. وأوضحت النتائج أن معقدات النحاس الثنائي Cu(II) والكوبالت الثلاثي Co(III) تتبنى هندسة رباعية السطوح كما هو موضح في الشكل (13-1)، في حين أظهرت معقدات الكروم هندسة ثمانية السطوح كما في الشكل (14-1). كما جرت دراسة قابلية هذه المعقدات للاستخدام كأصباغ على الصوف والبولي أميد.



Complex I	X	Y	L (ligand)	M(metal)
Cu1	NO ₂	H	CH ₃ OH	Cu
Cu2	H	H	CH ₃ OH	Cu
Cu3	NO ₂	NEt ₂	H ₂ O	Cu
Cu4	H	NEt ₂	H ₂ O	Cu
Co1	NO ₂	H	CH ₃ OH	Co
Co2	H	H	CH ₃ OH	Co
Co3	NO ₂	NEt ₂	CH ₃ OH	Co
Co4	H	NEt ₂	CH ₃ OH	Co

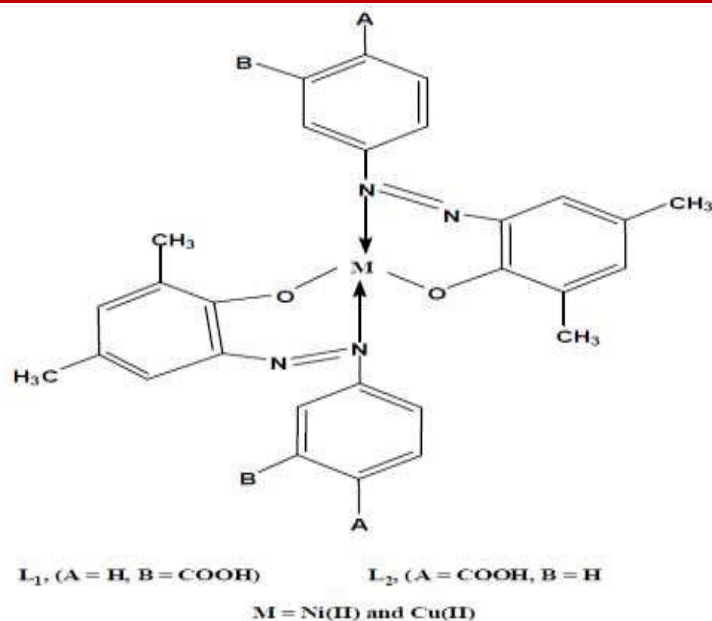
الشكل (13-1) التركيب الكيميائي لمعقدات النحاس والكوبلت



Complex II	X	Y	L (ligand)	M(metal)
Cr1	NO ₂	H	3H ₂ O	Cr
Cr2	H	H	3H ₂ O	Cr
Cr3	NO ₂	NEt ₂	3H ₂ O	Cr
Cr4	H	NEt ₂	3H ₂ O	Cr

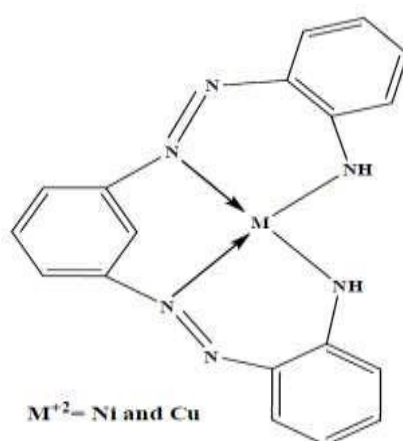
الشكل (14-1) التركيب الكيميائي لمعقد الكروم (III)

في عام 2015 تمكن الباحث Z.S. Kadhim⁽⁵³⁾ من تحضير معقدات كلينية لأصباغ أزو مشتقة من 2,4-ثنائي ميثيل فينول و 4-أمينو حامض البنزويك مع أيونات النيكل (Ni(II)) والنحاس (Cu(II)) بنسبة مولية (L:M) (2:1) وقد جرى توصيف هذه المعقدات باستخدام مجموعة من التقنيات الطيفية شملت الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) والرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR)، فضلاً عن قياسات القابلية المغناطيسية والتوصيلية المولارية. وأظهرت النتائج أن لهذه المعقدات بنية رباعية السطوح، كما هو موضح في الشكل (15-1).



الشكل (15-1) تركيب معقدات الازو للنحاس (II) والنيكل (II)

وفي العام نفسه، قام الباحث Anitha⁽⁵⁴⁾ وفريقه البحثي بتحضير سلسلة من معقدات النحاس الثنائي (Cu(II)) والنيكل الثنائي (Ni(II)) مع الليكاند المشتق من فينيلين داي أمين المقرون مع 2,2 [benzene-1,3-diyl di (E)diazene-2,1-diyl] dianilin وقد تبين أن النسبة المولية للمعقدات هي (L:M) (1:1) ، وأوضحت التحاليل أن الشكل الهندسي لها هو مربع مستوي، كما هو مبين في الشكل (16-1)

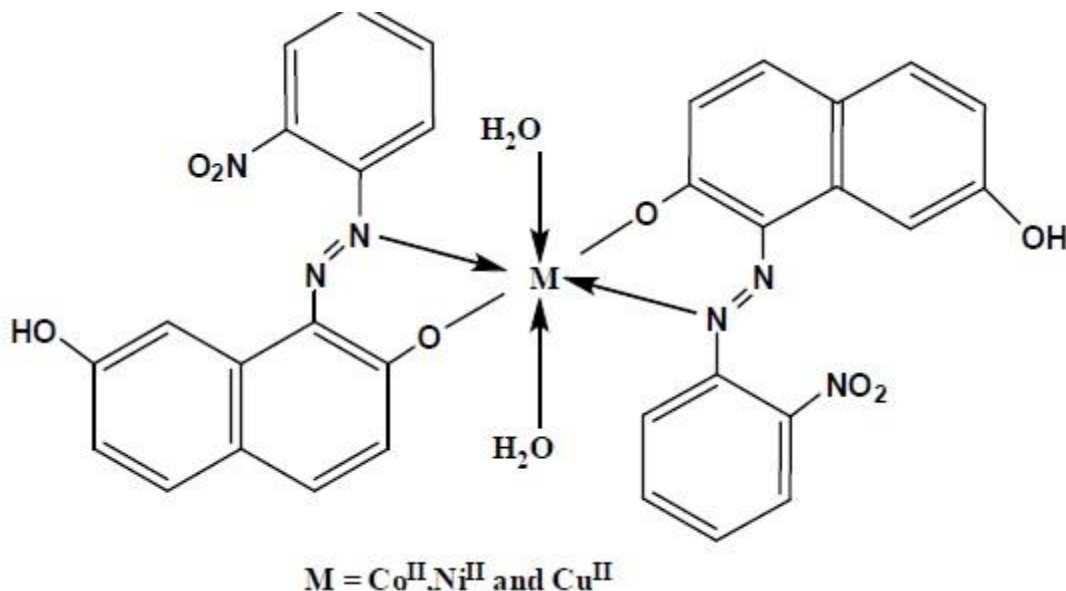


الشكل (16-1) معقد النيكل (II) والنحاس (II)

كما قام الباحث Canakci⁽⁵⁵⁾ بالتعاون مع فريقه بتحضير معقدات جديدة ناتجة عن تفاعل صبغة أزو [1-(2-أزو نيتروفيينول) مع ثنائي هيدروكسي نفتالين] وأملاح كل من الكوبالت (Co(II)) والنيكل (Ni(II))

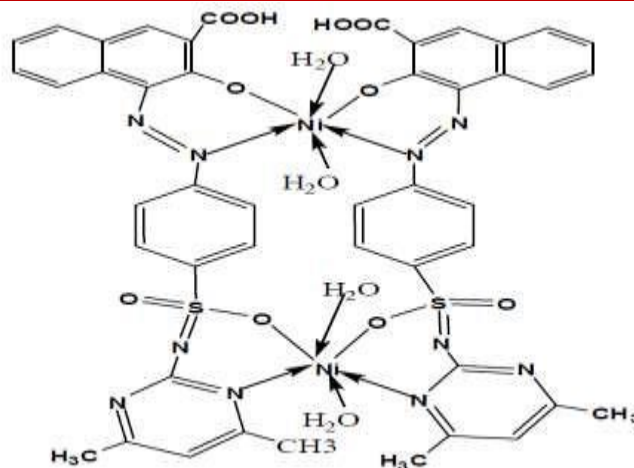
Introduction

والنحاس Cu(II) في وسط كحولي، بنسبة مولية (1:2) (L:M) وقد خضعت هذه المعقدات لدراسات طيفية متعددة تضمنت FT-IR و UV-Vis و $^1\text{H-NMR}$ إضافة إلى التحليل العنصري والقياسات المغناطيسية. وأظهرت النتائج أن هذه المعقدات تمتلك بنية ثمانية السطوح، كما هو موضح في الشكل (17-1).



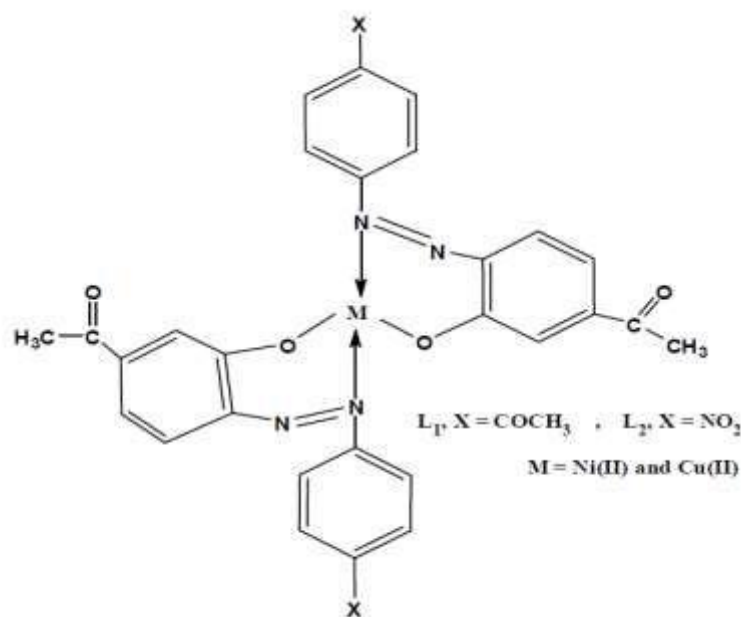
الشكل (17-1) التركيب الكيميائي لمعقدات Cu(II) Co(II) Ni(II)

قام الباحث El-Ansary⁽⁵⁶⁾ وفريقه بتحضير معقدات للنیکل الثنائي (Ni(II)) باستخدام ليكاند أزو مشتق من مركب السلفاديميدين و3-هيدروكسي-2-حمض النفثويك. وقد جرى توصيف هذه المعقدات اعتماداً على التحليل العنصري والقياسات التوصيلية إضافة إلى الدراسات الطيفية التي تضمنت FT-IR و UV-Vis و ESR و $^1\text{H-NMR}$ وأشارت النتائج إلى أن هذه المعقدات تمتلك هندسة ثمانية السطوح، كما هو موضح في الشكل (18-1) المقترح لها.



الشكل (18-1) التركيب الكيميائي لمعقد Ni(II)

أما الباحث Jarad وفريقه⁽⁵⁷⁾ البحثي فقد تمكنوا من تحضير معقدات كل من النيكل الثنائي Ni(II) والنحاس الثنائي Cu(II) مع ليكاندات أزو تم الحصول عليها من خلال تفاعل الازدواج بين أملاح الديازونيوم للأمينات و3-هيدروكسي أسيتوفينون وقد خضعت هذه المعقدات للتوصيف باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية-المرئية UV-Vis وكذلك ^{13}C NMR, ^1H -NMR إلى جانب الامتصاص الذري والتحليل العنصري وقياسات المغناطيسية والتوصيلية المولارية. وأظهرت النتائج أن النسبة المولية للمعقدات هي (2:1) (L:M)، وأنها تتخذ بنية مربعة مستوية كما هو موضح في الشكل (19-1).

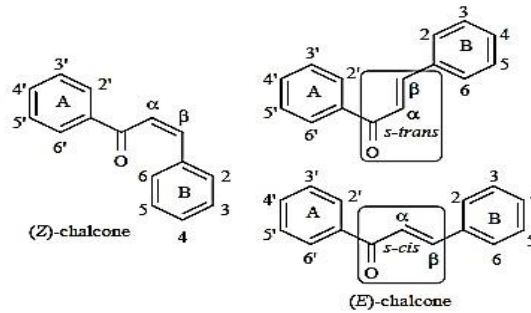


الشكل (19-1) التركيب الكيميائي لمعقد Cu(II) Ni(II)

Chalcones

6-1: الجالكونات

تُعد مركبات الجالكونات (Chalcones) من المركبات العضوية التابعة لعائلة الفلافونات، وتعرف أيضًا باسم 1,3-diarylprop-2-en-1-one. تتواجد هذه المركبات في الطبيعة على هيئة كيتونات α ، β -غير المشبعة، وتتميز بامتلاكها حلقتين عطريتين في بنيتها الجزيئية⁽⁵⁸⁾. وقد جرى الكشف عن انتشارها الواسع في عدد كبير من المصادر الطبيعية مثل الخضروات، الفواكه، التوابل، إضافة إلى الشاي. وتمتاز الجالكونات بمرونتها الفراغية وتباين خصائصها تبعًا لطبيعة المعوضات على الحلقات الأروماتية فضلاً عن تأثير مجموعة الكربونيل. وتظهر الرابطة المضاعفة المجاورة لمجموعة الكربونيل بصيغتين فراغيتين: (trans, E)، (cis, Z)، حيث تُعد الصيغة الأخيرة الأكثر استقرارًا من الناحية الديناميكية الحرارية⁽⁵⁹⁾.



الشكل (20-1) الصيغة العامة للجالكونات

إن وجود المجموعة الفعالة في تركيب الجالكونات يُكسبها مدى واسعًا من الفعاليات البيولوجية⁽⁶⁰⁾، الأمر الذي جعلها تحظى بمكانة بارزة في مجالات الكيمياء الطبية والحيوية. فقد أثبتت الدراسات امتلاكها خواصًا علاجية مهمة تشمل النشاط المضاد للأورام والالتهابات⁽⁶¹⁾، ومقاومة البكتيريا والفيروسات⁽⁶²⁾، إضافة إلى تأثيرها كمضادات أكسدة ومركبات فعالة ضد الفطريات⁽⁶³⁾. كما ارتبطت الجالكونات بفعاليات علاجية أخرى مثل مكافحة فيروس نقص المناعة البشرية (HIV)، والسل، وبعض الأورام، إلى جانب دورها كمسكنات للألم⁽⁶⁴⁾ وعوامل مساعدة في السيطرة على ارتفاع ضغط الدم، اضطراب نظم القلب، النقرس، القلق، التشنجات، السمّة، وداء السكري⁽⁶⁵⁾ (66).

وعلاوة على ذلك، تُعد الجالكونات مركبات وسطية بالغة الأهمية في تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل البيرازولين، الأوكسازولين، الثيازين، الأوكسازين، والبيريميدين. ويرجع ذلك إلى

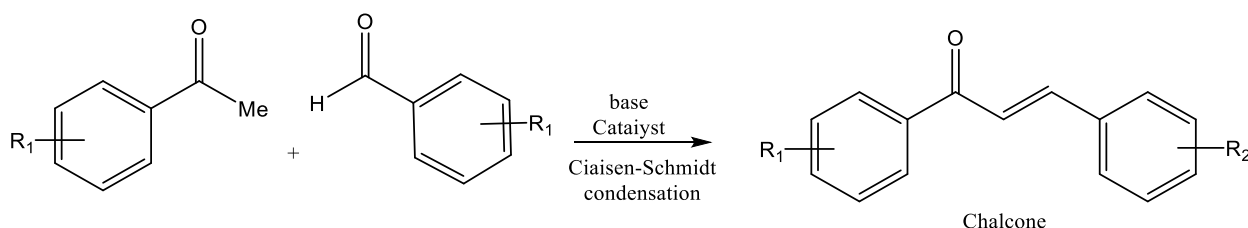
امتلاكها رابطة مزدوجة مترافقة تسهم في عدم تركز إلكترونات π ، مما يؤدي إلى تقليل خاصيتها الإلكترونية (67).

وعند تفاعلها مع الكواشف النوكليوفيلية لتشكيل المركبات الحلقية غير المتجانسة، فإنها تعمل ككواشف إلكترونية وفق آلية إضافة مايكل. وفي تفاعلات التكاثف الحلقي تحديداً، تتصرف الجالكونات ككواشف ثنائية إلكترونية تتفاعل مع كواشف ثنائية نوكليوفيلية لتكوين الحلقات غير المتجانسة (68).

Chalcones Synthesis

1-6-1: تحضير الجالكونات

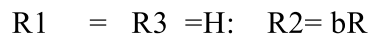
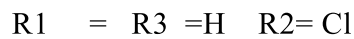
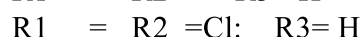
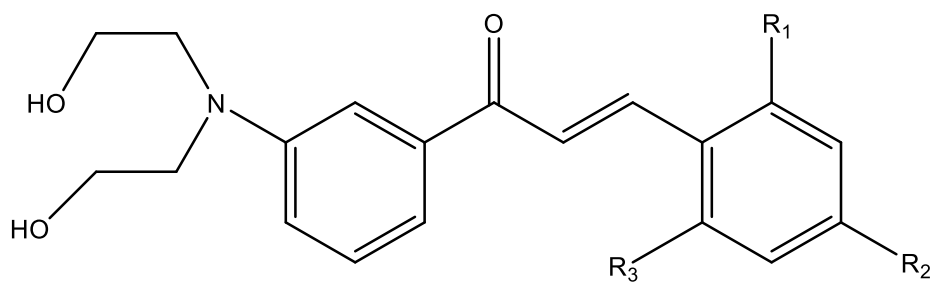
تُحضّر مركبات الجالكونات ومشتقاتها بعدة طرق، ويُعدّ تفاعل تكاثف كليزن-شميدت (Claisen-Schmidt condensation) من أكثرها شيوعاً، حيث يتم استخدام كميات متساوية من الألديدات الأروماتية والكينونات الأروماتية (69) بوجود قاعدة قوية في وسط مذيب قطبي (70)(71).



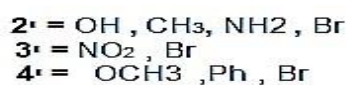
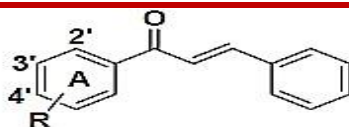
المخطط (3-1) تحضير الجالكون

ونظراً للأهمية البالغة لهذه المركبات، حظيت باهتمام واسع من قبل الباحثين لدراسة فعاليتها وتطبيقاتها الحيوية.

فقد قام Xianwen Fang وزملاؤه (72) بتحضير سلسلة من مركبات الجالكونات عبر تفاعل الألدول، وتقييم فعاليتها ضد عدد من الميكروبات.

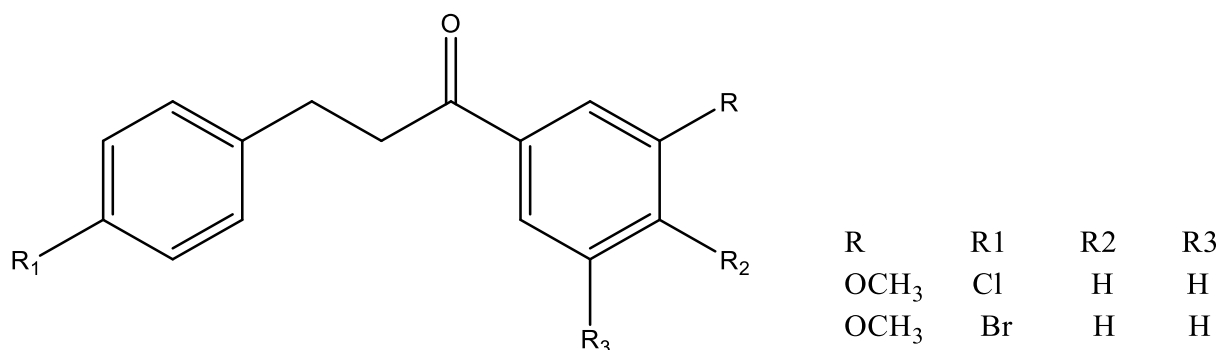


الشكل (21-1) الجالكونات التي حضرها الباحث xianwen fang وجماعته



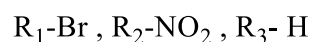
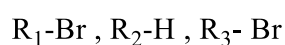
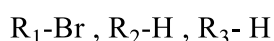
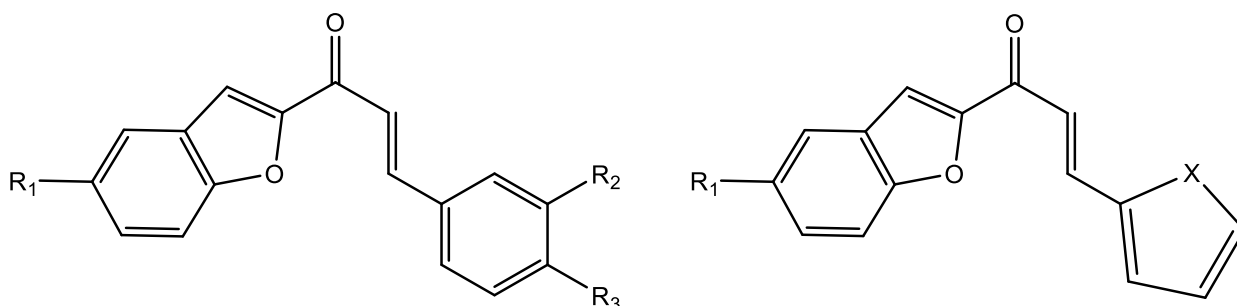
الشكل (22-1) الجالكونات التي حضرها الباحث visakh prabhakar وجماعته

بينما أجرى Visakh Prabhakar وفريقه⁽⁷³⁾ تحضير الجالكونات باستخدام تفاعل كليزن-شميدت، ثم اختبروا خصائصها كمضادات للأكسدة والالتهابات. أما دراسة S. El-Meligie وفريقه⁽⁷⁴⁾ فقد تناولت تحضير سلسلة من مشتقات الجالكونات، وأظهرت نتائجهم فعالية عالية لهذه المركبات ضد خلايا سرطانية في الثدي والكبد.



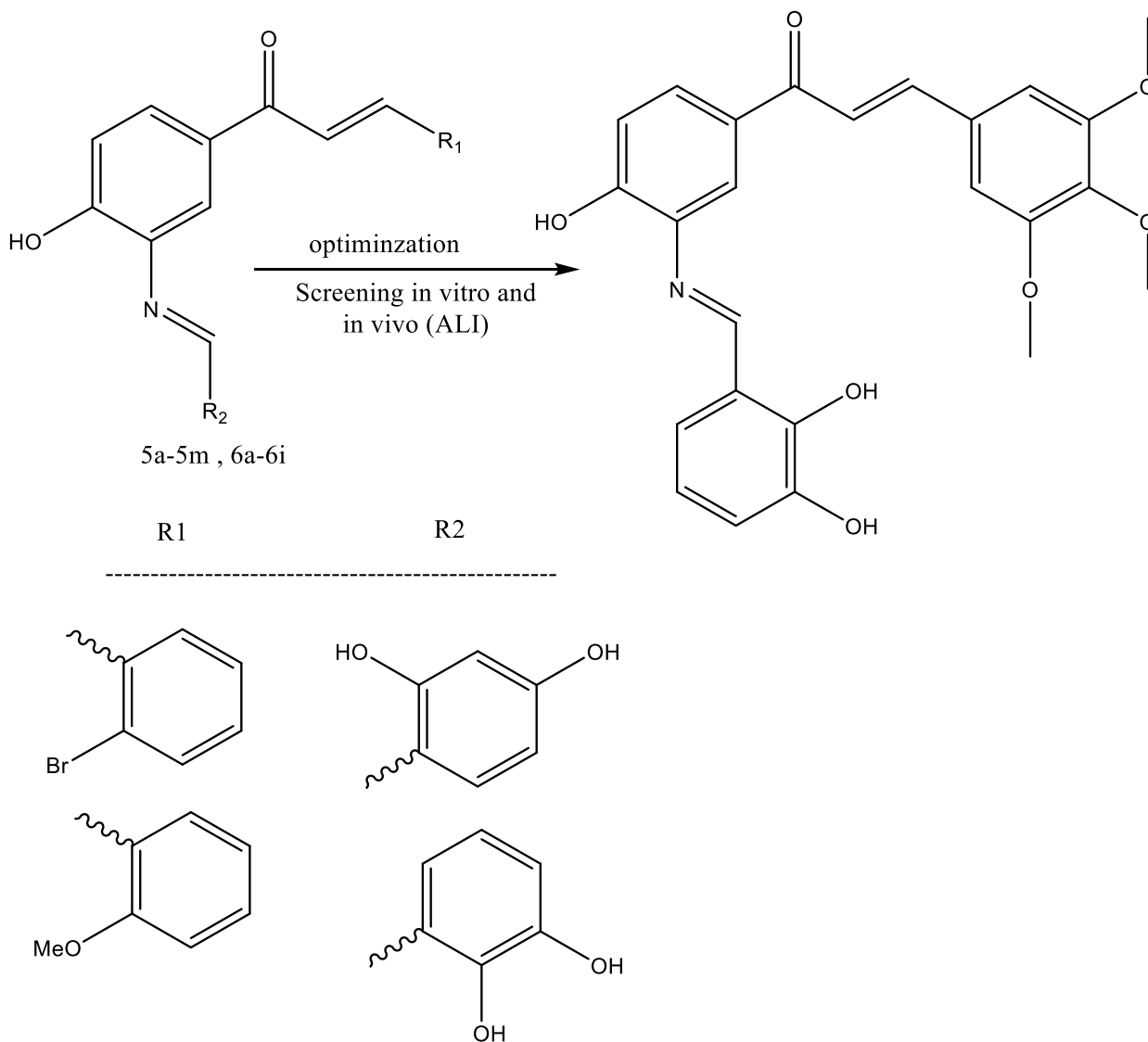
الشكل (23-1) الجالكونات التي حضرها الباحث S.EL-Meligie وجماعته

كما أثبتت نتائج Demet Coşkun وزملائه⁽⁷⁵⁾ أن مشتقات الجالكونات المعوضة للبنزوفوران أظهرت نشاطاً متميزاً كمضادات للأورام.



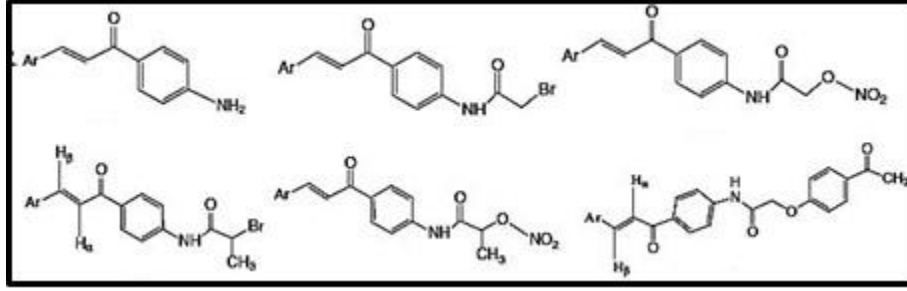
الشكل (24-1) الجالكونات التي حضرها الباحث Demet CoGkun وجماعته

وفي دراسة أخرى، تمكن Wenbo Chen وفريقه⁽⁷⁶⁾ من تحضير عدد من مشتقات الجالكونات واختبار تأثيرها المثبط لدى مرضى يعانون من متلازمة فشل الجهاز التنفسي الحاد، وأثبتت النتائج فعالية ملحوظة في هذا الجانب.



المعادلة (3-1) مشتقات الجالكون التي حضرها الباحث wenbo chen وجماعته

قام الباحث Gamal El-Din A.A. Abuo-Rahma وزملاؤه⁽⁷⁷⁾ بتحضير مشتقات جديدة من الجالكون، وتم تقييم فعاليتها من خلال دراسة تأثيرها على قرحة المعدة المستحدثة في الفئران.



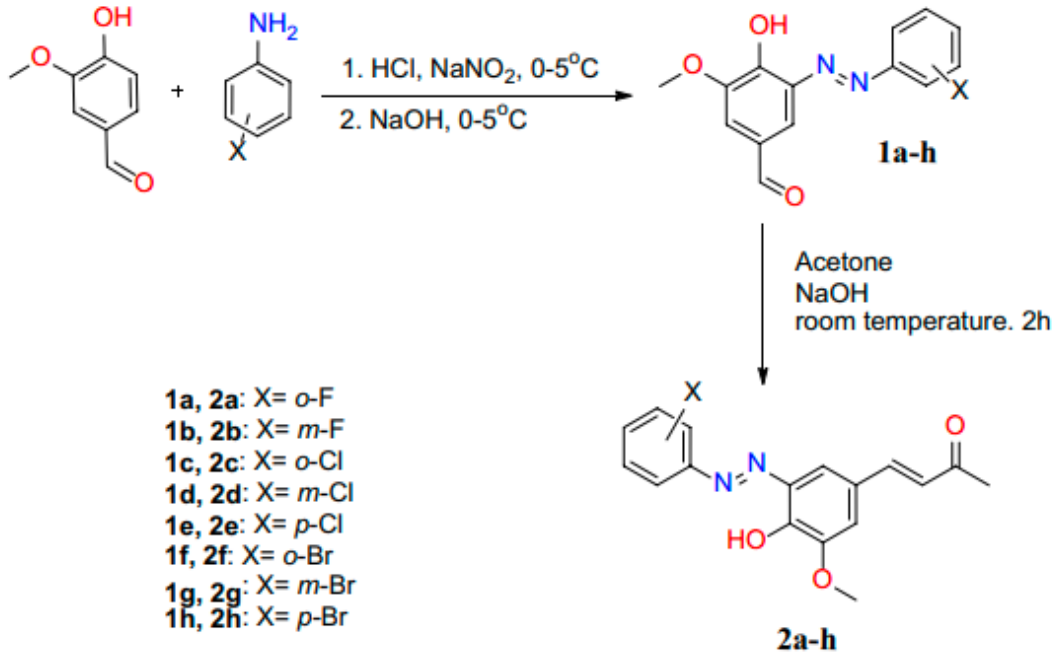
الشكل (1-25) تركيب مشتقات الجالكونات التي حضرها الباحث Gamal El-Din A.A.Abuo Rahma

7-1: معقدات الازو جالكون

يُعد استخدام العوامل المضادة للميكروبات أحد أهم إنجازات الطب الحديث، إذ أسهم في علاج طيف واسع من الأمراض المعدية. غير أن الانتشار المتزايد لمقاومة المضادات الحيوية يمثل تحديًا صحيًا عالميًا يقيد البدائل العلاجية ويزيد من خطورة بعض العدوى المهددة للحياة. يتفاقم هذا التحدي بظهور سلالات ميكروبية جديدة مقاومة للأدوية، إلى جانب انسحاب العديد من شركات الأدوية من مجال تطوير مضادات ميكروبية جديدة، خصوصًا المضادات البكتيرية. كما تتضاعف خطورة المشكلة لدى مرضى السرطان، وخاصة سرطان الرئة، نتيجة لضعف المناعة وتطور المقاومة الدوائية، مما يقلل من فعالية الخيارات العلاجية التقليدية مثل العلاج الكيميائي أو الإشعاعي.

لذلك لابد من البحث عن مركبات جديدة ذات فعالية مزدوجة، مضادة للميكروبات وذات تأثير سام للخلايا السرطانية. ومن بين هذه المركبات، استحوذت مشتقات الجالكون على اهتمام متزايد في الأبحاث الطبية والكيميائية الحيوية، نظرًا لبنيتها المميزة المتمثلة في نظام كربونيل غير مشبع (β, α) مرتبط بحلقتين عطريتين، وما تمنحه هذه البنية من إمكانات دوائية واسعة. أظهرت مشتقات الجالكون طيفًا متنوعًا من الأنشطة البيولوجية، تشمل النشاطات المضادة للبكتيريا، والفطريات، والالتهابات، والمalaria، والليشمانيا، والسل، إضافةً إلى فعاليتها كمضادات أكسدة. ويُعزى النشاط المضاد للميكروبات بشكل رئيسي إلى تفاعلية مجموعة الكيتو غير المشبعة (β, α) في الجزيء، مما يجعلها محورًا واعدًا لتطوير أدوية جديدة لمواجهة تحديات المقاومة الميكروبية والأمراض الخبيثة⁽⁷⁸⁾.

نظرًا للتهديد المتزايد الناتج عن البكتيريا المقاومة للمضادات الحيوية والحاجة إلى مضادات ميكروبية ومضادات أكسدة فعالة. استُخدم الفانيلين كمصدر طبيعي رخيص ومرن لتصميم مركبات جديدة. حيث تم تحضير سلسلة من مشتقات الفانيلين أزو وتعديلها بتفاعل Claisen-Schmidt لإنتاج مشتقات الجالكون⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾ كما في الشكل (1-26).



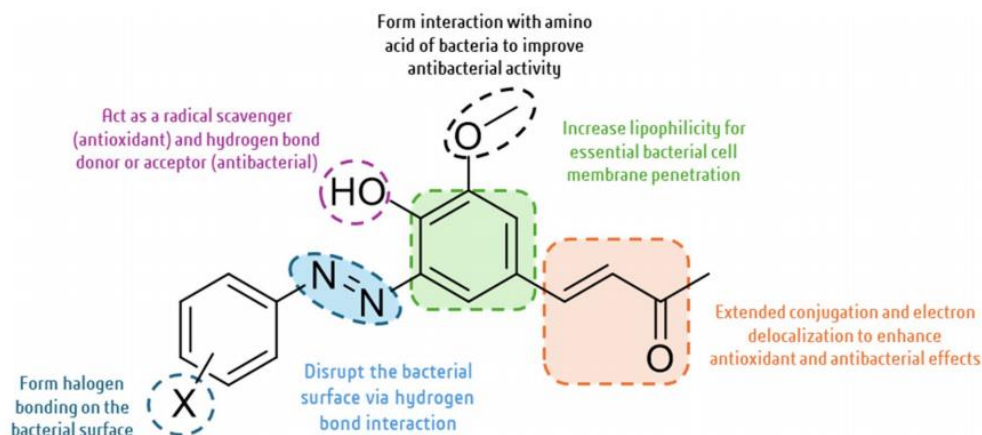
الشكل (1-26) مشتقات ازو جالكون للفانيلين

أظهرت هذه المشتقات فعالية بكتيرية مهمة ضد *E. coli* و *S. aureus* مقارنة بالمركبات الأصلية ، وكذلك خواص مضادة للأوكسدة أقوى ($IC_{50} = 13-175 \mu g/mL$ مقابل $200 \mu g/mL$).

أظهرت دراسات الالتحام الجزيئي للمشتقات طاقة ارتباط جيدة ($-6.50 kcal/mol$) قريبة من النورفلوكساسين ($-6.60 kcal/mol$) وهذه النتائج تؤكد إمكانية الفانيلين كمصدر واعد لمركبات مضادة للبكتيريا والأوكسدة ، مما يجعله خياراً مهماً لمواجهة مقاومة المضادات وتقليل أضرار الإجهاد التأكسدي.

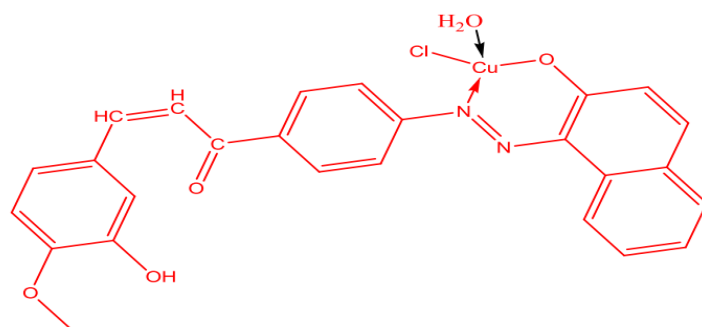
تم تحليل العلاقة بين البنية والنشاط الحيوي حيث تبين أن كل مجموعة وظيفية تسهم بآلية محددة في النشاط المضاد للبكتيريا والمضاد للأوكسدة. تبين أن مجموعة الهيدروكسيل تعزز النشاط المضاد للأوكسدة من خلال اصطياد الجذور الحرة، كما تعمل كمناح أو مستقبل للهيدروجين مما يقوي التفاعلات المضادة للبكتيريا.

أما الرابطة الأزوية فتسهم في تكوين روابط هيدروجينية وتلعب دوراً في تعطيل الأغشية البكتيرية. تسهم المجاميع الهالوجينية في تكوين روابط هالوجينية مع سطح البكتيريا، بينما تتيح مجموعة الميثوكسي التفاعل مع الأحماض الأمينية البكتيرية مما يحسن الكفاءة المضادة للبكتيريا. بالإضافة إلى ذلك، فإن الحلقة العطرية تزيد من اللفة للدهون مما يعزز اختراق غشاء الخلية، في حين أن وجود مجموعة الجالكون يعزز كلا النشاطين (المضاد للأوكسدة والمضاد للبكتيريا) عبر الامتداد المترافق الذي يدعم إزاحة الإلكترونات.



الشكل (27-1) النشاط الحيوي لمجاميع مشتقات الازو جالكون للفانيلين

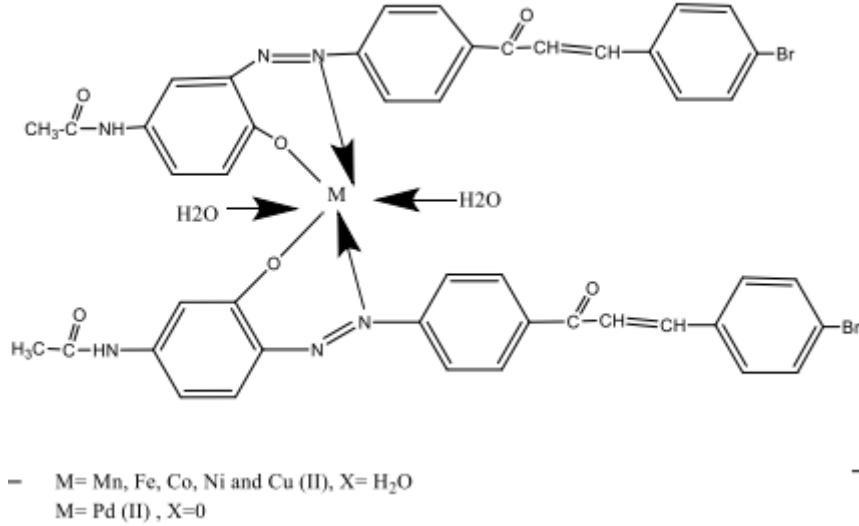
ومن الامثلة المهمة على معقدات الازو جالكون والتي اظهرت فعالية حياتية هي معقد النحاس حيث تم تحضير الجالكون ثم تفاعل الازوتة وبعدها الازدواج⁽⁸¹⁾.



الشكل (28-1) التركيب الكيميائي المقترح لمعقد الجالكون مع ايون النحاس (II)

كما تم تحضير معقدات اخرى وقد شخصت بتقنيات عديدة واطهرت نتائج مشجعة ضد البكتريا والفطريات

(82)



الشكل (29-1) التركيب البنوي العام لمعقدات الليكاند مع بعض الايونات الفلزية [Mn(II) Fe(II) Co(II) Cu(II) Pd(II)]

1-7-1: بعض تطبيقات اصباغ ازو-جالكون

1-1-7-1: كشف بصمات الأصابع الكامنة Latent fingerprints detection

تُعد بصمات الأصابع من الأدلة الجنائية ذات القيمة العالية لما تتميز به من فريدة وعدم تطابق بين الأفراد وغالبًا ما تُكتشف على الأدوات أو الأسطح المتواجدة في مسرح الجريمة، حيث تُسهم في تحديد هوية الجناة أو المشتبه بهم وربطهم بمكان الحادث أو بالأدلة المادية كالسلاح والأشياء المختلفة. تنشأ هذه البصمات نتيجة الإفرازات العرقية الصادرة من المسام الجلدية في أطراف الأصابع، إذ تحتوي هذه المسام على غدد عرقية دقيقة تقوم بإفراز العرق بشكل مستمر. وعند ملامسة الإصبع لأي سطح، تترسب هذه الإفرازات مكونة أنماطًا دقيقة تمثل صورة مطابقة للخطوط الجلدية. وبما أن العرق في طبيعته عديم اللون، فإن أثره على الأسطح يظهر في صورة بصمات غير مرئية تُعرف بالبصمات الكامنة⁽⁸³⁾.

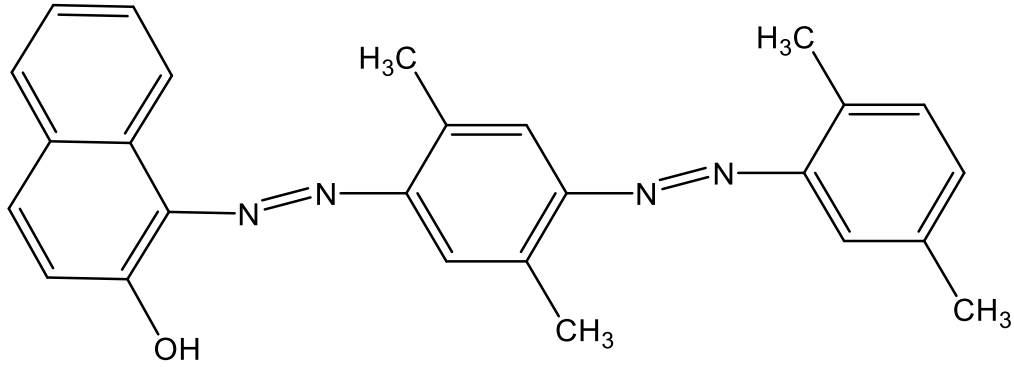
تُعد بصمات الأصابع الكامنة ذات طبيعة كيميائية معقدة، إذ تتكون بقاياها بشكل رئيسي من إفرازات الغدد العرقية والدهنية إضافةً إلى المفرزات الناتجة من مناطق أخرى من الجسم مثل راحة اليد والوجه وفروة الرأس. ويتكون العرق في معظمه من الماء بنسبة تزيد عن 98%، إلى جانب المعادن (0.5%) والمركبات العضوية (0.5%).

وتتأثر البصمات الكامنة بعدة عوامل مرتبطة بالمتبرع، منها الجنس والعمر والعادات الغذائية والحالة المرضية والأدوية المستعملة، فضلاً عن الملوثات العالقة على سطح الأصابع. كما أن هذه البقايا تمر بعمليات تحول بمرور الزمن نتيجة لتبخر المكونات المتطايرة وتأثير الكائنات الحية الدقيقة والتعرض للظروف البيئية كالحرارة والضوء والرطوبة والهواء⁽⁸⁴⁾ ⁽⁸⁵⁾. وقد أظهرت بعض الدراسات (Boba)

وآخرون⁽⁸⁶⁾ أن معدل تدهور المكونات البيولوجية للبصمات يختلف باختلاف فصيلة الدم حتى في ظروف بيئية متشابهة. كذلك، فإن تعرض البصمات للسوائل الشائعة مثل الحليب والعصائر والمشروبات الغازية والكحوليات والصابون يؤثر بشكل ملحوظ في جودتها على الأسطح غير المسامية. ونظرًا لأهمية الحفاظ على هذه البصمات، فقد طُوّرت عدة تقنيات للكشف عنها⁽⁸⁷⁾، تتنوع بين الطرق البصرية والفيزيائية والكيميائية.

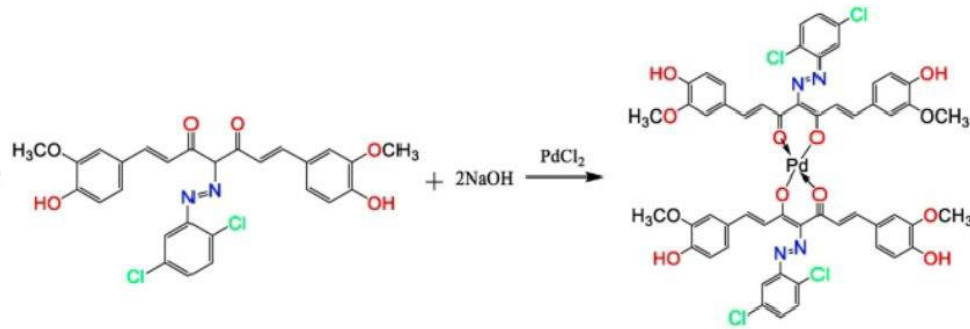
شهدت الطرق الكيميائية المستخدمة في إظهار بصمات الأصابع الكامنة تطورًا ملحوظًا عبر السنين، وذلك بهدف زيادة فعاليتها بما يتناسب مع طبيعة الأسطح المختلفة، لاسيما الأسطح المسامية مثل الورق وألواح الخشب والجلد. وقد أثبتت العديد من هذه الطرق كفاءتها في الكشف عن الآثار على أنواع متعددة من الأسطح، ومن أبرزها ما يأتي:

- 1- بخار اليود: يُعد من أقدم الوسائل المستخدمة للكشف عن البصمات على الأسطح المسامية، غير أنّ أثره يكون مؤقتًا لسرعة امتصاصه من قبل هذه الأسطح.
 - 2- الننهيدرين (Ninhydrin): يُستخدم بشكل واسع لإظهار البصمات الكامنة على الوثائق والمواد الورقية، إذ يتفاعل مع الأحماض الأمينية المترسبة في العرق.
 - 3- نترات الفضة: تُستعمل للكشف عن البصمات على المستندات الورقية، وذلك من خلال تفاعلها مع مركبات الكلوريد الموجودة في العرق.
 - 4- السيانوأكريلات (Super Glue Fuming): تُعد تقنية فعالة لإظهار البصمات على مختلف الأسطح المسامية وغير المسامية، إلا أنها تُصنف ضمن المواد الكيميائية الخطرة، مما يستلزم التعامل معها وفق إجراءات وقائية خاصة.
 - 5- الكريستال فيوليت (Crystal Violet): استُخدم بشكل رئيس للكشف عن البصمات المترسبة على الأشرطة اللاصقة والشفافة.
 - 6- أصباغ الأزو (Azo Dyes): تُعد من المواد الحديثة نسبيًا التي أظهرت نتائج واعدة في الكشف عن البصمات الكامنة على أنواع متعددة من الأسطح⁽⁸⁸⁾.
- تُعد صبغة الزيت الأحمر (ORO) الشكل من أصباغ الأزو الثنائية، ويُعتقد أنّها تذوب في الجزء الدهني من بقايا البصمات الكامنة، مما يؤدي إلى إظهار الحواف البصمية باللون الأحمر على خلفية وردية، سواء على الأسطح المسامية الجافة أو الرطبة⁽⁸⁹⁾⁽⁹⁰⁾ وقد تم إدخال ORO لأول مرة ككاشف لإظهار البصمات الكامنة عام 2004.



الشكل (30-1) صبغة الزيت الأحمر (ORO)

وقد تم تحضير ليكاند أزو جديد مشتق من الكركمين من خلال ازدواج ملح الديازونيوم المشتق من 2,5-ثنائي كلورو أنيلين مع الكركمين في وسط قاعدي. جرى تشخيص الليكاند ومعقده مع البلاديوم (II) باستخدام التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N)، مطيافية الكتلة، طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$)، الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، إضافة إلى قياسات التوصيلية المولارية. وقد أظهرت طريقة النسبة المولارية أن تركيب المعقد في المحلول المائي هو بنسبة 1:2 (فلز إلى الليكاند). أظهرت دراسات الأشعة تحت الحمراء أن ارتباط الكركمين-الأزو مع أيون البلاديوم يتم عبر مجموعة الإينولات تحت الظروف القاعدية. أخيراً، أظهر الليكاند الجديد ومعقده مع البلاديوم (II) امكانيه جيدة في كشف بصمات الأصابع الكامنة⁽⁹¹⁾.



الشكل (31-1) تحضير معقد البلاديوم لليكاند DCPAC لصبغة الازو القائمة على الكركمين



الشكل (32-1) كشف بصمات الاصابع المخفية بواسطة معقد البلاديوم للكرمين

Live tissue stain

2-1-7-1: تصبغ الانسجة الحية

يُعدّ الهدف الرئيس من صباغة الأنسجة الحية إبراز مكوّنات الخلايا والأنسجة وجعلها أكثر وضوحًا عند دراسة المقاطع النسيجية المثبتة وغير المصبوغة. ويرجع ذلك إلى قدرة الصبغات على إظهار التباين بين الأجزاء الخلوية نتيجة اختلاف معاملات الانكسار⁽⁹²⁾، وهو ما يسهّل عملية التمييز البصري. وتكتسب هذه الخطوة أهمية خاصة في الفحوصات النسيجية المرضية التي تُعدّ المعيار الذهبي لتشخيص العديد من الأمراض، بما فيها الأورام السرطانية⁽⁹³⁾. تُعرّف الصبغات على أنها مركّبات عضوية ملوّنة، غالبًا ما تكون على هيئة أملاح، تمتلك خصائص كيميائية تنتج ارتباطها بالأنسجة الحية بثبات، ويمكن في المقابل إلزتها باستخدام مذيبات عضوية ذات خواص مشابهة. وتتكون معظم الصبغات من مجموعتين أساسيتين: حاملات اللون (Chromophores) وهي المجموعات الذرية المسؤولة عن إضفاء اللون، وماسكات اللون (Auxochromes) التي تمنح الصبغة القدرة على الارتباط بالأنسجة.

يُعدّ الهيماتوكسيلين (Haematoxylin) المستخلص من خشب Haematoxylin campechianum ، بالاشتراك مع صبغة الإيوسين (Eosin)⁽⁹⁴⁾، من أكثر الصبغات الطبيعية شيوعًا واستخدامًا في الدراسات النسيجية. وتصنّف الصبغات عادةً وفقًا لدرجة الأس الهيدروجيني (pH) إلى:

1- الصبغات القاعدية: (Basic stains) تحتوي على قواعد عضوية ملونة ترتبط بالجذور الحامضية غير الملونة في الأنسجة مثل الخلايا والكلوريدات. وتمتاز هذه الصبغات بقابليتها للذوبان في الماء والكحول، ومن أمثلتها صبغة السفراينين (Safranin O).

2- الصبغات الحامضية: (Acid stains) تتكون من جذور حامضية عضوية ملونة ترتبط بقواعد معدنية غير ملونة كالصوديوم أو البوتاسيوم، وهي كذلك قابلة للذوبان في الماء. ومن أمثلتها صبغة Light green yellowish

3- الصبغات المتعادلة: (Neutral stains) وهي مزيج من الصبغات القاعدية والحامضية معاً، مثل صبغة المثيل الأحمر المتعادل.

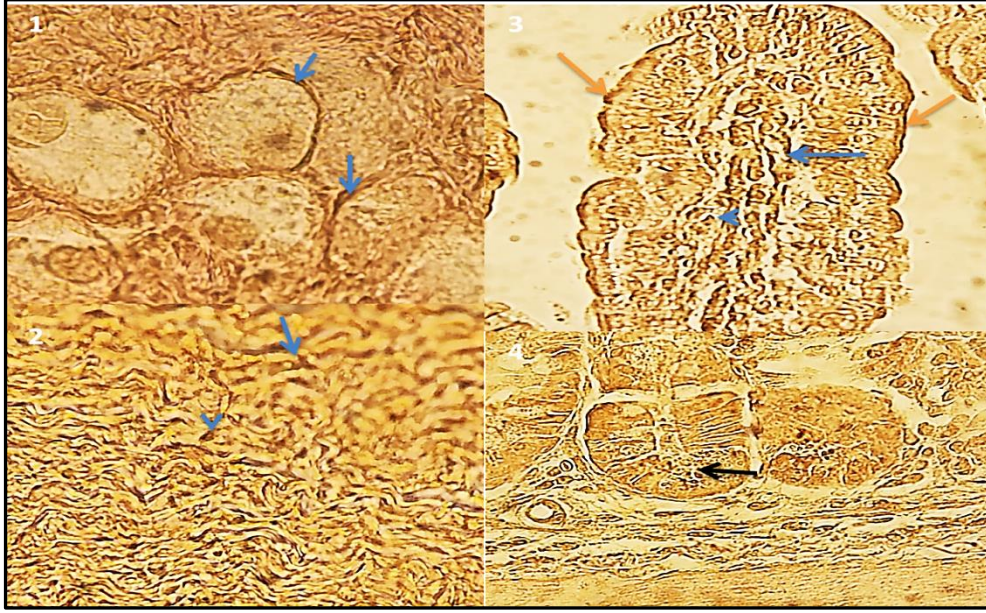
كما يمكن تصنيف الصبغات تبعاً لميل مكونات الخلية لامتصاصها إلى:

الصبغات النووية: (Nuclear stains) وهي التي تميل إلى صبغ النواة.

الصبغات السيتوبلازمية: (Cytoplasmic stains)⁽⁹⁵⁾ وهي التي تصبغ السيتوبلازم نظراً لطبيعته القاعدية، مما يجعله أكثر ميلاً لامتصاص الأصباغ الحامضية.

وبناءً على ما سبق، يمكن القول إن عملية التصبيغ لا تقتصر على إضفاء اللون فحسب، بل تُعد أداة أساسية لتحديد البنى الخلوية والتمييز بين مكوناتها بدقة، وهو ما يعزز من القيمة التشخيصية والبحثية في الدراسات النسيجية. وانطلاقاً من هذا الدور المحوري للأصباغ التقليدية في المجال النسيجي والتشخيصي، برزت الحاجة إلى تطوير أصباغ جديدة ذات خصائص محسنة وتطبيقات متعددة، ومن بينها صبغات الأزو الحديثة التي أثبتت فعاليتها في مجالات بحثية وحيوية متقدمة.

من خلال تفاعلات الازدواج الأحادي للأزو (monoazo-coupling) تم ربط الإيميدازول (H-imidazol) و4،2-ثنائي كلورو أنيلين مع 4-أمينو أسيتوفينون لتكوين صبغتين جديدتين من الأزو. تم تأكيد تراكيب هذه الصبغات باستخدام أطياف الامتصاص الإلكترونية في مناطق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)، أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (¹H-NMR) كما جرى اختبار هذه الصبغات كحساسات كيميائية لـ pH، حيث أظهرت حساسية عالية في مدى pH = 3-9 مع انزياح ملحوظ في الطول الموجي تجاوز 85nm وقد تبين أن هذه الحساسات قابلة للعكس بشكل كامل، وهو أمر مهم للتطبيقات العملية. إضافة إلى ذلك، استُخدمت المركبات المحضرة في اختبارات التصوير الحيوي (bioimaging) لخلايا مبيض الفأر باستخدام المجهر الفلوري، وأظهرت نتائج واعدة كعوامل فعالة في صبغ الخلايا⁽⁹⁶⁾.



الشكل (33-1) مقطع نسيجي للمبيض (1,2) والرحم والامعاء الدقيقة (3,4) للفران المتصبغة بصبغة IDPE

3-1-7-1: فحوصات حيوية وسمية الخلايا بطريقة (MTT)

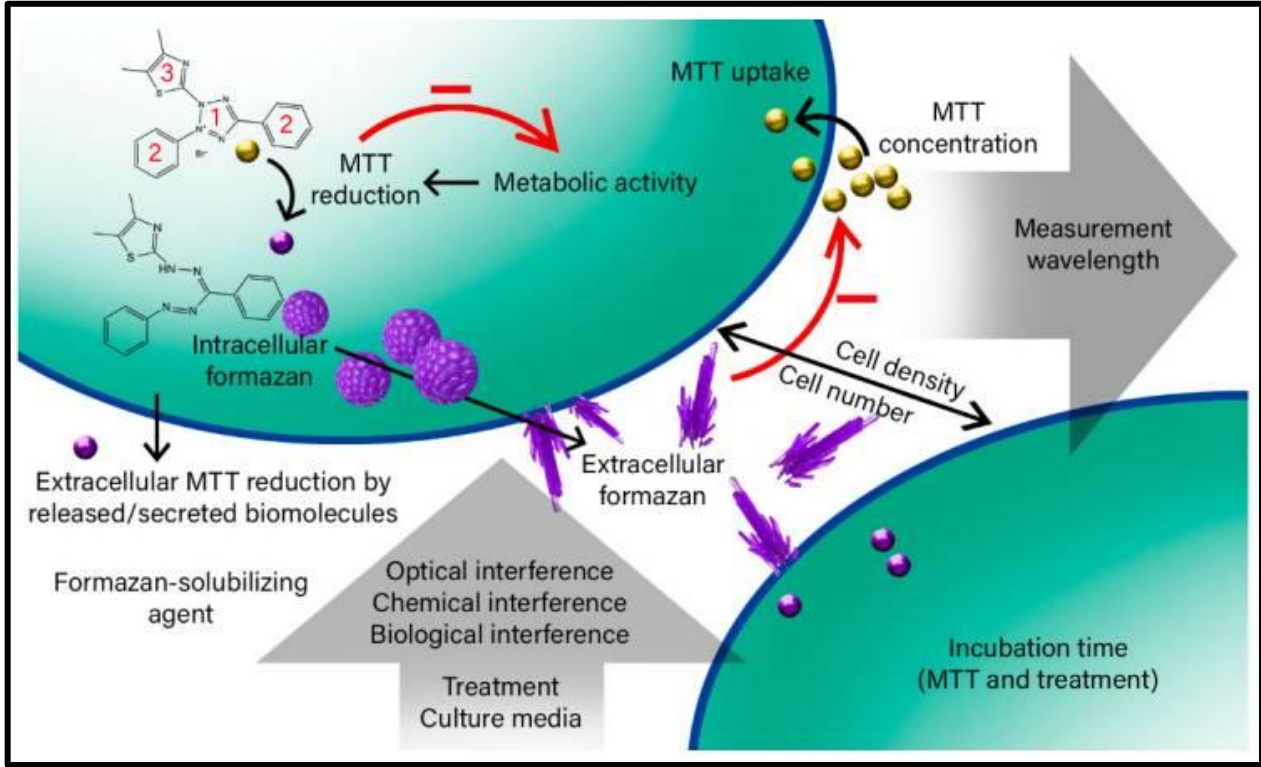
Cell viability and cytotoxicity Assays by (MTT)

كاشف MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide) هو ملح تترازوليوم أحادي يحتوي على حلقة تترازول رباعية مشحونة إيجابياً تتألف من أربعة ذرات نيتروجين، محاطة بثلاث حلقات عطرية تتضمن جزيئين من الفينيل وحلقة ثيازولية واحدة. يؤدي اختزال MTT إلى تحلل الحلقة الأساسية للتترازول وتكوّن جزيء فورمازان بنفسجي-أزرق غير قابل للذوبان في الماء⁽⁹⁷⁾. يمكن لكاشف MTT المرور عبر غشاء الخلية وكذلك الغشاء الداخلي للميتوكوندريا في الخلايا الحية، على الأرجح بسبب شحنته الموجبة وبنيته الدهنية المحبة للدهون⁽⁹⁸⁾ (lipophilic)، ويتم اختزاله إلى فورمازان بواسطة الخلايا النشطة أيضاً. الطبيعة الكروموجينية لهذا التفاعل الكيميائي التأكسدي توفر قياساً لونياً لإنتاج الفورمازان داخل الخلية، والذي استند إليه تطوير اختبار MTT بواسطة Mosmann وآخرون⁽⁹⁹⁾ في عام 1983. وبناءً على ذلك، يتمتع الاختبار بفائدة واسعة كأداة لتقييم النشاط الأيضي للخلايا. ومع ذلك، فقد تم توسيع استخدامه بشكل متزايد لاستنتاج عمليات ثانوية أو حالات الخلايا، مثل قابليتها للحياة.

عادةً ما يُجرى اختبار MTT بعد عدة ساعات من حضانة الخلايا مع كاشف MTT يلي ذلك إذابة الفورمازان غير القابل للذوبان في الماء باستخدام مذيب مناسب مثل ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) بعد إذابة الفورمازان، يتم قياس امتصاص الضوء بواسطة قارئ لوحة دقيقة (microplate reader)، حيث تُسجل الكثافة البصرية (OD) عند طول موجي محدد (حوالي 570 نانومتر) يكون فيه الفورمازان الناتج

Introduction

عن اختزال MTT أكثر امتصاصًا مقارنة بالمواد الأخرى. تُفترض أن قيم OD المقاسة تعكس تركيز الفورمازان المتكوّن، وبالتالي مستوى اختزال MTT داخل الخلايا. وقد شكّل هذا المبدأ الأساس الذي اعتمد عليه اختبار MTT لأكثر من أربعة عقود كأداة شائعة لتقييم تكاثر الخلايا، وقابليتها للبقاء، وسمية الأدوية الخلوية، بالإضافة إلى النشاط الميتوكوندري والأليضي للخلايا.



المخطط (4-1) الآلية التوضيحية لفحص MTT حيث يتم اختزال ملح التترازوليوم (MTT) بواسطة الإنزيمات الخلوية النشطة أيضًا لتكوين بلورات الفورمازان البنفسجية، والتي تستخدم كمؤشر على حيوية وعدد الخلايا.

وانطلاقًا من أهمية اختبار MTT في دراسة السمية الخلوية وتقييم فعالية المركبات الجديدة، فقد استخدم هذا الاختبار على نطاق واسع مع الأصباغ والمعادن الفلزية ذات النشاط البيولوجي. ويُعدّ من أبرز الأمثلة على ذلك دراسة الصبغات المشتقة من الكوينولين ومعدّاتها.

تم تحضير صبغة أزو مشتقة من الكوينولين من خلال تفاعل الأزواج بين ملح الديازونيوم المشتق من 3-أمينوبيريدين و8-هيدروكسي كوينولين. جرى تشخيص الصبغة (PAHQ) باستخدام التحليل الدقيق للعناصر، مطيافية الكتلة، وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) تم تحضير معقدات الصبغة بنسبة مولية 1:2 (ليكاند:فلز)، وشخصت بواسطة التحليل الدقيق للعناصر، أطياف الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، التوصيلية المولارية، والقابلية المغناطيسية. أشارت بيانات الأشعة تحت الحمراء إلى أن الصبغة تعمل كليكند ثنائي السن عبر ذرة الأوكسجين الفينولي بعد نزع بروتونها، وذرة النيتروجين في مجموعة الأزوميثين للكوينولين. كما أظهرت الأطياف وجود جزيئات ماء

Introduction

مرتبطة بالمعقدات. أظهرت الصبغة (PAHQ) ومعقداتها نشاطاً بيولوجياً عالياً ضد أنواع مختلفة من البكتيريا والفطريات. كما أظهر الليكاند (PAHQ) ومعقد الزنك فعالية سمية مرتفعة ضد خلايا سرطان الثدي (MCF-7)، مع فرق كبير بين قيم IC50 للخلايا السرطانية والخلايا السليمة⁽¹⁰⁰⁾، وقد جرى تقييم هذه السمية باستخدام اختبار MTT الذي أتاح التحقق من مستوى النشاط الأيضي للخلايا ومعرفة التأثير الانتقائي لهذه المركبات.

8-1: الهدف من الرسالة:

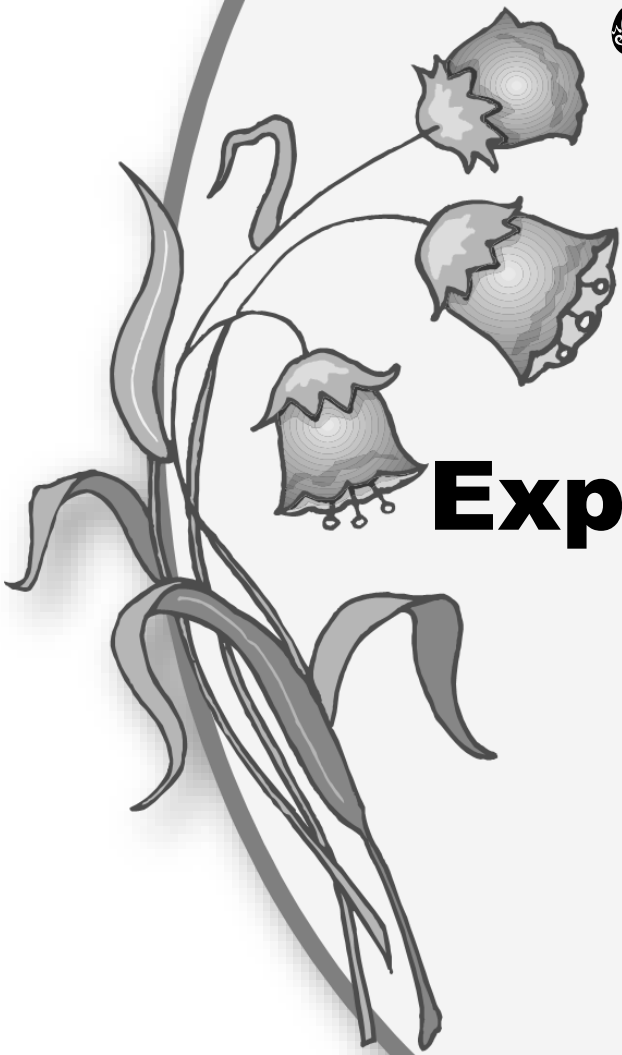
هدفت الرسالة الى:

1. تحضير ليكاندين ازو جالكون $[(2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one]$
 $[3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl)phenyl)diazenyl)-1H-inden-1-one]$ المشتقين من 4-Amino acetophenone
2. تحضير معقدات الكوبلت والنيكل والنحاس والبلاديوم والذهب مع الليكند الأول والثاني وذلك لأهمية هذه المركبات واستعمالها في العديد من المجالات اهمها المجال الطبي.
3. دراسة التركيب البلوري والحجم البلوري لليكاندين المحضرين ومعقداتهما باستعمال تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) .
4. دراسة السلوك الكيميائي والفيزيائي والبنائي لهذا النوع من الليكاندين المحضرين ومعقداتهما الفلزية وتشخيصهم بالوسائل الطيفية وتسجيل ودراسة اطياف كل من الاشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) واطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطياف الكتلة (Mass Spectra) وطياف البروتون النووي المغناطيسي (^1H-NMR) وايضاً معززة بنتائج الحساسية المغناطيسية والتي تساعد على اقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات المحضرة.
5. دراسة قابلية الليكاندين المحضرين مع معقداتهما الفلزية على تصبغ بعض الانسجة الحيوية متمثلة بتصبيغ نسيج الامعاء الدقيقة للدجاج.
6. دراسة تأثير الليكاند (BHNDPPP) ومعقد الذهب على خلايا السرطان المصابة اذ تمت دراسة خط الخلايا المصابة بسرطان الثدي MCF-7 .
7. استخدام اصابع الازو مع بعض معقداتها المحضرة في امكانية الكشف عن بصمات الأصابع المخفية .

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental



2 :-الجزء العملي Experimental part

أجريت التجارب وحضرت المحاليل جميعها بعد ان غسلت الأدوات الزجاجية باستخدام الماء المقطر (Distilled Water) والايثانول وبعد ذلك تم تجفيفها بالافون تحت درجة 50م⁰.

1-2- المواد المستعملة Using Materials

استُعملت مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة من شركات عديدة، والجدول (1-2) يوضح المواد الكيميائية المستعملة في البحث والشركات المنتجة والمصنعة لها ودرجة نقاوتها والصيغ الكيميائية لها.

الجدول (1-2)

المواد الكيميائية المستعملة وصيغتها الكيميائية ونقاوتها والشركات المجهزة لها

No	Nam	Structure Formula	Company	Purity%
1	4-Aminoacetophenone	C ₈ H ₉ NO	MERCK	MERCK
2	6-Bromo-2-naphthol	C ₁₀ H ₇ BrO	Macklin	Macklin
3	1,3-Indandione	C ₉ H ₆ O ₂	Macklin	Macklin
4	4-Isopropylbenzaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
5	Ammonia	NH ₃	Scharlu	Scharlu
6	Tetrachloroauric(III) acid	HAuCl ₄	Sigma	Sigma
7	Cobalt(II)chloride hexahydrat	CoCl ₂ .6H ₂ O	Ridel-deHaën	Ridel-deHaën
8	Copper(II) chloride dihydrate	CuCl ₂ .2H ₂ O	MERCK	MERCK
9	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	C ₂ H ₆ SO	B.D.H	B.D.H
10	Ethanol absolute (EtOH)	C ₂ H ₅ OH	Scharlu	Scharlu
11	Hydrochloric acid (37%)	HCl	B.D.H	B.D.H
12	Palladium (II) Chloride	PdCl ₂	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
13	Sodium hydroxide	NaOH	B.D.H	B.D.H
14	Sodium nitrite	NaNO ₂	B.D.H	B.D.H
15	Nickel(II) chloride hexahydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	MERCK	MERCK
17	Disilled water	H ₂ O	_____	_____

2-2- الأجهزة المستعملة Instruments الجدول (2-2)

يوضح الأجهزة المستعملة في البحث والشركات المصنعة لها.

ت	اسم الجهاز	نوعه
1	الميزان الكهربائي	Sartorius GMBH
2	المسخن الكهربائي ذو المحرك المغناطيسي	Lab Tech
3	المجفف الكهربائي	Oven
4	جهاز قياس درجة الانصهار	Stuart digital melting point/SMP3
5	جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية	Uv-1650 PCUV-Visible Spectrophotometer
6	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	Infrared Spectrophotometer
7	مطيافية الكتلة	Shimadzu Agilent Technologies 5973C
8	جهاز حيود الأشعة السينية	Bestic Germany Aluminum
9	جهاز مطيافية بروتون الرنين النووي المغناطيسي	Bruker 400 Spec MHZ
10	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	Cond720 (wtw)
11	جهاز كشف طبعة الاصابع	CRIMSCOPE –UV-CS-16-500
12	جهاز مقارنة طبقات الاصابع	FX10AC

Electrical Balance 1-2-2- الميزان الكهربائي

تم ضبط ومعايرة الميزان الكهربائي ذي الاربع مراتب عشرية من نوع Sartorius GMBH الموجود في قسم الكيمياء -كلية العلوم -جامعة القادسية، لقياس كتل المواد المستعملة لتحضير الليكاندين ومعداتها في القياسات الطيفية أيضا.

2-2-2-المسخن الكهربائي ذو المحرك المغناطيسي

Hot Plate with Magnetic Stirrer

تم استعمال المسخن الكهربائي ذي المحرك المغناطيسي في تحضير الليكاندين ومعداتها الفلزية الصلبة وكان الجهاز من نوع Lab Tech الموجود في قسم الكيمياء . كلية العلوم . جامعة القادسية.

3-2-2- المجفف الكهربائي Oven

استعملنا المجفف الكهربائي لتجفيف الزجاجات المستعملة في تحضير الليكاندين ومعداتها الفلزية الصلبة وكان الجهاز من نوع Lab Tech الموجود في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة القادسية.

2-2-4- جهاز قياس درجة الانصهار Melting point Measurement

قيست درجة الانصهار للمركبات الصلبة المحضرة وذلك باستعمال جهاز Stuart Digital Melting Point-SMP3 الموجود في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة القادسية.

2-2-5- جهاز طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-Vis

Spectrophotometer

قيست أطيايف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاندين ومعدناتها الفلزية باستعمال UV 1650 PCUV - VIS SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU الموجود في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة القادسية.

2-2-6- جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

قيست اطيايف الاشعة تحت الحمراء لليكاندين المحضرين ومعدناتها الفلزية في حالتها الصلبة وذلك من خلال مزجهم مع مادة بروميد البوتاسيوم KBr للحصول على أقراص للمواد المفحوصة جاهزة للفحص باستعمال جهاز BRUKER FT-IR TENSOR 27 Infrared Spectrophotometer الموجود في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة القادسية.

2-2-7- مطيافية الكتلة Mass Spectrophotometer

قيست اطيايف الكتلة لليكاندين المحضرين ولمعدناتها باستعمال جهاز Agilent Shimadzu Technologies 5973C الموجود في جامعة كاشان - الجمهورية الاسلامية الإيرانية.

2-2-8- جهاز حيود الاشعة السينية X-Ray Diffraction

تم استعمال تقنية الانحراف للاشعة السينية لمعرفة الطبيعة البلورية للمركبات المحضرة اذا تنحرف بزوايا محددة ومن ثم معرفة الخواص والاشكال البلورية لهم ومعرفة المسافة بين البلورات كما تم قياس الحجم البلوري باستعمال معادلة شيرر (Schirrer) وتم القياس باستعمال جهاز Bestic Germany Aluminum في جامعة كاشان - الجمهورية الاسلامية الإيرانية. $T = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos(\theta))$

حيث:

T = حجم الحبيبة النانوية

K = ثابت عديم الوحدة ويعتمد على شكل البلورة وغالبا ما يكون بحدود 0.9

β = عرض القمة عند متوسط الارتفاع / θ .. زاوية براغ / λ . الطول الموجي (نانومتر).

9-2-2- جهاز مطيافية بروتون الرنين النووي المغناطيسي

¹H-NMR Spectrophotometer

قيست اطياف الرنين النووي المغناطيسي لليكاندين المحضرين وبعض من معقداتها الفلزية باستعمال جهاز Bruker 400 MHz Spectrophotometer الموجود في جامعة اصفهان -الجمهورية الاسلامية الايرانية ، باستعمال (DMSO-d6) كمذيب و TMS كمرجع قياسي.

10-2-2- قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية

Molar Conductivity Measurements

تمت قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمحاليل المحضرة للمعقدات الفلزية باستعمال جهاز Cond.720 (WTW) الموجود في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة القادسية.

11-2-2- جهاز كشف طبعة الأصابع CRIMSCOPE –UV-CS-16-500

تم اظهار طبعة الاصابع باستخدام الجهاز اعلاه الذي يستخدم لكشف اثار طبعات الاصابع المخفية يوجد الجهاز في مديرية تحقيق الادلة الجنائية في بابل.

12-2-2- جهاز مقارنة طبعات الأصابع FX10AC

تم استخدام الجهاز أعلاه للمقارنة بين طبعات اصابع قياسية والطبقات التي تم اظهارها بواسطة الليكاند (HPDIO) وبعض معقداته يوجد الجهاز في مديرية الأدلة الجنائية في بابل.

3-2: تحضير الليكاندان : (HPDIO) (BNDPO)

1-3-2- تحضير الليكاند الأول (BNDPO)

(2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one

تم تحضير هذا الليكاند بثلاث خطوات .

الخطوة الأولى: تحضير ملح الديازونيوم

1- وزن وأذيب 0.33g (0.002mol) من 4-aminoacetophenone في (15ml) ماء و (3ml) HCl المركز ثم برد محلول المزيج الى (0) درجة مئوية .

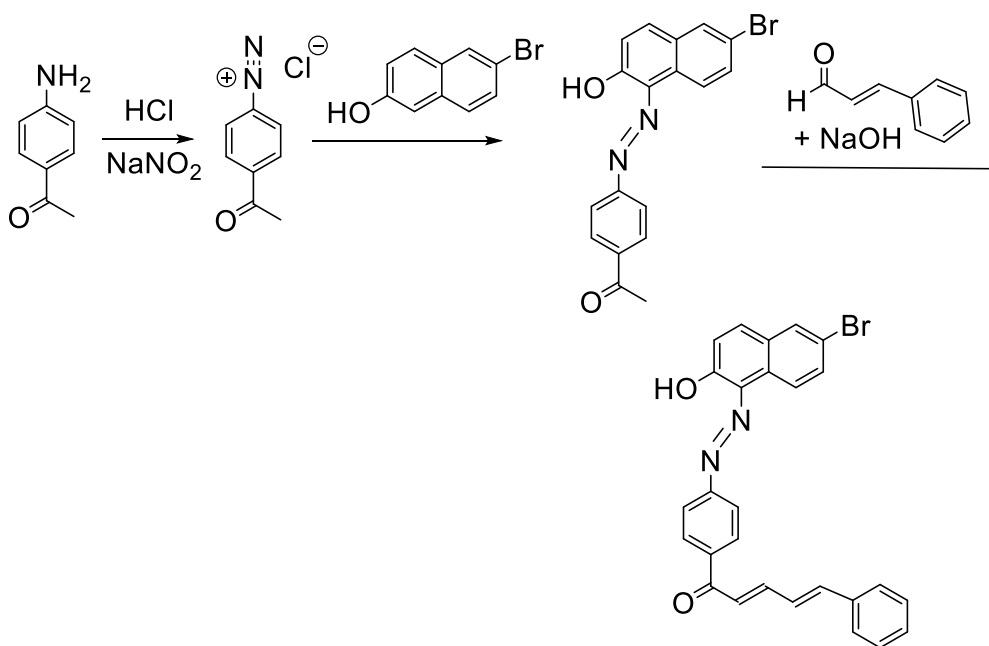
2- اذيب 0.138g (0.002mol) من نترات الصوديوم NaNO₂ في (5ml) ماء مقطر مع تبرّد المحلول الناتج باستخدام ثلج الماء المقطر الى (0) درجة مئوية وتم اضافته الى محلول المحضر في الخطوة رقم (1) بصورة تدريجية لمدة نصف ساعة مع التحريك والمحافظة على درجة حرارة منخفضة عند (0) درجة مئوية وترك المحلول لمدة ساعة لاتمام عملية الازوتة .

الخطوة الثانية : خطوة الازدواج

اذيب 0.41g (0.002mol) من مادة 6-Bromo-2-naphthol في (50ml) من الكحول الايثيلي في بيكر مناسب وثم اضيف الية محلول محضر من اذابة 0.7 g (0.0175mol) NaOH في (5ml) ماء مقطر ثم اضافة المحلول المحضر في الخطوة الاولى (محلول ملح الديازونيوم) الى محلول الخطوة الثانية مع التحريك لمدة ساعتين فلو حظ تلون المحلول باللون الأحمر و تُترك لليوم التالي ثم رشح الراسب وغسل بالماء المقطر عدة مرات.

الخطوة الثالثة:

تم إذابة 0.4g (0.002mol) من صبغة 6-Bromo-2-naphthol المحضرة مسبقاً في (20 ml) من الكحول الإيثيلي النقي، للحصول على محلول متجانس في وعاء منفصل، تم إذابة 5g (0.125mol) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في (10ml) من الماء المقطر، وتم تبريد المحلول بعد تمام الذوبان. بعد ذلك، أُضيف (0.15ml) من مركب Cinnamaldehyde الى محلول الصبغة مع التحريك ثم أُضيف محلول NaOH البارد تدريجياً إلى المزيج السابق، مع الاستمرار في التحريك. وُضع المزيج تحت التحريك المغناطيسي عند درجة حرارة 80°C لمدة أربع ساعات، حيث لوحظ تحوّل لون المحلول إلى البنفسجي الغامق. تُرك المزيج طوال الليل بدرجة حرارة الغرفة، قبل الترشيح تم إضافة قطرات من حامض الهيدروكلوريك المركز HCl ثم رُشح الراسب الناتج وغُسل عدة مرات باستخدام الماء المقطر لإزالة الشوائب.



المخطط (1-2) مخطط تحضير الليكاند (BNDPO)

2-3-2- تحضير الليكاند الثاني (HPDPI)

3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl)phenyl)diaz-enyl)-1H-inden-1-one

تم تحضير هذا الليكاند بثلاث خطوات.

الخطوة الأولى: تحضير ملح الديازونيوم

- 1- وزن وأذيب 0.33g (0.002mol) من 4-aminoacetophenone في (15ml) ماء و (3ml) HCl المركز ثم تبريد محلول المزيج الى (0) درجة مئوية .
- 2- اذيب 0.138g (0.002mol) من نترات الصوديوم NaNO_2 في (5ml) ماء مقطر مع تبرّد المحلول الناتج باستخدام ثلج الماء المقطر الى (0) درجة مئوية وتم اضافته الى محلول المحضر في الخطوة رقم (1) بصورة تدريجية لمدة نصف ساعة مع التحريك والمحافظة على درجة حرارة منخفضة عند (0) درجة مئوية وترك المحلول لمدة ساعة لأتمام عملية الازوتة .

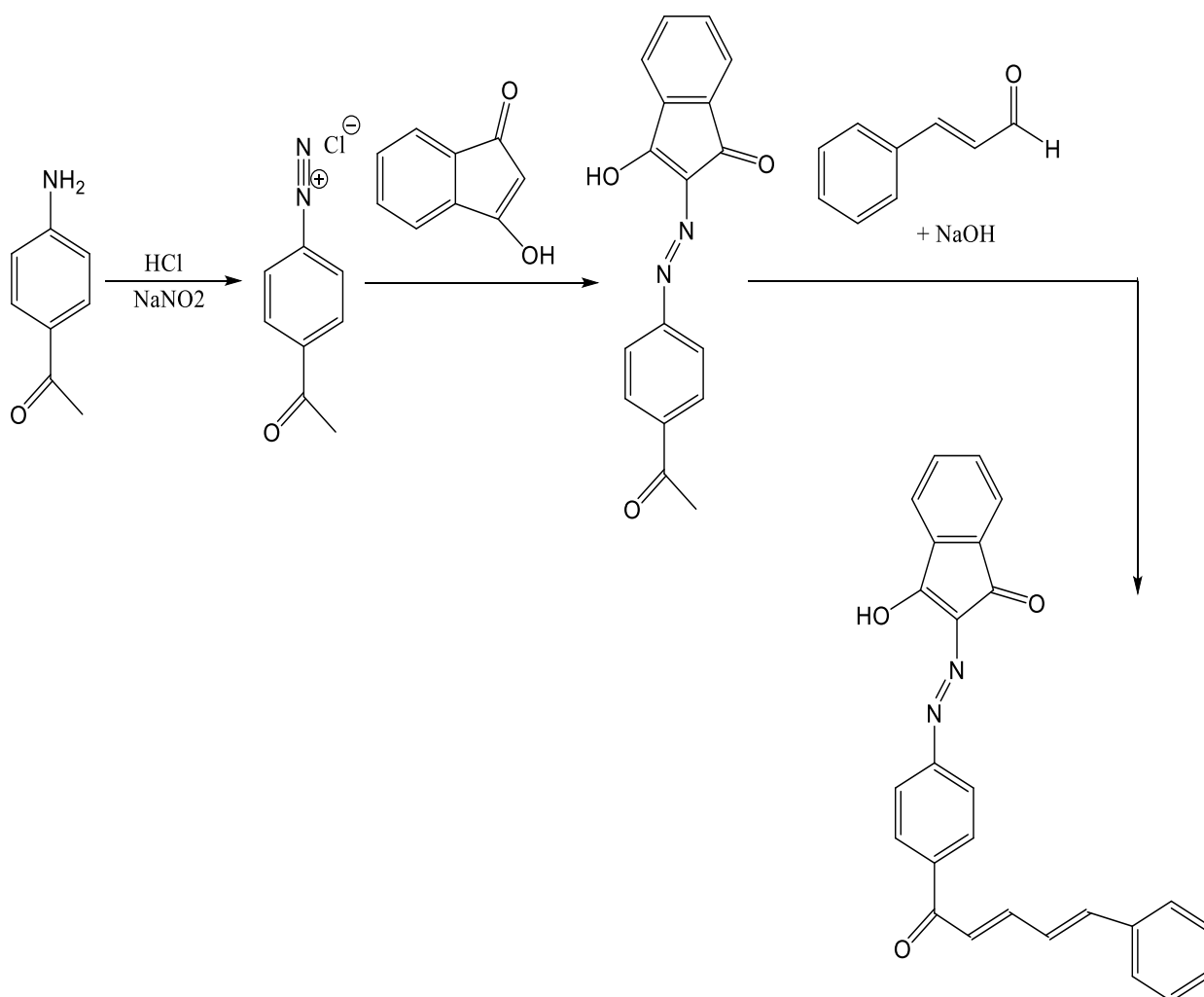
الخطوة الثانية : خطوة الازدواج

اذيب 0.26g (0.001mol) من مادة 1,3-Indandione في (50ml) كحول الايثيل ثم اضيف الية محلول محضر من اذابة 0.7g (0.0175mol) NaOH في (5ml) ماء مقطر مع التبريد الى (0) درجة مئوية. تم اضافة محلول الخطوة الاولى (محلول ملح الديازونيوم) الى محلول اندانديون وبشكل تدريجي لمدة ساعتين مع التحريك المستمر والتبريد فلو حظ تلون المحلول باللون(البنّي الفاتح) وترك الى اليوم التالي ثم رشح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر.

الخطوة الثالثة :

تم اذابة 0.4g (0.002mol) غرام من صبغة الإنداندايون المحضرة سابقاً في (20ml) من الكحول الإيثيلي النقي. في وعاء منفصل، تم اذابة 5g (0.125mol) من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في (10ml) من الماء المقطر، ثم تُرك المحلول ليبرد تمامًا. بعد ذلك، أُضيف (0.15ml) من مركب cinnamaldehyde الى محلول الإنداندايون. ثم تم إضافة محلول NaOH البارد تدريجيًا إلى الخليط الناتج، مع التحريك المستمر.

وُضع المزيج تحت التحريك الميكانيكي عند درجة حرارة 80°C لمدة أربع ساعات، حيث لوحظ تغيير لون المحلول إلى اللون القهوائي الداكن بعد الانتهاء، تُرك المزيج في درجة حرارة الغرفة حتى اليوم التالي. قبل إجراء عملية الترشيح، أُضيفت عدة قطرات من حمض الهيدروكلوريك المركز HCl لتعديل درجة الحموضة. ثم تم ترشيح الراسب الناتج وغسله عدة مرات بالماء المقطر لإزالة الشوائب.



مخطط رقم (2-2) مخطط تحضير الليكاند (HPDIO)

4-2: تحضير محاليل الليكاندين:

تم تحضير محاليل الليكاندات وذلك بأذابة (0.0264g) من الليكاند (BNDPO) في (50ml) من كحول الايثانول واكمل الى الحجم المطلوب للحصول على تركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) واذابة (0.0270g) من الليكاند (HPDIO) في (50ml) من كحول الايثانول واكمل الى الحجم المطلوب للحصول على تركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) من هذا الليكاند.

5-2: تحضير محاليل الاملاح الفلزية :

تم إذابة الكميات المطلوبة من أملاح الفلزات (الكوبلت، النيكل، والبلاديوم والنحاس ثنائية التكافؤ بصيغة كلوريد الفلز) في (10ml) من الماء المقطر، مع إضافة بضع قطرات من حمض الهيدروكلوريك المركز (HCl) إلى محلول كلوريد البلاديوم، وتمت عملية التسخين لمدة عشر دقائق لضمان اكتمال الذوبان. بعد ذلك، تم إذابة الكمية المحسوبة من ملح ذهب (III) في (5ml) من الإيثانول، ثم تم استكمال الحجم الكلي

إلى (50ml) للحصول على تركيز نهائي مقداره ($1 \times 10^{-3} M$) وذلك لغرض الحسابات المتعلقة بالنسبة المولية.

6-2: النسبة المولية :

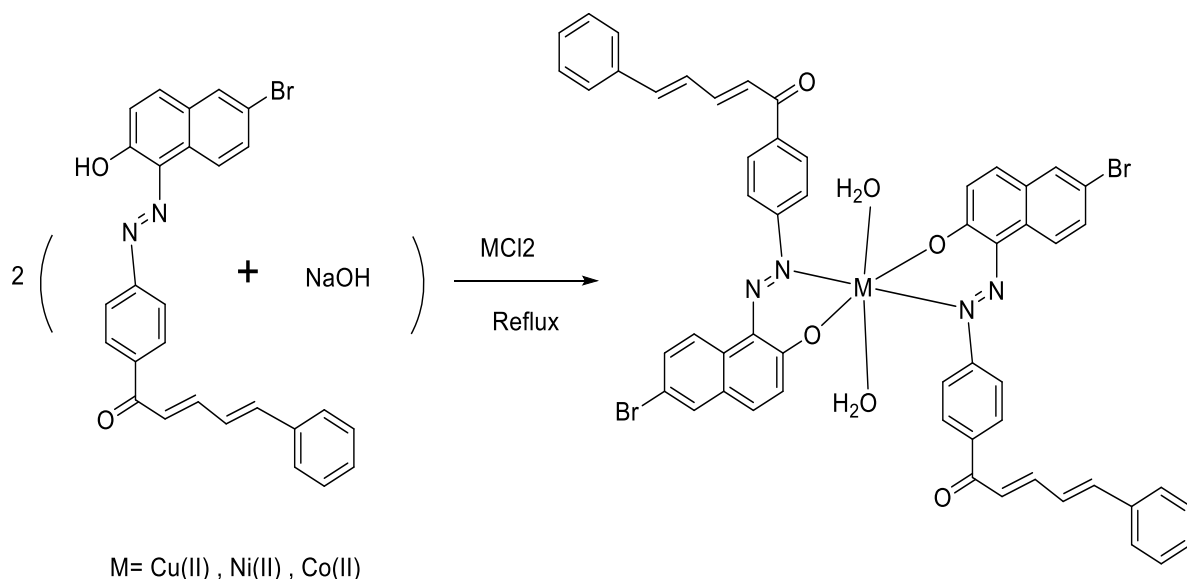
تم تحديد النسبة المولية بين الفلز والليكاند (M:L) باستخدام طريقة النسبة المولية وذلك من خلال قياس الامتصاصية المولارية لمجموعة من محاليل المعقدات عند أطوالها الموجية العظمى الخاصة بكل معقد. احتوت هذه المحاليل على تركيز ثابت من محلول الفلز ($1 \times 10^{-3} M$) ، في حين تم تغيير حجم محلول الليكاند ذي التركيز ($1 \times 10^{-3} M$) تدريجيًا . بعد كل إضافة من محلول الليكاند إلى الحجم الثابت من محلول الفلز، تم قياس الامتصاصية وتسجيلها. تم بعد ذلك رسم منحنيات بيانية بوضع الامتصاصية المقاسة على المحور الرأسي (الصادي)، ونسبة حجم الليكاند إلى حجم الفلز على المحور الأفقي (السيني). أخذت نقطة التقاطع العظمى للمنحني كدلالة على النسبة المولية المثلى بين الفلز والليكاند في تكوين المعقد.

7-2: تحضير المعقدات الفلزية الصلبة مع الليكاند (BNDPO) :

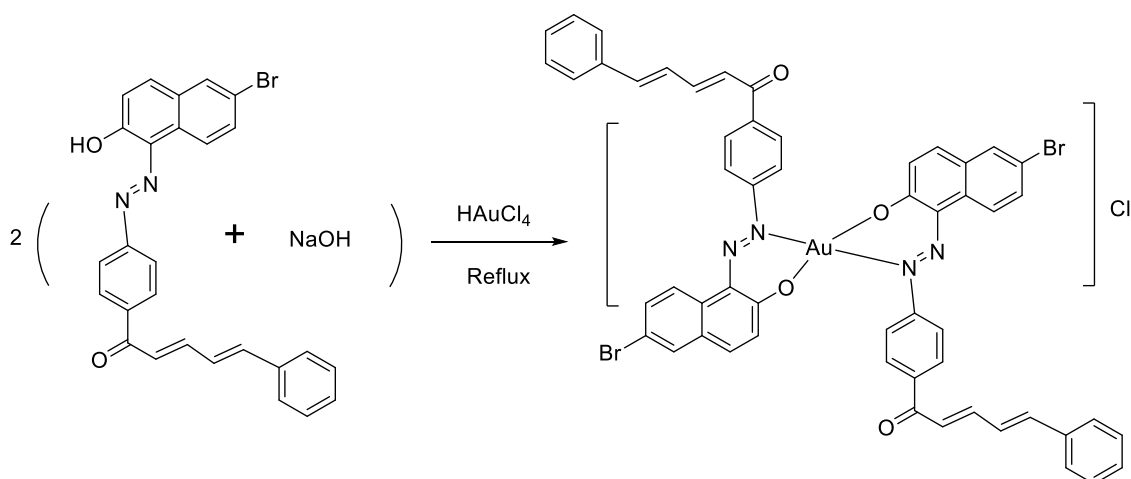
تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (BNDPO) وسجلت بعض خصائصها الفيزيائية في الجدول رقم (3-2)

1-7-2: تحضير معقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (BNDPO)

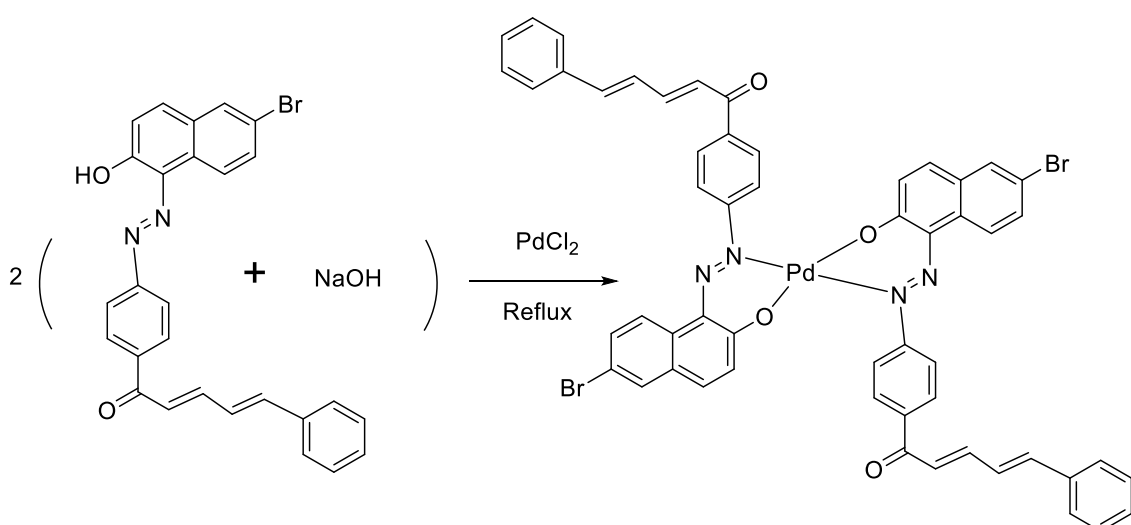
تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة حسب المخطط رقم (3-2) ورقم (4-2) ورقم (5-2)



المخطط رقم (3-2) مخطط تحضير معقدات الليكاند (BNDPO)



المخطط رقم (4-2) مخطط تحضير معقد الذهب $[Au(BNDPO)_2]Cl$



المخطط رقم (5-2) مخطط تحضير معقد البلاتينوم $[Pd(BNDPO)_2]$

$[Pd(BNDPO)_2]$

1-1-7-2: تحضير معقد البلاتينوم (II)

حضر هذا المعقد بإذابة 0.1g (0.0005 mol) من كلوريد البلاتينوم (II) $(PdCl_2 \cdot 2H_2O)$ في 15 ml ماء مقطر مع إضافة قطرات من حامض الهيدروكلوريك المخفف والتسخين لمدة عشر دقائق لأتمام الإذابة وتم إذابة (0.48 g) (0.001) من الليكاند (BNDPO) في (20) من كحول الايثيل والمضاف اليه محلول قاعدي من (NaOH) (0.04g) (0.001mol) المذابة في 10ml ماء ثم إضافة محلول الليكاند إلى محلول ملح البلاتينوم مع التحريك المستمر وباستعمال جهاز مكثف لمدة ساعتين لأتمام التفاعل وبنسبة مولية فلز ليكاند (2:1) وبدرجة حرارة (60-70) درجة مئوية تم ملاحظة تكون راسب بنفسجي داكن ، وترك لليوم التالي ثم رشح وغسل بالماء المقطر لأكثر من مرة وجفف وتم حساب النسبة المئوية وسجلت درجة الانصهار له كما موضح في الجدول (3-2).

[Ni(BNDPO)₂(H₂O)₂]

2-1-7-2: تحضير معقد النيكل (II)

حضر هذا المعقد بإذابة 0.06 g (0.0005mol) من (NiCl₂.6H₂O) كلوريد النيكل (II) سداسي ماء التبلور في (5mL) ماء مقطر، وتم إذابة 0.48 g (0.001mol) من الليكاند (BNDPO) في (25mL) من كحول الايثيل والمضاف اليه محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10mL ماء ثم إضافة محلول الليكاند إلى محلول ملح النيكل مع التحريك المستمر وباستعمال جهاز مكثف لمدة ساعتين لكامل التفاعل وبنسبة مولية فلز: ليكاند (2:1) وبدرجة حرارة (60-70) م ثم ملاحظة تكون راسب ذو لون بنفسجي غامق، وترك لليوم التالي ثم رشح وغسل بالماء المقطر لأكثر من مرة وجفف وتم حساب النسبة المئوية و سجلت درجة الانصهار له كما موضح في الجدول (3-2).

[Au(BNDPO)₂]Cl

3-1-7-2: تحضير معقد الذهب (III)

حضر هذا المعقد بإذابة 0.16g (0.0005mol) من (HAuCl₄) كلوريد الذهب (III) في 5mL من الماء، وتم إذابة 0.48 g (0.001mol) من الليكاند (BNDPO) في 25mL مل من كحول الايثيل والمضاف إليه محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10mL ماء ثم إضافة محلول الليكاند إلى محلول ملح الذهب مع التحريك المستمر. استخدم جهاز مكثف لمدة ساعتين لضمان التفاعل التام وبنسبة مولية فلز: الليكاند (2:1) وبدرجة حرارة (60-70)م. وبعد ذلك تم ملاحظة تكون راسب ذو لون ارجواني داكن ، وترك لليوم التالي ثم رشح وغسل بالماء المقطر لأكثر من مرة وجفف وتم حساب النسبة المئوية وسجلت درجة الانصهار له كما موضح في الجدول (3-2).

[CO(BNDPO)₂(H₂O)₂]

4-1-7-2: تحضير معقد الكوبلت (II)

حضر هذا المعقد بإذابة 0.12g (0.0005mol) من (CoCl₂.6H₂O) كلوريد الكوبلت (II) سداسي ماء التبلور في 5mL ماء مقطر، وتم إذابة 0.48 g (0.001mol) من الليكاند (BNDPO) في 25mL من كحول الايثيل والمضاف اليه محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10mL ماء ثم إضافة محلول الليكاند الى محلول ملح الكوبلت مع التحريك المستمر وباستعمال جهاز المكثف لمدة ساعتين لأكمل التفاعل وبنسبة مولية فلز: ليكاند (2:1) وبدرجة حرارة (60-70) م . وبعد ذلك تم ملاحظة تكون راسب بنفسجي محمر وترك لليوم التالي ثم رشح وغسل بالماء المقطر لأكثر من مرة وجفف وتم حساب النسبة المئوية وسجلت درجة الانصهار له كما موضح في الجدول (3-2).

[Cu (BNDPO)₂(H₂O)₂]

5-1-7-2: تحضير معقد النحاس

تم تحضير المعقد اعلاه بنسبة مولية [فلز : ليكاند] [2:1] وذلك من خلال اذابة (0.08g) (0.0005mol) من (CuCl₂.2H₂O) كلوريد النحاس ثنائي الهيدرات في 5mL من الماء المقطر وتم اذابة 0.48 g (0.001mol) من الليكاند (BNDPO) المذاب في 25mL من الايثانول مع التحريك المستمر ثم اضيف له محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10mL ماء ثم اضافة محلول الليكاند الى محلول ملح النحاس مع التحريك المستمر وباستعمال جهاز المكثف لمدة ساعتين لإتمام التفاعل وبدرجة حرارة (60-70) م ثم لاحظنا بعدها تكون راسب ذي لون ارجواني غامق ثم ترك لليوم الثاني رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر وقليل من الكحول الايثيلي ثم ترك ليجف بعدها تم حساب النسبة المئوية للناتج ودرجة انصهاره كما موضح في الجدول (3-2).

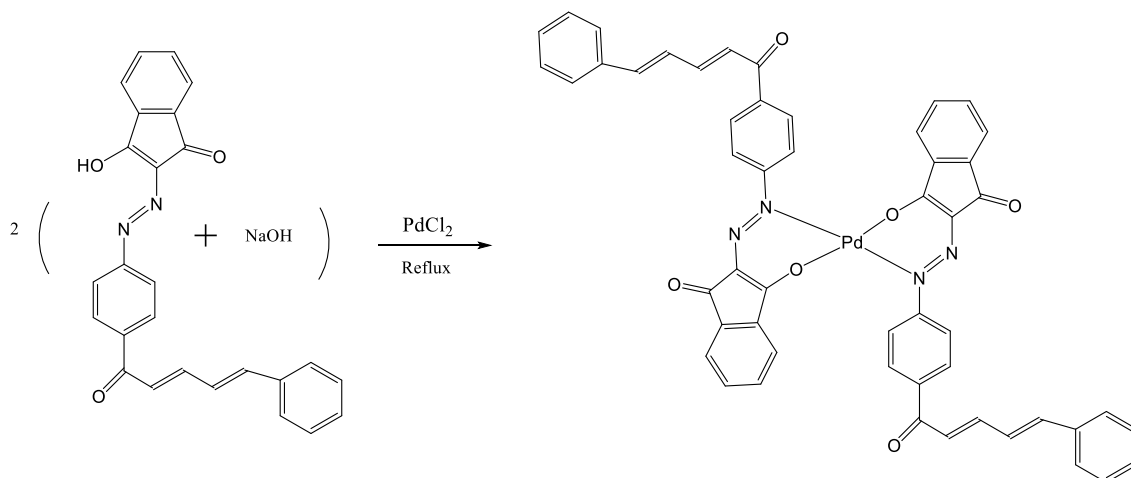
جدول (3-2)

بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة مع الليكاند (BHNDPPP)

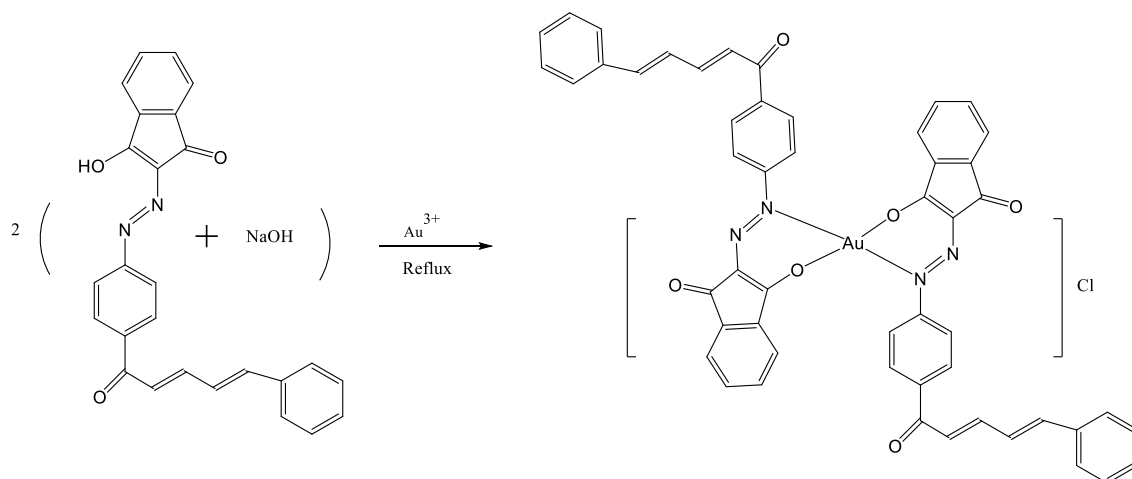
النسبة المولية L:M	النسبة المئوية للناتج	درجة الانصهار	اللون	المركبات	ت
-----	90	170-172	بنفسجي غامق	ليكاند BNDPO	1
2:1	77	300-302	بنفسجي داكن	[Pd(BNDPO) ₂]	2
2:1	70	286-288	بنفسجي غامق	[Ni(BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂]	3
2:1	75	292-294	ارجواني داكن	[Au(BNDPO) ₂] Cl	4
2:1	72	290-292	بنفسجي محمر	[CO(BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂]	5
2:1	79	284-286	ارجواني غامق	[Cu (BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂]	6

2-7-2: تحضير معقدات الفلزية الصلبة مع الليكاند (HPDIO)

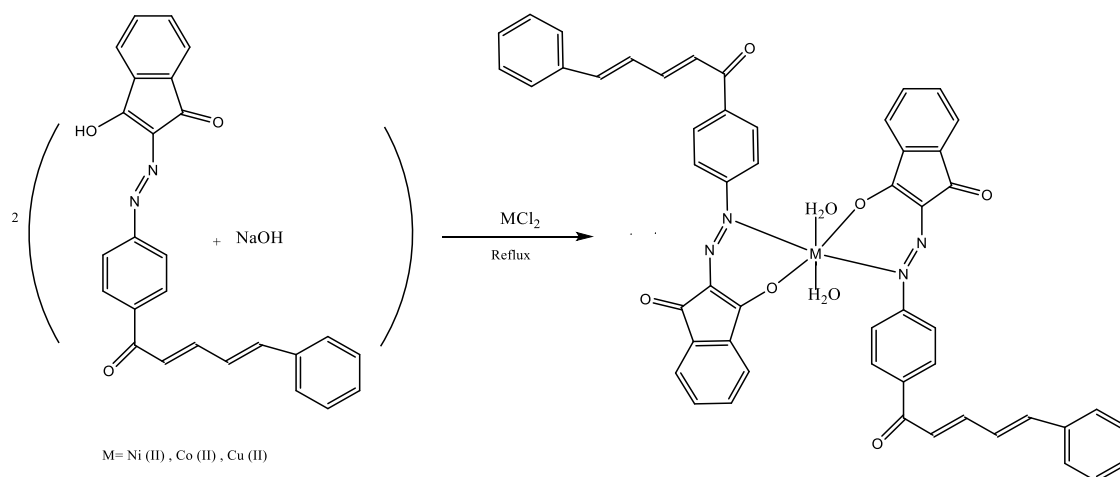
تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة لهذا الليكاند حسب المخطط رقم (6-2) ورقم (7-2) ورقم (8-2)



المخطط رقم (6-2) مخطط معقد البلاديوم [Pd(HPDIO)₂]



المخطط رقم (7-2) مخطط تحضير معقد الذهب $[Au(HPDIO)_2]Cl$



المخطط رقم (8-2) مخطط تحضير المعقدات لليكاند (HPDIO)

$[Ni(HPDIO)_2(H_2O)_2]$

1-2-7-2: تحضير معقد النيكل (II)

حضر هذا المعقد بأذابة 0.06 g (0.0005mol) من كلوريد النيكل (II) سداسي ماء التبلور في (5mL) ماء مقطر، وتم إذابة 0.48 g (0.001mol) من الليكاند (HPDIO) في (25mL) من كحول الايثيل والمضاف اليه محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10mL ماء ثم إضافة محلول الليكاند إلى محلول ملح النيكل مع التحريك المستمر وباستعمال جهاز مكثف لمدة ساعتين لكامل التفاعل وبنسبة مولية فلز: ليكاند (2:1) وبدرجة حرارة (60-70) م ثم تم ملاحظة تكون راسب ذو لون بني مسود وترك لليوم التالي ثم رشح وغسل بالماء المقطر لأكثر من مرة وجفف وتم حساب النسبة المئوية و سجلت درجة الانصهار له كما موضح في الجدول (4-2).

2-2-7-2: تحضير معقد الكوبلت (II) [Co(HPDIO)₂(H₂O)₂]

حضر هذا المعقد بإذابة 0.12g (0.0005mol) من (COCl₂.6H₂O) كلوريد الكوبلت (II) سداسي ماء التبلور في 5mL ماء مقطر، وتم إذابة 0.48g (0.001mol) من الليكاند (HPDIO) في 25mL من كحول الايثيل والمضاف الية محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10mL ماء ثم اضافة محلول الليكاند الى محلول ملح الكوبلت مع التحريك المستمر وباستعمال جهاز المكثف لمدة ساعتين لأتمام التفاعل وبنسبة مولية فلز: ليكاند (2:1) وبدرجة حرارة (60-70)م . وبعد ذلك تم ملاحظة تكون راسب بني غامق و ترك لليوم التالي ثم رشح وغسل بالماء المقطر لأكثر من مرة وجفف وتم حساب النسبة المئوية وسجلت درجة الانصهار له كما موضح في الجدول (4-2).

3-2-7-2: تحضير معقد البلاديوم (II) [Pd(HPDIO)₂]

حضر هذا المعقد بإذابة 0.1g (0.0005 mol) من كلوريد البلاديوم (II) (PdCl₂.2H₂O) في 15 mL ماء مقطر مع اضافة قطرات من حامض الهيدروكلوريك المخفف والتسخين لمدة عشر دقائق لأتمام الاذابة وتم إذابة (0.48 g) (0.001mol) من الليكاند (HPDIO) في (25mL) من كحول الايثيل والمضاف الية محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10ml ماء ثم إضافة محلول الليكاند إلى محلول ملح البلاديوم مع التحريك المستمر وباستعمال جهاز مكثف لمدة ساعتين لأتمام التفاعل وبنسبة مولية فلز ليكاند (2:1) وبدرجة حرارة (60-70) درجة مئوية تم ملاحظة تكون راسب ذو لون بنفسجي مسود ، وترك لليوم التالي ثم رشح وغسل بالماء المقطر لأكثر من مرة وجفف وتم حساب النسبة المئوية ،وسجلت درجة الانصهار له كما موضح في الجدول (4-2).

4-2-7-2: تحضير معقد الذهب (III) [Au(HPDIO)₂]Cl

حضر هذا المعقد بإذابة 0.16g (0.0005mol) من (HAuCl₄) كلوريد الذهب (III) في 5mL من الماء، وتم إذابة 0.48 g (0.001mol) من الليكاند (HPDIO) في 25mL مل من كحول الايثيل والمضاف إلية محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10mL ماء ثم إضافة محلول الليكاند إلى محلول ملح الذهب مع التحريك المستمر. استخدم جهاز مكثف لمدة ساعتين لضمان التفاعل التام وبنسبة مولية فلز: الليكاند (2:1) وبدرجة حرارة (60-70)م. وبعد ذلك تم ملاحظة تكون راسب ذو لون بني فاتح، وترك لليوم التالي ثم رشح وغسل بالماء المقطر لأكثر من مرة وجفف وتم حساب النسبة المئوية وسجلت درجة الانصهار له كما موضح في الجدول (4-2).

5-2-7-2: تحضير معقد النحاس (II) [Cu(HPDIO)₂(H₂O)₂]

تم تحضير المعقد اعلاه بنسبة مولية [فلز : ليكاند] [2:1] وذلك من خلال اذابة (0.08g) (0.0005mol) من (CuCl₂.2H₂O) كلوريد النحاس ثنائي الهيدرات في 5mL من الماء المقطر وتم

اذابة 0.48g (0.001mol) من الليكاند (HPDIO) المذاب في 25mL من الايثانول مع التحريك المستمر ثم اضيف له محلول قاعدي من (NaOH) 0.04 g (0.001mol) المذابة في 10mL ماء ثم اضافة محلول الليكاند الى محلول ملح النحاس مع التحريك المستمر وباستعمال جهاز المكثف لمدة ساعتين لإتمام التفاعل وبدرجة حرارة (60-70) م ثم لاحظنا بعدها تكون راسب ذي لون قهوائي فاتح ثم ترك لليوم الثاني رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر وقليل من الكحول الايثيلي ثم ترك ليجف بعدها تم حساب النسبة المئوية للناتج ودرجة انصهاره كما موضح في الجدول (4-2) .

جدول (4-2)

يوضح بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات الفلزية المحضرة مع الليكاند (HPDIO)

النسبة المولية L:M	النسبة المئوية للناتج %	درجة الانصهار °C	اللون	المركبات	ت
	90	274-276	قهوائي داكن	ليكاند (HPDIO)	1
2:1	67	286-288	بنّي مسود	[Ni(HPDIO) ₂ (H ₂ O) ₂]	2
2:1	79	296-298	بنّي غامق	[Co(HPDIO) ₂ (H ₂ O) ₂]	3
2:1	78	290-292	بنفسجي مسود	[Pd(HPDIO) ₂]	4
2:1	70	300-302	بنّي فاتح	[Au(HPDIO) ₂]Cl	5
2:1	72	294-296	قهوائي فاتح	[Cu(HPDIO) ₂ (H ₂ O) ₂]	6

8-2: القياسات الطيفية للمعقدات : Spectral measuermentes of complexes

تم تشخيص الليكاندين المحضرين مع معقداتهما الفلزية من خلال اطياف الاشعة تحت الحمراء FT-IR وسجلت الاطياف لليكاندين المحضرين ومعقداتهما الفلزية على شكل اقراص صلبة من KBr عند مدى (400-4000) وتم ايضا قياس اطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Visble) لمحاليل الليكاندين المحضرين مع معقداتهما الفلزية المذابة في (DMSO) بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) باستخدام خلايا كوارتز ذات ابعاد 1cm وتم القياس عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) كما تم دراسة طيف بروتون النووي المغناطيسي (^1H-NMR) لليكاندين (BNDPO) (HPDIO) مع معقدات النيكل والبلاديوم والذهب .

9-2: دراسة تأثير الاس الهيدروجيني (pH)

تم تحضير ثلاثة محاليل من الليكاندين وبتركيز (1×10^{-3}) لكل منهما عند قيم الاس الهيدروجيني (pH=2, pH=7, pH=12) وبإضافة قطرات من محلول حامض (HCl) ومحلول (NaOH) للحصول

على الـ (pH) المطلوب ومن ثم تم قياس الامتصاصية ودراسة الاطياف الالكترونية لكل من الليكاندين المحضرين عند الأوساط الحامضية والقاعدية والمتعادلة أعلاه.

10-2: قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Measurement

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية (Λm) لمحاليل المعقدات الفلزية في مذيب (DMSO) عند تركيز ($1 \times 10^{-3} M$) لكل عند درجة حرارة المختبر.

11-2: الحساسية المغناطيسية Magnetic susceptibility

تم اجراء قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات التي حضرت عند $25^\circ C$ وباستخدام طريقة فرادي (Faraday method) عن طريق وضع طريق وضع النموذج المراد قياس حساسيته المغناطيسية الغرامية في انبوب صغير من الزجاج الحراري (pyrex) يتدلى الانبوب الزجاجي من كفة ميزان حساس يكون بين قطبين مغناطيسي كهربائي قوي لكي تحصل على قيمة الحساسية الغرامية (X_g) ثم تحول هذه الحساسية الى الحساسية المولارية (X_m) ومن ثم الى الحساسية الذرية (X_A) ، بعد استخراج قيمة معامل التصحيح (D) من جداول التابعة لثوابت باسكال ومن خلالها يتم حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) حسب القانون الآتي:

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

حيث ان :

T = درجة الحرارة المطلقة بـ K ، $B.M$ = بور مغناطون هي وحدة قياس عزم المغناطيسي
 X_A = الحساسية الذرية

12-2: إظهار طبقات الأصابع

تم استخدام الليكاند (HPDIO) المشتق من 3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl)phenyl)diazenyl)-1H-inden-1-one بالإضافة إلى عدد من معقداته الفلزية، وهي معقد البلاديوم ، ومعقد الذهب ، ومعقد الكوبلت ، بهدف دراسة قدرتها على إظهار بصمات الأصابع الكامنة على أنواع مختلفة من الأسطح الملساء، مثل الزجاج، والورق المقوى، والقرص المدمج (CD) والأسطح المعدنية (مثل الحديد). وقد تم تنفيذ خطوات العمل التجريبي على النحو الآتي:

1- تم أخذ كميات محددة من الليكاند والمعقدات المذكورة، وطحنها جيداً ثم تجفيفها بشكل مناسب، لتحضيرها للاستخدام كمواد كاشفة لبصمات الأصابع على الأسطح المستهدفة.

2- نُشرت المواد المحضرة فوق أماكن البصمات المحتملة باستخدام فرشاة مخصصة، مع توجيه الحركة باتجاه واحد، وذلك لضمان توزيع منتظم ودقيق للمادة. بعد ذلك، تمت إزالة الفائض من المادة باستخدام فرشاة أخرى مصممة لهذا الغرض.

3- جُمع أثر البصمات الظاهرة من على الأسطح باستخدام مادة جيلاتينية متخصصة لرفع البصمات دون تشويه تفاصيلها.

4- تم توثيق البصمات التي ظهرت ، ثم تمت مقارنتها بنتائج البصمات الظاهرة باستخدام المادة القياسية (البودرة السوداء) للتحقق من كفاءة المواد المستخدمة.

2-13:الفعالية الحيوية : Biological activity

2-13-1: تصبغ الانسجة الحية : Live tissues stain

طريقة العمل :

تمرر العينة عبر تقنية الفحص النسيجي الروتينية لإجراء الشرائح النسيجية. تم تثبيتها بالفورمالين 10% لمدة 48 ساعة (Schnidala, 1999). (37% formaldehyde) 10 ml و 90 ml من ماء الصنبور.

1- التجفيف

أُجريت هذه العملية لإزالة الماء القابل للاستخراج عن طريق تمرير العينة عبر سلسلة تصاعدية من الكحول الإيثيلي (90%,80%,70% ومرتين ل100%)، لمدة ساعتين.

2- التنقية

هذه الخطوة ضرورية لأن الكحول المستخدم في عملية التجفيف لا يذوب أو يختلط مع المادة المنصهرة لذلك، يجب غمر الأنسجة في سائل قابل للامتزاج بالكحول والبارافين قبل حدوث التسرب. كما أن التنقية تزيل العتامة من أنسجة التجفيف، مما يجعلها شفافة. تُجرى عملية التنقية باستخدام الزيولين لمدة ساعة ونصف مرتين.

3-التشريب

يُعتبر البارافين ذو ذوباناً صلباً ($56-60^{\circ}\text{C}$). تُغطى العينات بشمع البارافين يسمح البارافين بالتصلب حول الأنسجة ويتغلغل داخل الأنسجة مما يكسبها صلابة عند تقطيعها حيث تغمر العينات ويتم وضعها في الفرن (58°C).

4-الظمر

تُسكب العينات في قوالب خاصة من الشمع النقي لإكسابها صلابة ومقاومة عملية التقطيع . تُترك لمدة 24 ساعة في الثلاجة لإتاحة الوقت للبارافين ليتصلب.

5- التقطيع

يُقطع باستخدام الميكروتوم، بسمك حوالي (5-7µm). تُنقل أجزاء الأنسجة هذه إلى حمام مائي (35-37 °C) لفرش النسيج ثم يحمل على سلايد زجاجي .

6- التصبغ

صُبغت المقاطع بالطريقة التالية: طريقة التلوين بصبغات مختلفة أُزيلت الشمع من المقاطع في الزيلين لمدة 4 دقائق، ورُطبت بمحاليل كحولية مُتدرجة تنازلية (100% ، 90%، 80% و 70%) لكل تركيز 3 دقائق، ثم غُسلت في ماء النقع، ثم وُضعت في محلول بوبن لمدة ساعة عند درجة حرارة 56 درجة مئوية. صُبغت المقاطع بصبغة الهيماتوكسيلين و ثم شُطفت بالماء بعدها تم معاملتها بصبغات مختلفة (لمدة 10 دقائق، ثم غُسلت في ماء النقع).

أخيراً، شُطفت المقاطع في الماء، وجُففت في تدرجات متصاعدة من الكحول، ثم غمرت في الزيلين بعدها تم تحميلها بمادة المحملة على السلايد ال DPX، فُحصت المقاطع النسيجية لهذه الدراسة باستخدام مجهر ضوئي من نوع أوليمبوس، ثم صُوّرت المقاطع باستخدام مجهر أوليمبوس، مع استخدام قوى ضبط مختلفة. 2-13-2: فحوصات السمية الحيوية والخلوية باستخدام طريقة (MTT) لليكاند (BNDPO) مع معقد

الذهب [Au(BNDPO)2]Cl

Cell Viability and cytotoxicity by use Assays (MTT)

- A- جرى إذابة خلايا خط MCF-7 السرطاني باستخدام حمام مائي مضبوط على درجة حرارة 37°C.
- B- نُقلت الخلايا إلى طبق زرع خاص بالخلايا الحيوانية بقطر 25Cm² يحتوي على الوسط الزرع RPMI-1640 المدعم بـ 10% من مصل جنين عجل البقر (FBS) .
- C- حُضنت الأوعية الحاوية على المعلق الخلوي والوسط الغذائي في حاضنة عند درجة حرارة 37°C بوجود 5% من غاز ثاني أوكسيد الكربون (CO₂) ولمدة 24 ساعة.
- D- بعد مرور يوم من الحضانة، والتأكد من وجود نمو خلوي خالٍ من التلوث، أُجريت مزارع ثانوية للخلايا.

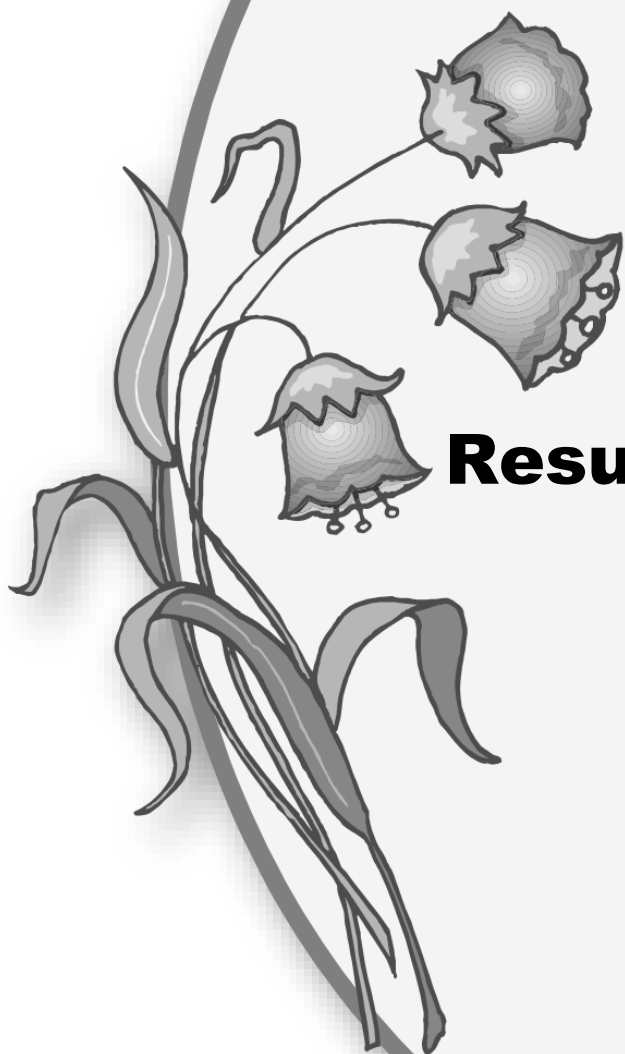
E- فُحصت الخلايا باستخدام المجهر المقلوب (Inverted Microscope) بهدف التحقق من حيويتها، وخلوها من التلوث، إضافةً إلى متابعة نموها حتى بلوغ الكثافة المطلوبة بحدود (-800 500خلية/مل).

- F- نُقلت الخلايا إلى كابينة النمو، وتم التخلص من الوسط الزراعي المستخدم.
- G- غُسلت الخلايا بمحلول ملحي فسيولوجي (FBS) مرتين متتاليتين، استغرقت كل عملية غسل حوالي 10 دقائق، ثم أزيل المحلول في كل مرة.
- H- أُضيفت كمية مناسبة من إنزيم التربسين إلى الخلايا وحُضنت لمدة تتراوح بين 30-60 ثانية عند درجة حرارة 37°C ووضعت تحت المراقبة المجهرية، حتى تحولت الطبقة الخلوية الملتصقة إلى خلايا منفردة. عند هذه المرحلة، أُوقف تأثير الإنزيم بإضافة وسط زرع جديد يحتوي على مصل جنين عجل البقر لضمان استمرار نمو الخلايا.
- I- تم جمع الخلايا في أنابيب الطرد المركزي، ثم وُضعت في جهاز الطرد المركزي بسرعة 2000 دورة/دقيقة لمدة 10 دقائق في درجة حرارة الغرفة، وذلك بهدف ترسيب الخلايا والتخلص من كل من إنزيم التربسين والوسط الزرع المستخدم.
- J- بعد انتهاء عملية الطرد، أزيل الراشح، وأعيد تعليق الرواسب الخلوية في وسط زراعي جديد مدعم بـ 10% من مصل جنين عجل البقر.
- K- لإجراء العدّ الخلوي، أخذ حجم محدد من المعلق الخلوي، وأضيف إليه حجم مماثل من صبغة التريبان الأزرق (Trypan Blue)، بهدف تحديد العدد الكلي للخلايا ونسبة حيويتها.
- L- بعد ذلك، وُزِع المعلق الخلوي في أوعية زرع جديدة، ثم حُضنت الخلايا في حاضنة تحتوي على 5% من غاز CO_2 عند درجة حرارة 37°C ولمدة ساعة واحدة .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Resultes and Discussion



3-1 : تمهيد

تضمن هذا الفصل تحضير وتشخيص الليكاندين: الاول

(2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one

ومختصره BNDPO

والليكاند الثاني يسمى

3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl)phenyl)diazenyl)-1H-inden-1-one

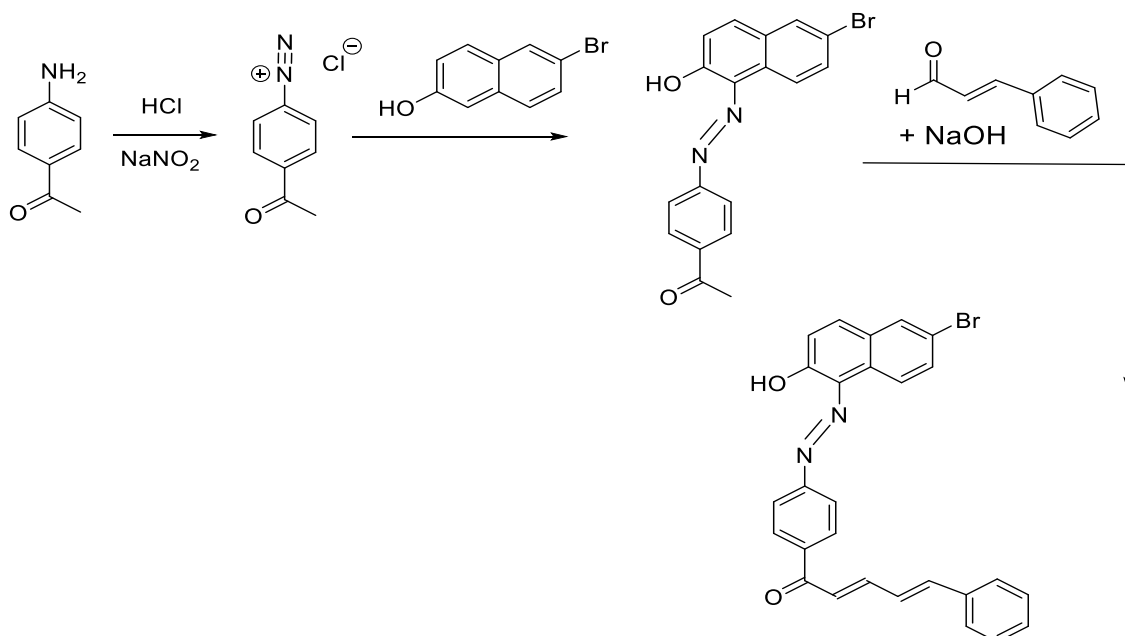
ومختصره HPDIO

مع تحضير بعض معقداتها الفلزية مع ايونات فلزات الكوبلت والنيكل والنحاس والبلاديوم (ثنائية التكافؤ) والذهب (III)

2-3: الليكاند: (BNDPO)

(2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one

تم تحضير هذا الليكاند من تفاعل ملح الديازونيوم ل-4-امينواسيتوفينون مع مركب 6-Bromo-2-naphthol وقد تم ترسيب الليكاند في وسط متعادل الى قاعدي خفيف حسب المخطط رقم (1-3)



المخطط (1-3) مخطط تحضير الليكاند (2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one

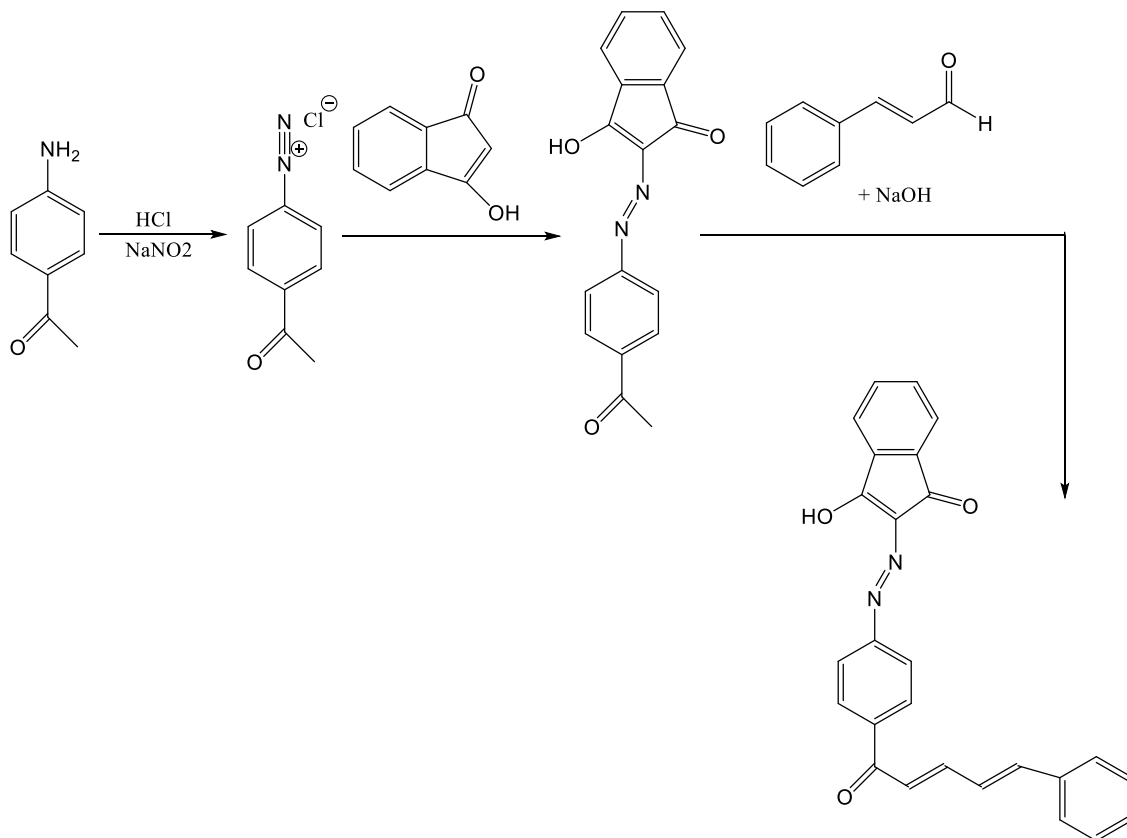
ومختصره (BNDPO)

3-3: الليكاند

3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl)phenyl)diazenyl)-1H-inden-1-one

ومختصره (HPDIO)

تم تحضير هذا الليكاند من تفاعل ملح الديازونيوم ل (4-امينواسيتوفينون) مع مركب الازدواج 1,3-Indandion وقد تم ترسيب الليكاند في وسط متعادل الى قاعدي خفيف حسب المخطط رقم (2-3)



المخطط (2-3) مخطط تحضير الليكاند

3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl)phenyl)diazenyl)-1H-inden-1-one

ومختصره (HPDIO)

1-4-3: تأثير الاس الهيدروجيني على الليكاند (BNDPO)

تأثير الأس الهيدروجيني (pH) على أطياف الامتصاص الإلكتروني لصبغة الآزو

(BNDPO)

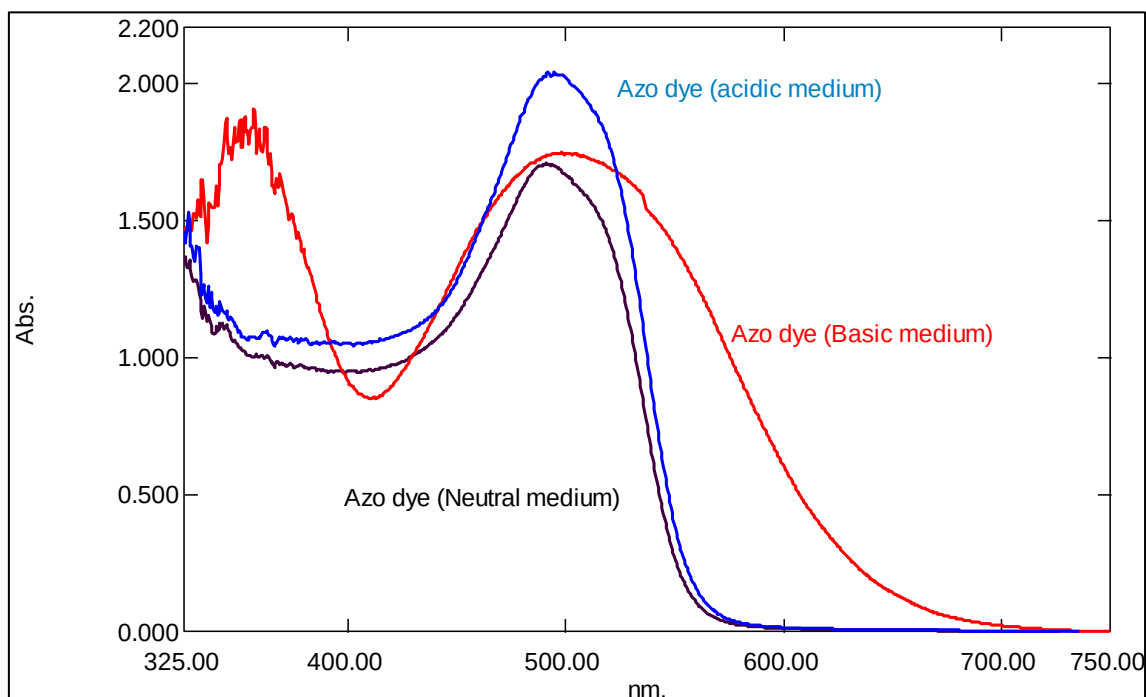
تم تسجيل أطياف الامتصاص الإلكتروني لصبغة الآزو المحضرة (BNDPO) في أوساط حامضية، متعادلة وقاعدية، بهدف تقييم تأثير الأس الهيدروجيني (pH) على الانتقالات الإلكترونية لصبغة

BNDPO كما هو موضح في الشكل. في الوسط المتعادل، أظهرت الصبغة حزمة امتصاص مميزة عند حوالي 500 نانومتر، تُعزى إلى انتقال $n \rightarrow \pi^*$ للمجموعة الأزوية المقترنة بالنظام العطري. في الوسط الحامضي، أظهرت الصبغة (BNDPO) إزاحة حمراوية (Bathochromic shift) مع زيادة في شدة الامتصاص عند حوالي 515 نانومتر. ويُعزى ذلك إلى بروتنة ذرة النيتروجين في المجموعة الأزوية أو المجموعات المساعدة من نوع $-OH$ ، مما يؤدي إلى تعزيز الامتداد في الاقتران (conjugation) واستقرار الحالة المثارة. إن زيادة الامتداد في الاقتران يقلل من فجوة الطاقة بين المستويين HOMO و LUMO، الأمر الذي يؤدي إلى انتقال الامتصاص نحو أطوال موجية أعلى (λ_{max}) أكبر مع زيادة في الشدة.

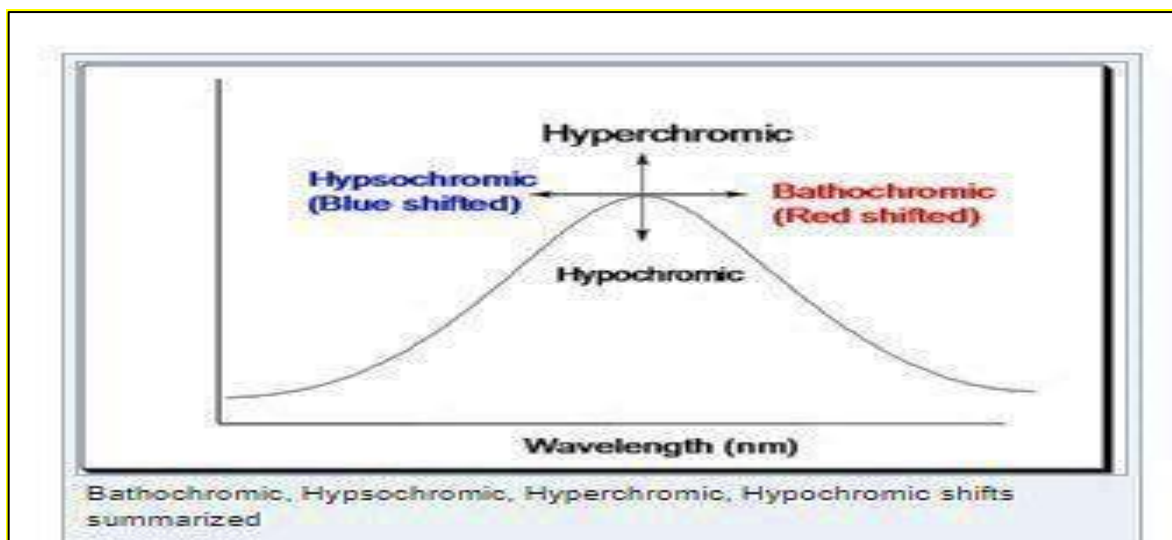
أما في الوسط القاعدي، فقد أصبحت حزمة الامتصاص أعرض مع حدوث إزاحة طفيفة. ويُعزى ذلك إلى نزع بروتون المجموعة الفينولية، مما يزيد من الكثافة الإلكترونية على الحلقات العطرية وعلى المجموعة الأزوية. هذه القدرة المحسنة على منح الإلكترونات تؤدي إلى تأثيرات أوكسوكرومية (auxochromic effects)، حيث تزداد مساهمة انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ بشكل ملحوظ.

وعليه، فإن السلوك الطيفي المعتمد على الأس الهيدروجيني يشير إلى إمكانية استخدام هذه الصبغة كمسبار لوني حساس للتغيرات في قيمة pH.

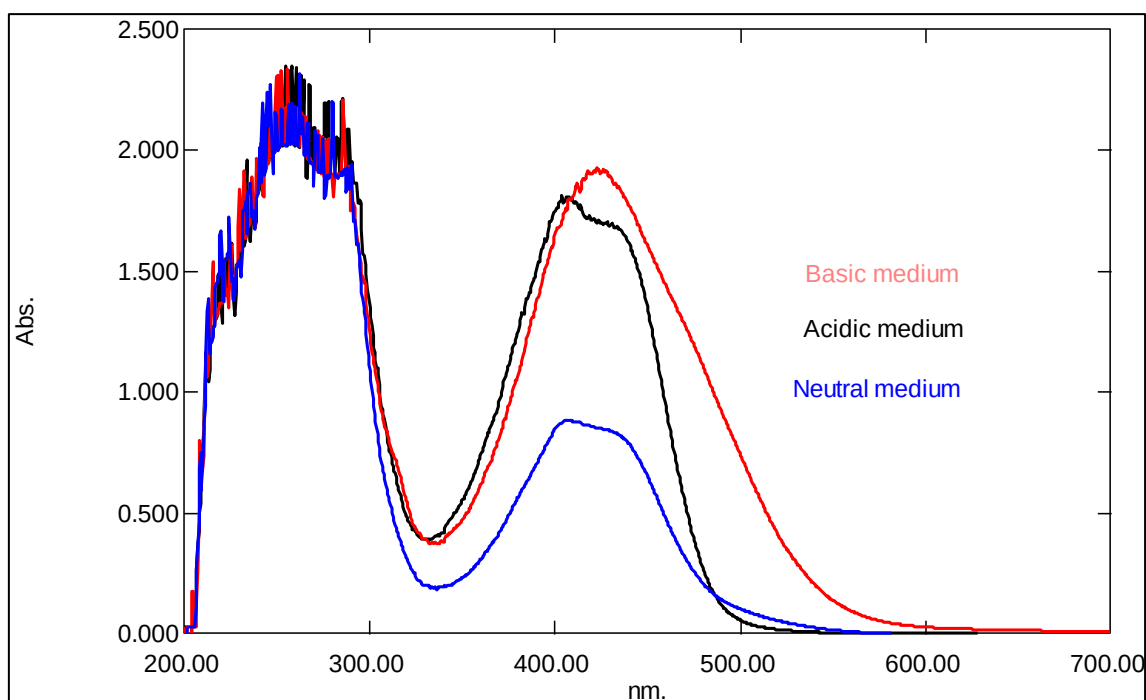
كما اظهر الليكاند الثاني (HPDIO) نفس السلوك كما في الشكل (3-3)



الشكل (3-1) تأثير الاس الهيدروجيني على الاطياف الالكترونية لليكاند (BNDPO)



الشكل (2-3) الازاحة الحمراء والزرقاء في الاطياف الالكترونية



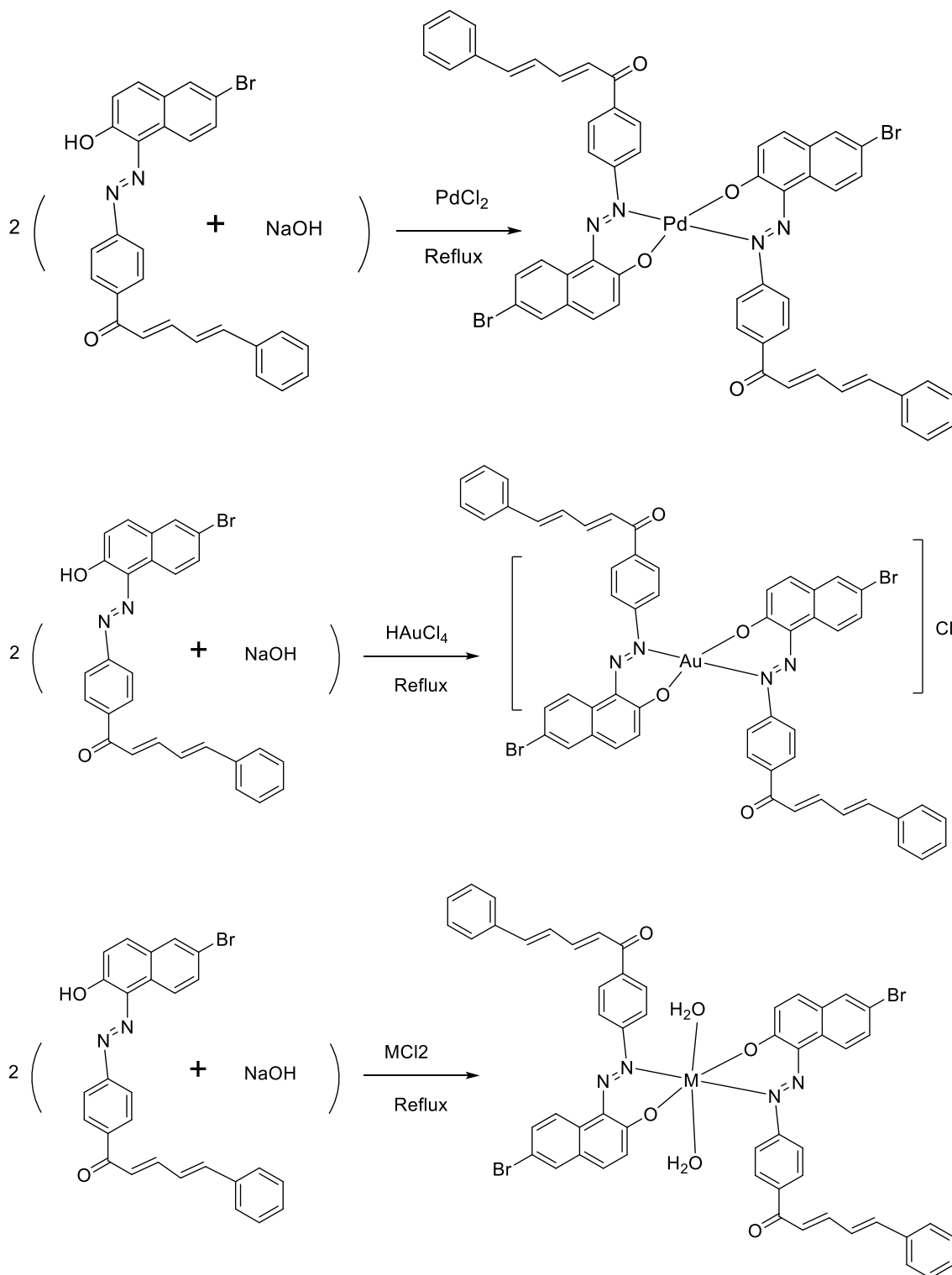
الشكل (3-3) تأثير الاس الهيدروجيني على الاطياف الالكترونية (HPDIO)

1-5-3: تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (BNDPO)

تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة (لفلزات الكوبلت والنيكل والنحاس والبلاديوم) الثنائية التكافؤ و الذهب (III) مع

(2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one.

من مزج محلول الفلز المحضر والساخن مع محلول الليكاند المحضر مع ما يكافئه من هيدروكسيد الصوديوم وكذلك التصعيد لمدة ساعة ونصف مع ملاحظة تغير اللون والترسيب ومن ثم الترشيح وتم اعتماد نسبة المولية (M:L)(1:2) الموضح في المخطط رقم (3-3)

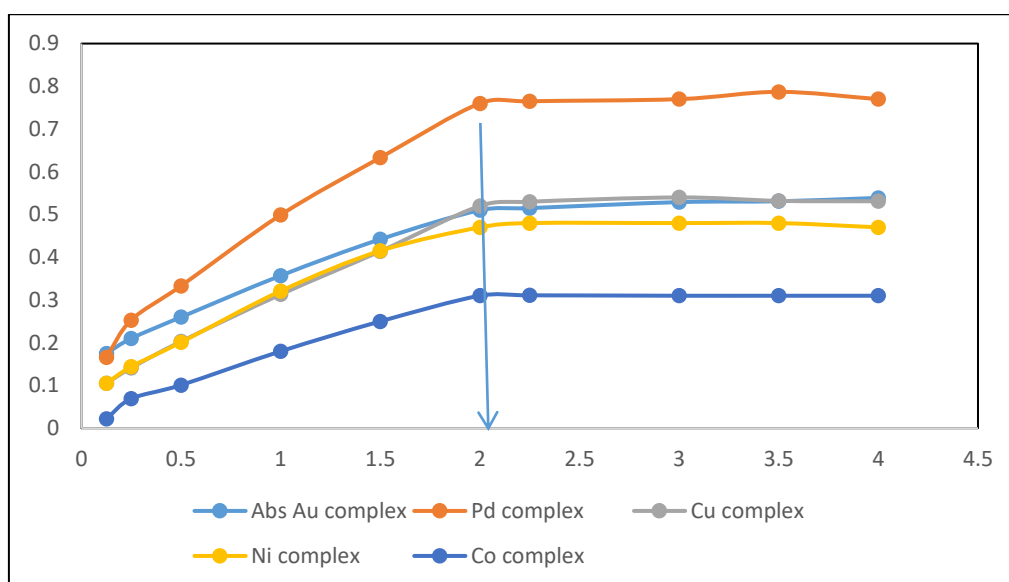


المخطط (3-3) مخطط تحضير معقدات الليكاند (BNDPO)

جدول (1-3)

الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية المحضرة لليكاند (BNDPO)

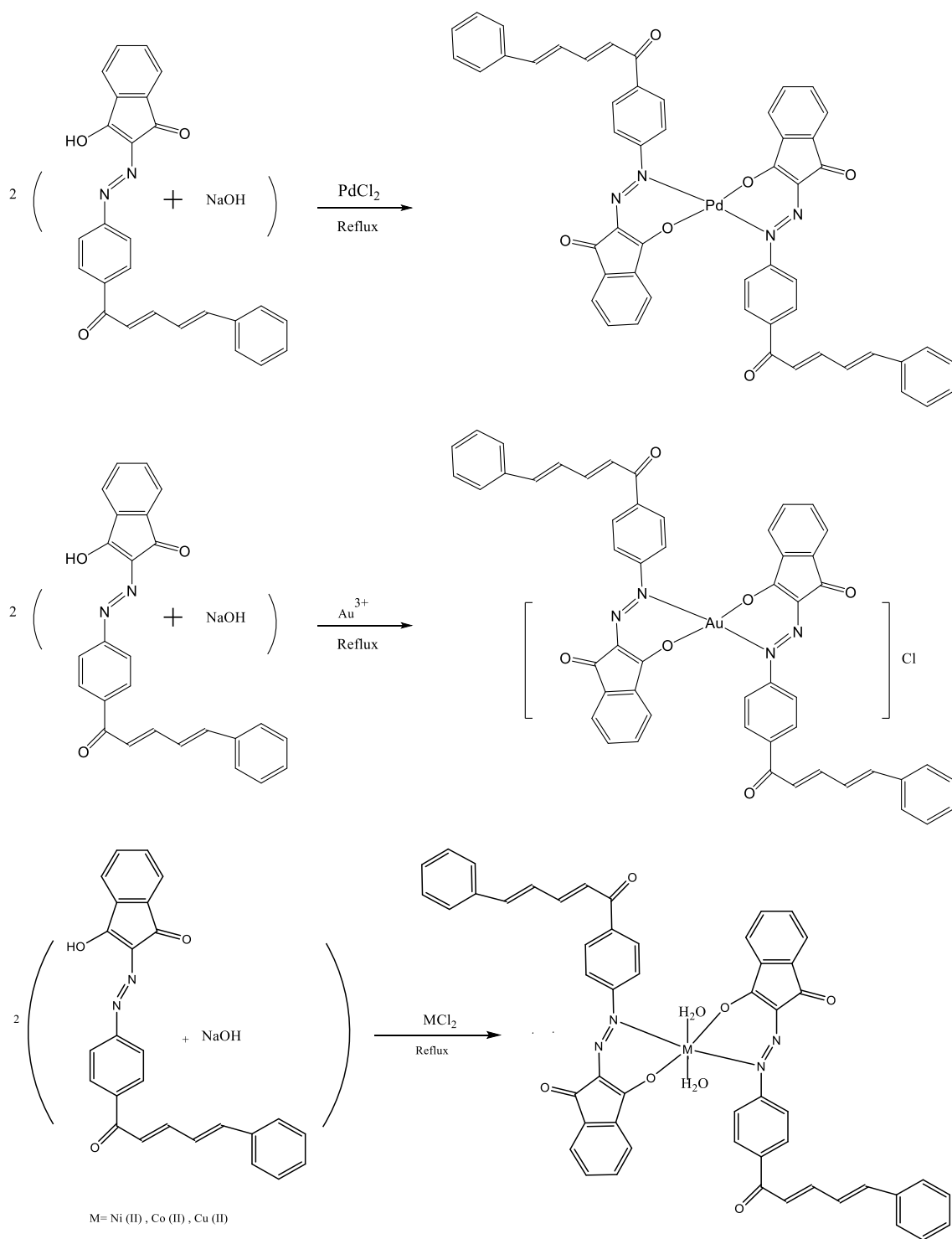
Cncen Vm/VL	Abs Au complex	Pd complex	Cu complex	Ni complex	CO complex
0.125	0.175	0.166	0.105	0.105	0.022
0.25	0.21	0.253	0.141	0.144	0.069
0.5	0.26	0.333	0.203	0.201	0.101
1	0.357	0.499	0.313	0.321	0.18
1.5	0.442	0.633	0.414	0.415	0.25
2	0.51	0.76	0.52	0.47	0.13
2.25	0.515	0.765	0.53	0.48	0.311
3	0.529	0.77	0.54	0.48	0.31
3.5	0.531	0.787	0.532	0.48	0.31
4	0.539	0.77	0.531	0.47	0.31



الشكل (4-3) نسبة الليكاند (BNDPO) مع الايونات (III) Au, (II) (Co, Ni, Cu, Pd) بطريقة النسب المولية

2-5-3: تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (HPDIO)

تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة (لفلزات النيكل ، النحاس، الكوبلت، البلاتيوم) الثنائية التكافؤ ماعدا الذهب (III) مع (HPDIO) من مزج محلول الفلز المحضر مسبقا والساخن مع محلول الليكاند المحضر كذلك والتصعيد لمدة ساعة ونصف مع ملاحظة تغير اللون والترسيب والترشيح وتم اعتماد نسبة المولية (M:L)(1:2) كما في المخطط رقم (4-3) :



المخطط (4-3) مخطط تحضير معقدات الليكاند (HPDIO)

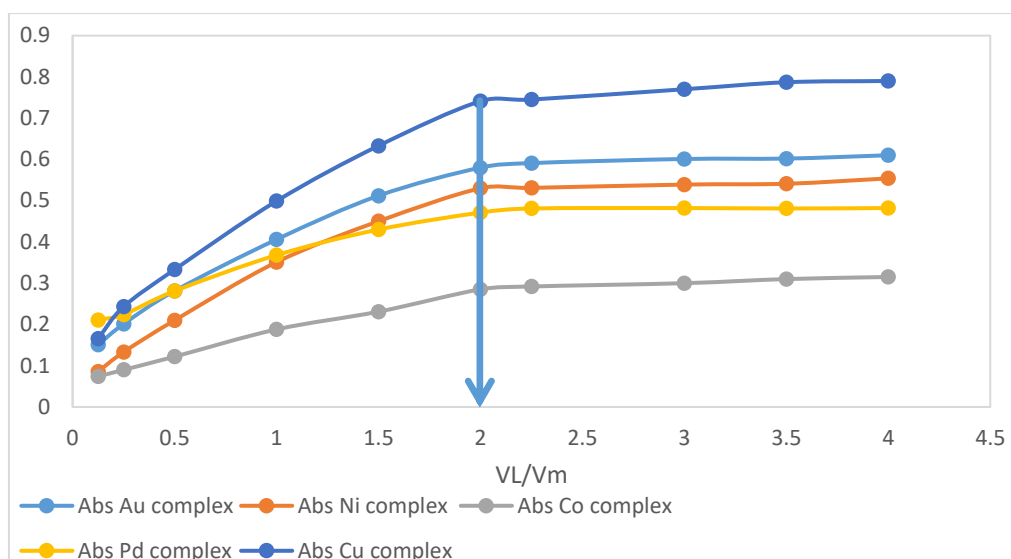
6-3: النسبة المولية Mole Ratio

الطرق الطيفية ذات أهمية كبيرة لتحديد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات بالخصوص اذا كانت محاليل المعقدات ملونه حيث تستخدم اطياف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لهذا الغرض حيث تعطي المعقدات قمم امتصاص واضحة ومميزه ومن الطرق المهمة لتحديد نسبة فلز : ليكاند هي طريقة النسبة المولية (Mole Ratio Method) التي قدمها كل من (Yoe) و (Jenes) وطريقة المتغيرات المستمرة (Variation Continuos Method) التي قدمت من قبل العالم (Job) والتي عدلها العالم (Vosbury) and Cooper لكن طريقة النسبة المولية تعتبر الافضل كونها اكثر الطرق شيوعاً لتحديد صيغة المعقدات في محاليلها وتتخلص هذه الطريقة بقياس الامتصاصية لسلسلة من المحاليل المحضرة الحاوية على تراكيز متزايدة من الليكاند وتركيز ثابت من محلول الفلز عند الطول الموجي الاعظم المحدد مسبقاً (λ_{max}) والانتباه الى عدم ظهور اي امتصاصية لكلتا المكونتين في تلك المنطقة. وقد رسمت العلاقة بين الامتصاص على المحور الصادي والنسبة بين تركيز (الفلز:الليكاند) لمحاليل المزج على المحور السيني حيث رسمت الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع بين هذه الخطوط هي النسبة المولية المراد تعيينها لكل ايون فلز في محلوله حيث يلاحظ ان لون المحلول يزداد شدة الى ان يصل الى نقطة التقاطع عندها يبدأ ثبوت اللون دلالة على تكوين المعقد وتوضح الاشكال رقم (3-4) و (3-5) المنحنيات البيانية التي تم الحصول عليها لمحاليل الايونات (Ni (II), Cu(II), Co(II), Au(III), Pd (II) مع الليكاند الأول (BNDPO) والليكاند الثاني (HPDIO) والتي تبين ان نسبة المولية هي (1:2) (ليكاند: فلز) مع ايونات (Co(II), Ni(II), Cu (II), Pd(II), Au (III)

جدول (2-3)

الامتصاصية المولية لمحاليل المعقدات الفلزية المحضرة مع الليكاند (HPDIO)

Con	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs
VL/Vm	Au complex	Ni complex	Co complex	Pd complex	Cu complex
0.125	0.151	0.086	0.074	0.211	0.166
0.25	0.201	0.133	0.09	0.224	0.243
0.5	0.2812	0.21	0.122	0.281	0.333
1	0.406	0.351	0.188	0.368	0.499
1.5	0.512	0.45	0.231	0.43	0.633
2	0.58	0.53	0.285	0.471	0.741
2.25	0.591	0.531	0.292	0.481	0.745
3	0.601	0.539	0.3	0.482	0.77
3.5	0.602	0.541	0.31	0.481	0.787
4	0.61	0.554	0.315	0.482	0.79



الشكل (3-5) نسبة الليكاند (HPDIO) مع الايونات (Au (III), Cu(II), Ni(II), Co(II)) بطريقة النسبة المولية

7-3: التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) Elemental Analysis

تم تشخيص الليكاند (2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazanyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one.

(BNDPO) ومعداته الفلزية المحضرة من خلال التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) ومن خلال مطابقة النتائج المحسوبة نظريا والنتائج المحصلة عمليا فقد لوحظ التقارب النسبي مما يثبت صحة النسب المولية المضافة من (فلز : ليكاند) ومؤكداً صحة الصيغة الصيغ المقترحة للمعدن المحضرة. وقد ادرجت هذه النتائج في الجدول (3-3)

جدول (3-3)

التحليل العنصري لليكاند (BNDPO) مع معداته الفلزية المحضرة

compound	colour	Melting point	Yield	Elemental analysis		
				C theo (C exp)	H theo (H exp)	N theo (N exp)
ليكاند BNDPO	بنفسجي غامق	170-172	85	67.09 67.01	3.96 3.85	5.80 5.83
[Pd(BNDPO) ₂]	بنفسجي داكن	300-302	70	60.55 60.46	3.39 3.16	5.23 5.31
[Au(BNDPO) ₂]Cl	ارجواني داكن	292-294	75	54.18 54.18	3.03 3.01	4.68 4.71
[Co(BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂]	بنفسجي محمر	290-292	85	61.21 61.03	3.80 3.71	5.29 5.21
[Ni(BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂]	بنفسجي غامق	286-288	80	61.22 61.13	3.81 3.73	5.29 5.32
[Cu(BNDPO) ₂ (H ₂ O) ₂]	ارجواني غامق	284-286	70	60.94 60.87	3.79 3.53	5.26 5.38

وتم تشخيص الليكاند 3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4- (HPDIO) dienoyl)phenyl)diazenyl)-1H-inden-1-one ومعقداته الفلزية المحضرة من خلال التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C,H,N) ومن خلال مطابقة النتائج المحسوبة نظريا والنتائج المحصلة عمليا فقد لوحظ التقارب النسبي مما يثبت صحة النسب المولية المضافة من (فلز : ليكاند) ومؤكداً صحة الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة . وقد ادرجت هذه النتائج في الجدول (4-3)

جدول (4-3)

التحليل العنصري لليكاند(HPDIO) مع معقداته الفلزية المحضرة

compound	colour	Melting point	Yield	Element analysis		
				C theo (Cexp)	H theo (Hexp)	N theo (Nexp)
ليكاند (HPDIO)	قهوائي داكن	274-276	80	76.83 76.76	4.46 4.37	6.89 6.87
[Pd (HPDIO) ₂]	بنفسجي مسود	290-292	70	68.09 68.01	3.74 3.62	6.11 6.13
[Au (HPDIO) ₂]Cl	بني فاتح	300-302	65	59.87 59.68	3.29 3.03	5.37 5.39
[Co (HPDIO) ₂ (H ₂ O) ₂]	بني غامق	296-298	80	68.96 68.79	4.23 4.18	6.19 6.22
[Ni (HPDIO) ₂ (H ₂ O) ₂]	بني مسود	286-288	70	68.97 68.79	4.23 4.21	6.19 6.27
[Cu(HPDIO) ₂ (H ₂ O) ₂]	قهوائي فاتح	294-296	70	68.60 68.37	4.21 4.16	6.15 6.22

8-3: قياسات التوصيلية المولارية Molar Conductivity Measurements

تم اجراء التوصيلية المولارية للمعقدات الفلزية المحضرة في المذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت (DMSO) في درجة حرارة الغرفة لمعرفة الصيغ الايونية للمعقدات في محاليلها عند تركيز ($10^{-3}M$) حيث كانت قيم التوصيل بحدود $\Omega^{-1}.cm^{-2}.mol^{-1}$ (6-38) مما يشير الى ان المعقدات التناسقية مع الليكاند (BNDPO) المحضرة في هذه الرسالة لها طبيعة غير ايونية باستثناء معقد الذهب كانت التوصيلية المولارية ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.mol^{-1}$ 38) اي انه اينيوني بنسبة 1:1 كما في الجدول رقم (5-3)

جدول(5-3)

التوصيلية المولارية لمحاليل معقدات الليكاند (BNDPO)

Compound	Au- complex	Pd- complex	Co - complex	Ni – complex
Molar conductivity $\Omega^{-1}.cm^{-2}.mol^{-1}$	38	7	6	10

وكذلك تم اجراء التوصيلية المولارية للمعقدات الفلزية المحضرة لليكاند (HPDIO) في المذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت (DMSO) في درجة حرارة الغرفة لمعرفة الصيغ الايونية للمعقدات في محاليلها عند تركيز ($10^{-3}M$) حيث كانت قيم التوصيل بحدود $\Omega^{-1}.cm^{-2}.mol^{-1}$ (4-39) مما يشير الى ان المعقدات التناسقية مع الليكاند (HPDIO) المحضرة في هذه الرسالة لها طبيعة غير ايونية باستثناء معقد الذهب ايضا كانت التوصيلية المولارية ($39\Omega^{-1}.cm^{-2}.mol^{-1}$) اي انه اينيوني بنسبة 1:1 كما في الجدول رقم (3-6)

جدول (3-6)

التوصيلية المولارية للمعقدات الفلزية لليكاند (HPDIO)

Compound	Au- complex	Pd- complex	Co - complex	Ni – complex
Molar conductivity $\Omega^{-1}.cm^{-2}.mol^{-1}$	39	4	7	9

3-9: اطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي : ^1H-NMR Spectrum

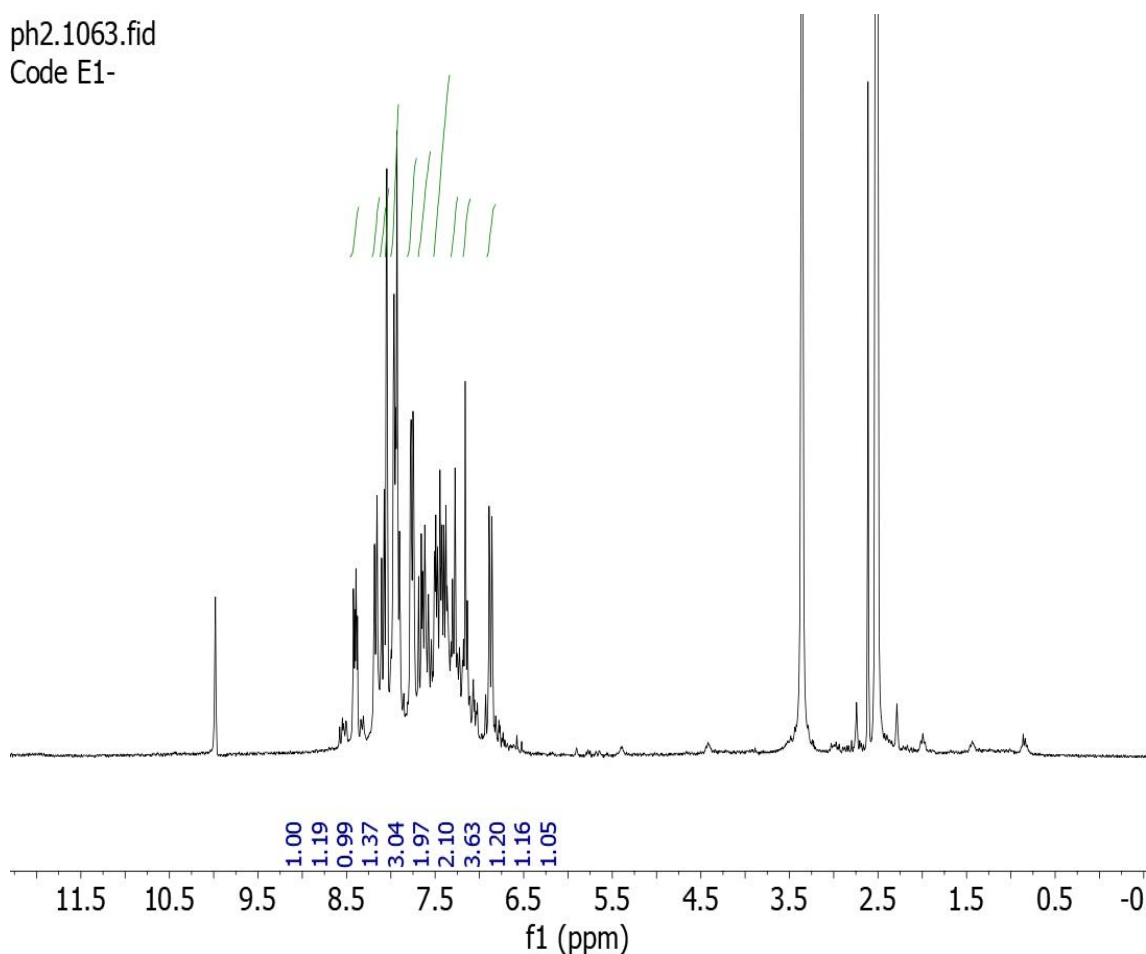
3-9-1: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (BNDPO) ومعقده للذهب

(III) و (II) والبلايوم

تم تشخيص الليكاند (BNDPO) بمطيافية الرنين النووي المغناطيسي كما في الشكل رقم (3-6) باستعمال ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت ($DMSO-d_6$) بوصفه مذيب كذلك استخدام Tetramethylsilane (TMS) مرجعا قياسيا. حيث اظهر طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي (^1H-NMR) لليكاند مجموعة من الاشارات تمثل عدد بروتونات الليكاند.

تم تأكيد تركيب الليكاند (BNDPO) بواسطة التحليل الطيفي ^1H-NMR ، والذي تم إجراؤها في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد ($DMSO d_6$). في طيف ^1H-NMR لليكاند (BNDPO)، أشارت الإشارة الاحادية عند 9,97 جزء في المليون إلى وجود مجموعة الهيدروكسيل OH في بنية الليكاند. كانت البروتونات العطرية الاروماتيه موجودة في حدود 8,39 إلى 7,15 جزء في المليون. ظهرت اشارة عند 7,15 جزء في المليون كاشارة احادية مع تعددية للبروتونات عدد بروتون واحد والتي تعود للبروتون بجانب البرومو.

. تعود الإشارة عند جزء في المليون 2,5 δ إلى المذيب (DMSO- d5) وأظهرت إشارة عند 3,34 جزء في المليون بسبب الماء المتبقي في المذيب DMSO. أظهر معقد البلاديوم طيفا $^1\text{H-NMR}$ مشابهاً لليكاند BNDPO باستثناء اختفاء بروتون OH. وأظهرت البروتونات العطرية الاروماتيه في حدود 7.74-8.68 جزء في المليون. ظهرت البروتونات ازاحات اعلى قد يعود الي Deshilding تحت التناسق. تعطي هذه المؤشرات دليلاً على تكوين المعقد ويشير عدد الإشارات في المعقد إلى تناظر ليكاندات BNDPO حول ايون البلاديوم.

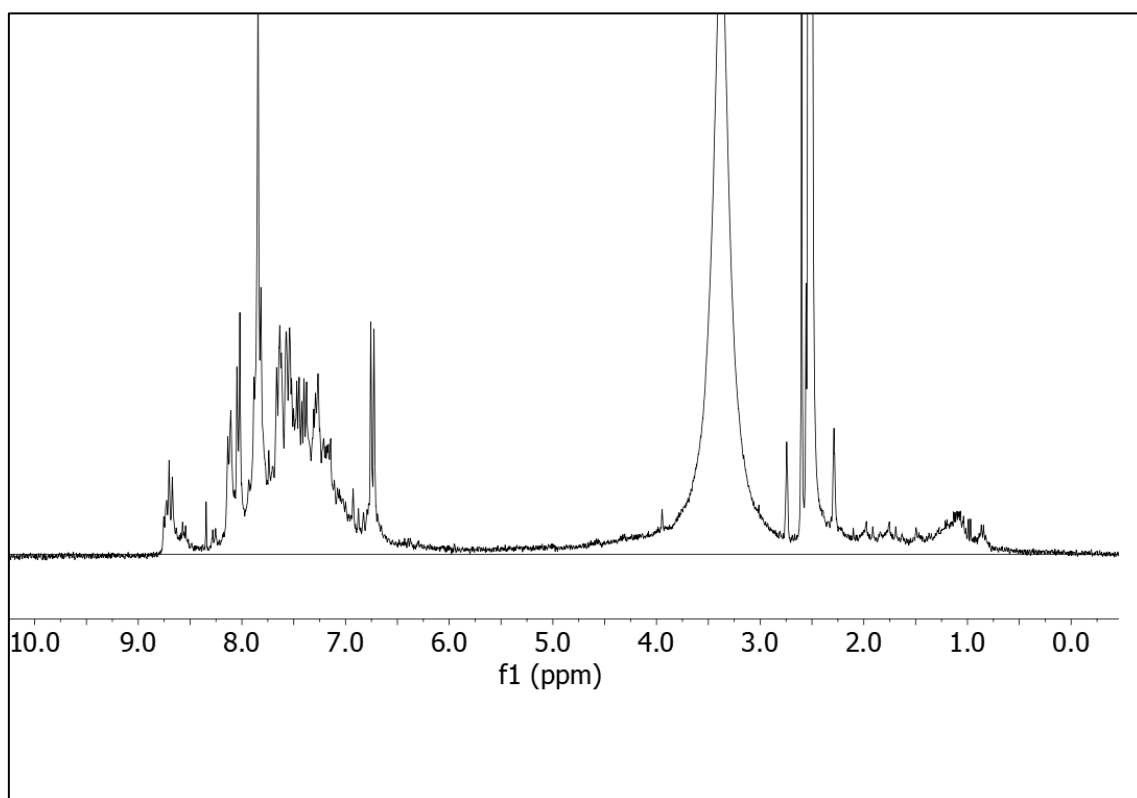


الشكل (6-3) طيف ($^1\text{H-NMR}$) لليكاند (BNDPO)

جدول (7-3)

بيانات طيف ($^1\text{H-NMR}$) لبروتونات الليكاند (BNDPO)

عدد البروتونات	نوع الانفلاق	ازاحة البروتون بوحدة ppm
1	s	9.97
1	d	8.39
1	d	8.17
1	d	8.09
1	d	8.04
3	dd	7.94
2	dd	7.76
2	m	7.62
4	m	7.42
1	d	7.28
1	s	7.15
1	dd	6.87
D ₂ O	s	3.36
DMSO	s	2.51



الشكل (7-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاديوم لليكاند (BNDPO)

جدول (8-3)

طيف $^1\text{H-NMR}$ البروتونات معقد البلاديوم لليكاند BNDPO

عدد البروتونات	نوع الانفلاق	ازاحة البروتون بوحدة ppm
2	d	8.68
2	d	8.12
4	d	8.03
m	4	7.59
8	m	7.61
4	dd	7.42
4	d	7.26
4	d	7.74
D ₂ O	s	3.37
DMSO	s	2.52

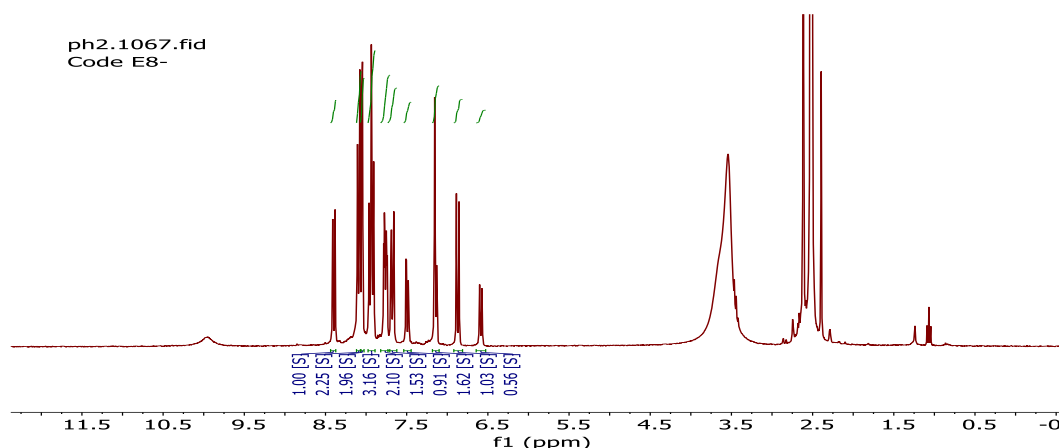
2-9-3: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HPDIO) ومعقد الذهب

[Au(HPDIO)₂]Cl

1-2-9-3: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HPDIO)

تم تشخيص الليكاند (HPDIO) بمطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) كما في الشكل رقم (8-3). اظهر طيف الليكاند (HPDIO) تسعة اشارات في المنطقة الاروماتية ضمن المدى 8.39-7.49 وادرجت جميع الاشارات في الجدول رقم (9-3) كما ظهرت اشارة بروتون الهيدروكسيل عند 9.94 جزء بالمليون بشكل عريض متفق مع اشارات بروتون الهيدروكسيل.

اظهر طيف معقد الذهب كما في الشكل (9-3) في نفس المذيب وهو DMSO-d₆ شكل مشابه لليكاند من حيث عدد الاشارات فقط الازاحات الكيميائية قد تغيرت حيث تراوحت الاشارات الاروماتية ضمن المدى 8.23-7.76 وادرجت جميع الاشارات لمعقد الذهب في الجدول رقم (10-3)



الشكل (8-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (HPDIO)

الجدول (9-3)

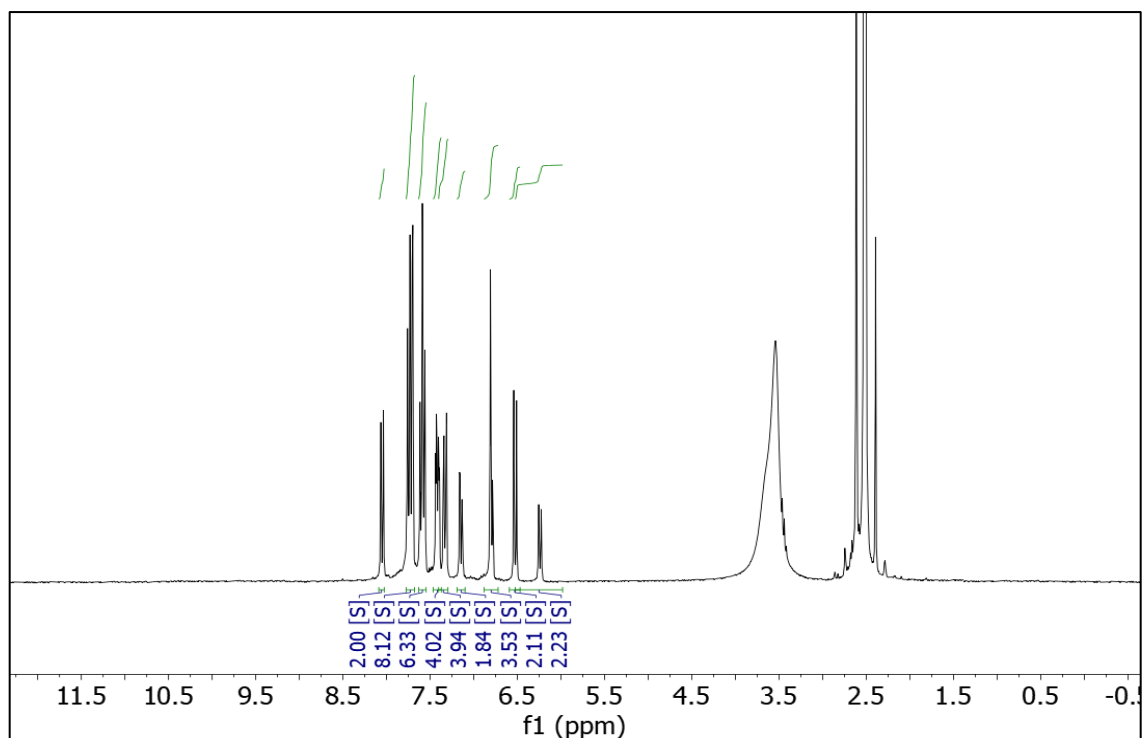
بيانات طيف ($^1\text{H-NMR}$) لبروتونات الليكاند (HPDIO)

عدد البروتونات	نوع الانفلاق	ازاحة البروتون بوحدة ppm
1	S broad	9.96
1	d	8.39
2	d	8.09
2	d	8.06
3	m	7.92
2	m	7.76
2	dd	7.76
1	dd	7.48
2	d	7.14
1	d	6.86
1	d	6.58

الجدول (10-3)

طيف ($^1\text{H-NMR}$) لبروتونات لمعقد الذهب $[\text{Pd}(\text{HPDIO})_2]\text{Cl}$

عدد البروتونات	نوع الانفلاق	ازاحة البروتون بوحدة ppm
2	d	8.17
8	m	7.75
6	m	7.66
4	m	7.43
4	d	7.26
2	t	7.23
4	d	6.74
2	d	6.49
2	d	6.24



الشكل (9-3) طيف بروتون النووي المغناطيسي لمعدن الذهب $[Pd(HPDIO)_2]Cl$

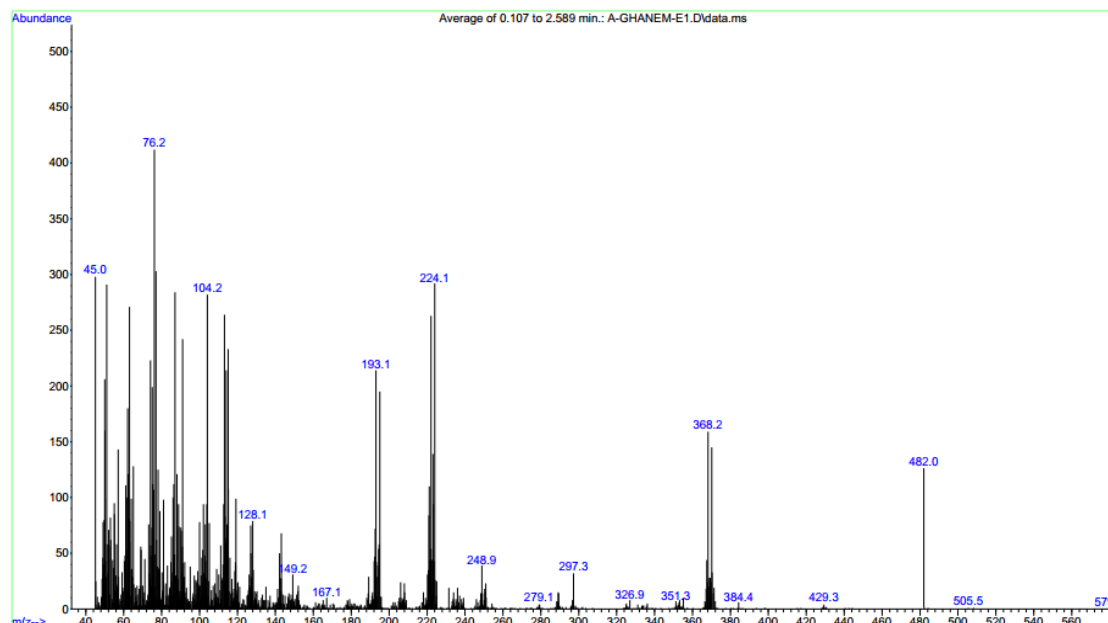
10-3: طيف الكتلة The Mass Spectra

1-10-3: طيف الكتلة لليكاند (BNDPO)

The Mass Spectra of ligand (BNDPO)

سجل طيف الكتلة لليكاند (BNDPO) وقد اعطى (BNDPO) قيد الدراسة اشارة عند 483.0 تمثل الكتلة المولية اي الوزن الجزيئي لليكاند ومتفق مع الصيغة المقترحة $C_{27}H_{19}BrN_2O_2$ كما في الشكل رقم (3-3).

(10)

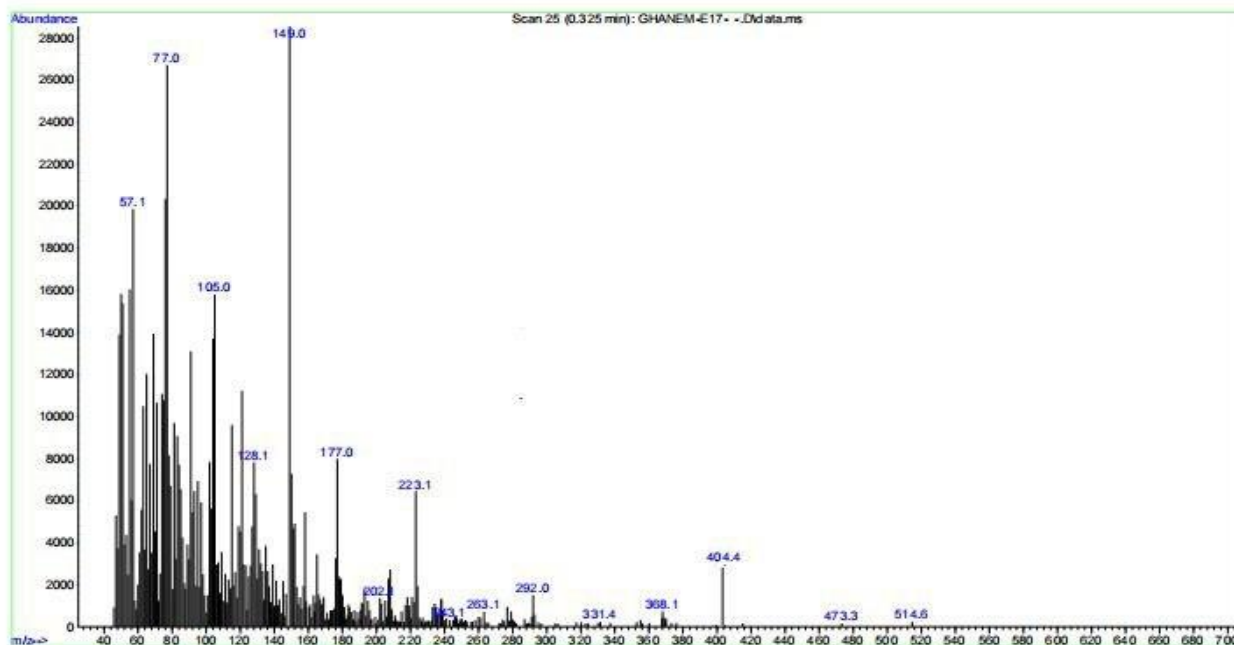


الشكل (10-3) طيف الكتلة للليكاند (BNDPO)

2-10-3: طيف الكتلة للليكاند (HPDIO)

The Mass Spectra of ligand (HPDIO)

اعطى طيف الكتلة للليكاند (HPDIO) اشارة عند 404.4 تمثل الوزن الجزيئي للليكاند $C_{26}H_{18}N_2O_3$ الشكل رقم (11-3)



الشكل (11-3) طيف الكتلة للليكاند (HPDIO)

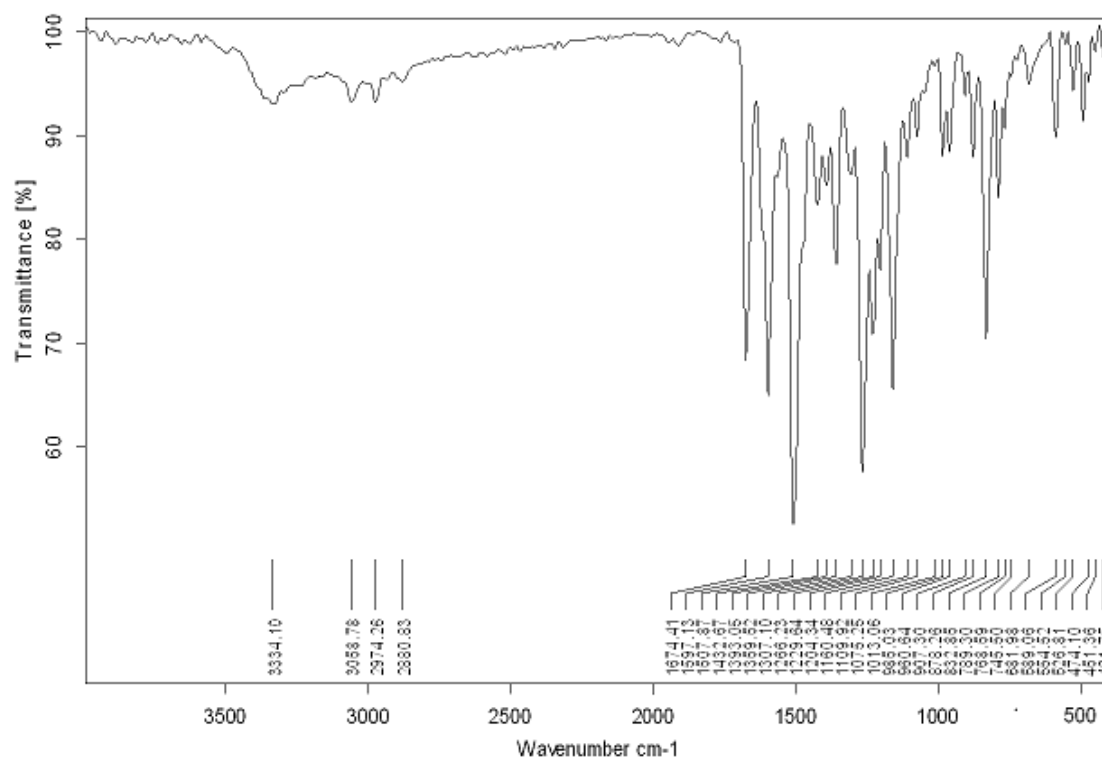
11-3: اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (BNDPO) ومعقداته الفلزية المحضرة

تعد مطيافية الاشعة تحت الحمراء من التقنيات المهمة في تشخيص المجاميع الفعالة في المركبات حيث اظهر الليكاند (BNDPO) العديد من القمم التشخيصية والتي ادرجت في الجدول (11-3) ومن المجاميع المهمة التي ظهرت في طيف الليكاند (2E,6E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-7-phenylhepta-2,6-dien-1-one هي مجموعة O-H والتي ظهرت عند 3334 cm^{-1} والتي لم تلاحظ في معقدات البلاتينيوم والذهب و ظهرت نفس المجموعه لكن لليكاند الماء عند تردد اعلى $3375\text{--}3472\text{ cm}^{-1}$ بشكل قوي عريض. فضلا عن مجاميع اخرى مثل CH الاروماتية عند 3058 cm^{-1} و CH الاليفاتية عند $2974, 2880\text{ cm}^{-1}$ ومجموعة C=O عند 1674 cm^{-1} التابعة لمجموعة لكاربونيل التي لم تعاني تغيرا في المعقدات ومجوعات C=C عند $1597, 1507\text{ cm}^{-1}$ فضلا عن CH الانحنائية في المستوي عند 1027 cm^{-1} و CH الانحنائية خارج المستوي عند 828 cm^{-1} وكذلك المجموعة ph-O عند 1393 cm^{-1} والتي بدورها عانت تغيرا بعد تناسق الليكاند الى الايونات الفلزية في المعقدات المحضرة. حيث انخفضت نحو تردد بحدود 30 cm^{-1} كما اظهر الليكاند (BNDPO) امتصاص لمجموعة N=N عند 1432 cm^{-1} والتي عانت تغيرا في الموقع والشدة في اطياف المعقدات مما يدل على تناسقها مع الايونات الفلزية في المعقدات كما اظهر الليكاند (BNDPO) امتصاص ل C=O عند 1674 cm^{-1} والتي لم تعاني تغير في الموقع والشدة في اطياف المعقدات مما يدل على عدم تناسقها مع الايونات الفلزية في المعقدات..كما ظهرت حزم جديدة عند ترددات واطئة عند $471\text{--}416\text{ cm}^{-1}$ تعود لامتصاصات M-O , M-N .

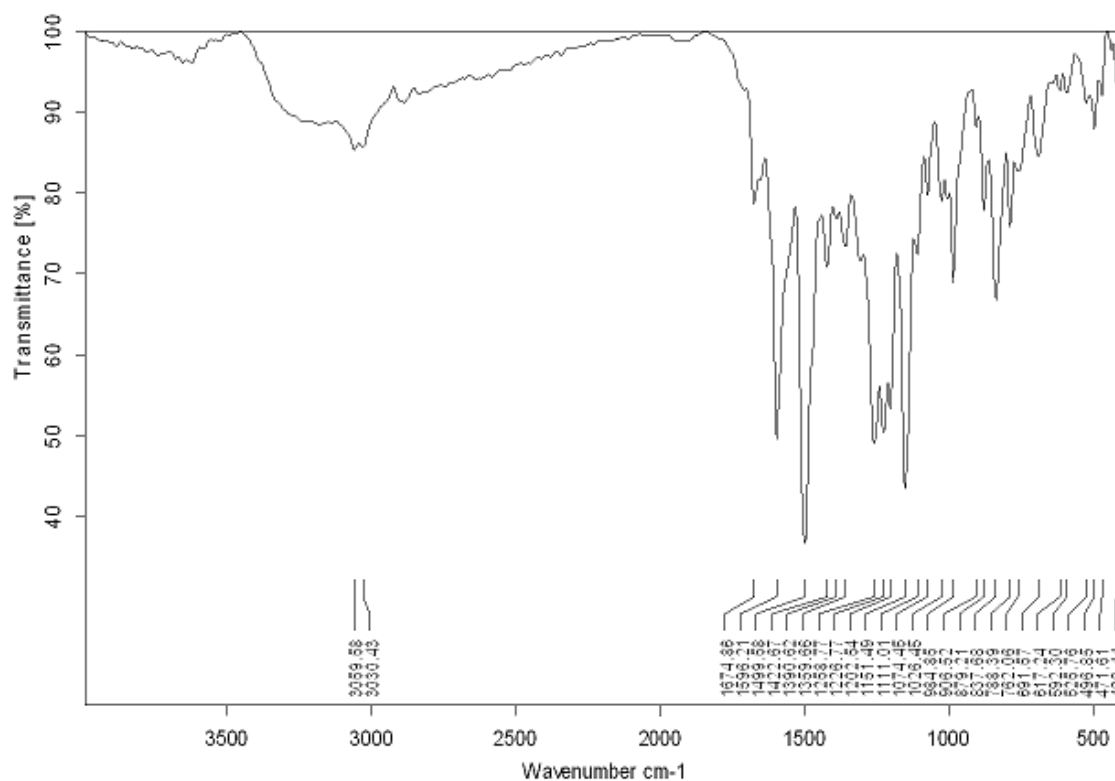
جدول (3 - 11)

ترددات المجاميع التشخيصية المهمة لليكاند (BNDPO) ومعقداته الفلزية المحضرة

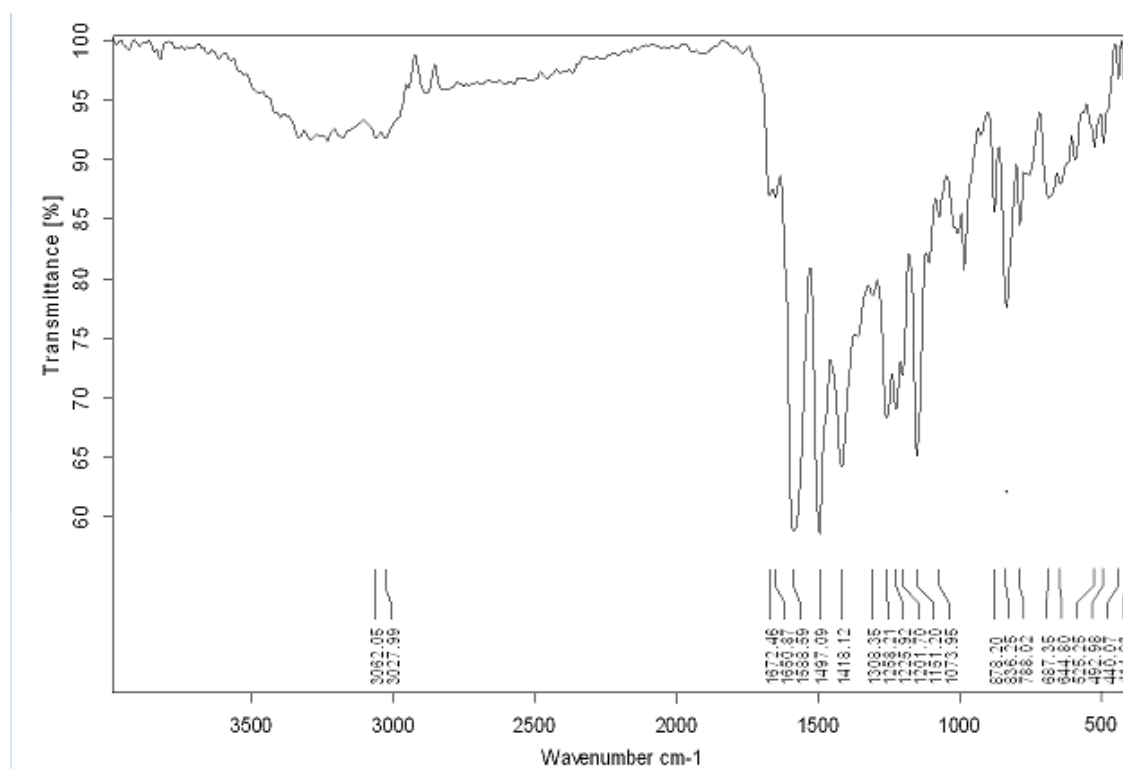
Compounds	OH	CH Aromatic	C-Haliphati	CO	C=C	N=N	Ph-O	M-N	N-O
BNDPO Ligand	3334	3058	2974, 2880	1674	1597, 1507	1432	1393		
Pd- Complex		3059, 3030	2970, 2870	1674	1596, 1499	1422	1359	471	420
Au-Complex		3062, 3027	2974, 2873	1672	1588, 1497	1418	1360	440	418
Co- Complex	3410	3053	2984, 2857	1673	1594	1420	1356	466	438
Cu- Complex	3472	3085	2983, 2867	1676	1589, 1457	1416	1348	437	416
Ni Complex -	3375 strong	3030 small	2970 small	1677	1596, 1493	1418	1350	458	418



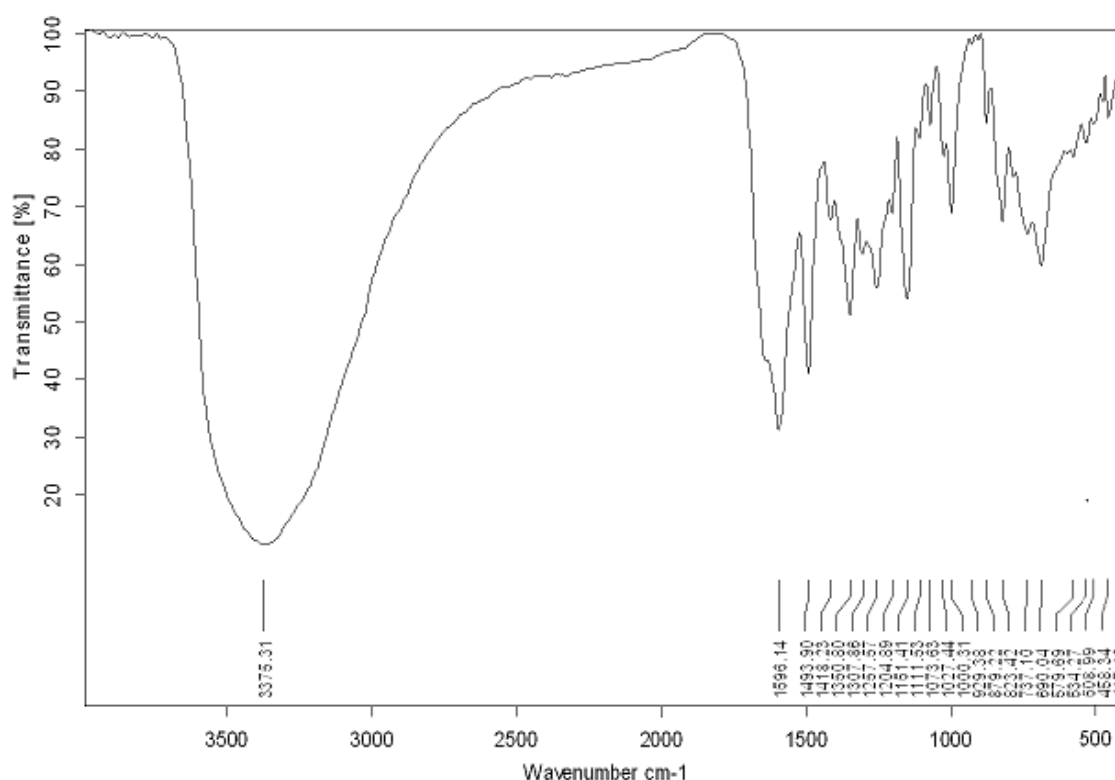
الشكل (12-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (BNDPO) بشكل قرص بروميد البوتاسيوم



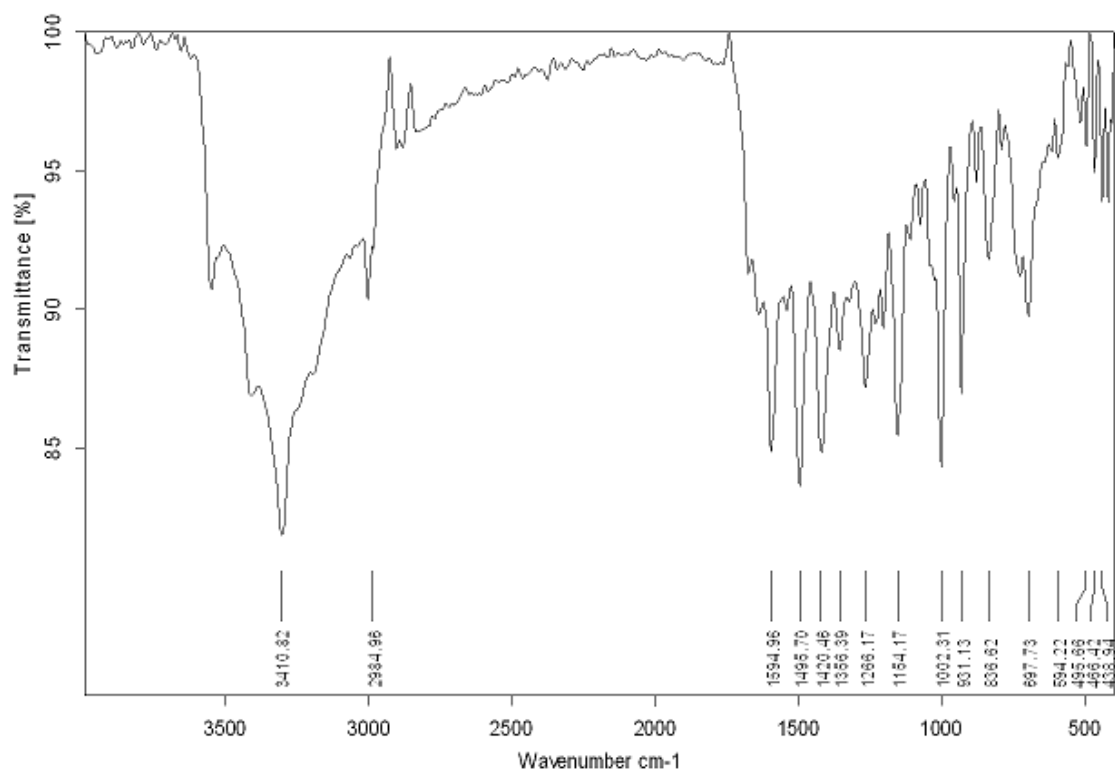
الشكل (13 -3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد البلاديوم (II) ليكاند (BNDPO)



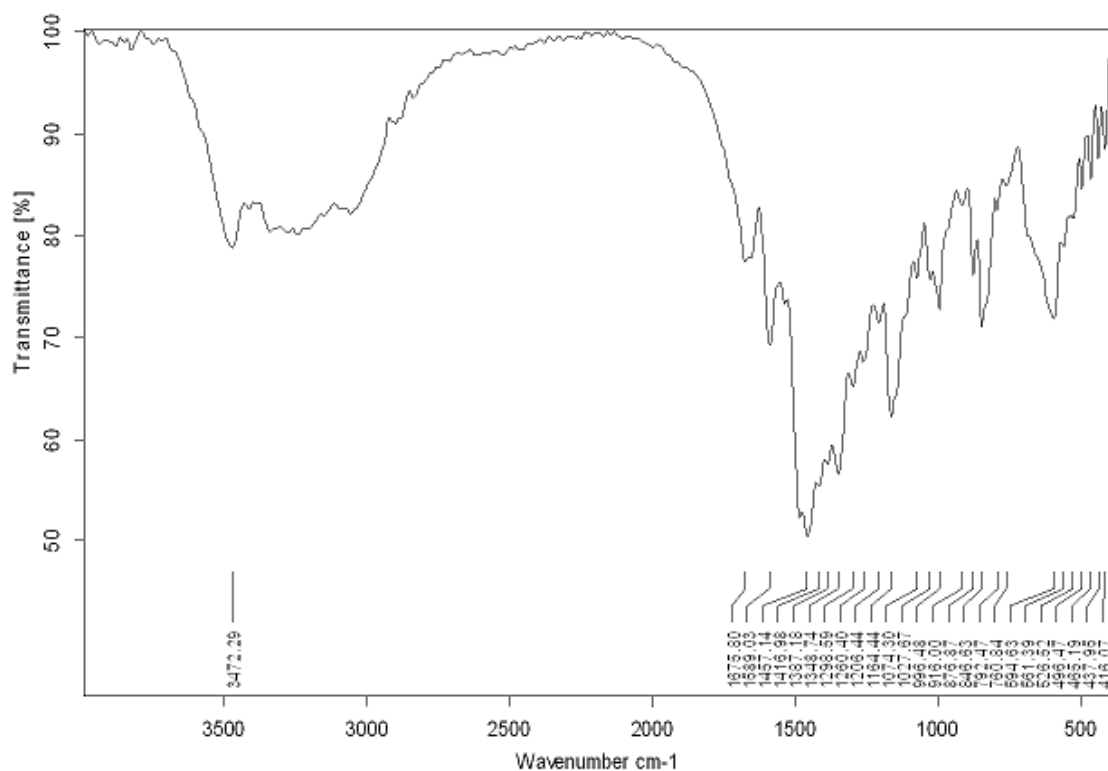
الشكل (14-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الذهب (III) للبيكاند (BNDPO)



الشكل (15-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) لبيكاند (BNDPO)



الشكل (16-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II) ليكاند (BNDPO)



الشكل (17-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) ليكاند (BNDPO)

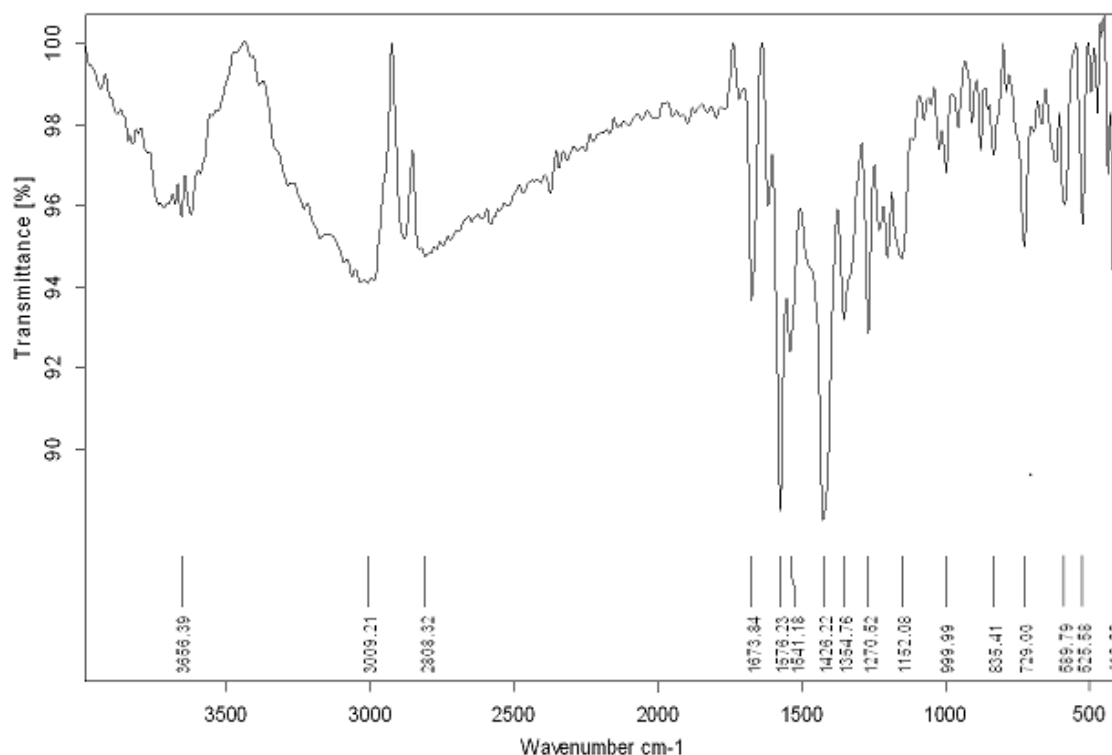
2-11-3: اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (HPDIO) ومعقداته الفلزية المحضرة

تعد مطيافية الاشعة تحت الحمراء من التقنيات المهمة في تشخيص المجاميع الفعالة في المركبات. حيث اظهر الليكاند (HPDIO) العديد من القمم التشخيصية والتي ادرجت في الجدول رقم (3-12) ومن المجاميع المهمة التي ظهرت في طيف الليكاند (HPDIO) مجاميع مثل CH الاروماتية عند 3009 cm^{-1} الالفاتية عند 2920 cm^{-1} ومجموعة C=O عند 1673 cm^{-1} ومجموعة C=C عند $1541, 1576\text{ cm}^{-1}$ فضلا عن CH الانحنائية 1031 cm^{-1} وكذلك 814 cm^{-1} والتي بدورها لم تعاني تغيرا بعد تناسق الليكاند الى الايونات الفلزية في المعقدات المحضرة. كما اظهر الليكاند (HPDIO) امتصاص ل N=N عند 1426 cm^{-1} والتي عانت تغير في الموقع والشدة في اطياف المعقدات مما يدل على تناسقها مع الايونات الفلزية في المعقدات حيث انخفضت بحدود 10-18 سم⁻¹

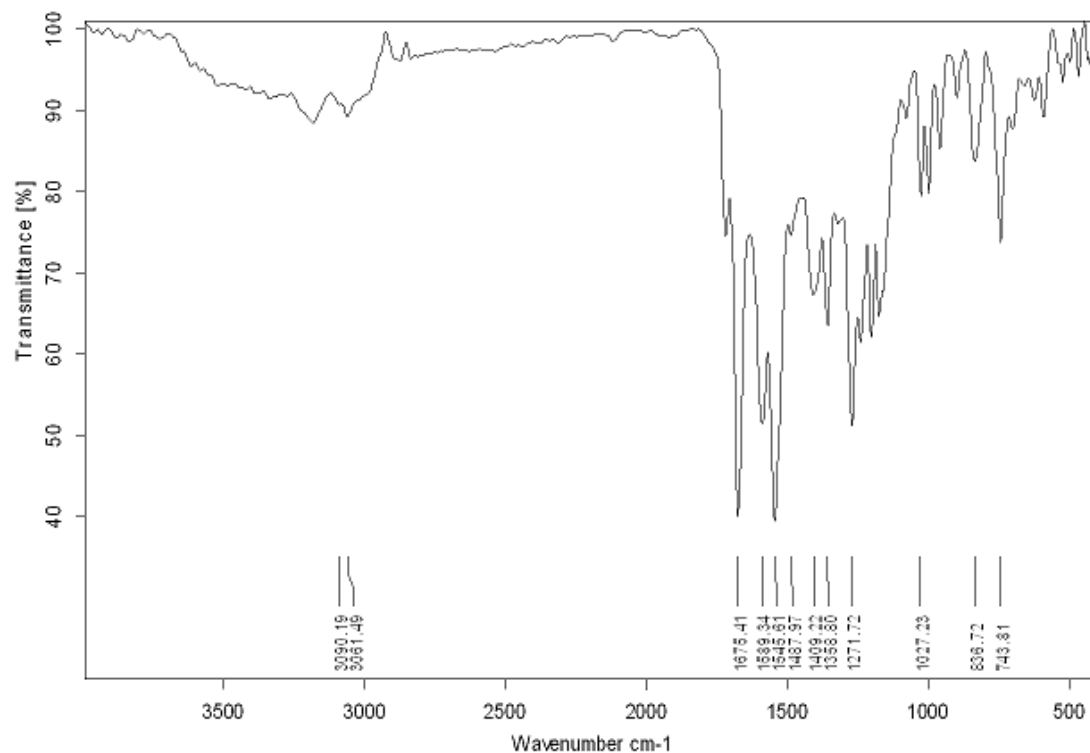
جدول (3-12)

ترددات المجاميع التشخيصية المهمة لليكاند (HPDIO) ومعقداته الفلزية المحضرة

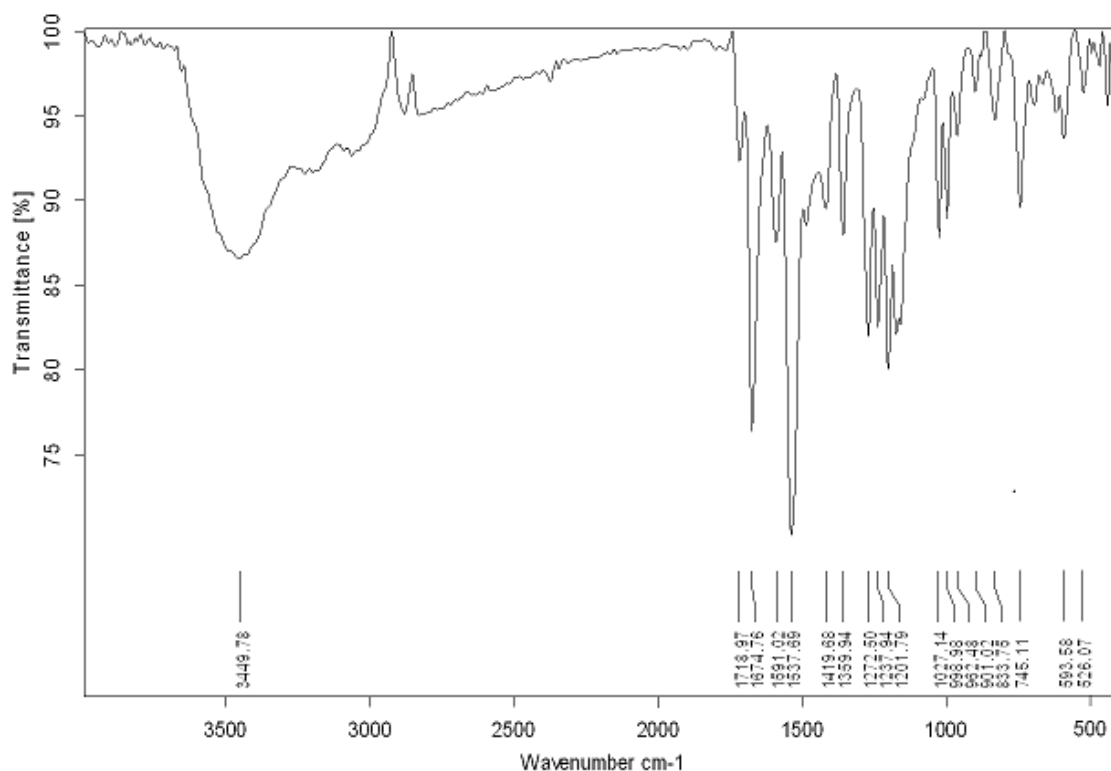
Compounds	OH	CH Aromatic	CH	C=O	C=C	N=N	M-N	M-O
Ligand-HPDIO	3656	3009	2920, 2808	1673	1541, 1576	1426		
Au-Complex		3060	2950, 2877	1676	1589, 1545	1408	521	428
Pd	3678 Or delete	3169	2951, 2887	1677	1535	1410		
Co	3447	3059	2971	1668, 1617	1576, 1544	1409	546	437
Ni	3449	3064	2956, 2864	1718, 1674	1591, 1527	1419		
Cu	3405	3096	2956	1721, 1673	1590, 1546	1416	527	422



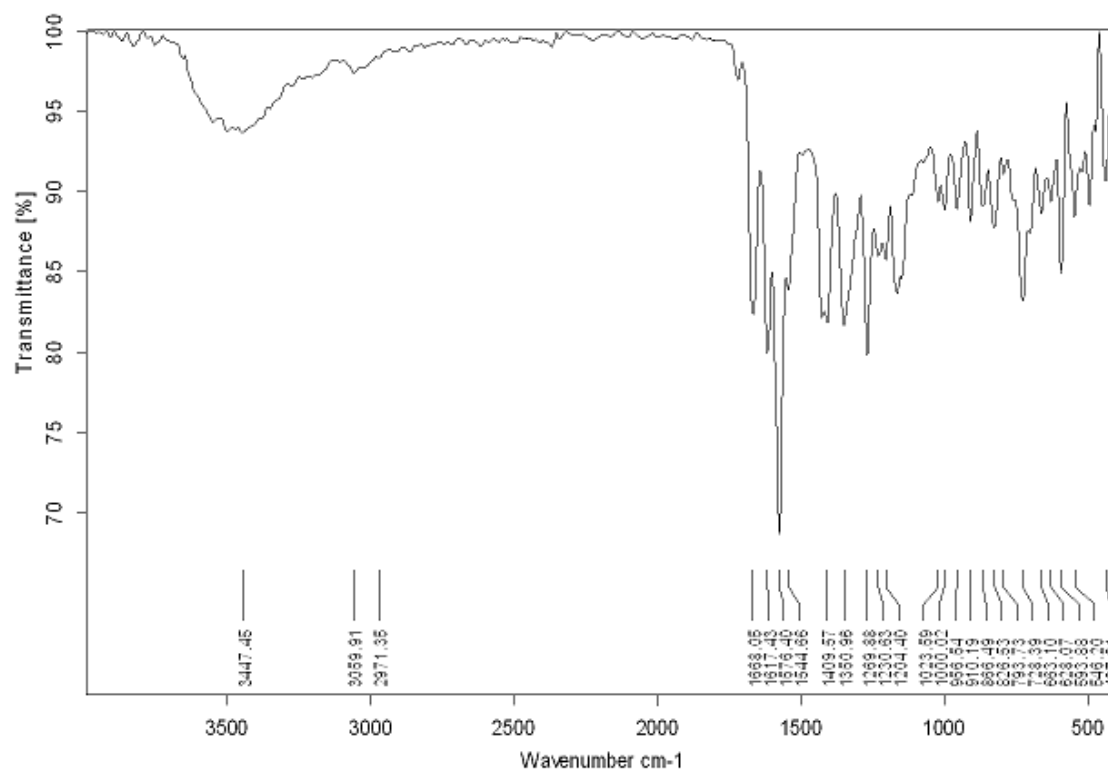
الشكل (18-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند(HPDIO) بشكل قرص بروميد البوتاسيوم



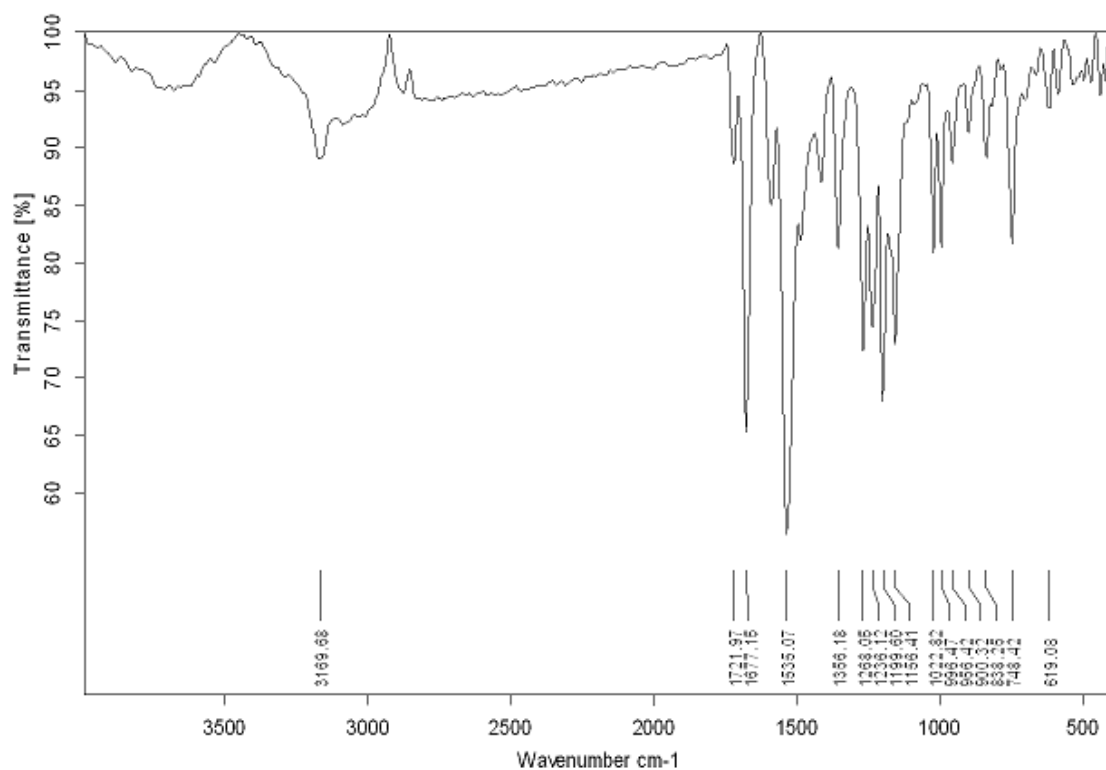
الشكل (19-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الذهب (III) ليكاند (HPDIO)



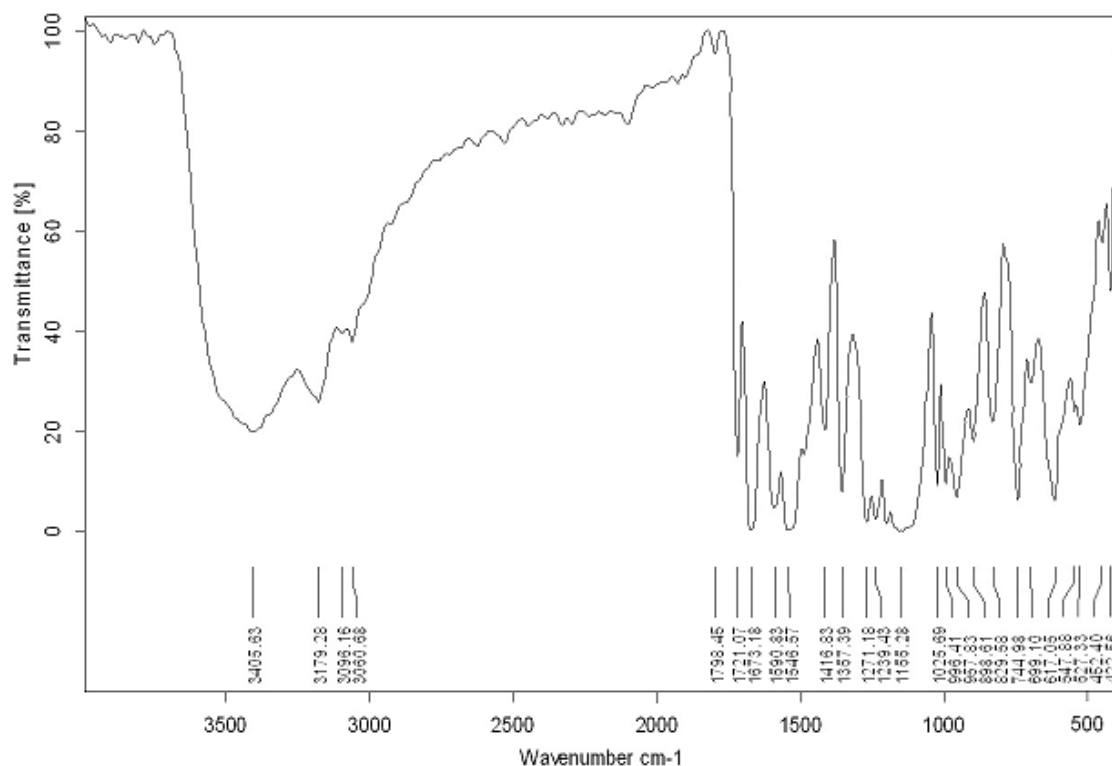
الشكل (20-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II) للليكاند (HPDIO)



الشكل (21-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II) للليكاند(HPDIO)



الشكل (22-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد البلاديوم (II) ليكاند(HPDIO)



الشكل (23-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II) ليكاند (HPDIO)

3-12: الأطياف الإلكترونية والحساسية المغناطيسية لليكاند (BNDPO) ومعقداته

تعد أطيايف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية من التقنيات المطيافية المهمة في الكيمياء العضوية حيث يفضل ان يكون الامتصاص في المنطقة المرئية او قريب من المنطقة الحمراء مما يساعد في استخدامها في الطب ومتحسسات اما في الكيمياء اللاعضوية ففضلا عن ذلك تعد تشخيصية لهيئة المعقد من خلال الانتقالات الإلكترونية نوع d-d بالإضافة الى الانتقالات الإلكترونية نوع d→d في معقدات العناصر الانتقالية يرافقها انتقالات اخرى تخص الليكاند قد تظهر مثل $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ كذلك انتقالات انتقال الشحنة من الفلز لليكاند M-L (CT) او العكس⁽¹⁰¹⁾⁽¹⁰²⁾⁽¹⁰³⁾⁽¹⁰⁴⁾

3-12-1: طيف الليكاند (BNDPO)

اظهر الليكاند (BNDPO) في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد DMSO عند درجة حرارة المختبر انتقالات الكترونية و الانتقال الإلكتروني الأول عند 326 نانومتر والانتقال الثاني عند 395 نانومتر وتعزى هذه الانتقالات الإلكترونية الى الانتقال الإلكتروني⁽¹⁰⁵⁾⁽¹⁰⁶⁾⁽¹⁰⁷⁾ $\pi \rightarrow \pi^*$. أما الحزمة الثانية فظهرت عند الطول الموجي 495 نانومتر والتي تعزى للانتقال الإلكتروني⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾ $n \rightarrow \pi^*$.

3-12-2: طيف معقد الكوبلت Cobalt (II) - complex Spectra

اظهر طيف معقد الكوبلت مع الليكاند BNDPO كما في الشكل (3-26) حزمتين خاصة بالانتقالات الإلكترونية من نوع d-d الاولى عند 570 نانومتر والثانية عند 650 نانومتر والتي يمكن ان تعزى الى الانتقالات الإلكترونية ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ و ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ على التوالي. كما اظهر المعقد حزمة عند 261 نانومتر عالية الشدة ممكن ان تعزى الى الانتقالات الإلكترونية من نوع انتقال الشحنة charge transfer. وحزمة عند 340 نانومتر تعود الى انتقالات الليكاند. ان هذه الانتقالات الإلكترونية لاسيما الخاصة بالانتقالات من نوع d-d تتفق مع الأدبيات الخاصة بالشكل ثماني السطوح حول ايون الكوبلت⁽¹¹⁰⁾⁽¹¹¹⁾ (II). متفقه مع معقدات ثمانية السطوح مع حساسيه مغناطيسية 5.01 B.M.

3-12-3: طيف معقد النيكل Nickel(II) -complex Spectra

اظهر معقد النيكل مع BNDPO حزمتي امتصاص في المنطقة المرئية الاولى عند 698 نانومتر والثانية عند 470 نانومتر والتي تعود الى انتقالات d-d نوع ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ و ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ على التوالي والتي تتفق مع الشكل ثماني السطوح حول ايون النيكل (II). وحزمة امتصاص عند 367 نانومتر تعود لانتقالات الليكاند. مع ملاحظة انتقال عند 278 نانومتر والذي يعزى الى انتقالات الشحنة من الليكاند للفلز.

4-12-3: طيف معقد البلاديوم Palladium(II) complex Spectrum

أظهر طيف UV-Vis لمعقد البلاديوم عدة انتقالات عند (360 nm) و(390 nm) بسبب انتقالات الليكاند (BNDPO) والانتقال الإلكتروني عند (567 nm) إلى انتقال الكتروني من نوع ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$) مع قيمة دايما الخصائص المغناطيسية لمعقد البلاديوم. هذه النتائج تتفق مع المعقدات المربع المستوي للبلاديوم⁽¹¹²⁾⁽¹¹³⁾

5-12-3: طيف معقد الذهب Aurum (III) -Complex Spectra

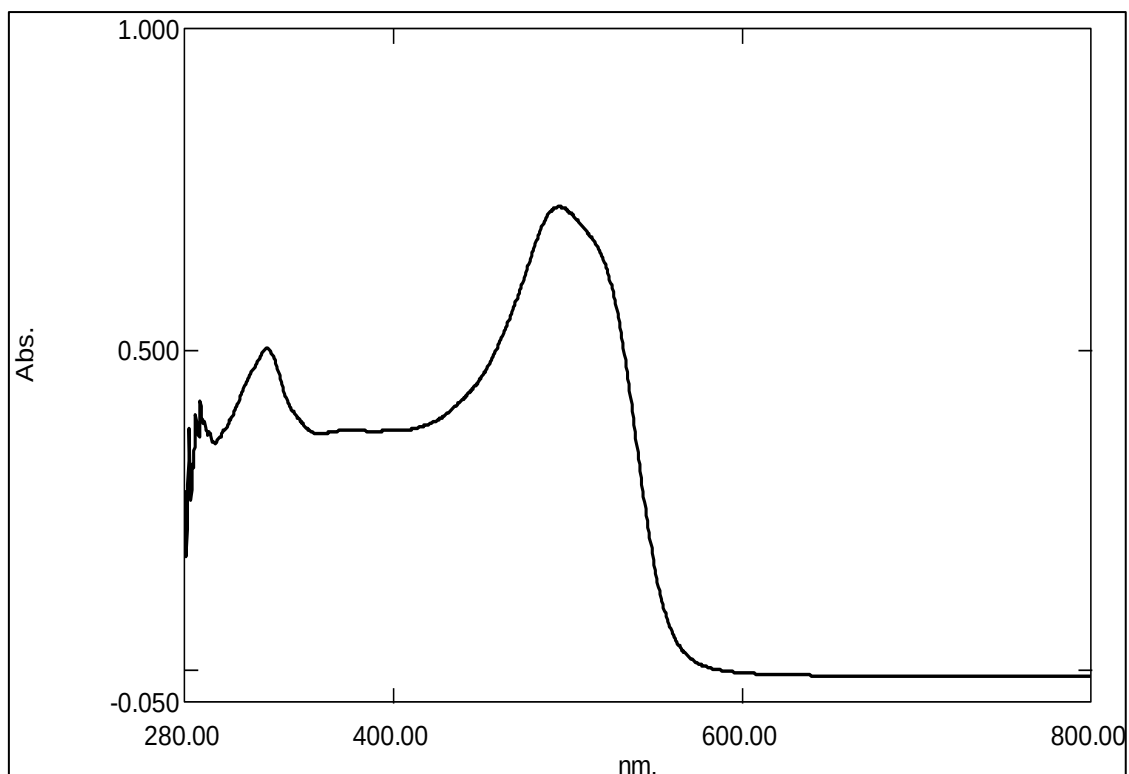
ظهر طيف معقد الذهب حزم امتصاص عند (360nm) و(499 nm) نانومتر تعود الى الانتقالات الداخلية لليكاند كما اظهر المعقد قمة عند (593 nm) تعود الى الانتقال الالكتروني ($^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$) مع حساسية مغناطيسية دايما مغناطيسية وهذه البيانات تتفق مع معقدات الذهب ذات بنية مربع مستوي⁽¹¹⁴⁾ (Square planer).

6-12-3: طيف معقد النحاس

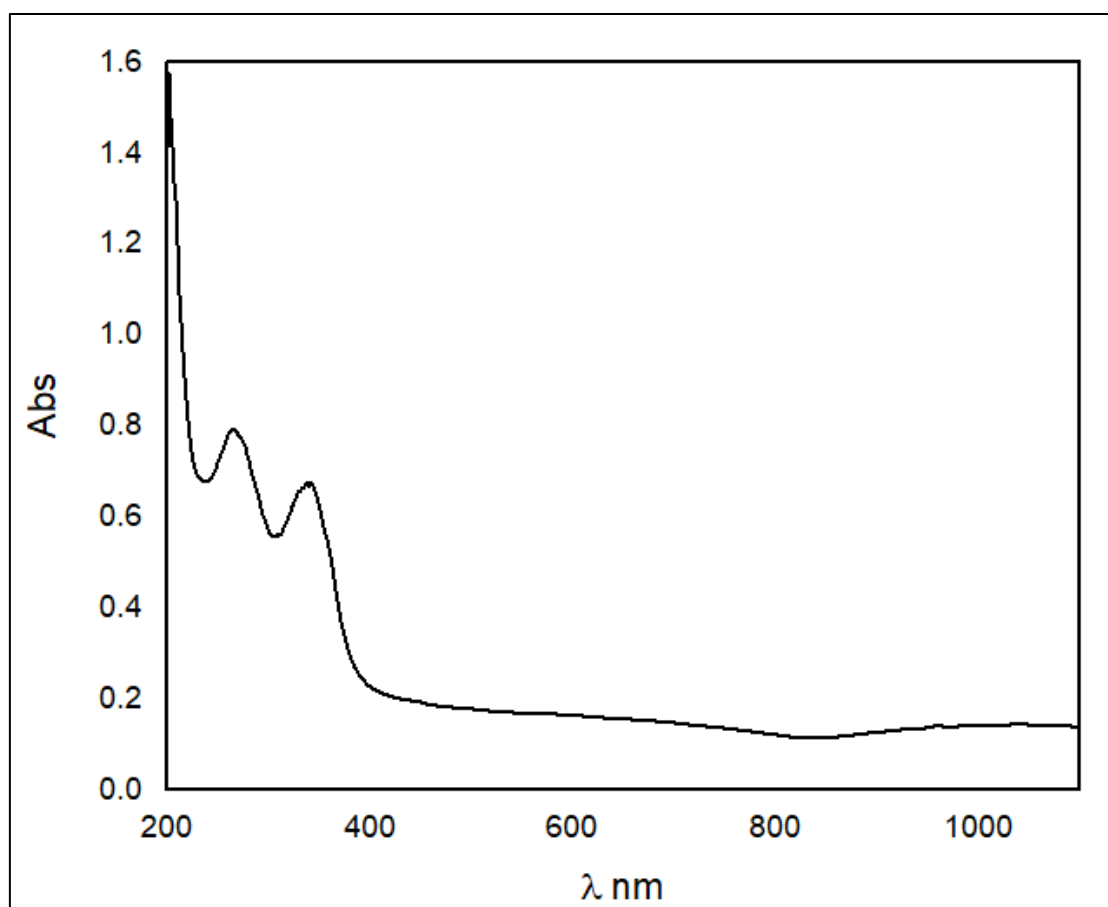
اظهر طيف معقد النحاس حزم عند 294,349 تعود للانتقالات نقل الشحنة وعند 457 تعود لانتقال الليكاند. وحزمة عريضة عند 670 نانومتر تعود للانتقال الالكتروني $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ والذي يتضمن للانتقالات الالكترونية ($2B_{1g} \rightarrow 2E_g$ (dxz, dyz $\rightarrow dx^2-y^2$) و $2B_{1g} \rightarrow 2B_{2g}$ (dxy $\rightarrow dx^2-y^2$) وحزمة للانتقال ($^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ (d $z^2 \rightarrow dx^2-y^2$) وهذه الانتقالات الالكترونية متفقه مع معقدات ثمانية السطوح مع حساسية مغناطيسية 1.81 B.M.⁽¹¹⁵⁾

جدول (13-3) أطياف الانتقالات الالكترونية والقياسات المغناطيسية والاشكال الهندسية للمعقدات الفلزية المحضرة لليكاند (BNDPO) عند درجة حرارة المختبر

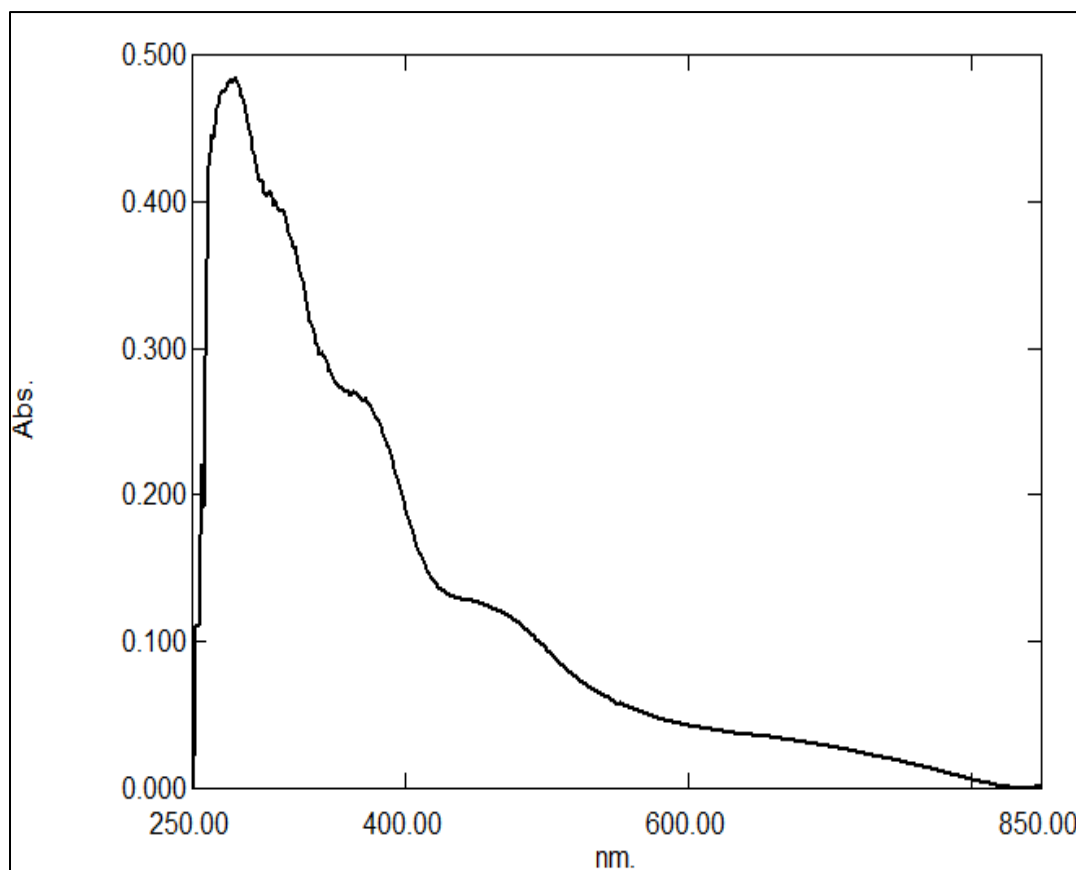
المركب	الطول الموجي الاعظم (nm)	أنواع الانتقالات	العزم المغناطيسي المؤثر (B.M)	التهجين والشكل الهندسي
Ligand (BNDPO)	495	$n \rightarrow \pi^*$		-
	395	$\pi \rightarrow \pi^*$		-
	326	$\pi \rightarrow \pi^*$		
Co (II) Complex	650	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	5.01	octahedral
	570	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4E_g$		
	340	Intra Ligand		
	261	charge transfer $M \rightarrow L$		
Ni (II) Complex	698	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(p)$	2.94	octahedral
	470	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$		
	367	Intra Ligand		
	278	charge transfer $M \rightarrow L$		
Pd (II) Complex	567	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	Dia	Square planer
	390	Intra Ligand		
	360	Intra Ligand		
Au (III) Complex	593	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	Dia	Square planer
	499	Intra Ligand		
	360	Intra Ligand		
Cu (II) Complex	670	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$	1.81	octahedral
	457	Intra Ligand		
	349	charge transfer $M \rightarrow L$		
	294	charge transfer $M \rightarrow L$		



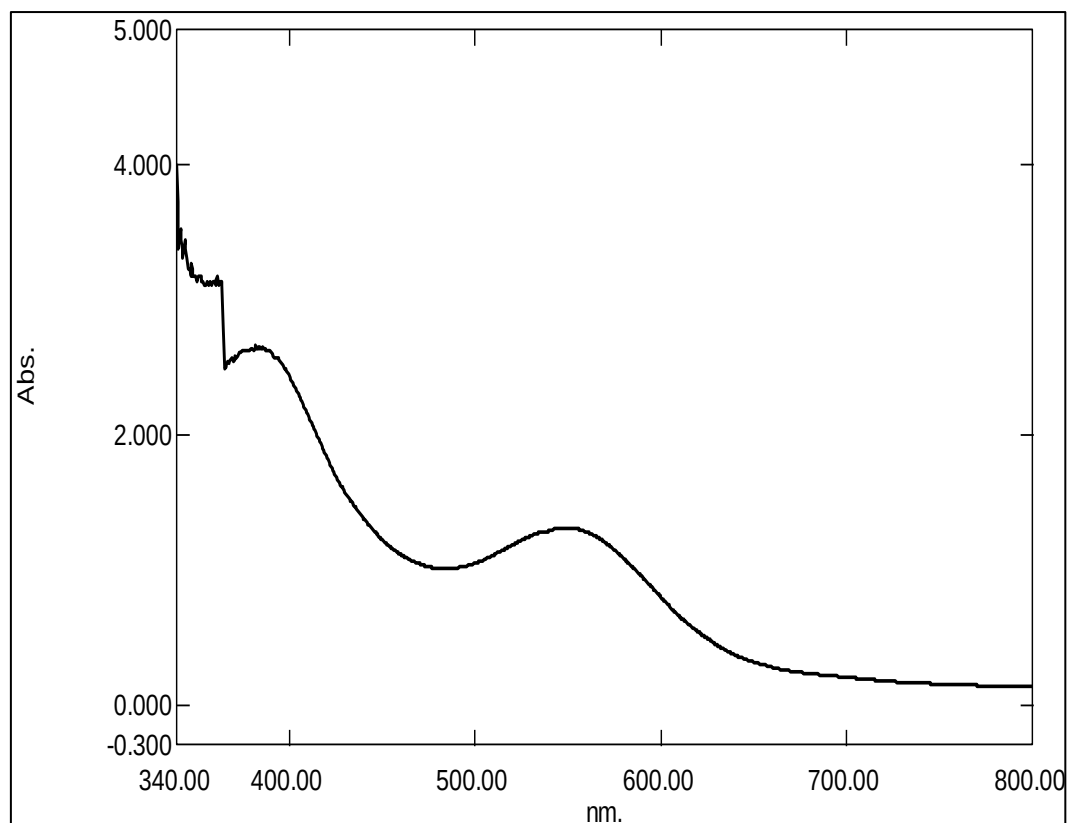
الشكل (24-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية لليكاند (BNDPO) في مذيب DMSO



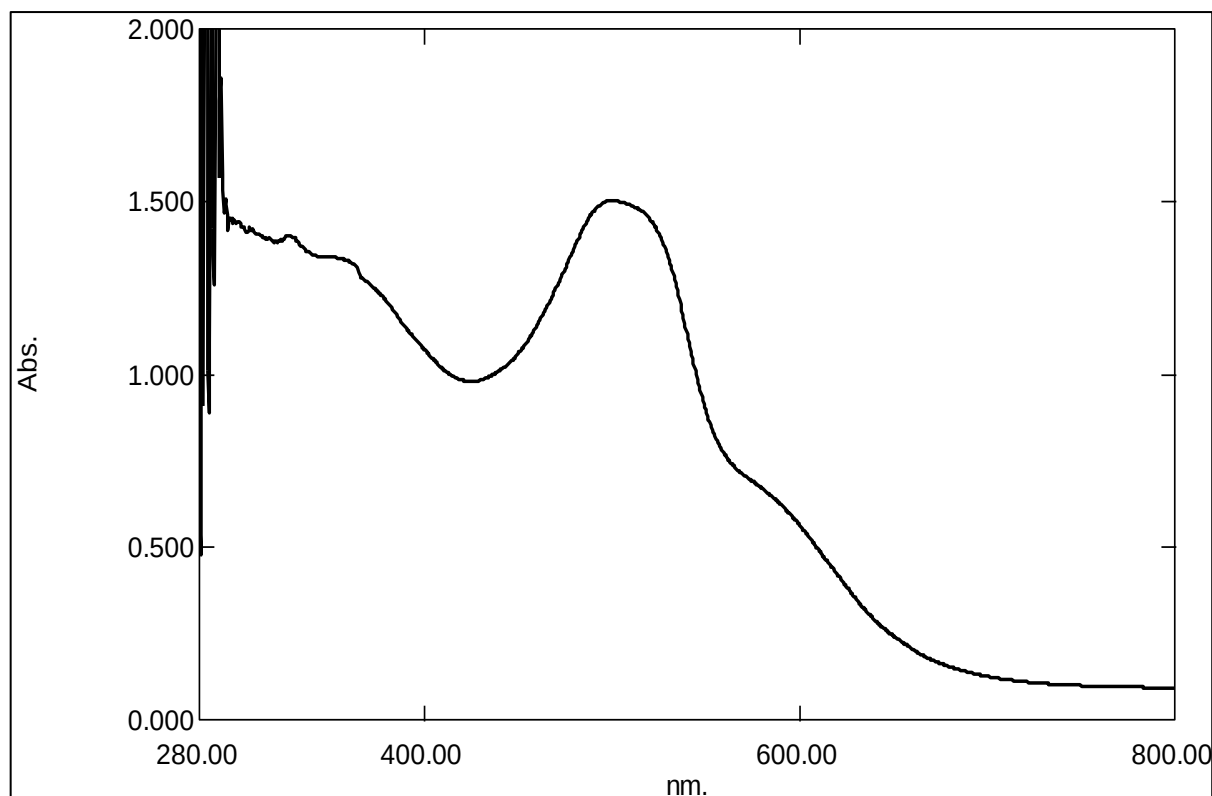
الشكل (25-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية لمعقد الكوبلت في مذيب DMSO



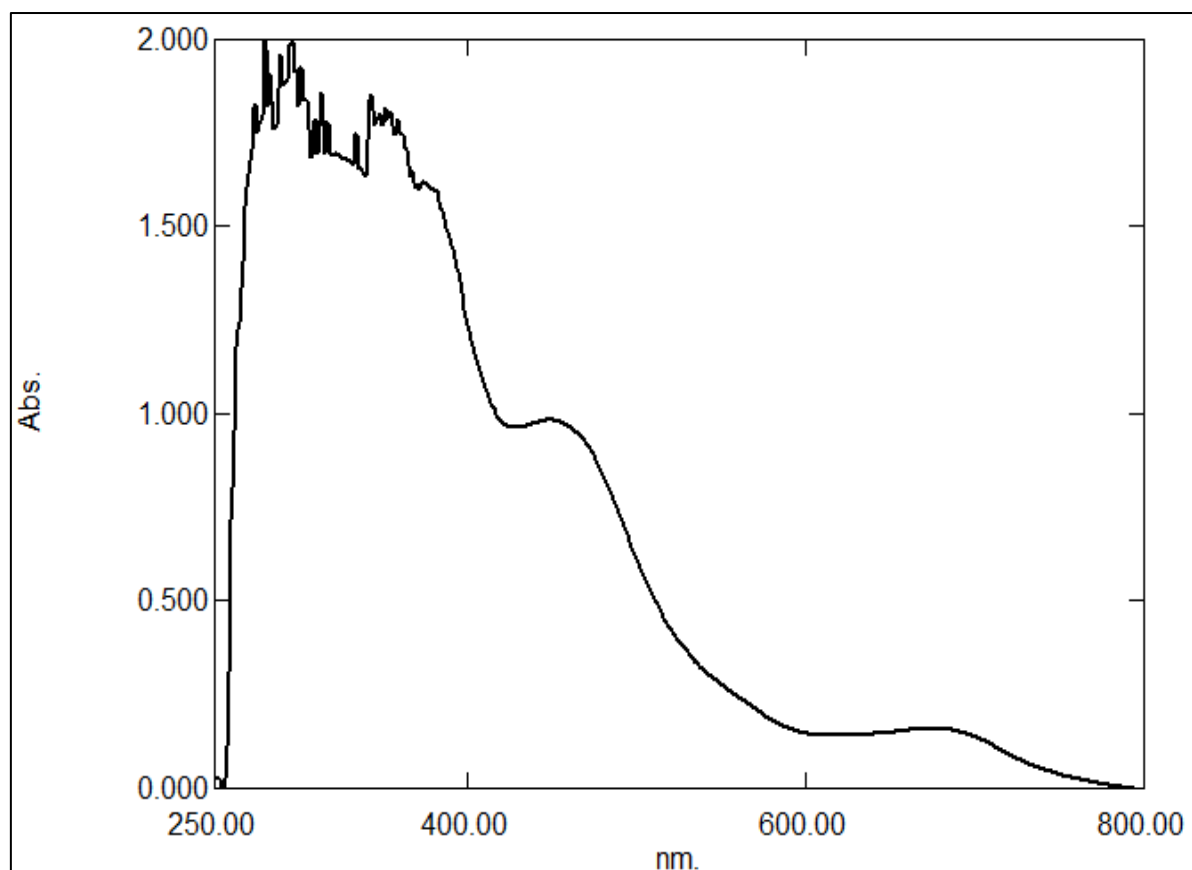
الشكل (26-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل في مذيب DMSO



الشكل (27-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد البلاتيوم في مذيب DMSO



الشكل (28-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الذهب في مذيب DMSO



الشكل (29-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس في مذيب DMSO

3-13: الأطياف الالكترونية والحساسية المغناطيسية لليكاند(HPDIO) ومعقداته

تعد اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية من التقنيات المطيافية المهمة في الكيمياء العضوية حيث يفضل ان يكون الامتصاص في المنطقة المرئية او قريب من المنطقة الحمراء مما يساعد في استخدامها في الطب ومتحسسات . اما في الكيمياء اللاعضوية ففضلا عن ذلك تعد تشخيصية لهيئة المعقد من خلال الانتقالات الالكترونية نوع d-d بالإضافة الى الانتقالات الالكترونية نوع $d \rightarrow d$ في معقدات العناصر الانتقالية يرافقها انتقالات اخرى تخص الليكاند قد تظهر مثل $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ كذلك انتقالات انتقال الشحنة من الفلز لليكاند (CT) M-L او العكس

3-13-1 : طيف الليكاند (HPDIO)

اظهر الليكاند HPDIO في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد DMSO عند درجة حرارة المختبر انتقالات الكترونية, عددها اثنين، حيث الانتقال الالكتروني الأول عند 290 نانومتر , ويعزى هذا النوع من الانتقالات الالكترونية الى الانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions⁽¹¹⁶⁾⁽⁵²⁾⁽¹¹⁷⁾ أما الحزمة الثانية فظهرت عند الطول الموجي 424 نانومتر والتي تعزى للانتقال الالكتروني $n \rightarrow \pi^*$ والذي يفسر أيضا لون الصبغة الغامق⁽¹¹⁸⁾⁽¹¹⁹⁾ مع ملاحظة انه في المحلول المائي الكحولي زيادة شدة $\pi \rightarrow \pi^*$ مع ازاحة زرقاء ونقصان شدة الانتقال $n \rightarrow \pi^*$. ويُعزى هذا السلوك إلى قدرة المذيب البروتوني (الماء-الكحول) على تكوين روابط هيدروجينية مع المجموعات المانحة أو المستقبلية للإلكترونات في الصبغة، الأمر الذي يؤدي إلى تثبيت المدارات غير الرابطة (non-orbitals) وزيادة الفصل بينها وبين المدارات π^* . ونتيجة لذلك يضعف الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ بينما يقوى الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ مع تحوله إلى أطوال موجية أقصر.

3-13-2: طيف معقد الكوبلت Cobalt (II) - complex Spectra

اظهر طيف معقد الكوبلت مع الليكاند HPDIO حزمتين خاصة بالانتقالات الالكترونية من نوع d-d الاولى عند 401 نانومتر والثانية عند 503 نانومتر والتي يمكن ان تعزى الى الانتقالات الالكترونية $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ و $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ على التوالي. كما اظهر المعقد حزمة عند 290 نانومتر عالية الشدة تعود الى انتقالات الليكاند. ان هذه الانتقالات الالكترونية لاسيما الخاصة بالانتقالات من نوع d-d تتفق مع الأدبيات الخاصة بالشكل ثماني السطوح حول ايون الكوبلت⁽¹²⁰⁾ (III). متفقه مع معقدات ثمانية السطوح واطئة البرم.

3-13-3: طيف معقد النيكل Nickel(II) -complex Spectra

اظهر معقد النيكل مع HPDIO حزمتي امتصاص في المنطقة المرئية الاولى عند 650 نانومتر والثانية عند 474 نانومتر والتي تعود الى انتقالات d-d نوع $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ و $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$

على التوالي والتي تتفق مع الشكل ثماني السطوح حول ايون النيكل (II). وحزمة امتصاص عند 287 نانومتر تعود لانتقالات الليكاند مع حساسية مغناطيسية مقدارها $3.15 \text{ B.M}^{(121)}$

4-13-3: طيف معقد البلاتينيوم Palladium(II) -complex Spectra

أظهر طيف UV-Vis لمعقد البلاتينيوم عدة انتقالات عند (277 nm) و (317nm) تعزى الى انتقالات الليكاند (HPDIO) والانتقالات الإلكترونية عند (541nm) و (750) إلى انتقالات الكترونية من نوع $^1A_{2g} \rightarrow ^1T_{1g}$ و $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ على التوالي مع قيمة دايما الخصائص المغناطيسية لمعقد البلاتينيوم. هذه النتائج تتفق مع المعقدات المربع المستوي $^{(113)}$ للبلاتينيوم.

5-13-3 : طيف معقد الذهب Aurum (III) -Complex Spectra

ظهر طيف معقد الذهب لليكاند HPDIO حزم امتصاص عند (258nm) و (318nm) نانومتر تعود الى الانتقالات الداخلية لليكاند $(\pi-\pi^*)$ كما اظهر المعقد قمة عند (447 nm) تعود الى الانتقال الإلكتروني $(^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g})$ وكذلك عند (519 nm) التي تعود الى الانتقال الإلكتروني $(^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g})$ مع حساسية مغناطيسية دايما مغناطيسية وهذه البيانات تتفق مع معقدات الذهب ذات بنية مربع مستوي $^{(122)}$ (Square planer).

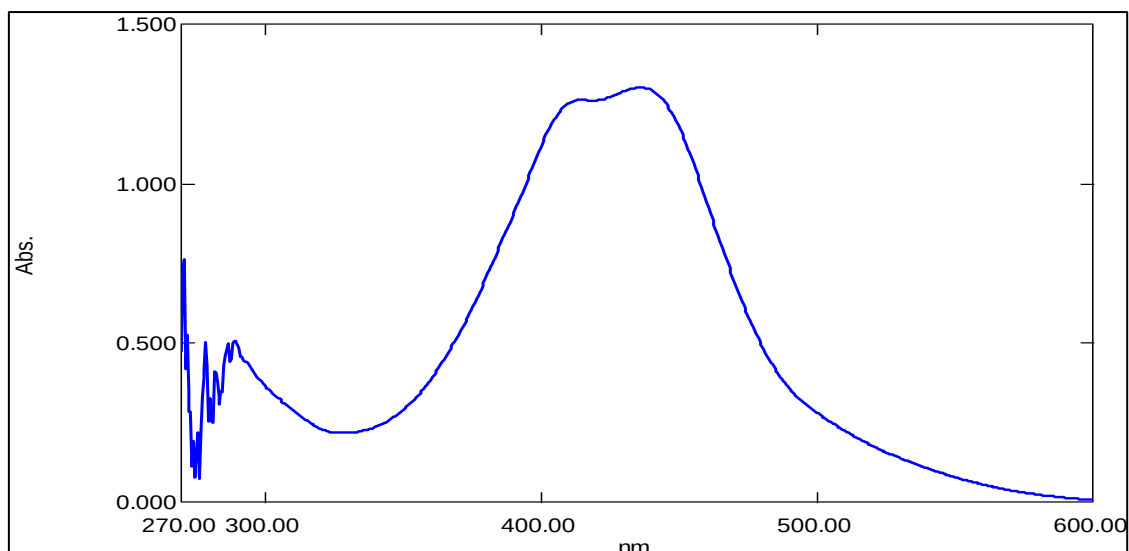
6-13-3: طيف معقد النحاس

اظهر طيف معقد النحاس لليكاند HPDIO حزمة عند 298 وتعود للانتقالات الليكاند. وحزمة عريضة عند 630 نانومتر من 496-673 نانومتر تعود للانتقال الإلكتروني $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ والذي يتضمن للانتقالات الإلكترونية $2B_{1g} \rightarrow 2E_g$ ($dxz, dyz \rightarrow dx^2-y^2$) و $2B_{1g} \rightarrow 2E_g$ ($d_{z^2} \rightarrow dx^2-y^2$) وحزمة للانتقال $2B_{2g} (d_{xy} \rightarrow dx^2-y^2) \rightarrow 2B_{1g}$ وهذه الانتقالات الإلكترونية متفقه مع معقدات ثمانية السطوح مع حساسية مغناطيسية $^{(123)(124)(125)}$ 1.75 B.M .

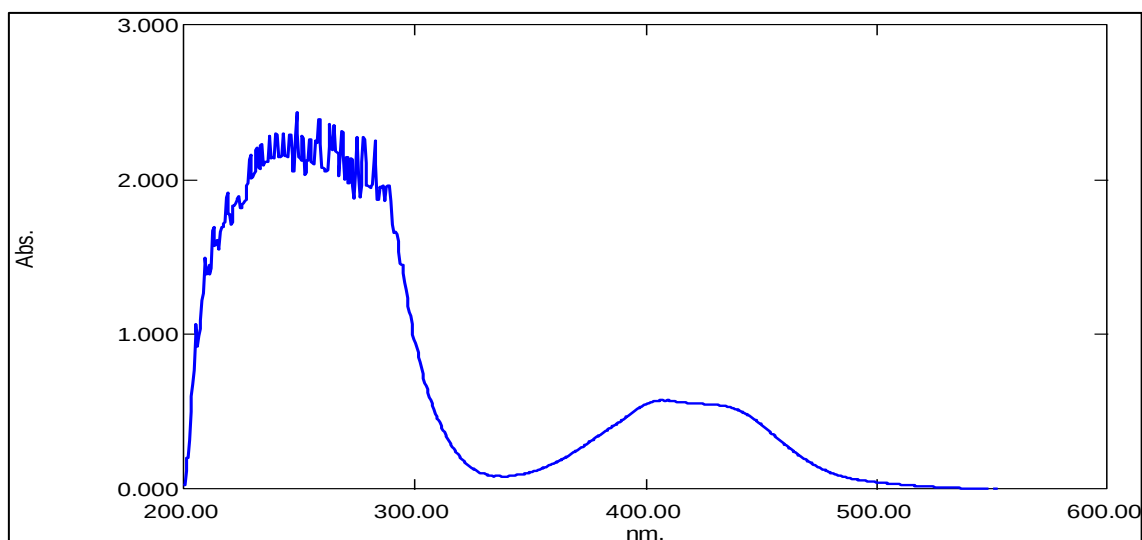
جدول (14-3) أطيف الانتقالات الالكترونية والقياسات المغناطيسية والاشكال الهندسية للمعقدات الفلزية المحضرة ليكون

(HPDIO) عند درجة حرارة المختبر

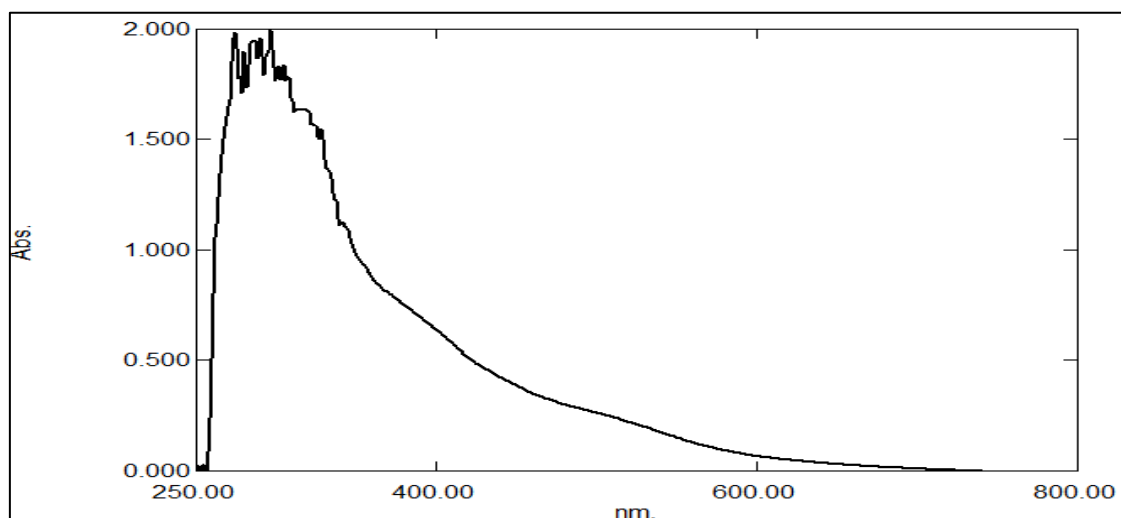
المركب	الطول الموجي الا عظم (nm)	أنواع الانتقالات	العزم المغناطيسي المؤثر (B.M)	التهجين والشكل الهندسي
Ligand (HPDIO)	424	$n \rightarrow \pi^*$		-
	290	$\pi \rightarrow \pi^*$		-
Co (II) Complex	503	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$	4.86	octahedral
	401	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$		
	290	Intra Ligand		
Ni (II) Complex	650	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(p)$	3.15	octahedral
	474	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$		
	287	Intra Ligand		
Pd (II)	750	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	Dia	Square planer
	541	$^1A_{2g} \rightarrow ^1T_{1g}$		
	317	Intra Ligand		
	277	Intra Ligand		
Au (III) Complex	519	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$	Dia	Square planer
	447	$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$		
	318	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	258	$\pi \rightarrow \pi^*$		
Cu (II) Complex	673	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	1.75	octahedral
	496	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$		
	298	Intra Ligand		



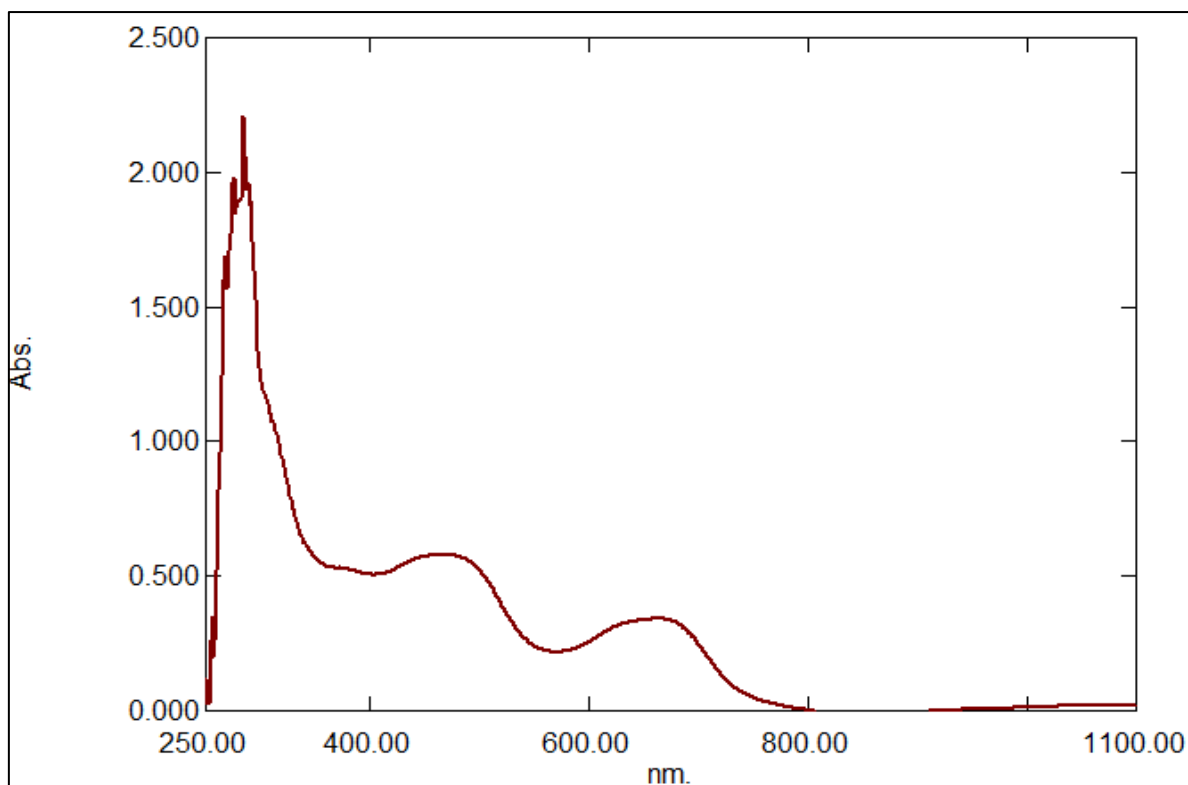
الشكل (30-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO



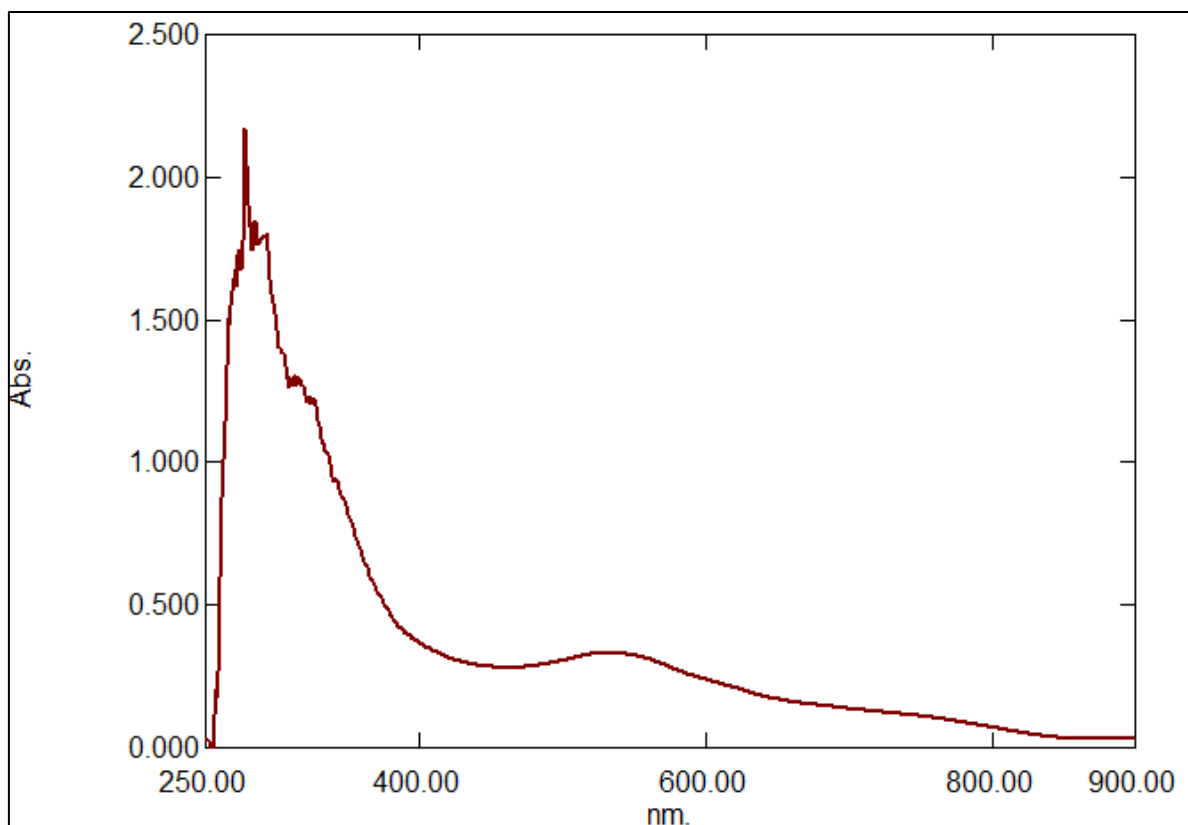
طيف الليكاند (HPDIO) في محلول مائي كحولي



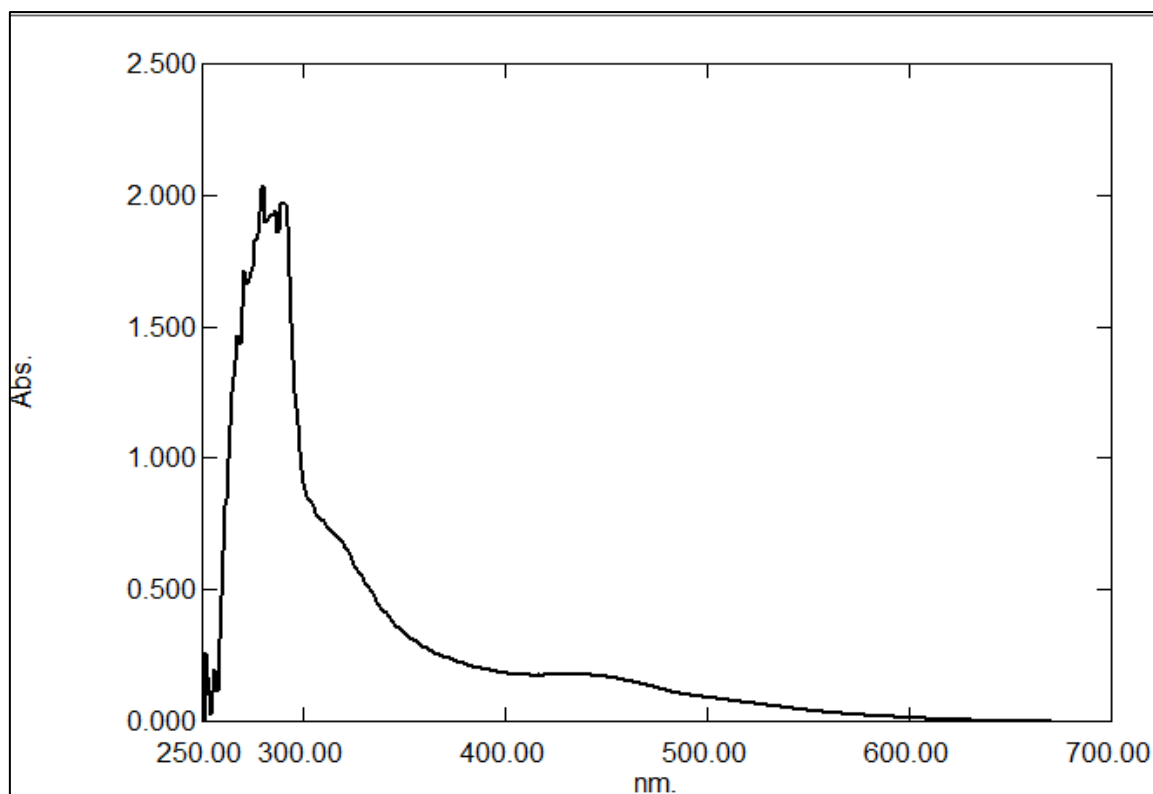
الشكل (31-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد الكوبلت لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO



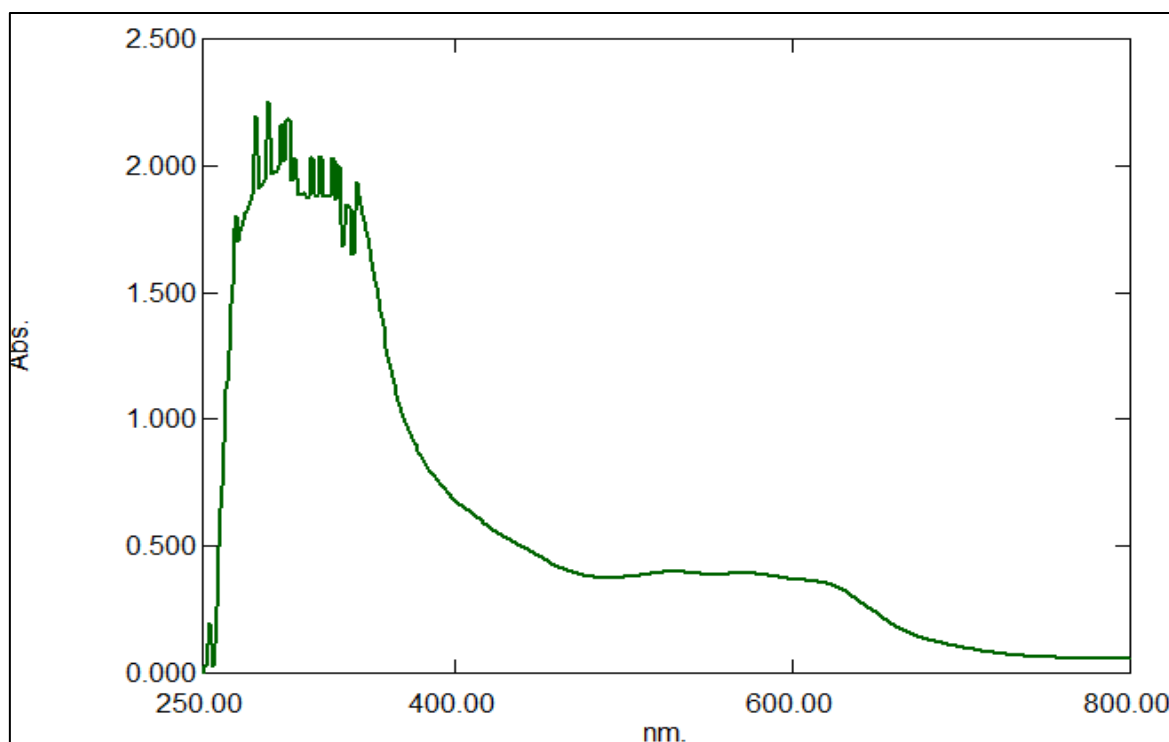
الشكل (32-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد النيكل (II) لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO



الشكل (33-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد البلاتينيوم (II) لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO



الشكل (34-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد الذهب (III) لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO



الشكل (35-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد النحاس (II) لليكاند (HPDIO) في مذيب DMSO

3-14-1: قياسات حيود الاشعة السينية لليكاند (BNDPO) ومعقداته

X-RD Diffraction (XRD)

تمت دراسة التركيب البلورية لليكاند (BNDPO) مع معقداته باستخدام الاشعة السينية ضمن المدى الزاوي $(0-90) 2\theta$ حيث تم ادراج اطياف الاشعة السينية لليكاند ومعقداته في الشكل (3-36) كما ادرجت اعداد الاشارات والعرض الكلي لنصف الارتفاع الاعظم وزاوية الانحراف والحجم البلوري باستخدام معادلة ديبيي - شرر

$$D = \frac{K\lambda}{\cos \theta \beta}$$

حيث :

D : معدل الحجم البلوري

K : عامل الشكل Shape factor والذي تكون قيمته حوالي 0.9

λ : يمثل الطول الموجي للاشعة السينية وتكون قيمته $\text{CuK}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$

β : العرض الكلي لنصف الارتفاع الاعظم FWHM

θ : زاوية الانحراف

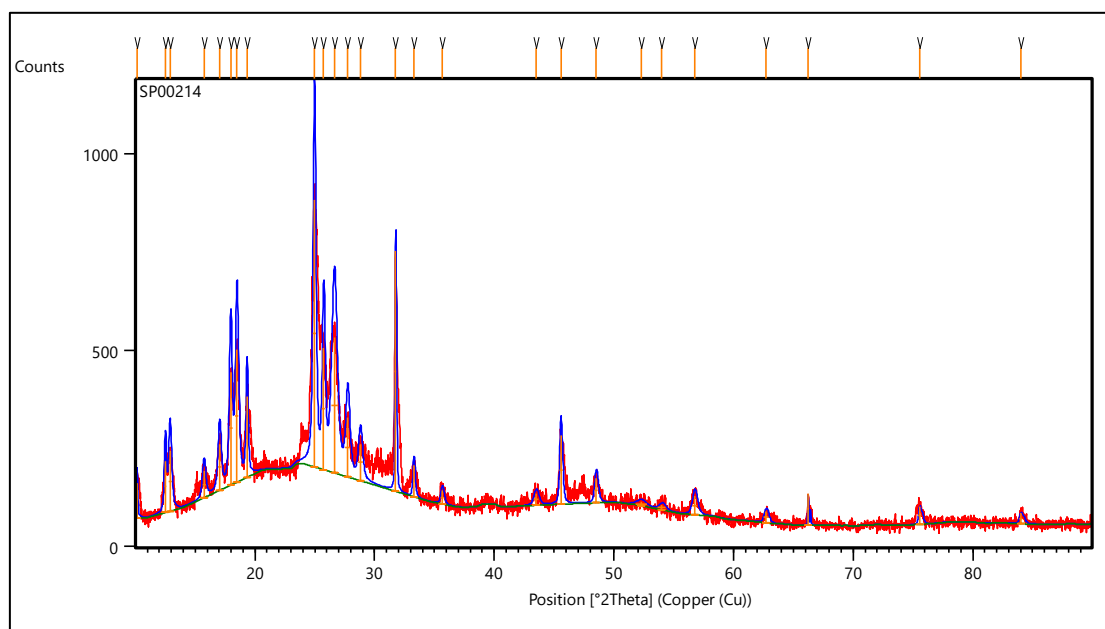
2θ : زاوية السقوط والانحراف

اظهرت اطياف الليكاند (BNDPO) ومعقداته اشارات حادة مما يدل على التركيب البلوري لهذه المعقدات وكذلك هناك اختلاف بين هذه الاطياف لكل من الليكاند (BNDPO) ومعقداته دليل على تكون المعقدات . كما بينت هذه الاطياف حجوم بلورية نانوية اقل من 100 نانومتر مما يشير الى ان التركيب النانوي لهذه المركبات . وقد ادرجت معطيات اطياف الاشعة السينية لليكاند (BNDPO) ومعقداته في الجدول رقم (3-15) (3) كما ادرجت احجام البلورية لليكاند (BNDPO) ومعقداته الفلزية المحضرة في الجدول رقم (3-16) و(3-17) و(3-18).

جدول (15-3)

بيانات الاشعة السينية للبيكاند (BNDPO)

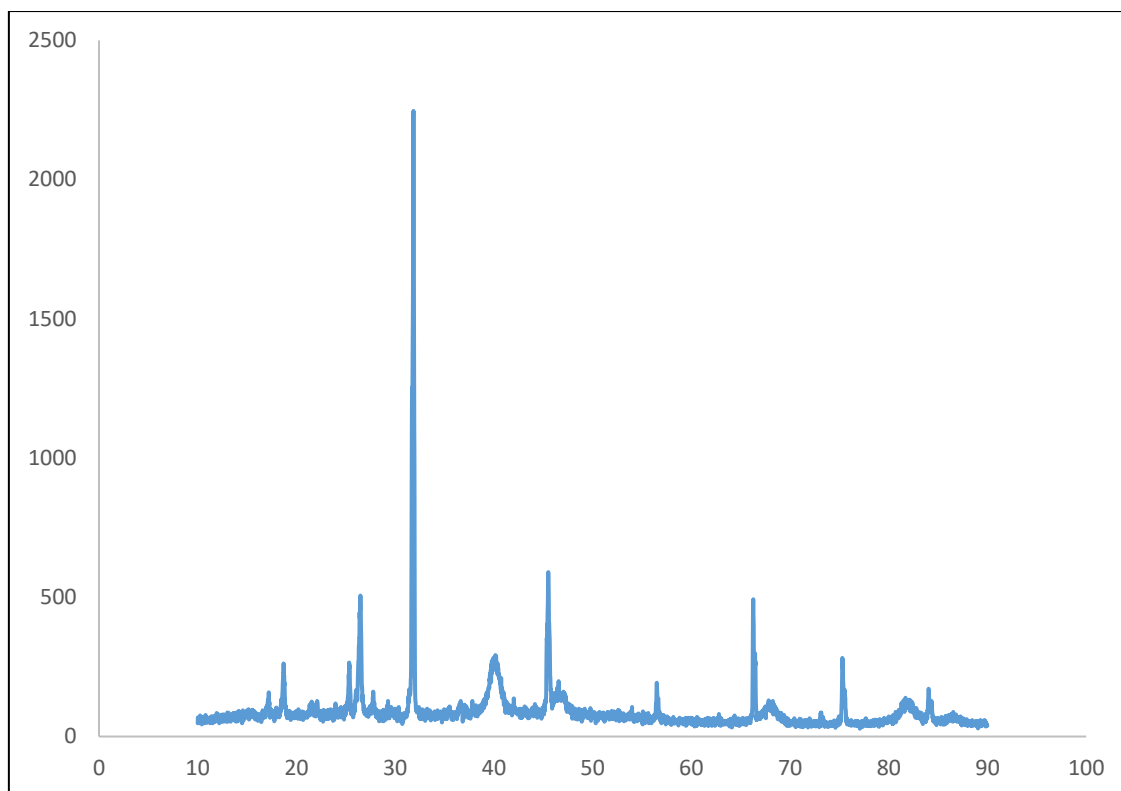
Ligand	Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Crystal seize
BNDPO	10.1442	88.48	0.1181	8.72012	13.01	0.1417	75.5
	12.5016	131.56	0.1968	7.08054	19.34	0.2362	42.41
	18.4929	338.03	0.3149	4.79792	49.69	0.3779	26.6
	24.9620	680.26	0.2755	3.56724	100.00	0.3306	30.8
	28.8062	92.36	0.3936	3.09934	13.58	0.4723	21.7
	31.7609	612.63	0.0984	2.81744	90.06	0.1181	87.5
	45.5670	176.23	0.2362	1.99080	25.91	0.2834	38.04



الشكل (36-3) طيف الاشعة السينية للبيكاند (BNDPO)

الجدول (16-3) بيانات الاشعة السينية لمعقد البلاتيوم للبيكاند BNDPO

Pd complex	Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Crystal Size
	26.4991	427.65	0.1378	3.36370	19.70	0.1653	59.23
	31.6986	985.81	0.0590	2.82283	45.41	0.0708	139.97
	31.8703	2170.71	0.0984	2.80801	100.00	0.1181	83.96
	45.3673	264.98	0.0720	1.99744	12.21	0.0864	119.59
	45.5307	504.66	0.0787	1.99230	23.25	0.0945	109.47
	66.2854	430.48	0.1200	1.40893	19.83	0.1440	97.07
	66.4880	190.18	0.0960	1.40862	8.76	0.1152	98.95

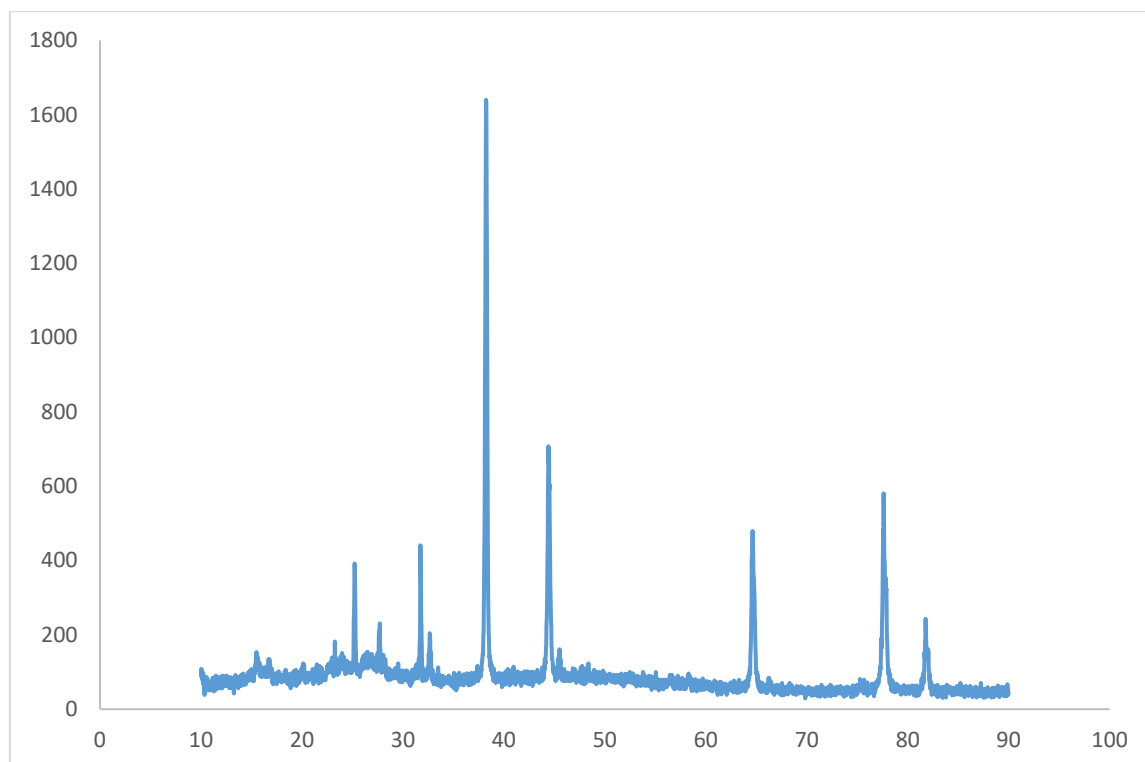


الشكل (37-3) طيف معقد البلاديوم لليكاند BNDPO

الجدول (17-3)

بيانات الاشعة السينية لمعقد الذهب لليكاند BNDPO

Au(III) Complex	Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Crystal Size
	38.2533	1564.59	0.1968	2.35287	100.00	0.2362	44.64
	44.4131	561.76	0.1181	2.03980	35.90	0.1417	75.95
	64.6093	383.61	0.1378	1.44256	24.52	0.1653	57.6
	77.6368	522.96	0.1440	1.22883	33.42	0.1728	55.7
	77.8940	267.86	0.1200	1.22846	17.12	0.1440	67.9

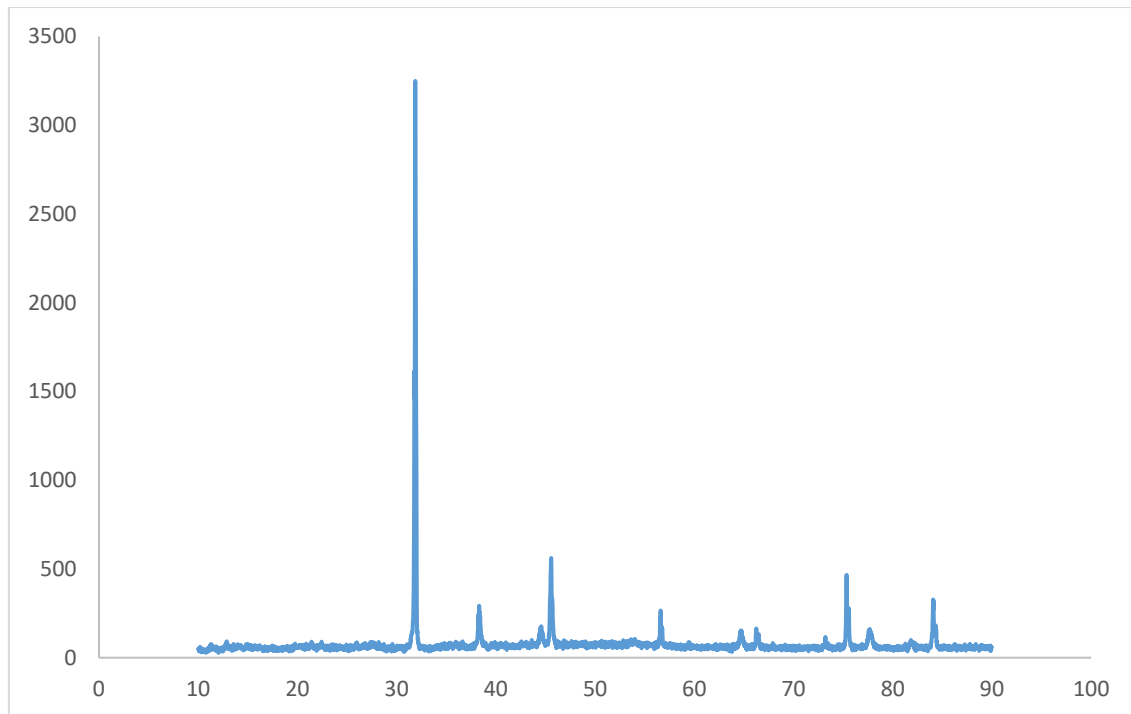


الشكل (38-3) طيف الأشعة السينية لمعقد الذهب لليكاند BNDPO

الجدول (18-3)

بيانات الأشعة السينية لمعقد الكوبلت لليكاند BNDPO

Co(II) Complex	Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Crystal Size
	31.8986	3121.04	0.0960	2.80326	100.00	0.1152	86.07
	31.9895	1250.84	0.0480	2.80245	40.08	0.0576	172.17
	45.5804	490.94	0.0960	1.98860	15.73	0.1152	89.76
	75.3636	416.28	0.1200	1.26015	13.34	0.1440	83.65
	75.5790	212.76	0.0960	1.26022	6.82	0.1152	104.72
	84.1053	220.77	0.1200	1.15002	7.07	0.1440	82.39



الشكل (39-3) طيف الاشعة السينية لمعد الكوبلت لليكاند BNDPO

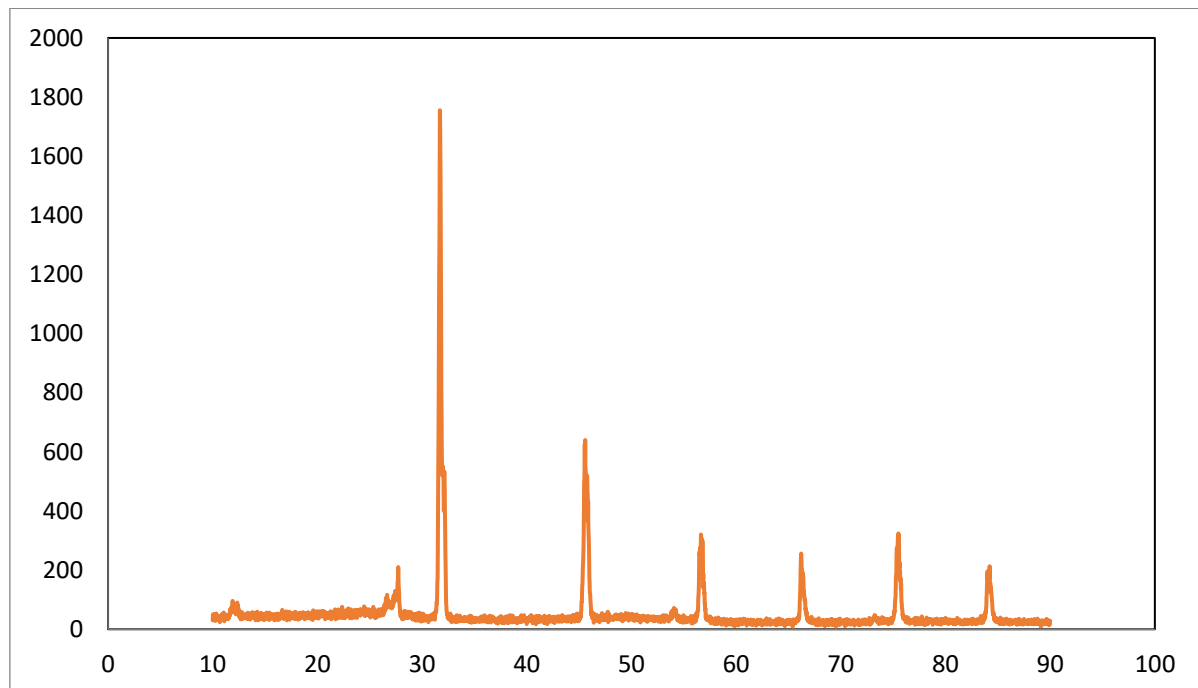
2-14-3: تحاليل حيود الاشعة السينية لليكاند (HPDIO) ومعقداتها الفلزية المحضرة

X-RD Diffraction analysis (XRD)

تمت دراسة التركيب البلورية لليكاند (HPDIO) مع معقداته باستخدام الاشعة السينية ضمن المدى الزاوي (0-85°) 2θ حيث تم ادراج اطياف الاشعة السينية لليكاند ومعقداته وكذلك ادرجت اعداد الاشارات والعرض الكلي لنصف الارتفاع الاعظم وزاوية الانحراف والحجم البلوري باستخدام معادلة (ديباي - شرر) حيث اظهرت اطياف الليكاند (HPDIO) ومعقداته اشارات حادة مما يدل على التركيب البلوري لهذه المعقدات وكذلك هناك اختلاف بين هذه الاطياف لكل من الليكاند (HPDIO) ومعقداته دليل على تكون المعقدات . كما بينت هذه الاطياف حجوم بلورية نانوية اقل من 100 نانومتر مما يشير الى ان التركيب النانوي لهذه المركبات . وقد ادرجت معطيات اطياف الاشعة السينية لليكاند (HPDIO) ومعقداته في الجدول رقم (3-19) كما ادرجت احجام البلورية لليكاند (HPDLO) ومعقداته الفلزية المحضرة في الجدول رقم (3-20) و (3-21) و (3-22)

الجدول (19-3) بيانات الاشعة السينية لليكاند (HPDIO)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Crystal Size
31.7288	1682.02	0.0984	2.82021	100.00	0.1181	83.93
45.5098	470.42	0.0720	1.99152	27.97	0.0864	119.65
45.5694	521.07	0.0960	1.98905	30.98	0.1152	89.76
56.5060	222.48	0.0720	1.62728	13.23	0.0864	125.26
56.7976	269.14	0.0984	1.62096	16.00	0.1181	91.78
66.2099	229.25	0.0960	1.41035	13.63	0.1152	98.79
75.5184	292.84	0.2755	1.25899	17.41	0.3306	36.47
84.0000	142.64	0.1181	1.15215	8.48	0.1417	90.52

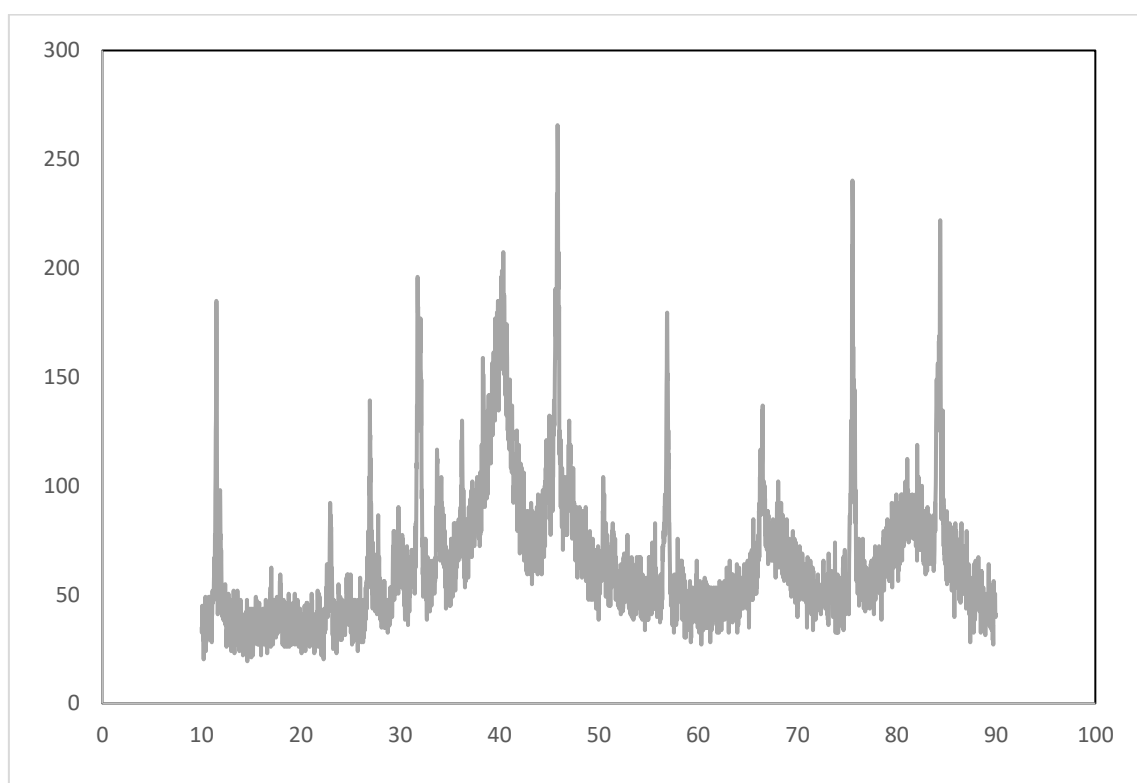


الشكل (40-3) طيف الاشعة السينية لليكاند (HPDIO)

الجدول (20-3)

بيانات الاشعة السينية لمعقد البلاديوم لليكاند (HPDIO)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Crysta l Size
11.5072	148.83	0.0984	7.69011	77.77	0.1181	81.14
11.9115	44.23	0.1574	7.42997	23.11	0.1889	50.75
31.7684	140.82	0.0787	2.81679	73.58	0.0945	104.95
45.8673	176.39	0.1181	1.97846	92.17	0.1417	73.04
56.8717	133.98	0.1181	1.61902	70.01	0.1417	76.50
75.5496	191.38	0.0960	1.25751	100.00	0.1152	69.80
84.0459	68.19	0.1440	1.15068	35.63	0.1728	61.9
84.3916	150.97	0.0960	1.14685	78.88	0.1152	111.70

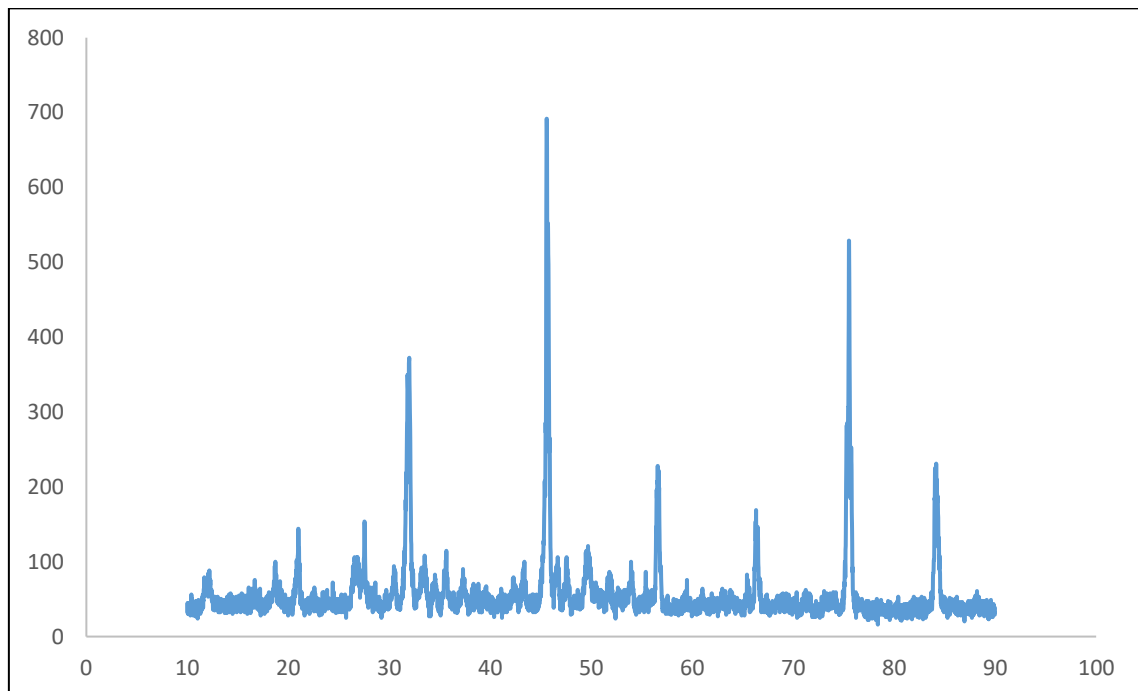


الشكل (41-3) طيف معقد البلاديوم لليكاند HPDIO

الجدول (21-3)

بيانات الاشعة السينية لمعقد الذهب لليكاند HPDIO

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Crystal Size
31.8214	308.27	0.0984	2.81222	47.34	0.1181	58.30
45.5888	651.13	0.0787	1.98990	100.00	0.0945	59.84
75.2865	238.01	0.1200	1.26125	36.55	0.1440	69.67
75.5385	498.50	0.1200	1.25767	76.56	0.1440	83.75
75.7654	202.10	0.0960	1.25758	31.04	0.1152	87.37
84.0321	146.99	0.0720	1.15084	22.58	0.0864	148.51

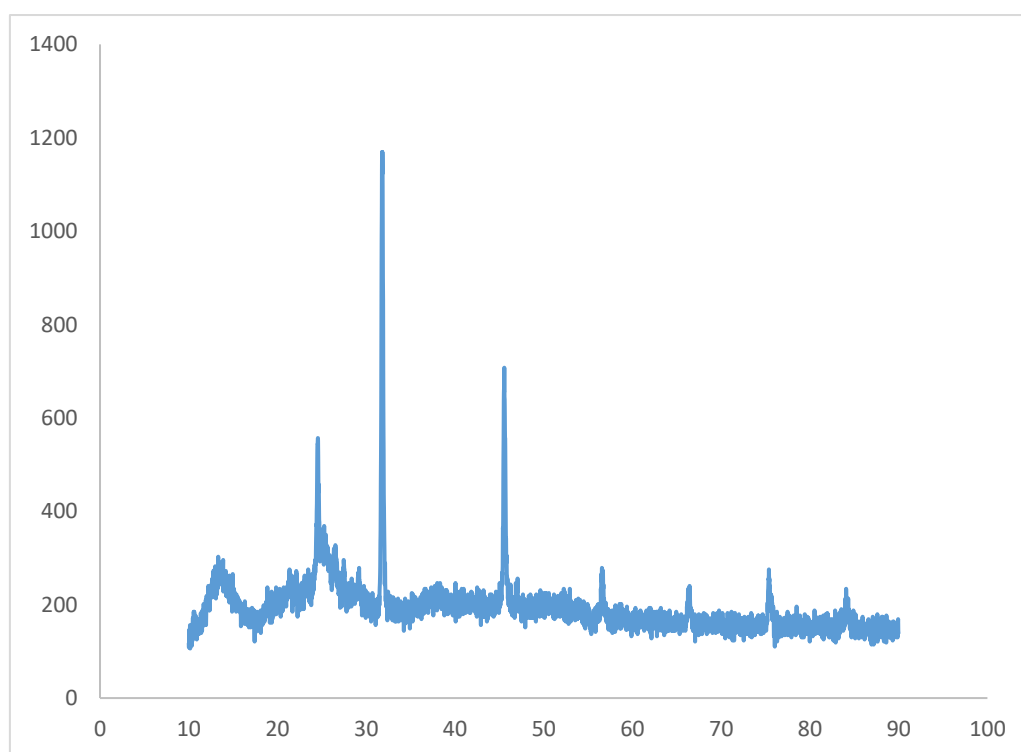


الشكل (42-3) طيف الاشعة السينية لمعقد الذهب HPDIO

الجدول (22-3)

بيانات الاشعة السينية لمعقد الكوبلت لليكاند HPDIO

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Crystal Size
24.5643	383.24	0.1181	3.62409	39.00	0.1417	67.7
31.8269	982.75	0.1968	2.81174	100.00	0.2362	41.0
45.5404	452.94	0.1181	1.99190	46.09	0.1417	39.2
66.3523	64.69	0.3149	1.40884	6.58	0.3779	25.2
75.3820	109.38	0.1574	1.26093	11.13	0.1889	32.3



الشكل (43-3) طيف الاشعة السينية لمعقد الكوبلت لليكاند HPDIO

15-3 : اظهار طبغات الاصابع المخفية باستخدام الليكاند (HPDIO) ومعقداته

تُعد البصمات الكامنة (Latent Fingerprints, LFPs) من الأدلة الجنائية المحورية التي أسهمت على مدى قرون في عملية التعرف على الهوية، نظرًا لثباتها وتفردتها. إذ تتميز بصمات الأصابع بأنها لا تتغير مع مرور الزمن، كما أنها فريدة لكل فرد حتى في حالة التوائم المتطابقين، الأمر الذي جعلها دليلاً مادياً قاطعاً يُعتمد به أمام المحاكم في مختلف دول العالم، حتى في غياب الأدلة الأخرى.

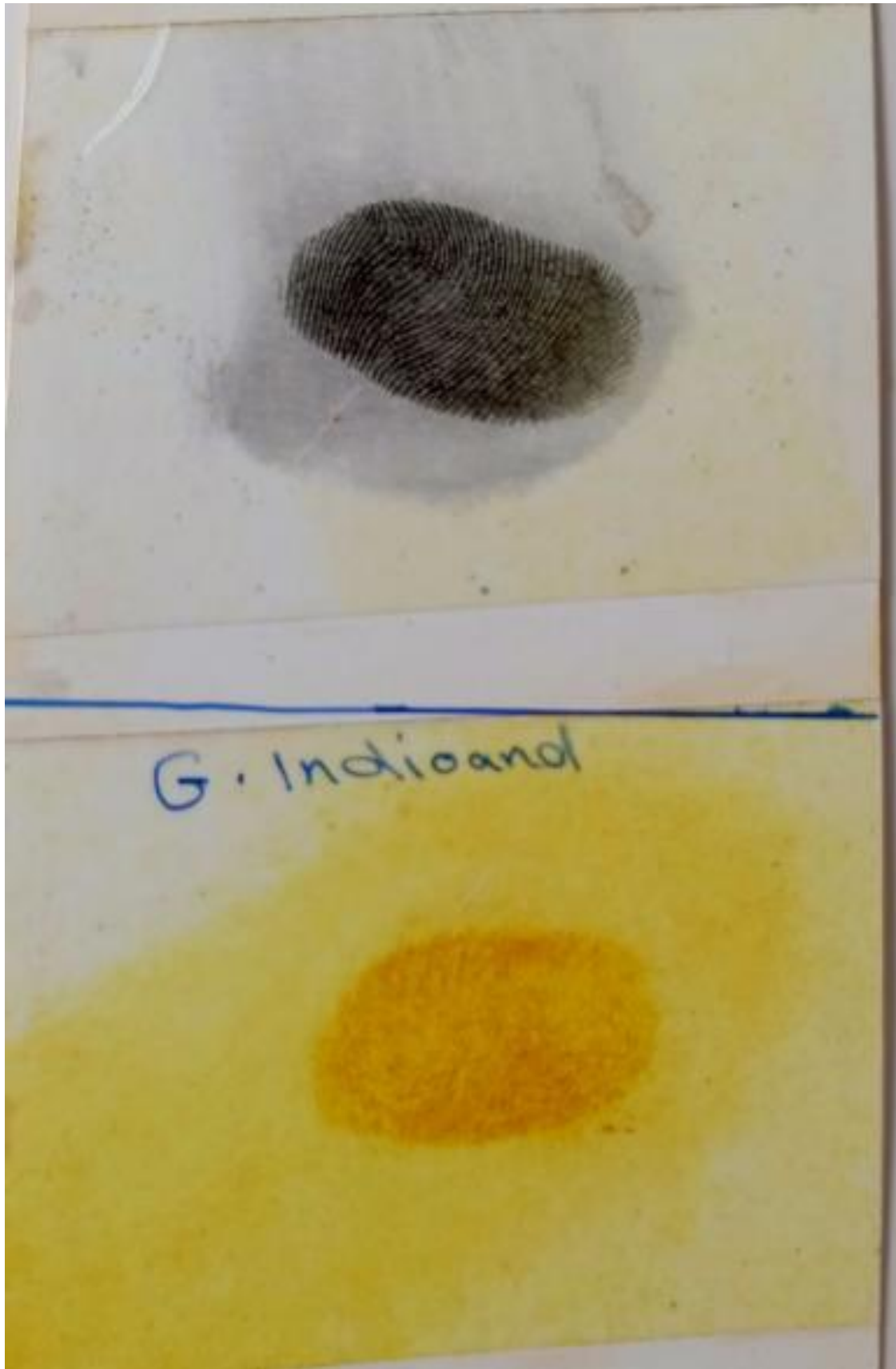
وقد أوضحت الدراسات الحديثة إمكانية استخدام بصمات الأصابع في الكشف عن التعامل المباشر مع العقاقير أو المتفجرات، مما يفتح آفاقاً مستقبلية واعدة في مجال الفحص الطبي الشرعي. فعلى سبيل المثال، يمكن الاعتماد على بصمة الإصبع كوسيلة ملائمة وسريعة للكشف عن تعاطي المخدرات، مقارنةً بطرق الفحص التقليدية مثل الدم أو البول، وذلك لصعوبة تزوير نتائجها ولارتباطها بأنماط الأخاديد الفريدة المميزة لكل شخص.

وتجدر الإشارة إلى أن بصمات الأصابع لا تنتج فقط عن المواد الملتصقة باليد، وإنما أيضاً عن الإفرازات الصادرة من الغدد العرقية في أطراف الأصابع. ونظراً لاحتواء العرق على آثار المواد التي يتناولها الإنسان، يمكن أن تحمل البصمة بقايا لمخدرات أو عقاقير طبية. فقد أظهرت أبحاث بيلى وزملائها إمكانية الكشف عن الكوكايين والهيروين والمورفين من خلال بصمة واحدة، بل ويمكن أيضاً رصد الأدوية الموصوفة طبياً، على أن هذه الآثار تزول تدريجياً عند توقف المريض عن تناول الدواء. وعليه، يُحتمل أن تصبح بصمة الإصبع أداة مستقبلية لمراقبة امتصاص الدواء لدى المرضى، وهو ما يُعد بالغ الأهمية في حالات علاج الصرع، والسكري، وأمراض القلب.

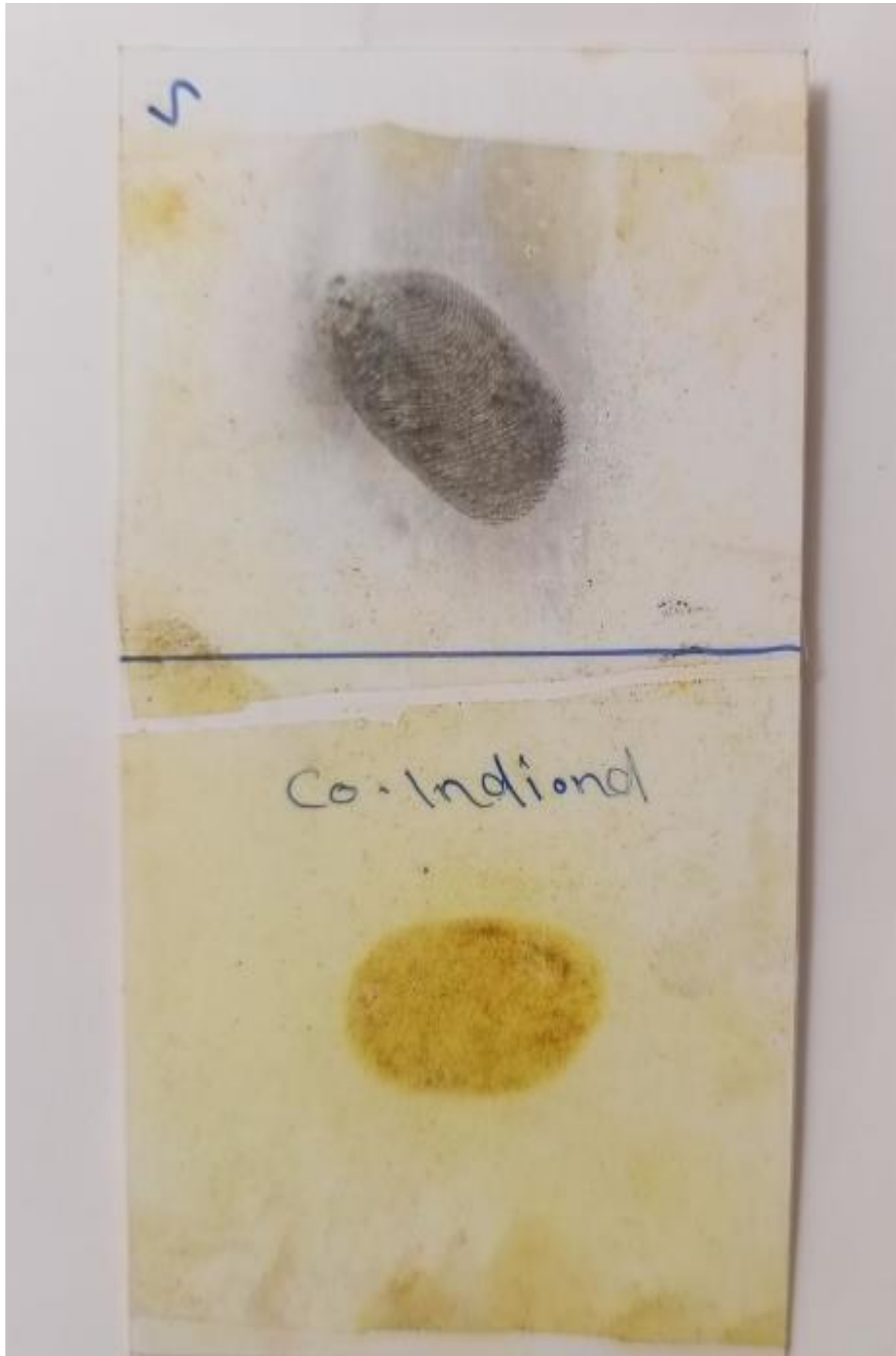
من الناحية التشريحية، تتكون بصمات الأصابع من تلال احتكاكية (Friction Ridges) تحتوي كل منها على مسام متصلة بالغدد العرقية تحت الجلد. وعند ملامسة السطح، تترك هذه الإفرازات العرقية أثراً على هيئة خطوط البصمة. ويعتمد إظهار هذه البصمات كيميائياً على تفاعل المواد الكاشفة مع مكونات العرق، الذي يتكون في الغالب من الماء ونسبة أقل من الأملاح والدهون. وعند الضغط على السطح، تُفرز هذه المواد بشكل يطبع الأنماط الفريدة للبصمة، مما يتيح تمييز كل فرد عن غيره بدقة عالية.

فلقد طورنا بروتوكولاً جديداً لتحسين تطوير LFPs على الأسطح الملساء من خلال طريقة غبار المسحوق الفيزيائية. فقد اظهر الليكاند (HPDIO) ومعقد الكوبلت وكذلك الليكاند (BNDPO) ومعقد الكوبلت له فعالية عالية في اظهار طبعة الاصابع المخفية على السطوح المختلفة كالورق والزجاج حيث اظهرت نتائج ايجابية من خلال ظهور البصمات بوضوح وثباتيه عالية. مع ملاحظة انه المادة القياسية مطحونة بشكل دقيق جدا جدا لذلك تعطي تفاعل جيد مع مكونات الاصابع المخفية .

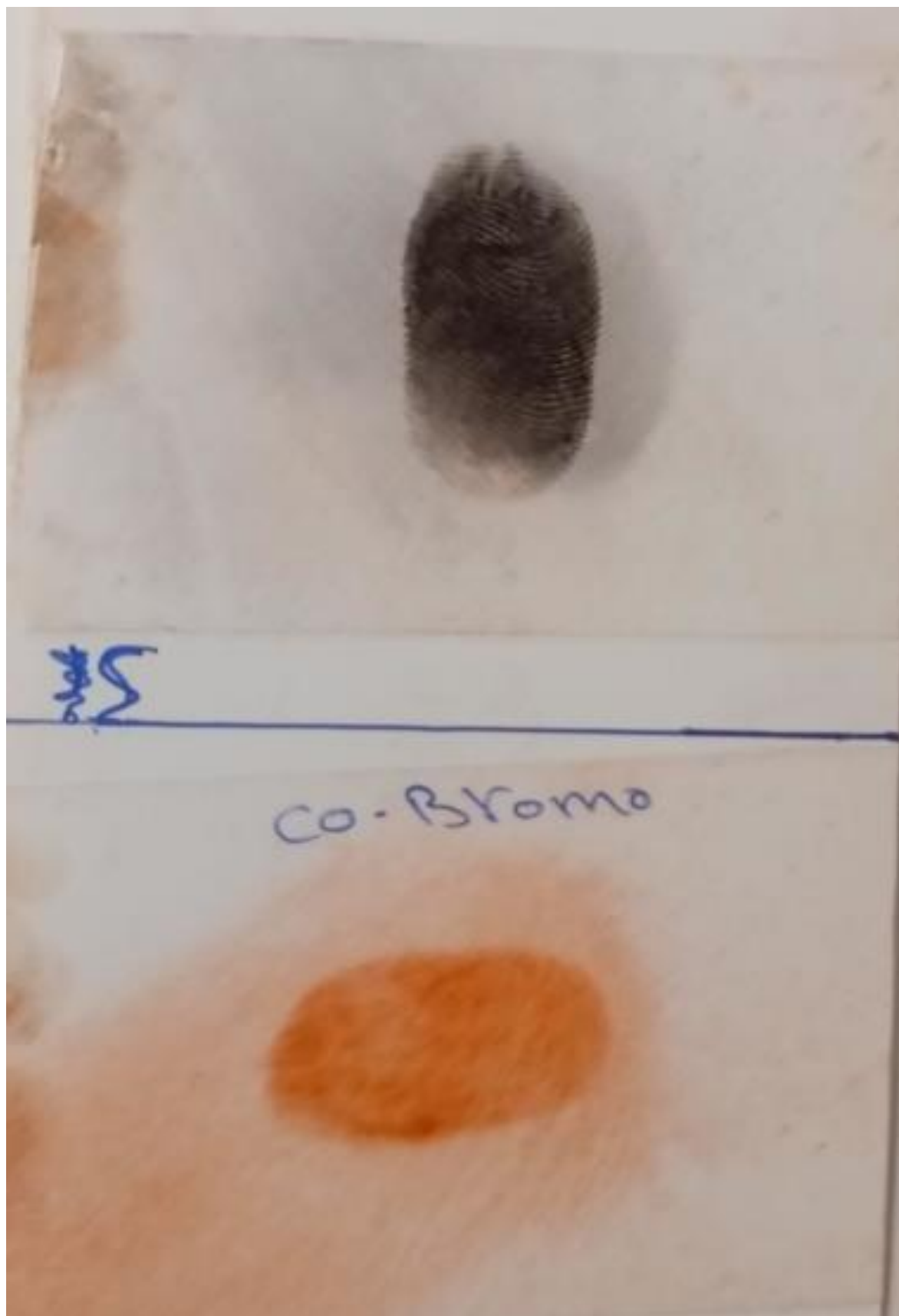
تعد طريقة رش المسحوق المادي طريقة مهمة لتحديد بصمات الأصابع الكامنة، والتي تلعب دورًا حيويًا في اكتشاف معظم الجرائم. أظهرت الليكاندات المحضرة ومعقدات الكوبلت والنحاس والذهب الخاص بها كما هو موضح في الأشكال (44-3), (45-3), (46-3), (47-3), (48-3), (49-3), (50-3) ، فعالية في تطوير بصمات الأصابع الكامنة على الأسطح الناعمة. وان الطبعات مستقرة مع مرور الوقت وذات كفاءة عالية، كما أن المركبات المصنعة غير قابلة لتآكل للأسطح وغير سامة للإنسان .



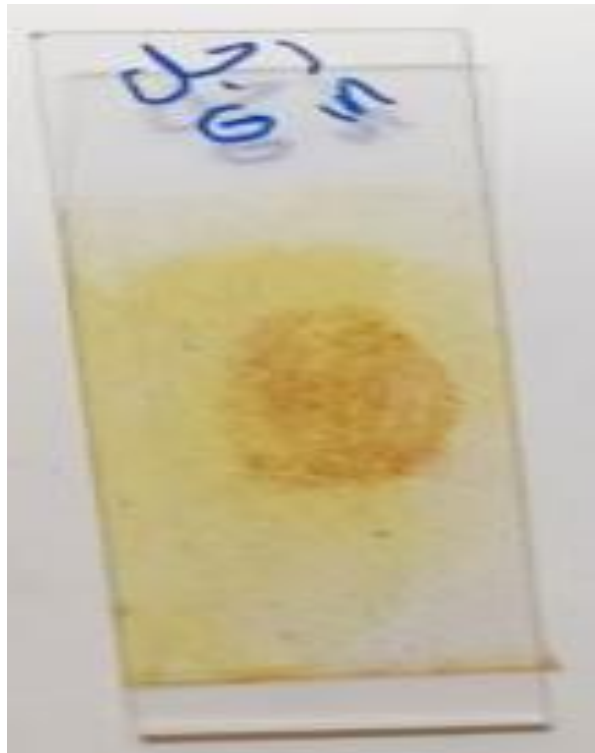
الشكل (44-3) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة الليكاند (HPDIO) مع الطبعة القياسية على الورق



الشكل (3-45) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة معقد الكوبلت لليكاند (HPDIO) مع الطبعة القياسية على الورق



الشكل (3-46) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة معقد الكوبلت لليكاند (BNDPO) مع الطبعة القياسية على الورق



الشكل (3-47) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة الليكاند (HPDIO) مع الطبعة القياسية على الزجاج



الشكل (3-48) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة معقد الكوبلت الليكاند (HPDIO) مع الطبعة القياسية على الزجاج



الشكل (49-3) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة الليكاند (BNDPO) مع الطبعة القياسية على الزجاج



الشكل (50-3) اظهار طبعة الاصابع المخفية بواسطة معقد الكوبلت لليكاند (BNDPO) مع الطبعة القياسية على الزجاج

3-16: فحوصات السمية الحيوية والخلوية باستخدام طريقة (MTT) لليكاند (BNDPO)

مع معقد الذهب $[Au(BNDPO)_2]Cl$

Cell Viability and cytotoxicity by use Assays (MTT)

السرطان هو سبب رئيسي للوفاة في جميع أنحاء العالم ، وهو مسؤول عنما يقرب من 10 ملايين حالة وفاة في عام 2020 . نظرا لخطورة هذا المرض وانتشاره الواسع، أصبح من الضروري استخدام نماذج خلوية مناسبة لدراسة آليات السرطان وتقييم استراتيجيات العلاج المختلفة. من بين العديد من سلالات الخلايا، استُخدم خط MCF-7 على نطاق واسع في أبحاث سرطان الثدي المختبرية في جميع أنحاء العالم لسنوات عديدة. وهو إيجابي لمستقبلات هرمون الإستروجين (ER) والبروجسترون (PR) ونمو البشرة البشرية (HER2) ومستقبل عامل نمو البشرة (EGFR) والبروتين الالتصاق (E-cadherin) وباعتباره سلالة خلوية غير غازية وعدوانية إلى حد أدنى⁽¹²⁶⁾ فإنه يتمتع بإمكانية نقائل منخفضة، ووفقاً لمسح GLOBOCAN التابع للوكالة الدولية لأبحاث السرطان (IARC)، كان سرطان الثدي (2,26 مليون حالة لدى الإناث) أكثر أنواع السرطان تشخيصاً على مستوى العالم في عام 2020 . وتشير التقديرات إلى أنه سيتم تشخيص أكثر من 355,000 امرأة في الاتحاد الأوروبي (27 دولة) بسرطان الثدي في عام 2020 (13,3% من إجمالي تشخيصات السرطان) اختبار MTT هو اختبار قابلية لونية يعتمد على الاختزال الإنزيمي لجزيء MTT إلى فورمازان عندما يتعرض لخلايا قابلة للحياة. نتيجة التخفيض هو تغيير لون جزيء MTT. تحدد قياسات الامتصاص بالنسبة لعنصر تحكم النسبة المئوية للخلايا السرطانية القابلة للحياة المتبقية بعد علاجها بتركيزات مختلفة من المركب المختبر، والتي تُترجم إلى نشاط مركب مضاد للسرطان وقيم IC50. يعتبر اختبار MTT شائعاً على نطاق واسع في دراسات السمية الخلوية نظراً لدقته وسرعته وبساطته النسبية⁽¹²⁷⁾⁽¹²⁸⁾⁽¹²⁹⁾ ثم تمت معالجة الخلايا مع المركبات (BNDPO) ومعقده الذهب (III) بتركيز (6 -100 µg/ml) لكل مركب . وتمت قياس فترة بقاء الخلية بعد مرور 72 ساعة من المعالجة في مذيب DMSO.

وتم حساب النسبة المئوية لمعدل التثبيط (In hibition rate%) وفق المعادلة الآتية .

$$\text{معدل الانتشار (PR)} = \frac{B}{A} \times 100\%$$

حيث ان :

A: متوسط الكثافة البصرية للخلايا الغير معالجة

B: متوسط الكثافة البصرية للخلايا المعالجة

17-3-1: تأثير الليكاند (BNDPO) على عملية النمو لخط خلية سرطان الثدي MCF-7

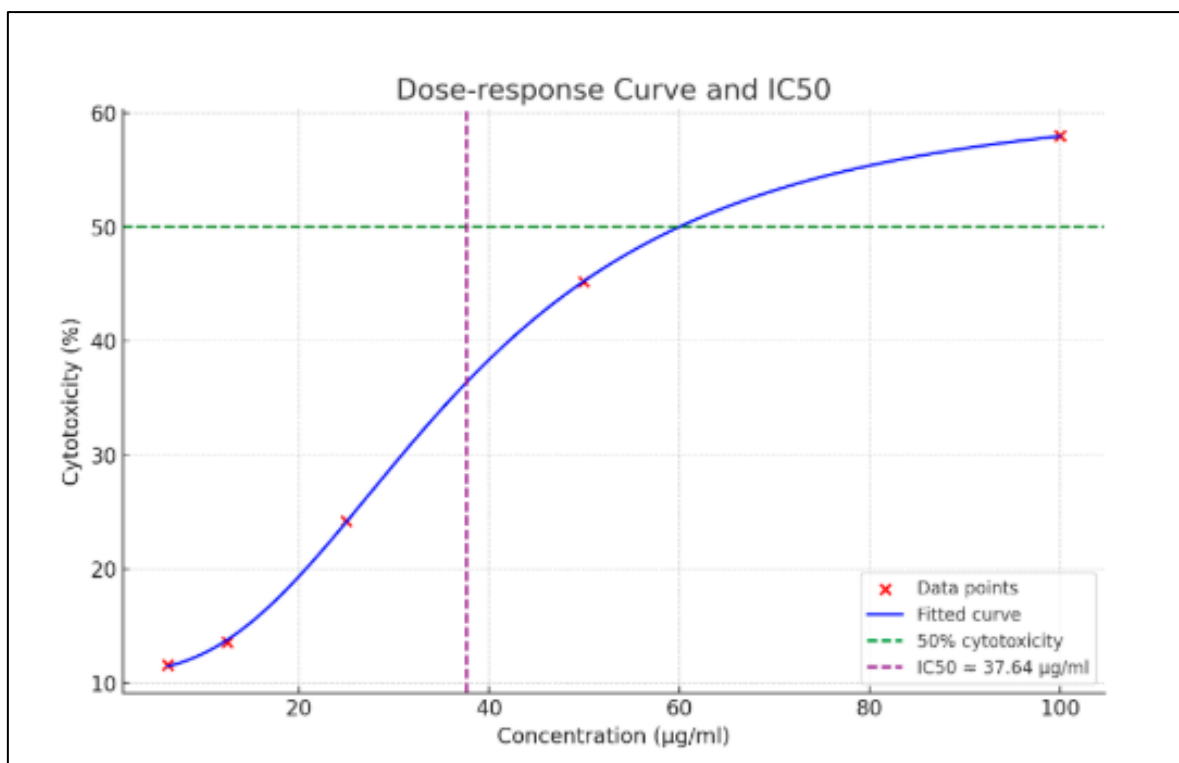
يوضح الجدول رقم (3-23) والشكل رقم (3-51) تأثير الليكاند BNDPO على عملية النمو لخلايا سرطان MCF-7 ووجدت اقل نسبة للتثبيط لنمو الخلايا عند تركيز (6 µg/ml) بينما الاعلى نسبة تثبيط عند تركيز (100 µg/ml) عند تعريضها لليكاند (BNDPO) عند 37 درجة مئوية لمدة 24 ساعة كما ان نسبة الخلايا السرطانية MCF-7 المثبطة بعد التعريض بين (11.5-57.9 %) في مدى التركيز (6-100 µg/ml) اما بالنسبة لتركيز المثبط النصفى (Inhibition Concentration Fifty) (IC₅₀) في حالة تفاعل الليكاند (BNDPO) مع خط الخلايا السرطانية فقد بلغ 37.64 µg/ml .

جدول (3-23)

تأثير الليكاند (BNDPO) على خط خلايا سرطان MCF-7 باستخدام طريقة (MTT) لمدة 24 ساعة عند 37 درجة مئوية

cytotoxicity % = ((control- treated)/control) * 100						
cytotoxicity						
concentration	R1	R2	R3	average	cytotoxicity %	
100µg/ml	0.460	0.510	0.410	0.460	57.991	
50µg/ml	0.580	0.510	0.710	0.600	45.205	
25µg/ml	0.860	0.720	0.910	0.830	24.201	
12.5µg/ml	0.940	0.910	0.990	0.947	13.546	
6.25µg/ml	1.020	0.960	0.924	0.968	11.598	
control	0.995	1.050	1.240	1.095		

يلاحظ من الجدول ازدياد التأثير على الخلايا السرطانية مع زيادة التركيز وتسمى هذه الحالة (Dose dependent)



الشكل (3- 51)

العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني MCF-7 مقابل تركيز الليكاند (BNDPO)

2-17-3: تأثير معقد الذهب $[Au(BNDPO)_2]Cl$ على نمو الخط الخلوي السرطاني MCF-7

يوضح الجدول رقم (3-24) والشكل رقم (3-52) على التوالي النتائج التي تم الحصول عليها التأثير المعقد $[Au(BNDPO)_2]Cl$ على خط الخلوي للسرطان MCF-7 لمدة 24 ساعة وبدرجة حرارة 37 مئوية تبين ان اقل نسبة تثبيط لنمو الخلايا السرطانية MCF-7 عند تركيز $6 \mu g/ml$ وان اعلى نسبة تثبيط كانت عند $100 \mu g/ml$ نسبة الخلايا السرطانية MCF-7 المثبطة بعد التعريض لمعقد الذهب ما بين (35.1-78%) في مدى التركيز المحدد ($6 \mu g/ml$ - 100) فضلا ان التركيز المثبط النصف Inhibition (Concentration Fifty) (IC_{50}) لمعقد الذهب يساوي ($14.89 \mu g/ml$).

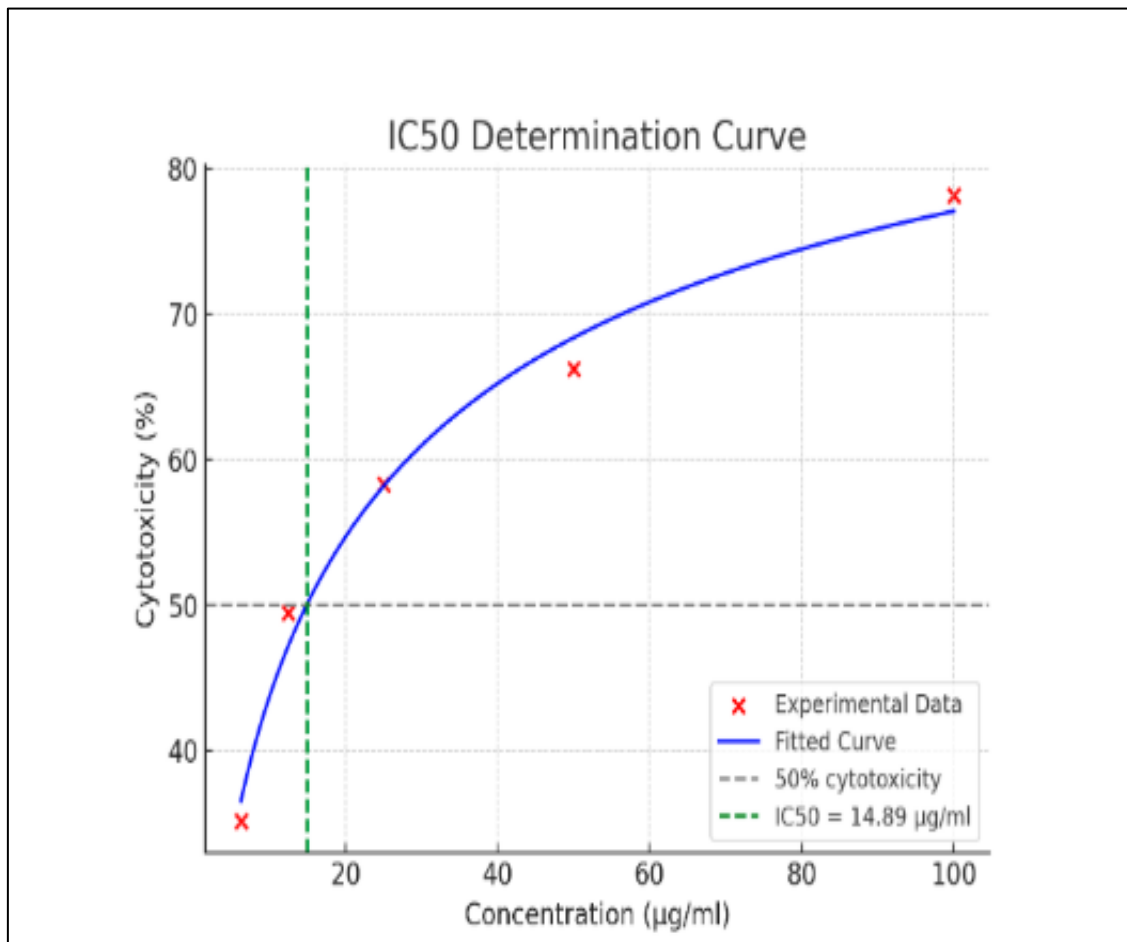
جدول (24-3)

تأثير المعقد $[\text{Au}(\text{BNDPO})_2]\text{Cl}$ على خط خلايا سرطان الثدي MCF-7 باستخدام طريقة (MTT) لمدة 24 ساعة عند 37 درجة مئوية

$$\text{cytotoxicity \%} = ((\text{control} - \text{treated}) / \text{control}) * 100$$

cytotoxicity

concentration	R1	R2	R3	average	cytotoxicity %
100µg/ml	0.311	0.324	0.322	0.319	78.141
50µg/ml	0.542	0.492	0.444	0.493	66.240
25µg/ml	0.644	0.617	0.565	0.609	58.291
12.5µg/ml	0.782	0.740	0.690	0.737	49.475
6.25µg/ml	0.899	0.987	0.954	0.947	35.130
control	1.352	1.542	1.484	1.459	



الشكل (52-3) العلاقة بين الفعالية الحيوية لخلايا الخط السرطاني MCF-7 مقابل تركيز المعقد

يلاحظ ان المعقد $[Au(BNDPO)_2]Cl$ لليكاند (BNDPO) اعطى فعالية بيولوجية اعلى منا لليكاند (BNDPO) وقد يعزى ذلك الى انه العديد من الادبيات تشير الى أن المركبات غير النشطة أو الأقل نشاطاً تصبح أكثر نشاطاً عندما تصبح معقدات (التعقيد)، يمكن تفسير ذلك بناءً على مفهوم Overtones ونظرية Chelation. وفقاً لمفهوم Overtones، يقلل الاستخلاف (التناسق) من قطبية الأيون الفلزي بشكل أساسي بسبب المشاركة الجزيئية لشحنته الموجبة مع مجموعات الليكاندات داخل نظام الحلقة المخيلية بالكامل. وبالتالي فإن عملية الاستخلاف هذه تزيد من الطبيعة المحبة للدهون لذرة الفلز المركزية، والتي بدورها تفضل التخلل عبر الطبقة الدهنية من الغشاء مما يتسبب في عبور المركب الفلزي التناسقي لغشاء الخلايا بشكل أكثر فاعلية، مما يؤدي بدوره إلى زيادة نشاط المعقدات التناسقية. نظراً لأن السمة الرئيسية للورم هي مقاومة معظم العلاجات الكيميائية، تشير دراساتها إلى أن مشتق الازو-جالكون ومعهده ، قد يكون له تطبيق محتمل، على الأقل كمساعد، في علاج سرطان الثدي البشري (131)(130).

18-3 : تصبغ الانسجة الحية Stain of Live tissues

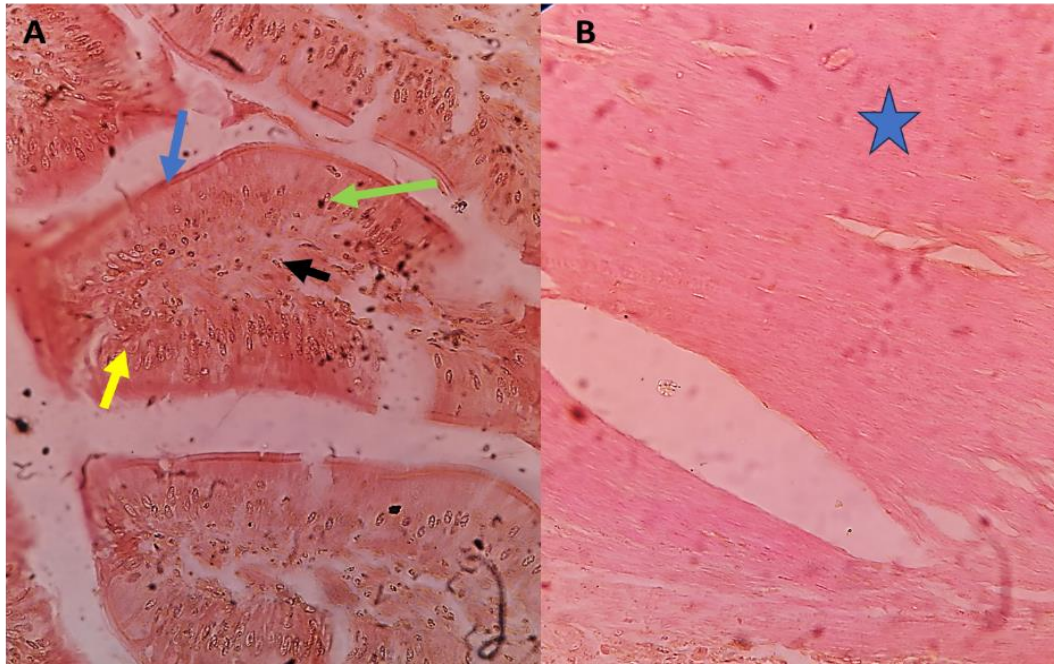
من خلال التجارب التي اجريت في مختبر (التشريح والانسجة) في كلية الطب البيطري في جامعة القادسية للعينات المحددة على الانسجة الحية. في الشكل (3-53)، (3-54)، نرى مقاطع نسيجية لأمعاء الدجاج الدقيقة المصبوغة بصبغة (HPDIO) (المخففة في DMSO) بتكبير $400\times$. يُظهر تفاعل التلوين تفاعلاً واضحاً وانتقائياً للصبغة مع مكونات هيكلية وخلوية مختلفة لجدار الأمعاء.

في الشكل (A)، تُبرز الحافة الفرشاة للخلايا المعوية بوضوح (السهم الأزرق)، مما يدل على تقارب قوي للصبغة مع الزغيبات. يشير هذا إلى تفاعل محتمل مع البنى الغنية بالبروتين على السطح القمي، وهي ضرورية لامتصاص العناصر الغذائية. كما أن سايتوبلازم الخلايا المعوية (السهم الأصفر) مصبوغ بوضوح، مما يؤكد قدرة HPDIO على تحديد الخلايا الظهارية الماصة. بالإضافة إلى ذلك، فإن الخلايا اللمفاوية أو المناعية المنتشرة داخل الصفيحة (السهم الأخضر) مصبوغة بشكل إيجابي، مما يعكس النشاط المناعي الشائع في أنسجة أمعاء الطيور. تُظهر ألياف الكولاجين (السهم الأسود) داخل النسيج الضام تفاعلية أيضاً، مما يشير إلى قدرة الصبغة على الارتباط ببروتينات المصفوفة خارج الخلية، والتي قد تُعزى إلى انجذابها للمجموعات الوظيفية الأمينية أو الكربونيلية.

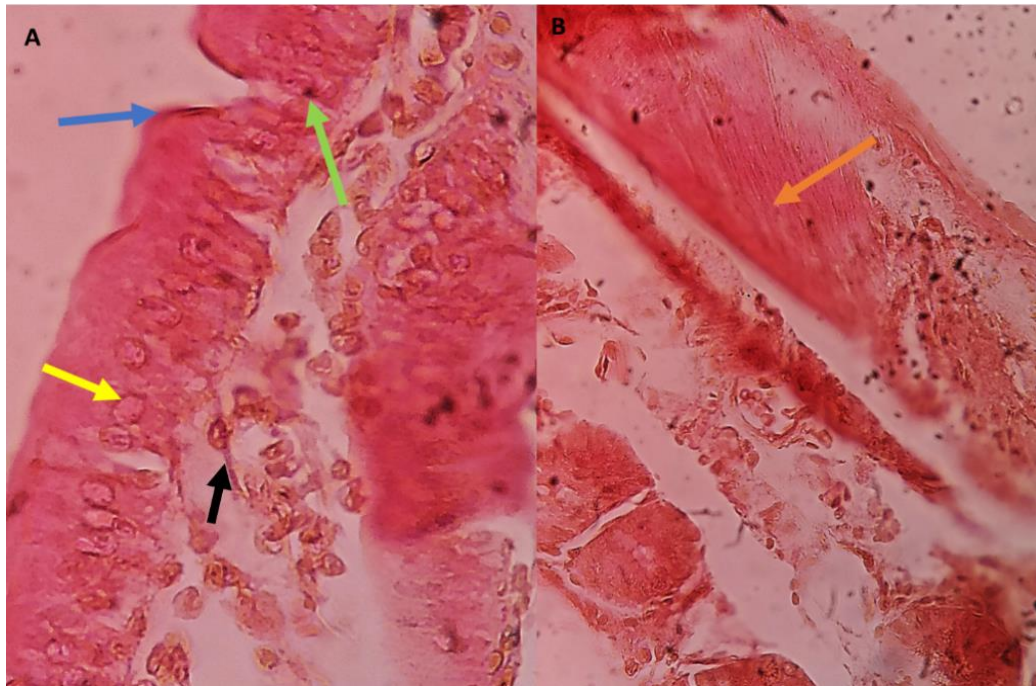
في الشكل (B)، تُظهر الطبقة العضلية للأمعاء (النجمة الزرقاء) تفاعلية قوية. يشير هذا إلى أن الصبغة تخترق بعمق وترتبط بالبروتينات الانقباضية داخل ألياف العضلات الملساء، مما يسمح بتصوير واضح للغلالة العضلية.

بشكل عام، يُظهر نمط الصبغة الملحوظ باستخدام صبغة HPDIO فائدتها كصبغة نسيجية متعددة الوظائف. فهي تُبرز في الوقت نفسه الخلايا الامتصاصية الظهارية، والعناصر المناعية، والمصفوفة خارج الخلية،

وألياف العضلات الملساء. ويشير هذا التفاعل الواسع إلى أن الصبغة قد تشكل مؤشراً مفيداً لدراسة التنظيم الهيكلي والنشاط الخلوي في أنسجة أمعاء الطيور.



الشكل (53-3) تصبغ أنسجة امعاء الدجاج بصبغة (HPDIO)



الشكل (54-3) تصبغ أنسجة الأمعاء الدقيقة للدجاج بواسطة ليكاند (BNDPO)



الاستنتاجات والتوصيات

Canclusion and Recommendations

Conclusions

الاستنتاجات

لقد بينت نتائج الدراسات التحليلية والطيفية التي تم اجراؤها في هذه الرسالة ما يأتي

1. تم تحضير وتشخيص ليكاندين نوع ازو جالكون

(2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one

ورمزه (BNDPO)

الليكاند الثاني وهو

3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl) phenyl)diazenyl) -1H-inden-1-one

ورمزه (HPDIO)

2. تم تحضير وتشخيص معقدات النيكل (II) والذهب (III) والبلاديوم (II) والكوبلت (II) والنحاس

(II) مع الليكاند (BNDPO) والليكاند (HPDIO)

3. أن سلوك الليكاندين المحضران في التناسق مع الأيونات الفلزية ذات صفة ليكاند ثنائي المخلب.

4. أن الاشكال الفراغية المقترحة لمعقدات الأيونات الفلزية Pd(II), Au (III) مع الليكاندين هي مربع مستوي (Square planer) اما مع الأيونات Ni (II), Co (II), Cu (II) ثماني السطوح (Octahedral).

5. اظهر الليكاند (BNDPO) ومعقده $[Au(BNDPO)_2]Cl$ والليكاند (HPDIO) ومعقده $[Pd$

$(HPDIO)_2]$ امكانية عالية في تصبغ انسجة الأمعاء الدقيقة في الدجاج حيث تم تصبغ الانسجة بالكامل وتمايز بشكل واضح في خلايا الدم والكولاجين والساييتوبلازم

6. اظهرت قياسات XRD powder بان المواد المحضرة نانوية بلورية

7. أظهر كل من الليكاند (BNDPO) ومعقد الذهب $[Au(BNDPO)_2]Cl$ ومن خلال دراسة

الفحوصات السمية على خلايا الخطوط الخلوية السرطانية للثدي MCF-7 انتقائية متميزه في قتل الخلايا السرطانية حيث كان التركيز المثبط النصفى (IC_{50}) لليكاند يساوي ($37.64 \mu g / ml$) ولمعقد الذهب $[Au(BNDPO)_2]Cl$ يساوي ($14.89 \mu g / ml$)

8. اظهر الليكاند (HPDIO) وبعض معقداته المحضرة للذهب $[Au(HPDIO)_2]Cl$ و البلاديوم

$[Pd(HPDIO)_2]$ والكوبلت $[Co(HPDIO)_2]$ القابلية العالية على اظهار بصمات الاصابع المخفية على

السطوح الملساء مثل الزجاج و الورق المقوى و سطح القرص المدمج CD

Recommendations

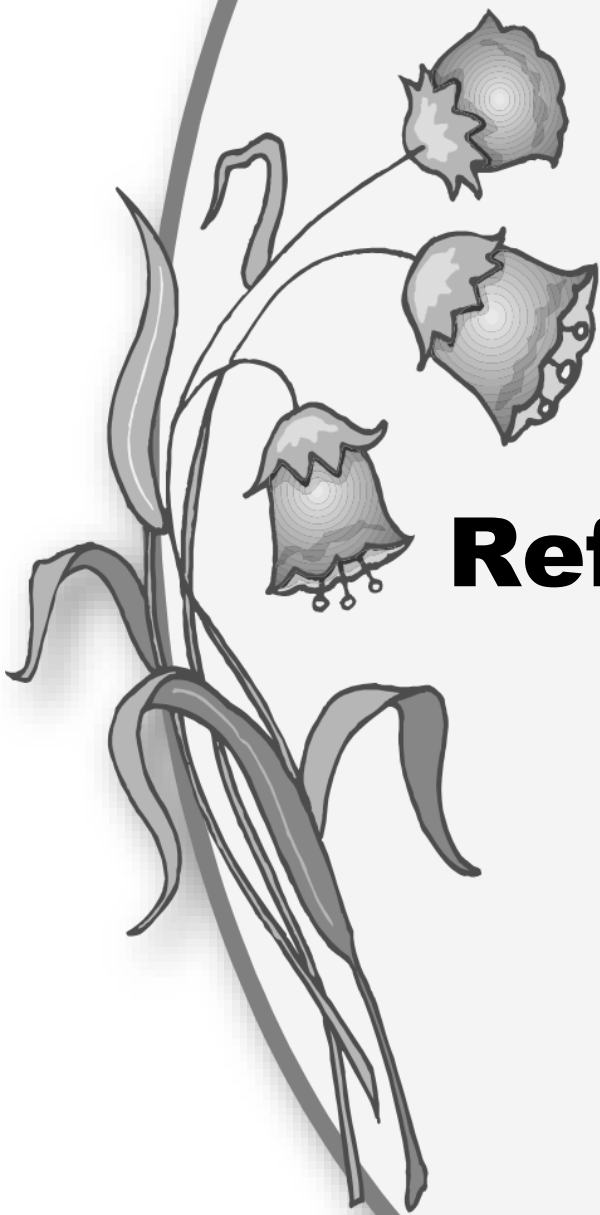
التوصيات

بناءً على ما تقدم يمكن اقتراح التوصيات الآتية :

- 1- إمكانية تحضير ليكاندات ازو جالكون جديدة.
- 2- إمكانية اجراء دراسة على الليكاندات ومعقداتها التي حضرت في هذه الرسالة على خطوط سرطانية أخرى.
- 3- التوسع في دراسة امكانية تصبيغ انسجة حية أخرى بالليكاندات ومعقداتها المحضرة في هذه الرسالة.
- 4- دراسة السلوك الحراري للليكاندين ومعقداتهما الفلزية الصلبة كونها ذات درجات انصهار عالية.
- 5- التوسع في دراسة تأثير الظروف المختلفة (حرارة – رطوبة – سطح) على وضوح البصمات.

المصادر

References



Reference

1. Vrieze K, Van Koten G. Comprehensive coordination chemistry. by G Wilkinson, Pergamon Press New York. 1987;2:225.
2. Cotton FA, Murillo, Carlos A Wilkinson G, Bochmann M. Advanced inorganic chemistry. John Wiley & Sons; 1999.
3. G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. Mccleverty, (1987), "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon Press-Oxford, England, 1st ed., Vol. 1.
4. J.E. Huheey, (1978), "Inorganic Chemistry", 2nd ed., Harper and Row Publisher, New York, pp. 332, 390, 482, 484, 733 740. No Title.
5. S. Al-Mukhtar and I.A. Mustafa, (1988), "Inorganic and Coordination Chemistry", Arabic Version, Mosul University Press, pp. 469, 611, 618, 647.
6. Mulliken RS. Molecular compounds and their spectra. II. J Am Chem Soc. 1952;74(3):811–24.
7. Friedlander G, Kennedy JW, Macias ES, Miller JM. Nuclear and radiochemistry. John Wiley & Sons; 1981.
8. J.J. Lagowski, (1972), "Modern Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc, New York, 4th ed., pp. 48, 745, 783.
9. D.F. Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford, (1990), "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, p. 603. In.
10. Shrivastava VS, Bhasin CP, Saxena GC. Spectral, magnetic and antibacterial studies of some newly synthesized manganese (II), cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes. J Indian Chem Soc. 1986;63:865.
11. J.H. Green and D.T. Dowans, (1986), "The importance of copper complexes", J. Clin., Path, 7, 322.
12. V. Riley and H. Martel, (1992), "New treatment of oryzae diseases", J. Agri., 17, 305.
13. K. Tawa, K. Kamada, and O. Hata; J, Photo Chem and Photobiol., 134, 188.(2000).

14. Szymańska M, Insińska-Rak M, Dutkiewicz G, Roviello GN, Fik-Jaskółka MA, Patroniak V. Thiophene-benzothiazole dyad ligand and its Ag (I) complex–Synthesis, characterization, interactions with DNA and BSA. *J Mol Liq.* 2020;319:114182.
15. Giménez N, Lalinde E, Lara R, Moreno MT. Design of luminescent, heteroleptic, cyclometalated PtII and PtIV complexes: Photophysics and effects of the cyclometalated ligands. *Chem Eur J.* 2019;25(21):5514–26.
16. Kryuchkova NA, Mironov I V, Afanas'eva VA. The effect of ligand modification on the structure and electronic spectra of tetraazamacrocyclic complexes Au (III). *J Mol Struct.* 2021;1224:129162.
17. Rangappa MM, Keshavayya J, Krishna PM, Rajesh K. Transition metal complexes of ligand 4-imino-3-[(4, 5, 6, 7-tetrahydro-1, 3-benzothiazol-2-yl) diazenyl]-4H pyrimido [2, 1-b][1, 3] benzothiazol-2-ol containing benzothiazole moiety: synthesis, spectroscopic characterization and biological evaluation. *Inorg Chem Commun.* 2021;127:108524.
18. Li Q, Wang J, Wu Y, Zhao F, He H, Wang Y. Luminescent copper (I) complexes bearing benzothiazole-imidazolylidene ligand with various substituents: Synthesis, photophysical properties and computational studies. *Polyhedron.* 2022;218:115785.
19. Gudasi KB, Patil SA, Vadavi RS, Shenoy R V, Patil MS. Synthesis and spectral studies of Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), Zn (II) and Cd (II) complexes of a new macrocyclic ligand N, N'-bis (2-benzothiazolyl)-2, 6-pyridinedicarboxamide. *J Serbian Chem Soc.* 2006;71(5):529–42.
20. El-bendary MM, Rüffer T, Arshad MN, Asiri AM. Synthesis and structure characterization of Pt (IV) and Cd (II) 1, 10-phenanthroline complexes; fluorescence, antitumor and photocatalytic property. *J Mol Struct.* 2019;1192:230–40.
21. Lewis GE. Photochemical reactions of azo compounds. I. Spectroscopic

- studies of the conjugate acids of cis-and trans-azobenzene. *J Org Chem.* 1960;25(12):2193–5.
22. Makedonski P, Brandes M, Grahn W, Kowalsky W, Wichern J, Wiese S, et al. Synthesis of new kinds of reactive azo dyes and their application for fibre-optical pH-measurements. *Dye Pigment.* 2004;61(2):109–19.
23. Konicki W, Aleksandrak M, Moszyński D, Mijowska E. Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Colloid Interface Sci.* 2017;496:188–200.
24. Habibi MH, Hassanzadeh A, Zeini-Isfahani A. Effect of dye aggregation and azo–hydrazone tautomerism on the photocatalytic degradation of Solophenyl red 3BL azo dye using aqueous TiO₂ suspension. *Dye Pigment.* 2006;69(3):111–7.
25. Suceveanu M, Raicopol M, Enache R, Finarua A, I. Rosca S. Selective reductions of the carbonyl compounds and aryl halides with Ni-Al alloy in aqueous alkali medium. *Lett Org Chem.* 2011;8(10):690–5.
26. -S. Barik, A. Biju, ,“Handbook of C-H Functionalization (CHF)“ (2022).
27. Norman ROC. Principles of organic synthesis. Routledge; 2017.
28. U.P.Azed , V,Ganesan and M. Pal ; *J. Nano Part Res*, 13, 3959,(2011).
29. C. R . Noller ;” *Chemistry of Organic Compounds*” , 2nd Edition , W.B.Sounders Company, London , 677,(1957).
30. S. R,Singla. M, and Kalia.C; *Indian J. Chem.*, 35, 611, (1996).
31. H. Y.K.A, and Mohammed. M.H; *J. of Al-Qadisiya, Pure Sci.*, 6, 3, (2001).
32. S .Oszwaldowski , and M . Jarosz ; *Anal . chem. (Warsaw)* ., 42 , 739 , (1997).
33. Al-Sarawy AA. Potentiometric and thermodynamic studies of 4-sulfamethoxazoleazo-3-methyl-2-pyrazolin-5-one and its metal complexes. *Chem Pap Acad Sci.* 2004;58(2):109–12.

34. Turan N, Colak N, Şekerci M. Synthesis and characterization of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) complexes with 3, 5-diamino-4-(4-bromo-phenylazo)-1H-pyrazole. 2019;
35. Razus AC, Birzan L, Tecuceanu V, Enache C. The Mass Spectroscopy Scissions of Some Trisazoic Compounds Containing One or Two Azulene Moieties. *Rev Chim.* 2011;62(4):361–4.
36. Senadeera GKR, Jiang KJ. Synthesis of triphenylamine trisazo dye and study of its uses in dye sensitized solar cells. 2005;
37. Shanmuga Sundara Raj S, Fun HK, Chen XF, Zhu XH, You XZ. Bis [2-(phenylazo) imidazole-N] silver (I) nitrate methanol solvate. *Cryst Struct Commun.* 1999;55(10):1644–6.
38. Igarashi S, Ide N, Takagai Y. High-performance liquid chromatographic–spectrophotometric determination of copper (II) and palladium (II) with 5, 10, 15, 20-tetrakis (4N-pyridyl) porphine following homogeneous liquid–liquid extraction in the water–acetic acid–chloroform ternary solvent. *Anal Chim Acta.* 2000;424(2):263–9.
39. Goswami S, Chakravarty AR, Chakravorty A. Chemistry of ruthenium. 5. Reaction of trans-dihalobis [2-(arylazo) pyridine] ruthenium (II) with tertiary phosphines: chemical, spectroelectrochemical, and mechanistic characterization of geometrically isomerized substitution products. *Inorg Chem.* 1982;21(7):2737–42.
40. Ghosh BK, Goswami S, Chakravorty A. Isomeric 2-(arylazo) pyridine complexes of osmium dichloride and osmium dibromide. *Inorg Chem.* 1983;22(22):3358–60.
41. Ishizuki T, Wada H, Nakagawa G. Synthesis of some antipyrinylazo and thiazolylazo compounds with pentan-2, 4-dione and their reactions with metal ions. *Anal Chim Acta.* 1988;212:253–60.
42. Merino E. Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular

- materials. Chem Soc Rev. 2011;40(7):3835–53.
43. Varjani S, Rakholiya P, Ng HY, You S, Teixeira JA. Microbial degradation of dyes: An overview. Bioresour Technol. 2020;314:123728.
 44. Dincer S. Studies of tautomerism in the azonaphthol derivatives of benzimidazoles. Bulg Chem Commun. 2012;44(1):70–3.
 45. Maddhinni VL, Vurimindi HB, Yerramilli A. Degradation of azo dye with horse radish peroxidase (HRP). J Indian Inst Sci. 2006;86(5):507.
 46. Al-Muhsin AA, Fahad TA, Ali AA. Preparation and characterization azo dyes derived from 4-hydroxycoumarin and studying their analytical Applications. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing; 2021. p. 12010.
 47. Carey FA, Sundberg RJ. Nucleophilic substitution. In: Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms. Springer; 2007. p. 389–472.
 48. Eriksson AI, Khotyaintsev Y, Lindqvist PA. Spacecraft wakes in the solar wind. In: Proceedings of the 10th Spacecraft Charging Technology Conference. 2007. p. 18–21.
 49. Hamon F, Djedaini-Pilard F, Barbot F, Len C. Azobenzenes—synthesis and carbohydrate applications. Tetrahedron. 2009;65(49):10105–23.
 50. David S. Hage“ Journal of Chromatography B”May 2022.
 51. Al-Zinke JMM, Jarad AJ. Synthesis, spectral studies and microbial evaluation of azo dye ligand complexes with some transition metals. J Pharm Sci Res. 2019;11(1):98–103.
 52. Shakir S. Synthesis and Spectral Studies of Heterocyclic Azo Dye Complexes with Y (III) and La (III) Ions. 2017;
 53. JARAD, AMER J., et al. Synthesis, spectral, dyeing performance and biological activity studies of azo dyes complexes with some metal ions. Int. J. Human. Arts. Med. Sci, 2015, 3.10: 197-210..
 54. Sultan KM. Preparation and Characterization of 1, 3-Bis (methylsalicylate-5-yl diazo) Benzene and Its Complexes with Some of First Period Transition

- Metals. Ibn AL-Haitham J Pure Appl Sci. 2017;29(1).
55. Patel P, Patel PS. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of heterocyclic azo dye derivatives. World Sci News. 2018;95:265–72.
56. Hamil AM, El-Ajaily MM. Synthesis and Physiochemical Investigation of Cobalt (II) and Nickel (II) Complexes of 1-2-[(Z)-2-(3-acetyl-4-hydroxyphenyl)-1-diazenyl] phenyl-1-ethanone. J Chem Soc Pakistan. 2011;33(6):652.
57. JARAD, Amer J.; QUIASIM, Sarah H. Synthesis and characterization of azo dyes ligands complexes with Ni (II) and Cu (II) and studies their industrial and bacterial application; Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci, 2018, 9.2: 631- 642..
58. Do TH, Nguyen DM, Truong VD, Do THT, Le MT, Pham TQ, et al. Synthesis and selective cytotoxic activities on rhabdomyosarcoma and noncancerous cells of some heterocyclic chalcones. Molecules. 2016;21(3):329.
59. MT Albuquerque H, MM Santos C, AS Cavaleiro J, MS Silva A. Chalcones as Versatile Synthons for the Synthesis of 5-and 6-membered Nitrogen Heterocycles. Curr Org Chem. 2014;18(21):2750–75.
60. Padarathi PK, Sridhar S, Jagatheesh K, Elangovan Namasivayam EN. Synthesis and biological activity of imidazole derived chalcones and it's pyrimidines. 2013;
61. Solankee A, Patel K, Patel R. A facile synthesis and studies of some new chalcones and their derivatives based on heterocyclic ring. J Chem. 2012;9(4):1897–905.
62. Sharshira EM, Hamada NMM. Synthesis, antibacterial and antifungal activities of some pyrazole-1-carbothioamides and pyrimidine-2 (1H)-thiones. Am J Org Chem. 2012;2:26–31.
63. Rao NSL, Rao MVB, Prasad KRS. SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF BENZOHYDRAZIDE DERIVATIVES LINKING THIENO [3, 2-c] PYRIDINE NUCLEUS. 2017;

64. din București U. Analele Universității București. Tipografia Universității București; 1998.
65. Mahapatra DK, Asati V, Bharti SK. Chalcones and their therapeutic targets for the management of diabetes: Structural and pharmacological perspectives. *Eur J Med Chem.* 2015;92:839–65.
66. Ghoneim AA, El-Farargy AF, Bakr RB. Design, synthesis, molecular docking of Novel substituted pyrimidinone derivatives as anticancer agents. *Polycycl Aromat Compd.* 2022;42(5):2538–54.
67. Sapra S, Sharma K, Bhalla Y, Dhar KL. Chalconoid derived heterocycles as potent bioactive molecules: A review. *Chem Sci J.* 2016;7:1000129.
68. Suwito H, Jumina M. Alfinda Novi Kristanti and Ni Nyoman Tri Puspaningsih. *ChemInform.* 2015;6(5):1076–88.
69. N. S.El-Gohary, *jourlib. org Journal* ,(2014) ,1(2):1-47.
70. Dyrager C. Design and synthesis of chalcone and chromone derivatives as novel anticancer agents. 2012.
71. Ciupa A, De Bank P. Chalcone derivatives in cancer research and tissue engineering. University of Bath; 2013.
72. Fang X, Yang B, Cheng Z, Zhang P, Yang M. Synthesis and antimicrobial activity of novel chalcone derivatives. *Res Chem Intermed.* 2014;40(4):1715–25.
73. Prabhakar V, Iqbal H, Balasubramanian R. Antioxidant studies on monosubstituted chalcone derivatives-understanding substituent effects. *Pak J Pharm Sci.* 2016;29(1).
74. El-Meligie S, Taher AT, Kamal AM, Youssef A. Design, synthesis and cytotoxic activity of certain novel chalcone analogous compounds. *Eur J Med Chem.* 2017;126:52–60.
75. Coşkun D, Tekin S, Sandal S, Coşkun MF. Synthesis, characterization, and anticancer activity of new benzofuran substituted chalcones. *J Chem.*

- 2016;2016(1):7678486.
76. Chen W, Ge X, Xu F, Zhang Y, Liu Z, Pan J, et al. Design, synthesis and biological evaluation of paralleled Aza resveratrol–chalcone compounds as potential anti-inflammatory agents for the treatment of acute lung injury. *Bioorg Med Chem Lett*. 2015;25(15):2998–3004.
77. Abuo-Rahma GEDAA, Abdel-Aziz M, Mourad MAE, Farag HH. Synthesis, anti-inflammatory activity and ulcerogenic liability of novel nitric oxide donating/chalcone hybrids. *Bioorg Med Chem*. 2012;20(1):195–206.
78. Liu Q, Jin LX, Lu JF. The electric memory properties of azo-chalcone derivatives based on different film forming processes. *J Mol Struct*. 2021;1228:129480.
79. Hissam MA, Ngaini Z, Patrick Mesebasio SI, Jefree Shahren DA. Synthesis, antibacterial, antioxidant, molecular docking and ADMET properties of halogenated vanillin azo-chalcone. *Discov Appl Sci*. 2025;7(7):654.
80. Mohammed HS. Synthesis and characterization of some complexes of azo-chalcone ligand and assessment of their biological activity. *Mater Plast*. 2021;58(3):23–31.
81. Mahdi SM, Aliway RI. Preparation and identification of a new azo-chalcone ligand (VACAN) and its complexes with some divalent transition metal ions. *Iraqi Natl J Chem*. 2015;15(2):191–213.
82. Mohammed MS, Baper SH. Design, preparation some transition metal complexes of Chalcone-Azo with Paracetamol ligand and Evaluation anti-biological activity of some complexes. *J Kufa Chem Sci*. 2023;3(1):55–67.
83. Champod C, Lennard CJ, Margot P, Stoilovic M. Fingerprints and other ridge skin impressions. CRC press; 2004.
84. Yadav VK, Kumar A, Shahid S, Nigam K, Srivastava A. Forensic Chemistry. In: Textbook of Forensic Science. Springer; 2023. p. 661–705.
85. Lee HC, Gaensslen RE. Methods of latent fingerprint development. Adv

- Fingerpr Technol. 2001;2(105–176):1.
86. Popa G, Potorac R, Preda N. Method for fingerprints age determination. Rom J Leg Med. 2010;2:149–54.
87. Maslanka DS. Latent Fingerprints on a Nonporous Surface Exposed to Everyday Liquids. J Forensic Identif. 2016;66(2).
88. Singh BG, Singh SG, Jasjeet K. Oil Red O (ORO) reagent for detection of latent fingermarks: a review. Egypt J Forensic Sci. 2019;9(1).
89. Wood MA, James T. ORO. The physical developer replacement? Sci Justice. 2009;49(4):272–6.
90. Guigui K, Beaudoin A. The use of oil red O in sequence with other methods of fingerprint development. J Forensic Identif. 2007;57(4):550.
91. Kzar WD, Mohammed HS, Álvarez ÁF, Tripathi VD, Zahia Z. Synthesis, Characterization and Latent Fingerprints Detection of Novel Azo Dye Based on Curcumin and Its Pd (II) Complex. Al-Qadisiyah J Pure Sci. 2024;29(1):5.
92. Bancroft JD, Stevens A, Turner DR. Theory and practice of histological techniques. 1996;
93. Taylor CR, Levenson RM. Quantification of immunohistochemistry—issues concerning methods, utility and semiquantitative assessment II. Histopathology. 2006;49(4):411–24.
94. KuÅŸÃ NG. Evaluation and comparison of staining effect of Punica granatum flower extract on testis and ovary of Wistar rats: First results. African J Biotechnol. 2018;17(32):989–93.
95. Suvarna KS, Layton C, Bancroft JD. Bancroft’s theory and practice of histological techniques E-Book. Elsevier health sciences; 2018.
96. Mohammed HS, Al-nayili A, Zghair FS, Zizi Z, Hamid ZB, Hamza IQA. Preparation and Characterization of New Azo Dyes Based on Aminoacetophenone for Staining Living Tissues and Studying of Spectroscopy Applications. ChemistrySelect. 2025;10(11):e202405301.

97. Berridge M V, Herst PM, Tan AS. Tetrazolium dyes as tools in cell biology: new insights into their cellular reduction. *Biotechnol Annu Rev.* 2005;11:127–52.
98. Stockert JC, Horobin RW, Colombo LL, Blázquez-Castro A. Tetrazolium salts and formazan products in Cell Biology: Viability assessment, fluorescence imaging, and labeling perspectives. *Acta Histochem.* 2018;120(3):159–67.
99. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *J Immunol Methods.* 1983;65(1–2):55–63.
100. Ali RR, Mohammed HS. Biological activity and latent fingerprints detection by azo quinoline dye and its complexes. *Period Eng Nat Sci.* 2021;9(3):317–29.
101. Abdallah SM. Metal complexes of azo compounds derived from 4-acetamidophenol and substituted aniline. *Arab J Chem.* 2012;5(2):251–6.
102. Agarkar H, Dave D, Das D. Transition metal complexes incorporated with photoswitchable azo-based benzimidazole ligands: Photochromic and solvatochromic studies. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2020;242:118735.
103. Awad IMA, Aly AAM, Abdel Hafez AA, Hassan KM. Transition Metal Complexes of Azo-8-Hydroxyquinoline Derivatives as Antimicrobial Agents. *J Chinese Chem Soc.* 1989;36(2):107–13.
104. Chandra S, Gupta LK. Mass, EPR, IR and electronic spectroscopic studies on newly synthesized macrocyclic ligand and its transition metal complexes. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2005;62(4–5):1125–30.
105. Sahar YJ, Mohammed HS. Synthesis, characterization of metal complexes with azo ligand containing indole ring and study of palladium complex activity against leukemia. *Arab J Sci Eng.* 2023;48(6):7797–805.

106. Sahar YJ, Mohammed H, Al-Abady ZN. Synthesis and characterization of new metal complexes containing azo-indole moiety and anti-leukemia human (HL-60) study of its palladium (II) complex. *Results Chem.* 2023;5:100847.
107. Mohammed HS, Sultan A. Synthesis and characterization of potential antioxidant agent of novel pyridylazo ligand and its palladium complex. *Bull Chem Soc Ethiop.* 2024;38(5):1301–10.
108. Mohammed HS, Sultan A, Al-Khateeb ZT, Al-Hamdani AAS. Synthesis, spectral studies and antioxidant study of metal-coordinated azo-dye of pyridine and its analytical application for spectrophotometric micro-determination of copper (II). *Bull Chem Soc Ethiop.* 2025;39(7):1273–82.
109. Mohammed H, Sultan A, Eltayb WA, Edet UO, Umoh EA, Abdalla M. Synthesis, characterization, antioxidant activity, docking and simulation of potential anticancer agents of azo dye for pyridyl and its palladium (II) complex. *Bull Chem Soc Ethiop.* 2025;39(2):287–300.
110. Alothman AA, Albaqami MD, Alshgari RA. Synthesis, spectral characterization, quantum chemical calculations, thermal studies and biological screening of nitrogen and oxygen donor atoms containing Azo-dye Cu (II), Ni (II) and Co (II) complexes. *J Mol Struct.* 2021;1223:128984.
111. Al-adely KJ, Mussa YO. Synthesis And Spectrophotometric Study of 2-[(6-Nitro— 2-benzothiazolyl) azo]-4, 5-diphenyl imidazole As Analytical Reagent For Determination Of Cadmium (II). *Iraqi Natl J Chem.* 2009;9(33):104–13.
112. Al-Daffay RKH, Al-Hamdani AAS. Synthesis and characterization of some metals complexes with new acidicazo ligand 4-[(2-amino-4-phenylazo)-methyl]-cyclohexane carboxylic acid. *Iraqi J Sci.* 2022;3264–75.
113. Al-Daffay RKH, Al-Hamdani AAS. Synthesis, characterization, and thermal analysis of a new acidicazo ligand's metal complexes. *Baghdad Sci J.* 2023;20(1):12.

114. Pimenov OA, Grazhdan K V, Zavalishin MN, Gamov GA. Geometry and UV-Vis Spectra of Au³⁺ Complexes with Hydrazones Derived from Pyridoxal 5'-Phosphate: A DFT Study. *Int J Mol Sci.* 2023;24(9):8412.
115. Kyhoiesh HAK, Al-Adilee KJ. Synthesis, spectral characterization and biological activities of Ag (I), Pt (IV) and Au (III) complexes with novel azo dye ligand (N, N, O) derived from 2-amino-6-methoxy benzothiazole. *Chem Pap.* 2022;76(5):2777–810.
116. Al-Adilee KJ, Kyhoiesh HAK, Taher AM. Synthesis, characterization, biological studies, molecular docking and theoretical calculation of some transition metal complexes with new azo dye 2-[2'-(6-methoxybenzothiazolyl) azo]-3-methyl-4-nitrophenol. *Results Chem.* 2022;4:100500.
117. Alzamili SK, Shamran MH. Synthesis, characterization and biological activity of azo guanine and its complexes. *Res J Chem Env.* 2022;26(10):129–41.
118. Abd El-Lateef HM, Khalaf MM, Amer AA, Kandeel M, Abdelhamid AA, Abdou A. Synthesis, characterization, antimicrobial, density functional theory, and molecular docking studies of novel Mn (II), Fe (III), and Cr (III) complexes incorporating 4-(2-hydroxyphenyl azo)-1-naphthol (Az). *ACS omega.* 2023;8(29):25877–91.
119. Witwit IN, Farhan HM. Synthesis, chemical characterization, and bacterial inhibition studying of new mixed ligand complexes of 4-methylimidazoleazo ligand, and ethylenediamine with some divalent metal ions. *Pakistan J Med Heal Sci.* 2022;16(06):579.
120. Sotiles AR, Massarotti F, de Oliveira Pires JC, Ciceri MEF, Parabocz CRB. Cobalt complexes: Introduction and spectra analysis. *Orbital Electron J Chem.* 2019;348–54.
121. Alghuwainem YAA, El-Lateef HMA, Khalaf MM, Amer AA, Abdelhamid AA, Alzharani AA, et al. Synthesis, DFT, biological and molecular docking

- analysis of novel manganese (II), Iron (III), Cobalt (II), Nickel (II), and Copper (II) Chelate Complexes Ligated by 1-(4-Nitrophenylazo)-2-naphthol. *Int J Mol Sci.* 2022;23(24):15614.
122. Kzar WD, Mohammed HS, Zghair FS, Zizi Z. Synthesis, characterization and staining ability of novel azo dye based on curcumin and its Au (III) Complex. *Indones J Chem.* 2023;23(5):1375–83.
123. Al Zoubi W, Kim MJ, Salih Al-Hamdani AA, Kim YG, Ko YG. Phosphorus-based Schiff bases and their complexes as nontoxic antioxidants: Structure–activity relationship and mechanism of action. *Appl Organomet Chem.* 2019;33(11):e5210.
124. Al Zoubi W, Al-Hamdani AAS, Ahmed SD, Ko YG. Synthesis, characterization, and biological activity of Schiff bases metal complexes. *J Phys Org Chem.* 2018;31(2):e3752.
125. Mohammed HS, Al-Hasan HA, Chaieb Z, Zizi Z, Abed HN. Synthesis, characterization, DFT calculations and biological evaluation of azo dye ligand containing 1, 3-dimethylxanthine and its Co (II), Cu (II) and Zn (II) complexes. *Bull Chem Soc Ethiop.* 2023;37(2):347–56.
126. Comşa Ş, Cimpean AM, Raica M. The story of MCF-7 breast cancer cell line: 40 years of experience in research. *Anticancer Res.* 2015;35(6):3147–54.
127. Lombardi T, Castellucci M. Bowes human melanoma cell line: An immunocytochemical study. *Virchows Arch B.* 1989;58(1):181–3.
128. Ghasemi M, Turnbull T, Sebastian S, Kempson I. The MTT assay: utility, limitations, pitfalls, and interpretation in bulk and single-cell analysis. *Int J Mol Sci.* 2021;22(23):12827.
129. Salvador D, Bastos V, Oliveira H. Hyperthermia enhances doxorubicin therapeutic efficacy against A375 and MNT-1 melanoma cells. *Int J Mol Sci.* 2021;23(1):35.
130. Kyhoiesh HAK, Al-Adilee KJ. Synthesis, spectral characterization,

antimicrobial evaluation studies and cytotoxic activity of some transition metal complexes with tridentate (N, N, O) donor azo dye ligand. Results Chem. 2021;3:100245.

131. Kyhoiesh HAK, Al-Hussainawy MK, Waheeb AS, Al-Adilee KJ. Synthesis, spectral characterization, lethal dose (LD50) and acute toxicity studies of 1, 4-Bis (imidazolylazo) benzene (BIAB). Heliyon. 2021;7(9).

Abstract

The work in this thesis included three stages:

The first stage: included Preparation and identification of two new azo-chalcone ligands. The first ligand is (2E,4E)-1-(4-((E)-(6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one

abbreviated as (BNDPO). This ligand was prepared from 4-aminoacetophenone to form the diazonium salt by the diazotization process, which in turn undergoes a coupling reaction with 6-Bromo-2-naphthol to form the above ligand than reacting with Acinnamaldehyde to form the azo chalcone ligand.

The second ligand is 3-hydroxy-2-((E)-(4-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl)phenyl(diazenyl)-1H-inden-1-one

abbreviated as HPDIO. This ligand was prepared from 4-aminoacetophenone to form a diazonium salt, which undergoes a coupling reaction with 1,3-indandione to form azo dye ligand which reacted with Acinnamaldehyde to form the azo chalcone ligand.

The ligands were characterized by UV-Vis, IR, mass spectrometry, NMR, and X-ray diffraction (XRD), in addition to elemental analysis, solvent analysis, and melting point measurements.

Stage 2: A series of solid metal complexes of both ligands were prepared with Au(III), Pd(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II) ions. Some of these complexes were characterized using the above techniques. The magnetic susceptibility was studied and molar conductivity of the complexes were studied at a concentration of (1×10^{-3} M) at room temperature.

Based on the obtained results, the structural formulas of the metal complexes were proposed. The geometric shape of the gold-palladium complexes



with the general formula $[\text{Pd}(\text{L})_2]$ and the gold complexes with the general formula $[\text{Au}(\text{L})_2]\text{Cl}$, while the geometric shape of the nickel-copper complexes with the general formulas $[\text{Ni}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, were octahedral. The ligands were suggested to behave as bidentate complexes.

The third stage included studying the biological effects of quinidine and some of its prepared metal complexes, with the potential for their use in the medical field as a proposed drug. The effect of the ligand (BNDPO) with the gold complex $[\text{Au}(\text{BNDPO})_2]\text{Cl}$ was studied on the human breast cancer cell line MCF-7, and it demonstrated good efficacy against this type of cell. Staining of living tissues represented by the small intestine tissue of chicken using the ligand (BNDPO) and its palladium complex $[\text{Pd}(\text{BNDPO})_2]$ and the ligand (HPDIO) and the gold complex $[\text{Au}(\text{HPDIO})_2]\text{Cl}$ gave excellent staining results in terms of showing clear differentiation of red blood cells, collagen and cytoplasm compared to standard dyes used for the same purpose. The ligand (HPDIO) and the palladium complex (Pd(HPDIO)), the gold complex Au(HPDIO) and the cobalt complex Co(HPDIO) were also used to detect hidden fingerprints. The ligand (HPDIO) and its complexes showed high effectiveness and stability in detecting hidden fingerprints on smooth surfaces such as glass, CD and rough porous surfaces such as paper, where positive results were shown through the clear appearance of fingerprints and high stability in detecting hidden fingerprints on smooth surfaces such as glass and cardboard.

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



Study of biological activity, detection of latent fingerprints and staining of living tissues of new azo-chalcone ligands for aminoacetophenone and their complexes

A thesis submitted to the College of Science Council,
Al-Qadisiyah University, as part of the requirements for
a Master's degree in Chemistry.

Submitted by

Eman Hadi Shamkhi

Bachelor of Education in Chemistry (2021) Al-Qadisiyah
University, College of Education

Supervised by:

Prof.Dr. Hassan Shamran Mohammad

1447A.H

2025 A.D