



جامعة الموصل  
كلية العلوم

**تحضير وتشخيص معقدات جديدة لعدد من العناصر الانتقالية  
وغير الانتقالية لزيغ من ليكاندات الأزوم مع 2,2- ثنائي بيريدين  
أو 1,10- فينانثرولين وتقييم فعاليتها البكتيرية**

**فارس صبحي يونس العدوانى**

**رسالة ماجستير في  
علوم الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية**

**بإشراف**

**المدرس الدكتورة رنا عبد المالك سليمان قبح**

**2021م**

**1443هـ**

**تحضير وتشخيص معقدات جديدة لعدد من العناصر الانتقالية  
وغير الانتقالية لمزيج من ليكاندات الأزومع 2,2-ثنائي بيريدين أو  
10,1-فينانثرولين وتقييم فعاليتها البكتيرية**

**رسالة تقدم بها الطالب  
فارس صبحي يونس العدواني**

**إلى**

**مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل وهي جزء من متطلبات درجة الماجستير**

**في**

**علوم الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية**

**باشراف**

**المدرس الدكتورة رنا عبد المالك سليمان قبح**

**2021 م**

**1443هـ**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ

أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ ﴿٣٦﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

### إقرار المشرف

أشهد أن إعداد هذه الرسالة الموسومة بـ"تحضير وتشخيص معقدات جديدة لعدد من العناصر الانتقالية وغير الانتقالية لمزيج من ليكاندات الأزو مع 2,2-ثنائي بيريدين أو 10,1-فينانثرولين وتقييم فعاليتها البكتيرية" قد جرت تحت إشرافي في جامعة الموصل وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء/الكيمياء اللاعضوية.

التوقيع:

المشرف: د. رنا عبد المالك سليمان قبع

المرتبة العلمية: د. مدرس

التاريخ: / / 2021

### إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن هذه الرسالة تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع:

الاسم: د. فواز احمد محمد صالح

المرتبة العلمية: مدرس دكتور

التاريخ: / / 2021

### إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا

بناء على التوصيات المقدمة من المشرف والمقوم اللغوي أُرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

الاسم: د. عامر ذنون عبد الرحمن

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2021

### إقرار رئيس القسم العلمي

بناء على التوصيات المقدمة من قبل رئيس لجنة الدراسات العليا، أُرشح هذه الرسالة

للمناقشة:

التوقيع:

الاسم: أ.د. أسعد فيصل خطاب

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2021

### قرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة التقويم والمناقشة قد اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة بـ"تحضير وتشخيص معقدات جديدة لعدد من العناصر الانتقالية وغير الانتقالية لمزيج من ليكاندات الأزو مع 2,2- ثنائي بيريدين أو 10,1- فينانثرولين وتقييم فعاليتها البكتيرية" وناقشنا الطالب (فارس صبحي يونس سلطان) في محتوياتها وفيما له علاقة بها بتاريخ 25 / 8 / 2021 ونرى أنها جديرة بالقبول لنيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء/الكيمياء اللاعضوية.

<b>التوقيع</b>	<b>التوقيع</b>
أ.م.د. محمد جاسم محمد محمود	أ.د. مظهر يونس محمد
جامعة الموصل/كلية العلوم	جامعة تكريت/كلية التربية للبنات
عضو	رئيس لجنة
2021/ /	2021/ /
<b>التوقيع</b>	<b>التوقيع</b>
د.م. رنا عبد المالك سليمان قبيع	أ.م.د. عاصم عادل صباح
جامعة الموصل/كلية العلوم	جامعة الموصل/كلية التربية الأساسية
عضو (مشرف)	عضو
2021/ /	2021/ /

---

### قرار مجلس الكلية

اجتمع مجلس كلية العلوم بجلسته ..... المنعقدة في / / 2021 وقرر التوصية بمنح شهادة الماجستير في علوم الكيمياء/الكيمياء اللاعضوية.

<b>عميد كلية العلوم</b>	<b>مقرر مجلس الكلية</b>
أ.م.د. هيام عادل ابراهيم	أ.م.د. محمد صبحي حميد
2021/ /	2021/ /

## الشكر والتقدير

بسم الله والحمد لله.. والصلاة والسلام على خير البرية وخاتم الانبياء والمرسلين سيدنا محمد (صلى الله عليه وسلم). الصادق الامين وعلى آله وصحبه ومن اهتدى بهديه الى يوم الدين.

اتقدم بالشكر الجزيل.. لرئاسة جامعة الموصل وعمادة كلية العلوم لإتاحتهم الفرصة لي لاكمال دراستي.

كما أخص بالشكر الجزيل الدكتورة المشرفة على رسالتي التي لم تدخر جهدا كما هي طبيعتها مع طلبة العلم، وفقها الله تعالى لكل خير، فلها مني كل الاحترام والتقدير، ومن الله كل التوفيق والسداد.

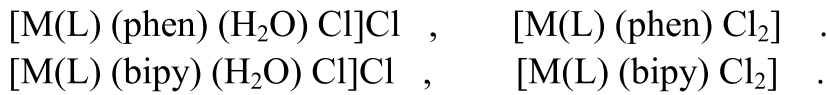
ومن العرفان بالجميل أن اتقدم بفائق الاحترام والتقدير الى الاساتذة الفاضلين... في قسم الكيمياء جميعا والى رئيس القسم المحترم.

كما أتقدم بوافر الشكر والتقدير الى رئيس وأعضاء لجنة المناقشة الذي سيكون لهم عظيم الاثر في تقويم وتقييم هذه الدراسة مما يساهم في اغنائها ورسانتها.

فارس

## المخلص

تتضمن الرسالة تحضير وتشخيص ثلاثين معقداً جديداً من أملاح الفلزات الانتقالية الحديد(II)، الكوبلت (II)، النيكل(II)، النحاس (II)، وغير انتقالية، الخارصين (II)، والزئبق(II) مع الليكاندات (صبغة الازو) الخمسة المشتقة من ملح الدايزونيوم المحضر من المركبات الحلقية غير متجانسة (2-Amino pyrimidine، 2-AminoImidazole، 2-Amino pyridine، 4-methyl 2-amino pyridine، والمركب الحلقي المتجانس (2-anthraquinone) واقتران جميع المركبات الامينات الدايزونيوم مع مركب الاقتران (Antipyrine)، والحصول على ليكاندات صبغة الازو (Azo-pyrm-Ap)، (Azo-Anthq-Ap)، (Azo-pyri-Ap)، (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)، (Azo-Imid-Ap) على التوالي، أجريت عملية تناسق هذه الليكاند مع الأيونات الفلزية الانتقالية وغير الانتقالية و للحصول على معقدات مختلطة تم مفاعلة ليكاندات (1,10-phenanthroline) مع الليكاندات (L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>,L<sub>5</sub>) أو الليكاند (2,2- bipyridine)، مع الليكاندين (L<sub>3</sub>,L<sub>4</sub>) وينسبه مولية (1L:1M:1L) (ليكاند: فلز: ليكاند)، وشُخصت الليكاندات والمعقدات المحضرة بالقياسات الطيفية للأشعة تحت الحمراء (IR)، والأطياف الالكترونية(U.V) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N)، وأطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (<sup>1</sup>H.NMR) لجميع الليكاندات، كما شُخصت المعقدات المحضرة بالحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية وكذلك شُخصت المعقدات باستعمال تقانات تحليل المحتوى الفلزي بطريقة الامتصاص الذري (Atomic absorption)، وحيود الأشعة السينية للمسحوق(XRD)، والتشخيص بتقنية المسح بالمجهر الالكتروني (SEM) لدقائق المركبات المحضرة، واستنادا إلى تلك الدراسات أُقترحت الصيغ العامة للمعقدات المحضرة والتي تمتلك الصيغ العامة:



إذ إن :

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

L<sub>1</sub> = (Azo-pyrm-Ap) .

L<sub>2</sub> = (Azo-Anthq-Ap) .

L<sub>3</sub> = (Azo-pyri-Ap) .

L<sub>4</sub> = (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) .

L<sub>5</sub> = (Azo-Imid-Ap) .

فضلاً عن فحص بعض المعقدات المحضرة بقياس التحاليل الحرارية (T.G) وإجراء حسابات نظرية حول الاستقرار لجميع الليكاندات ومعقداتها.

ويُستنتج من خلال الدراسات الطيفية للأشعة تحت الحمراء والتحليل العناصر (C.H.N) والتوصيلية الكهربائية المولارية والحساسية المغناطيسية أن الليكاندات المحضرة ( $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5$ ) ثنائية السن، والتناسق مع الأيون الفلزي من خلال ذرة النتروجين الجسرية العائدة لمجموع الازو في الليكاندات وذرة أوكسجين للمجموعة الكيتونية للحلقة الخماسية البيرازول العائدة (Antipyrine) وذرتي النتروجين العائدة (2,2- bipyridine) الليكاند و(1,10-phenanthroline)، وتوزعت من حيث السلوك الكتروليتي، إذ تبين أن جميع معقدات الحديد الكتروليتية وبنسبة (1:1)، فضلاً عن بعض معقدات الكوبلت والنيكل مع الليكاندين ( $L_4, L_5$ ) كانت الكتروليتية أيضاً وبنسبة (1:1)، بينما كانت بقية المعقدات جميعها ذات سلوك متعادل (غيرالكتروليتي).

تمت دراسة بعض جوانب التأثير البيولوجي في نمو أجناس بكتيرية مرضية، إذ طبقت الفعالية البكتيرية لليكاندات المحضرة ولبعض معقداتها على نوعين من البكتريا: الموجبة لصبغة كرام وهي (*Staphylococcus aureus*)، والسالبة لصبغة: كرام، وهي (*Escherichiacoli, Pseudomonas and Klebsiellapneumoni*) وباستخدام طريقة الحفر بالأكار وقد وجد إن لهذه المركبات فعالية متفاوتة القوة في تثبيط النمو للبكتيريا المدروسة. وطبقاً للقياسات آنفاً الكيميائية والفيزيائية المختلفة وقياسات الأطياف الالكترونية والعزوم المغناطيسية للمعقدات المحضرة تبين أن الأيونات الفلزية تأخذ الأعداد التناسقية (6) وأن المعقدات سداسية التناسق تتخذ بنية ثماني السطوح، وثمانى السطوح المشوه.

## قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
I	الملخص	
V-III	قائمة المحتويات	
VII-VI	قائمة الجداول	
XI-VII	قائمة الاشكال	
XI	قائمة المخططات	
XI	قائمة الصور	
XII	قائمة المختصرات	
27-1	الفصل الاول: المقدمة	
1	مقدمة عامة	1.1
3	كيف نميز الألوان	2.1
4	بنية الأصباغ	3.1
5	مركبات الأزو Azo Compounds	4.1
10	صفات مركبات الأزو	5.1
11	مركبات الأزو متجانسة الحلقة	1.5.1
12	مركبات الأزو الحلقية غير المتجانسة	2.5.1
13	السلوك المخلي لليكاندات الأزو	6.1
16	العوامل المؤثرة على المعقدات الفلزية لمركبات الأزو	7.1
17	معقدات الأزو	8.1
17	المحضرة من الانثراكوينون	1.8.1
20	بعض المعقدات المشتقة من صبغة الأزو للمركبات الحلقية غير المتجانسة	2.8.1
27	الهدف من البحث	9.1
41-28	الفصل الثاني: الجزء العملي	
28	المواد الكيميائية والمذيبات	1.2

29	الأجهزة والقياسات الفيزيائية	2.2
29	قياسات درجة الانصهار أو درجة التفكك	1.2.2
29	قياسات الامتصاص الذري	2.2.2
29	قياسات التوصيلية المولارية الكهربائية	3.2.2
30	التحليل الدقيق للعناصر	4.2.2
30	القياسات المغناطيسية	5.2.2
30	قياسات الأطياف الالكترونية	6.2.2
31	قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء	7.2.2
31	قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي	8.2.2
31	التحليل الحراري	9.2.2
31	قياس حيود الأشعة السينية للمسحوق	10.2.2
32	مجهر المسح الالكتروني	11.2.2
32	دراسة الاستقرارية بالحسابات النظرية	12.2.2
32	الفعالية البكتيرية	13.2.2
32	تحضير الليكاندات	3.2
33	تحضير الليكاند $L_1$ (Azo-pyrim-Ap)	1.3.2
34	تحضير الليكاند $L_2$ (Azo-Anthq-Ap)	2.3.2
35	تحضير الليكاند $L_3$ (Azo-pyri-Ap)	3.3.2
36	تحضير الليكاند $L_4$ (Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)	4.3.2
37	تحضير الليكاند $L_5$ (Azo-Imid-Ap)	5.3.2
39	تحضير المحاليل المنظمة	4.2
39	تحضير محاليل أملاح الفلزات	1.4.2
39	تحضير محلول الليكاند	2.4.2
39	تحضير المعقدات الفلزية	3.4.2
102-42	<b>الفصل الثالث: النتائج والمناقشة</b>	
42	تقدير العناصر الفلزية	1.3
42	التحليل الدقيق للعناصر	2.3
43	التوصيلية الكهربائية المولارية	3.3

47	القياسات المغناطيسية	4.3
51	الأطياف الألكترونية	5.3
51	أطياف الليكاند	1.5.3
52	أطياف انتقال الشحنة	2.5.3
52	أطياف	3.5.3
58	أطياف الأشعة تحت الحمراء	6.3
59	أسلوب تناسق الليكاندات العضوية	1.6.3
60	أسلوب تناسق الليكاندات اللاعضوية	2.6.3
68	أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون	7.3
72	التحليل الحرارية	8.3
75	قياس حيود الأشعة السينية للمسحوق	9.3
85	تحليل مجهر المسح الألكتروني	10.3
89	الكيمياء الحسابية	11.3
89	أهمية الكيمياء الحسابية تكمن في عدة اتجاهات منها	1.11.3
90	بعض الدوال التي يتم حسابها من خلال الكيمياء الحسابية	2.11.3
92	طرائق الحسابات شبه تجريبية تستعمل في حالات الاتية	3.11.3
93	من الطرائق شبه التجريبية وأشهرها	4.11.3
94	الحسابات النظرية للدوال الطاقية	4.11.3
100	تقييم الفعالية البكتيرية للمركبات المحضرة	12.3
100	تحضير الوسط الزراعي	1.12.3
100	تقييم الفعالية البكتيرية	2.12.3
111-103	الاستنتاجات	
131-112	المصادر	
	الأطياف	
A-C	Abstract	

## قائمة الجداول

الصفحة	الجدول
4	الجدول (1): اللون الظاهر واللون الممتص للأطوال الموجية الممتصة
28	الجدول (2) المواد الكيميائية المستعملة والجهة المجهزة
38	الجدول (3) الصيغ الوضعية لليكاندات المحضرة وبعض خصائصها الفيزيائية ونتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N)
40	الجدول (4) الخواص الفيزيائية وأوزان أملاح الفلزات والليكاندات التي حضرت والظروف، العملية للمعدقات المحضرة
44	الجدول (5) يبين قيم التوصيلية الكهربائية عند التركيز ( $10^{-3}M$ ) الملاحظ لأنواع متعددة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة
45	الجدول (6) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعدقات وقيم التحليل الدقيق للعناصر (CHN) وتقدير نسبة الفلز
46	الجدول (6) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعدقات وقيم التحليل الدقيق للعناصر (CHN) وتقدير نسبة الفلز
48	الجدول (7) نتائج القياسات المغناطيسية لمعدقات الحديد (II) عند درجة حرارة ( $25^{\circ}C$ )
49	الجدول (8) نتائج القياسات المغناطيسية لمعدقات الكوبلت (II) درجة حرارة ( $25^{\circ}C$ )
50	الجدول (9): نتائج القياسات المغناطيسية للمعدقات النيكل (II) المحضرة عند درجة حرارة ( $25^{\circ}C$ )
50	الجدول (10): نتائج القياسات المغناطيسية لمعدقات النحاس (II) المحضرة عند درجة حرارة ( $25^{\circ}C$ )
53	الجدول (11) : قيم الانتقالات الالكترونية لليكاندات المحضرة باستخدام المذيب (DMF)
54	الجدول (12) قيم الانتقالات الألكترونية ( $cm^{-1}$ ) لمعدقات الحديد (II) السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)
55	الجدول (13): قيم الانتقالات الألكترونية ( $cm^{-1}$ ) لمعدقات الكوبلت (II) السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)

56	الجدول(14): قيم الانتقالات الالكترونية ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات النيكل (II) السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)
57	الجدول (15): قيم الانتقالات الألكترونية ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات النحاس (II) السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)
58	الجدول (16-17): قيم أطيف انتقال الشحنة ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات الخارصين (II) والزئبق السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)
62	الجدول (18): يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) لليكاند (Azo-) $L_1$ pyrim-Ap ومعقداته ( $\text{cm}^{-1}$ )
62	الجدول (19): يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) لليكاند (Azo-) $L_2$ Anthq-Ap ومعقداته ( $\text{cm}^{-1}$ )
62	الجدول (20) : يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) لليكاند (Azo-pyri-) $L_3$ Ap ومعقداته ( $\text{cm}^{-1}$ )
63	الجدول (21) : يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) لليكاند (Azo,4-) $L_4$ CH <sub>3</sub> -py-Ap ومعقداته ( $\text{cm}^{-1}$ )
63	الجدول (22) : يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) لليكاند (Azo-Imid-) $L_5$ (Ap) ومعقداته ( $\text{cm}^{-1}$ )
69	الجدول (23,24,25,26,27) تبين معطيات طيف ( $^1\text{H.NMR}$ ) لليكاندات المحضرة والمقاسة باستخدام مذيب ( $\text{DMSO-d}^6$ )
73	الجدول (28) تبين ناتج عملية التحلل الحراري (T.G , DSC) لبعض المعقدات المحضرة
76	الجدول(29): يبين أنواع الأنظمة البلورية السبعة
77	الجدول (30): الأنظمة البلورية وأنواع شبكيات برفيس
78	الجدول (31): يوضح كيفية حساب حجم الأنظمة البلورية السبعة
80	جدول (32) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD للمعقد
81	جدول( 33 ) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD
82	جدول ( 34 ) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD
83	جدول ( 35 ) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD
84	جدول( 36 ) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD
94	الجدول (37,38,39) يبين قيم الطاقة (LOMO & HOMO) وقيم ( $\mu$ ), ( $\eta$ )

	& (III) لليكاندات (1,2,3) ومعقداتها المحضرة
95	الجدول (40) يبين قيم الطاقة (LOMO & HOMO) وقيم $(\eta)$ , $(\mu)$ & (III) الليكاند (4) ومعقداته المحضرة
101	الجدول (41) يبين الفعالية (مساحة التثبيط البكتيري بالمليمتر) لليكاندات وبعض معقداتها المحضرة

### قائمة الأشكال

الصفحة	الشكل
4	الشكل (1): يبين دور زيادة عدم تمركز، الالكترونات في الطول، الموجي الأقصى
5	الشكل (2): دور حامل اللون (Chromophores) ومساعد، الصبغ (Auxochromes) على امتصاص مركب البنزين
5	الشكل (3): دور المجاميع المعوضة، (Auxochromes) في نظام، اصباغ الأزو
9	الشكل (4): يبين مواقع الاقتران الأفضل في المركبات الأروماتية
11	الشكل (5): يظهر موقع التآصر في مركبات الأزو الحاوية على مجموعتين مانحة
11	التي تحتوي على كثافة إلكترونية أكثر و لها دور في $(\beta)$ الشكل (6): يظهر ذرة النتروجين التناسق
12	الشكل (7): يبين صبغ لبعض المركبات الأزو متجانسة الحلقة
13	الشكل (8): يظهر بعض معقدات صبغة الأزو أحادية السن
14	الشكل (9): يظهر بعض معقدات صبغة الأزو ثنائية السن
14	الشكل (10): يظهر بعض معقدات صبغة الأزو ثنائية السن
15	الشكل (11): يظهر بعض معقدات صبغة الأزو ثلاثية السن
16	الشكل (12) التغييرات الطيفية عند تكوين معقدات الأزو (1:1)
16	الشكل (13) التغييرات الطيفية عند تكوين معقدات الأزو (2:1)
17	الشكل (14): يظهر صبغات الأزو المحضرة من مركب الانثراكوينون
18	الشكل (15): يظهر تناسق الليكاند (2,1-ثنائي هيدروكسي، أنثراكوينون)، و(حامض الانثرانليك) مع الأيونات الفلزية

18	الشكل (16): يبين الليكاند صبغة الأزو (1,2-di hydroxyl anthraquinone)
19	الشكل (17): يبين صبغة أنثراكوينون و 1-أمينو-5-بنزاميدو أنثراكوينون وبعض مشتقاتها
20	الشكل (18): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)
20	الشكل (19): يبين تناسق الليكاند مع أيون النحاس (II)
21	الشكل (20): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية
21	الشكل (21): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)
22	الشكل (22): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية
22	الشكل (23): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية
23	الشكل (24): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية Cu(II), Pb(II)
23	الشكل (25): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)
24	الشكل (26): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)
24	الشكل (27): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية Pb (II), Ag (I)
25	الشكل (28): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)
25	الشكل (29): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)
26	الشكل (30): يظهر التركيب البلوري لمعقدات القصدير $[Me_2Sn(L^1)]_2 \cdot 2H_2O$
26	الشكل (31): يظهر التركيب البلوري لمعقدات القصدير $[n-Bu_2Sn(L^1)]_2$
26	الشكل (32): يظهر التركيب البلوري لمعقدات القصدير $[Ph_2Sn(L_1)]$
43	الشكل (33) الخواص النموذجية للألكتروليت في المحاليل المائية
52	الشكل (34): الانتقالات، الألكترونية لطيف الأشعة فوق البنفسجية
57	الشكل (35) الانتقالات الألكترونية لمعقدات $(d^9)$ ثمانية السطوح المشوهة
63	الشكل (36): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للحمراء لليكاند Azo-pyrim-Ap
64	الشكل (37): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد $[Fe(Azo-pyrim-Ap)(phen)(H_2O)Cl]Cl$
64	الشكل (38): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لليكاند (Azo-Anthq-Ap)
65	الشكل (39): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد $[Ni(Azo-Anthq-Ap)(phen)Cl_2]$
65	الشكل (40) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لليكاند (Azo-pyri-Ap)
66	الشكل (41) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد $[Fe(Azo-pyri-Ap)(bipy)(H_2O)Cl]Cl$

66	الشكل (42): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لليكاند (Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)
67	الشكل (43) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعدن [Ni (Azo, 4-CH <sub>3</sub> -py-Ap) (bipy) (H <sub>2</sub> O) Cl] Cl
67	الشكل (44): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لليكاند (Azo-Imid-Ap)
70	الشكل (45) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup> H NMR لليكاند (Azo-) L <sub>1</sub> pyrim-Ap
70	الشكل (46) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup> H NMR لليكاند (Azo-) L <sub>2</sub> Anthq-Ap
71	الشكل (47) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup> H NMR لليكاند (Azo-) L <sub>3</sub> pyri-Ap
71	الشكل (48) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup> H NMR لليكاند (Azo,4-) L <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -py-Ap
72	الشكل (49) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup> H NMR لليكاند Azo-Imid- L <sub>5</sub> (Ap)
74	الشكل (50) يظهر مخطط فحص (T.G, DSC) لمعدن 11
75	الشكل (51) يوضح قانون براغ
88	الأشكال (52-55) تظهر فحص EDX لليكاند الرابع وبعض معدناته
91	الشكل (56) يبين أنواع الأوربتالات الجزيئية
95	الشكل (57) ثلاثي الأبعاد يبين طاقات الأوربتالات (LUMO&HOMO) على سطح الليكاند (Azo-Imid-Ap) L <sub>5</sub> ومقدار طاقة الانتقال الإلكتروني بين (LUMO & HOMO) ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D(HOMO
95	الشكل (58) ثلاثي الأبعاد باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D يظهر مواقع (LUMO&HOMO) لليكاند (Azo-pyrim-Ap) L <sub>1</sub> وبعض معدناته المحضرة في دراستنا
97	الشكل (59) ثلاثي الأبعاد باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D يظهر مواقع (LUMO&HOMO) لليكاند (Azo-Anthq-Ap) L <sub>2</sub> وبعض معدناته المحضرة في دراستنا

98	الشكل (60) ثلاثي الأبعاد باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D تظهر مواقع (LUMO&HOMO) لليكاند (Azo-pyri-Ap) $L_3$ وبعض معقداته المحضرة في دراستنا
99	الشكل (61) ثلاثي الأبعاد باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D يظهر مواقع (LUMO&HOMO) لليكاند (Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap) $L_4$ وبعض معقداته المحضرة في دراستنا
102	الشكل (62) يُبين تأثير الليكاندات ومعقداتها في عملية تثبيط نمو البكتيريا قيد الدراسة

### قائمة المخططات

الصفحة	المخطط
7	مخطط (1) يبين ميكانيكية تفاعل الازوتة
16	مخطط رقم (2): يبين تأثير فعل الجذور الحرة على صبغة الازو
34	مخطط (3) يظهر عملية تحضير الليكاند (Azo-pyrim-Ap) $L_1$
35	مخطط (4) يظهر عملية تحضير الليكاند (Azo-Anthq-Ap) $L_2$
36	مخطط (5) يظهر عملية تحضير الليكاند (Azo-pyri-Ap) $L_3$
37	مخطط (6) يظهر عملية تحضير الليكاند (Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap) $L_4$
38	مخطط (7) يظهر عملية تحضير الليكاند (Azo-Imid-Ap) $L_5$

### قائمة الصور

الصفحة	الصور
86	الصور (1-6) تظهر نتيجة فحص (SEM) لكل من الليكاند (Azo-4-CH <sub>3</sub> -py-Ap) وبعض معقداته الفلزية
87	الصور (7-14) تظهر نتيجة فحص (SEM) لبعض المعقدات الفلزية لليكاند (Azo-4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)
88	الصور (13-14) تظهر نتيجة فحص (SEM) لمعقد الزئبق مع الليكاند (Azo-4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)

## قائمة المختصرات

المختصر	الاسم الكامل
Azo-pyrim-Ap	1,5-dimethyl-2-phenyl-4-(pyrimidin-2-yl diazenyl)-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one
Azo-Anthq-Ap	2-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl) diazenyl) anthracene-9,10-dione
Azo-pyri-Ap	1,5-dimethyl-2-phenyl-4-(pyridin-2-yl diazenyl)-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one
Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap	1,5-dimethyl-4-(4-methylpyridin-2-yl) diazenyl)-2--1,5-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one
Azo-Imid-Ap	4-(1-H-imidazol-2-yl) diazenyl)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one
Bipy	2,2- bipyridine
DFT	Destiny Functional Theory
DMF	Dimethy formamide
EDX	Energy Dispersion X ray
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopes
HOMO	Higher Occupied Moleculer Orbital
LUMO	Lower unoccupied Moleculer Orbital
ODS	Optical Data Storage
Phen	1,10-phenanthroline

# الفصل الأول

## المقدمة

## Introduction

## Introduction

## المقدمة

### General introduction

### 1.1 مقدمة عامة

إن الكيمياء التناسقية تعد موضع جذب لكثير من الباحثين منذ اكتشاف المركب  $(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3)$  عام 1789م، اذ حازت في النصف الثاني للقرن الماضي على مساحة كبيرة في الكيمياء؛ بسبب التطور السريع في الجوانب العملية المتمثلة في تحضير مركبات معقدة تناسقية (Coordination Compounds)، ومشاركتها في معرفة بنية هذه المعقدات، وقد لعبت هذه المعقدات دورا مهما في عدة حقول علمية كالطب والزراعة والصناعة التي أختبرت وأثبتت أهميتها في الحياة المعاصرة (Vashisht Y. N. Gopal and Kondapi A. K., 2001)، واستغل العاملون في مجال الكيمياء التناسقية هذه الخاصية للحصول على (Chelation Complexes) معقدات كيليتية ذات استعمالات عديدة في الحقول الصناعية (Chang and Zhon, 1986) والبيولوجية، (Basavaraj *et al.*, 2011) تكمن أهمية المركبات التناسقية في الحياة فتظهر بصورة واضحة في بنية مادة الكلوروفيل مادة الاساس في البناء الضوئي للنباتات وهي مركبات تناسقية لمعقدات عنصر المغنسيوم وكذلك الهيموغلوبين Hemoglobine الذي يحمل عنصر الأوكسجين إلى الخلايا الحيوانية والمايكوكلوبين Myoglobine وهي صبغة مسؤولة عن عملية خزن الاوكسجين والتي هي ضمن معقدات الحديد (AL-Nuaimy, 2002)، والمركبات التناسقية لها دور في مختلف الصناعات الكيماوية في الحياة ومنها ، البوليمرات، ففي سنة 1963م تمكن العالمان زكلر (K. Zeiklre)، في المانيا وناتا (T. Natt) في ايطاليا من تطوير طريقة لبلمرة مركب الاثلين والتي تدخل في صناعة الالف من الأدوات البلاستيكية، حيث المركب المكتشف من قبل العالمان هو معقد التياتنيوم وللمنيوم، الليكاندات العضوية أهم ما يميزها احتوائها على مجموعات فعالة تمتلك ذرات واهبة لمزدوجات الكترونية تسلك كقواعد لويس ومن أشهرها مجاميع  $(-\text{N}=\text{N}-, -\text{C}=\text{S}, -\text{NH}_2, -\text{N}=\text{O})$  وغيرها فضلا عن امتلاكها في بعض الأحيان مجاميع لها دور في زيادة شدة اللون، لهذه الليكاندات ومعقداتها مثل  $(-\text{OH}, -\text{SH}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{CH}_3)$ ، تسمى المجاميع الساندة للون (Neeraj Sharma, 2012) إذ تعمل على زيادة ذوبانية هذه المركبات ومعقداتها الفلزية الصلبة. وتزيد من حساسية هذا الصنف من

الليكاندات عند الاستعمال في الكيمياء التحليلية (Oyama and Watarai, 2004) (Watarai, and Ohashi, 2003). المركبات التناسقية تتكون من ذرة أو أيون يتقبل زوج الكهروني يسمى المستقبل (Acceptor) أيون يوفر زوج من الالكترونات يسمى الواهب (Donor)، تسمى الليكاند ويتكون جزءاً من جزئي متعادل مثل ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) أو جزء أيوني ( $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )، والمعروف أن يرتبط المكتسب مع عدد من الذرات الواهبة التي تكون مماثلة أو متباينة. والمركب الناتج يصبح أيونياً سالباً أو موجباً، أو جزيئاً متعادلاً (James. E. House, 2008)، وقد بينت دراسات متعددة أن أصباغ الأزو لها سرعة تفاعل وثبات كبيرة مع الكثير من العناصر في الجدول الدوري وبالتحديد العناصر الفلزية الانتقالية منها، لذا جذب هذا النوع من الليكاندات أنظار كثير من الباحثين (Jewad *et al.*, 2005) (Mehdi and Ali, 2005)، لما تتمتع بها من مزايا متعددة، لاسيما خاصة اللون والاوزان الجزيئية الكبيرة ودرجات الانصهار، مما أدى إلى استخدامها في عدد من المجالات الكيميائية المختلفة، وكما هو معلوم أن المعقدات لا تقتصر على العناصر الانتقالية فقط (Sham sipur *et al.*, 2004)، إنما تشمل تفاعل الأيونات الممثلة في الجدول الدوري (A. Ali and F. Al. issa, 1994)، إذ يمكن لايونات العناصر الممثلة الاشتراك في تحضير المعقدات نتيجة لاتحاد هذه الايونات مع جزئيات عضوية او لاعضوية، تدعى بالليكاندات ومن ضمن هذه المركبات التي شاع استخدامها ككواشف هي ليكاندات الأزو ومشتقاتها فهي كواشف تمتلك حساسية وانتقائية عاليتين، وسرعة تفاعلها مع العناصر الفلزية لتكوين معقدات، فضلا عن استقراريتها العالية، يعود سبب الاستقرار العالية في هذا النوع من الكواشف لوجود الاصرة المزدوجة بين ذرات النتروجين للمجموعة الجسرية الأزو ( $-\text{N}=\text{N}-$ )، كذلك درجة تآثر الاستقرار العالية هذه بأصناف المجاميع المتحدة على طرفي مجموعة الأزو، التي ربما تكون أورماتية أو اليفاتية (Goldstein and menis, 1959)، وقد اثار (Menez, and Cordero, 1988) (Koren and Siroki, 1984) هذا النوع من المعقدات جدلاً واسعاً بحيث أصبح محل اهتمام كثير من الباحثين لما تتمتع به من مميزات كثيرة، ففي عام 1771 تم تحضير حامض البريك الذي استعمل في صبغ الحرير بلون أصفر، ومن ثم اكتشف العالم الانكليزي "وليم بيركن" في عام 1856 صبغة ذات لون أرجواني فاتح، وقد حضر بيركن هذه الصبغة، أثناء محاولته استحصال مادة شبه قلووية من إحدى الصبغات قطران الفحم وتدعى بالأنيلين، وكانت ألمانيا

تصنع قبل الحرب العالمية الأولى (1914-1918م) أغلب أصباغ العالم، وتوقف الألمان في فترة الحرب عن تزويد البلدان الأخرى بالأصباغ (G.W.Wilkinson,1987)، وبسبب هذا الوضع تطورت وبشكل سريع صناعة الأصباغ في دول عدة. واخترع الباحثون في الأربعينيات من القرن الماضي العديد من خيوط الغزل والأنسجة الصناعية، مما تطلب تطوير الكثير من الأصباغ الصناعية المناسبة لهذه الخيوط، (Hunger.2003) واستمر التطور في إنتاج الأصباغ المعاصرة للتطور التقني العالمي ليشمل فروع التكنولوجيا المتعددة مثل الطابعات الليزرية وعمليات خزن المعلومات البصرية (Optical Data Storage)، فضلا عن الاستعمالات الغذائية والطبية والاحتياجات الجمالية التي يتزين بها الإنسان.

## 2.1 كيف نميز الألوان:

تعتمد الألوان في المركبات العضوية والمعقدات التناسقية على الانتقالات الالكترونية بين الأوربيتالات الجزيئية، والفرق في طاقة هذه الأوربيتالات يكون مسوول عن تحديد اللون فيكون مرئياً عندما يقع بين  $(4000-7500\text{A}^\circ)$  أو إذا كان المدى أقل من  $(4000\text{ A}^\circ$  أو أكثر  $7500\text{ A}^\circ)$ ، فلا يتم تميزه من قبل العين البشرية وبهذا تكون المادة غير ملونة، أما شدة اللون معتمدة على احتمالية الانتقال حيث الإلكترونيون يخضع لقواعد الاختيار (Selection Rules) التي نصت على وجود اختلاف في الطاقة والشكل بين الأوربيتالات، أما الألكتروونات فتكون ذات برم (spin) ثابت،. تمتاز المواد العضوية بصورة عامة بأنها غير ملونه أي انها تمتص في المنطقة فوق البنفسجية (U.V) التي تعود إلى الانتقالات الألكترونية  $(\sigma^* \leftarrow \sigma)$  وإلى حد ما ربما انتقالات  $(\pi^* \leftarrow \pi)$ ، وإذا أردنا أن نعتبر النظام الأروماتي ملوناً من الضروري أن نهىء نظام أواصر باي  $(\pi)$  ذات التعاقب في المركبات غير المشبعة، حيث يعد هذا النظام سهل الحركة لانتقالات  $(\pi^* \leftarrow \pi)$  بطاقة ضعيفة تقع ضمن الضوء المرئي، كما أن المجاميع المعوضة (الدافعة والساحبة للإلكتروونات) لها تأثير في اللون، ايضاً موقعها، والجدير بالإشارة أنه يمكن أن نميز الضوء النافذ وليس الضوء الممتص، فتبدو برمنكنات البوتاسوم  $(\text{KMnO}_4)$ ، للعين باللون الأرجواني مثلاً، وإن الامتصاص المحدد لهذا اللون يقع ضمن حدود المنطقة الصفراء، كذلك تظهر مركبات عنصر النحاس للعين

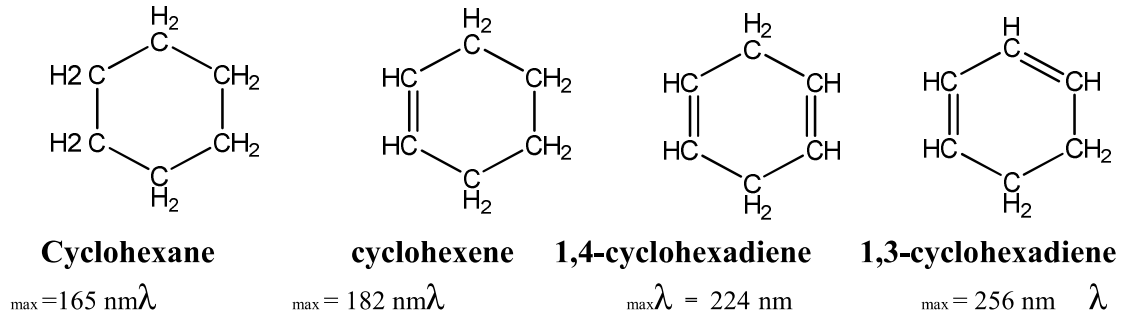
باللون الأزرق في حين أن أغلبها يمتص عند (600nm) تقريبا أي في المنطقة تحت الحمراء من الطيف (J.Hoffman,1968).

### الجدول (1): اللون الظاهر واللون الممتص للأطوال الموجية الممتصة

اللون الممتص nm	اللون الممتص	اللون الظاهر
400-435	بنفسجي	اخضر-اصفر
435-480	ازرق	اصفر
480-490	ازرق-اخضر	برتقالي
490-500	اخضر-ازرق	احمر
500-560	اخضر	ارجواني
560-580	اخضر-اصفر	بنفسجي
580-595	اصفر	ازرق
595-605	برتقالي	ازرق-اخضر
605-700	احمر	اخضر-ازرق

### 3.1 بنية الأصباغ:

إن تركيب جزيئات الأصباغ معقدة مقارنة بتركيب اغلب المركبات العضوية الشائعة. ومع أن هذه التركيب معقدة، إلا أن لهذه التركيب سمات عامة، أغلب جزيئات الاصبغ تضم عدداً من المركبات الحلقية العطرية الاروماتية مرتبطة بنظام مترافق، وهو نظام متتابع و متناوب من الاواصر الأحادية والثنائية بين ذرات عنصر الكاربون وذرات مجاورة اخرى، كما في الشكل (1). يدعى هذا التركيب حامل اللون (Chromophores)، أي الوحدة المسؤولة عن اظهار اللون. ويلزم (5) أو (6) ذرات كاربون متصلة على الأقل في هذا النظام لكي تعطي اللوناً.



### الشكل (1): يبين دور زيادة عدم تمرکز الإلكترونات في الطول الموجي الأقصى

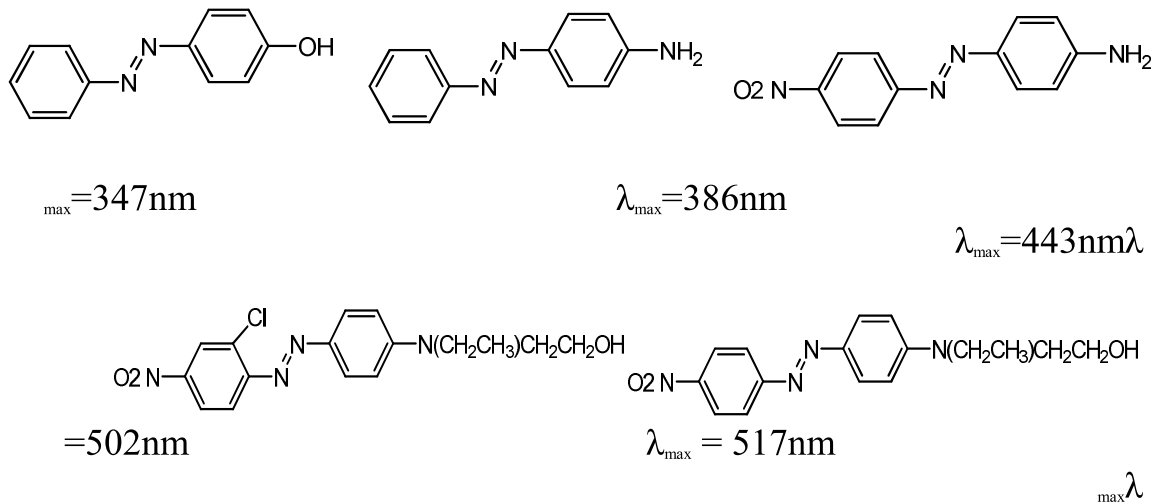
يصبح ارتباط الإلكترونات في النظام المترافق بشكل ضعيف أذ يستطيع الضوء الساقط يلعب دوراً في تحفيز هذه الإلكترونات، ويعطيها الطاقة اللازمة لكي تقفز من مستوى طاقي واطى إلى آخر، هذا يعني ان امتصاص قسم من أطوال موجات الضوء الساقط. المهم أن مزيجاً

من أطوال الموجات التي تبقّت ينعكس ليعطي اللون (F.F.Loffelman,1968)، تحتوي جزيئات الأصباغ إضافة إلى (Chromophores) ما يدعى مساعد الصبغ (Auxochromes)، وله دور في تعزيز وزيادة وتعميق شدة اللون. كما هو مبين في المركبات أدناه



$$\lambda_{\max} = 203 \text{ nm} \quad \lambda_{\max} = 268 \text{ nm} \quad \lambda_{\max} = 381 \text{ nm}$$

الشكل (2): دور حامل اللون (Chromophores) ومساعد الصبغ (Auxochromes) على امتصاص مركب البنزين



الشكل (3): دور المجاميع المعوضة (Auxochromes) في نظام اصباغ الازو.

#### 4.1 مركبات الأزو Azo Compounds

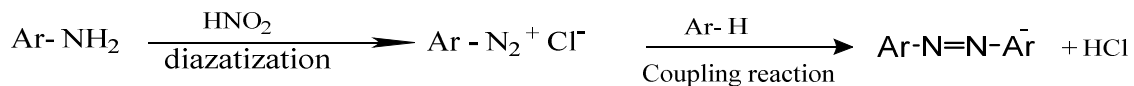
تم اكتشاف هذا الصنف من المركبات العضوية من قبل الباحث (Greiss) وأطلق عليها هذا الاسم في 1860م، حيث تبين وجود ذرتين لعنصر النتروجين مرتبطتين بأصرة مزدوجة في الجزيئية الواحدة (Lucas *etal.*,1960)، وتتحد هذه المجاميع من خلال مجموعة الأزو (Azo group)، مجموعتين قد تكونان أروماتيتين أو أليفاتيتين، إن كانت أليفاتية الناتج أصباغ الأزو الأليفاتية وتكون الصبغة مع معقداتها ذات استخدام وانتشار قليل، بسبب سرعة تفككها إلى النتروجين والهيدروكربونات، وإذا كانت أروماتية أنتجت صبغة الأزو الأروماتية التي لها أهمية

والأوسع انتشاراً واستعمالاً، ويعود سبب استقراريتها إلى احتوائها على مجموعة الأزو (Azo group) ذات الأصرة المزدوجة القوية وتتنوع المجاميع المرتبطة في الجانبين وعدد تلك المجاميع ونوعها، فإذا احتوت هذه المجاميع على أصرة مزدوجة متبادلة مع الأصرة المزدوجة لـ (Azo group) والمجموعة الأروماتية الأخرى المجاورة، بهذا يصبح المركب أكثر استقراراً نتيجة لحصول ظاهرة الرنين (Resonance) بين الأواصر المزدوجة للمجاميع والأصرة المزدوجة لمجموعة (Azo group) (Hasanian, 2012)، ومن أبسط مركبات الأزو مركب أزو بنزين الذي يصنف ضمن أصباغ الأزو متجانسة الحلقة (Hemocyclic Azo dyes)، حيث موقع الحلقة الأروماتية حول مجموعة الأزو الجسرية التي لا تحتوي على ذرات هجينه مثل (O,N,S) لها دور مهم ضد الجراثيم لذلك تستعمل كمضادات بكتيرية، كذلك تتميز بمقاومتها للغسيل والضوء.

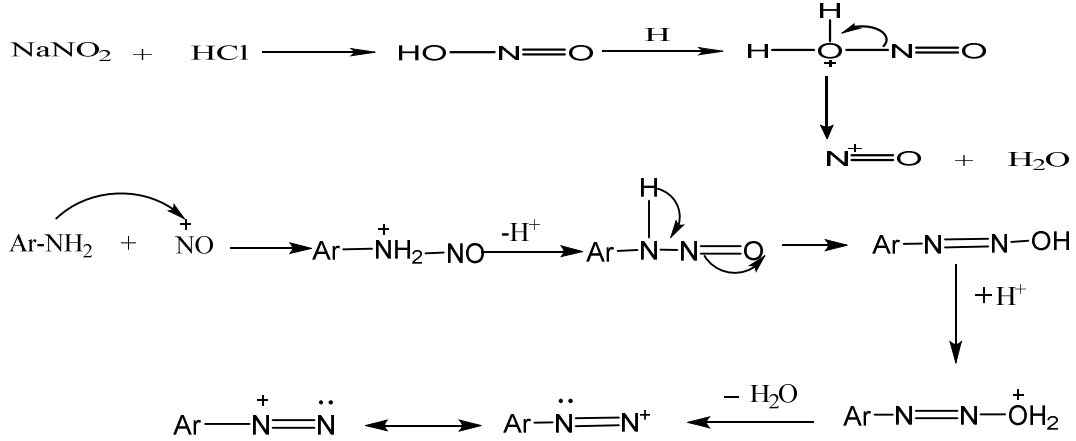
**مركبات الأزو يتم الحصول عليها من خلال عمليتين أساسيتين (Hunger.2003):**

يمكن بسهولة الحصول على أصباغ الأزو وبتكلفة واطئة باستعمال تفاعلات الديازونيوم (والازدواج مع مركب الاقتران) حيث تحضر بخطوتين:

1- ملح الدايازونيوم: تحضير ملح الدايازونيوم للأروماتية الأولية يتفاعل سريع جداً مع حامض النتروز ( $\text{HNO}_2$ )، المحضر بصورة انية من تفاعل نترت الصوديوم ( $\text{NaNO}_2$ ) مع حامض ( $\text{HCl}$ ) الهيدروكلوريك المركز في درجات حرارة منخفضة جداً ضمن ( $0-5^\circ\text{C}$ )، وذلك بسبب عدم استقرارية ملح الدايازونيوم في درجات حرارة عالية، الخطوة الثانية تتضح في عملية ازدواج ملح الدايازونيوم المحضر في الخطوة الأولى مع المركب الأروماتي ويمكن توضيح الخطوتين، بمخطط (1) (Jinjing Qiu et al., 2017) (F. A. Carey, 2006) الموضح في أدناه :



ويمكن ان نوضح ميكانيكة التفاعل بالخطوات التالية:



### مخطط (1) يبين ميكانيكية تفاعل الازوتة

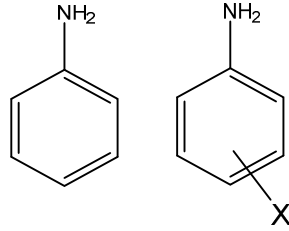
ان ملح الدايازونيوم الناتج يكون معتدل الثبات في الدرجات الحرارية المنخفضة (5-9C)، ولكنه يكون سريع التفكك بارتفاع درجات الحرارة ويحدث هذا التفاعل بواسطة ملح نترت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك المركز أو حامض الكبريتك المركز في درجات الحرارة المنخفضة جداً، وتسمى هذه العملية (بالديزرة)، (diazotization) ويقابله في العربية (عملية ازدواج النتروجين) (Valizadeh *et al.*, 2015). لقد وجد (A-Hantzsch) ان أملاح الدايازونيوم تُكوّن معقدات مع العديد من الأيونات الثقيلة كالذهب، البلاتين، الفضة والنحاس، وتعد ذات اهتمام بالغ في فرع عمليات التكوين الكيميائي في الكيمياء العضوية، وعن طريقها يمكن تحضير العديد من المركبات العضوية (AL-Adilee *et al.*, 2016)، دخول مركبات الدايازونيوم في التفاعلات تخصصية وتعرف باسم تفاعلات الازدواج (الاقتران)، وفيها تغادر من ملح الدايازونيوم ذرة الهلوجين مثل ذرة الكلور مع الهيدروجين النشيطة في مركب اورماتي مثل (الأمينات، الفينولات)، وذلك بشكل حامض الهيدروكلوريك (HCl)، ويمتلك المركب الناتج مجموعة الأزو (-N=N-)، ويجري التفاعل في وسط قاعدي، بوجود محلول قاعدي هيدروكسيد الصوديوم، تمتلك أملاح الدايازونيوم خصائص الكتروفيلية (Trostchansky, H. Rubbo., 2016)، (Nadiya Koukabi, *et al.*, 2016)، والتي تمكنها من الاتحاد مع المركبات ذات الكثافة الالكترونية الكبيرة، وهذه تكون حاضرة في المركبات الأروماتية التي تمتلك مجاميع مثل (-OR، -NH<sub>2</sub>، -NHR، -OH، -NR<sub>2</sub>)، المركبات التي تزود مع أملاح الدايازونيوم، هي كثيرة ومنها المركبات التي تمتلك مجموعة

هيدروكسيل فينولية مثل، النفثولات، الفينولات، الأمينات الأروماتية، والمركبات التي تمتلك مجموعة كيتونية والمركبات الحلقية غير المتجانسة (Heterocyclic).

ومن صبغات الأزوتة الشائعة الانتشار الأمينات الأولية وتصنف إلى

(K.Hunger.2003):

أ- الأنيلين و الأنيلين المعوض (Anilin and substituted anilines) مثل :

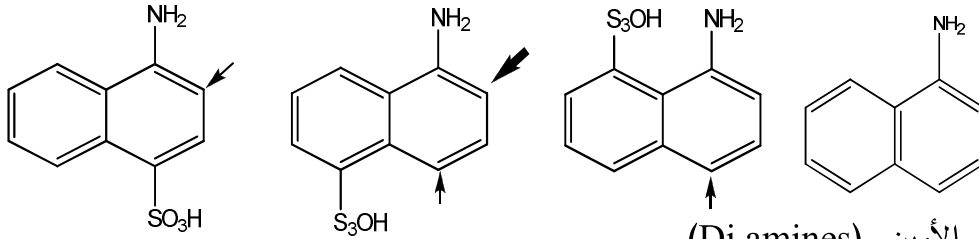


X = o,m,p(CH<sub>3</sub>,Cl,NO<sub>2</sub>...ets)

ب- نفتايل أمين ونفتايل أمين معوض بحامض السلفونك

(Naphthyl amines and Naphthyl amine sulfonic acids)

مثل :

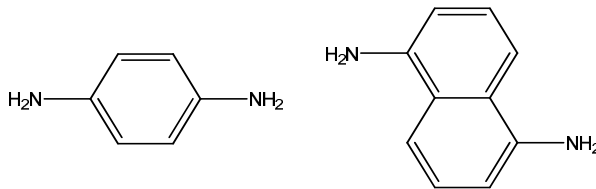


ج- ثنائي الأمين (Di amines)

ويمكن تقسيمها إلى عدة مجاميع هي:

i- فنيلين ثنائي الأمين أو نفتالين ثنائي الأمين

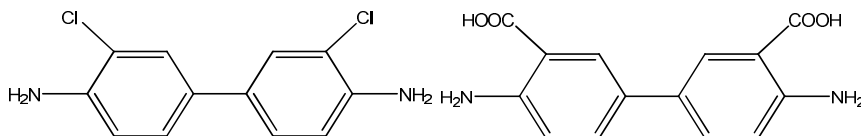
(diamine phenylene or naphthylene diamine)



مثل:

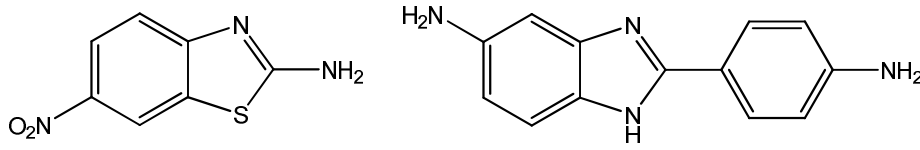
ii- ثنائي الفينيل المعوض (Diphenyl).

مثل:



iii- الأمينات الحلقية غير المتجانسة أحادية، وثنائية الأمين مثل :

(Heterocyclic amines and diamines)



2- الاقتران (Coupling) :

يمكن تجزئة أهم عوامل الاقتران إلى عدة مجاميع كما في أدناه. حيث هناك أكثر من موقع من الممكن أن يحدث عن طريقه الاقتران، والموقع الافضل التي يشار إليها بالسهم العريض، والمواقع الأخرى يشار لها بالسهم العادي.

أ- ثنائي أمينوبنزين، الانلين المعوض (Diamino benzenes, Aniline)

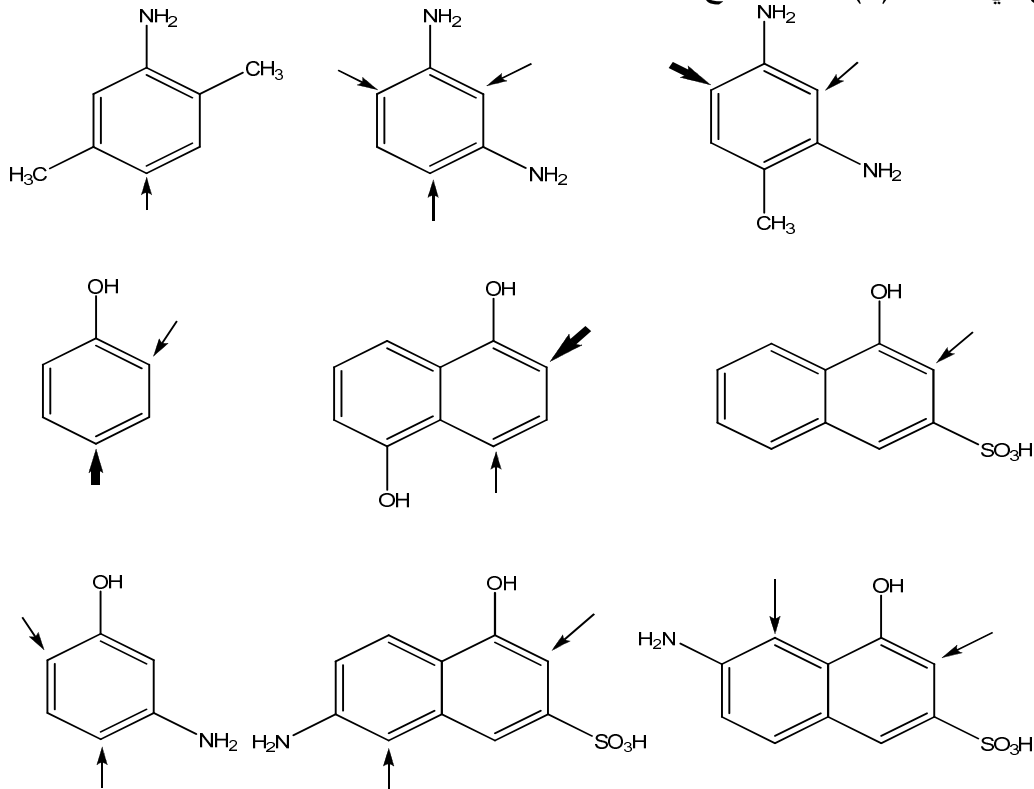
ب- الفينولات، النفثولات (Phenols, Naphthols)

ج- نفثول حامض السلفونيك (Naphthol, sulfonic acid)

د- أمينو فينول، أمينو فينول حامض السلفونك، أمينو نفثول، حامض السلفونك

(Aminophenol ,Aminophenol,sulfonic acid,Aminonaphthol sulfonic acid)

الصيغ في الشكل (4) أدناه توضح عدداً من هذه العوامل:



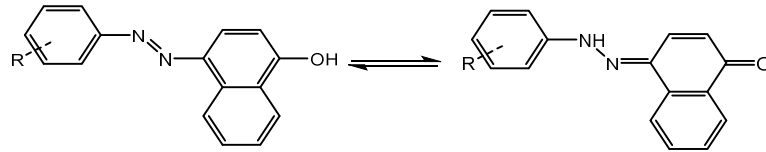
الشكل (4): يبين مواقع الاقتران الأفضل في المركبات الأروماتية

## 5.1 صفات مركبات الأزو:

### أ- إمتلاكها نظام $\pi$ المتعاقب (Conjugate $\pi$ system) :

يمتاز نظام  $\pi$  بسهولة تهيجه إلى مستويات الطاقة الأعلى وهذا سوف يؤدي إلى عملية امتصاص أطوال موجية معينة، وارتداد ما تبقى منها معطياً اللون.

ب- التوتيرية (Tautomerism): تتميز مركبات الأزو بامتلاكها خاصية ايزومرات، توتيرية (Azo, Hydrozone, Tautomerism) (G. W. Wilkinson, 1987)، كما في ادناه:

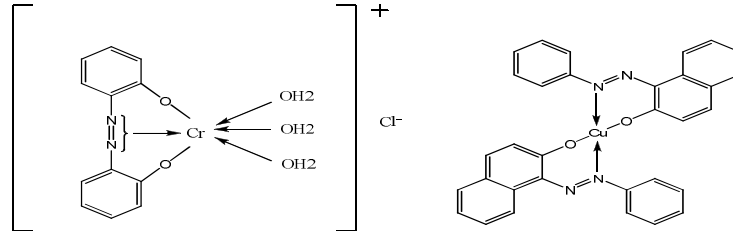


### ج- الايسومرات الهندسية (Geometrical isomers) :

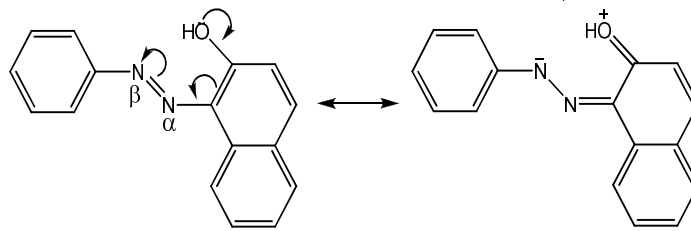
مثل أي أصرة مزدوجة فإن أصرة (-N=N-) المستوية تعطي نوعين من الايسومرات الهندسية، ألا وهي السز (Cis)، والترانس (Trans)، من الافضل التحول من الترانس إلى السز عند التعرض للأشعة (U.V) فوق البنفسجية و يؤدي حدوث (photocromism) إذ ان الضوء يحدث على إعطاء لون معاكس للون الصبغة وقد تضمحل بعض الألوان في بعض الاحيان، لذلك من الافضل التخلص منه وذلك من خلال تطوير الصبغة إلى موضع أكثر استقراراً، إلا أن هذه الظاهرة لها عدة فوائد ولذا استعملت في النظارات الشمسية وفي صنع سقوف السيارات (Patel, 1975).

### د- طبيعة التأصر في نظام الأزو :

هل عملية التأصر مع الأيون الفلزي تتم من خلال الزوج الألكتروني في ذرة النتروجين أم عن طريق أصرة ( $\pi$ )، المزدوجة كما في الكثير من المركبات العضوية الفلزية يكون الإرتباط عن طريق مجموعة الأزو مع الأيون الفلزي ضعيف ما لم توجد معوضات دافعة تقع في الأورثو كالهيدروكسيل أو الأمين، بالنسبة للمعوضات في الموقع ميتا تكون غير نافعة (لاتسهل عملية التأصر)، ولم يتبين لنا هل إن التأصر يحدث عن طريق المزدوج الإلكتروني أو عن طريق الكترولونات للأصرة المزدوجة، إلا بعد الاعتماد على مجموعة معطيات الأشعة (X-rays) للمعقدات الفلزية. وتبين بأن التناسق عن طريق ذرة نتروجين الشكل (5) (G.W.Wilkinson, 1987).



الشكل (5): يظهر موقع التآصر في مركبات الأزو الحاوية على مجموعتين مانحة وأي من ذرتي النتروجين هاتين ( $\alpha$  &  $\beta$ ) يحصل عن طريقها التناسق، تكون ذرة نتروجين ( $\beta$ ) مؤهلة أكثر للتناسق، لأنها أغنى الكترونياً من نتروجين ( $\alpha$ )، كما هو موضح في الشكل (6) (McCleverty, 2004).

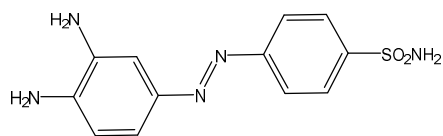


الشكل (6): يظهر ذرة النتروجين ( $\beta$ ) التي تحتوي على كثافة إلكترونية أكثر و لها دور في التناسق مركبات الأزو تقسم إلى قسمين حسب نوع الحلقة المتحدة بطرفي مجموعة الأزو الجسرية وكما يأتي:

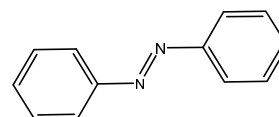
### Homocyclic Azo Compounds

### 1.5.1 مركبات الأزو متجانسة الحلقة

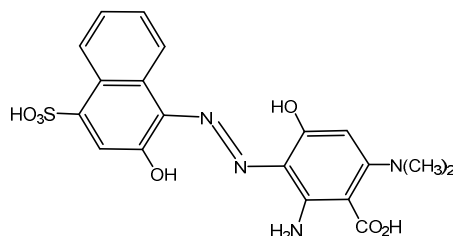
في هذا النوع من المركبات ترتبط مجموعة الأزو الجسرية بين حلقتين متجانستين، لا تحتويان على ذرات غير متجانسة (O,N,S)، وقد لا تمتلك معوضات ومن أبسط أنواع هذه المركبات هو (Azo benzene) الأزو بنزين، وهذا الصنف يكون محدود الفعالية بسبب عدم امتلاكه مواقع للارتباط بل يكون الارتباط من خلال مجموعة الأزو الجسرية، وهو يعتبر الموقع الوحيد الذي يكون متاحاً للارتباط بالفلز، ومن الممكن ان تكون الحلقات الأروماتية معوضة بمجموعة واحدة أو أكثر من المجاميع القاعدية ( $-NHR$ ،  $-NH_2$ ،  $-OH$ ) وغيرها ربما تحتوي على النوعين معا وعلى الحلقة نفسها (Haidari and Mohammed, 2001) وفي ما يلي صيغ لمركبات الأزو المتجانسة الحلقة الشكل (7):



4-(3,4-diaminophenyl)diazenyl)benzenesulfonamide



Azo benzene

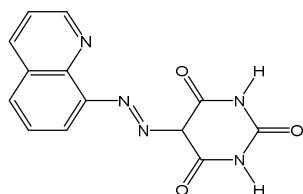


2-amino-6-(dimethylamino)-4-hydroxy-3-((2-hydroxy-4-sulfonaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoic acid

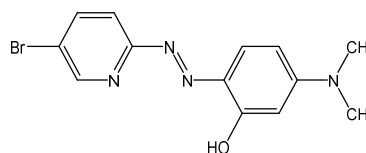
الشكل (7): يبين صيغ لبعض المركبات الأزو متجانسة الحلقة

## 2.5.1 مركبات الأزو الحلقية غير المتجانسة Hetrocyclic Azo Compounds

هذه المركبات تحتوي في حلقاتها الأروماتية المرتبطة بمجموعة الأزو على ذرة هجينة مفردة واحدة أو أكثر (S, N, O)، بينما الحلقة الأروماتية ممكن ان تحوي مجاميع قاعدية أو حامضية أو لا تحتوي على أي من هذه المجاميع، وما يميز مركبات الأزو غير المتجانسة هو وجود ذرة نتروجين في الحلقة غير المتجانسة وهذه لها تأثير كبير مميز لمركبات الأزو في عملية التناصر (التناسق) مع الأيون الفلزي والحصول على المعقدات، إذ تتخذ ذرة النتروجين في الموقع أورثو بالنسبة إلى مجموعة الأزو الجسرية، ان المزدوج الالكتروني اللاتناصر على ذرة النتروجين يتيح لها امكانية تكوين مركبات عالية الاستقرار بسبب تكوين حلقات مخلبية (Chelation rings) خماسية، وهناك العديد من الأمثلة على هذا النوع كما في أدناه:



5-(quinolin-8-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione 2-(5-bromopyridin-2-yl)diazenyl)-5-(dimethylamino)phenol



(R. Gup, and B. Kirkan,2007)

(S. Oszwaldowski and M. Jarosz,1997)

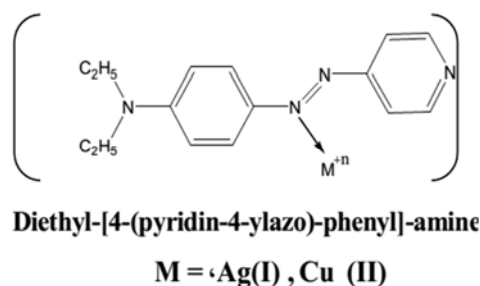
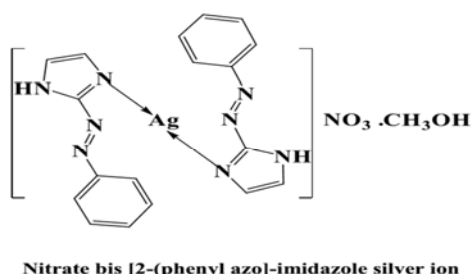
## 6.1 السلوك المخلي للليكاندات الأزو The Chelation Behavior for Azo Ligands

ليكاندات الأزو تقسم من حيث طريقة تناسقها مع الأيونات الفلزية إلى ثلاثة أنواع :-

### Mondentate Ligands

#### 1- ليكاندات أحادية السن

يرتبط الليكاند مع الأيونات الفلزية من خلال ذرة نتروجين مجموعة الأزو (-N=N-) فقط كما في حالة ارتباط كل من أيوني والنحاس (II)، الفضة (I) مع الليكاند العضوي (PAEA) 4- (4-بيريديل أزو) مع ثنائي، أثيل أنيلين وكما في الشكل (8) الموضح ادناه (Wunderlich and Mellor, 1954) والليكاند الثاني 2- [فنيل أزو إيميدازول] مع الفضة (S.S.Raj, 1999) (I):

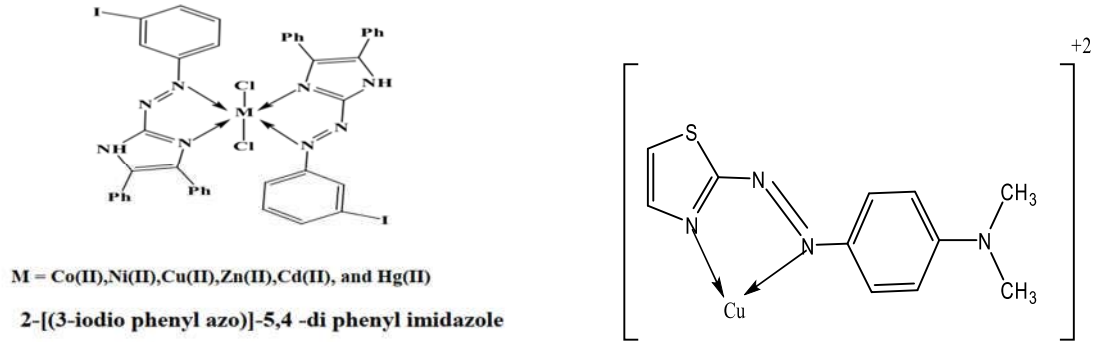


الشكل (8): يظهر بعض معقدات صبغة الأزو أحادية السن

### Bidentate Ligands

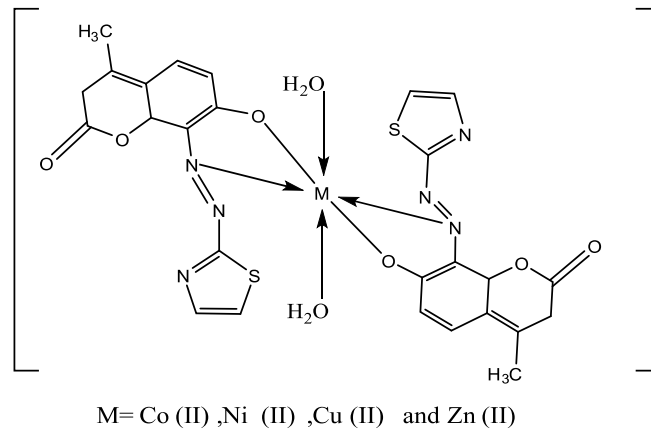
#### 2- ليكاندات ثنائية السن

التناسق لهذا النوع من الليكاندات مع الأيونات الفلزية عند وجود معوضات واهبة الالكترونيات في الموقع أورثو على الحلقة المتجانسة أو وجود هذه المعوضات مع احتفاظها بروتونات الهيدروجين، وبالأخص مجموعة (OH) كما في 2- [3- (ايودو فينيل أزو)] 4,5- ثنائي فينيل إيميدازول (Prabhakaran and Hari, 1996), 4- [2- ثيازوليل أزو]-N,N- ثنائي مثيل (TAEA)، والشكل (9) يوضح تراكيب بعض المعقدات مع هذه الليكاندات (Mathur, 2005):



الشكل (9): يظهر بعض معقدات صبغة الأزو ثنائية السن .

في حالة وجود معوضات واهبة للألكترونات، عند الموقع أورثو على الحلقة المتجانسة يصبح التناسق لهذا النوع من الليكاندات من موقعين الأول عن طريق إحدى ذرات النتروجين لمجموعة الأزو الجسرية البعيدة من الحلقة غير المتجانسة ، أما الموقع الثاني فيكون في ضوء المجاميع المعوضة إلى جانبي مجموعة الأزو ، كما في تناسق الليكاند 8- [2-ازوثيازول أزو]-7- هيدروكسي-4- ميثيل كيومارين مع الفلزات (II) الشكل (10) (M. Basheer *et al.*, 2020):



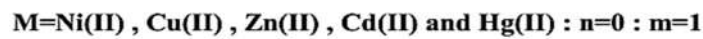
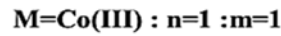
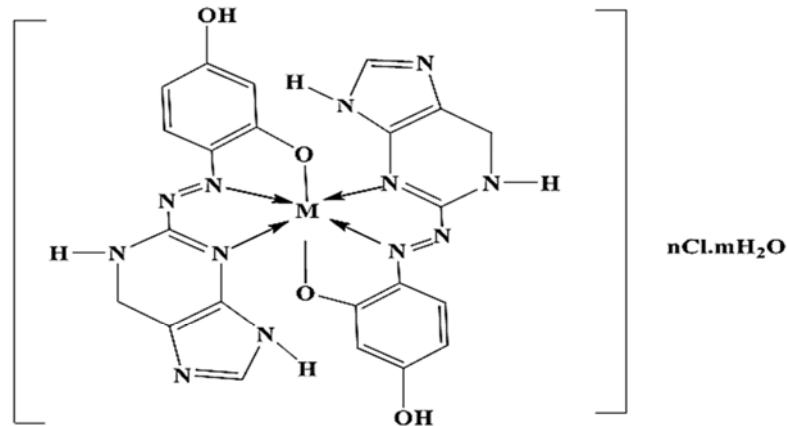
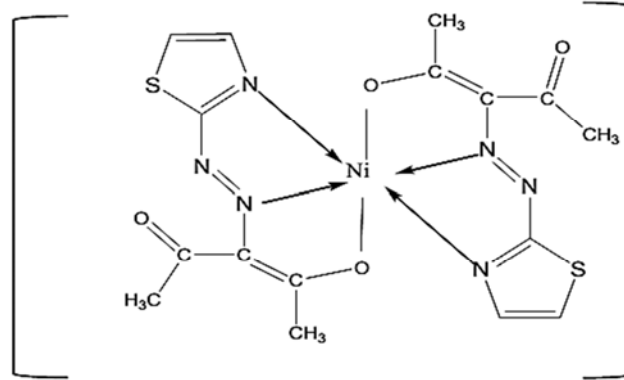
الشكل (10): يظهر بعض معقدات صبغة الأزو ثنائية السن

### Tridentat Ligands

### 3- ليكاندات ثلاثية السن

هذا النوع من الليكاندات يحصل فيه ارتباط بين الأيون الفلزي مع ذرة الاوكسجين العادية لمجموعة الهيدروكسيل (OH) في مركبات أورثو هيدروكسي أزو غير متجانسة الحلقة بعد حذف بروتونها أو نتروجين مجموعة الامين (NH<sub>2</sub>)، في مركب الأورثو أمينو أزو ، فضلا عن

ذرتي النتروجين للحلقة غير المتجانسة، والمجموعة الجسرية (-N=N-)، ويؤدي هذا التآصر إلى إنتاج حلقتين كيميائية ملتحمة ومثال على ذلك تتاسق الليكاند 3-[ (2- ثيازول ازو) ] بنتان 2,4- دأيون (TAP-2) مع أيون النيكل (shizuki *et al.*, 1988) ومثال آخر هو الليكاند ثلاثي السن 4- [ (2,4- ثنائي هيدروكسي، فينل ازو) ] 1,9- ثنائي، هيدروبايرين -6- اون المتناسق مع أيونات الفلزات (II) الشكل (12) (Yousif, 2008):



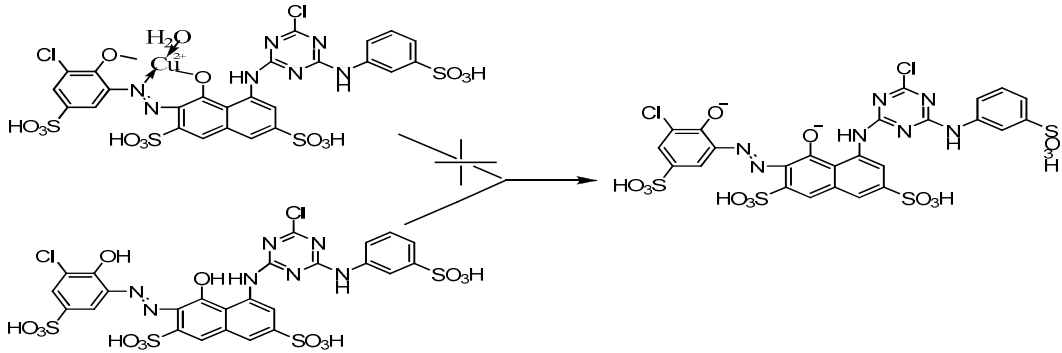
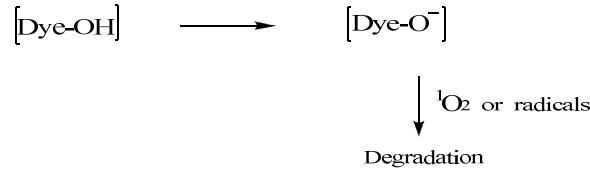
2-[ ( 2,4 – Dihydroxy Phenyle azo ) ] – 1,9 dihydropyridine –6 one

الشكل (11): يظهر بعض معقدات صبغة الأزو ثلاثية السن.

## 7.1 العوامل المؤثرة على المعقدات الفلزية لمركبات الأزو:

### أ- الضوء

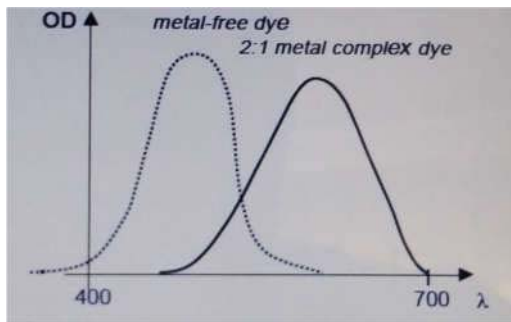
من المعلوم أن السبب الرئيس لعدم ثبات الألوان تجاه الضوء المرئي هو عملية الأكسدة الضوئية، (Photo-oxidation)، وإن سبب تحلل اللون بالضوء (Photo degradation) يعود إلى تكوّن الجذور الحرة مثل جذر (O·H)، الهيدروكسيل والهيدروبيروكسيل (HOO·)، أيضاً الأوكسجين الأحادي (O·) كما هو موضح بالمخطط (2).



مخطط رقم (2): يبين تأثير فعل الجذور الحرة على صبغة الأزو .

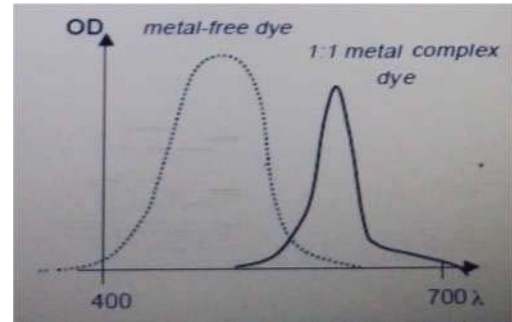
### ب- اللون

تحدث عملية فلزنة (Metallization) أصباغ الأزو وتسبب تغير اللون، وبصورة عامة ان الأصباغ المفلزنة ، يحدث فيها إزاحة حمراء (Bathochromic, shift) أي الإزاحة باتجاه الأطوال الموجية الأعلى. كما هو موضح في الشكلين (12,13) (McClevery,2003).



الشكل (13) التغيرات الطيفية عند تكوين

معقدات الأزو (2:1)



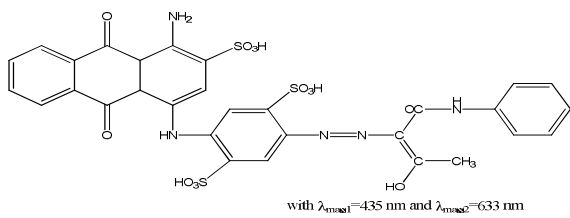
الشكل (12) التغيرات الطيفية عند تكوين

معقدات الأزو (1:1)

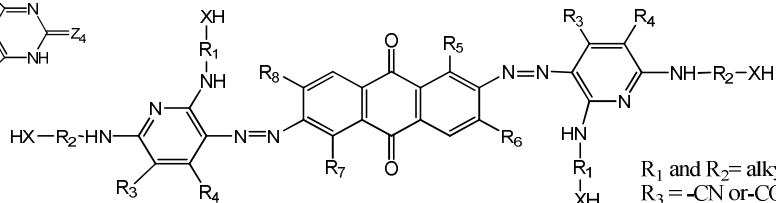
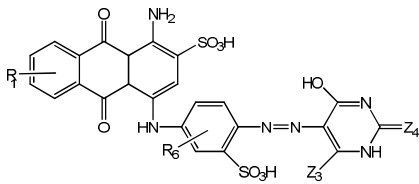
## 8.1 معقدات الأزو:

### 1.8.1 المحضرة من الانثراكوينون:

تعد كل من أصباغ الأزو و الانثراكوينون نوعاً خاصاً من الأصباغ، واستعملت أصباغ الانثراكوينون منذ الخمسينيات أو قبلها في تحضير الأصباغ المنتشرة، (Dispersed dyes) والتي تحتاجها بعض الألياف الكارهة للماء ونظراً لصعوبة ذوبانها في الماء فقد استعمل هذا النوع من الأصباغ في هذه المجالات، إذ التطور التقني الحديث وما يحتاجه من مواصفات نوعية لاستعمال الأصباغ في مجالات الطباعة الليزرية ومجالات تقنيات (ODS) خزن المعلومات الضوئية، تطلبت الحاجة لتطوير صنف حديث من الأصباغ لتلبي هذه المتطلبات، وقد ظهر دمج هذين الصنفين من الكروموفومات الى الحصول على عدد من هذه المتطلبات، إذ أن البحوث باتجاه هذا الموضوع محدودة جداً وهذا يشجع على البحث فيه، (Akens and Patricia, 2015)، حصل الباحث (Finance) على براءة اختراع في إنتاج صبغات ازوية ضمت (أكثر من مئة مركب) استعملت في صباغة رقائق فلز الألمنيوم باللون الأسود، أو الأخضر وفي ما يأتي بعض منها الشكل (14)، استعملت الصبغة الأزوية الأولى في صباغة فلز الألمنيوم بلون اخضر وظهر ان لها مقاومة ممتازة للضوء، كما استعملت الصبغة الأزوية الثانية لصبغ الألمنيوم بلون أسود (Korte,2003)، وقد حصل (Tzikas , et al.,2006) على براءة إختراع في إنتاج صبغة ثالثة، أستعملت لصبغ المنتجات البوليمرية واللدائن ذات الوزن الجزيئي العالي.



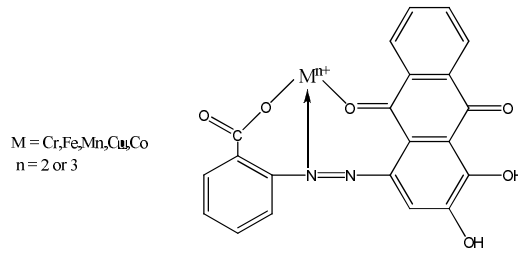
$\lambda_{max2}$ nm	$\lambda_{max1}$ nm	Z <sub>4</sub>	Z <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>1</sub>	Ex No
620	428	O	OH	H	H	79
635	432	O	OH	H	SO <sub>3</sub> H-6	80
638	434	O	OH	H	SO <sub>3</sub> H-7	81
622	443	N-C=N	OH	H	H	82
		O	OH	SO <sub>3</sub> H-5	H	83
		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub> H-5	H	84
		O	NH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H-5	H	85



R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>= alkylene or arylene  
R<sub>3</sub> = -CN or -CONH<sub>2</sub>  
R<sub>4</sub> = methyl  
R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub> = H or CN  
X = -O or -NH

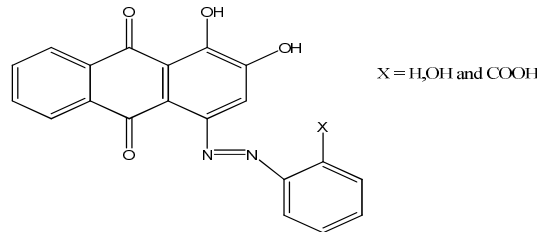
الشكل (14): يظهر صبغات الأزو المحضرة من مركب الانثراكوينون

تم تحضير صبغة الأزو المشتقة من (حامض الانثرانليك) مع مركب الاقتران (1,2-ثنائي هيدروكسي انثراكوينون) وتم إنتاج ليكند ثلاثي السن ، ثنائي القاعدة مع كل من الأيونات الفلزية Fe (III), Co (II), Mn (II), Cr (III), Cu (II) الشكل (15) وشخصت المعقدات المحضرة، من وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR)، درجات الإنصهار ، الذوبانية ، والكروموتوكرافيا (PC) وأطياف (UV-Vis) الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، إن هذه المعقدات ممكن استخدامها في طلاء السطوح، وفي الطباعة على النسيج (textile printing) وسبب ذلك أنها غير ذائبة في الماء ولا في المذيبات العضوية فضلا عن استقرارها الحراري.



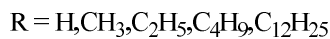
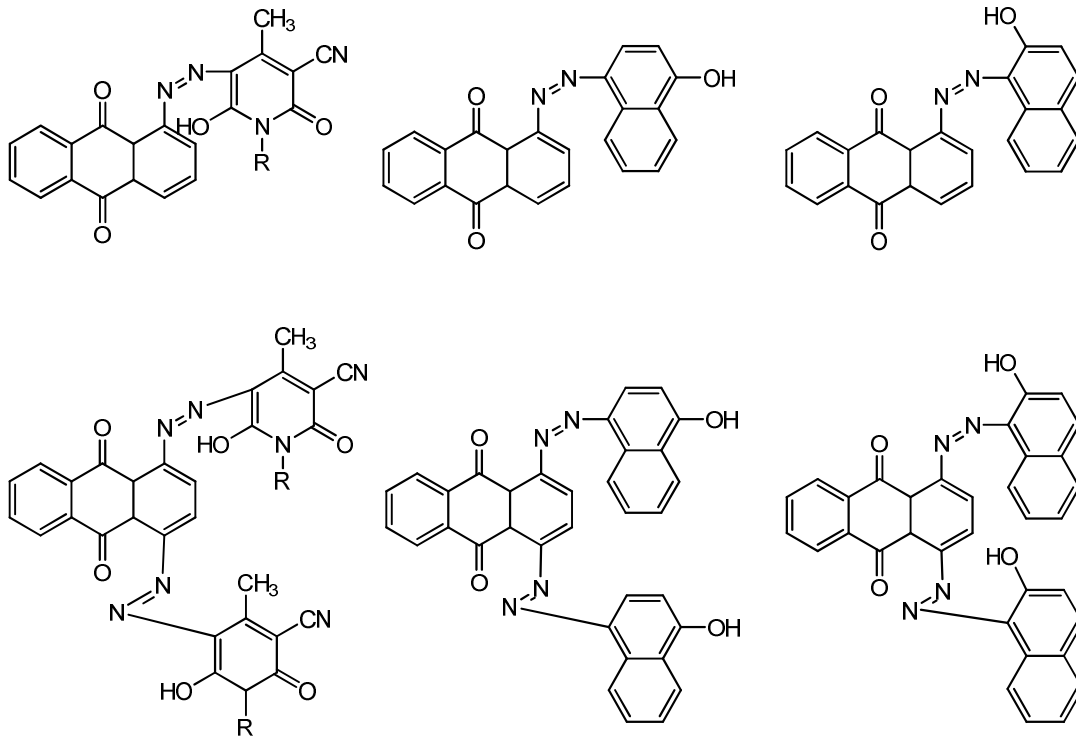
الشكل (15): يظهر تناسق الليكاند (1,2-ثنائي هيدروكسي أنثراكوينون) و(حامض الانثرانليك) مع الأيونات الفلزية

حضرت صبغات أخرى من تفاعلات ملح الدايزونيوم للأنلين، والأنلين المعوضين باستخدام 1، 2-ثنائي هيدروكسيل انثراكوينين (1,2-Di hydroxyl, Anthraquinone) بشكل كاشف إقتران شكل (16)، وقد شخصت الصبغات المحضرة بأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) والاطياف الالكترونية (UV-Vis)، إذ اختبرت هذه الصبغات في صباغة المنسوجات المحبة للماء مثل القطن والمنسوجات الكارهة للماء كالبولي إستر، والنايلون، (Akens and Patricia, 2015).



الشكل (16): يبين الليكاند صبغة الأزو (1,2-di hydroxyl anthraquinone)

تمت عملية تحضير صبغة أزوية من صنف الأصباغ المنتشرة (Disperse dyes) من أزوتة الأمين أنثراكوينون، و 1-أمينو-5-بنزاميدو، أنثراكوينون باستعمال بعض من مشتقات (N,N-alkyl,aniline) وقد استعملت في دباغة ألياف البولي أستر، لأنها تمتلك ثباتية كبيرة (Sekar and Mahajan, 2007)، كما حضرت صبغات أزوية مشتقة من أملاح الدايازونيوم من (1-amino anthraquinone) و (1,4- di amino anthraquinone) مع المركب الحلقي غير المتجانس البيريدين (pyridine)، وتم الحصول على صنفين من مركبات الأزو وهي أصباغ أحادية الأزو وثنائية الأزو شكل (17)، واستعملت كأصباغ منتشرة (Disperse dyes) في دباغة ألياف البولي، وقد أظهرت الأصباغ أحادية الأزو النتائج الأفضل، إذ شخّصت عن طريق طيف (IR) الأشعة تحت الحمراء، و تردد آصرة (N=N)  $(1468-1550\text{cm}^{-1})$  وأيضاً درست أطياف (UV-Vis) و طيف الكتلة (Okah, 2014).

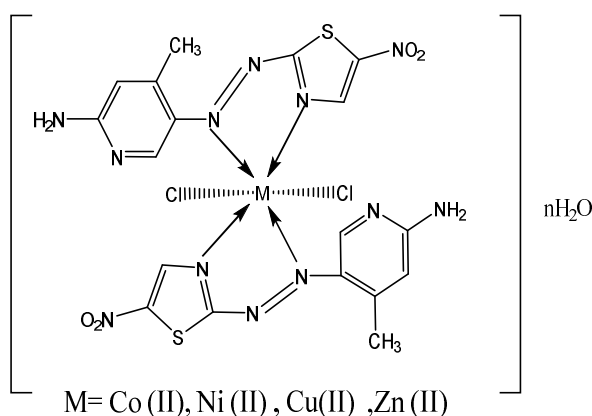


الشكل (17): بين صبغة أنثراكوينون و 1-أمينو-5-بنزاميدو أنثراكوينون وبعض

مشتقاتها

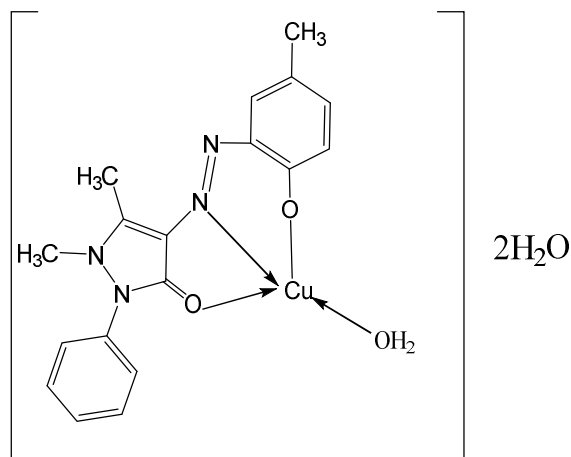
### 2.8.1 بعض المعقدات المشتقة من صبغة الأزو للمركبات الحلقية غير المتجانسة:

تمكن الباحثان Al-Adilee and Adnan, (2017) من تحضير معقدات مشتقة من ليكاند الأزو المشتقة من (2-amino-5-nitro thiazole) والاقتران مع الأمين الحلقي (2-amino-4-methyl pyridine) وحضرت أيضا معقدات هذا الليكاند مع أملاح Mn (II) Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) and Zn(II) ، ثنائية السن ثمانية السطوح الشكل (18).



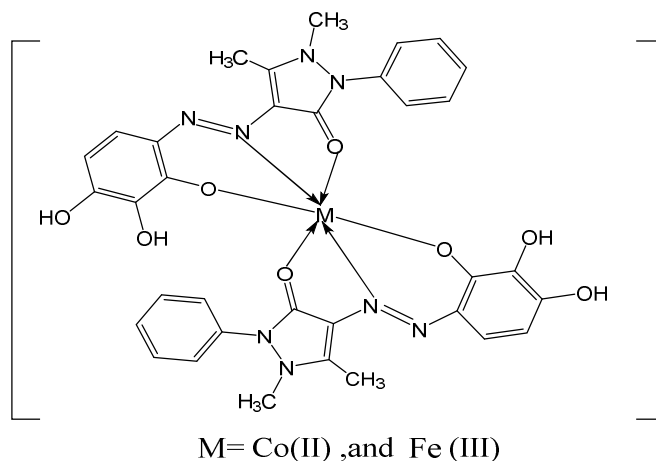
الشكل (18): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)

تمكن الباحث (El-Sayed *et al*, 1997) من تحضير معقد النحاس (II) مع صبغة الأزو لملاح الدايزونيوم (2-amino-4-methylaniline)، والمقترن مع المركب الحلقي غير المتجانس antipyrine، من خلال تشخيص المعقد وجد أنه ذات شكل هندسي رباعي السطوح الشكل (19).



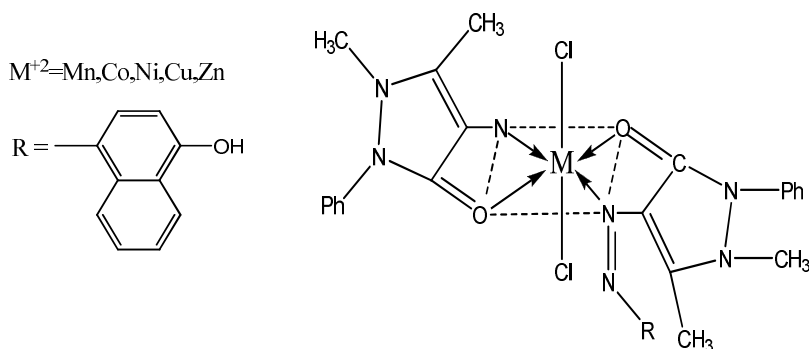
الشكل (19): يبين تناسق الليكاند مع أيون النحاس (II)

تمكن الباحث (Agbo., 2006) من تحضير صبغة الأزو لملاح الدايزونيوم المحضر من المركب الأمين الحلقى 4-Amino antipyrine والاتحاد مع (benzene-1,2,3-triol) وحضر من هذه الصبغة معقدات لأملاح الكوبلت والحديد، وأعطت معقدات ثمانية السطوح بنسبه مولية (1M:2L) فلز: ليكاند، ودرست الفعالية الحيوية لهذه المعقدات على بعض أنواع البكتيريا الممرضة للإنسان والفطريات الممرضة للنباتات ، وتبين انها ذات فعالية جيدة.



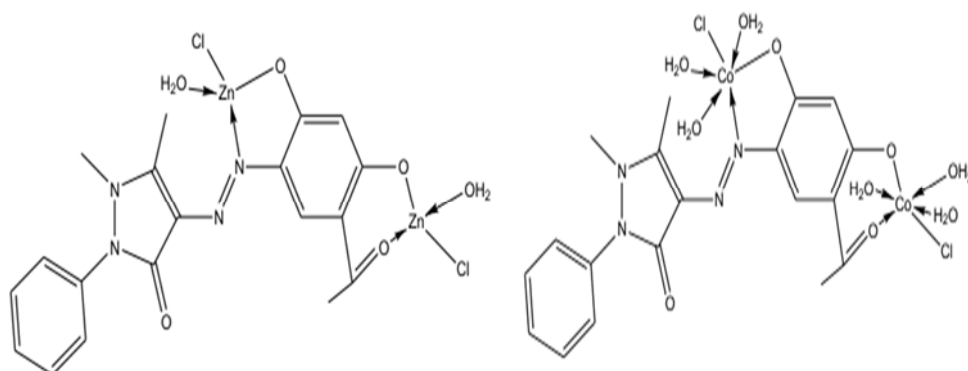
الشكل (20): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية

حضر ليكاند الأزو (4-aminoantipyrine)-8-hydroxyquinoline) من 5-(4-aminoantipyrine)-8-hydroxyquinoline) ومن تفاعل هذا الأزواج (4-aminoantipyrine) مع (8-hydroxyquinoline) ومن تفاعل هذا الأزواج مع أيونات Mn(II),Co(II),Ni(II),Cu(II) ,Zn(II) تم الحصول على معقدات متعادلة ذات الصيغة  $[M(L)_2Cl_2]$ . شخضت جميع المعقدات المحضرة باستخدام تقنية الامتصاص الذري وأطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية فضلا عن قياسات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية، كما تم تقدير محتوى الكلور باستخدام طريقة مور. ومن النتائج التي تم الحصول عليها إقترح الشكل ثنائي السطوح (Jarad *et al.*,2010).



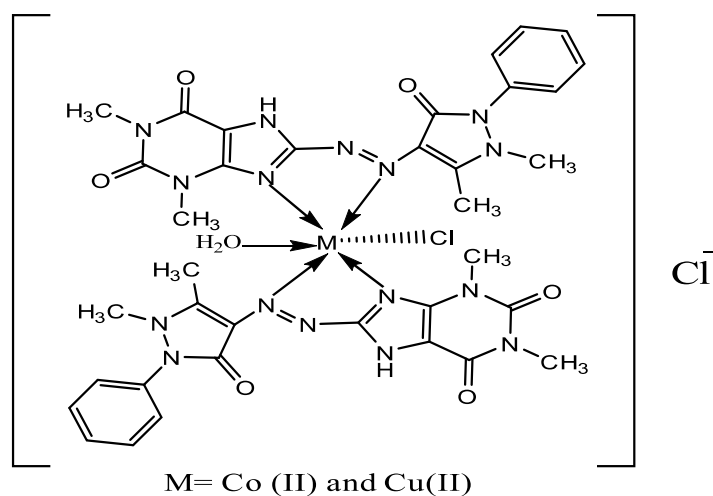
الشكل (21): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)

حضر الباحث (Chaulia, 2016) صبغة الأزو لمركب 4- Amino antipyrine مع (1-(2,4-dihydroxyphenyl) ethan-1-one) ، حضر من الصبغة الناتجة معقدات مع أملاح الكوبلت، نيكل والنحاس والخاصين الثنائية ونسبة مولية [2M: 1L] فلز: ليكاند وشخصت المعقدات بالطرائق الطيفية المختلفة وتبين انها تمتلك شكل هندسي ثماني السطوح باستثناء معقد الخاصين فكان له بنية رباعي السطوح إذ تم تشخيص معقد النحاس بتقنية (XRD) وشخص معقد الكوبلت أيضا باستخدام طيف الكتلة (Mass Spectrum)، وفحص معقد الخاصين باستخدام تقنية المجهر الالكتروني الماسح (SEM).



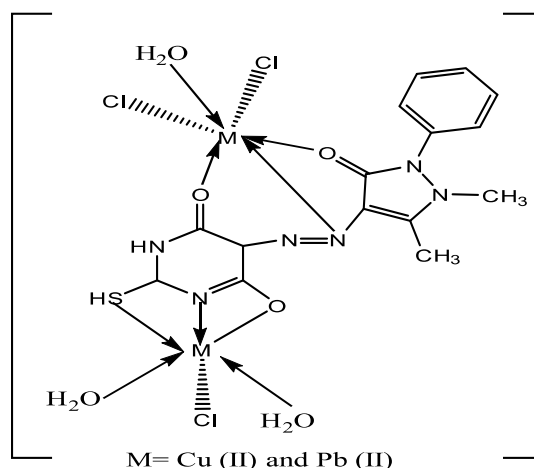
الشكل (22): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية

تمكن الباحث (Shaker *et al.*, 2016) معقدات جديدة تتفاعل من صبغة الأزو لمركب 4- Amino antipyrine مع (theophylline) مع أملاح الكوبلت والنحاس الثنائي وبنسبة مولية [1M:2L] فلز: ليكاند، وشخصت المعقدات بالطرائق الطيفية المختلفة وتبين انها تمتلك شكل هندسي ثماني السطوح الشكل (23).



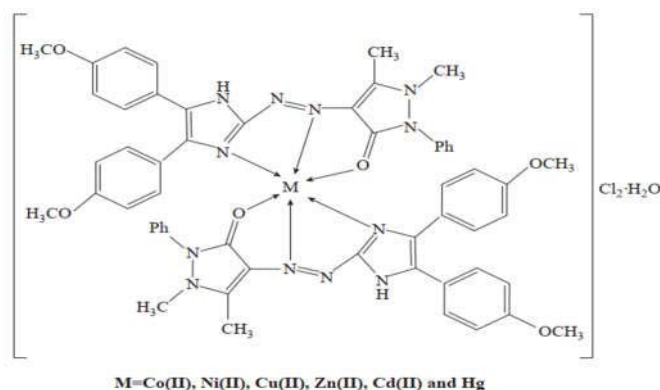
الشكل (23): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية

حضر الباحث (Emam et al., 2017) معقدات ثنائية النواة بتفاعل ليكاند صبغة الأزو المحضر من ملح الدايزونايوم لمركب 4-Amino antipyrine مع مركب الاقتران (2-mercapto-2,5-dihydropyrimidin-4(3H)-one) وأملاح كلوريد النحاس وكلوريد الرصاص الثنائية الشكل (24).



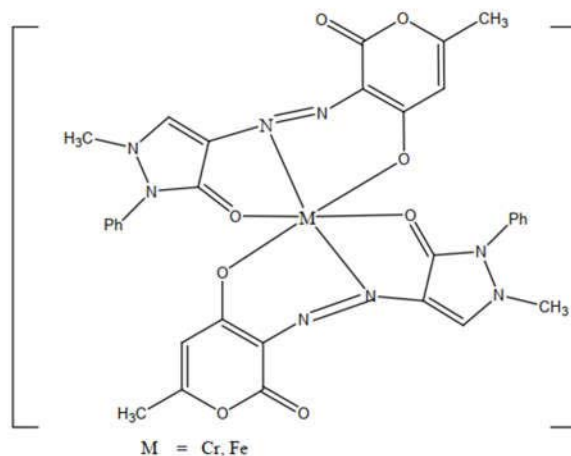
الشكل (24): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية Cu(II), Pb(II)

حضر الباحثان (Al-Muhanaa, Al-Khafagy, 2018) صبغة أزو جديدة برتقالية اللون بتفاعل ملح الدايزونايوم 4-Amino antipyrine مع imidazole (4,5 bis- (4-Methoxy phenyl) حُضِرَ منها معقدات مع أملاح كل من أيونات Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II)، بنسبه مولية [1M:2L] فلز: ليكاند شُخِّصَت المعقدات والليكاند بطرائق طيفية وكيميائية عديدة وتبين ان المعقدات اتخذت اشكالا هندسية ثمانية السطوح شكل (25)، تم تقييم الفعالية البكتيرية للمركبات المحضرة على أصناف متعددة من البكتيريا السالبة لصبغة كرام وبعض الفطريات الممرضة للنباتات .



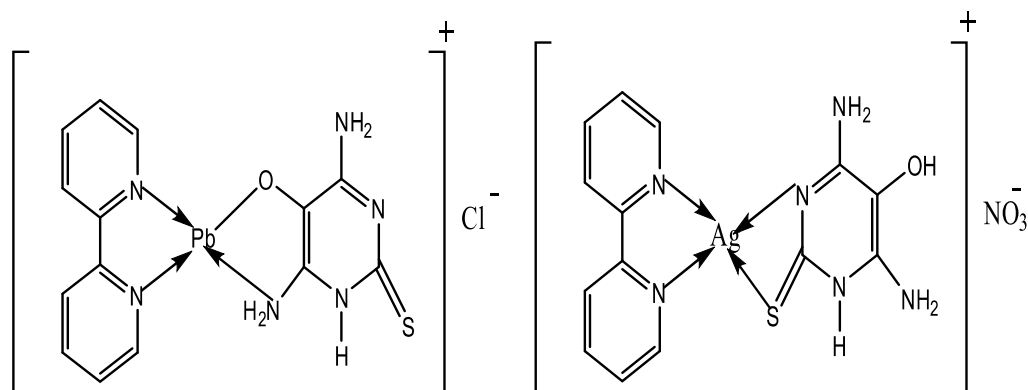
الشكل (25): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)

حضر الباحث (Al-Jibouri, 2014) معقدات جديدة من تفاعل صبغة الأزو لمركب 4-امينو انتي بايرين مع مركب (4-hydroxy 6-methyl-2-pyranone) وشخصت المعقدات المحضرة مع املاح الكروم والحديد الثلاثية وبنسبة مولية (1M:2L) بطرائق طيفية مختلفة وتبين انها تملك اشكالا هندسية ثمانية السطوح شكل (26).



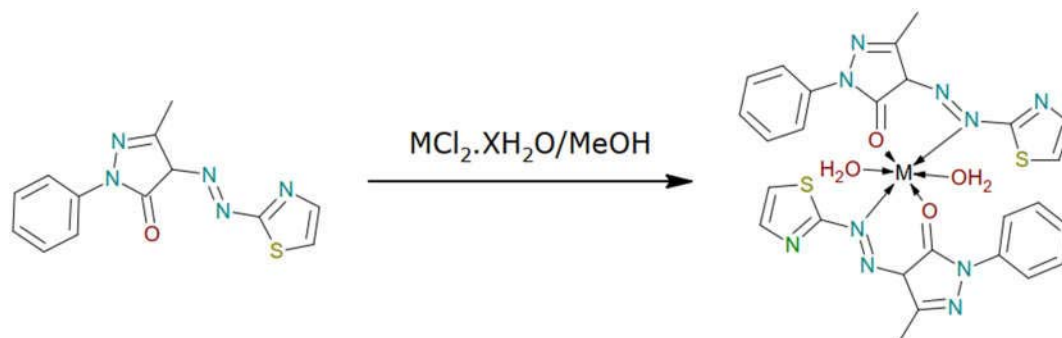
الشكل (26): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)

حضر الباحث (Mostafa and Badria., 2008) معقدات مختلطة لأملاح عنصر الفضة وأملاح الرصاص مع مركبات حلقيّة غير متجانسة تتضمن المعقدات بطرائق طيفية مختلفة ، وكانت ذات شكل هندسي رباعي السطوح شكل (27)، درست الفعالية البيولوجية للمعقدات المحضرة على خلايا سرطانية حيه وكانت ذات تأثير فعال بإيقاف نمو هذه الخلايا.



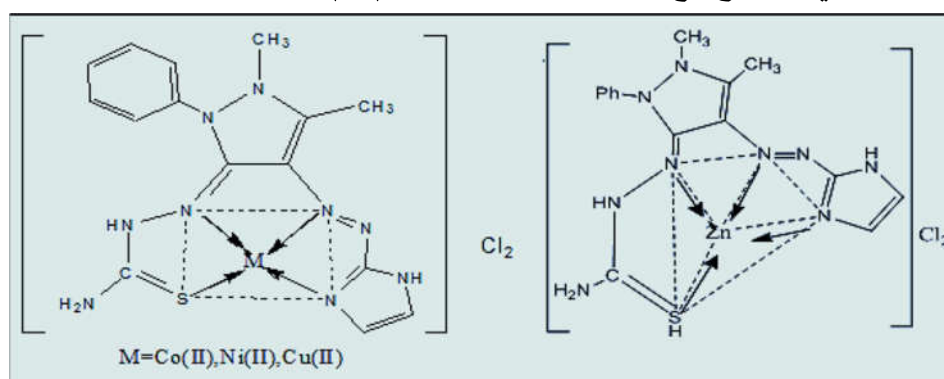
الشكل (27): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (Pb (II), Ag (I))

حضر الباحث (Shafeeulla *et al.*, 2017) ليكاند جديد ثنائي السن لصبغة أزو المحضرة من تفاعل ملح الدايزانيوم لمركب 2- Amino thiazole والاتحاد مع مركب الاقتران (Antipyrine) شخص الليكاند بأطياف الرنين النووي المغناطيسي، فوعل الليكاند مع الأيونات الانتقالية كوبلت (II)، نيكل (II)، نحاس (II)، وخارصين (II) وبنسبة مولية (2L:1M)، شخصت المعقدات بطرائق طيفية عديدة وتبين انها تمتلك بنية ثمانية السطوح شكل (28)، واخترت لها الفعالية البيولوجية على بعض أنواع البكتيريا.



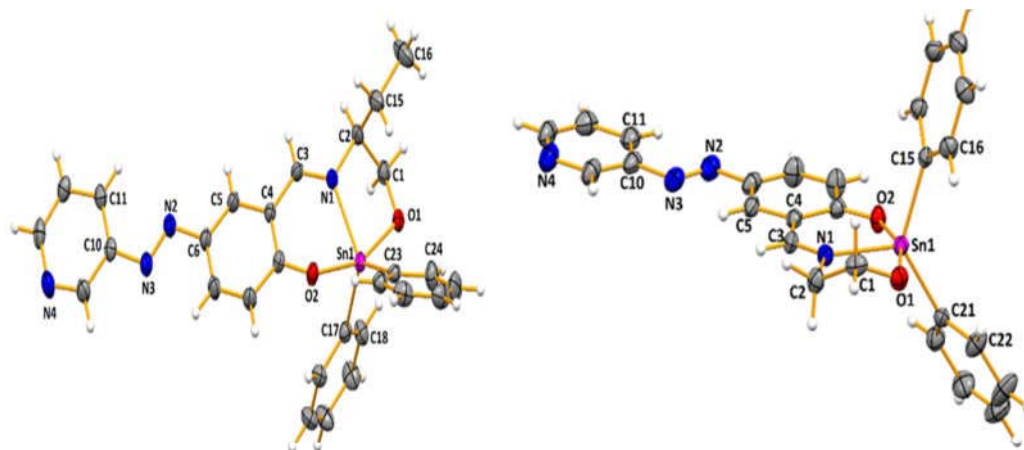
الشكل (28): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)

تمكن الباحث (Mohammed *et al.*, 2020) من تحضير صبغة جديدة مشتقة من ملح الدايزونيوم المحضر من الامين الاروماتي (4-Aminoantipyrine)، والاتحاد مع مركب الاقتران الايميدازول (Imidazole)، وادخال الصبغة في تفاعلات قواعد شيف مع مركب السيميكاربازيد، والحصول على ليكاند (أزو- شيف)، حضر منه معقدات مع الأيونات الفلزية، كوبلت (II)، نيكل (II)، نحاس (II)، وخارصين (II)، وشخصت المعقدات بطرائق طيفية مختلفة، وتبين انها تمتلك شكل هندسي مربع مستوي مع أيونات كل من، كوبلت (II)، نيكل (II)، نحاس (II) ورباعي السطوح مع أيون الخارصين الشكل (29).

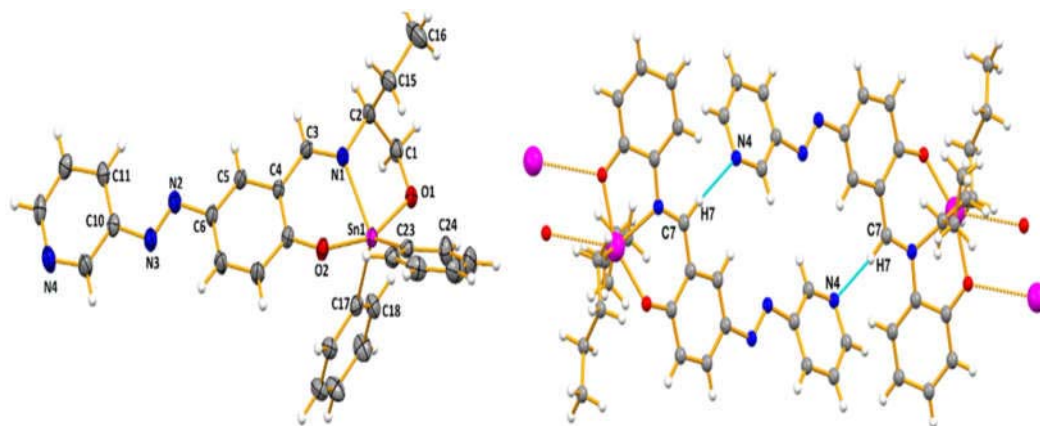


الشكل (29): يبين تناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (II)

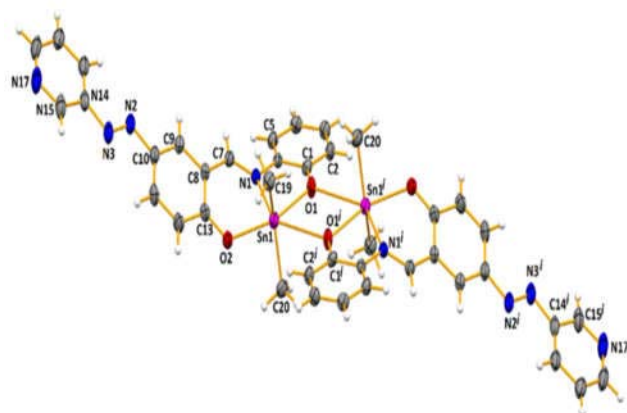
حضر الباحث (Tushar *et al.*, 2020) معقدات ذات تراكيب بلورية من خلال تفاعل صبغة الأزو من المركب 2-aminopyridine والاتحاد مع مركب الاقتران Aminophenol و 2-aminoethan-1-ol، وحضرت معقدات مع عنصر القصدير. الاشكال (30) (31) (32).



الشكل (30): يظهر التركيب البلوري لمعقدات القصدير  $[Me_2Sn(L^1)]_2 \cdot 2H_2O$ .



الشكل (31): يظهر التركيب البلوري لمعقدات القصدير  $[n-Bu_2Sn(L^1)]_2$ .



الشكل (32): يظهر التركيب البلوري لمعقدات القصدير  $[Ph_2Sn(L_1)]$ .

## 9.1 الهدف من البحث:

ان الهدف من دراستنا هذه يمكن تلخيصه بالمحاور الآتية :

1- تحضير وتشخيص ليكاندات الأزو الجديدة متجانسة وغير المتجانسة الحلقة Azo-pyrm- (Ap)، (Azo-Anthq-Ap)، (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)، (Azo-pyri-Ap)، Azo-Imid-، (Ap)، ودراسة خصائصها الطيفية (طيف البروتون الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>HNMR) اطياف كل من الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis)، واطياف الأشعة تحت حمراء (FT-IR)، وتحضير بعض معقدتها التناسقية مع بعض الأيونات الفلزية المنتخبة وهي الحديد (II)، الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II)، الخارصين (II) والزنبق (II) وعزلها وتنقيتها والتعرف على بعض من خصائصها الفيزيائية والكيميائية. وتشخيص تركيب الليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية بالوسائل التحليلية والتشخيصية ومنها التحليل العنصري الدقيق (CHN)، وحساب نسبة الفلز في معقد وتسجيل اطياف كل من الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis)، واطياف (FT-IR)، مشفوعة بنتائج الحساسية المغناطيسية والتوصيل الكهربائي المولاري والتي تساعد في اقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات المخليبة المحضرة .

2- دراسة الاستقرارية الحرارية لبعض المعقدات الفلزية المحضرة من خلال استخدام تقنية التحليل الحراري الوزني (T.G)، والتحلل الحراري المسعري (DSC).

3- دراسة الخواص البلورية لأحد الليكاندات ومعقداته الفلزية، وهياة السطح، والتعرف على حجم الدقائق البلورية أو النانوية، وتوزيع البلورات والتجمعات فيما بينهما وذلك باستخدام تقنية مجهر المسح الالكتروني (SEM)، وكذلك قياس EDX والاستفادة منه في مجالات الطب والصناعة. دراسة التركيب البلوري، وبعض الخصائص التركيبية مثل، حجم البلوري، حساب التباعد بين مستويات البلورية d-Spacing، لبعض المعقدات باستخدام تقنية الأشعة السينية (XRD).

4- إجراء حسابات نظرية (Theoretical Calculation) لليكاندات ولجميع معقداتها باستخدام برنامج كيم اوفيس اصدار Chem Office version Ultra8.0.2019.3D، وبرنامج Gaussian 09W وحساب بعض المتغيرات حول الاستقرارية لكل من الليكاندات ومعقداتها المحضرة في دراستنا .

5- تقييم الفعالية المضادة للبكتيريا للمركبات المحضرة من خلال تأثيرها في تثبيط نمو بعض أجناس مختلفة من البكتيريا، الموجبة لصبغة كرام Gram positive (Bacteria) *Staphylococcus aureus*، و (Gram Negative Bacteria) السالبة لصبغة كرام *K.pneumoniae*، *and E. col*، *Pseudomonas aeruginosa and*

A decorative border with intricate floral and leaf patterns in black, framing the central text. The border is composed of four corner pieces and four side pieces, each featuring a repeating pattern of leaves and vines.

**الفصل الثاني**

**الجزء العملي**

**Experimental Part**

## Experimental Part

## 2 . الجزء العملي

### Chemicals and Solvents

### 1.2 المواد الكيميائية والمذيبات

أستعملت المواد الكيميائية والمذيبات ذات النقاوة العالية والمجهزة من الشركات المدرجة

بالجدول أدناه.

الجدول (2) المواد الكيميائية المستعملة والجهة المجهزة

No	Chemicals	Chemical Formula	Company
1	antipyrine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
2	2-Amino pyrimidine	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	BDH
3	2-Amino pyridine	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	BDH
4	4-methyl 2-amine pyridine	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Fluka
5	2-aminoanthracene-9,10-dione	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	BDH
6	2-Amino imidazol	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich
7	2,2 -bipyridine	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
8	1,10- phenanthroline	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	BDH
9	Ferric(II)Chloride tatra hydrate	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	MERCK
10	Cobalt(II) chloride hexahydrate	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	BDH
11	Nickel(II) chloride hexahydrate	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	MERCK
12	Copper(II) chloride tatea hydrate	CuCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	BDH
13	Zinic(II) chloride hexahydrate	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	FLUKA
14	Mercury (II) Chloride	HgCl <sub>2</sub>	Fluka
15	Conc. Hydrochloric acid	HCl	BDH
16	Absolute Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	BDH
17	Sodium nitrite	NaNO <sub>2</sub>	BDH
18	Dimethyl formamide	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BDH
19	Sodium hydroxide	NaOH	BDH
20	Ammonium acetate	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	BDH
21	Dimethyl sulfoxide	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	BDH
22	Silver Nitrate	AgNO <sub>3</sub>	BDH
23	Agar	--	Neogen

## 2.2 الأجهزة والقياسات الفيزيائية Instruments and Physical Measurements

الطرائق المستخدمة لقياس الخصائص الفيزيائية والطيفية للمركبات المحضرة والأجهزة المستخدمة لهذا الغرض تتضمن:

### 1.2.2 قياسات درجة الانصهار أو درجة التفكك

#### Melting Point or Decomposition Temperature Measurements

قيست درجة الانصهار أو درجة تفكك المركبات الكيميائية المحضرة في قسم الكيمياء/كلية العلوم -جامعة الموصل، بجهاز نوع (Melting Point Apparatus -Stuart-SMP10) والمصنع، من قبل شركة ( Bibby ) Scientific Limited في سنة (2003).

### 2.2.2 قياسات الامتصاص الذري Atomic Absorption Measurements

تتضمن هذه الطريقة تقدير كل من الحديد (II)، الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II) والخاصين (II)، والزنك (II)، للمعدات المحضرة بطريقة طيفية، في كلية الزراعة/ جامعة الموصل، وذلك باستخدام جهاز (Analytik Jena Model Nova AA-350) بعد هضم المعدات بحامض النتريك المركز، ومن ثم إكمال الحجم المطلوب بماء خال من الأيونات (Deionized Water)، وقد حضرت محاليل المعدات الفلزية بتراكيز تقع ضمن حدود تراكيز النماذج القياسية المتوافقة مع المدى الخطي للمنحني المعياري للعناصر المقاسة وباستعمال طريقة الإضافات القياسية (Standard Method Addition) وباستخدام معادلة الخط المستقيم يتم حساب التركيز بوحدة الجزء لكل مليون ومنه يتم حساب كمية الفلز في المعدات المحضرة .

### 3.2.2 قياسات التوصيلية المولارية الكهربائية

#### Molar Electrical Conductivity Measurements

قيست التوصيلية المولارية الكهربائية للمعدات المحضرة باستخدام جهاز مألزي الصنع من نوع (Conductivity Meter-Model-Eutech pc700)، وباستخدام مذيب ثنائي مثيل فورماميد (DMF) بتركيز ( $10^{-3}$  M) وعند حرارة ( $25^{\circ}\text{C}$ ) في قسم الكيمياء/كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة الموصل.

**Elemental Analysis****4.2.2 التحليل الدقيق للعناصر**

أَجْرِي التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) لليكاندات والمعقدات المحضرة في جامعة صنعتي شريف طهران/ إيران - في مختبرات البحوث العلمية- موديل (CHNS Mode, S. No: 11086109) من نوع المائي المنشأ {Elementar Analysensysteme. varioEL. CHNS GmbH}

**Magnetic Measurements****5.2.2 القياسات المغناطيسية**

قِيَسَتْ الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة قيد الدراسة باستخدام جهاز المغناطيسية Sherwood (Magnetic Susceptibility Balance) MSBMK1 Scientific عند درجة حرارة (25°C) باستخدام طريقة كوي (Gouy method) وتم حساب معامل التصحيح الدايا مغناطيسي (D\*)، باستخدام ثوابت باسكال الخاصة للذرات المكونة للمعقدات المحضرة في مختبرات الدراسات العليا /كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة تكريت.

$$\text{إذ ان: } Xg = CL/10^9 \text{ m} \times (R - R^{\circ})$$

=C = الثابت (Calibration Constant) ، 1 = طول الأنبوبة . cm1 = L

R = حساسية المادة مع الأنبوبة ، R<sup>o</sup> = حساسية الأنبوبة وهي فارغة.

m = وزن النموذج = وزن الأنبوبة مع المادة - وزن الأنبوبة وهي فارغة.

**Electronic Spectra Measurements****6.2.2 قياسات الأطياف الالكترونية**

سُجِّلَتْ قياسات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز من نوع (Shimadzu UV-1800 UV Spectrophotometers)، وتم القياس عند درجة حرارة المختبر وباستخدام مذيب ثنائي مثيل فورماميد بتركيز (10<sup>-3</sup>M) وباستخدام خلايا كوارتز ذات قطر (1cm) في المدى (200-900 nm) في قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة الموصل.

\*D (غم.ذرة<sup>-1</sup>) = مجموع عدد الأيونات أو ذرات العنصر × قيمة ثابت باسكال التابع له (Blake *etal.*, 1999).

## 7.2.2 قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra Measurements

قيست أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات والمعقدات قيد الدراسة من خلال جهاز من نوع (Bruker alpha, FT-IR-ATR platinum reflective)، ألمائي المنشأ، بدون قرص KBr ضمن المدى ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ )، في جامعة صنعتي شريف/ إيران .

## 8.2.2 قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance Measurements ( $^1\text{H NMR}$ )

سُجِّلَت أطياف الرنين النووي المغناطيسي لليكاندات (5، 4، 3، 2، 1) باستعمال جهاز طيف الرنين النووي المغناطيسي من نوع (Varian Agilent 500 MHz) أمريكي المنشأ، وباستخدام مرجع قياسي (TMS) (Tetra methylsilane) واستخدام المذيب ( $\text{DMSO-d}^6$ ) في عملية القياس لليكاندات المحضرة في دراستنا، في جامعة طهران / إيران .

## 9.2.2 التحاليل الحرارية : Thermo gravity Analysis (TGA)

قيست بعض المعقدات المحضرة بجهاز التحليل الحراري الوزني لبيان مدى استقرارية المعقدات في درجات حرارة عالية نسبياً بمدى ( $25-600^\circ\text{C}$ ) بالاعتماد على خاصية فقدان الحراري الوزني وكذلك تبيّن التحاليل الحرارية سرعة فقدان الوزني بدلالة الزمن باستعمال جهاز ألمائي المنشأ موديل (Mettler Toledo)، وأجريت القياسات في كلية التربية الأساسية-جامعة الموصل.

## 10.2.2 قياس حيود الأشعة السينية للمسحوق:

### X-Ray Powder Diffraction Measurement

لمعرفة الطبيعة البلورية للمعقدات الفلزية المحضرة في دراستنا فإن الحلول في تقنية الأشعة السينية بزوايا محددة تُتيح معرفة خواصها وأشكالها البلورية الهندسية والتباعد بين المستويات البلورية (d-spacing) عن طريق قانون براغ (Bragg's Law) ومن معادلة شيرر (Debye-Schirrer) يتم حساب الحجم البلوري للمعقدات، وقُيِّست المعقدات المحضرة (1، 8، 15، 23، 30) بجهاز هولندي المنشأ (Xrd, X'pert Phillips Holland) في جامعة كاشان/ إيران وأجري تحليل الأطياف للمعقدات المقاسة بالجهاز أعلاه، من خلال برنامج حاسوبي مجهز من شركة هولندية يدعى (X'perthigh score software package).

## 11.2.2 مجهر المسح الالكتروني (SEM) Scanning Electron Microscopy

يستخدم الجهاز (SEM) لالتقاط صورة مكبرة جدا لعينة ما باستخدام حزمة مسلطة على سطح المادة يمكن من خلالها رؤية الأبعاد النانوية أو البلورية للجسيمات ،أجريت عملية القياس لأحد الليكاندات المحضرة في دراستنا ومعقداتها وتم الحصول على بيانات EDX- التي من خلالها تم التشخيص لنوع الذرات ضمن الليكاند والمعقدات الفلزية ، تم القياس باستعمال جهاز الماني المنشأ (ZEISS) بجامعة كاشان /إيران .

## 12.2.2 دراسة الاستقرارية بالحسابات النظرية Stabilization Study by Theoretical Calculations

تمت عملية إجراء الحسابات النظرية لليكاندات وبعض معقداتها المحضرة في دراستنا باستخدام برامج حاسوبية حديثة (Chem Office version Ultra8.0.2019. 3D) وبرنامج Gaussian 09W ومن خلال الدراسة تم التعرف على طاقة الإستقرارية لكل من الليكاند والمعقد قيد الدراسة بطريقة تجريبية لحساب طاقة الأوربيتالات (HUMO & LUMO) باستخدام طرائق حسابية ومنها DFT، وحساب بعض المتغيرات الفيزيائية (الدوال) الصلادة والجهد الكهربائي والالكتروفيلية لكل من الليكاندات والمعقدات قيد الدراسة .

## 13.2.2 الفعالية البكتيرية Bacterial Activity

فُيِسَت الفعالية البكتيرية لبعض الليكاندات والمعقدات المحضرة على بعض أنواع البكتريا السالبة لصبغة كرام *Pseud,aeruginosa, K.pneumoni .and Ecoli* والموجبة لصبغة كرام *Stap.aureus* إذ أجريت عملية الفحص للمركبات المحضرة بطريقة الانتشار أو (التشريب) للبكتريا على سطح الوسط الزرعي (الأكار) في أطباق خاصة ، باستعمال طريقة الحفر بالأكار وتمت عملية الفحص في مختبر أوركيذا الطبي / الموصل .

3.2 تحضير الليكاندات : حُضِرَت ليكاندات صبغة الأزو من اقتران مركب antipyrine مع عدد من أملاح الدايزونيوم المحضرة من مركبات الأمين العضوية الحلقية المتجانسة وغير المتجانسة وبالطرائق المتبعة في الأدبيات:

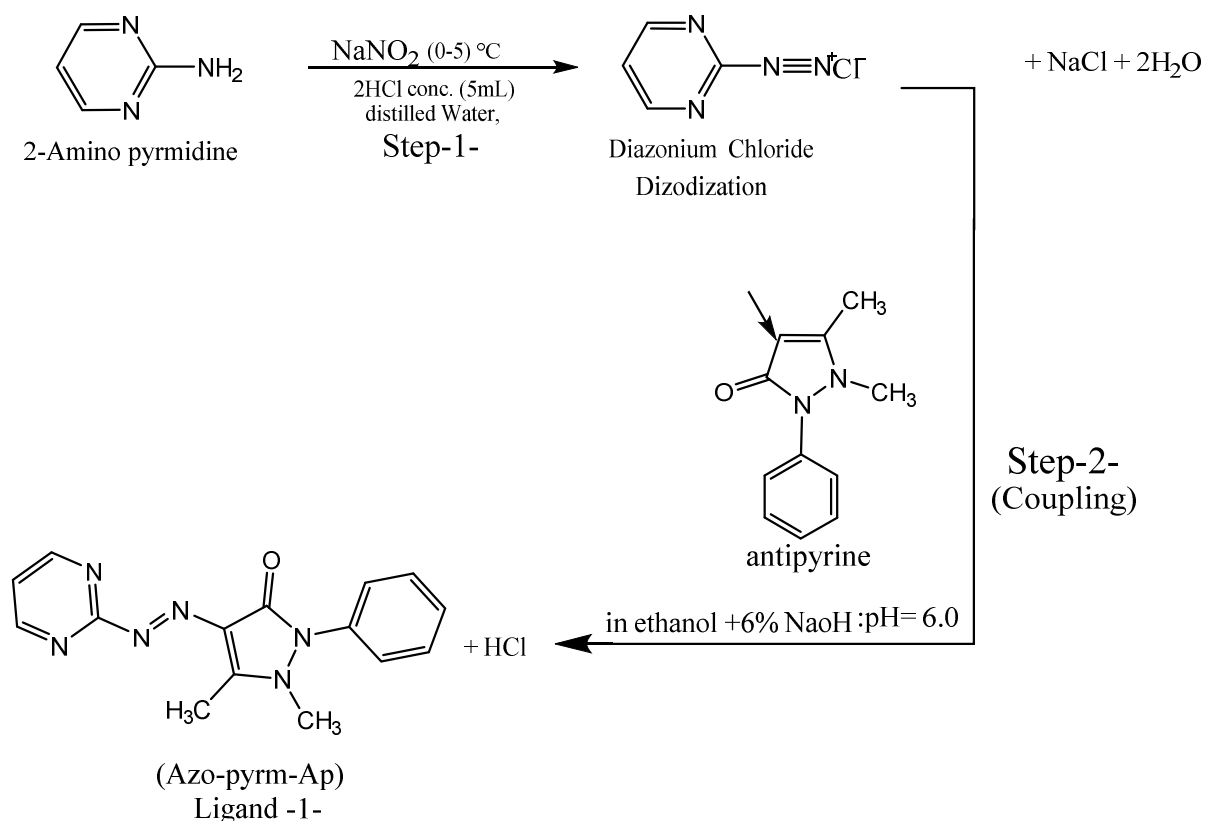
### 1.3.2 تحضير الليكاند (Azo-pyrim-Ap) L<sub>1</sub>

(TusharS. Basu *et al.*,2020) (Khalid J. AL-Adilee ,2016,2012)

1,5-dimethyl-2-phenyl-4-(pyrimidin-2-yl-diazenyl)-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one

في بيكر اسطواني داخل الحمام الثلجي أضيف (0.0172mol, 1.635g) من مركب الأمين الأروماتي 2-Aminopyrimidine المذاب في حامض الهيدروكلوريك المركز (5mL) ومن الماء المقطر (5.5 mL) وترك المزيج لمدة (30) دقيقة بدرجة حرارة (0-5C)، في بيكر ثاني داخل حمام ثلجي تم اذابة نترتيت الصوديوم (NaNO<sub>2</sub>) (0.0172mol, 1.18g) في (5mL) من الماء المقطر، وفي بيكر ثالث أضيف مركب الاقتران الانتي بايرين (Antipyrine) (0.0172mol, 3.237g)، المذاب في محلول قاعدي (EtoH) (NaOH) (6%, 18mL) والمبرد في الحمام الثلجي و بعد الوصول إلى درجة (0°C)، تم اضافة محتويات البيكر الثاني الذي يحتوي على محلول نترتيت الصوديوم إلى محتويات البيكر الأول الذي يحتوي على مركب الأمين الأروماتي المذاب في حامض الهيدروكلوريك المركز (2-Amino pyrimidine) داخل الحمام الثلجي مع المحافظة على درجة الحرارة.

(0C)، والتحرك المستمر، وبعد أقل من (20) ثانية من الإضافة الأولى، أضيفت محتويات البيكر الثالث الذي يحتوي على مركب الاقتران الانتي بايرين Antipyrine، إلى محتويات البيكر الأول الذي يحتوي على (ملح الدايازونيوم) مع التحريك المستمر والمحافظة على درجة الحرارة تحت (0C) نلاحظ تغير لون المحلول من عديم اللون إلى محلول ذي لون أخضر فاتح، واستمرار التحريك والتبريد المستمر للمزيج لمدة (15) دقيقة لإتمام عملية الأرونة، نلاحظ تكون راسب ذات لون اخضر، ترك المحلول ليستقر إلى اليوم التالي في مكان معتم، حمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك المخفف عند الدالة الحامضية pH=6.0، بعد ذلك تم اجراء عملية الترشيح وغسل الراسب بالايثانول والماء المقطر البارد، وجف في فرن كهربائي بدرجة حرارة (50-60C°) لمدة ثلاث ساعات، وتم الحصول على راسب اخضر فاتح وكانت النسبة المئوية للنواتج = 80% ودرجة الانصهار له 150-153C°، والتفاعل الآتي يبين تحضير الليكاند الأول L<sub>1</sub>.



### مخطط (3) يظهر عملية تحضير الليكاند L1 (Azo- pyrim-Ap)

### 2.3.2 تحضير الليكاند L<sub>2</sub> (Azo-Anthq-Ap)

(TusharS. Basu *et al.*,2020) (Khalid J. AL-Adilee ,2016,2012)

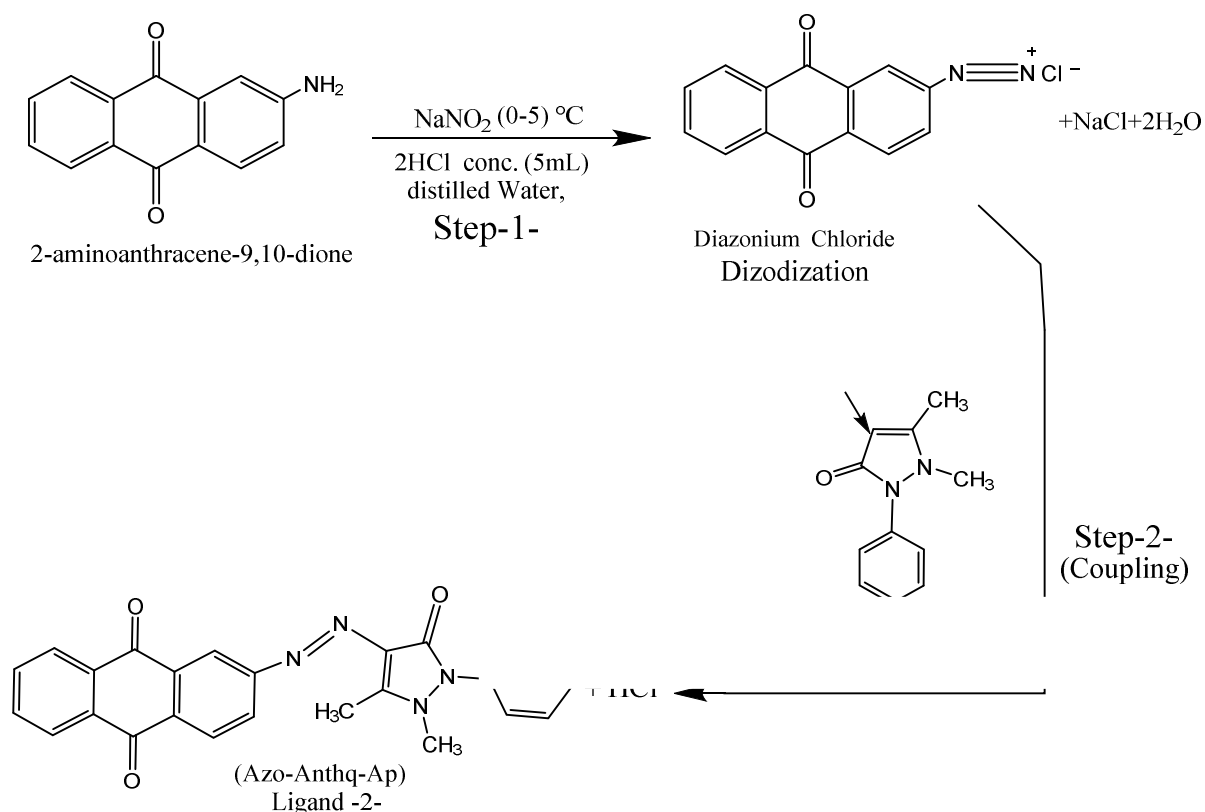
2-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4- yl)diazenyl anthracene-9,10-dione

حضر هذا الليكاند بالطريقة نفسها الواردة في الفقرة التي ذكرت آنفا باستثناء استخدام

الحصول على راسب بني محمر وكانت النسبة المئوية للناتج تساوي 72% ودرجة الانصهار له

تم (2-aminoanthracene-9, 10-dione) من مركب الأمين (3.839g, 0.0172mol)

257-260C° والتفاعل الاتي يبين تحضير الليكاند الثاني L<sub>2</sub>.



#### مخطط (4) يظهر عملية تحضير الليكاند L<sub>2</sub> (Azo-Anthq-Ap)

#### 3.3.2 تحضير الليكاند L<sub>3</sub> (Azo-pyri-Ap)

(TusharS. Basu *et al.*,2020) (Khalid J. AL-Adilee ,2016,2012)

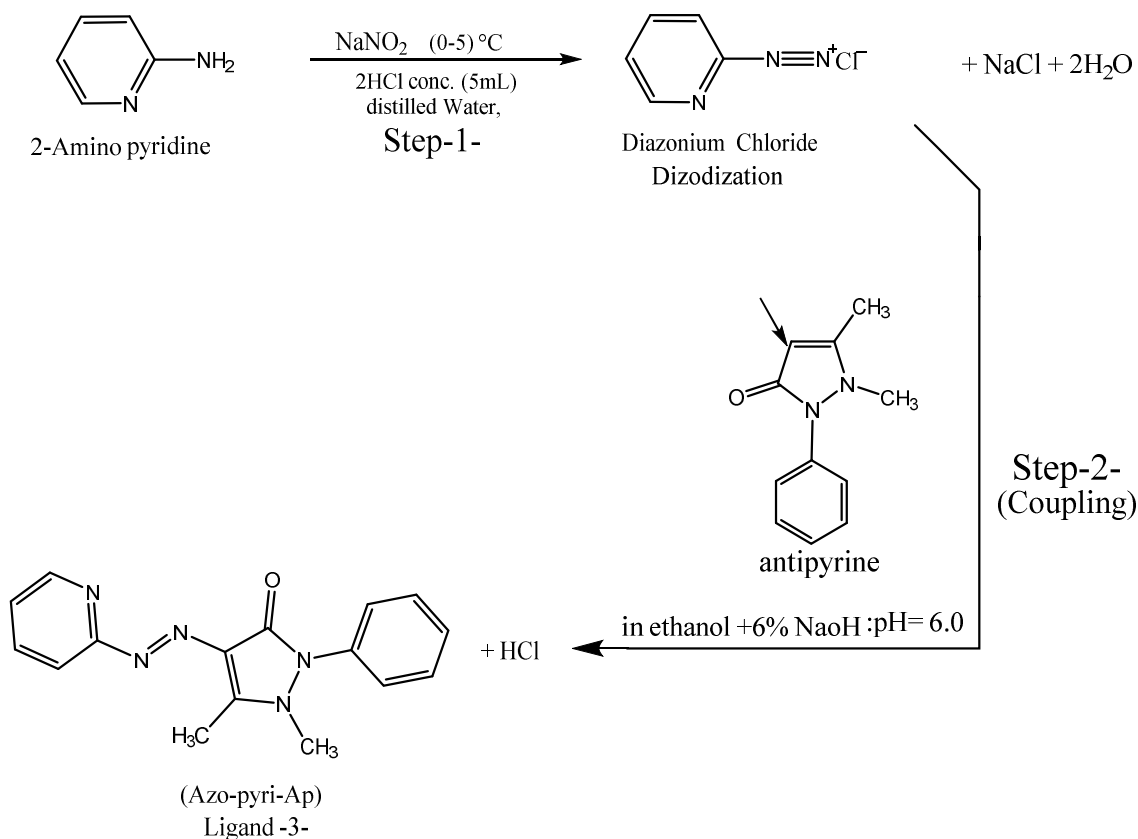
1,5- dimethyl-2-phenyl-4-(pyridin-2-yl)diazenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one

حضر هذا الليكاند بالطريقة نفسها الواردة في الفقرة التي ذكرت آنفا باستثناء استخدام

1.618g, 0.0172mol) من مركب الأمين (2-aminopyridine) وتم الحصول على راسب

اخضر غامق وكانت النسبة المئوية للناتج تساوي 78% ودرجة الانصهار له 160-162°C

والتفاعل الآتي يبين تحضير الليكاند الثالث L<sub>3</sub>.



### مخطط (5) يظهر عملية تحضير الليكاند L<sub>3</sub> (Azo-pyri-Ap)

### 4.3.2 تحضير الليكاند L<sub>4</sub> (Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)

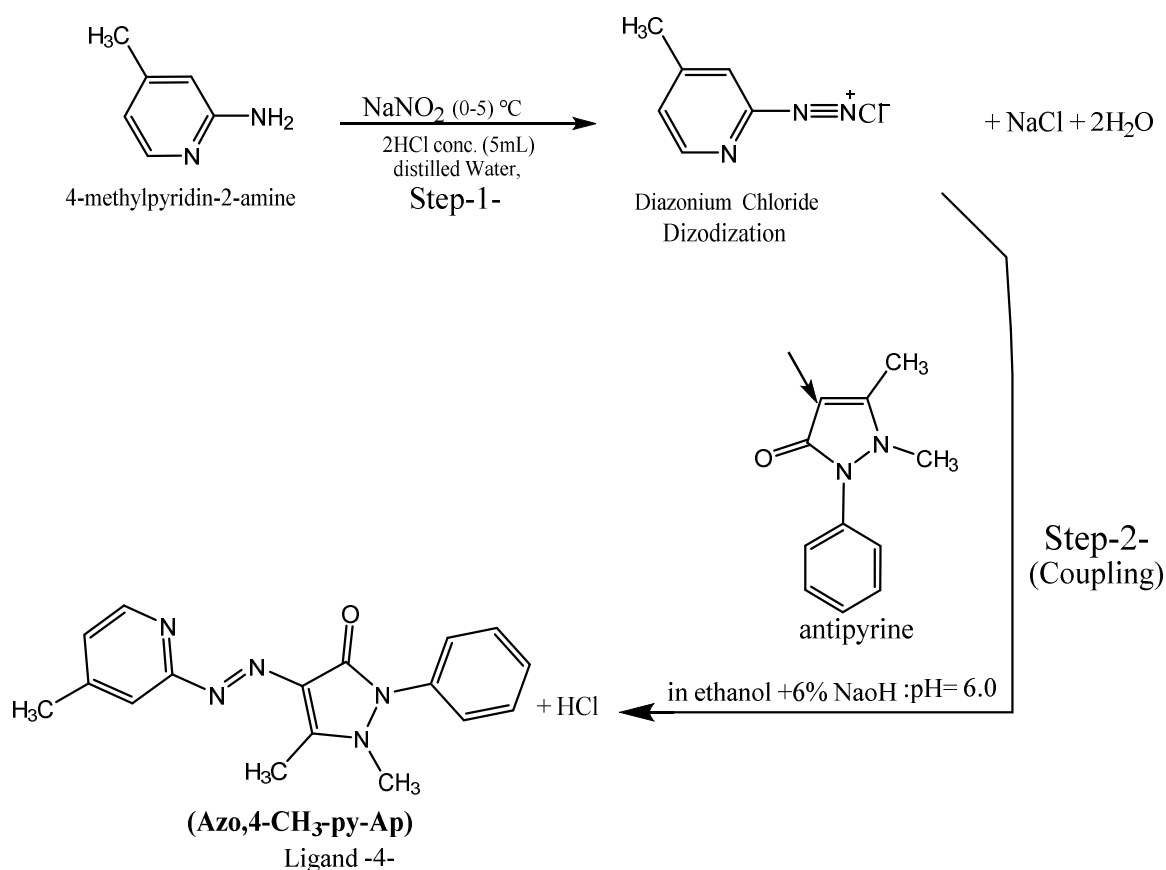
(TusharS. Basu *et al.*,2020) (Khalid J. AL-Adilee ,2016,2012)

1,5-dimethyl-4-(4-methylpyridin-2-yl)diazenyl)-2-phenyl-1,2-dihydro--1,5  
3H-pyrazol-3-one

حضر هذا الليكاند بالطريقة نفسها الواردة في الفقرة التي ذكرت آنفا باستثناء استخدام

على راسب اخضر فاتح وكانت النسبة المئوية للنتائج لتساوي 82% ودرجة الانصهار له

192-195°C والتفاعل الاتي يبين تحضير الليكاند الرابع L<sub>4</sub>.



### مخطط (6) يظهر عملية تحضير الليكاند L<sub>4</sub> (Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)

### 5.3.2 تحضير الليكاند L<sub>5</sub> (Azo-Imid-Ap)

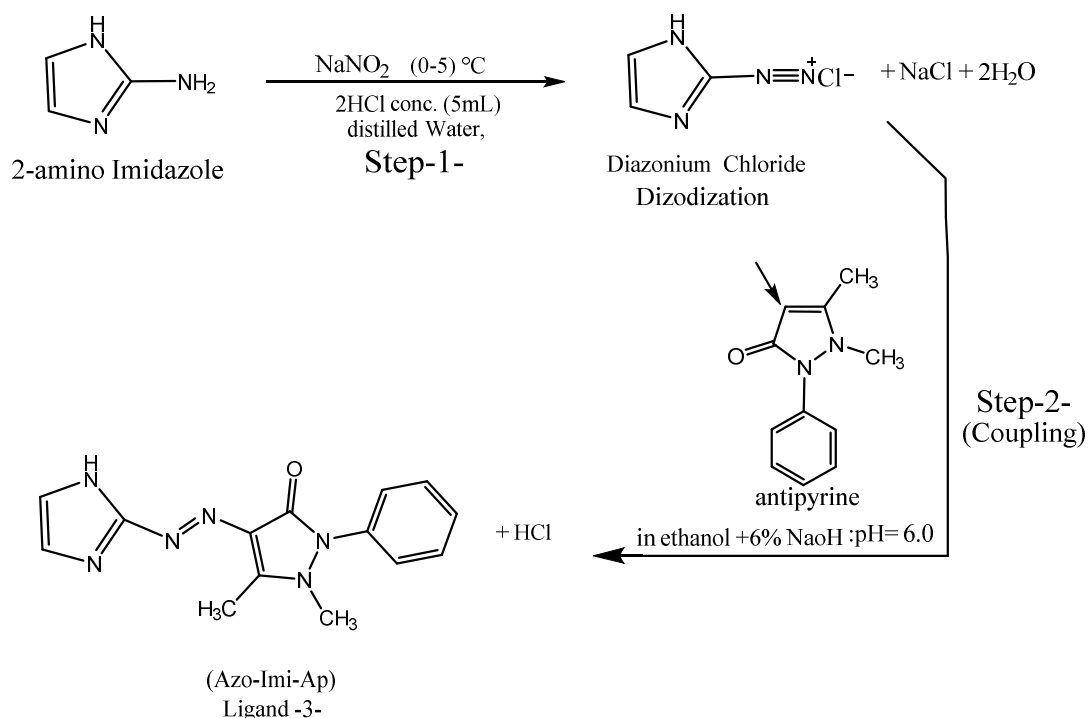
(TusharS. Basu *et al.*,2020) (Khalid J. AL-Adilee ,2016,2012)

4-(1-H-imidazol-2-yl)diazenyl)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one

حضر هذا الليكاند بالطريقة نفسها الواردة في الفقرة التي ذكرت آنفا باستثناء استخدام

راسب احمر وكانت النسبة المئوية للنواتج تساوي 81% ودرجة الانصهار له

175-178°C والتفاعل الاتي يبين تحضير الليكاند الخامس L<sub>5</sub>.



### مخطط (7) يظهر عملية تحضير الليكاند L<sub>5</sub> (Azo-Imid-Ap)

الجدول (3) الصيغ الوضعية لليكاندات المحضرة وبعض خصائصها الفيزيائية ونتائج التحليل

الدقيق للعناصر (C.H.N)

ت	رمز الليكاند	الصيغة الوضعية	اللون	درجة الانصهار (°C)	النسبة المئوية للناتج (%)	تحليل العناصر % المحسوبة نظرياً (عملياً)		
						C%	H %	N %
1	(Azo-pyrm-Ap)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O	أخضر فاتح	150-153	%80	61.21 (61.48)	4.79 (4.60)	28.55 (28.76)
2	(Azo-Anthq-Ap)	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	بني محمر	257-260	%72	71.08 (71.20)	4.30 (4.10)	13.26 (13.35)
3	(Azo-pyri-Ap)	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O	أخضر غامق	160-162	%78	65.52 (65.76)	5.15 (4.98)	23.88 (23.70)
4	(Azo-4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	أخضر فاتح	192-195	%82	66.43 (66.76)	5.58 (5.40)	22.79 (22.90)
5	(Azo-Imid-Ap)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O	أحمر فاتح	175-178	%81	59.66 (59.92)	5.00 (4.90)	29.77 (29.98)

#### 4.2 تحضير المحاليل المنظمة: Preparation of Buffer Solution

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01mol) من اذابة (0.7708g) من خلات الأمونيوم في (1Litter) من الماء المقطر الأيوني (DDW) وتم الحصول على الدالة الحامضية (PH) ، المطلوبية والتسي تساوي (pH=7)، (Khalid J. AL-Adilee , 2016, 2012).

#### 1.4.2 تحضير محاليل أملاح الفلزات: Preparation of Metal Salts Solutions

حضرت محاليل أملاح كلوريدات الفلزات الحديد(II)، الكوبلت(II)، النيكل(II) ، النحاس(II)، الخارصين(II)، والزنابق(II)، وذلك من إذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي في المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة السابقة (4.2)، (Khalid J. AL-Adilee ,2016,2012) .

#### 2.4.2 تحضير محلول الليكاند: Preparation of Ligand Solutions

حضرت محاليل الليكاندات من إذابة وزن من الليكاندات المحضرة في الفقرات السابقة في الايثانول وبتركيز مماثل لتركيز أملاح الفلزات المستخدمة في تحضير المعقدات قيد الدراسة.

#### 3.4.2 تحضير المعقدات الفلزية Preparation of the Metal Complexes

حضرت المعقدات بإتباع الطرائق المنشورة في الأدبيات (Tushar S. Basu *et al.*,2020) حضرت معقدات الحديد(II)، الكوبلت(II)، النيكل(II)، النحاس(II)، الخارصين(II)، والزنابق(II)، مع الليكاندات (الصبغات)، ( $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5$ ) وحضرت معقدات الليكاندات الأول والثاني والخامس لصبغة الأزو، ( $L_1=Azo-pyrm-Ap$ ) ( $L_2=Azo-Anthq-Ap$ )، ( $L_5 =Azo-Imid-Ap$ ) بنسب مولية متكافئة، من إذابة (0.003mol) من الليكاند المحضر في (20mL) من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر واضافته إلى (0.003mol) من الملح الفلزي المذاب في (30mL) من المحلول المنظم عند الدالة الهيدروجينية (pH=7)، أذ تم ملاحظة تغير اللون عند الاضافة، وصعد المحلول لمدة ساعة، بعدها أضيف إلى المزيج الليكاند (0.540g, 0.003mol 1,10- phenanthroline) واستمرار عملية التصعيد لمدة ساعتين عند درجة حرارة (60°C)، (Mousa Al-Noaimi *etal.*,2014)، بعدها تكون راسب رشح وغسل مرات عدة بالماء المقطر والايثانول بنسبة (1:1) لإزاله بقايا المواد العضوية غير المتفاعلة ،

قيست درجة الانصهار ووجدت النسبة المئوية للمعقد الناتج. اما الليكاندين (Azo-pyri-Ap)،  
 (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)، حضرت معقداتهما بنسب مولية متكافئة من إذابة (0.003mol) من  
 الليكاند المحضر في (20mL) من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر  
 و اضافته إلى (0.003mol) من الملح الفلزي المذاب في (30mL) من المحلول المنظم عند  
 الدالة الهيدروجينية (pH=7)، أذ تم ملاحظ تغير اللون عند الاضافة وصعد المحلول  
 لمدة ساعة واحدة، بعد ذلك أضيف إلى المزيج الليكاند الحر  
 (2,2- bipyridine ' 0.003mol , 0.468g) واستمرار عملية التصعيد لمدة ساعتين عند درجة  
 حرارة (60 °C) (Mousa Al-Noaimi et al.,2014)، بعدها تكون راسب رشح وغسل مرات  
 عدة بالماء المقطر والايثانول بنسبة (1:1) لإزالة بقايا المواد العضوية غير المتفاعلة، قيس  
 والليكاندات.

الجدول (4) الخواص الفيزيائية وأوزان أملاح الفلزات والليكاندات التي حضرت والظروف،  
 العملية للمعقدات المحضرة.

رقم المعقد	ملح الفلز	وزن الملح الفلزي (غم)	وزن الليكاند (غم)	الليكاند 1,10-phen	صيغة المعقد المقترح	درجة الانصهار °C	اللون
1	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.596	0.882	0.540	[Fe (Azo-pyrim-Ap)(phen)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	230-233	أحمر بني
2	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	0.882	0.540	[Co (Azo-pyrim-Ap)( phen) Cl <sub>2</sub> ]	206-208	أخضر مزرق
3	NiCl <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	0.882	0.540	[Ni (Azo-pyrim-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	296-298	أخضر فاتح
4	CuCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.619	0.882	0.540	[Cu (Azo-pyrim-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	215-218	أخضر زيتوني
5	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.732	0.882	0.540	[Zn (Azo-pyrim-Ap) (phen)Cl <sub>2</sub> ]	220-223	أخضر فاتح
6	HgCl <sub>2</sub>	0.813	0.882	0.540	[Hg (Azo-pyrim-Ap) (phen)Cl <sub>2</sub> ]	202-204	أخضر فاتح
7	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.596	1.267	0.540	[Fe(Azo-Anthq-Ap) (phen)(H <sub>2</sub> O)Cl] Cl	290-292	بني محمر
8	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	1.267	0.540	[Co(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	210-212	بني مزرق
9	NiCl <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	1.267	0.540	[Ni(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	294-296	بني مخضر
10	CuCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.619	1.267	0.540	[Cu(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	280-282	بني غامق
11	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.732	1.267	0.540	[Zn(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	275-278	بني غامق
12	HgCl <sub>2</sub>	0.813	1.267	0.540	[Hg(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	230-232	بني

رقم المعقد	ملح الفلز	وزن الملح الفلزي (غم)	وزن الليكاند (غم)	الليكاند bipy	صيغة المعقد المقترح	درجة الانصهار °C	اللون
13	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.596	0.879	0.468	[Fe(Azo-pyri-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	200-203	أحمر غامق
14	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	0.879	0.468	[Co(Azo-pyri-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	184-187	أخضر مزرق
15	NiCl <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	0.879	0.468	[Ni(Azo-pyri-Ap) (bipy)Cl <sub>2</sub> ]	215-217	أخضر
16	CuCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.619	0.879	0.468	[Cu(Azo-pyri-Ap)(bipy) Cl <sub>2</sub> ]	177-179	أخضر زيتوني
17	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.732	0.879	0.468	[Zn(Azo-pyri-Ap)(bipy) Cl <sub>2</sub> ]	180-183	أخضر فاتح
18	HgCl <sub>2</sub>	0.813	0.879	0.468	[Hg(Azo-pyri-Ap)(bipy) Cl <sub>2</sub> ]	200-203	أخضر فاتح
19	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.596	0.922	0.468	[Fe(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	216-219	أحمر غامق
20	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	0.922	0.468	[Co(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	222-225	أخضر مزرق
21	NiCl <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	0.922	0.468	[Ni(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	235 -238	أخضر فاتح
22	CuCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.619	0.922	0.468	[Cu(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	200-203	أخضر زيتوني
23	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.732	0.922	0.468	[Zn(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	210-208	أخضر غامق
24	HgCl <sub>2</sub>	0.813	0.922	0.468	[Hg(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	243 -246	أخضر غامق
رقم المعقد	ملح الفلز	وزن الملح الفلزي (غم)	وزن الليكاند (غم)	الليكاند 1,10-phen	صيغة المعقد المقترح	درجة الانصهار °C	اللون
25	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.596	0.846	0.540	[Fe (Azo-Imid-Ap)(phen) (H <sub>2</sub> O)Cl] Cl	220-223	بني محمر
26	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	0.846	0.540	[Co (Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	204-206	بني مزرق
27	NiCl <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.713	0.846	0.540	[Ni (Azo-Imid-Ap)(phen)(H <sub>2</sub> O) Cl]Cl	228-230	بني مخضر
28	CuCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0.619	0.846	0.540	[Cu (Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	210-212	بني غامق
29	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.732	0.846	0.540	[Zn (Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	190-194	بني فاتح
30	HgCl <sub>2</sub>	0.813	0.846	0.540	[Hg (Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	187-189	بني فاتح

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

### Results & Discussion

## الفصل الثالث

### Results & Discussion

### 3. النتائج والمناقشة

درست وشخصت المعقدات المحضرة بالتقانات الآتية:

Estimation of Metals	1.3. تقدير العناصر الفلزية
Micro Elemental Analysis (C.H.N)	2.3. التحليل الدقيق للعناصر
Molar Electrical Conductivity	3.3. التوصيلية الكهربائية المولارية
Magnetic Measurements	4.3. القياسات المغناطيسية
Electronic Spectra (U.V-Vis)	5.3. الأطياف الألكترونية
Infrared Spectra (IR)	6.3. أطياف الأشعة تحت الحمراء
Nuclear Magnetic Resonance Spectra	7.3. أطياف الرنين النووي المغناطيسي
Thermal Analyses	8.3. التحاليل الحرارية
Powder X-Ray Diffraction (XRD)	9.3. حيود الأشعة السينية للمسحوق
Scanning Electron Microscopy (SEM)	10.3. تحليل مجهر المسح الألكتروني
Stabilization Study by Calculations	11.3. دراسة الإستقرارية بالحسابات النظرية
Evaluation of bacterial	12.3. تقييم الفعالية البيولوجية للمركبات المحضرة
	activity for prepared compounds

Theoretical

### Estimation of Metals

### 1.3 تقدير العناصر الفلزية

قُدِّر كل من الحديد(II)، الكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II) والارصين(II) و الزئبق(II) في جميع المعقدات المحضرة باستخدام تقنية الامتصاص الذري (Atomic Absorption) وفي ضوء ذلك تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول(6)، والتي يمكن الاعتماد عليها مع بعض القياسات الأخرى لاقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة.

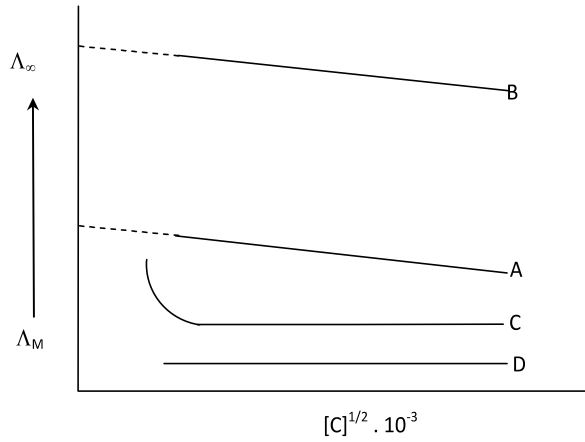
### Micro Elemental Analysis (C.H.N)

### 2.3 التحليل الدقيق للعناصر

لقد تم تقدير كل من عناصر الكربون والهيدروجين والنتروجين في الليكاندات والمعقدات المحضرة في دراستنا، إذ كانت النسب المئوية المستحصلة عملياً متفقة مع المتوقع نظرياً مما يدل على صحة الصيغ الكيميائية المقترحة لها، كما في الجدول(6) .

### 3.3 التوصيلية الكهربائية المولارية Molar Electrical Conductivity

تستعمل قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمحاليل بشكل كبير في مجال الكيمياء التناسقية للتعرف على الصيغة الأيونية للمركب قيد الدراسة في المحلول وفي الحالات الصلبة، فكلما كانت عدد الأيونات التي يطلقها المعقد في المحلول (Felthan and Hayter, 1964) أكثر كانت درجة توصيلية أكبر والمعقد الذي لا يتأين له توصيلية واطئة جدا يمكن إهمالها، الشكل (33) يبين الخصائص النموذجية للألكتروليت في المحاليل المائية، إذ تم تمثيل العلاقة بين التوصيلية الكهربائية المولارية  $\Lambda_M$  (سم<sup>2</sup>.أوم<sup>-1</sup>.مول<sup>-1</sup>) و (التركيز المولاري)<sup>1/2</sup> ويرمز له بالرمز  $(C^{1/2})$ ، إذ تظهر أربعة منحنيات عامة (Geary, 1971) (More, 1970).



الشكل (33) الخواص النموذجية للألكتروليت في المحاليل المائية

يمثل (A): ألكتروليت قوي [1:1] مثل (NaCl) يتبع قانون كولوراوش (Kohlrausch)

$$\Lambda_M = \Lambda_\infty - k_c C^{1/2}$$

إذ أن  $k_c$  = الثابت العملي .

$\Lambda_\infty$  = التوصيلية الكهربائية عند التخفيف النهائي .

$\Lambda_M$  = التوصيلية الكهربائية المولارية .

(B): ألكتروليت قوي مثل (BaCl<sub>2</sub>) [1:2] وهذا النوع من الألكتروليت يشبه خواص

(A)، ويعد المنحني في الحالتين (A) ، (B) صفة مميزة لنوع الألكتروليت في أي

محلول، ونقطة التقاطع (Intercept)  $\Lambda_\infty$  للألكتروليت (1:2) تقريبا ضعف ما هو عليه في

الألكتروليت (1:1).

(C) :- ألكتروليت ضعيف يخضع إلى تفكك عكسي ويحقق معادلة (Ostwald)، التي تستند

إلى نظرية ارهينيوس (Arrhenius) للألكتروليت الضعيف (مثل حامض الخليك في الماء)

. CH<sub>3</sub>COOH

(D) :- محلول غير ألكتروليتي .

لا يحدد في قياس التوصيلية الكهربائية عادة استخدام الماء، وذلك لان معظم المعقدات تتحلل في الماء، في حين تستخدم المذيبات العضوية، مثل سيانيد الميثيل، ثنائي ميثيل فورماميد، ثنائي ميثيل سلفوكسايد، لأنها خاملة تجاه المعقدات ولها ثابت عزل كهربائي عالٍ .

ولزوجة واطئة، ومن خلال التوصيلية يمكن التعرف على نوع الألكتروليت، عند تركيز ثابت ( $10^{-3}M$ )، وعند التخفيف النهائي يكون الإسهام (E)(Contribution) لاغلب الأيونات إلى التوصيل المكافئ (Equivalent Conductivity) ثابتة تحديدا لجميع المحاليل، إن للملح ( $M_nX_m$ ) له توصيلية كهربائية مولارية تساوي (2Enm) (سم<sup>2</sup>.أوم<sup>-1</sup>.مول<sup>-1</sup>)، على الرغم من أن قيمة ( $\Lambda_{\infty}$ ) هي الصفة الفريدة لنوعية الألكتروليت ويستخدم التركيز ( $M10^{-3}$ ) عملياً (More, 1972)، إذ يتوقع في كل حالة وجود مدى من القيم حسب تغير قيمة E (= ثابت لكل أيون مع عملية تغير الأيونات التي تمتلك أحجاماً وقابلية حركة متنوعة) والقيم النموذجية لتوصيلية لبعض المذيبات (Aggawal *et al.*, 1985) مدونة في الجدول (5).

الجدول (5) يبين قيم التوصيلية الكهربائية عند التركيز ( $10^{-3}M$ ) الملاحظ لأنواع متعددة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة.

المذيب	غير ألكتروليتي	نوع الألكتروليت			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Water	0	120	240	360	480
Methyl cyanide	0-30	120-160	220-300	340-420	500
Nitromethane	0-20	75-95	150-180	220-260	290-330
Ethanol	0-20	35-45	70-90	120	160
Dimethylformamide	0-30	65-90	130-170	200-240	300
Dimethylsulfoxide	0-20	30-40	70-80	90-100	-

إن الغاية من قياس التوصيلية الكهربائية هي اقتراح الصيغة الأيونية للمعقدات في المحلول و الحالة الصلبة، وايضا معرفة الطريقة التي تكون فيها الأيونات المكونة للمركب المعقد وبصورة متخصصة الأيونات اللاعضوية السالبة إذ تدل قياسات التوصيلية الكهربائية على تآصر هذه الأيونات أو عدم تآصرها (MacInnes, 1961)، وقد قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة عند تركيز ( $10^{-3}M$ ) في محلول (DMF) ثنائي ميثيل فورماميد بعد السماح للمحلول أن يكون في حالة من التوازن الحراري ( $25^{\circ}C$ )، إذ تبين من نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية أنها تتفق مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة في دراستنا إذ تبين أن المعقدات المحضرة (1,13,19,20,21,25,27) كانت لها قيم توصيلية ضمن المدى (71-87) سم<sup>2</sup>.أوم<sup>-1</sup>.مول<sup>-1</sup> أي أن هذه المعقدات ذات سلوك ألكتروليتي وبنسبة (1:1)، إذ أن من الممكن

خروج أيون الكلوريد خارج الكرة التناسقية مما يجعلها قابلة للتأين في المحلول، أما بقية المعقدات فكانت ذات توصيلية ضعيفة جدا ضمن المدى (10-21) سم<sup>2</sup>.اوم<sup>1-</sup>مول<sup>-1</sup>، بمعنى انها ذات سلوك غير الكتروليتي أي أنها متعادلة والجدول (6) يوضح قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة.

الجدول (6) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات وقيم التحليل الدقيق للعناصر (CHN) وتقدير نسبة الفلز

رقم المعقد	صيغة المعقد المقترح	التوصيلية (سم <sup>2</sup> .اوم <sup>1-</sup> مول <sup>-1</sup> ) $\Delta_{DMF}$	النسبة المئوية للعناصر نظرياً (عملياً) %			
			C	H	N	M
1	[Fe(Azo-pyrim-Ap)(phen)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	87	52.37	3.91	18.09	9.02
			(52.80)	(3.86)	(18.02)	(8.90)
2	[Co(Azo-pyrim-Ap)( phen) Cl <sub>2</sub> ]	12.0	53.66	3.67	18.55	9.72
			(53.38)	(3.50)	(18.45)	(9.60)
3	[Ni(Azo-pyrim-Ap) (phen)Cl <sub>2</sub> ]	16.0	53.68	3.67	18.54	9.75
			(53.70)	(3.48)	(18.42)	(9.60)
4	[Cu(Azo-pyrim-Ap) (phen)Cl <sub>2</sub> ]	17.5	42.45	3.22	9.43	18.92
			--	--	--	--
5	[Zn(Azo-pyrim-Ap) (phen)Cl <sub>2</sub> ]	18.5	53.09	3.63	18.35	10.70
			(53.29)	(3.48)	(18.28)	(10.50)
6	[Hg(Azo-pyrim-Ap) (phen)Cl <sub>2</sub> ]	14.3	43.47	2.97	15.02	26.89
			--	--	--	--
7	[Fe(Azo-Anthq-Ap) (phen)(H <sub>2</sub> O)Cl] Cl	71.6	59.46	3.78	11.24	7.47
			(59.62)	(3.52)	(11.16)	(7.30)
8	[Co(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	12.5	60.67	3.58	11.47	8.05
			(60.85)	(3.45)	(11.39)	(7.90)
9	[Ni(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	13.1	60.69	3.58	11.48	8.02
			(60.80)	(3.49)	(11.36)	(7.92)
10	[Cu(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	10.0	60.29	3.56	11.40	8.62
			(60.50)	(3.38)	(11.29)	(8.40)
11	[Zn(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	19.4	60.14	3.55	11.37	8.85
			--	--	--	--
12	[Hg(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	18.5	50.84	3.00	9.61	22.95
			(50.66)	(3.20)	(9.38)	(22.25)
13	[Fe(Azo-pyri-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	78	51.26	3.97	16.09	9.17
			(51.46)	(3.77)	(16.00)	(9.00)
14	[Co(Azo-pyri-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	18.1	53.90	4.00	16.92	10.19
			(53.96)	(3.86)	(16.76)	(10.05)
15	[Ni(Azo-pyri-Ap)(bipy) Cl <sub>2</sub> ]	21	53.93	4.00	16.93	10.14
			--	--	--	--
16	[Cu(Azo-pyri-Ap)(bipy) Cl <sub>2</sub> ]	11.0	53.48	3.97	16.79	10.88
			53.70	3.89	16.66	10.60

الجدول (6) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات وقيم التحليل الدقيق للعناصر (CHN) وتقدير نسبة الفلز

رقم المعقد	صيغة المعقد المقترح	التوصيلية (سم <sup>2</sup> . اوم <sup>-1</sup> . مول <sup>-1</sup> ) $\Lambda_{DMF}$	النسبة المئوية للعناصر نظرياً (عملياً) %			
			C	H	N	M
17	[Zn(Azo-pyri-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	16.3	53.31	3.96	16.74	11.16
			(53.52)	(3.73)	(16.46)	(11.05)
18	[Hg(Azo-pyri-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	19.3	43.31	3.22	13.60	27.82
			--	--	--	--
19	[Fe(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	87.1	53.31	4.47	16.12	9.18
			(53.57)	(4.32)	(16.22)	(9.10)
20	[Co(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	80.9	53.06	4.45	16.04	9.60
			--	--	--	--
21	[Ni(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	83.7	53.06	4.45	16.04	9.60
			(53.20)	(4.29)	(15.90)	(9.30)
22	[Cu(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	17.5	54.23	4.21	16.40	10.63
			(54.43)	(4.40)	(16.55)	(10.25)
23	[Zn(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	17.2	54.07	4.20	16.35	10.90
			--	--	--	--
24	[Hg(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	13.0	44.12	3.43	13.34	27.29
			(44.25)	(3.30)	(13.25)	(27.10)
25	[Fe(Azo-Imid-Ap)(phen) (H <sub>2</sub> O)Cl] Cl	78.3	51.42	3.98	18.45	9.20
			(51.60)	(3.78)	(18.29)	(9.10)
26	[Co(Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	10.6	52.72	3.74	18.92	9.95
			(52.88)	(3.68)	(18.85)	(9.80)
27	[Ni(Azo-Imid-Ap)(phen)(H <sub>2</sub> O) Cl]Cl	71	51.18	3.97	18.37	9.62
			--	--	--	--
28	[Cu(Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	16.8	52.31	3.71	18.77	10.64
			(52.48)	(3.63)	(18.60)	(10.50)
29	[Zn(Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	10.8	52.15	3.70	18.71	10.92
			(52.25)	(3.66)	(18.60)	(10.70)
30	[Hg(Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	19.6	42.55	3.02	15.27	27.33
			--	--	--	--

## Magnetic Measurements

## 4.3 القياسات المغناطيسية

تعدّ القياسات ذات أهمية كبيرة في تحضير المعقدات فهي تدلي بمعلومات عن المركبات من حيث الحالة التأكسدية والتركيب الكيميائي لذرات الفلزات الانتقالية إن تحديد عدد الألكترونات المفردة لأيون الفلز يبين أن المعقد قيد الدراسة ذو برم واطيٍ أو عالٍ ، وقد استعملت القياسات المغناطيسية بصورة واسعة في تشخيص معقدات الفلزات الانتقالية (Kettel, 1975), إن العزوم المغناطيسية التي تكون فيها المراكز البارامغناطيسية منفصلة عن بعضها بعدد من الذرات، أي ليس فيها تداخل فيما بينها وتوصف بأنها، مخففة مغناطيسياً (Magnetically diluted)، وفي حالة حدوث تداخل بين عزوم الذرات المتجاورة مع بعضها، فإنها تعطي، ما يعرف بالفيرومغناطيسية (Ferromagnetism) (تتنظم الأقطاب المغناطيسية باتجاه واحد)، والمضادة للفيرومغناطيسية (Anti ferromagnetism) (تتنظم الأقطاب المغناطيسية باتجاهات متعاكسة)، تحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة للحركة الأوربيتالية والحركة البرمية ويدعى العزم المغناطيسي النظري للفلزات السلسلة الانتقالية الأولى (Nyholm,1953)، بالعلاقة الآتية:

$$\mu = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)} \text{ B.M}$$

إذ إن

S = عدد كم البرم الكلي .

L = عدد كم الزخم الزاوي الأوربيتالي الكلي .

B.M = وحدة العزم المغناطيسي (مغناطون بور =  $9.27 \times 10^{-20}$  erg/gaus)

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية فقط عندما تكون  $0=L$  لذلك فإن العلاقة السابقة تختصر إلى صيغة برم فقط (Spin- Only Formula).

$$\mu_{s.o} = \sqrt{4S(S+1)} B.M.$$

$$S = n / 2$$

$$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)} B.M.$$

إذ إن : n = عدد الألكترونات المفردة للذرة المركزية.

حسبت قيمة الحساسية المغناطيسية (Magnetic Susceptibility) للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (25°C) . وقد حسب العزم المغناطيسي الفعال (Effective magnetic moment) من العلاقة:

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

$$\cdot \chi_g \times M.wt = \chi_M$$

$$D + \chi_m = \chi_A$$

$$\chi_g = \text{الحساسية الغرامية (الوزنية)}.$$

$$\chi_M = \text{الحساسية المولارية}.$$

$$\chi_A = \text{الحساسية الذرية المصححة من وجود المكونات الدايا مغناطيسية}.$$

$$D = \text{معامل التصحيح الدايا مغناطيسية للمركبات المحضرة}.$$

$$T = \text{درجة حرارة المطلقة} = 298 \text{ K}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \text{العزم المغناطيسي الفعال}.$$

$$M.wt = \text{الوزن الجزيئي (الغرامي) للمعقد}.$$

إن قيم  $\chi_g$ ،  $\chi_M$ ،  $\chi_A$ ،  $\mu_{\text{eff}}$ ، ومعامل التصحيح (D) للمعقدات المحضرة معطاة في، الجداول (7,8,9).

### معقدات الحديد (II) :-

معقدات الحديد ذات نظام أيون الحديد (II)  $d^6$  عالي البرم التي تمتلك الترتيب الألكتروني  $(t_{2g}^4 e_g^2)$ ، إذ اظهرت معقدات الحديد (II) المحضرة (1,7,13,19,25) عزوماً مغناطيسية تتراوح بين (5.24 - 5.15 B.M) والتي تشير الى ان هذه المعقدات سداسية التناسق ذات شكل ثماني السطوح عالية البرم على التوالي وتعود قيمة العزم المغناطيسي المؤثر الأعلى من القيمة المحسوبة نظرياً إلى وجود المساهمة الأوربيتالية (J.Manzur 1986) (A.A. Soliman et al., 2013) (Mukherjee, 2005) الجدول (7).

الجدول (7) نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات الحديد (II) عند درجة حرارة (25°C).

المعقدات	رقم المعقد	الحساسية الغرامية $\chi_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية المولارية $\chi_M \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدايا مغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $\chi_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	البنية
Fe	1	17.9	11085.29	332.26	11235.55	5.21	Oh
	7	14.5	10837.41	398.22	11235.63	5.17	Oh
	13	18.8	11168.70	324.58	11493.28	5.23	Oh
	19	18.4	11192.90	336.44	11529.34	5.24	Oh
	25	17.5	10809.58	326.26	11135.84	5.15	Oh

## معقدات الكوبلت (II):-

يملك أيون الكوبلت (II) نظام ( $d^7$ ) عالي البرم ثلاثة إلكترونات منفردة لها الترتيب الألكتروني الخارجي لثمانى السطوح ( $t_2g^5 eg^2$ ) (Bailar, 1973)، وان لمعقدات الكوبلت (II) المحضرة (2,8,14,20,26) عزوماً مغناطيسية تتراوح بين (4.49-4.65 B.M) وهي أكبر من القيمة النظرية (3.87B.M)، بذلك تتفق مع قيمة العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح عالية البرم، والزيادة الملاحظة في قيمة العزم المغناطيسي تعود لوجود المساهمة الأوربتالية من الدرجة الأولى (Lever,1968) ويتفق مع ما منشور في البحوث (Siham Al-Khalid Al-Adilee And 2017) Muhanaa , Abbas Al-Khafagy, 2018) (Shaimaa Adnan, Jarad *et al.*, 2010)، وكما موضح في الجدول (8) .

الجدول (8) : نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات الكوبلت (II) درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) .

المعقدات	رقم المعقد	الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية المولارية $\chi_M \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدائيا مغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff}$ (B.M)	البنية
Co	2	14.50	8763.22	322.94	9086.16	4.65	Oh
	8	11.60	8480.52	390.63	8871.15	4.59	Oh
	14	14.40	8343.64	316.99	8660.63	4.54	Oh
	20	13.90	8247.14	334.71	8581.85	4.52	Oh
	26	13.80	8174.43	318.67	8493.10	4.49	Oh

## معقدات النيكل (II):-

معقدات النيكل (II)، ذوات نظام أيون النيكل (II)  $d^8$  التي تمتلك الترتيب الألكتروني ( $t_2g^6 eg^2$ )، لها قيم عزم مغناطيسي تتراوح ما بين (2.93-3.30 B.M) التي تعود إلى وجود إلكترونين منفردين في نظام ( $d^8$ ) ففي المعقدات ثمانية السطوح لا توجد مساهمة أوربتالية وعليه فإن العزم المغناطيسي (برم فقط) (N.Singh,1989). أما في حالة رباعي السطوح فإن وجود المساهمة الأوربتالية يكون مصدراً لإرتفاع قيمة العزم إلى (4.00B.M.) (Verma,1997)، أعطت معقدات النيكل (II) المحضرة (3,9,15,21,27) عزما مغناطيسياً يتراوح ما بين (3.09-3.15 B.M)، وهذه القيم تتفق مع معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح وهذا يتفق مع ما هو منشور في البحوث أن

(Mohammed.Shafeeulla.etal.,2017)، (Jarad *etal.*,2010) الجدول (9) يبين نتائج

قياس العزم المغناطيسي لمعدّات النيكل ثمانية السطوح .

الجدول (9): نتائج القياسات المغناطيسية للمعدّات النيكل (II) المحضرة عند درجة حرارة (25°C)

المعدّات	رقم المعدّ	الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية المولارية $\chi_M \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدائيا مغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff}(B.M)$	البنية
Ni	3	6.40	3853.18	322.94	4176.12	3.15	O.h
	9	5.00	3650.00	390.63	4040.63	3.10	O.h
	15	6.40	3693.24	316.99	4010.23	3.09	O.h
	21	6.10	3714.90	334.71	4049.61	3.10	O.h
	27	6.50	3796.53	326.26	4122.79	3.13	O.h

معدّات النحاس (II):-

معدّات النحاس (II) ذات نظام  $d^9$  التي تمتلك الترتيب الألكتروني ( $t_2g^6 eg^3$ ) تظهر عزمًا مغناطيسيًا تتراوح ما بين (1.70-2.0 B.M) فهي بارامغناطيسية وذلك لوجود إلكترون واحد (Massey,1975)، أظهرت معدّات النحاس (II) سداسية التناسق المحضرة (4,10,16,22,28) عزمًا مغناطيسيًا يتراوح بين (1.97-2.06B.M) وهذا يدل على إتخاذ هذه المعدّات بنية ثمانية السطوح إن ارتفاع عدد من القيم عن قيمة العزم المغناطيسي برم فقط لأيون النحاس (1.73B.M) يمكن أن يعزى إلى وجود الاقتران برم-أوربيتال (Spin-Orbital Coupling) إذ يُلاحظ هذا الارتفاع عادة في معدّات النحاس (II) الحاوية على أوامر أيونية أوتساهمية ضعيفة بين أيون النحاس (II) والليكاند وتتفق هذه القيم مع قيم معدّات النحاس (II) التي تمتلك بنية ثمانية السطوح المشوه، (Jarad *etal.*,2010)، (Ivan M Shaker *etal.*,2016) (Sanaa M. Emam *etal.*,2017).

الجدول (10): نتائج القياسات المغناطيسية لمعدّات النحاس (II) المحضرة عند درجة حرارة (25°C)

المعدّات	رقم المعدّ	الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية المولارية $\chi_M \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	معامل التصحيح الدائيا مغناطيسي $D \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$ (c.g.s.u)	العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff}(B.M)$	البنية
Cu	4	2.20	1335.40	322.94	1658.34	1.98	O.h
	10	1.90	1400.43	390.63	1791.63	2.06	O.h
	16	2.30	1338.73	316.99	1655.72	1.98	O.h
	22	2.40	1430.59	328.85	1759.44	2.04	O.h
	28	2.30	1313.43	318.67	1632.10	1.97	O.h

أما بالنسبة لمعقدات الخارصين (II) فجميعها دايامغناطيسية لإمتلاكها أوربيتال،  $(3d^{10})$  الممتلئ (Qatto and Yamal, 1993) والأشكال الفراغية للمعقدات المحضرة هي (5,11,17,23,29)، ومن المتوقع أن تأخذ شكل ثمانية السطوح، بالاعتماد على التحاليل الكيماوية والقياسات الفيزيائية الأخرى (khalid j. Al-adilee adnan, 2017).

وكذلك معقدات الزئبق فجميعها دايامغناطيسية لأمتلاكها أوربيتال  $(5d^{10})$  ممتلئ والأشكال الفراغية للمعقدات، المحضرة (6,12,18,24,30) ومن المتوقع أن تأخذ شكل ثماني السطوح بالاعتماد على التحاليل الكيماوية والقياسات الفيزيائية الأخرى (MohammedShafeeullaetal.,2017).

### 5.3 الأطياف الألكترونية: Electronic Spectra

معظم معقدات العناصر الانتقالية ملونة (Sutton, 1968)، لذا فهي تُظهر إمتصاصات عند أطوال موجية معينة في المنطقة المرئية، من الطيف وهذه الامتصاصات ترافقها، عادة إمتصاصات أخرى في المنطقة تحت الحمراء القريبة وفوق البنفسجية المجاورة لها، ويعود سبب الاهتمام والتركيز في السنوات الأخيرة على كيمياء معقدات العناصر الانتقالية إلى التطور في النظريات الناجحة في تفسير هذه الخواص التي ترتبط بمركبات الفلزات الحاوية على أوربيتالات، (d) الممتلئة جزئياً، إذ يمكن تفسير ألوان المعقدات وخواصها المغناطيسية استناداً إلى هذه النظريات ، ويمكن ان تعزى الامتصاصات في الأطياف الألكترونية إلى:

#### 1.5.3 أطياف الليكاند : Ligand spectra

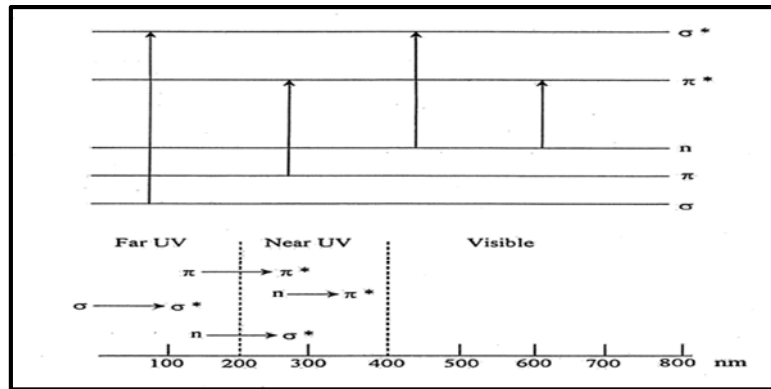
توجد أربعة أنواع من امتصاص الليكاند نتيجة الانتقالات الآتية (Nicholls, 1973):

1. انتقالات  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  : وتحصل في المركبات المشبعة التي لاتحتوي على ذرات غير متجانسة، ويحتاج مثل هذا الانتقال الإلكتروني إلى طاقة عالية ، ومن الأمثلة على هذه المركبات الالكانات.

2. انتقالات  $n \rightarrow \sigma^*$  : وتحصل في المركبات المشبعة التي تحتوي على ذرات غير متجانسة حاملة لزوج إلكترون منفرد غير مشترك في التآصر مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت او الهالوجينات. ، ويحتاج مثل هذا الانتقال إلى طاقة عالية، ومن الأمثلة على هذه المركبات الكحولات والأمينات وهاليدات الألكيل.

3. انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  : وتحصل في المركبات غير المشبعة التي تحتوي على أصرة مزدوجة أو ثلاثية مشتركة معها ذرة غير متجانسة حاملة لزوج إلكترونات منفرد غير مشترك في التآصر أو مقترنة مع الأصرة المزدوجة ويحتاج هذا الإنتقال إلى طاقة أقل من طاقة الانتقال  $\sigma \rightarrow \pi$  : ومن الأمثلة على هذا النوع المركبات الحاملة لمجموعة  $C=N$  مثل مشتقات البيريدين والألدهيدات والكيونات.

4. انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  : وتحصل في المركبات غير المشبعة التي تحوي على أوأصر مزدوجة أو ثلاثية ، ومن الأمثلة على هذه المركبات الاوليفينات والدايينات والأنظمة الأروماتية (Banwell,1975) ويمكن توضيح هذه الإنتقالات في الشكل (34).



الشكل (34): الانتقالات الألكترونية لطيف الأشعة فوق البنفسجية

### 2.5.3 أطياف انتقال الشحنة (Al-Mukhtar,1988): Charge Transfer Spectra

وهي الأطياف التي تمثل انتقالات ألكترونية بين الفلز والليكاند لتقارب محيط ذرة الفلز والليكاند والتآصر بينهما، وعلى العموم تعد أوربيتالات الفلز مستقبلة للألكترونات أكثر من كونها واهبة وفي مثل هذه الحالة سيكون نقل الشحنة إلى أيون الفلز ( $L \rightarrow M$ ) سهلاً نسبياً كلما كانت حالة تأكسده عالية، والعكس صحيح عند انتقال الألكترون من الفلز إلى الليكاند ( $M \rightarrow L$ ) سيؤدي بالنتيجة إلى (تأكسد الفلز).

### 3.5.3 أطياف (d-d): (d-d) Spectra

وهي أطياف ترتبط أساساً بالفلز الذي يتأثر بوجود الليكاند وتنتج عن إثارة إلكترونات بين مستويين للطاقة يتمثلان كلاهما بأوربيتالات (d) للفلز ومن المعروف أن هذا النوع من الانتقال غير مسموح به حسب قاعدة لابورتا (Laporte Rule)، لذا تكون حزم هذا النوع من الإنتقالات ضعيفة تظهر في المنطقة المرئية من الطيف ، يعتمد الطيف الذي يظهره المعقد على طاقة انحلال المستوي الثانوي (d) وعلى عدد الألكترونات التي تشغلها

الأوربيتالات المذكورة مضافا لها حالة الأكسدة للأيون الفلزي وعدد وأنواع الليكاندات المشاركة في تكوين المعقد والشكل الفراغي له.

### 4.5.3. أطياف الأيون المرتبط بالأيون المعقد (Figgis,1967): Counter-Ion Spectra

يمكن أن توجد أطياف الامتصاص من هذا النوع في العديد من أطياف المعقدات إذ أن الكثير من الأيونات المرتبطة بالأيون المعقد حزم امتصاص يمكن أن يحدث وجودها تداخلاً ومن الأفضل التخلص من هذا التداخل بتغيير الأيون المرتبط وتعيين طيف المعقد . وقد استعملت تقنية طيف الأشعة فوق البنفسجية/المرئية إذ سجل الطيف الألكتروني لليكاندات والمعقدات المحضرة ضمن المدى (200-900 nm) وباستخدام مذيب (DMF) وخلايا الكوارتز التي قطرها (1cm) عند درجة حرارة (25°C) وقد أظهرت الليكاندات حزم رئيسة وكما هو موضح بالجدول (11).

الجدول (11) : قيم الانتقالات الألكتروني لليكاندات المحضرة باستخدام المذيب (DMF)

ليكاندات الأزو	الحزمة الأولى		الحزمة الثانية	
	$\lambda \text{ max}$ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda \text{ max}$ (nm) $n \rightarrow \pi^*$	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
(Azo-pyrim-Ap)	326	30674	356	28089
(Azo-Anthq-Ap)	310	32258	371	26954
(Azo-pyri-Ap)	316	31645	388	25773
(Azo-4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)	311	32154	342	29239
(Azo-Imid-Ap)	306	32679	369	27777

وفيما يأتي مناقشة التراكيب المتوقعة للمعقدات المحضرة في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات الأطياف الألكترونية لهذه المعقدات.

### معقدات الحديد (II) :

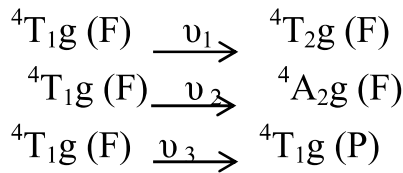
أظهر الطيف الألكتروني لمعقدات الحديد(II) سداسية التناسق (1,7,13,19,25) المحضرة حزم امتصاص في المنطقة ( $11235-11904\text{cm}^{-1}$ ) التي تعزى إلى الانتقال الألكتروني ( ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ) مما يدل على اتخاذ هذه المعقدات شكل ثماني السطوح عالي البرم، في حين ظهرت حزم امتصاص عند مدى ( $27777-37037\text{cm}^{-1}$ )، والتي تدل على حزم انتقال الشحنة (Soliman et al.,2013)(Mukherjee ,2005)، كما في الجدول (12).

الجدول (12): قيم الانتقالات الألكترونية ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات الحديد (II) السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$	حزم انتقال الشحنة
1	11682	27777, 34965
7	11904	28571, 37037
13	11577	28764, 34482
19	11235	28089, 32894
25	11904	27472, 33557

### معقدات الكوبلت (II):

لمعقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق ثمانية السطوح (عالية البرم) تأخذ الترتيب الألكتروني ( $t_2g^5 eg^2$ ) ويظهر لها في الطيف الألكتروني ثلاث انتقالات مسموحة برماً، وهذه الانتقالات هي:



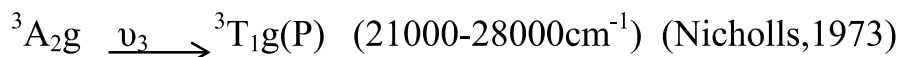
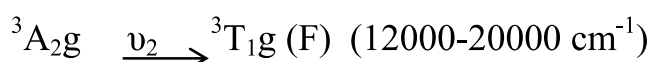
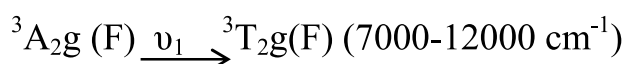
وتظهر حزم ( $\nu_1$ ) في المنطقة ( $7000-10000\text{cm}^{-1}$ ) و ( $\nu_2$ ) تظهر في المنطقة ( $11000-16000\text{cm}^{-1}$ ) و ( $\nu_3$ ) تظهر في المنطقة ( $17000-22000\text{cm}^{-1}$ ) (1968) (Lever, تم قياس الطيف الألكتروني لمعقدات الكوبلت (II) المحضرة (2,8,14,20,26) وقد أعطت حزم امتصاص عند ( $12082-13774\text{cm}^{-1}$ )، ( $17006-19379\text{cm}^{-1}$ ) تعزى هذه الحزم إلى الانتقالات الألكترونية  $\nu_2$  ( ${}^4T_{1g} (F) \rightarrow {}^4A_{2g} (F)$ )، و  $\nu_3$  ( ${}^4T_{1g} (F) \rightarrow {}^4T_{1g} (P)$ ) على التوالي (Jarad *et al.*, 2010)، (Siham Al-Muhanaa , Abbas Al-Khafagy, 2018) أما ( $\nu_1$ ) لم تظهر؛ لأنها خارج مدى الجهاز مما يدل على اتخاذ هذه المعقدات بنية ثمانية السطوح عالي البرم (Khalid j. Al-adilee Adnan, 2017) (Chaulia,2016) (Ivan M Shaker *et al.*, 2016) كما في الجدول أدناه.

الجدول (13): قيم الانتقالات الألكترونية ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعدقات الكوبلت (II) السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF) .

رقم المعقد	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	حزم انتقال الشحنة
2	--	12787	19157	32467
8	--	12626	18050	30212
14	--	12919	17006	30120
20	--	12082	19230	32258
26	--	13774	19379	33112

### معدقات النيكل (II):

ان معدقات النيكل (II) سداسية التناسق تكون معدقات ثمانية السطوح وينقسم تيرم الحالة المستقرة لأيون النيكل (II) الحر في ثمانية السطوح إلى تيرمات ثلاثية وتترتب بحسب زيادة طاقتها ، لذلك نتوقع ثلاثة انتقالات ألكترونية مسموحة برماً ، وهي كما يأتي :



لقد أثبت الطيف الألكتروني لمعدقات النيكل (II) المحضرة (3,9,15,21,27) وجود

ثلاث حزم امتصاص عند المواقع ( $11135-11737 \text{ cm}^{-1}$ ) ، ( $13440 - 16891 \text{ cm}^{-1}$ ) ،

( $21645-22727 \text{ cm}^{-1}$ ) والتي تعزى إلى حزم الامتصاص ( $\nu_1$ ) و ( $\nu_2$ ) و ( $\nu_3$ ) على التوالي،

كما في الجدول (14) وإن مواقع حزم الإمتصاص هذه تتفق مع معدقات النيكل (II)

ثمانية السطوح (Chaulia,2016) (Khalid j. Al-adilee Adnan,2017)

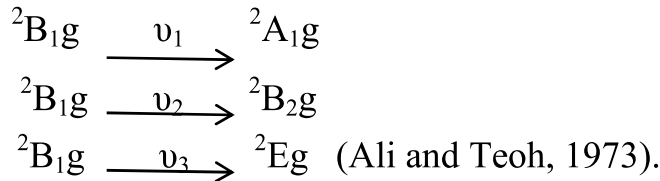
(Mohammed Shafeeulla *et al.*, 2017).

الجدول(14): قيم الانتقالات الالكتروني ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات النيكل (II) السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^3\text{A}_2\text{g} \rightarrow {}^3\text{T}_2\text{g}$ ( $\nu_1$ )	${}^3\text{A}_2\text{g} \rightarrow {}^3\text{T}_1\text{g}$ ( $\nu_2$ )	${}^3\text{A}_2\text{g} \rightarrow {}^3\text{T}_1\text{g(P)}$ ( $\nu_3$ )	حزم انتقال الشحنة C.T
3	11235	13888	22624	34013
9	11235	13440	22727	32051
15	11135	15625	22123	32467
21	11135	16891	21186	28409
27	11737	14204	21645	31250

### معقدات النحاس (II):

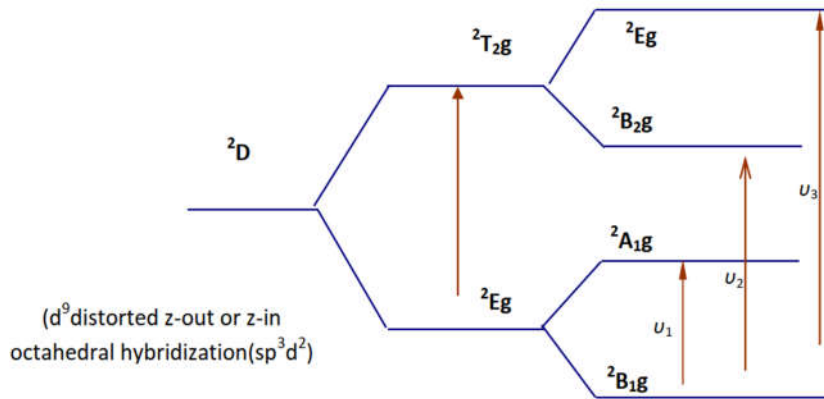
يظهر الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس(II) سداسية التناسق ثمانية السطوح حزمة امتصاص عريضة بحدود ( $16000-20000 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود إلى تجمع انتقالين أو ثلاثة انتقالات هي :



تم قياس الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس(II) سداسية التناسق المحضرة (4,10,16,22,28) إذ أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات النحاس (II) ذات الالوان الخضراء الغامقة ، قمم امتصاص مفردة عريضة في المنطقة (666-608nm) ( $15077 - 16447 \text{ cm}^{-1}$ ) عرض القمة يدل على ثلاث انتقالات ألكترونية والتي ذكرت في أعلاه ، والتي تكون متشابهة في الطاقة وتعطي ارجاعاً لحزمة امتصاص عريضة واحدة فقط هي  ${}^2\text{Eg} \rightarrow {}^2\text{T}_2\text{g}$ ، عرض القمة ربما بسبب تأثير جان تيلر ،كل هذه البيانات اقترحت شكل ثماني السطوح المشوهة لجميع أيونات معقدات النحاس وهذا يتفق مع منشور في البحوث (Jarad *etal.*,2010) (Khalid j. Al-adilee Adnan,2017) (Chaulia,2016) الجدول (15) وكما موضح في الشكل.

الجدول (15): قيم الانتقالات الإلكترونية ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات النحاس (II) السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$	حزمة انتقال الشحنة
4	15151	32467
10	15625	28571
16	15077	28590
22	16077	28735
28	16447	27027



الشكل (35) الانتقالات الإلكترونية لمعقدات ( $d^9$ ) ثمانية السطوح المشوهة.

معقدات الخارصين والزنبيق (II):

أما بالنسبة لمعقدات الخارصين (II) والزنبيق (II) المحضرة فجميعها مركبات دايامغناطيسية لامتلاكها أوربيتال  $d^{10}$  الممتلئ، قيست الاطياف الالكترونية لمعقدات الخارصين (II) المحضرة (5,11,17,23,29)، تم قياس جميع المعقدات، إذ أعطت حزم امتصاص بحدود ( $29576-35960 \text{ cm}^{-1}$ ) (Gehad G. Mohamed *etal.*,2020)، (Mohammed Shafeulla *etal.*,2017) وتم قياس الطيف الإلكتروني لمعقدات الزنبيق (II) المحضرة (6,12,18,24,30)، وقد أعطت حزم امتصاص بحدود ( $29762-36230 \text{ cm}^{-1}$ ) (Rahim.T.Mehdi.,2005)، (Al-Muhanaa , Abbas Al-Khafagy, 2018) وتمثل هذه الامتصاصات أطياف نقل الشحنة. إذ ان انتقالات المعقدات قد تزاح إلى اطوال موجية اقل من أطياف الليكاندات، مشيرة إلى تكوين المعقدات. وقد تتخذ بنية ثمانية السطوح (Khalid J. AL-Adilee,2017)، الجدول (16)، الجدول (17).

الجدول (16-17): قيم أطيف انتقال الشحنة ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات الخارصين (II) والزنبيق السداسية التناسق باستخدام مذيب (DMF)

رقم المعقد	قيم أطيف انتقال الشحنة ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات الخارصين (II) Zn(II)
5	31044,35960
11	31255,30687
17	29576, 33176
23	30443,33309
29	33360 , 35710
رقم المعقد	قيم أطيف انتقال الشحنة ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمعقدات الزنبيق (II) Hg (II)
6	30480 , 36230
12	30488, 35979
18	29762 , 30488
24	33362 , 35719
30	33220 , 35712

### 6.3 أطيف الأشعة تحت الحمراء: Infrared Spectra

نظراً للإهتمام البالغ في طيف الأشعة تحت الحمراء في تحديد الجهات التناسقية في الليكاندات ومعقداتها، لذا فقد كانت موضوعاً للعديد من البحوث والدراسات ولا تزال إلى وقتنا هذا (Silverstein *et al.*, 1981)، عند تحضير المعقدات تنشأ أواصر تناسقية جديدة بين الليكاند والأيون الفلز قد تعمل على تغيير التركيب الإلكتروني (Electronic Structure) والمستوى الطاقى (Energy, Level) والتماثل (Symmetry) في الليكاندات (Cotton, 1980)، وبعدها في الأطيف الاهتزازية للمعقدات، العديد من العوامل التي تؤثر في الاهتزاز الامتطاطي للمعقدات وهي طبيعة المجاميع سواء أكانت على الكاربون أم النتروجين أم على كليهما، الحالة الفيزيائية للمركب وايضاً الأواصر الهيدروجينية والتركيب وقوة الأصرة التناسقية والتناظر في جزيئة المعقد، كل تلك العوامل تحدث تأثير في الطيف الاهتزازي (Nakanishi, 1962).

إذ تم تشخيص مواقع الحزم في أطيف المعقدات بالرجوع على ما هو متوفر في الادبيات حول مواقع حزم الكاربونيل (Chaulia, 2016) والأزو الجسرية (-N=N-)، (Mohammed.Shafeulla.etal., 2017)،

(KhalidJ.AL-Adilee2017)، إذ يلاحظ في الأشكال (37,39,41,43) الحزم في أطيايف المعقدات الفلزية قد عانت من تغيرات في الشدة والموقع إذا ما قورنت مع حزم الليكاندات الخمس المحضرة (Azo-pyrim-Ap) (Azo-Anthq-Ap) (Azo-pyri-Ap) (Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)، (Azo-Imid-Ap) والموضحة في الأشكال (36,38,40,42,44) بالإضافة إلى ذلك حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم وأن هذه التغيرات الحاصلة دليل على حدوث التناسق وتكوين المعقدات التناسقية. سُجِّلت أطيايف الأشعة تحت الحمراء (I.R) لليكاندات والمعقدات المحضرة ضمن المدى (400-4000cm<sup>-1</sup>) وتبين الجداول (18-22) قيم الحزم ومواقعها في الأطيايف المسجلة، إذ تم تشخيص حزم الامتصاص لليكاندات الحرة وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم.

### 1.6.3 أسلوب تناسق الليكاندات العضوية

1- التردد الامتطاوي لمجموعة  $\nu$  (C=N).

2- التردد الامتطاوي لمجموعة  $\nu$  (-N=N-).

3- التردد الامتطاوي لمجموعة  $\nu$  (C=O).

4- التردد الامتطاوي لمجموعة  $\nu$  (C-N=N-C).

#### 1- التردد الامتطاوي لمجموعة $\nu$ (C=N)

أظهر قياس طيف (IR) التردد الامتطاوي لمجموعة الأزوميثان  $\nu$  (C=N) لجميع الليكاندات المحضرة عند المدى (1575-1582cm<sup>-1</sup>) هذه المجموعة في الليكاندات الحاوية على حلقات غير متجانسة Heterocyclic ring في كل من الليكاند (Azo-pyrim-Ap)، (Azo-pyri-Ap)، (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)، (Azo-Imid-Ap) على التوالي، وبقيت مواقع هذه الحزم ثابتة تقريبا في أطيايف المعقدات (1573-1582 cm<sup>-1</sup>) مما يدل على عدم اشتراكها في التناسق (Basheer *et al.*, 2014).

#### 2- التردد الامتطاوي لمجموعة $\nu$ (-N=N-)

تعد هذه الحزم مهمة في دراسة أطيايف ليكاندات الأزو؛ لأنها تشكل موقع تناسق مهم في هذه الليكاندات، ومن خلال الدراسات التي قام بها الكثير من الباحثين بدراسة أطيايف الأشعة تحت الحمراء لمثل هذا النوع من الليكاندات والتي تم التأكيد فيها على أن حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى (1476-1514cm<sup>-1</sup>) (Kantha Rao., 2103) تعود إلى الاهتزاز

الامتطاطي لهذه الآصرة، وقد أظهرت أطيايف الليكاندات المحضرة حزماً متوسطة تقع بين ( $1487-1490\text{cm}^{-1}$ ) تعود إلى المط الاهتزازي لآصرة (-N=N-) الجسرية، وقد انحرقت هذه الحزم في المعقدات إلى ترددات أوطأ ضمن المدى ( $1412-1445\text{cm}^{-1}$ ) مما يدل على تناسق هذه المجموعة مع الفلز (Shaker *et al.*, 2016).

### 3- التردد الامتطاطي لمجموعة (C=O)

أظهرت دراستنا التردد الامتطاطي لمجموعة كاربونيل الكيتونية العائدة للحلقة الخماسية للبيرازول (Antipyrine)، في المنطقة ( $1675-1677\text{cm}^{-1}$ ) لجميع لليكاندات المحضرة ( $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5$ )، وعند الارتباط مع الفلزات ازبحت هذه الحزمة نحو التردد الواطئ إذ ظهرت ضمن المدى ( $1630-1657\text{cm}^{-1}$ )، (Mahmoud Najim Al-Jibouri, 2014)، (LaylaAli.Mohammed *etal*,2020) (Mohammed Shafeeulla *etal.*,2017).

### 4- التردد الامتطاطي لمجموعة (C-N=N-C) :

ظهر في طيف الليكاندات حزم على شكل كتف لحزمة الأزو مابين ( $1320-1365\text{cm}^{-1}$ ) تعود إلى التردد الاهتزازي لهذه المجموعة (Shaker *et al.*, 2016)، وقد عانت هذه الحزم من انحرافات واضحة نحو المجال الأعلى أو الأوطأ ( $1321-1373\text{cm}^{-1}$ ) مما يدل على تناسق ذرة النتروجين مع الفلز، اظهر الليكاند الخامس حزمة ( $3368\text{cm}^{-1}$ ) عائدة لحزمة (NH) لحلقة (Imidazole) وظهرت هذه الحزمة في المعقدات عند المدى ( $3360-3365\text{cm}^{-1}$ ) دلالة على عدم تناسق هذه الحزمة مع الأيون الفلزي (Al-Muhanaa, 2018).

### 2.6.3 أسلوب تناسق الليكاندات اللاعضوية :

- 1- التردد الامتطاطي لمجموعة ( $\nu$  (H<sub>2</sub>O)).
- 2- التردد الامتطاطي لمجموعة ( $\nu$  (M-O)) و التردد الامتطاطي لمجموعة ( $\nu$  (M-N)).
- 3- التردد الامتطاطي لمجموعة ( $\nu$  (M-Cl)).

#### 1- التردد الإمتطاطي لمجموعة (H<sub>2</sub>O):

تظهر حزم التآرجح (Rocking) في المعقدات المائية عند ( $751-789\text{cm}^{-1}$ ) للأملاح اللاعضوية للماء المتناسق كذلك أوضح عدد من الباحثين (S.N. Chaulia,2016) أن وجود ماء التبلور بتشخيص حزمة عريضة وضعيفة تشمل المدى ( $3200-3450\text{cm}^{-1}$ )، وحدد

باحثون آخرون المنطقة ( $3200-3400\text{cm}^{-1}$ ) للماء المتناسق (El-Sayed *et al*, 1997) أظهرت بعض المعقدات المحضرة والحاوية على الماء حزم امتصاص عريضة في المدى ( $3274-3378\text{cm}^{-1}$ ).

## 2- الحزم العائدة لارتباط فلز- ليكاند $\nu$ (M-O) ، $\nu$ (M-N) :

إن الحزم العائدة لارتباط الفلز مع المجاميع الفعالة في هذا الليكاند تقع ضمن المدى ( $400-600\text{cm}^{-1}$ ) وإن دراسة هذه الحزم له أهمية كبيرة. إن سبب ظهور حزم امتصاص هذا النوع من الأواصر في منطقة التردد الواطئ يعود إلى الكتلة الثقيلة للأيون الفلزي.

لقد أشارت الدراسات (Shaker *et al.*, 2016) إلى أن حزم إمتطاط الأصرة (M-O) تقع في المنطقة المحصورة بين ( $500-600\text{cm}^{-1}$ ) وهذا يتفق مع ما بينه (Nakamoto.,1970)، في حين بين (Betteridge and John.,1973) ان حزم الاواصر (M-N) تظهر في المنطقة ( $400-600\text{cm}^{-1}$ ) وتكون ضعيفة ، لقد أظهرت أطيايف جميع المعقدات المحضرة حزما جديدة متفاوتة الشدة في المنطقة ( $505-590\text{cm}^{-1}$ )، وقد شخصت الحزم الجديدة على أنها ارتباطات (M-O) (Emam *etal.*,2017)، للمجموعة الكيتونية .

## 3- أسلوب تناسق أيون الكلور $\nu$ (M-Cl) :

تُعد الأيونات السالبة للهالوجينات (أيون الكلوريد  $\text{Cl}^-$ ) من الليكاندات اللاعضوية المعروفة في الكيمياء التناسقية إذ بينت الأدبيات أن الترددات الامتطاطية لأصرة (M-Cl) تقع في المنطقة الطيفية ما بين ( $200-350\text{Cm}^{-1}$ ) (Nakanishi,1964). ولما كان الجهاز المستخدم للقياس يعمل عند المدى ( $400-4000\text{cm}^{-1}$ ) لذا لايمكن ملاحظة الحزم العائدة لأيونات الكلور المرتبطة تساهمياً مع الذرة الفلزية أي الواقعة داخل الكرة التناسقية ، إلا أنه تم التأكد من وجودها داخل الكرة التناسقية بعد هضم المعقدات، وترسيب الكلور فيها باستعمال نترات الفضة الذي ظهر على شكل راسب أبيض نتيجة تكون كلوريد الفضة (Vogel, 1989)، أما الكلور الأيوني الموجود خارج الكرة التناسقية يظهر حزم امتصاص عند ( $570-600\text{cm}^{-1}$ ) (Bridson , 2003)، (Emam *et al.*, 2017) بناء على هذه النتائج ومن خلال قياس التوصيلية الكهربائية المولارية، واعتماداً على القياسات المغناطيسية والأطيايف الألكترونية يمكن استنتاج البنية الفراغية المتوقعة للمعقدات.

الجدول (18): يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) للليكاند (Azo-pyrim-Ap)  $L_1$  ومعقداته  $(\text{cm}^{-1})$ .

Group	Ligand-1-	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Hg(II)
$\nu$ OH	--	3274	--	--	--	--	--
$\nu$ C=O	1677	1637	1650	1630	1636	1632	1637
$\nu$ C=N	1582	1575	1584	1576	1580	1578	1579
$\nu$ C-H Aromatic	3045	3059	3060	3097	3090	3060	3060
$\nu$ N=N	1490	1429	1427	1429	1422	1425	1427
$\nu$ ( C-N=N-C)	1320	1373	1366	1366	1350	1330	1323
$\nu$ (M-O)	--	577	527	526	577	557	546
$\nu$ (M-N)	--	498	434	431	434	438	431

الجدول (19): يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) للليكاند (Azo-Anthq-Ap)  $L_2$  ومعقداته  $(\text{cm}^{-1})$ .

Group	Ligand-2-	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Hg(II)
$\nu$ OH	--	3378	--	--	--	--	--
$\nu$ C=O	1677	1652	1652	1652	1636	1637	1632
$\nu$ C=N	1583	1576	1576	1576	1580	1582	1578
$\nu$ C-H Aromatic	3045	3041	3097	3097	3070	3049	3070
$\nu$ N=N	1490	1430	1429	1429	1422	1412	1422
$\nu$ ( C-N=N-C)	1349	1364	1378	1378	1326	1321	1328
$\nu$ (M-O)	--	522	505	505	570	589	540
$\nu$ (M-N)	--	483	447	447	438	492	438

الجدول (20): يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) للليكاند (Azo-pyri-Ap)  $L_3$  ومعقداته  $(\text{cm}^{-1})$ .

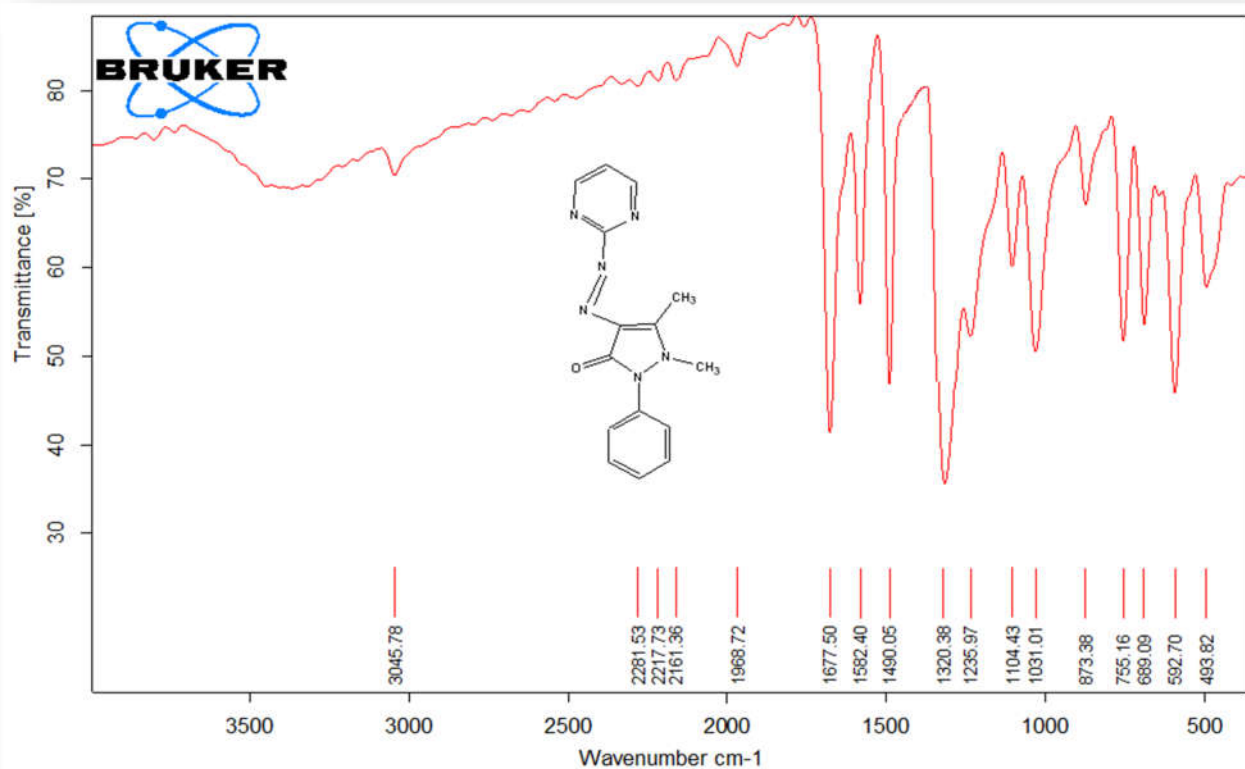
Group	Ligand-3-	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Hg(II)
$\nu$ OH	--	3274	--	--	--	--	--
$\nu$ C=O	1677	1637	1652	1655	1657	1647	1650
$\nu$ C=N	1575	1575	1570	1579	1578	1580	1578
$\nu$ C-H Aromatic	3059	3040	3088	3047	3048	3050	3048
$\nu$ N=N	1487	1436	1424	1428	1430	1432	1436
$\nu$ ( C-N=N-C)	1365	1321	1344	1362	1364	1352	1368
$\nu$ (M-O)	--	577	525	528	525	530	515
$\nu$ (M-N)	--	498	440	432	431	432	404

الجدول (21) : يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) للليكاند  $L_4$  (Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) ومعقداته ( $\text{cm}^{-1}$ ).

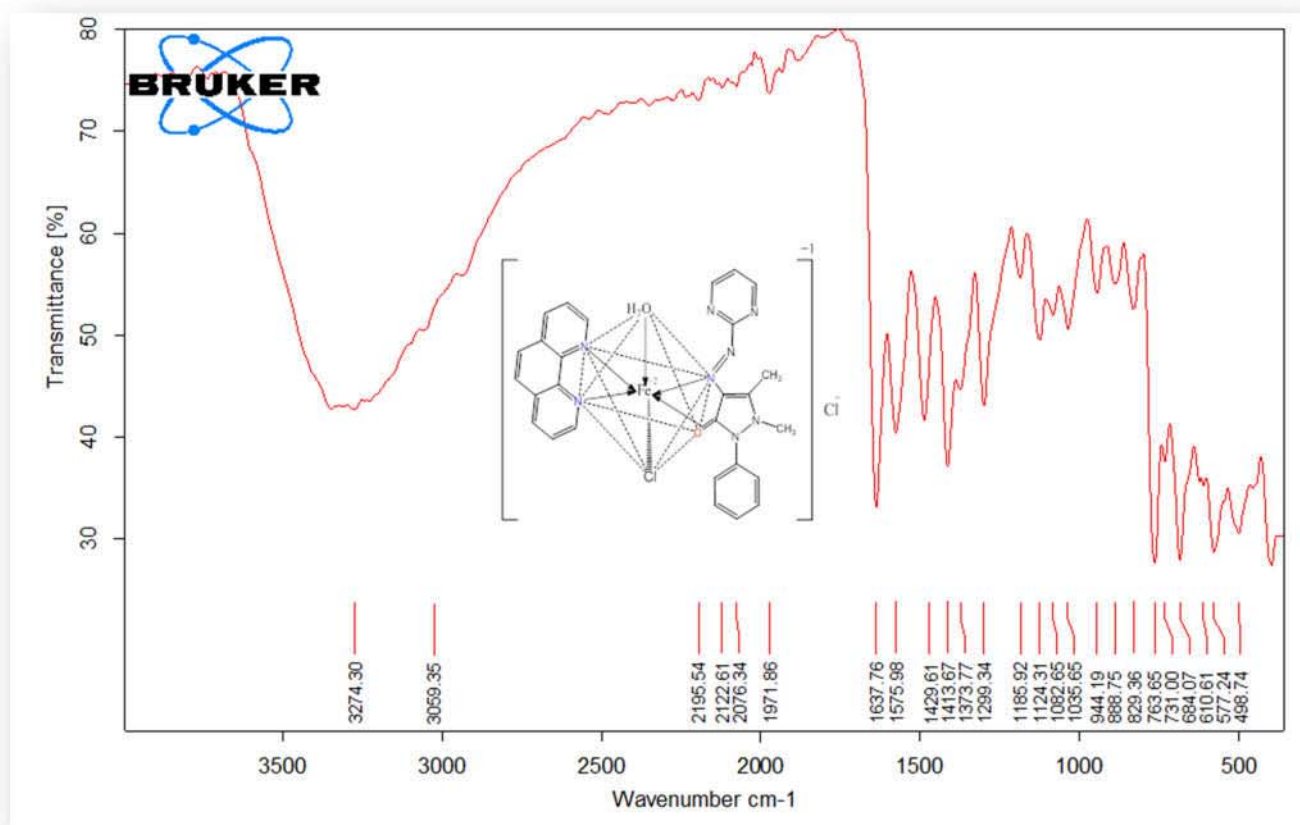
Group	Ligand-4-	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Hg(II)
$\nu$ OH	--	3378	3360	3370	--	--	--
$\nu$ C=O	1675	1652	1652	1638	1637	1639	1630
$\nu$ C=N	1581	1576	1576	1582	1582	1580	1581
$\nu$ C-H Aromatic	3046	3060	3090	3045	3041	3040	3047
$\nu$ N=N	1489	1430	1429	1437	1427	1422	1427
$\nu$ ( C-N=N-C)	1365	1318	1338	1322	1318	1324	1328
$\nu$ (M-O)	--	522	576	590	592	570	562
$\nu$ (M-N)	--	483	477	487	493	473	483

الجدول (22) : يبين قيم الترددات المهمة في طيف (IR) للليكاند  $L_5$  (Azo-Imid-Ap) ومعقداته ( $\text{cm}^{-1}$ ).

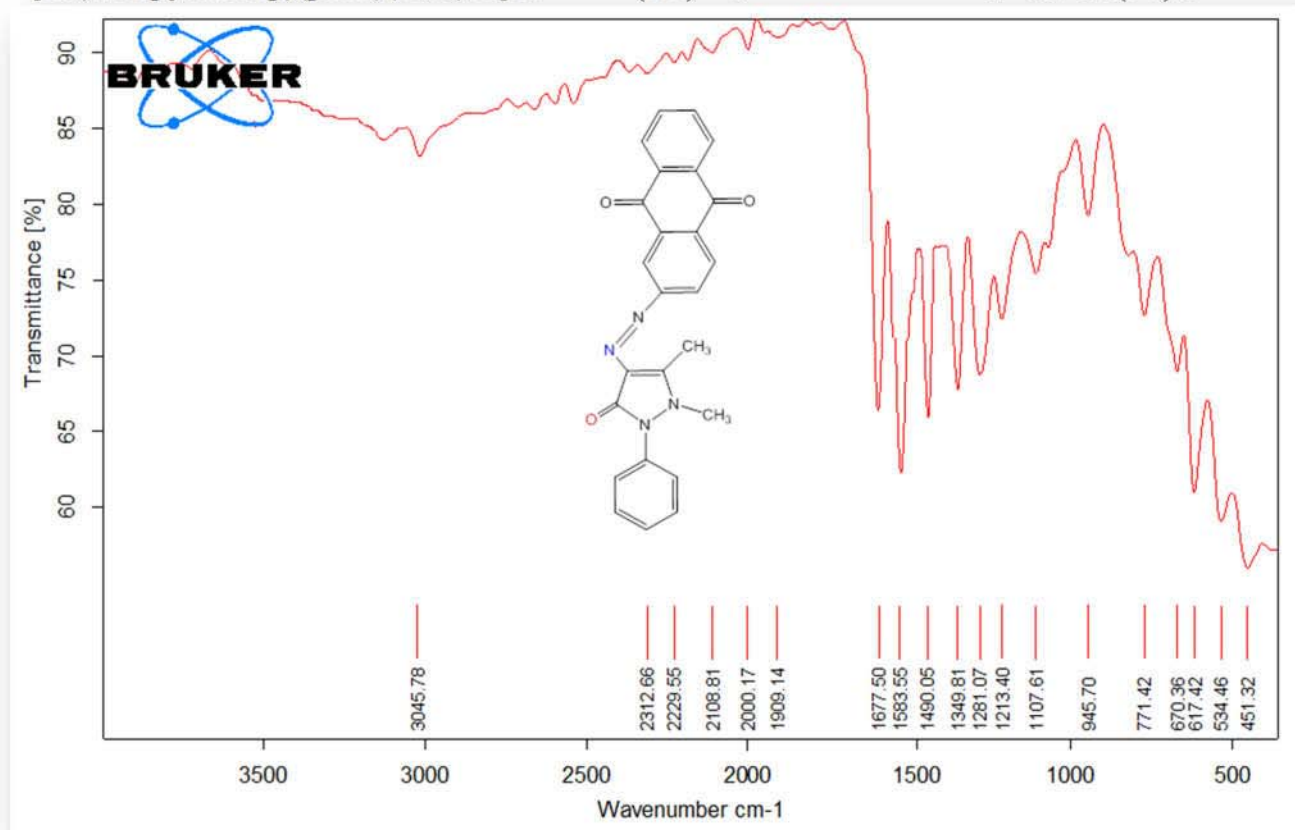
Group	Ligand-5-	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Hg(II)
$\nu$ OH	--	3340	--	3357	--	--	--
$\nu$ NH	3368	3360	3345	3365	3365	3362	3366
$\nu$ C=O	1677	1640	1638	1637	1638	1637	1637
$\nu$ C=N	1582	1583	1572	1581	1682	1573	1579
$\nu$ C-H Aromatic	3045	3040	3040	3046	3059	3049	3046
$\nu$ N=N	1490	1427	1421	1445	1427	1426	1428
$\nu$ ( C-N=N-C)	1365	1321	1326	1322	1349	1342	1329
$\nu$ (M-O)	--	588	555	589	507	529	525
$\nu$ (M-N)	--	486	465	487	437	432	429



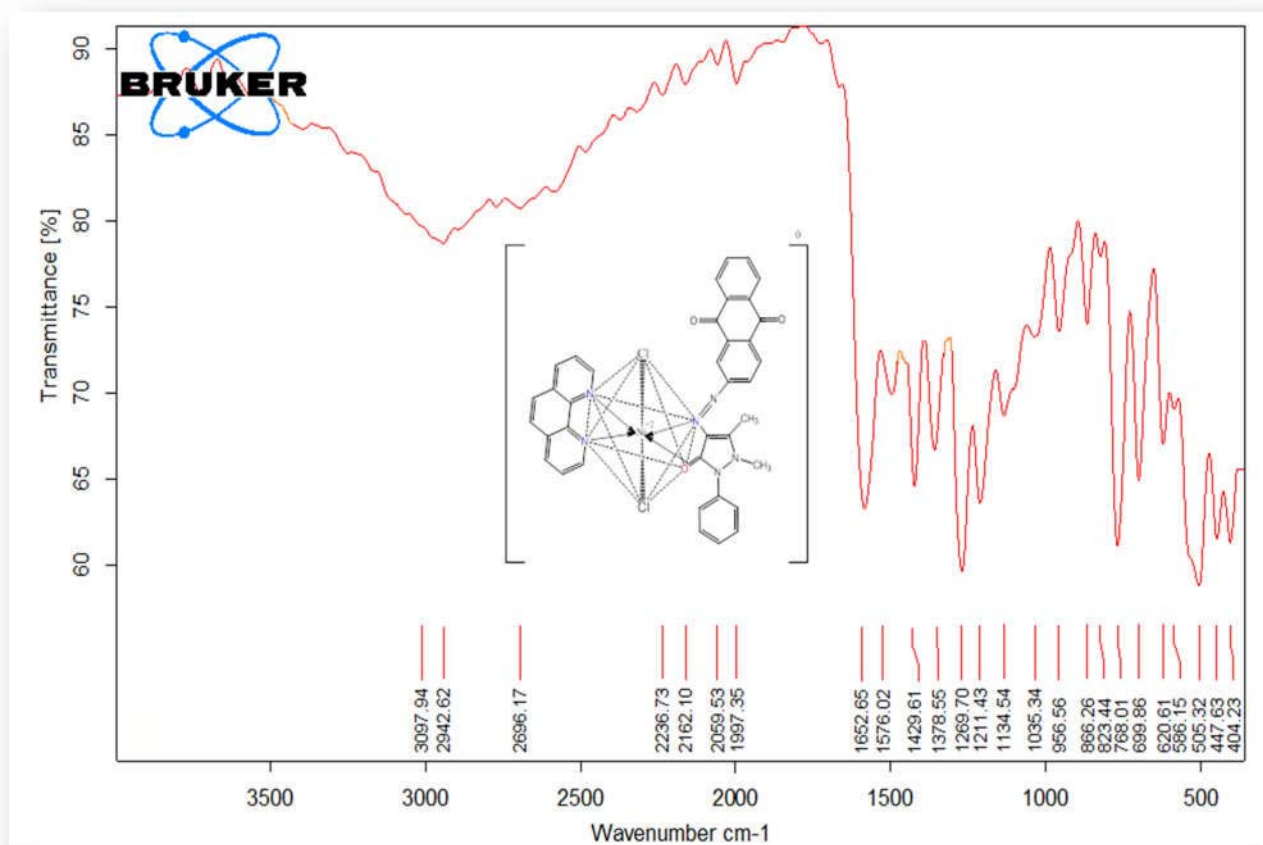
الشكل (36): يظهر طيف الأشعة تحت (IR) الحمراء للليكاند Azo-pyrim-Ap



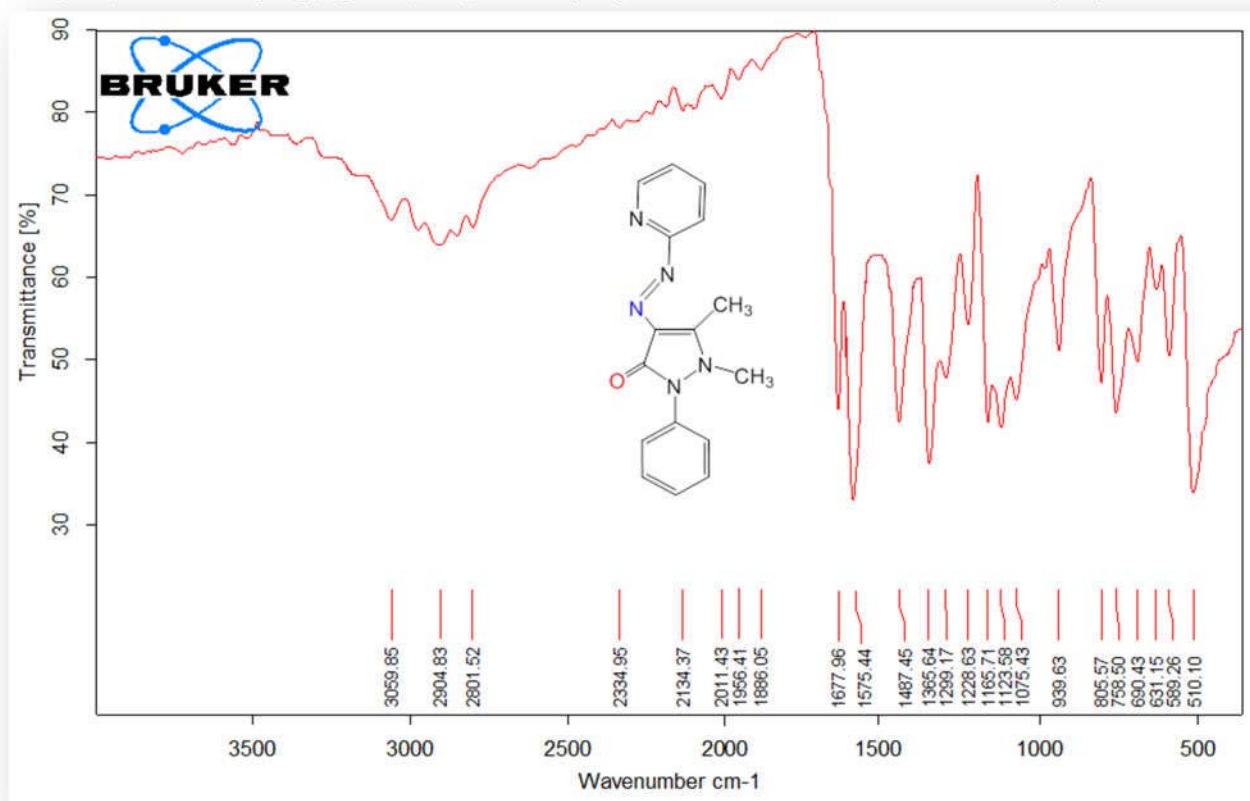
الشكل (37): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[Fe(Azo-pyrim-Ap)(phen)(H_2O)Cl]Cl$



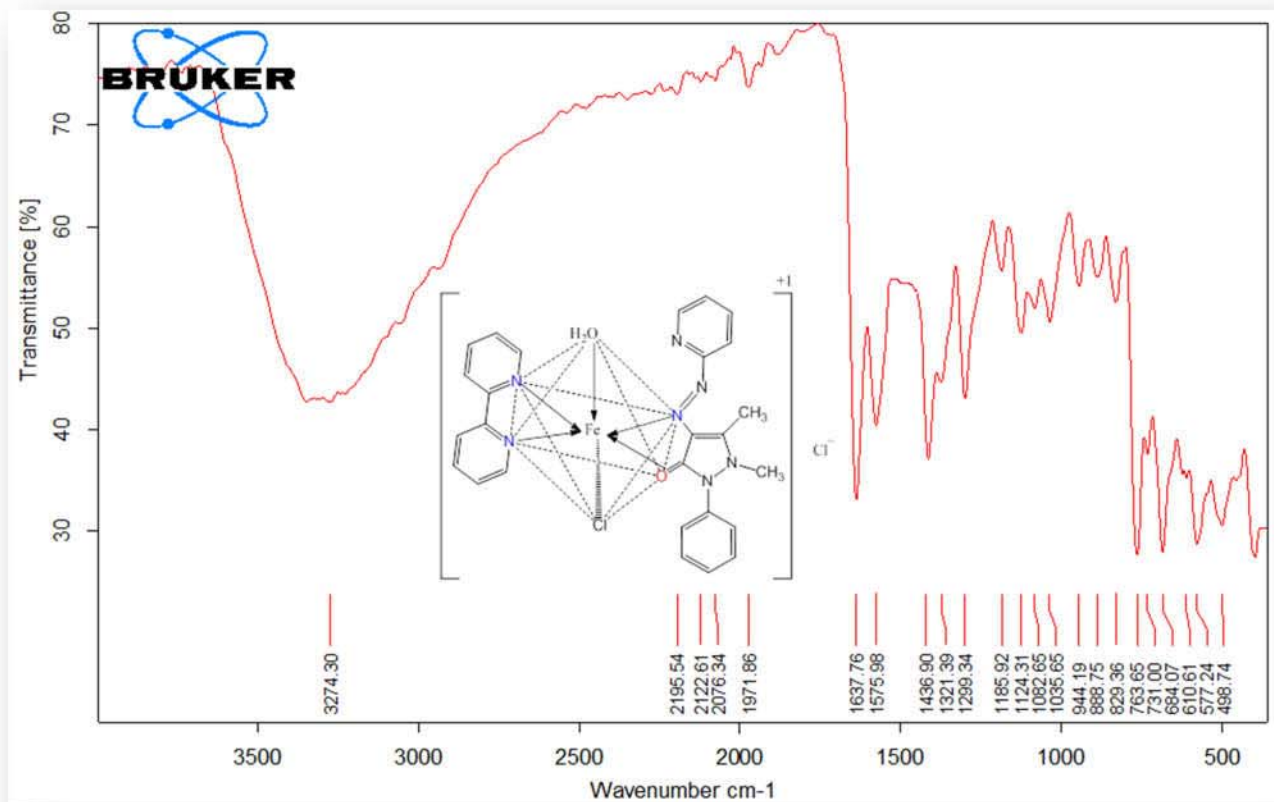
الشكل (38): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للليكاند (Azo-Anthq-Ap)



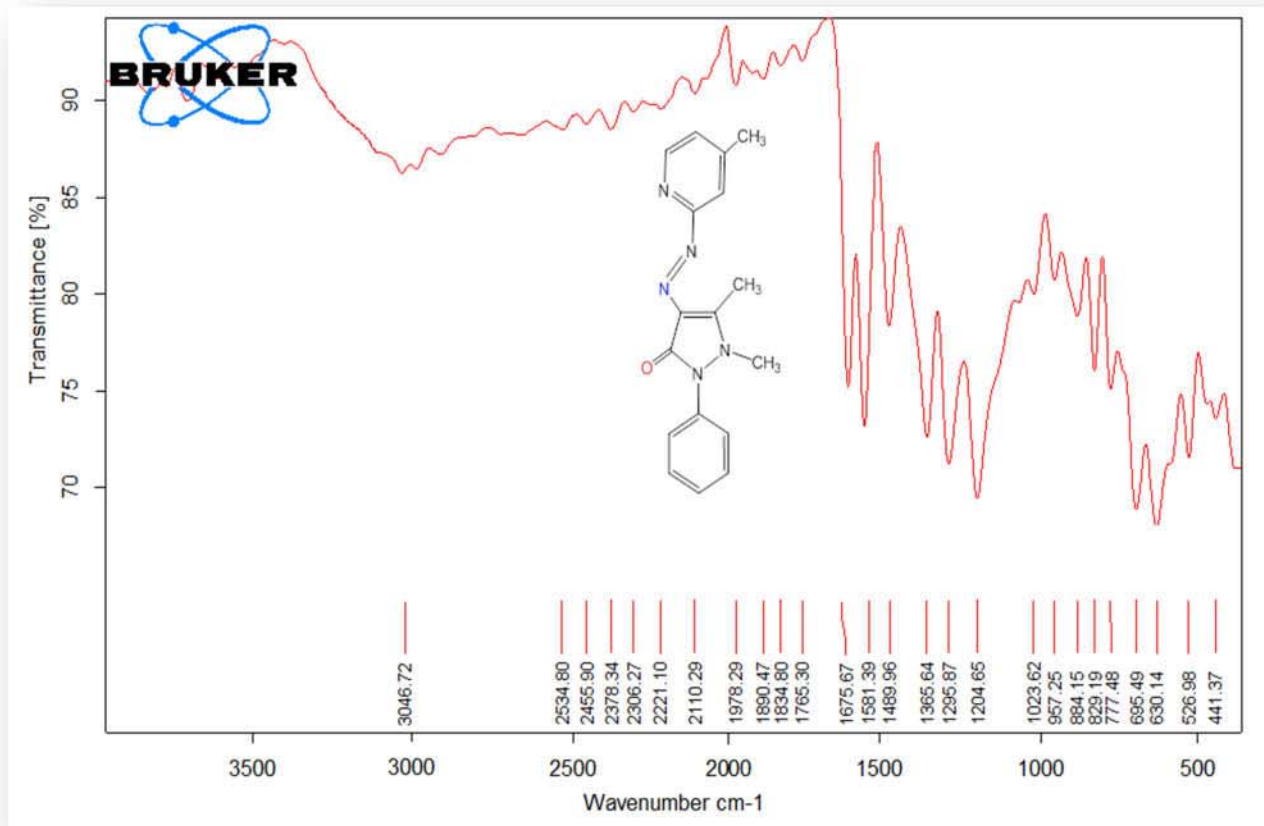
الشكل (39): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[\text{Ni}(\text{Azo-Anthq-Ap}) (\text{phen})\text{Cl}_2]$



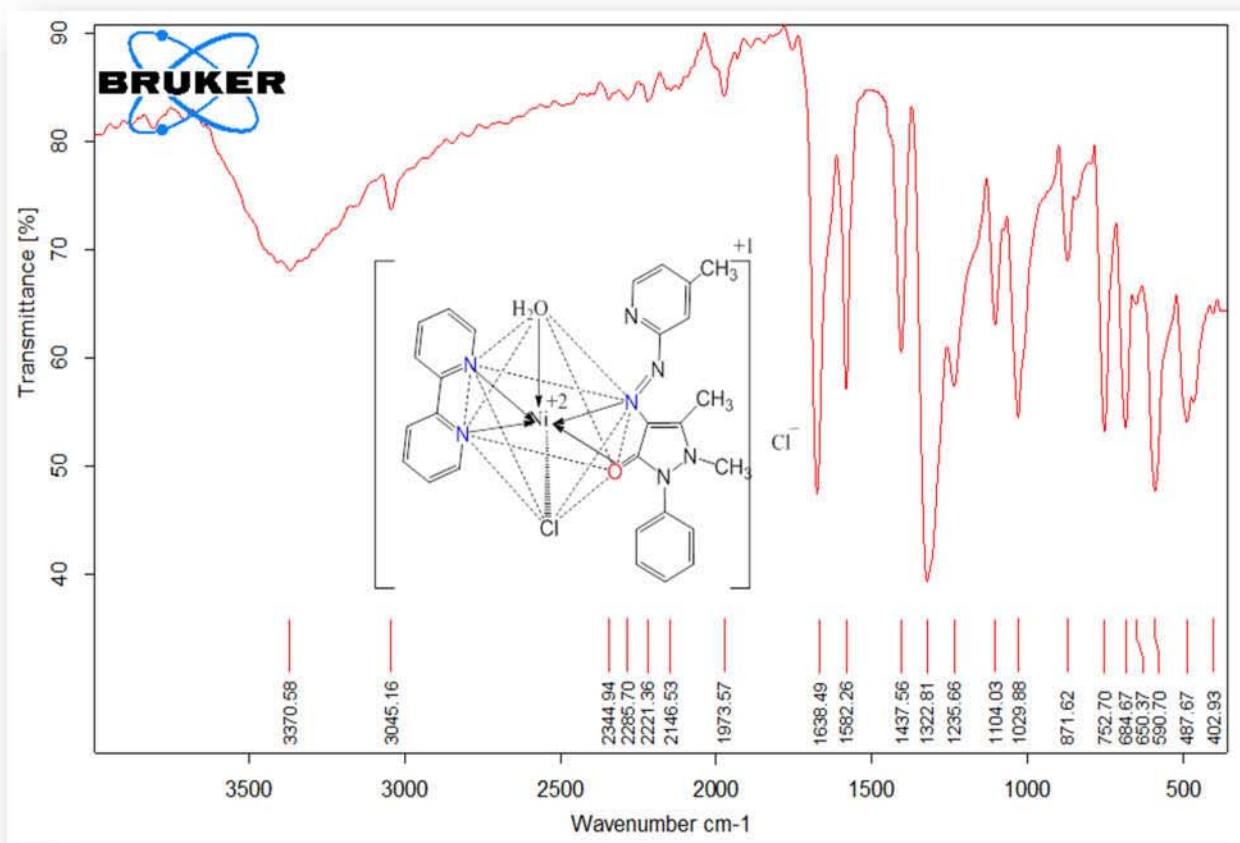
الشكل (40) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للليكاند (Azo-pyri-Ap)



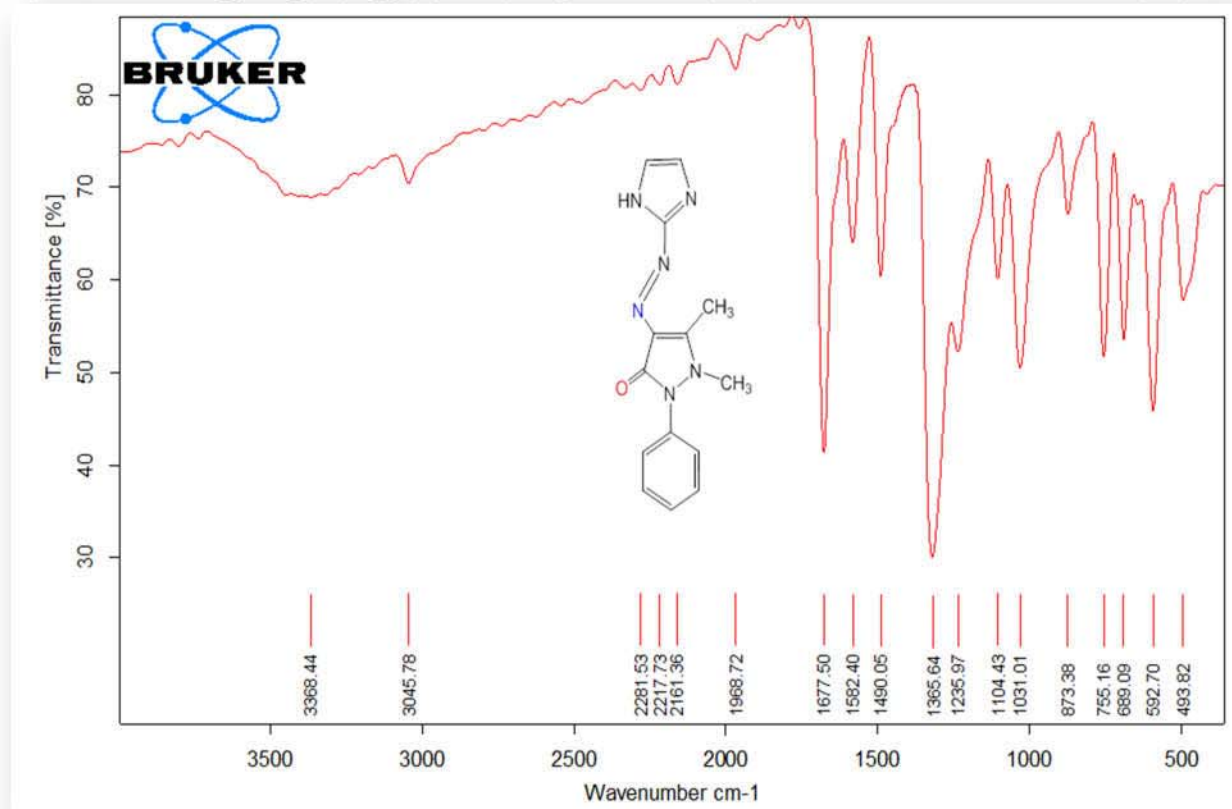
الشكل (41) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[Fe(Azo-pyri-Ap)(bipy)(H_2O) Cl] Cl$



الشكل (42): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للبيكاند (Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)



الشكل (43) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعدن  $[Ni(Azo, 4-CH_3-py-Ap)(bipy)(H_2O)Cl]Cl$



الشكل (44): يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للليكاند (Azo-Imid-Ap)

### 7.3 أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون:

#### Nuclear Magnetic Resonance Spectra ( $^1\text{H-NMR}$ )

يعد طيف الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H-NMR}$ )، إحدى التقانات الحديثة المتطورة التي تمكننا من استنباط الشكل الفراغي والصيغة التركيبية للمركبات الكيميائية، إن جهاز طيف الرنين النووي المغناطيسي يختلف عن جميع أجهزة الطيف الأخرى، بسبب اعتماده أساساً على وجود مغناطيس خارجي قوي، في حين الطرائق الأخرى للتحليل الطيفي يركز عملها بوجه الخصوص على مستويات الطاقة الألكترونية، الدورانية والاهتزازية، بدون وجود مجال مغناطيسي (Silverstein and Webster 1998)، (Mohrig *et al.*, 2006) ينفرد طيف الرنين بدراسة نوى الذرات ( $^3\text{P}$ ،  $^{13}\text{C}$ ،  $^1\text{H}$ ) ويستعمل الطيف أمواج التردد الراديوي (Radio, frequency) التي هي أشعة طاقتها واطئة جدا وموجتها طويلة، ويحدث تأثيرها في المستويات الطاقة الدورانية للنواة، تم قياس طيف ( $^1\text{H.NMR}$ ) لجميع الليكاندات المحضرة في دراستنا، ( $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5$ ) على التوالي، مرجع القياس في هذه التقنية هو رباعي مثيل سيلان، والمذيب ( $\text{DMSO-d}^6$ )، فسر الطيف بالاعتماد على الإشارات والتكامل (integration).

#### معطيات طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( $^1\text{H.NMR}$ )

تم تفسير طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( $^1\text{H.NMR}$ ) لجميع الليكاندات المحضرة في دراستنا تبعاً لقيم الإشارات الكيميائية التي أظهرت في الطيف، وظهور إشارة عريضة متعددة عند الإزاحة الكيماوية ( $7.01-7.96\delta\text{ppm}$ ) تدل هذه الإشارات على مجموعة بروتونات الحلقات الأروماتية في الليكاندات المحضرة باستثناء الليكاند الثاني ( $L_2$ )، الذي يحتوي على حلقات أروماتية متجانسة (الانثراكوينون) (Akens H. A. and Patricia A., 2015) مع (الانتي بايرين)، (Chaulia S., 2016) إذ لوحظ ظهور إشارات بروتونات الحلقات الجانبية للانثراكوينون عند إزاحة الأعلى من إزاحة البروتونات الأروماتية ضمن المدى ( $8.09-8.22$ ) (Emam *et al.*, 2017) وبقية الليكاندات ( $L_1, L_3, L_4, L_5$ ) أظهرت الحلقات الأروماتية ضمن مدى الإزاحة الكيماوية ( $7.01-7.93 \delta\text{ppm}$ ) ظهرت بروتونات الأزوميثان ( $\text{HC=N-}$ ) ضمن مدى الإزاحة الكيماوية العائد للحلقة غير المتجانسة لليكاندات ( $L_1, L_3, L_4$ ) عند ( $8.11-8.28 \delta\text{ppm}$ )، في حين ظهر بروتون ( $\text{C=NH}$ ) العائد لحلقة Imidazole في الليكاند ( $L_5$ ) إشارة، ( $13.58\delta\text{ppm}$ ) (Mohammed L. A. *et al.*, 2020) وظهرت الإشارة الكيماوية الأحادية للمثيل المعوضة على ذرة الكاربون ( $\text{C-CH}_3$ )، العائده لحلقة Antipyrine ضمن الإزاحة ( $2.08-2.30 \delta\text{ppm}$ )، وأظهرت إشارات لمجموعة المثيل ضمن المدى ( $3.03-3.47 \delta\text{ppm}$ ) (Al-Muhanaa .S, Al-Khafagy.A, 2018) ، ( $\text{N-CH}_3$ )، لجميع الليكاندات، فيما يخص الليكاند الرابع قد ظهرت حزمه منفردة لمجموعة pyridine- $\text{CH}_3$  عند الإزاحة الكيماوية ( $2.81\delta\text{ppm}$ ) (Ahalid j. Al-adilee and Shaimaa, 2017).

الجدول (23,24,25,26,27) تبين معطيات طيف ( $^1\text{H.NMR}$ ) لليكاندات المحضرة والمقاسة باستخدام مذيب ( $\text{DMSO-d}^6$ )

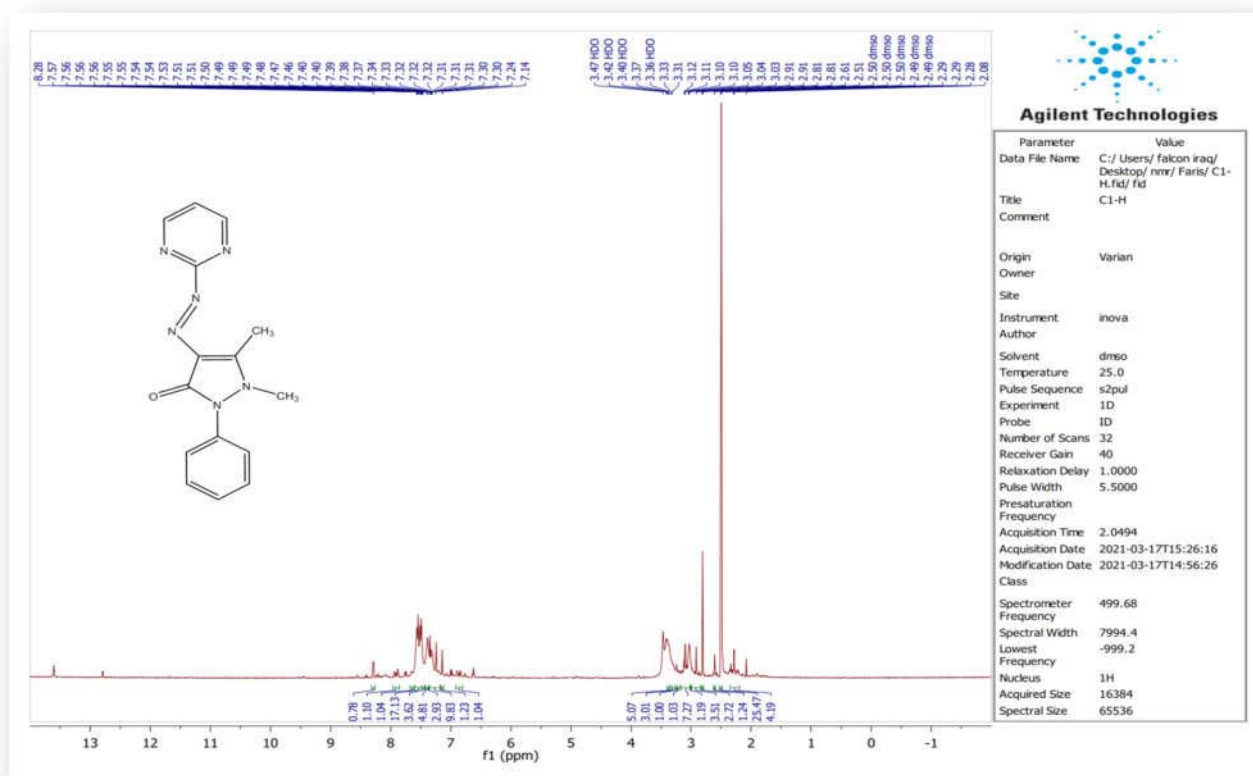
جدول -23- الإزاحة الكيماوية لليكاند الاول (ppm) (Azo-pyrim-Ap)
7.14-7.57 (8H) aromatic multiplet
(3H singlet, 2.08 $\delta$ ppm) C-CH <sub>3</sub> , (3H singlet, 3.37 $\delta$ ppm) N-CH <sub>3</sub> (Methyl antipyrine)
Azomethine proton (1H singlet, $-\text{HC}=\text{N}$ (8.28 $\delta$ ppm) for pyrimidine ring (6H for DMSO protons 2.49-2.51 ppm) singlet

جدول -24- الإزاحة الكيماوية لليكاند الثاني (ppm) (Azo-Anthq-Ap)
7.01-8.22 (12H) aromatic multiplet
(3H singlet, 2.81 $\delta$ ppm) C-CH <sub>3</sub> , (3H singlet, 3.47 $\delta$ ppm) N-CH <sub>3</sub> (Methyl antipyrine)
(6H for DMSO protons 2.49-2.50 ppm) singlet

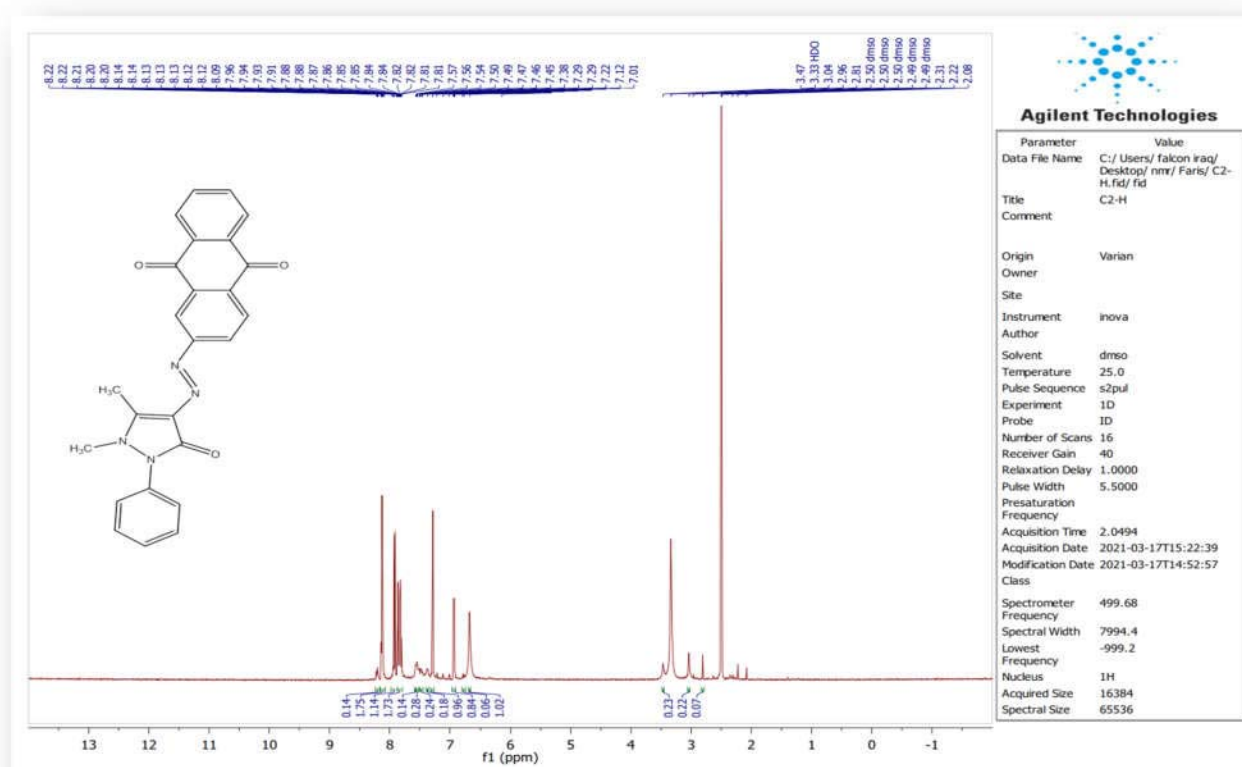
جدول -25- الإزاحة الكيماوية لليكاند الثالث (ppm) (Azo-pyri-Ap)
7.27-7.57 (9H) aromatic multiplet
(3H singlet, 2.30 $\delta$ ppm) C-CH <sub>3</sub> , (3H singlet, 3.36 $\delta$ ppm) N-CH <sub>3</sub> (Methyl antipyrine)
Azomethine proton (1H singlet, $-\text{HC}=\text{N}$ (8.22 $\delta$ ppm) for pyridine ring (6H for DMSO protons 2.49-2.50 ppm) singlet

جدول -27- الإزاحة الكيماوية لليكاند الخامس (ppm) (Azo-Imid-Ap)
7.01-7.57 (7H) aromatic multiplet
(3H singlet, 2.30 $\delta$ ppm) C-CH <sub>3</sub> , (3H singlet, 3.03 $\delta$ ppm) N-CH <sub>3</sub> (Methyl antipyrine)
(1H singlet, $-\text{C}=\text{NH}$ (13.58 $\delta$ ppm) for Imidazole ring (6H for DMSO protons 2.49-2.50 ppm) singlet

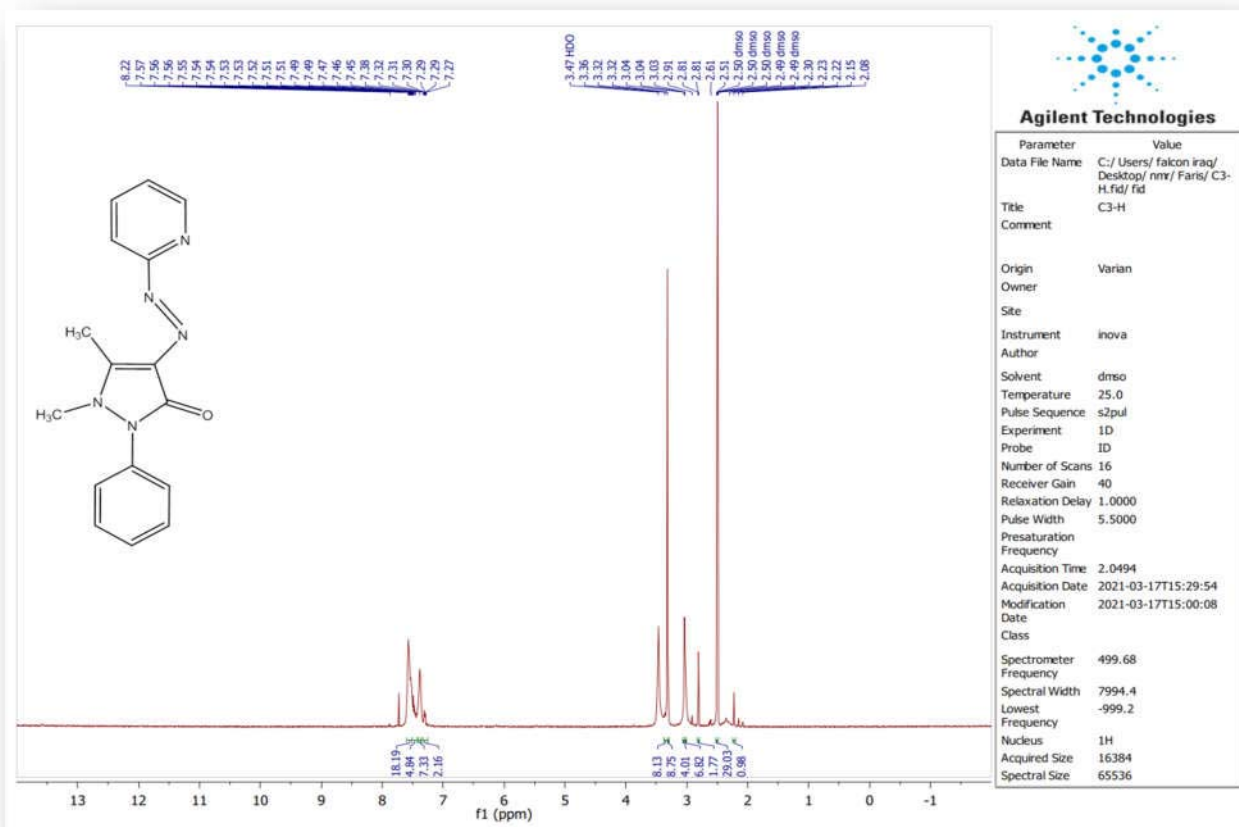
جدول -26- الإزاحة الكيماوية لليكاند الرابع (ppm) (Azo-4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)
7.20-7.93 (8H) aromatic multiplet
(3H singlet, 2.29 $\delta$ ppm) C-CH <sub>3</sub> , (3H singlet, 3.30 $\delta$ ppm) N-CH <sub>3</sub> (Methyl antipyrine)
Azomethine proton (1H singlet, $-\text{HC}=\text{N}$ (8.11 $\delta$ ppm) for pyridine ring (6H for DMSO protons 2.49-2.50 ppm) singlet
(3H, 2.81 $\delta$ ppm singlet) Pyridine ring C-CH <sub>3</sub>



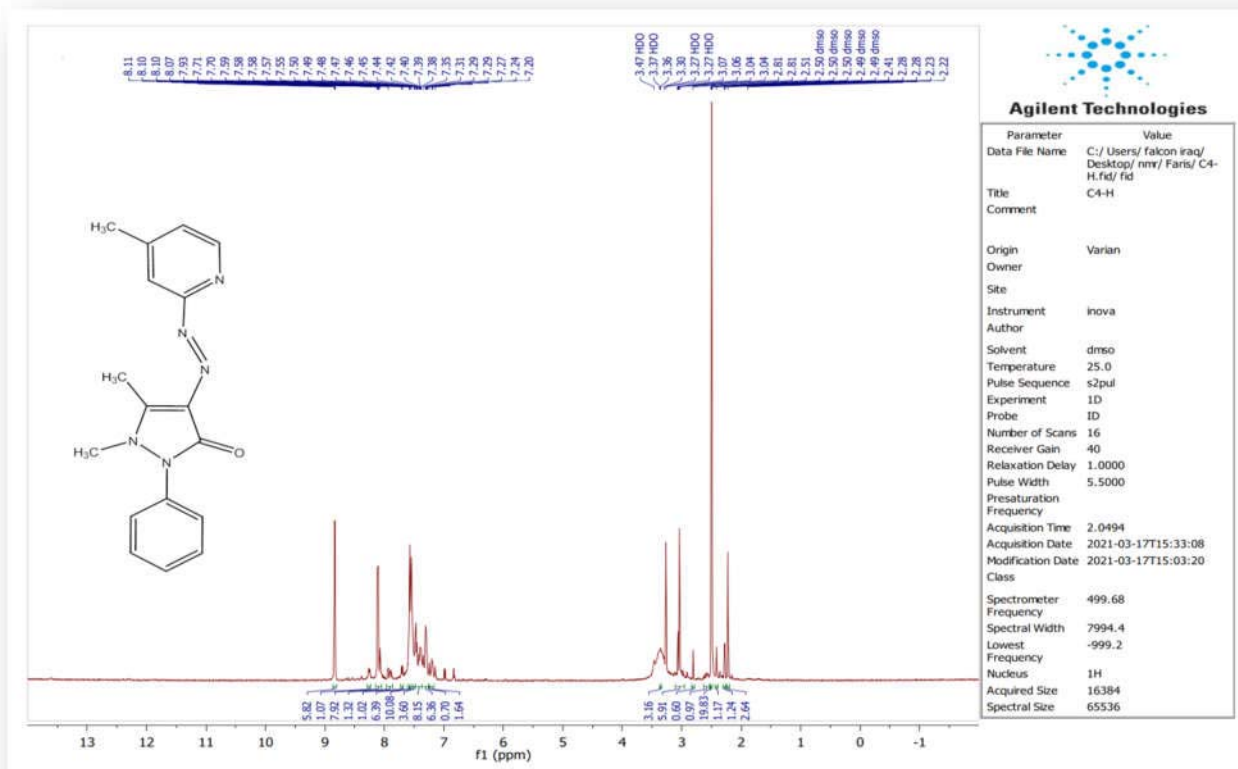
الشكل (45) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H}$ NMR للليكاند  $\text{L}_1$  (Azo-pyrim-Ap)



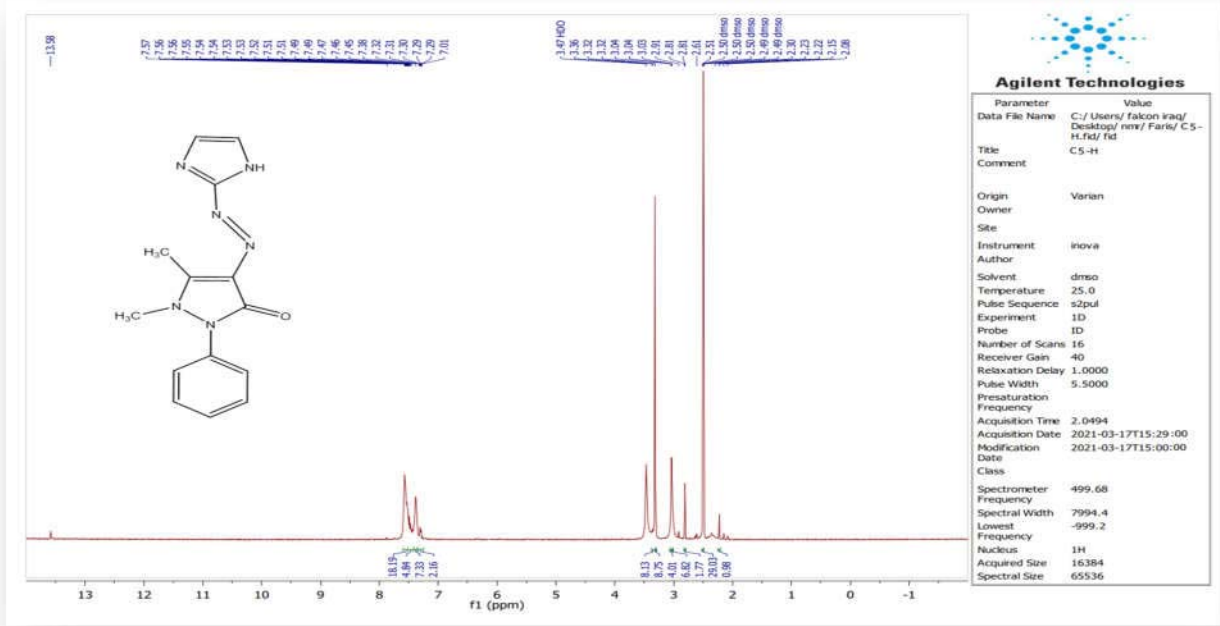
الشكل (46) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H}$ NMR للليكاند  $\text{L}_2$  (Azo-Anthq-Ap)



الشكل (47) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup>H NMR للبيكاند L<sub>3</sub> (Azo-pyri-Ap)



الشكل (48) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup>H NMR للبيكاند L<sub>4</sub> (Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)



الشكل (49) يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  لليكاند  $\text{L}_5$  (Azo-Imid-Ap)

### Thermal Analysis

### 8.3 التحاليل الحرارية

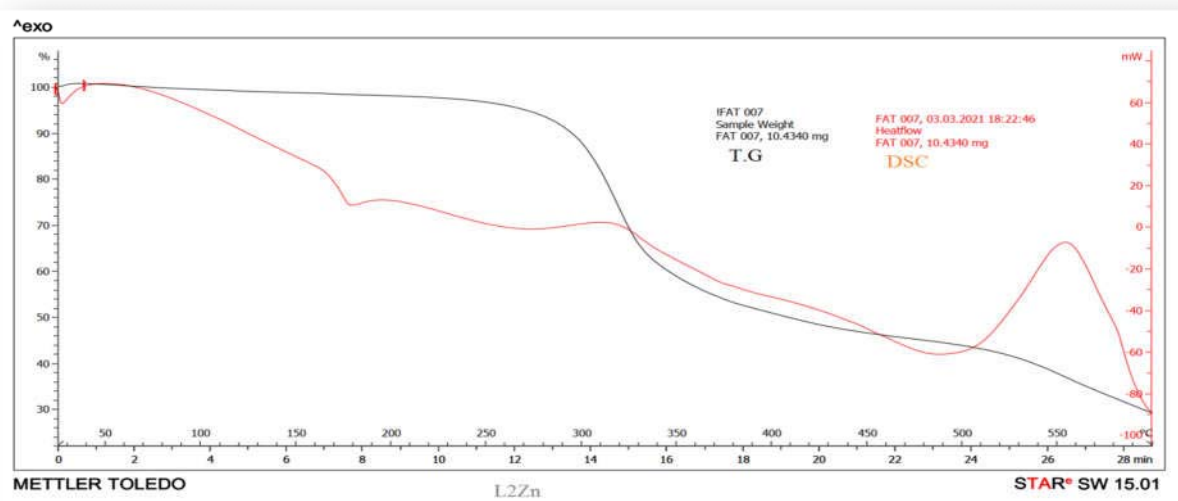
تعد تقنيّة التحاليل الحرارية من التقنيات الفريدة إذ تستعمل لدراسة السلوك الحراري للتعرف على نسب المكونات اللاعضوية والعضوية في المعقدات (Kusmariya, 2016). أجريت الدراسة الحرارية لبعض المعقدات المحضرة في دراستنا ولوحظ الاستقرار الحراري الممتاز وظهرت المعقدات بعدم تأثرها بالرطوبة وبالهواء وهذا يبرهن على النقاوة والثبوت الحراري العاليين وأيضاً درجة الإنصهار العالية التي تعطي معلومة على الاستقرار الجيدة للمعقدات المحضرة (Arshad *et al.*, 2008) إذ تمت دراسة التحلل الحراري الوزني (TG)، والتحليل الحراري المسعري (DSC)، قيست النماذج بدرجات حرارية عند  $(25-600\text{C}^\circ)$  وأظهر منحنى (TG) للمعقدات الفلزية أنه يمر بعدة مراحل لفقدان الوزن إذ يُلاحظ عند  $(28-300\text{C}^\circ)$ ، في هذه الدرجة حصول فقدان للمواد الطيارة الغازات ( $\text{CO}_2$ ) والماء الممتز والرطوبة الذي يلاحظ فقدانه قبل الدرجة الحرارية  $(100\text{C}^\circ)$  وذلك نتيجة للتجفيف الجيد للعينة قبل إجراء الفحص، أما عند المدى  $(300-600\text{C}^\circ)$ ، ففي هذه المرحلة يحدث فيها أكبر فقدان للوزن؛ والسبب يكمن في التفكك الحراري للمعقدات الفلزية، ومغادرة المجاميع الفعالة، إذ يُلاحظ منحنى (DSC) وجود قمم ماصة للحرارة مصاحبة لقمم منحنى، (DTG) لهذا فان المتبقي من عملية التحلل الوزني للمعقد عبارة عن أكاسيد فلزية مع (Al-Hamdani *et al.*, 2008) كمية ضئيلة من الكربون، في دراستنا أعطى منحنى (TG) للمعقد (7)، الذي يمتلك الصيغة الوضعية  $(\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FeN}_6\text{O}_4)$ ، أن عملية التفكك تمر بمراحل، تضمنت المرحلة الأولى التي تبدى

عند المدى ( $28-300^{\circ}\text{C}$ ) إذ يلاحظ فقدان للمواد الخفيفة والرطوبة، الطيارة مثل ( $\text{CO}_2$ ) و يفقد من وزنة (10%)، أما المرحلة الثانية عند درجة الحرارة ( $300-350^{\circ}\text{C}$ ) يحصل فقدان لمجاميع (-N=N-) بشكل غاز إذ يفقد المعقد من وزنه (30%)، أما المرحلة الثالثة عند ( $350-450^{\circ}\text{C}$ ) يفقد من وزنه (50%) إذ يتم فقدان مجاميع المثليل لحلقة البيرازول ( $\text{CH}_3-$ ) والمجاميع المعوضة على حلقة البيرازول (Chaulia,2016)، والماء المتناسق، أما المرحلة الرابعة فتكون ضمن ( $450-530^{\circ}\text{C}$ ) وعند هذه المرحلة يحصل فقدان الفينيل (Phenyl) والمجاميع المعوضة ( $\text{C}=\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5-$ )، (El-Ghamaz *et al.*,2013) والانتني بايرين، ويفقد المعقد من وزنة (70%) أما المرحلة الخامسة، فقدان الجزء المتبقي من الليكاند عند درجة ( $530-600^{\circ}\text{C}$ ) وتصل نسبة الوزن المفقود إلى (80%) يبقى مستقرًا عند درجة ( $600^{\circ}\text{C}$ )، إذ يتفكك المعقد كلياً إلى أكاسيد بحالة ذرية وناتج عملية الاحتراق كاربون، (Chaulia,2016) ويرافقه قم ماصة للحرارة (DSC) كما يُلاحظ ذلك في الجدول (28)، وهذا ينطبق على بقية المعقدات وبحسب المنحنيات الناتجة من عملية قياس التحاليل الحرارية.

الجدول (28) تبين ناتج عملية التحلل الحراري (T.G , DSC ) لبعض المعقدات المحضرة

Complexes	TG Range (°C)	Mass %loss	Assignment	Residue	DSC (°C)
7-[C <sub>37</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ]	28-300	10	-Evolution of CO <sub>2</sub> and moisture	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2C	45 (+) 300(+) 380 (+) 475(+) 540(+)
	300-350	30	-Loss Azo group -N=N-		
	350-450	50	--Loss -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> group -Loss Coordinate H <sub>2</sub> O		
	450-530	70	-Loss -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> - , C=O group		
	530-600	80	Lose all part of the ligand		
8-[C <sub>37</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ]	28-240	10	-Evolution of CO <sub>2</sub> and moisture	CoO+2C	45 (+) 300(+) 380(+) 580(+)
	240-300	30	-Loss Azo group -N=N-		
	300-350	50	-Loss -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> group		
	350-400		-Loss phenyl Ring		
	400-450				
	450-530	70	-Loss -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> - , C=O group		
530-600	80	Lose all part of the ligand			
9- [C <sub>37</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>3</sub> ]	28-300	10	-Evolution of CO <sub>2</sub> and moisture	NiO+2C	45 (+) 240(+) 330(+) 500(+)
	300-350	30	-Loss Azo group -N=N-		
	350-380	50	-Loss -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> group		
	380-480		-Loss phenyl Ring		
	480-580	70	-Loss -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> - , C=O group		
	580-600	80	Lose all part of the ligand		

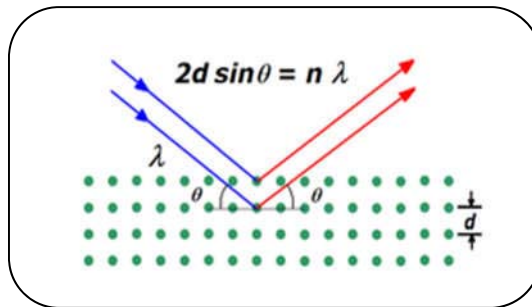
Complexes	TG Range (°C)	Mass %loss	Assignment	Residue	DSC (°C)
10- [C <sub>37</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ]	28-260	10	-Evolution of CO <sub>2</sub> and moisture	CuO+2C	45(+) 240(+) 290(+) 520(+)
	260-300	30	-Loss Azo group -N=N-		
	300-360	50	-Loss -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> group -Loss phenyl Ring		
	360-449	70	-Loss -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> , C=O group		
	440-470				
	470-500	80	Lose all part of the ligand		
500-600					
11- [C <sub>37</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Zn]	28-300	10	-Evolution of CO <sub>2</sub> and moisture	ZnO+2C	50(+) 230(+) 560(+)
	300-350	30	-Loss Azo group -N=N-		
	350-400	50	-Loss -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> group -Loss phenyl Ring		
	400-450	70	-Loss -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> , C=O group		
	450-500				
500-600	80	Lose all part of the ligand			
12-[C <sub>37</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ]	28-280	10	-Evolution of CO <sub>2</sub> and moisture	HgO+2C	45(+) 280(+) 510(+)
	280-300				
	300-350	30	-Loss Azo group -N=N-		
	350-400	50	-Loss -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> group -Loss phenyl Ring		
	400-500	70	-Loss -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> , C=O group		
500-600	80	Lose all part of the ligand			



الشكل (50) يظهر مخطط فحص (T.G, DSC) لمعقد 11

### 9.3 قياس حيود الأشعة السينية للمسحوق: X-Ray Diffraction (XRD) Powder

يعد حيود الأشعة السينية تقنية التحليلية التي تعطي بيانات حول التركيب الكيميائي، والبنية البلورية، والطبقات الرقيقة والخواص الفيزيائية للمواد. هذه التقنيات تعتمد على مراقبة تبعثر شدة حزمة من الأشعة السينية الساقطة باتجاه العينة ومتابعة زاوية السقوط والاستقطاب والتبعثر، وطول الموجة إذ تعد (X-Ray) أشعة كهرومغناطيسية ذات طاقات فوتونية، وتأخذ المدى ضمن  $(0.1-2.5\text{\AA})$  السلسلة الطيفوكونية وفي تطبيقات الحيود تستعمل فقط (X-Ray) ذات الأطوال الموجية القصيرة، فالأشعة السينية القوية يمكنها اختراق المواد اختراقاً عميقاً وتعطينا معلومات عن تركيب المادة، إذ تتداخل (X-Ray) بالدرجة الأولى مع الألكترونات في الذرة عندما أصطدم فوتونات الأشعة (X-Ray) بالألكترونات الذرة تحيد بعض، فوتونات الحزمة الساقطة عن اتجاهها الأصلي، إذ لم يتغير طول موجة الأشعة السينية الساقطة (أي إن فوتونات الأشعة السينية، لم تفقد أية طاقة) تسمى العملية تبعثر طومسون إذ يتحول زخم الحركة فقط في عملية التبعثر وهذه هي (X-Ray) التي نقيسها في تجارب الحيود والتي تعطينا معلومات عن ترتيب الذرات أو الأيونات في المواد. ومن جانب آخر في تبعثر كومبتون تنقل (X-Ray)، بعض طاقتها إلى الألكترونات، فيكون للأشعة (X-Ray)، الحائدة طول موجة مختلفاً، عن طول موجة الأشعة السينية الساقطة (Azároff, 1980)، (Stout, 1968). يعرف شرط، حدوث الحيود على مجموعة من المستويات، الشبكية المتباعدة بمسافة (d) بقانون براغ وكما هو موضح في الشكل (51).



الشكل (51) يوضح قانون براغ

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

حيث أن:  $\lambda$  = طول موجة الأشعة السينية ،  $\theta$  = زاوية التبعثر

$n$  = عدد صحيح يمثل مرتبة ذروة الحيود

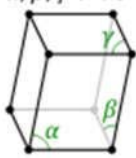
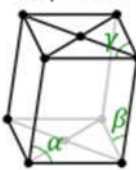
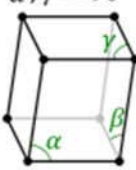
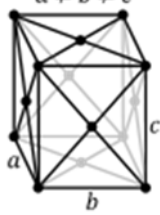
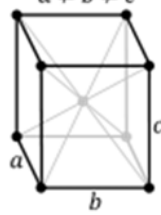
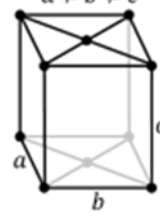
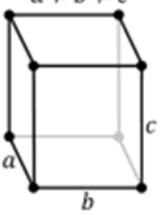
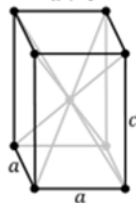
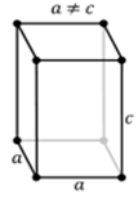
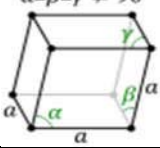
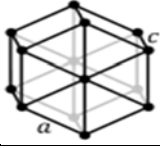
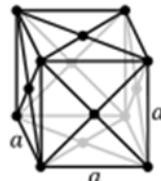
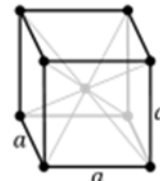
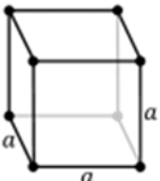
$d$  = المسافة بين المستويات البلورية .

وقانون براغ من أهم القوانين المستعملة في التعرف على معطيات حيود الأشعة السينية ويمكن التعرف على الشكل الهندسي للجزيئية باستعمال طريقة الحيود بالمسحوق (Powder diffraction) وهذه التقنية تستعمل لوصف حجم الحبيبات البلورية والبنية البلورية، ويستخدم الحيود بالمسحوق بصورة عامة لتحديد المواد المجهولة بمقارنة معطيات الحيود مع قاعدة البيانات الموجودة في المركز الدولي لبيانات الحيود بالمسحوق هو يعد طريقة لتحديد الاجتهاد في المواد (Aroyo *et al.*, 2011)، (Connolly and James 2007) وتعد الحالة الصلبة أكثر حالات المادة تنظيماً وأقلها طاقة، ووحدة الخلية هي وحدة البناء الأساسية وتعرف بمعاملاتها الست، وهي محاور ثلاثة (a, b, c) زوايا ثلاث ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) محصورة بين الأبعاد واستناداً إلى الاختلاف والتشابه بين المعاملات الستة من الممكن أن نحصل على (7) أنظمة بلورية (Azaroff *et al.*, 1974) وكما هي مبينة في الجدول (29).

الجدول (29): يبين أنواع الأنظمة البلورية السبعة

شبكيات برفيس	الزوايا	المحاور	الأنظمة البلورية
P	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Triclinic (ثلاثي الميل)
P, C	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$	Monoclinic (أحادي الميل)
P, C, F, I	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Orthorhombic (المعين)
P, I	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	tetragonal (الرباعي)
P	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$	Hexagonal (السداسي)
P	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$	Rhombohedral (الثلاثي)
P, F, I	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	Cubic (المكعب)

الجدول (30): الأنظمة البلورية وأنواع شبكيات برافيس

شبكيات برافيس (الاربع عشرة)				الأنظمة البلورية (السبعة)
			P $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	<u>triclinic</u> (ثلاثي الميل)
		C $\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	P $\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	<u>monoclinic</u> (احادي الميل)
F $a \neq b \neq c$ 	I $a \neq b \neq c$ 	C $a \neq b \neq c$ 	P $a \neq b \neq c$ 	<u>orthorhombic</u> (المعين)
		I $a \neq c$ 	P $a \neq c$ 	<u>tetragonal</u> (الرباعي)
			P $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 	<u>rhombohedral</u> (الثلاثي)
			P 	<u>hexagonal</u> (السداسي)
	F (fcc) 	I (bcc) 	P (bcc) 	<u>cubic</u> (المكعب)

يكون إشغال الخلية (بالذرات) كالاتي (Connolly and James 2007)، (Azaroff *etal.*, 1974):

- P- بدائي (Primitive centering): الذرات تشغل الزوايا فقط.
- I- مركزي الجسم (Body centered): الذرات تشغل الزوايا + ذرة ثانية تشغل وسط الخلية.
- F- مركزي الأوجه (Face centered): الذرات تشغل الزوايا + ست ذرات إضافية يشغلن جميع أوجه الخلية.
- C- مركزي الوجهين (C centering): الذرات تشغل الزوايا + ذرتان إضافيتان تشغل مراكز الوجهين العلوي والسفلي.

ويمكن حساب حجم وحدة الخلية للأنظمة السبعة بواسطة العلاقة  $a.b \times c$  إذ أن  $a$ ،  $b$ ،  $c$  هي وحدات المتجه (مقاييس وحدة الخلية) الجدول (31).

الجدول (31): يوضح كيفية حساب حجم الأنظمة البلورية السبعة

الأنظمة البلورية	الحجم
Triclinic (ثلاثي الميل)	$abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$
Monoclinic (احادي الميل)	$abc \sin \alpha$
Orthorhombic (المعين)	$Abc$
Tetragonal (الرباعي)	$a^2c$
Rhombohedral (الثلاثي)	$a^3\sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$
Hexagonal (السداسي)	$\frac{3\sqrt{3} a^2c}{2}$
Cubic (المكعب)	$A^3$

أما  $Z$ : عدد الجزيئات (الذرات) لكل وحدة خلية فيمكن حسابها من العلاقة:

$$Z = \frac{\rho NV}{M} \quad \dots\dots(1)$$

$$\rho = \text{الكثافة غم/سم}^3 \text{ (gm/cm}^3\text{)} \quad N = \text{عدد أفوكادرو} \quad 6.62 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$V = \text{حجم الخلية سم}^3 \text{ (cm}^3\text{)} \quad M = \text{الوزن الجزيئي}$$

شُخِّصَ حيود الأشعة السينية للمعقدات (1,8,15,23,30) على التوالي وهي معقدات محضرة من الأيونات الفلزية لأملاح الحديد(II)، الكوبلت(II)، والنيكل(II)، والنحاس(II) والخاصين(II) و الزئبق (II)، مع الليكاندات الخمسة المحضرة في دراستنا، إذ تم فحص المعقدات بجهاز (Xrdx,pert Phillips Holland) والحصول على بيانات وإدخالها ببرنامج حاسوب (X'perthigh score software package) مجهز من قبل شركة هولندية وتم الحصول على أطياف تظهر العلاقة ما بين شدة الامتصاص (intensity) و  $[2\theta^\circ]$  وتبين من تحليل البيانات التي حصلنا عليها بواسطة (X'pert-high score software package) .

وجود حزم (قمم) تشخيصية حادة في الأطياف، وتدل هذه القمم على الحالة البلورية (crystalline nature) لمعقد الحديد(II)، الكوبلت(II)، والنحاس(II)، الخاصين(II)، الزئبق(II)، أي أن المعقدات تمتلك أشكال بلورية حاوية على مستويات بلورية وتراكيب شبكية. وفسرت النتائج من خلال الاستعانة بقانون براغ (Djamas, 2012) المعادلة (2) Bragg's Law لغرض حساب التباعد بين المستويات البلورية (d-spacing) والتي تمثل التباعد بين المسافات البلورية، ومن خلال معادلة (3) Debye-Scherer التي تنص على تطبيق العلاقة  $(D=K\lambda/\beta\cos\theta)$  (Alburgus and Al Shaheen.,2020)، لحساب الحجم البلوري للمعقدات (1,8,15,23,30) من أيونات (Fe(II),Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II), Hg(II)) المتناسقة مع الليكاندات المحضرة .

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad \leftarrow 2$$

=d=التباعد بين المستويات البلورية n = يمثل عدد صحيح (1,2,3...etc)  $\theta$  = تمثل زاوية الانحراف

$$\lambda = \text{طول موجة الأشعة السينية والذي قيمته ، } 1.540598 \text{ \AA} = \text{CuK}\alpha$$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \leftarrow 3$$

=K=عامل الشكل shape factor والذي تكون قيمته مساوية لـ 0.9  $\beta$  = العرض الكلي للحزمة عند نصف الارتفاع الأعظم FWHM.

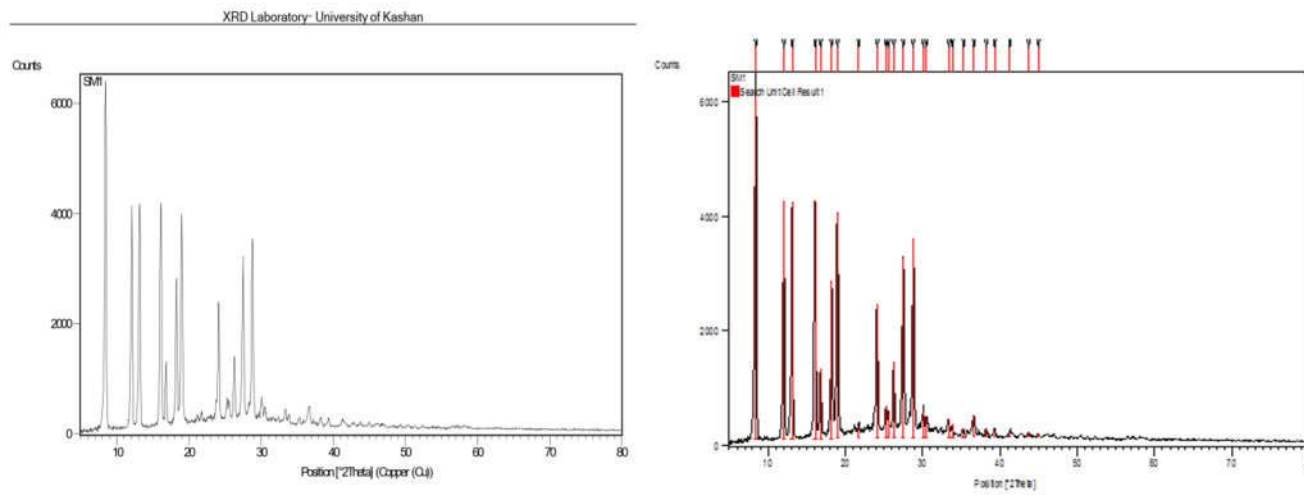
$$D = \text{معدل الحجم البلوري (nm) Crystalline Size}$$

وفيما يأتي الجداول (32-36) توضح البيانات البلورية (1,8,15,23,30) وحساب نصف الارتفاع الأعظم (FWHM) ، شدة الامتصاص (intensity) ،  $[2\theta^\circ]$  وكذلك تم التعرف على الانظمة البلورية من خلال تحليل بيانات XRD للمعقدات (1,8,15,23,30) المحضرة في دراستنا لأيونات كل من عنصر الحديد (II) الكوبلت(II)، النيكل(II)، النحاس(II)، الخاصين(II)، والزرئبق (II) إذ تبين انها تمتلك نظام بلوري احادي الميل (Monoclinic) ذات محاور  $(a \neq b \neq c)$  مختلفة وزوايا  $(\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta)$ ، وشبكية برفيس من نوع (P, C)، جميع هذه المتغيرات تم الحصول عليها بالاستعانة بالبرنامج الحاسوبي (X'pert-high scoresoftware) .

جدول (32) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD للمعقد

1- [Fe(Azo-pyrim-Ap)(phen)(H<sub>2</sub>O)Cl]Cl

Main Graphics, Analyze View

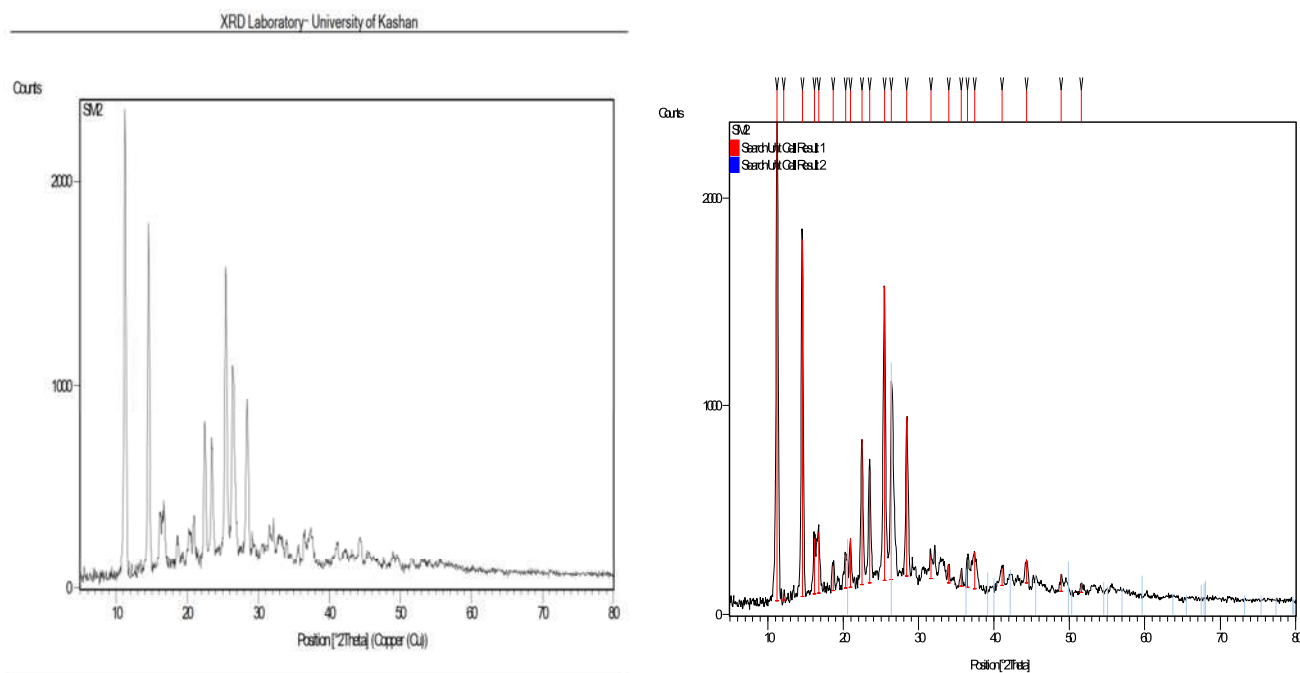


**Peak List**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å°]	Rel. Int. [%]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain D(nm)
8.4501	5998.80	0.1968	10.46409	100.00	0.99	0.4026
12.0653	4182.40	0.2460	7.33559	69.72	0.69	0.512
13.1227	4137.36	0.2460	6.74680	68.97	0.63	0.4714
16.0904	4157.27	0.2460	5.50850	69.30	0.52	1.459
16.8101	1244.82	0.2460	5.27425	20.75	0.49	1.592
18.2357	2778.02	0.1968	4.86501	46.31	0.45	1.893
18.9738	3953.44	0.2460	4.67740	65.90	0.44	2.020
21.7287	239.10	0.1968	4.09019	3.99	0.38	2.655
24.1050	2353.45	0.1476	3.69208	39.23	0.339	2.263
25.2514	537.90	0.1968	3.52701	8.97	0.329	3.578
25.5597	453.18	0.1476	3.48516	7.55	0.32	3.005
26.2852	1310.09	0.1968	3.39060	21.84	0.32	8.921
27.4942	3145.75	0.2460	3.24418	52.44	0.30	4.328
28.7838	3492.94	0.2460	3.10170	58.23	0.299	4.638
30.1137	442.88	0.2460	2.96768	7.38	0.29	5.07
30.4886	356.04	0.2460	2.93205	5.94	0.25	5.193
33.3769	325.13	0.2460	2.68463	5.42	0.25	6.215
33.8615	230.62	0.1476	2.64731	3.84	0.24	6.394
35.2851	170.78	0.3444	2.54369	2.85	0.229	6.473
36.6719	375.76	0.3444	2.45063	6.26	0.220	7.481
38.2214	134.54	0.2460	2.35477	2.24	0.210	8.114
39.3408	123.59	0.2460	2.29031	2.06	0.21	8.587
41.2960	102.64	0.2952	2.18628	1.71	0.20	9.430
43.7150	63.75	0.2952	2.07075	1.06	0.19	10.594
44.9790	55.72	0.3600	2.01378	0.93	0.18	11.166

جدول (33) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD  
8-[Co(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl<sub>2</sub>]

*Main Graphics, Analyze View*



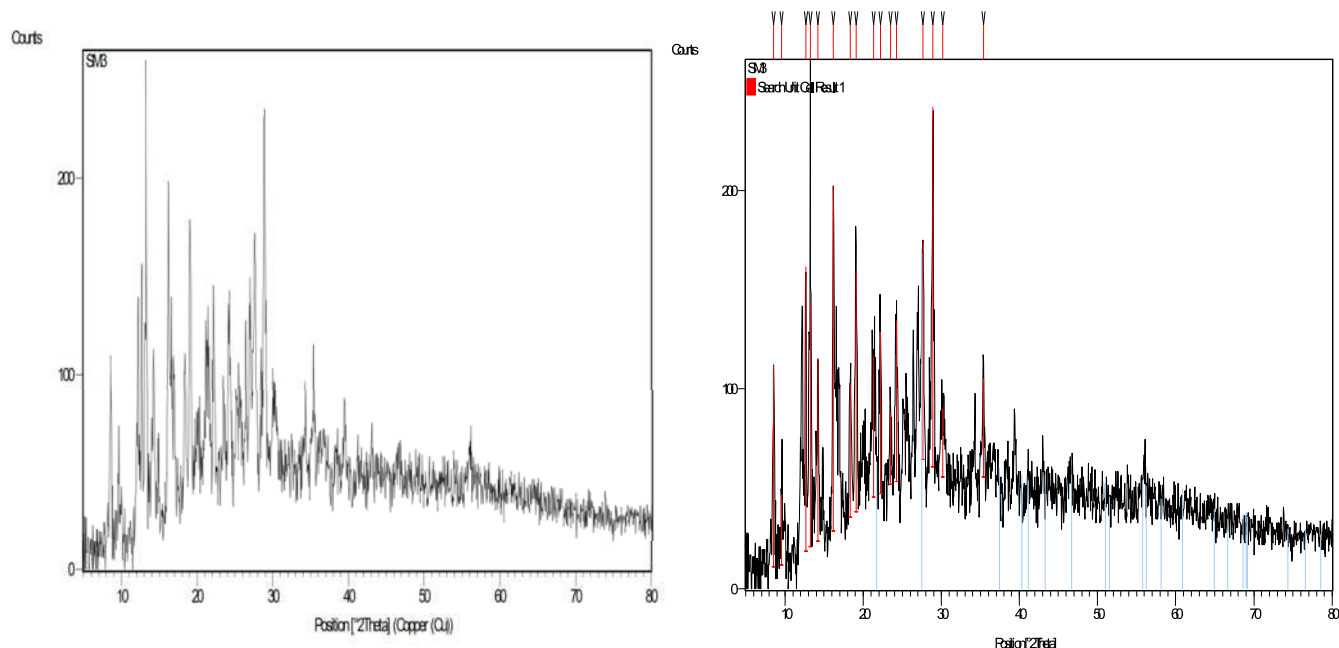
**Peak List:**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å°]	Rel. Int. [%]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain D(nm)
11.2426	2299.00	0.2952	7.87049	100.00	0.74	0.713
12.1409	24.68	0.1476	7.29008	1.07	0.69	0.831
14.5619	1711.00	0.2952	6.08306	74.42	0.57	1.195
16.1656	266.19	0.1968	5.48304	11.58	0.51	1.473
16.7510	289.00	0.1968	5.29271	12.57	0.50	1.581
18.6380	118.00	0.1968	4.76090	5.13	0.45	1.956
20.3375	163.00	0.2952	4.36672	7.09	0.41	2.327
20.9324	232.85	0.1968	4.24395	10.13	0.40	2.465
22.4579	696.34	0.2952	3.95901	30.29	0.37	2.835
23.5044	542.00	0.2952	3.78505	23.58	0.35	3.058
25.4458	1417.00	0.2952	3.50050	61.64	0.329	3.103
26.3556	951.00	0.2952	3.38169	41.37	0.320	3.633
28.3810	761.00	0.3444	3.14480	33.10	0.29	3.895
31.6026	116.55	0.2952	2.83118	5.07	0.26	4.511
33.9763	87.03	0.2952	2.63862	3.79	0.24	5.580
35.6004	75.00	0.2952	2.52189	3.26	0.229	6.439
36.4667	129.00	0.2952	2.46394	5.61	0.229	7.057
37.4371	174.24	0.5904	2.40227	7.58	0.220	7.398
41.1171	82.16	0.3936	2.19538	3.57	0.20	7.595
44.3406	108.00	0.3936	2.04297	4.70	0.19	9.363
48.9244	82.00	0.2952	1.86175	3.57	0.169	13.382
51.5615	41.00	0.7200	1.77109	1.78	0.160	14.555

جدول ( 34 ) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD  
15- [Ni(Azo-pyri-Ap)(bipy) Cl<sub>2</sub>]

Main Graphics, Analyze View

XRD Laboratory- University of Kashan

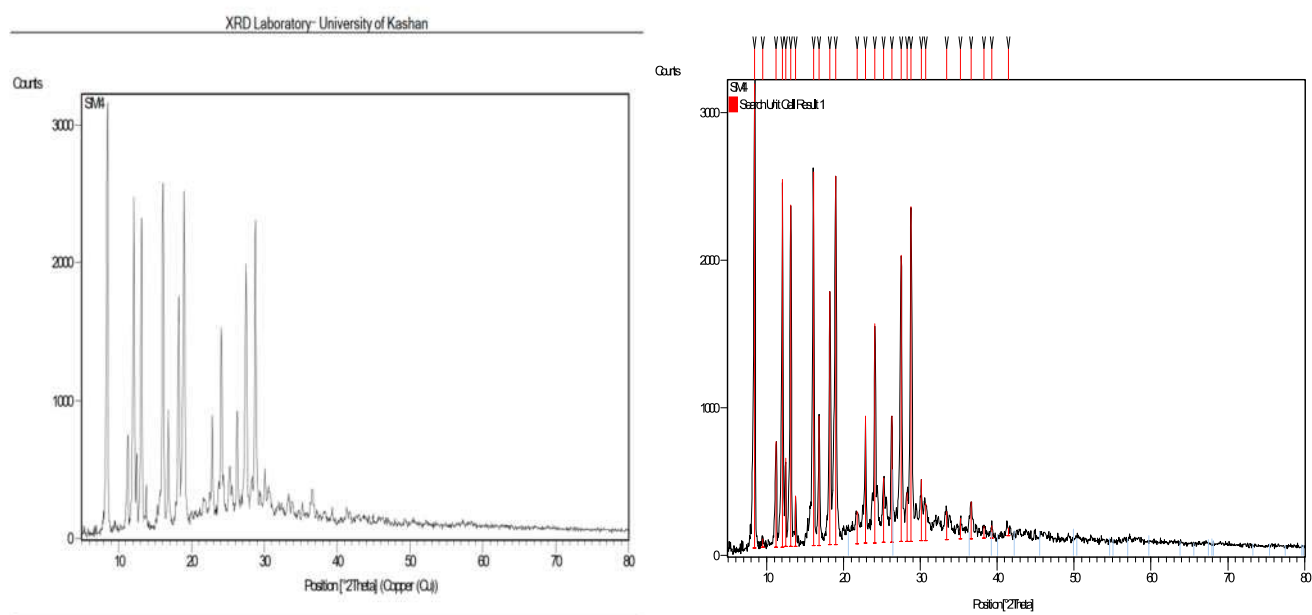


Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å°]	Rel. Int. [%]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain D(nm)
8.5704	100.58	0.2460	10.31756	55.69	0.97	0.414
9.5543	34.93	0.3936	9.25710	19.34	0.869	0.514
12.6674	142.96	0.1476	6.98823	79.15	0.659	0.905
13.2853	122.55	0.1968	6.66461	67.85	0.63	0.995
14.2178	91.34	0.1476	6.22953	50.57	0.58	1.140
16.1742	172.68	0.1968	5.48013	95.61	0.51	1.474
18.3205	66.87	0.2460	4.84268	37.02	0.45	1.890
19.1139	120.05	0.2952	4.64343	66.47	0.43	2.057
21.3497	70.48	0.3936	4.16192	39.02	0.39	2.563
22.2200	81.02	0.2460	4.00086	44.86	0.37	2.775
23.4904	36.02	0.2952	3.78728	19.94	0.35	3.155
24.2360	80.82	0.3936	3.67243	44.74	0.339	3.298
27.6247	109.71	0.1968	3.22916	60.74	0.30	4.276
28.8869	180.62	0.2460	3.09086	100.00	0.290	4.671
30.1349	33.96	0.4920	2.96564	18.80	0.279	5.079
35.3658	49.34	0.3936	2.53808	27.32	0.229	6.965

جدول ( 35 ) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD  
23-[Zn(Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)(bipy)Cl<sub>2</sub>]

*Main Graphics, Analyze View*

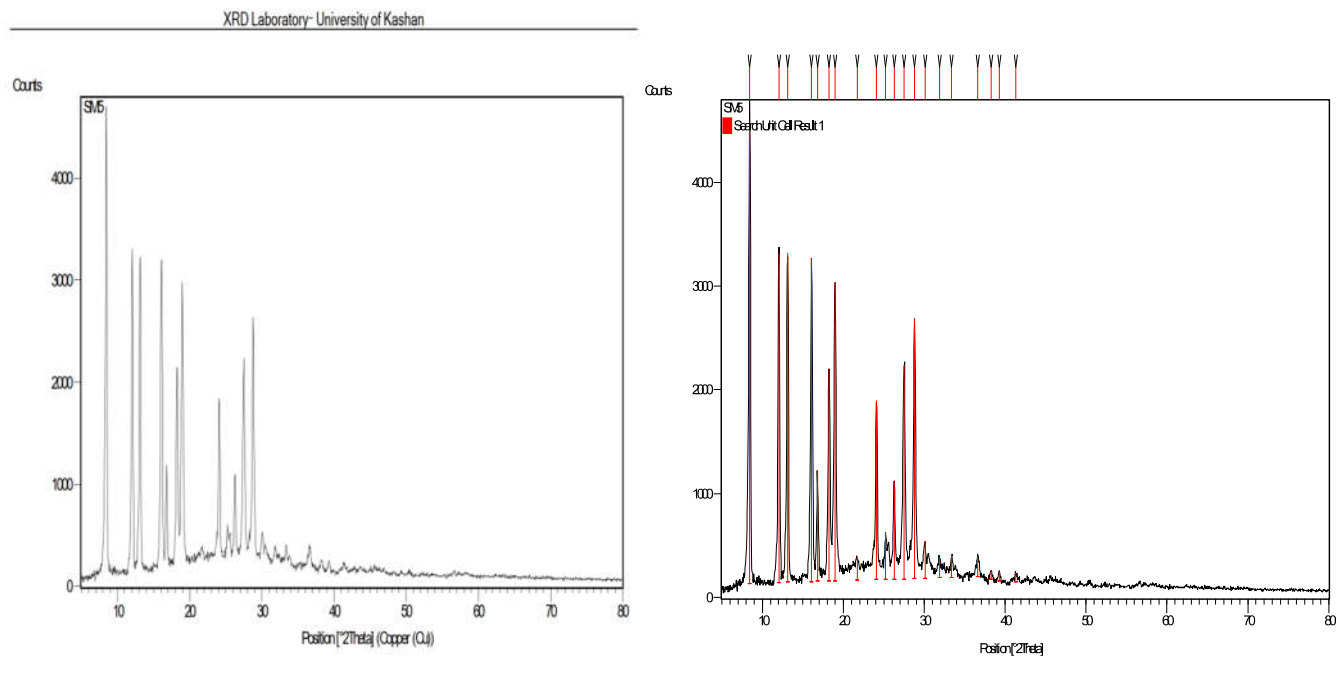


**Peak List:**

Pos. [ $^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM [ $^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [A $^{\circ}$ ]	Rel. Int. [%]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain D(nm)
8.4461	3140.38	0.1968	10.46905	100.00	0.99	0.402
9.4790	55.38	0.2952	9.33047	1.76	0.88	0.600
11.2467	714.28	0.2460	7.86760	22.75	0.74	0.713
12.0641	2486.35	0.1476	7.33635	79.17	0.69	0.821
13.1269	2310.76	0.1968	6.74467	73.58	0.63	0.971
13.7895	339.38	0.1476	6.42201	10.81	0.60	1.073
16.0848	2529.07	0.1968	5.51040	80.53	0.52	1.458
16.8162	871.29	0.1968	5.27234	27.74	0.49	1.5993
18.9753	2497.16	0.1968	4.67703	79.52	0.44	2.029
21.7579	213.57	0.2952	4.08477	6.80	0.38	2.662
22.8517	859.15	0.1476	3.89167	27.36	0.36	2.934
24.0861	1487.27	0.1968	3.69494	47.36	0.339	3.258
25.1898	436.82	0.2460	3.53550	13.91	0.329	3.561
26.2691	855.11	0.1968	3.39263	27.23	0.320	3.870
27.4890	1943.20	0.1968	3.24478	61.88	0.30	4.234
28.2249	329.52	0.2460	3.16184	10.49	0.29	4.462
28.7695	2266.08	0.2460	3.10321	72.16	0.29	4.630
30.0723	415.06	0.1968	2.97167	13.22	0.279	5.058
33.4120	190.07	0.3444	2.68189	6.05	0.25	6.228
35.1893	138.72	0.1968	2.55040	4.42	0.24	6.897
36.5869	251.09	0.2460	2.45612	8.00	0.229	7.447
38.2295	79.82	0.2952	2.35428	2.54	0.22	8.118
39.3093	84.37	0.2952	2.29207	2.69	0.221	8.573
41.4566	55.05	0.7200	2.17637	1.75	0.20	9.523

جدول (36) نتائج تحليل فحص البيانات البلورية XRD  
30-[Hg(Azo-Imid-Ap)(phen) Cl<sub>2</sub>]

*Main Graphics, Analyze View*



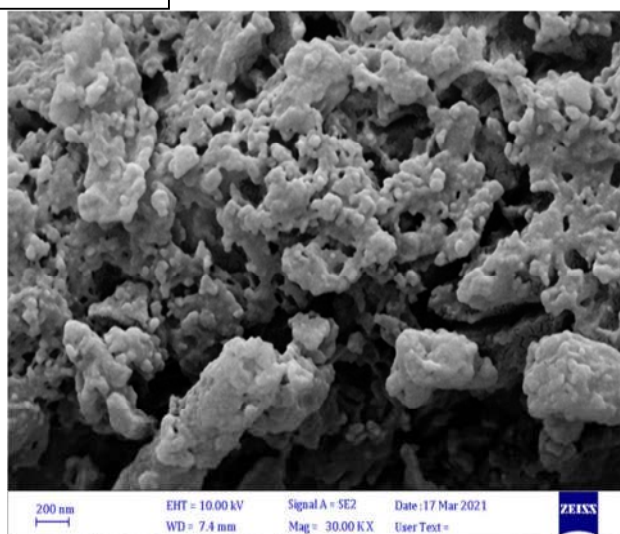
*Peak List:* (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å°]	Rel. Int. [%]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain D(nm)
8.4506	4435.39	0.1968	10.46348	100.00	0.99	0.4027
12.0434	3172.78	0.1968	7.34891	71.53	0.69	0.8183
13.1152	3169.34	0.2460	6.75062	71.46	0.63	0.9703
16.0782	3112.09	0.1968	5.51264	70.16	0.52	1.457
16.7882	1068.43	0.1968	5.28107	24.09	0.50	1.588
18.2334	2029.05	0.1968	4.86562	45.75	0.459	1.872
18.9771	2871.49	0.2460	4.67659	64.74	0.44	2.027
21.7157	209.96	0.2952	4.09261	4.73	0.38	2.651
24.0858	1721.33	0.1968	3.69499	38.81	0.339	3.258
25.2215	445.07	0.1476	3.53112	10.03	0.32	3.570
26.2785	939.55	0.1968	3.39144	21.18	0.32	3.873
27.4855	2050.82	0.2460	3.24519	46.24	0.30	4.233
28.7842	2503.33	0.2460	3.10166	56.44	0.29	4.639
30.0714	358.83	0.2460	2.97176	8.09	0.279	5.058
31.8545	194.96	0.1968	2.80937	4.40	0.26	5.668
33.3441	211.86	0.1968	2.68719	4.78	0.25	6.203
36.6088	194.87	0.2952	2.45470	4.39	0.229	7.455
38.2123	90.86	0.2952	2.35531	2.05	0.22	8.110
39.2944	92.22	0.2952	2.29290	2.08	0.21	8.567
41.3465	81.74	0.4800	2.18192	1.84	0.20	9.453

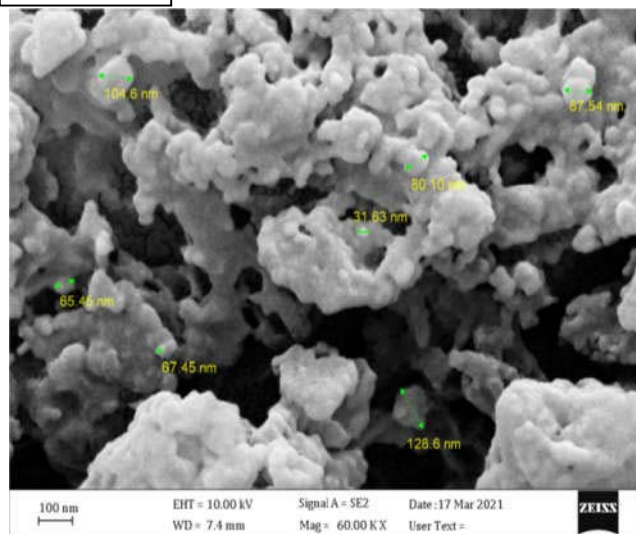
### 10.3 تحليل مجهر المسح الإلكتروني Scanning Electron Microscopy (SEM)

يستعمل مجهر المسح الإلكتروني لدراسة التركيب البلوري و التعرف على هيئة السطح وتوزيع البلورات وحجم الدقائق ، إذ تم استخدام تقنية مجهر المسح الإلكتروني (SEM) للالتقاط صورة لسطوح جزئيات الليكاند (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) معقداته حيث أظهرت أختلافا واضحا في التركيب البلورية وتجانس السطح ، إذ تم الاعتماد في تقنية مجهر المسح الإلكتروني على المسافة عرضي (1-2µm) وقوة تكبير للصورة 3.0KX, 6.0, 3.5, 15.0, Mag= , وحسب ما موضح في الصور (9-1)، إذ درست خصائص السطح ، لكل من الليكاند والمعقدات المحضرة من حيث، الشكل، الحجم للجسيمات والتجمعات فيما بينها، اضافة الى ذلك توزيع هذه الجسيمات إذ تعتمد خصائص وفعالية كل ليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة بشكل كبير على هيئة طبيعة سطحه، توضح صور تحليل SEM لليكاند (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) بان الشكل له جسيمات غير متجانسة السطح مع وجود نسبة كبيرة من التجمعات يبلغ 200nm، بينما تحليل SEM لمعقد الحديد (II) أظهره على شكل جسيمات متجانسة مع نسبة كبيرة من التجمعات يبلغ 200nm، بينما تحليل SEM لمعدل حجم الجسيمات يبلغ (100nm) ، اما تحليل SEM لمعقد الكوبلت (II) فقد أظهره على شكل بلورات مكعبة ومستطيلة متجانسة الشكل ومعدل حجم الدقائق يتراوح ما بين (100nm)، متجانس السطح مع نسبة عالية من التجمعات، في تحليل SEM لمعقد النيكل (II) معدل حجم يبلغ (100nm)، كما ان تحليل SEM لمعقد النيكل (II) يبين لنا ان جسيماته كانت بشكل حبيبات و غير متجانسة السطح ومعدل حجم ، مع اعلى نسبة من التجمعات ، و من ناحية اخرى معقد النحاس (II)، عند دراسة SEM له أظهره على شكل جسيمات متجانسة السطح ومعدل حجم الجسيمات يبلغ (100-200 nm) ، مع نسبة عالية من التجمعات، اما تحليل SEM لمعقد الخارصين (II) فيكون شكل الجسيمات معدل حجم الدقائق أقل ، يبلغ (100-200nm) مع نسبة عالية من التجمعات ، وعند أخذ تحليل SEM لمعقد الزئبق (II) ظهر شكل جسيمات ذات تراكيب لوحية طويلة وحجوم منتظمة ومتجانسة السطح ومعدل الجسيمات تبلغ (100 nm) وإن وجود التجمعات يعود إلى عملية تكثف التي لها دور كبير في تجميع الجسيمات الأولية وصعوبة تف ادي هذه الظاهرة بسبب استخدام درجة حرارة عالية لاكمال عملية انماء بلورات الليكاند ومعقداته ( S.J.S. Qazi et al., 2009). مضافاً إلى تلك الصور، فحص EDX. لليكاند و لقسم من معقداته في دراستنا في الشكلين (93-96)، تؤكد ايضا نوع الذرات الموجودة في الليكاند والمعقد المحضر في دراستنا والكشف عن نوع العناصر الفلزية وكذلك الكلور وذرات مثل الكربون والنيتروجين والأوكسجين مع ملاحظة عدم قراءة الفحص للذرات الخفيفة مثل الهيدروجين والهيليوم وغيرها من الغازات الأخرى التي لايمكن لفحص EDX قراءتها لذلك عدم ظهور ذرات الهيدروجين عند قياس الليكاند وكذلك بعض المعقدات.

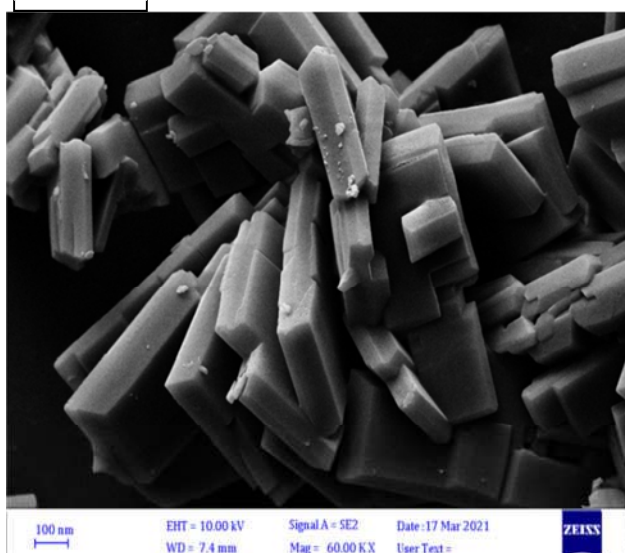
Ligand-4-



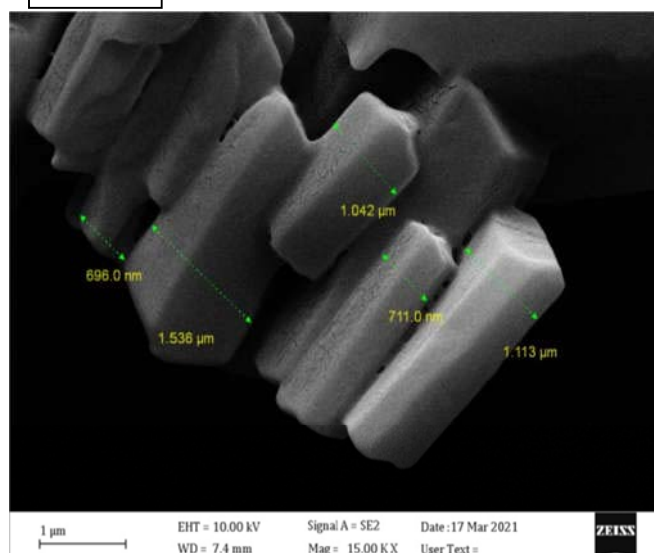
Ligand-4-



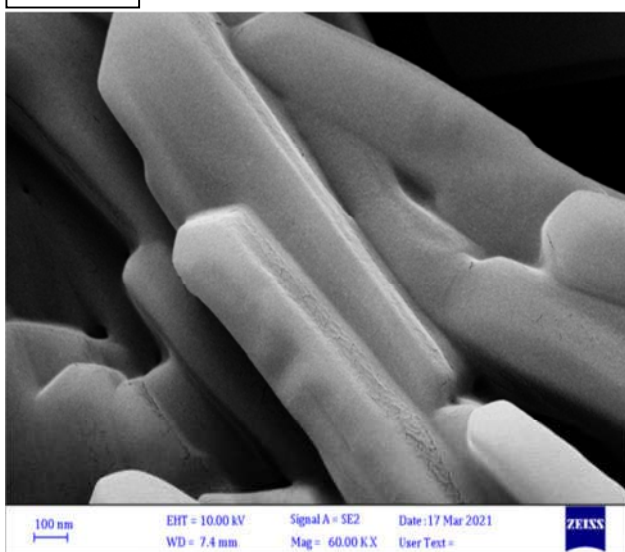
L4-Fe



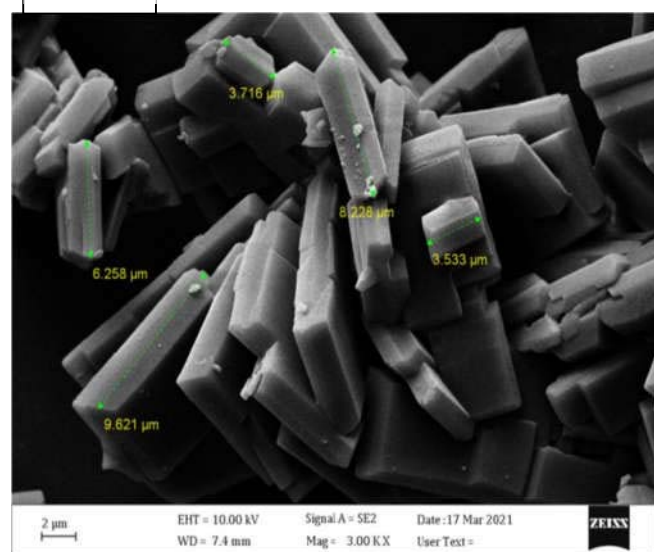
L4-Fe



L4-Co

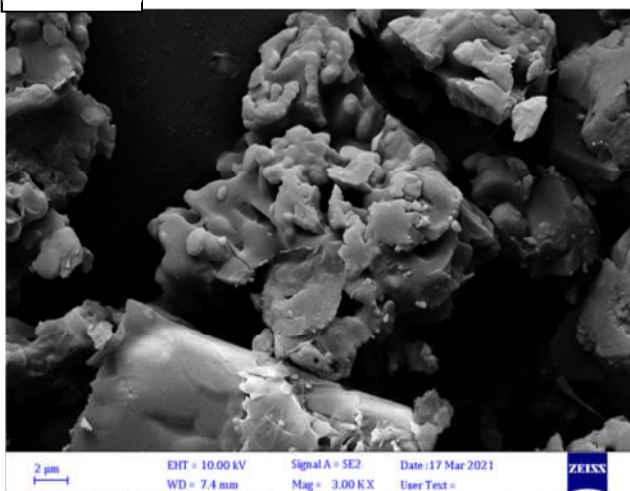


L4-Co

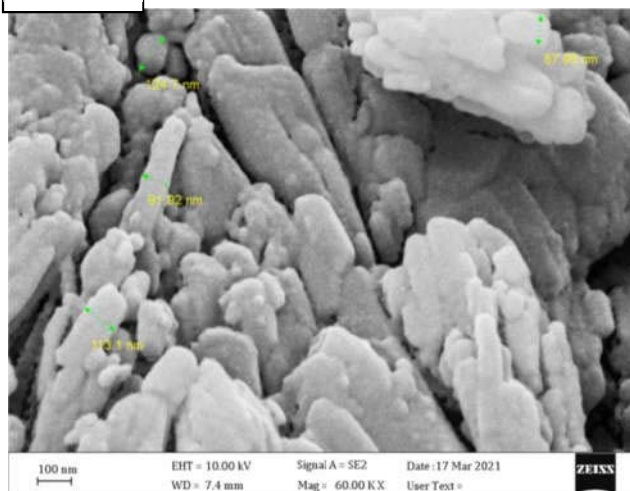


الصور (1-6) تظهر نتيجة فحص (SEM) لكل من الليكاند (Az0-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) وبعض معقداته الفلزية

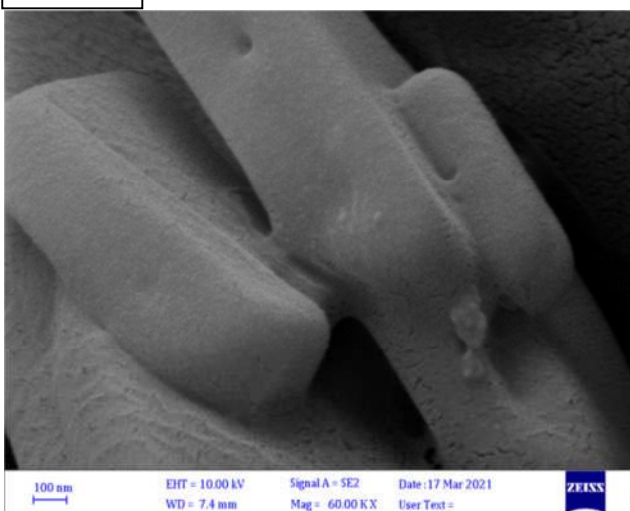
L4-Ni



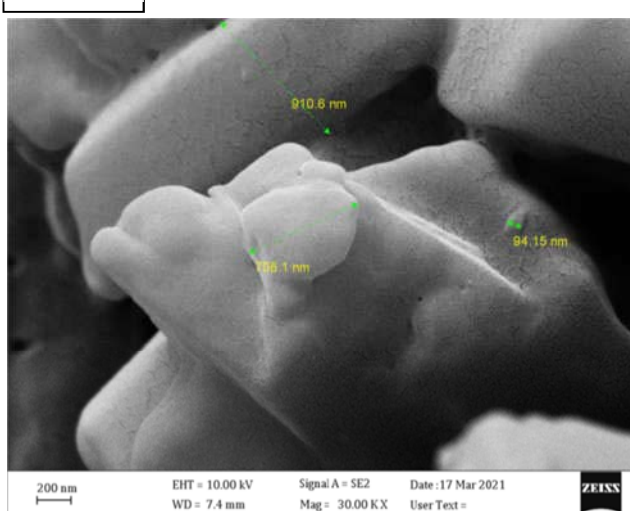
L4-Ni



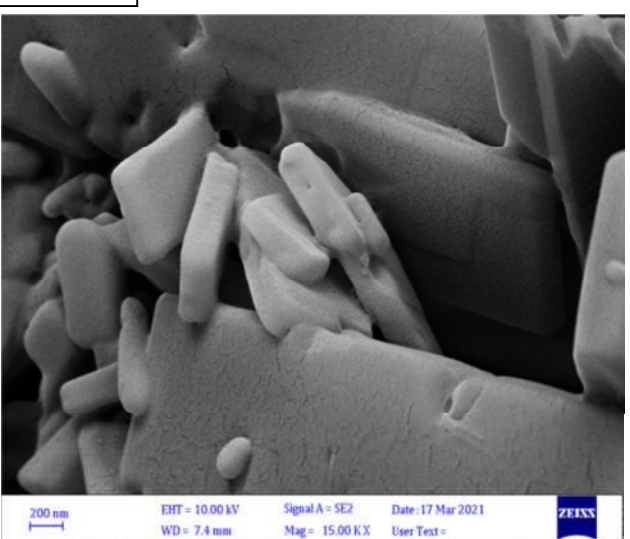
L4-Cu



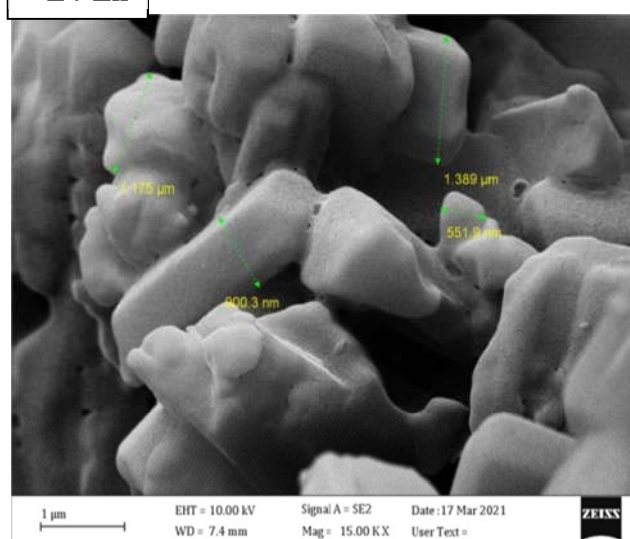
L4-Cu



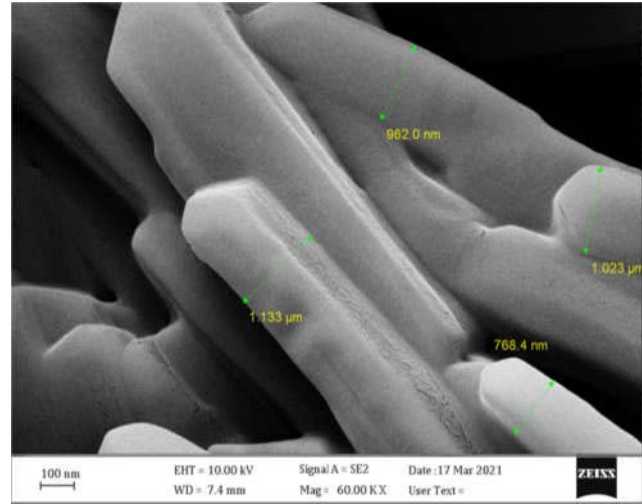
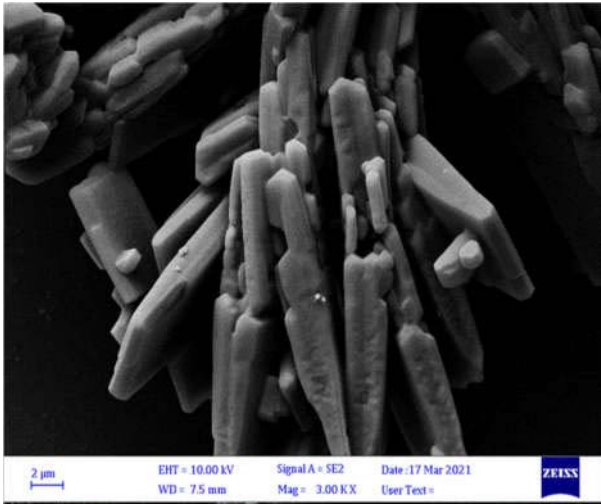
L4-Zn



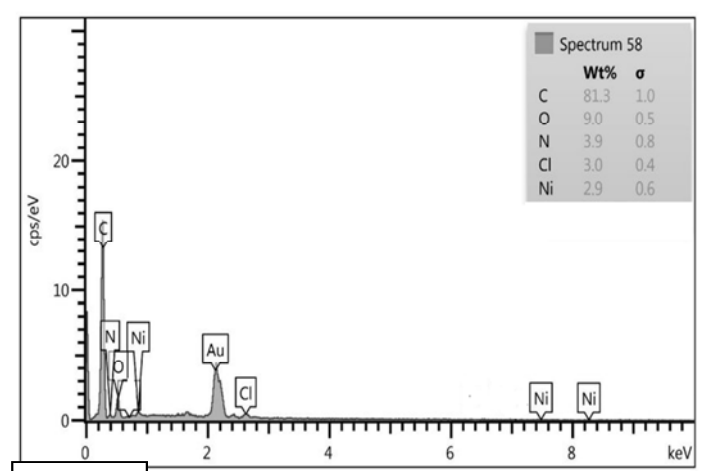
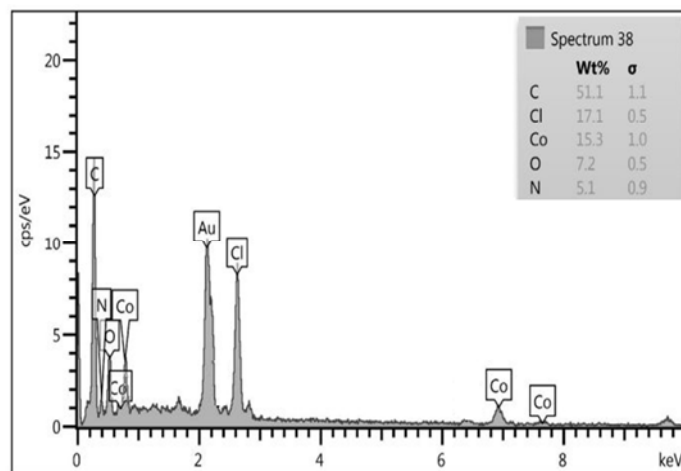
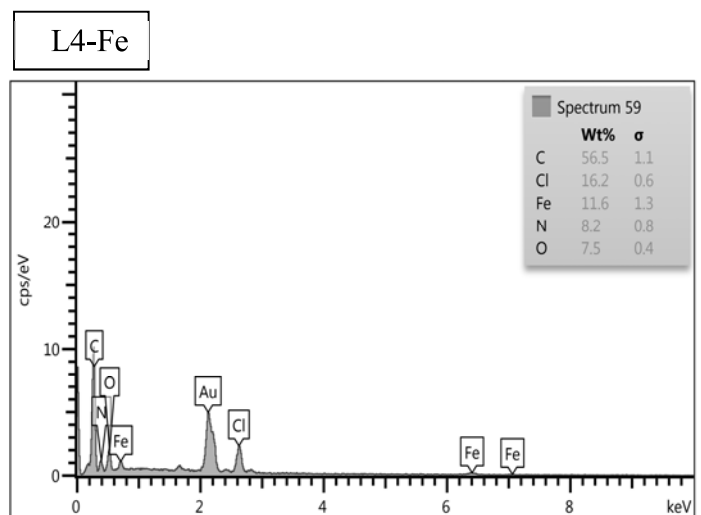
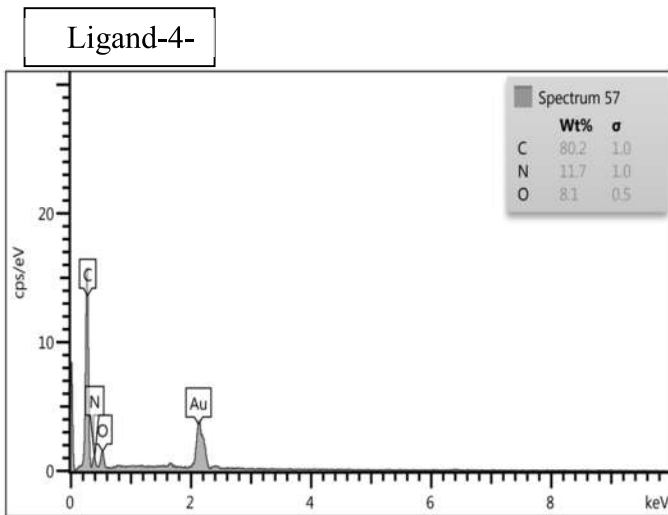
L4-Zn



الصور (7-14) تظهر نتيجة فحص (SEM) لبعض المعقدات الفلزية للبيكاند (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-



الصور (13-14) تظهر نتيجة فحص (SEM) لمعدن الزئبق مع الليكاند (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) في ضوء صور SEM ظهر أن الليكاند (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) ومعقداته تكون ذات حجم حبيبي أعلى من 100nm أي أنها خارج المدى النانوي.



الأشكال (52-55) تظهر فحص EDX لليكاند الرابع وبعض معقداته

### 11.3 الكيمياء الحاسوبية : Computational Chemistry

تعد الكيمياء الحاسوبية واحدة من فروع الكيمياء المعاصرة والمتطورة والفريدة، وتسعى الكيمياء الحاسوبية لحساب بعض الصفات التي تهتم المركبات الكيميائية قيد الدراسة ومقارنتها مع النتائج المستحصلة، بالطرق المخبرية العملية، وتسعى إلى ابتكار تقريبات رياضية نشطة لفك مسائل الكيمياء نظرياً بدقة وبسرعة واطل كلفة من خلال برامج متطورة حاسوبية تستعمل خوارزميات تعمل على دراسة خصائص الكيميائية، ومنها دراسة الخصائص، عزم ثنائي القطب، قوة فاندرفالرز، وأطوال الأواصر والزوايا بين الذرات، الطاقة الكلية، بطرائق حسابية تقريبية حديثة، (Gramer,2011) إن الكيمياء الحاسوبية (Atkins and Paula 2004) تتألف من طرائق رياضية تقع ضمن صنفين هما:

#### 1- الميكانيك الجزيئي: Molecular Mechanics

يعتمد قوانين نيوتن ويتم تطبيقها على الذرات دون النظر إلى تأثير الألكترونات.

#### 2- ميكانيك الكم : (Streitwieser, 1953) Quantum Mechanics

يشتمل بالأساس على فك رموز معادلة شرودنكر (Schrodinger.equation) (Andrew *etal.*,2001) لوصف الجزيئات مع الاخذ بالاعتبار وجود الألكترونات وتأثيرها.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$\hat{H}$  = تمثل، عامل هاملتون ويعطي معلومات توصف الألكترونات والقوى. والذي

مثل عاملي الطاقة T (energyKinetic) و V تمثل الطاقة الكامنة (Potential energy)

$\Psi$  = تمثل الدالة الموجية الألكترونية (Function Eigen) وتصف الألكترونات من حيث الحركة والموضع .

$E$  = تدعى بالقيمة الذاتية، (Eigen Value) وتمثل الطاقة المتوافقة، مع المستقلة او المفردة للألكترونات.

#### 1.11.3 أهمية الكيمياء الحاسوبية تكمن في عدة اتجاهات منها (Partha and Subraman,2006) :

- 1- إيجاد الهيئات الفراغية للمركب .
- 2- تحديد التركيب الألكتروني .
- 3- حساب توزيع شحنة الألكترونات
- 4- حساب ترددات ورتب الأصرة والزوايا بين الذرات
- 5- حساب الجزيئات الكبيرة ومنها البروتين وطاقة الإرتباط بالأنزيم .
- 6- حساب طاقة الاوربيتالات LOMO &HOMO .

هناك طرائق عديدة لدراسة الأنظمة الكيميائية باستعمال الكيمياء الحسابية ومن أفضلها وأكثرها دقة هي طريقة دالة الكثافة (Density functional theory) وهي من الطرق الأساسية التي تم استعمالها لأول مرة (1964) وتطويرها لاحقا من قبل الباحثان (Kohn -Hohenberge).

وقد أوضحت فيما بعد من الطرق الرئيسية التي استعملت بكثرة في الدراسات النظرية، أن الميزة في هذا النوع من الطرق هو إيجاد التقريبية (الترابطات الألكترونية) بدقة كبيرة أكبر من الدقة المستنتجة من طريقة (HF) هاتري - فوك وهذا يعني أن نظرية دالة الكثافة (DFT) ذات جودة وثقة جدا مقبولة بحيث يمكن استخدامها في عديد من الدراسات النظرية Zhou and (Robert, 1990).

### 2.11.3 بعض الدوال التي يتم حسابها من خلال الكيمياء الحسابية:

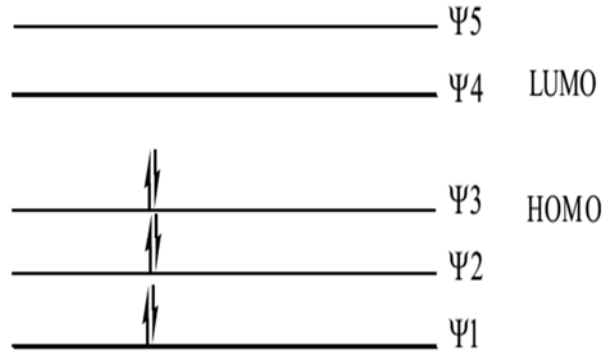
#### 1- الكثافة الألكترونية : Electron Density

تدل الكثافة الألكترونية إلى احتمالية تموضع ألكترونات في محيط حول النواة أو على ذرة ما في جزيئة كيميائية، وهي تمثل مربع ( $\Psi$ ) الدالة الموجية، ومن الناحية المبدئية يمكن حساب الكثافة الألكترونية للأوربيتالات الجزيئية كلها بالاعتماد على نظرية (MOT) الأوربيتال الجزيئي، وكذلك حساب الكثافة في ذرات الجزيئات، إلا إن الأكثر اهتمام الأوربيتالات الجزيئية والتي تكون على الأكثر مسؤولة عن توزيع الكثافة الألكترونية هما أوربيتالات الجزيئي المشغول بالألكترونات الأعلى ويدعى HOMO (Highest Occupied Molecular, Orbital) و الأوربيتال الجزيئي الأوطأ غير المشغول (LUMO) (Lowest Unoccupied Molecular, Orbital).

#### 2- طاقات HOMO وال LUMO :

يمكن التعبير عن قيمة طاقة HOMO (بأنها أدنى طاقة لنزع ألكترون من المدار الخارجي، وهي تمثل أعلى أوربيتال مشغول، إذ ينتقل المركب إلى الحالة المؤكسدة Ionization, Potential (جهدالتأين) أما (LUMO) وهي أقل طاقة ممكنة (لازمة) لاكتساب ألكترونات من المدار الخارجي ، والذي يمثل أوطأ أوربيتال طاقي غير مشغول، إذ يتحول المركب إلى الحالة المختزلة (الألفة الألكترونية) Electron Affinity ، أن أوربيتالات (LUMO&HOMO) تلعب دوراً رئيساً في السيطرة على التفاعلات الكيميائية

(Osmialowski *etal.*,1985) ولها دور مهم في حساب الفجوات الألكترونية في المواد الصلبة، وذلك بالاعتماد على نظرية الأوربيتال الجزيئي وتحدث حالة تكوين أوربيتال (Orbital.Theory) Frontier.Molecular الناتج من تداخل الأوربيتالين (HOMO&LUMO) للأجزاء المتفاعلة (Fukui, 1975).



الشكل (56) يبين أنواع الأوربتالات الجزيئية

إذ يمكن إيجاد طاقة الـ HOMO باستعمال التآين الضوئي أو بوساطة التصادم الألكتروني (Electron Impact)، مطيافية الكتلة أما طاقة الـ LUMO فيتم حسابها من جهد نصف الموجة عن طريق تقنية البولاغرافية، (Veith and Mekenyan 1993).

### 3- الصلادة : Hardness

الصلادة تُعرف بأنها المقاومة التي،تبديها الجزيئة للحد من التغير، في التوزيع الألكتروني الخاص بها ويمكن التعبير، عن الصلادة بدلالة طاقة أعلى أوربيتال جزيئي مشغول HOMO، وأوطأ أوربيتال جزيئي غير،مشغول (LUMO) على التوالي .

إذا كانت الفجوة الطاقية الكبيرة في الأنظمة الأروماتية بين أوربيتال (LUMO و HOMO) تشير إلى الاستقرار العالية في الجزيئة إذ وجدَ أن هناك علاقة مباشرة بين الرنين ومقدار الفجوة الطاقية بين (HOMO&LUMO) ويشير إلى الإستقرارية (Szabo and Nostlund,1989)الثرموديناميكية وهي (صفة مميزة للجزيئة تعبر عن حالة الإستقرار)، والإستقرارية الحركية (فعالية الجزيئة والتي هي مقياس لسرعة حدوث التفاعل) للمركبات الأروماتية، إذ كلما زادت الفجوة الطاقية بين أوربيتالات (HOMO&LOMO) كانت، الجزيئة أكثر صلادة وأكثر استقراراً (Isaacs ,1969)، ويمكن حساب الصلادة ( $\eta$ ) المعادلة التالية :

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \dots \dots \dots (6)$$

#### 4- الجهد الألكتروني الكيميائي ( $\mu$ ) : Chemical Electronic Potential

عبارة عن صفة السالبية الكهربائية في، الجزيئة (Electronegativity of Molecule) والتي يمكن ربطها بالألفة الألكترونية للجزيئة عن طريق المعادلة الآتية:

$$\mu = \frac{ELUMO+EHOMO}{2} \dots\dots(7)$$

تشير القيم الواطئة لكل من ( $\mu, \eta$ ) ان الجزيئة أكثر فعالية بشكل كاشف باحث عن النواة بينما تشير القيم العالية لـ ( $\mu, \eta$ ) إلى أن الجزيئة تكون بشكل كاشف باحث عن الكترولونات (Freeman *e tal.*,1995).

#### 5- دليل الألكتروفيلية الكروي ( $\omega$ ) Global Electrophilicity Index

يعبر عن ميل الجزيئة لتقبل الأكتروونات ويحسب بالاعتماد على ( $\mu, \eta$ ) كما في المعادلة

التالية

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \dots\dots(8)$$

إذ تشير قيم ( $\omega$ ) إلى استقرارية الجزيئة، عندما تكون قيمتها واطئة تعني أن الجزيئة تكون نيكولوفيل جيد، والعكس إذا كانت قيمتها عالية فان الجزيئة تسلك كالكتروفيل جيد (Hartree,2008). إذ ان الفرق يمثل مقدار الطاقة اللازمة للانتقال الألكتروني من المستوى الاوطا للطاقة إلى المستوى الأعلى طاقة ويمكن حسابها من المعادلة الآتية التي تمثل الفرق بين (LUMO&HOMO)، (Lewars,2016) ويمكن حساب الفرق في الطاقة من المعادلة الآتية.  $\Delta E = ELUMO - EHOMO \dots\dots(9)$

### 3.11.3 طرائق الحسابات شبة تجريبية تستعمل في حالات الآتية :

1- العضوية الفلزية (Organo-Metallic)، الأنظمة العضوية (Organic)، والأنظمة الصغيرة

منها والببتيدات والسكريات، النيكلوتيدات .

2- الأنظمة المحيطة بالمذيب الأنظمة الغازية.

3- حسابات المستوى الطاقى للحالة المستقرة والحالة المثارة و الانتقالية.

وتعد الحسابات شبة تجريبية بطيئة ابطا من الميكانيك الجزيئي، وأسرع بكثير من طرائق الحسابات (ab-initio) التجريبية وتُعد هذه الطريقة أسرع من الحسابات الأساسية (100) ألف مرة ، إذ أن البرامج المصممة لإجراء الحسابات شبة تجريبية تعطي انطباق جيد للقيم المحسوبة مثل، حرارة التكوين أو مستوى الطاقة ومقارنتها مع بعض القيم العلمية او الهيئات الفراغية ، إن عملية الوصول إلى أفضل النتائج المحسوبة تشبه عملية الحصول على أفضل الظروف المثالية (Optimization) في الدراسات العلمية، والتي هي خليط من الجزء النظري والعملي والتي تشكل جميعها مزيج من الطرائق شبة التجريبية، وهذه الطرق تستخدم لحل معادلة شرودنكر إلى إن المعادلة مطعمة بقيم تجريبية (Young, 2001) (Dewar1985).

### 4.11.3 من الطرائق شبة التجريبية وأشهرها :

#### 1- طريقة هيكل الموسعة : (Extended Huckel Method)

تستعمل طريقة هيكل الموسعة لصياغة اوريبتالات التكافؤ بالاستعانة بالتداخلات الأوربيتالية وجهود التأين.

#### 1- طريقة اوستن : (AM1)

طورت على يد العالم الألماني ديور ميخائيل (Micheal Dewar) وهي طريقة تمتاز بالسرعة لحساب تراكيب المركبات العضوية وطاقتها، وذلك بالاعتماد على التحاليل التجريبية و معلومات نظرية، من أهم المعلومات التي يتم الحصول عليها، الحسابات التجريبية هي: شحنة الذرات، الكثافة الألكترونية، حرارة التكوين، طول الأواصر وقيم الزوايا للجزيئات التي تحتوي على ذرات (C,H,N,andO)، وجهود التأين ،وتستخدم هذه الطريقة في دراسة الأوربيتالات (P,S) الذرية (Dewar,1985)، (Dewar,1969) .

#### 2- طريقة (PM3): Parameterized Method

تعد هذه الطريقة ذات دقة كبيرة أكبر من طريقة (AM1) في قياس أطوال الأواصر الهيدروجينية، وأيضاً تعطي دقة أعلى عند دراسة المركبات ذات التي تمتلك الدرجات الحرارية العالية.(Stewart,1989) وتتخصص هذه الطريقة بدراسة العناصر الثقيلة (James ,1990) المتوزعة في الجدول الدوري، بينما طريقة (AM1) تدرس عناصر الزمرة الثانية وتعد هذه الطريقة أكثر دقة في، إيجاد ودراسة العلاقة بين القياسات المختبرية ، لاسيما أطوال الأواصر إذ إن القيم المحسوبة، والنتيجة تعتمد على الطرائق التجريبية المختبرية، وحساباتها سريعة جداً مقارنة مع طرق الحسابات الأساسية،(ab-initio) والتي، تحتاج إلى فترة طويلة جداً أحياناً (Ramachaudras *et al.*,2008).

### 4.11.3 الحسابات النظرية للدوال الطاقية:

حسبت قيم أوربيتالات (LUMO & HOMO) لجميع الليكاندات ومعداتها المحضرة باستخدام نظرية (DFT)، وبعدها استخدم طاقات الأوربيتالات في حساب بعض (الدوال) المتغيرات، لما لها علاقة باستقرارية الجزئيات وميلها التفاعلي على هيئة نيكولوفيل أو الكترولوفيل، وهي صلادة الجزئية ( $\eta$ )، ودليل الالكترولوفيلية العام ( $\mu$ )، و طاقة الإثارة، الجهد الألكتروني الكيميائي، ( $\mu$ ) والتي تم حسابها من المعادلات المذكورة سابقا باستعمال برنامج Excel. الجداول (37,38,39) يبين قيم الطاقة (LUMO & HOMO) وقيم ( $\eta$ ), ( $\mu$ ) & ( $\mu$ ) للليكاندات (1,2,3) ومعداتها المحضرة.

Ligand / Complexes	E-HOMO	E-LUMO	$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\mu$	$\Delta E(eV)$
L= Azo-pyrim-Ap	-1.977	-1.956	0.0105	-1.9665	0.020302	0.021
[Fe (L1)(phen)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	-12.305	-11.591	0.357	-11.948	25.48171	0.714
[Co (L1) ( phen)Cl <sub>2</sub> ]	-11.639	-10.915	0.362	-11.277	23.0179	0.724
[Ni(L1) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	-11.812	-10.8813	0.46535	-11.3467	29.95608	0.9307
[Cu (L1) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	-11.591	-10.984	0.3035	-11.2875	19.33411	0.607
[Zn (L1) (phen)Cl <sub>2</sub> ]	-11.628	-10.543	0.5425	-11.0855	33.33345	1.085
[Hg (L1) (phen)Cl <sub>2</sub> ]	-11.622	-10.913	0.3545	-11.2675	22.50305	0.709

Ligand / Complexes	E-HOMO	E-LUMO	$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\mu$	$\Delta E(eV)$
L= (Azo-Anthq-Ap)	-11.61	-10.644	0.483	-11.127	29.90015	0.966
Fe(L2) (phen)(H <sub>2</sub> O)Cl] Cl	-11.334	-8.791	1.2715	-10.0625	64.37217	2.543
[Co(L2) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	-10.307	-8.813	0.747	-9.56	34.13551	1.494
[Ni(L2) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	-8.819	-6.574	1.1225	-7.6965	33.24627	2.245
[Cu(L2) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	-8.826	-6.574	1.128	-7.698	33.42219	2.252
[Zn(L2) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	-8.831	-6.431	1.2	-7.631	34.9393	2.40
[Hg(L2) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	-0.267	0.4395	0.353	0.086	0.001305	0.70

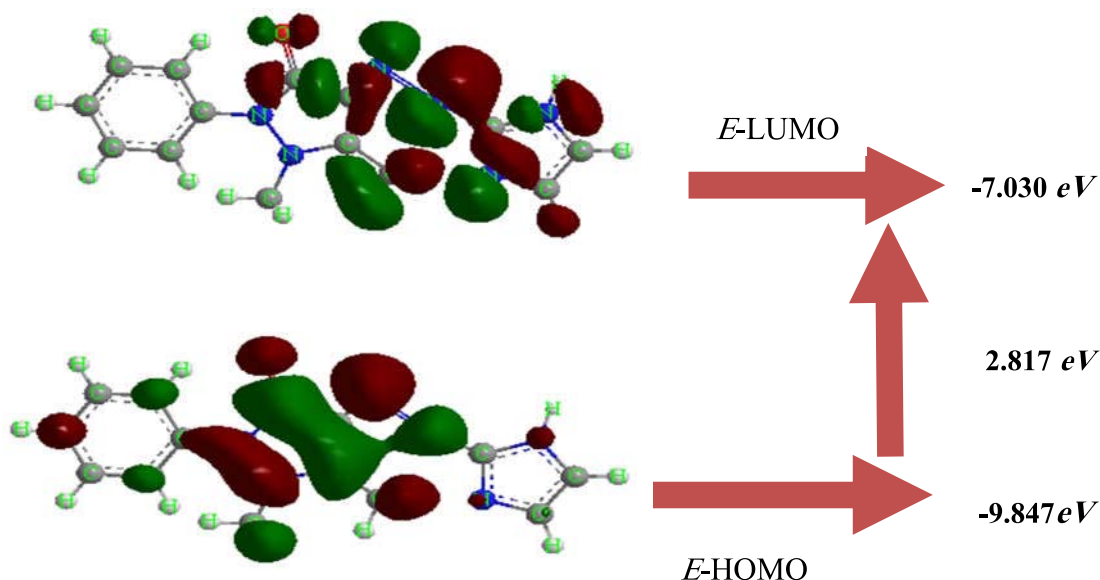
Ligand / Complexes	E-HOMO	E-LUMO	$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\mu$	$\Delta E(eV)$
L= (Azo-pyri-Ap)	-9.821	-7.13	1.3455	-8.4755	48.32639	2.691
[Fe(L3)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	-11.534	-9.9031	0.81545	-10.7186	46.84243	1.630
[Co(L3)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	-11.481	-9.87	0.8055	-10.6755	45.89993	1.611
[Ni(L3) (bipy)Cl <sub>2</sub> ]	-11.484	-9.867	0.8085	-10.6755	46.07088	1.617
[Cu(L3) (bipy) Cl <sub>2</sub> ]	-9.865	-7.195	1.335	-8.53	48.5679	2.67
[Zn(L3) (bipy) Cl <sub>2</sub> ]	-9.864	-7.194	1.335	-8.529	48.55651	2.671
[Hg(L3)(bipy) Cl <sub>2</sub> ]	-9.865	-7.203	1.331	-8.534	48.4678	2.662

الجدول (40) يبين قيم الطاقة (LUMO & HOMO) وقيم  $(\mu)$ ,  $(\eta)$  و  $(\omega)$  للبيكاند (4) ومعقداته المحضرة

Complexes	E-HOMO	E-LUMO	$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\omega$	$\Delta E(eV)$
L4=(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)	-9.819	-7.127	1.346	-8.473	48.31583	2.692
[Fe (L4) (bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	-11.501	-9.904	0.7985	-10.7025	45.73149	1.597
[Co(L4)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	-9.882	-7.199	1.3415	-8.5405	48.9246	2.683
[Ni(L4)bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	-9.88	-7.197	1.3415	-8.5385	48.90169	2.683
[Cu(L4)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	-7.195	-6.344	6.7695	-0.4255	0.61281	0.851
[Zn (L4) (bipy)Cl <sub>2</sub> ]	-7.193	-6.343	0.425	-6.768	9.733738	0.850
[Hg(L4) (bipy)Cl <sub>2</sub> ]	-7.203	-6.349	0.427	-6.776	9.802677	0.854

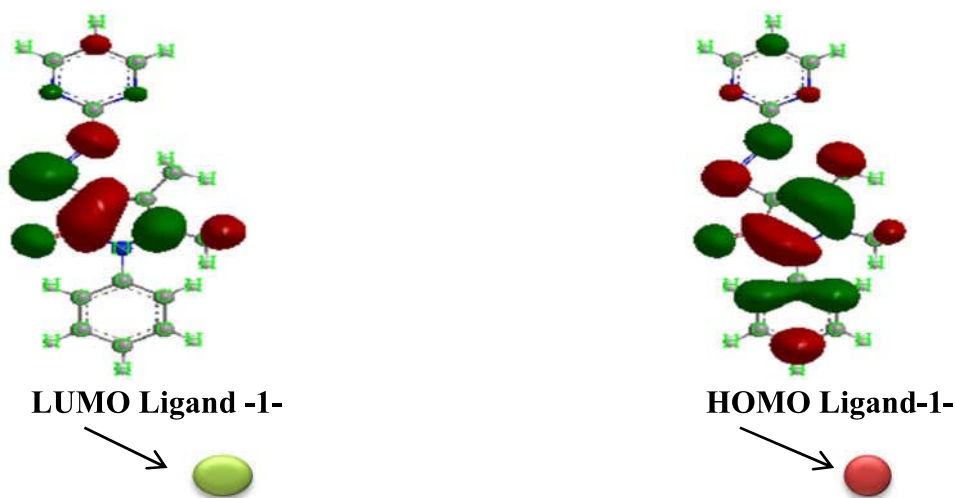
الشكل (57) ثلاثي الأبعاد يبين طاقات الأوربيتالات (LUMO & HOMO) على سطح الليكاند L<sub>5</sub> (Azo-Imid-Ap)

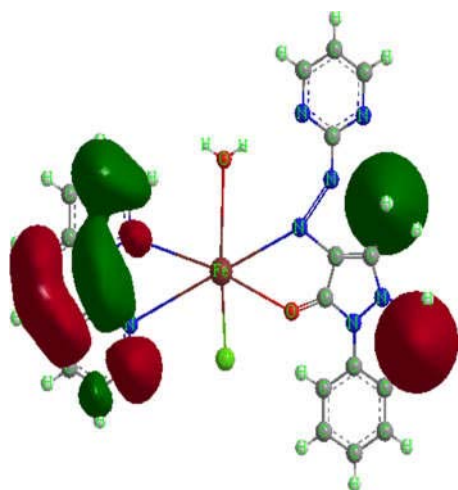
ومقدار طاقة الانتقال الإلكتروني بين (HOMO & LUMO) باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D



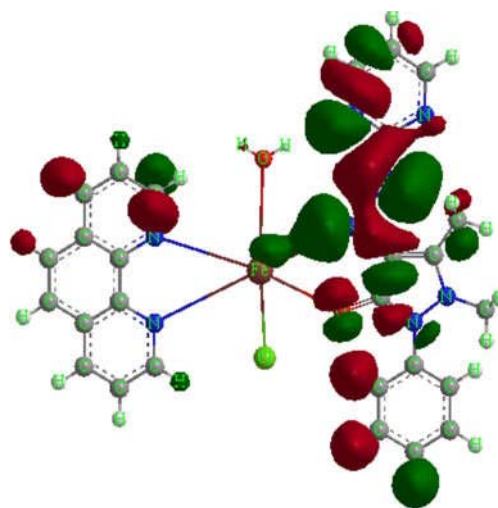
الشكل (58) ثلاثي الأبعاد باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D

يظهر مواقع (LUMO & HOMO) للبيكاند L<sub>1</sub> (Azo-pyrim-Ap) وبعض معقداته المحضرة في دراستنا

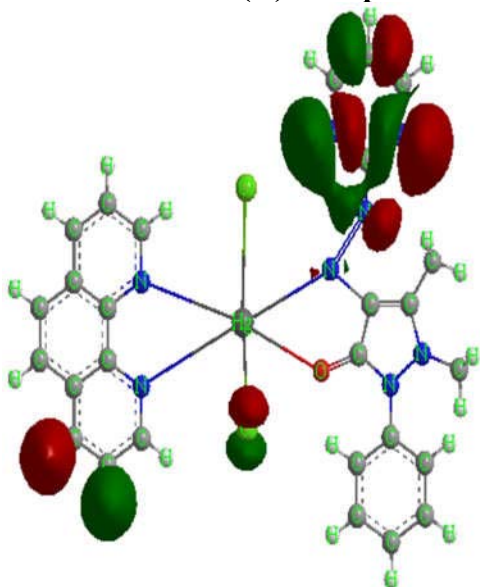




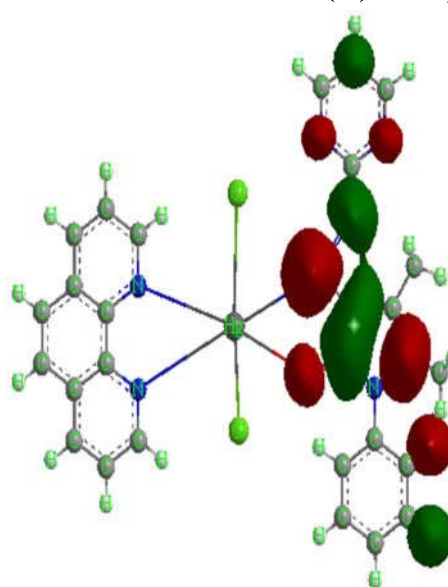
LUMO of Fe(II)-Complex



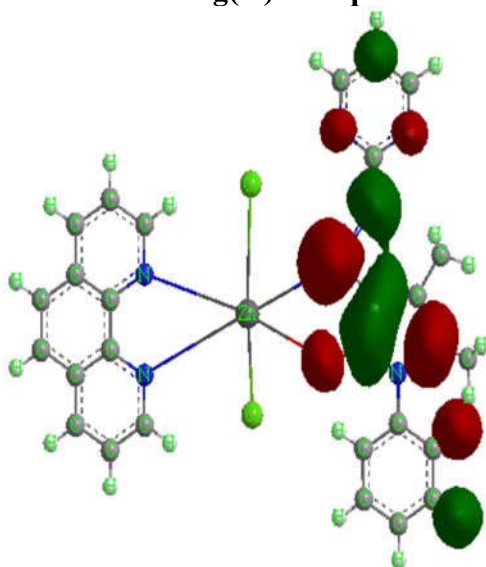
HOMO of Fe(II)-Complex



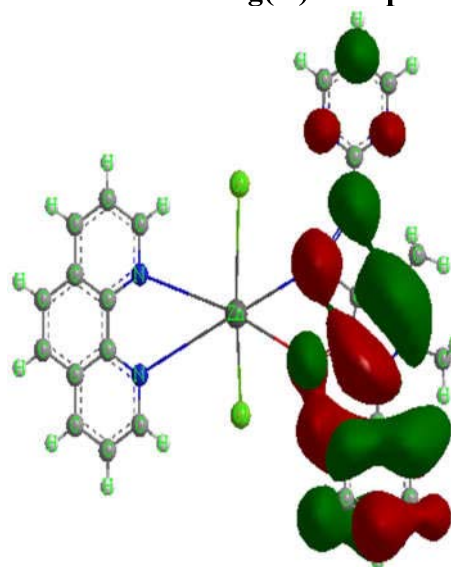
LUMO of Hg(II)-Complex



HOMO of Hg(II)-Complex

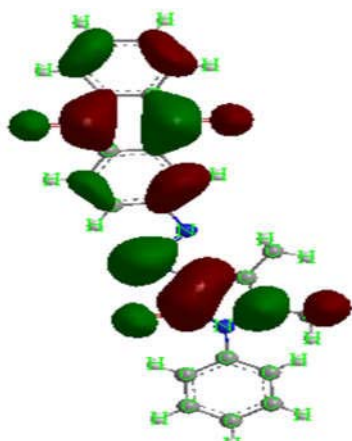


LUMO of Zn(II)-Complex

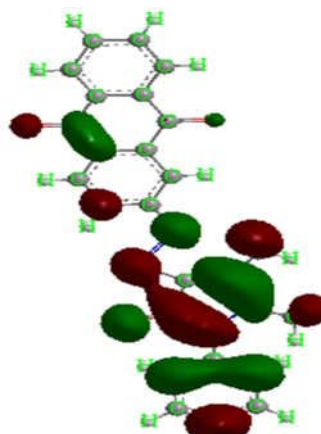


HOMO of Zn(II)-Complex

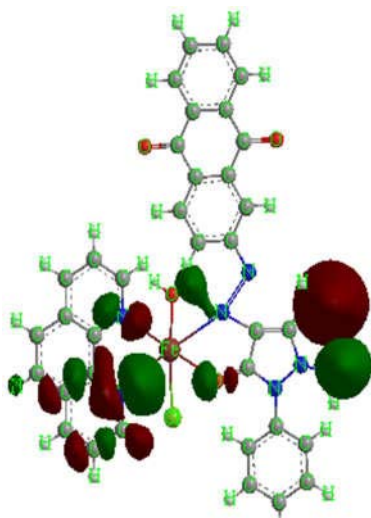
الشكل (59) ثلاثي الأبعاد باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D يظهر مواقع (LUMO&HOMO) للليكاند  $L_2$  (Azo-Anthq-Ap) وبعض معقداته المحضرة في دراستنا



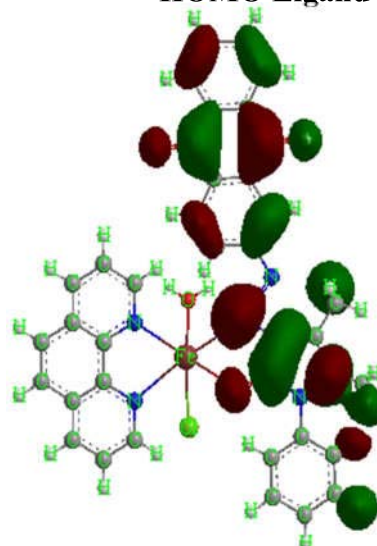
LUMO Ligand-2-



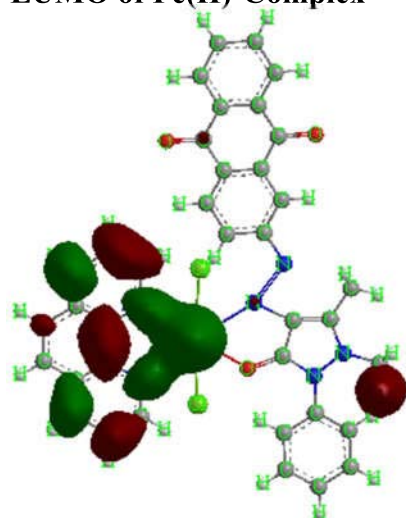
HOMO Ligand-2-



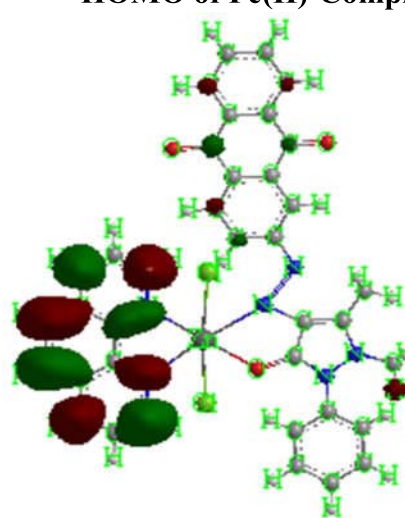
LUMO of Fe(II)-Complex



HOMO of Fe(II)-Complex

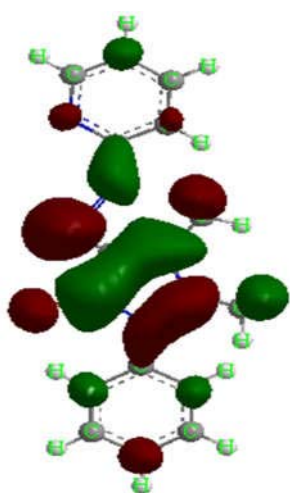


LUMO of Zn(II)-Complex

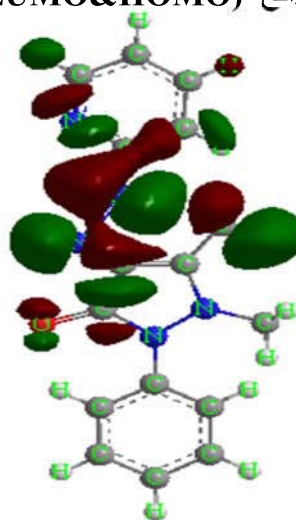


HOMO of Zn(II)-Complex

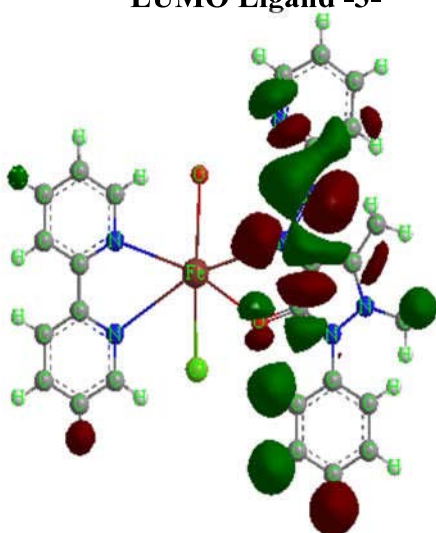
الشكل (60) ثلاثي الأبعاد باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D تظهر مواقع (LUMO&HOMO) للليكاند  $L_3$  (Azo-pyri-Ap) وبعض معقداته المحضرة في دراستنا



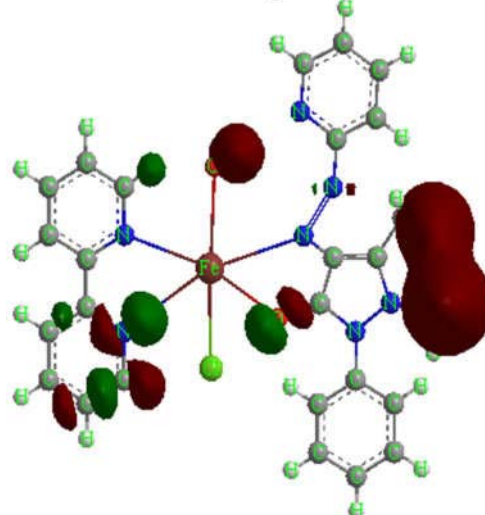
LUMO Ligand-3-



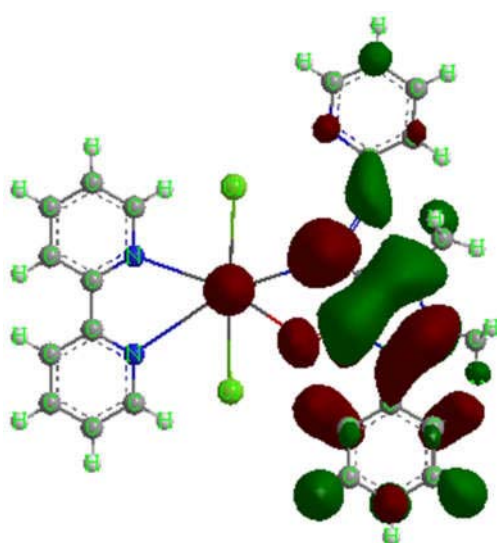
HOMO Ligand-3-



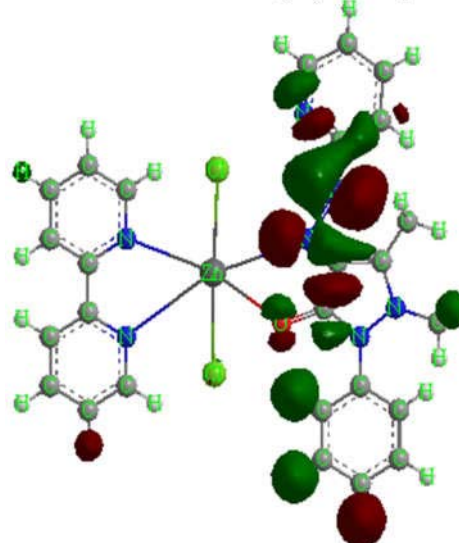
LUMO of Fe(II)-Complex



HOMO of Fe(II)-Complex

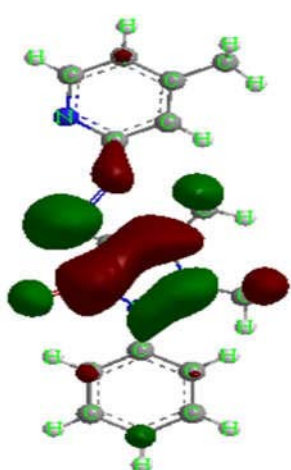


LUMO of Zn(II)-Complex

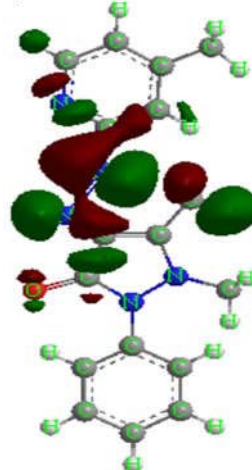


HOMO of Zn(II)-Complex

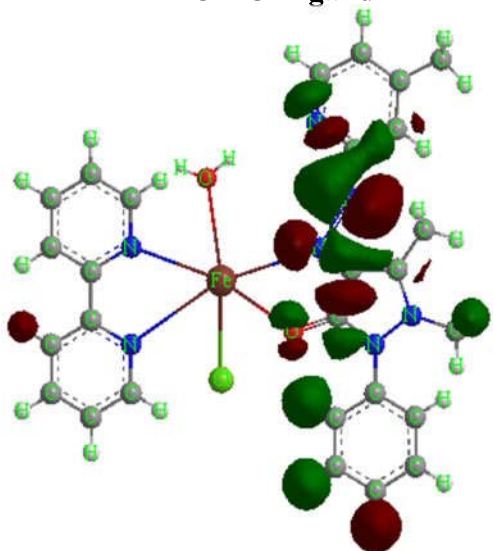
الشكل (61) ثلاثي الأبعاد باستخدام برنامج ChemOfficeversionUltra8.0.2019.3D يظهر مواقع (LUMO&HOMO) للليكاند  $L_4$  (Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) وبعض معقداته المحضرة في دراستنا



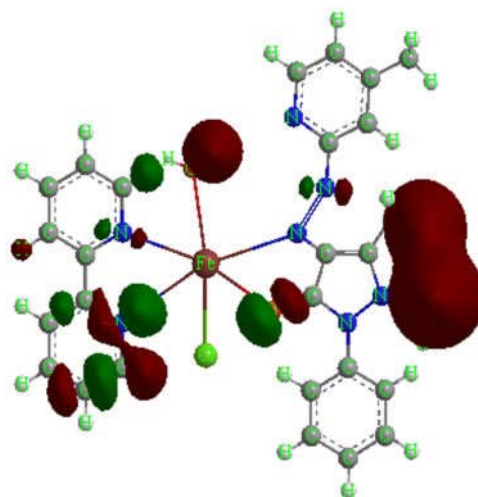
LUMO Ligand-4-



HOMO Ligand-4-



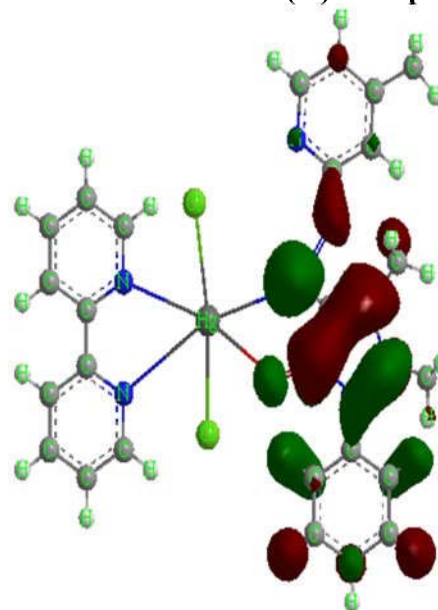
LUMO of Fe(II)-Complex



HOMO of Fe(II)-Complex



LUMO of Hg(II)-Complex



HOMO of Hg(II)-Complex

### 12.3 تقييم الفعالية البكتيرية للمركبات المحضرة: Study of bacterial activity

#### 1.12.3 تحضير الوسط الزرعي:

حضر الوسط الزرعي الأكار هنتون مولير وفقا لتعليمات الشركة المصنعة الهندية للمنتج حيث تم اذابة (38 gram) من الأكار (Agar) في لتر 1 من الماء DW المغلي وتم معادلة الدالة الحامضية (PH=7) للوسط الزرعي ثم وضع المحلول في جهاز التعقيم (Autoclave) في درجة (121°C) وتحت ضغط (150 باوند/ أنج) بعد مرور ساعة اخرج المحلول من جهاز التعقيم وبرد إلى درجة الحرارة إلى (50°C) ثم صب المحلول الزرعي بإطباق زجاجية بسمك يصل إلى (1.5-2.5mm) للطبق الواحد وتركت إلى حين تماسك الاكار وتصلبه لمدة 24 ساعة وضعت داخل الحاضنة بدرجة (37°C) للتأكد من عدم وجود أي تلوث (Dharmaraj et al.,2001).

#### 2.12.3 تقييم الفعالية البكتيرية:

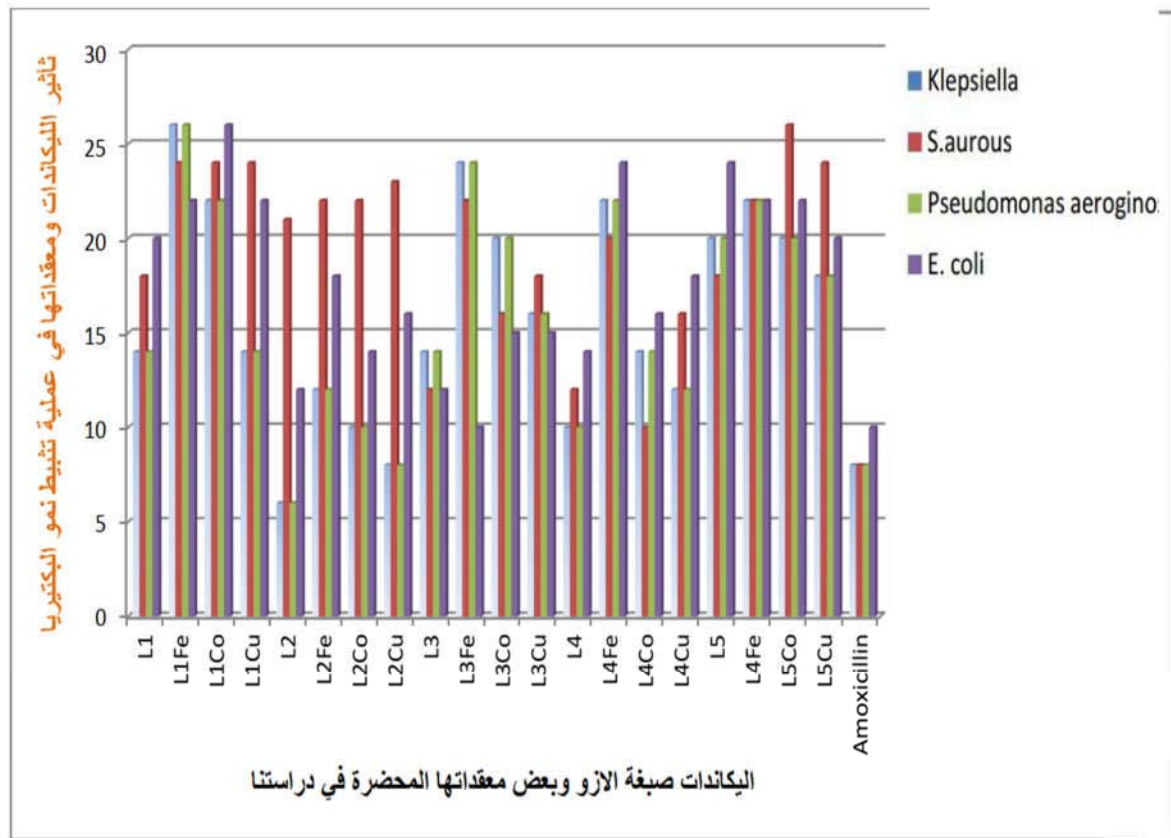
تمّ تقييم الفعالية البكتيرية للكاندات المحضرة وبعض معقداتها الفلزية قيد الدراسة على بعض أنواع البكتريا المشخصة مختبريا باستخدام الاختبارات الكيميوحياتية والمجهريّة وتعد هذه البكتريا المعزولة التي تسبب كثير من الأمراض للإنسان، حيث تضمنت الدراسة لأربعة أنواع من البكتريا الممرضة للإنسان و منها بكتريا الموجبة لصبغة كرام، *Staph.aurous* والسالبة لصبغة كرام وهي *Kl.pneumoniae*, *Pseudomonas aeroginosa* and *E. coli*, واعتمدت طريقة الدراسة على أحداث ثقب في الوسط الزراعي داخل الطبق بواسطة الثاقب الفليني المعقم بالايثانول المطلق، ثم يتم إجراء المسح للبكتريا ونشرها على سطح الطبق باستعمال (Sterile.cotton.swabs) ماسحة قطنية معقمة، لحصول عملية التشرب للزرع البكتيري ومسح الطبق بصورة متجانسة إلى جميع الأجزاء لكي تنتشر البكتريا على الوسط الزراعي (Mueller Hinton agar) وبعد ذلك تركت الأطباق بدرجة حرارة (37°C) لمدة (20 دقيقة) لإتمام عملية التشرب (Bauer,1966) ، ثم وضعت المحاليل المحضرة في دراستنا بتركيز (10µg/1mL) مذابة في مذيب (DMSO) داخل الحفر وغلق الطبق بشريط خاص ووضع الطبق داخل الحاضنة لمدة 24 ساعة في درجة حرارة (37°C). إذ استعملت طريقة (Prescott,1996) باستخدام المسطرة في قياس قطر التثبيط، لبيان حساسية المركبات المدروسة التي تعتمد على قطر التثبيط وقد تم استخدام نوع واحد من المضادات الحيوية (Amoxicillin) وأظهرت المركبات فعالية جيدة وقسم من المركبات كانت ذات فعالية أعلى من المواد القياسية (Amoxicillin) يُلاحظ ذلك في الجدول (41).

الجدول (41) يبين الفعالية (مساحة التثبيط البكتيري بالمليمتر) لليكاندات وبعض معقداتها المحضرة.

ت	Ligands /Complexes	<i>E. coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>S.aurous</i>	<i>K.pneumoniae</i>
-	<b>(Azo-pyrim-Ap)</b>	20	14	18	16
1	[Fe(Azo-pyrim-Ap)(phen)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	22	26	24	32
2	[Co(Azo-pyrim-Ap)( phen) Cl <sub>2</sub> ]	26	22	24	26
3	[Cu(Azo-pyrim-Ap)(phen)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	22	14	24	26
-	<b>(Azo-Anthq-Ap)</b>	12	6	21	16
1	[Fe(Azo-Anthq-Ap) (phen)(H <sub>2</sub> O)Cl] Cl	18	12	22	18
2	[Co(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	14	10	22	15
3	[Cu(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl <sub>2</sub> ]	16	8	23	16
-	<b>(Azo-pyri-Ap)</b>	12	14	12	20
1	[Fe(Azo-pyri-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	10	24	22	10
2	[Co(Azo-pyri-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	15	20	16	18
3	[Cu(Azo-pyri-Ap)(bipy) Cl <sub>2</sub> ]	15	16	18	10
-	<b>(Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)</b>	14	10	12	10
1	[Fe(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	24	22	20	16
2	[Co(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	16	14	10	10
3	[Cu(Azo,4-CH <sub>3</sub> -py-Ap)(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	18	12	16	10
-	<b>(Azo-Imid-Ap)</b>	24	20	18	16
1	[Fe(Azo-Imid-Ap)(phen) (H <sub>2</sub> O)Cl] Cl	22	22	22	20
2	[Co(Azo-Imid-Ap)(phen) Cl <sub>2</sub> ]	22	20	26	18
3	[Cu(Azo-Imid-Ap)(phen)(H <sub>2</sub> O) Cl]Cl	20	18	24	18
--	<b>Amoxicillin</b>	10	8	8	10

ولتفسير الفعالية الحيوية نلاحظ أن المعقدات الفلزية أكثرها فعالية وتأثير على المكورات العنقودية (*Staphylococcus.aureus*) في حين أن البكتريا السالبة لصبغة كرام أقل تأثيراً وأكثر مقاومة للمعقدات الفلزية وهذا يعود إلى وجود غشاء مزدوج محيط بكل خلية بكتريا ، بالرغم من وجود غشاء يحيط بكل خلية بكتيرية وامتلاكه أغشية داخلية (Vandepitte *etal.*,1991) إلا أن البكتريا السالبة لصبغة كرام تمتلك غشاء فريد من نوعه وهذا الغشاء الداخلي يستثني بعض الأدوية والمضادات الحيوية من النفاذ إلى داخل الخلية ومنع اختراق جدرانها (Chaturvedi *etal.*,1991) ولتفسير ميكانيكية التثبيط للمعقدات الفلزية على أساس النظرية المخيلية و مفهوم التغلب وفقاً للنفاذية الخلوية (الغشاء الدهني) الذي يحيط بالخلية والذي يفضل مرور المواد الذائبة دهينا فقط؛ لأن النظام الدهني مهم في السيطرة على النشاط المضاد للأحياء

المجهرية فإن العامل المخلي وفقا لقطبية الأيون الفلزي تقلل لدرجة كبيرة بسبب التداخل الأوربيتالي لكل من الأوربيتالات الليكاندية وأوربتالات الأيون الفلزي والمشاركة الجزئية للشحنة بين الأيون الموجب والذرات المانحة وعلى الأكثر أنها تزيد من انتشار الألكترونات على الحلقة المخلية وتعزز الألفة الذهنية للمعقد وهذه الزيادة في الألفة تؤدي الى كسر حاجز النفاذية للخلية ومن ثمّ تبطئ عمليات الأيض الخلوي البكتيري الطبيعي ووجد أن بعض الليكاندات كانت أقل فعالية من المعقدات، ويعود ذلك الى الإحتياج الضئيل الذي تظهره الليكاندات مقارنة مع قوة الإحتياج للمعقدات الفلزية (Anderson and Cockayne,1993) على اختراق ودخول جدار الخلية إن زوال الأجناس البكتيرية أو توقف نموها يكون عن طرق إحداث ضرر في جدرانها أو منع تكوين الجدار الخلوي أو حصول نقص في الأغشية السايوتوبلازمية والتركييب الفيزيائي والكيميائي للبروتين والحوامض النووية في الخلية (Paynter ,1979) أو حصول خلل في النشاط الانزيمي الخلوي من خلال منع عملية تصنيع البروتينات (Elena and Maria, 2019) والأحماض الامينية.



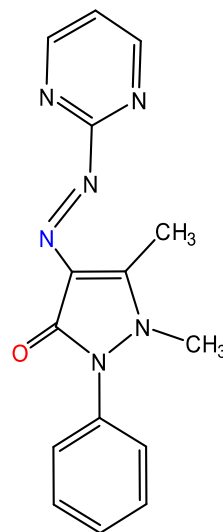
الشكل (62) يُبين تأثير الليكاندات ومعداتها في عملية تثبيط نمو البكتيريا قيد الدراسة

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns, framing the central text.

**الاستنتاجات**

**Conclusion**

## 4- الاستنتاجات والدراسات المستقبلية: Conclusions & Future Studies



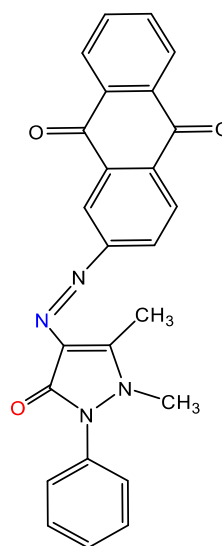
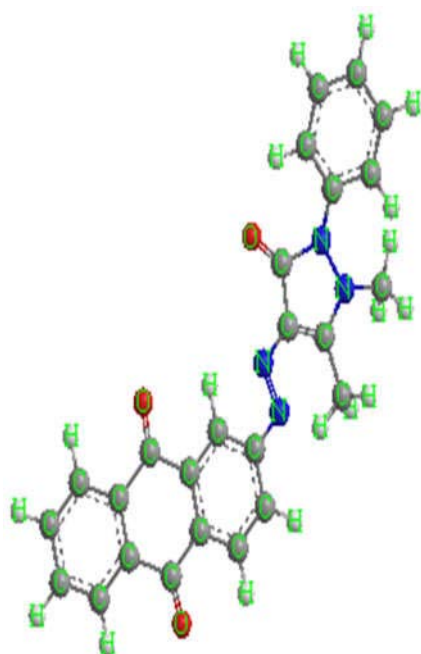
Chemical Formula:  $C_{15}H_{14}N_6O$

Exact Mass: 294.12

Molecular Weight: 294.32

m/z: 294.12 (100.0%), 295.13 (16.2%), 295.12 (2.2%), 296.13 (1.2%)

### L<sub>1</sub> (Azo-pyrim-Ap)



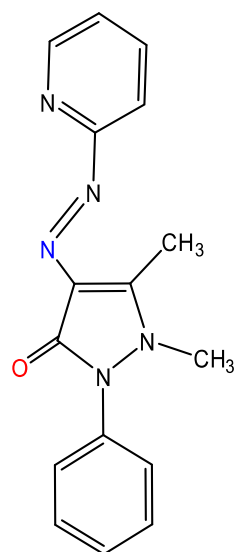
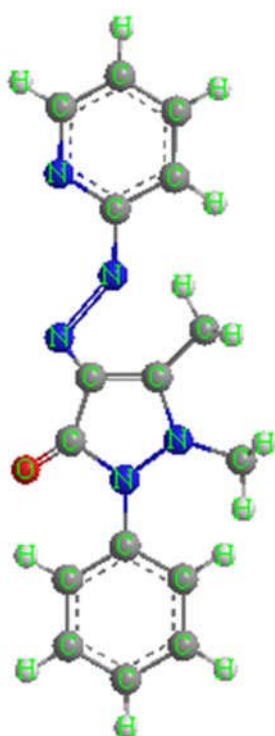
Chemical Formula:  $C_{25}H_{18}N_4O_3$

Exact Mass: 422.14

Molecular Weight: 422.44

m/z: 422.14 (100.0%), 423.14 (27.0%), 424.14 (2.7%), 423.13 (1.5%)

### L<sub>2</sub> (Azo-Anthq-Ap)



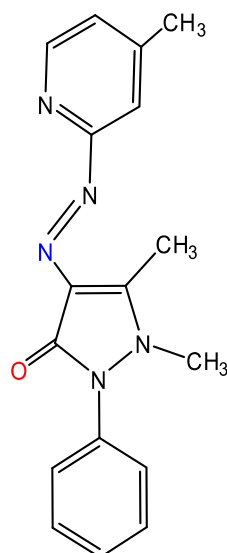
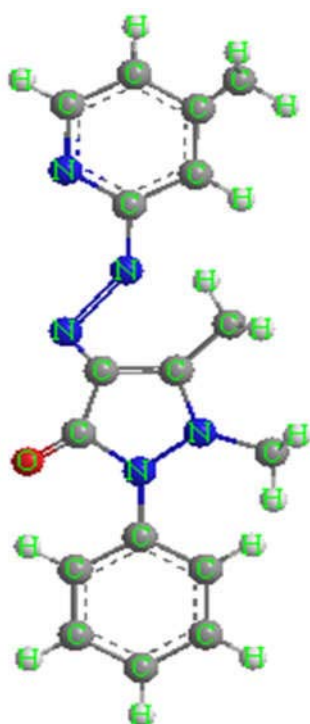
Chemical Formula:  $C_{16}H_{15}N_5O$

Exact Mass: 293.13

Molecular Weight: 293.33

m/z: 293.13 (100.0%), 294.13 (17.3%), 294.12 (1.8%), 295.13 (1.4%)

### L<sub>3</sub> (Azo-pyri-Ap)



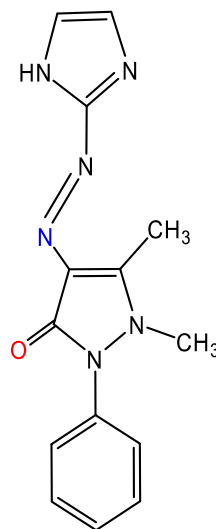
Chemical Formula:  $C_{17}H_{17}N_5O$

Exact Mass: 307.14

Molecular Weight: 307.36

m/z: 307.14 (100.0%), 308.15 (18.4%), 308.14 (1.8%), 309.15 (1.6%)

### L<sub>4</sub> (Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)



Chemical Formula: C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O

Exact Mass: 282.12

Molecular Weight: 282.31

m/z: 282.12 (100.0%), 283.13 (15.1%), 283.12 (2.2%), 284.13 (1.1%)

### L<sub>5</sub> (Azo-Imid-Ap)

الإشكال (64) 2D,3D لجميع الليكاندات المحضرة باستخدام برنامج

( Chem Office version Ultra .2019.2D&3D)

في ضوء ماورد من نتائج ، يمكن اقتراح تراكيب المعقدات المحضرة من تفاعل

كلوريدات فلزات الحديد (II)،الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II)، الخارصين (II)، والزنبيق (II)

مع الليكاندات المشتقة من الأمينات الحلقية غير المتجانسة والمتجانسة المتحدة مع مركب

الاقتران (antipyrine) بتفاعلات الدايزونيوم لتكوين صبغة (Azo dye) إذ كانت جميع

الليكاندات (L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>,L<sub>3</sub>,L<sub>4</sub>,L<sub>5</sub>) ثنائية السن والتناسق مع الأيون الفلزي بوجود ليكاندات حاوية

على ذرات مانحة (2,2-bipyridine) و(1,10-phenanthroline) بشكل ليكاندات مختلطة

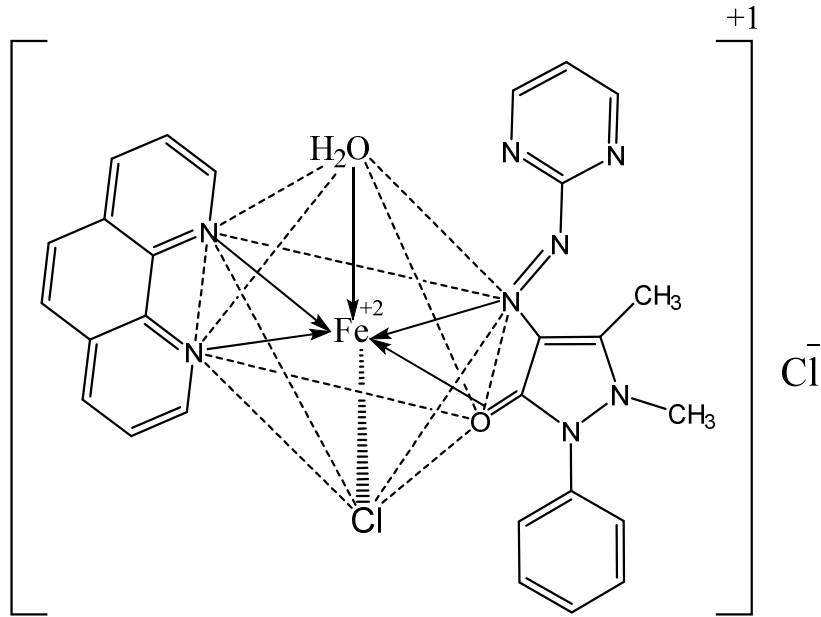
(Mixed Ligands)، والتناسق كان عن طريق ذرة النتروجين الجسرية (-N=N-)

والأوكسجين الكيتونية (C=O) العائدة لحلقة البيرازول في جميع الليكاندات ، فضلا عن ذلك

تناسق ذرات النتروجين العائدة لليكاندات الحرة (2,2-bipyridine) و

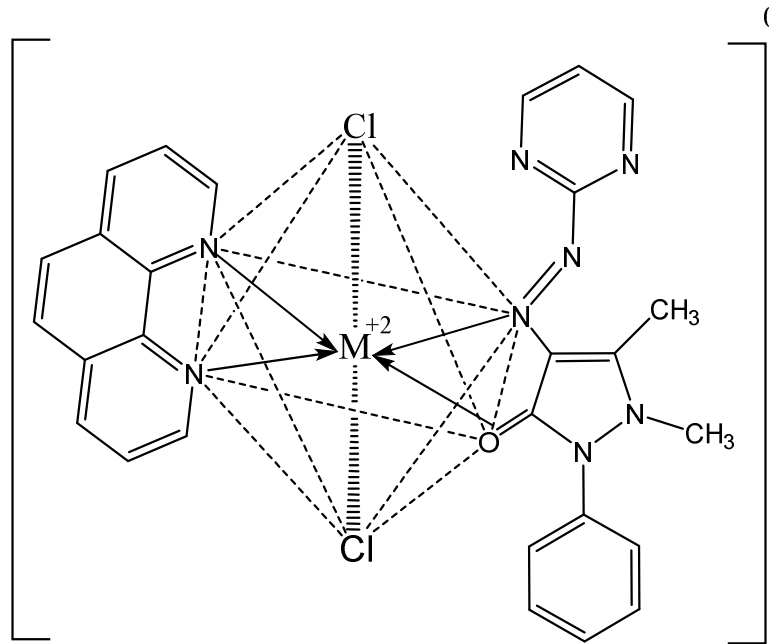
(1,10-phenanthroline)، والتناسق من خلال الذرات (N.O.N.N) على التوالي في جميع

المعقدات ، وحضرت المعقدات أعلاه بنسبه مولية (1L:1M:1L) [ ليكاند : فلز : ليكاند]، إذ أعطى معقدات ثمانية السطوح وكما في الأشكال التي وردت في أدناه:



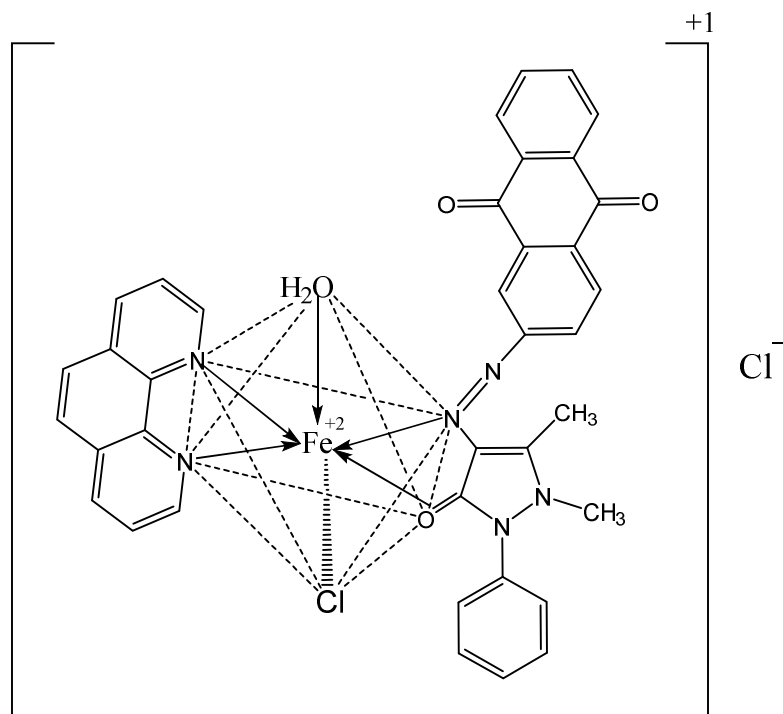
الشكل (65) المعقد ذو الصيغة العامة  $[Fe(Azo-pyrim-Ap)(phen)(H_2O)Cl]Cl$  اتخذ شكل ثماني

السطوح للمعقد (1)

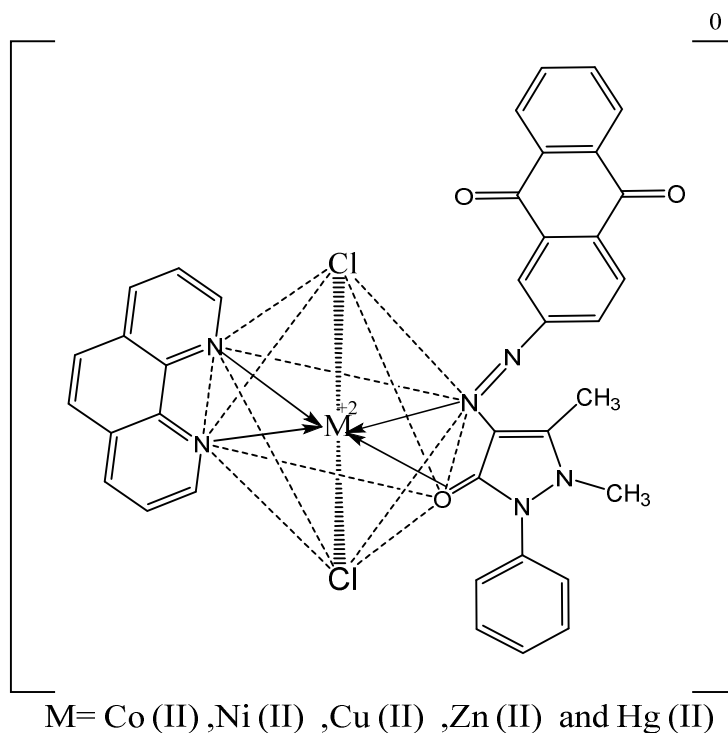


M= Co (II) ,Ni (II) ,Cu (II) ,Zn (II) and Hg (II)

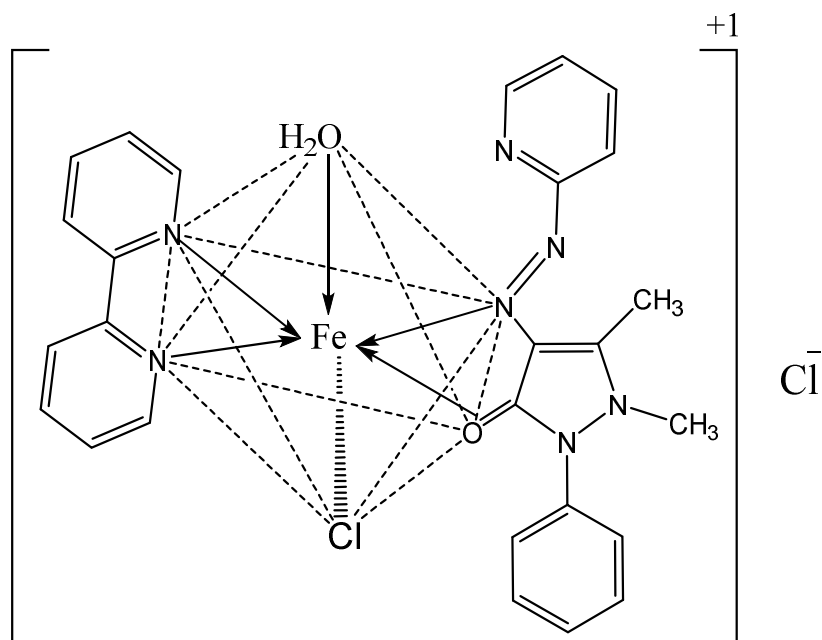
الشكل (66) المعقدات ذوات الصيغة العامة  $[M (\text{Azo-pyrim-Ap})(\text{phen})\text{Cl}_2]$  اتخذت شكل ثماني السطوح للمعقدات (2,3,4,5,6)



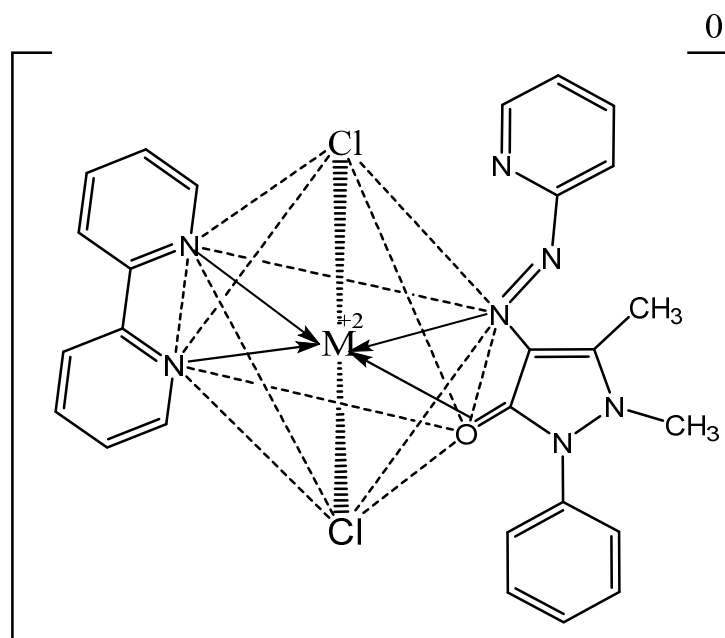
الشكل (67) المعقد ذو الصيغة العامة  $[\text{Fe}(\text{Azo-Anthq-Ap})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}$  اتخذ شكل ثماني السطوح للمعقد (7)



الشكل (68) المعقدات ذوات الصيغة العامة  $[M(\text{Azo-Anthq-Ap})(\text{phen})\text{Cl}_2]$  اتخذت شكل ثماني السطوح للمعقدات (8,9,10,11,12)

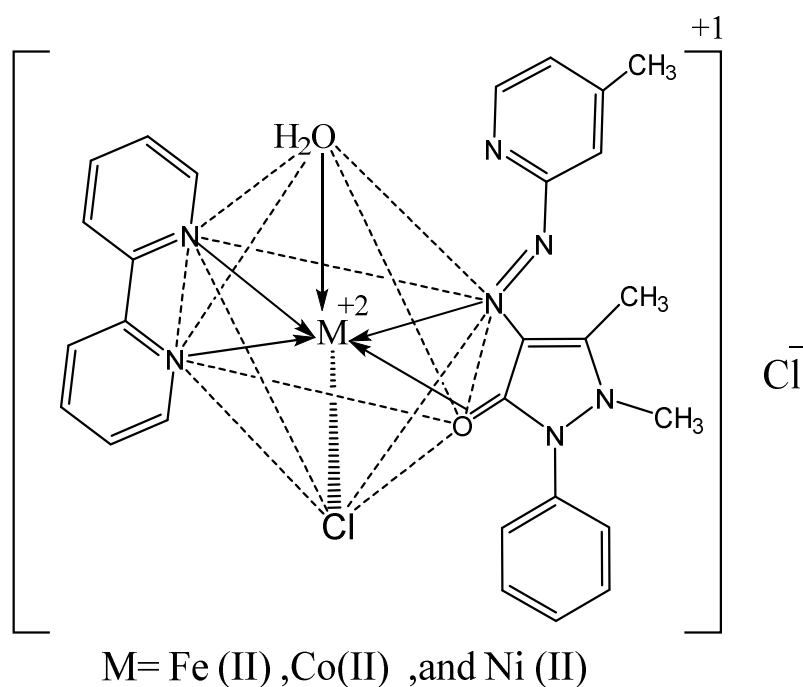


الشكل (69) المعقد ذو الصيغة العامة  $[\text{Fe}(\text{Azo-pyri-Ap})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$  اتخذ شكل ثماني السطوح للمعقد (13)

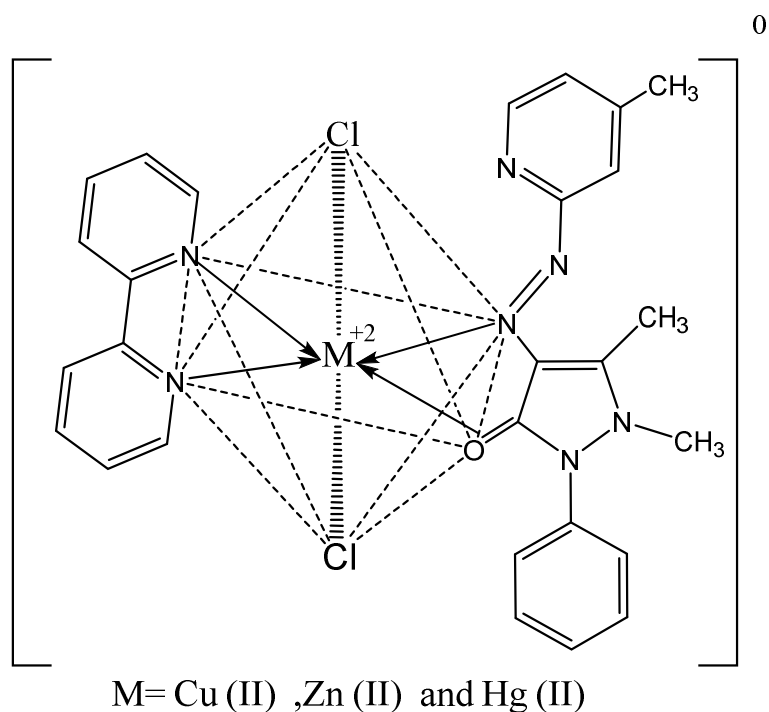


M= Co (II) ,Ni (II) ,Cu (II) ,Zn (II) and Hg (II)

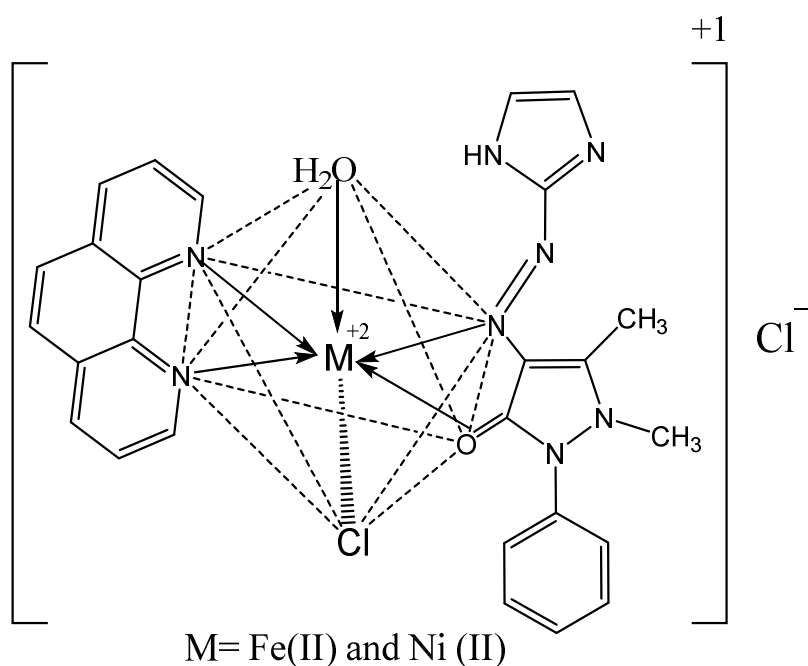
الشكل (70) المعقدات ذوات الصيغة العامة  $[M(\text{Azo-pyri-Ap})(\text{bipy})\text{Cl}_2]$  اتخذت شكل ثماني السطوح للمعقدات (14,15,16,17,18)



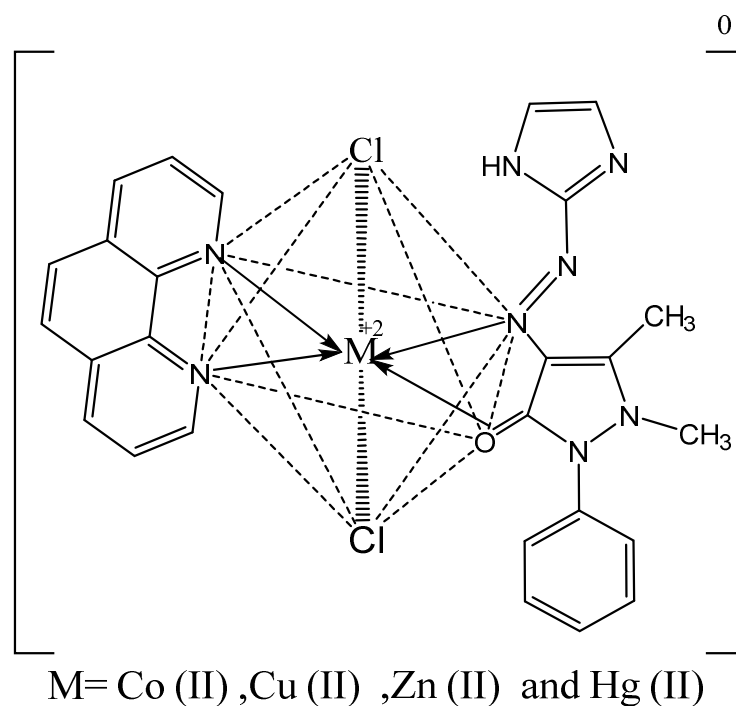
الشكل (71) المعقدات ذوات الصيغة العامة  $[M(\text{Azo},4\text{-CH}_3\text{-py-Ap})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$  اتخذت شكل ثماني السطوح للمعقدات (19,20,21)



الشكل (72) المعقدات ذوات الصيغة العامة  $[M(\text{Azo},4\text{-CH}_3\text{-py-Ap})(\text{bipy})\text{Cl}_2]$  اتخذت شكل ثماني السطوح للمعقدات (22,23,24)



الشكل (73) المعقدات ذوات الصيغة العامة  $[M (Azo-Imid-Ap)(phen) (H_2O)Cl] Cl$  اتخذت شكل ثماني السطوح للمعقدات (25,27)



الشكل (74) المعقدات ذو الصيغة العامة  $[M (Azo-Imid-Ap)(phen)Cl_2]$  اتخذت شكل ثماني السطوح للمعقدات (26,28,29,30)

تبيّن أن الليكاندات المُحضّرة تسلكُ سلوك ليكاندات كيليتية ثنائية السن بالنسبة لصبغات الأزو المحضّرة، فضلاً عن الليكاندات (2,2-bipyridine) و (1,10-phenanthroline) لتكوين اثنين من الحلقات الخماسية حول الأيون الفلزي، وهذه الليكاندات تتناسق مع الأيون الفلزي عن طريق ذرة النتروجين العائدة للحلقة الخماسية الانتي بايرين (البيرازول) وذرة أوكسجين عائدة للمجموعة الكيتونية للبيرازول (Antipyrine)

إذ كلما زاد عدد الحلقات الكيليتية في المعقدات تزداد استقرارية المعقدات الفلزية المتكونة، وكما بينت النتائج المستحصلة من دراسة حيود الأشعة السينية للمسحوق (XRD) بعض المعقدات المختلفة والمحضّرة من الليكاندات الخمس (1,8,15,23,30) تمتلك نظام بلوري (أحادي الميل)، monoclinic. التحاليل الحرارية (TGA) أثبتت الأستقرارية الحرارية للمعقدات الفلزية المحضّرة من ليكاند الثاني، وعدم تأثرها بالظروف المحيطة بسبب امتلاكها درجة انصهار عالية، ونواتج التحلل الحرارية كانت عبارة عن أكاسيد فلزية للمعقدات المحضّرة في دراستنا، أتضح أيضاً من اختبار الفعالية البكتيرية لليكاندات وعدد من معقداتها ضد ثلاث أنواع من البكتريا السالبة (*Escherichia coli*) (*Pseudomonas aeruginosa K.*) and *pneumoniae* والموجبة (*Staphylococcus aureus*) لصبغة كرام باستخدام (طريقة الانتشار) أو التشريب، إن الليكاندات ذات فعالية تثبيط قليلة، بينما بعض معقداتها كان لها فعالية تثبيطية جيدة لنمو البكتيريا مقارنة بالمضادات الحيوية (Amoxicillin)، مع ذلك ما يزال هذا الجانب يحتاج إلى دراسات أبعده لمعرفة مدى إمكانية الاستفادة من هذه المركبات في المستحضرات الدوائية. وقد وضعنا ذلك ضمن الخطط المستقبلية التي تشتمل على خطة توسعنا في البحث في هذا المجال.

## Future Studies

## الدراسات المستقبلية

1- تحضير ليكاندات جديدة مشتقة من مركب antipyrine مع مركبات الأمينات الأورماتية حلقية متجانسة وغير متجانسة بتفاعلات الأزوتة، وتحضير معقدات جديدة من صبغات الأزو المحضّرة بتفاعلات الأزوتة وتشخيصها بالطرائق الطيفية المختلفة ودراسة الفعالية البيولوجية (فطريات، بكتيريا).

2- تشخيص المعقدات (الأزو) بتقنية (FeSem + EDX) وبالأشعة السينية للمسحوق، (x-ray Diffraction powder)، وطيف الكتلة Mass Spectra، و كاربون <sup>13</sup>CNMR، طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup>HNMR، وإجراء حسابات نظرية باستخدام برنامج كيمياء حسابية حديثة.

A decorative border with intricate floral and leaf patterns, framing the central text. The border consists of a double-line rectangular frame with ornate, symmetrical floral designs at each corner and along the sides.

**المصادر**

**References**

## المصادر

- A.Bahl and B.S.Bahl; Advanced Organic Chemistry, 2010.P1260.  
A.I.Abdul Zahra ; Basrah J.Sci., 28 , 15-36 , (2011).
- A.K. Bridson. (1975)."Inorganic Spectroscopic Methods" Oxford uni,  
p.42,2003. A.Kettel, "Coordination Compounds",Thomas Nelson  
and Sons, London, PP.3,186,212.
- A.Qatto , S.Yamal , "An elements of Magnetic Chemistry " , 2<sup>nd</sup>. Ed. East  
West , New Delni , 101 , (1993).
- A.Trostchansky, H. Rubbo, Mastrogiovanni, M., Trostchansky, A., &  
Rubbo, H. Fatty acid nitration in human low-density  
lipoprotein. Archives of biochemistry and biophysics, 679,  
108190.., (2016), 1-7.
- Abdallah F. Al-Burgus and Amerah J. Al-Shaheen ,(2020),,"Synthesis  
and Identification of Some Complexes of 4-[N-(2,4-  
Dihydroxybenzylidene) imino] Antipyrinyl with Serine (L1) or  
with Theronine (L2) Ligands and Evaluation of Their Bacteria  
Activities" Journal of Education and Science Vol. 29, No.4, pp.  
42 – 61.
- Agbo ndidiamaka justina, (2010). "synthesis, characterization and  
preliminary antimicrobial activities of some azo ligands derived  
from aminoantipyrine and their co(ii), fe(iii), and os(viii)  
complexes, thesis, university of nigeria nsukka.
- Aggawal, R. C., N. sigh and S. Singh, (1985). "Use of Conductivity  
Measurement in Organic solvent for the Characterization of  
Coordination Compounds", Chem. Abst., 75. Polyhydron, 4, 343  
and references cited therein.

- Akens. H. A. and A. Patricia ; Inter. J. , Kong, J., Hao, P., ... & Zhang, C. (2015). Angiotensin (1–7) attenuates the progression of streptozotocin-induced diabetic renal injury better than angiotensin receptor blockade. *Kidney international*, 87(2), 359-369.
- Al-adely, K. J., Ali, A. M., & Mehdi, R. T. (2010). Synthesis and Spectral Studies of some Transition Metal Complexes with New Thiazolylazo Ligand. *Na. J. of Chem*, 38, 311-324.
- Al-adilee, K. J. and Dunya Yo. Fanfon, (2012). *J.Chem.Chem.Eng.* , 6, 1016-1028.
- Al-adilee, K. J. and Shaimaa Adnan, (2017). "Synthesis and Spectral Properties Studies of Novel Heterocyclic Mono Azo dye Derived from Thiazole and Pyridine with Some Transition Complexes" *Oriental Journal Of Chemistry*, 2017, Vol. 33, No. (4).
- Al-adilee, K. J. and Shaimaa Adnan, (2017). "Synthesis and Spectral Properties Studies of Novel Heterocyclic Mono Azo dye Derived from Thiazole and Pyridine with Some Transition Complexes" *An International Open Free Access, Peer Reviewed Research Journal* 2017, Vol. 33, No. (4): Pg.1815-1827.
- Al-adilee, K. J., Ahmed K. Abass and Ali M. Taher, (2016). "Synthesis of some transition metal complexes with new heterocyclic thiazolyl azo dye and their uses as sensitizers in photo reactions" *J. Molecular Structure*, 1108, (2016), 378-397.

- Al-Adilee, K., & Kyhoiesh, H. A. (2016). Preparation and identification of some metal complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2-(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl) azo]-imidazole and their spectral and thermal studies. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 160-178.
- Al-Adilee, K., & Kyhoiesh, H. A. (2017). Preparation and identification of some metal complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2-(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl) azo]-imidazole and their spectral and thermal studies. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 160-178.
- Al-Hamdani, A. A. S., Balkhi, A. M., & Falah, A. (2013). Synthesis, Spectroscopic and biological activity Studies of Azo-Schiff base and Metal Complexes derived from 5-Methyltryptamine. *J. for Basic Sci*, 29(2), 21-41.
- Ali. M. A. and S .G. Teoh, J. Westland, A. D., & Tarafder, M. T. H. (1978). Novel peroxo complexes of uranium containing organic ligands. *Inorganic Chemistry*, 20(11), 3992-3995.. ,
- Al-Jibouri. M. N. (2014). "synthesis and characterization of transition metal complexes with azo ligand derived from 4- hydroxy-6-methyl-2-pyranone" *eur. Chem. Bull.*, 3(5), 447-451.
- Al-Mukhtar,S.E. and I.A.Mustafa,(1988) "Inorganic and Coordination Chemistry", (Arabic Version), Mosul University Press, Mosul.
- Al-Said, F., & Mustafa, H. (1994). Pollen and spores from the Kurnub Sandstone Formation (Early Cretaceous) in North Jordan. *Abhath A l-Yarmouk Pure Science and Engineering Series*, 3, 125-192.

- Anderson, S. C. and Cockayne, S. (1993), "Clinical Chemistry "Concepts and Applications", 1<sup>st</sup> Ed., W. B. Saunders Company, (1991). 417.182.
- Aroyo, C. I. Moises, Ulrich Muler and H. Wondratschek, (2011). "Historical, Introduction", International, Crystallography (Springer). A1 (1:1): 2-5. doi: 10.1107/97809.
- Arshad, M., Ur-Rehman, S. A. E. E. D., Qureshi, A. H., Masud, K., Arif, M., Saeed, A., & Ahmed, R. (2008) Thermal Decomposition of Metal Complexes of Type MLX<sub>2</sub> (M= Co (II), Cu (II), Zn (II), and Cd (II); L= DIE; X= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) by TG-DTA-DTG Techniques in Air Atmosphere. Turkish J. of Chem., 32(5), 593-604.
- Atkins, P, Paula. J. (2004) "Physical Chemistry" Oxford University, Press, USA,.
- Azároff, L. V. (1980). X-ray diffraction by liquid crystals" Molecular Crystals and Liquid Crystals, 60(1-2), 73-97. "
- Azaroff, L. V., Kaplow, R., Kato, N., Weiss, R. J., Wilson, A. J. C., & Young, R. A. (1974). "X-Ray Diffraction McGraw-Hill". New York.
- Bailar, J. C., H. J. Emeleus, S. R. Nyholm and A. F. T. Dickenson (1973). "Comprehensive Inorganic Chemistry", 1<sup>st</sup> ed., Pergmans Press, Oxford, PP 16, 20, 92, 1087-1089, 1151-1158.
- Banwell, C. N. (1975), "Fundamental of Molecular Spectroscopy", 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill company (U.K) 249.
- Basavaraj. M. Kalshetty, S. S. Suvarnakhandi, B. I. Karlatti and M. B, Kalashetti, International. J. Of Applied Biology and Pharmaceutical, Technology., Vol.2, (2011) 221-234.

- Basheer, M. Kumar, V., Mohapatra, T., Dharmadhikari, S., & Ghosh, P. (2020). A review paper on heterogeneous Fenton catalyst: types of preparation, modification techniques, factors affecting the synthesis, characterization, and application in the wastewater treatment. *Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis*, 15(1), 1-34. Soc., 2014, 79, 3, 303-311.
- Bauer, A. W. (1966). Antibiotic susceptibility testing by a standardized method. *Journal of Clinical Microbiology*, 3, 57-66.
- Becher, J., Brockway, D. J., Murray, K. S., Newman, P. J., & Toftlund, H. (1982). Electron spin resonance and electrochemical study of thiohydroxamate and 1-phenyl-3-imino-2-(1H)-pyridinethione complexes of copper (II). *Inorganic Chemistry*, 21(5), 1791-1798.
- Betteridge, D., & John, D. (1973). Pyridylazonaphthols (PANs) and pyridylazophenols (PAPs) as analytical reagents. Part I. Synthesis and spectroscopic examination of reagents and some chelates. *Analyst*, 98(1167), 377-389.
- biological activity of (Z)-5-((1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl (diazenyl)-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidin-4(3H)-one and its metal complexes" *Appl Organometal Chem*. 2017-4073.
- Chang, Y. P., & Zhou, N. (1986). Rapid Spectrophotometric Determination of Palladium in Titanium Alloys With 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-(Diethylamino) Phenol. *Talanta*, 33(12), 939-942.
- Chaturvedi, K. K., and M. Goyal. (1984). "Antibacterial studies of 7-( $\alpha$ -substituted sulphonamido) methyl- and 7-( $\alpha$ -substituted sulphonamido) phenyl-8-hydroxyquinolines." *Journal of the Indian Chemical Society* 61.2 175-176.

Chaulia S. N. "Metal Complexes of Multidentate (2016)."Azo Dye Ligand Derived, From, 4-Aminoantipyrine, and 2,4-Dihydroxy Acetophenone; Synthesis, Characterisation, Computational and Biological Study" *Der Pharmacia Lettre*, 8 (21): 55-74.

Chaulia. S.N. (2016). "Metal Complexes of Multidentate Azo Dye Ligand Derived From 4- Aminoantipyrine and 2, 4 -Dihydroxy Acetophenone; Synthesis, Characterisation, Computational and Biological Study" *Der Der Pharmacia Lettre*, 8 (21):55-74.

Connolly, James R.(2007)"Introduction to X-ray powder diffraction." *Diffraction Basics II: Intensities EPS400-001, -06-Diffraction-Basics-II*. Ppt

Cotton. F. A., and G. Wilkinson, (1980). "Advance Inorganic Chemistry", 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley and Sons, Interscience, New York, P. 783.

D. A. MacInnes, (1961), " Revil, A., Pezard, P. A., & Darot, M. (1997). Electrical conductivity, spontaneous potential and ionic diffusion in porous media. Geological Society, London, Special Publications, 122(1), 253-275.S.

Dewar M. McKee, M. and H. Rzepa, (1978), "MNDO parameters for third period elements ", *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3607

Dewar, M. (1969)."The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry" McGraw-Hill Book Company, Inc, New York.

Dewar, M. E. Zebisch, E. Healy and J. Stewart (1985) "Development and use of quantum mechanical molecular models AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model" *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902.

- Dharmaraj, Nallasamy, Periasamy Viswanathamurthi, and Karuppanan Natarajan, (2001). "Ruthenium (II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity." *Transition Metal Chemistry* 26.1-2: 105-109.
- Djamas, D. (2012). Penentuan microstructure lapisan tipis CdS menggunakan X-Ray Diffractometer. *EKSAKTA*, 1.
- Elena Pahonçu, and Maria Proks(2019); "Synthesis, characterization, molecular docking studies and in vitro screening of new metal complexes with Schiff bases antimicrobial and antiproliferative agents, wiley library. *Organometal Chem.* 33:e5185.
- Emam. S. M., Saeyda A. Abouel-Enein Fatma I. Abouzayed , (2017). "Synthesis, spectral characterization, thermal studies biological activity of (Z)-5-((1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl dihydro-1H-pyrazol-4-yl)diazenyl)-6-hydroxy-2- mercaptopyrimidin-4(3H)-one and its metal complexes" *Appl Organometal Chem.*;e4073. [wileyonlinelibrary.com/journal](http://wileyonlinelibrary.com/journal), John Wiley & Sons, Ltd.
- F. A. Carey; (2006). *Organic Chemistry.*, 979.
- F. F. Loffelman, (1968). *J. Soc. Cosmetic Chemists* , 19 , 351-360.
- Feltham, R. D., & Hayter, R. G. (1964). 875. The electrolyte type of ionized complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 4587-4591., 13, 4587 .
- Figgis, B. N. (1967). "Introduction to, "Ligands Field", Interscience New, York., P258, 319.
- Figgis. B. N., (1967). *Introduction to Ligands Field"*, Interscience New York, 258, 319.

- Freeman, H. S., Lickfield, G. C., Drews, M. J., Polk, M. B., Kumar, S., Hinks, D & Lye, J. (1995). " A molecular orbital approach to molecular design. National Textile Center Annual Report, 22, 283-293.
- Fukui, K., (1975) "Theory, of, Orientation and Steroselection,, Springer Verlage , New York, pp. 34-39 "
- G.B. Vadher and R.V. Zala Girish, B. V., & Zala, R. V. (2011). Synthesis and analytical studies of some azo dyes as ligands and their metal chelates. *Int. J. Chem. Sci*, 9(1), 87-94. nt .
- G.W. Wilkinson, R . D . Gillard, J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry", 6, 35, (1987).
- Gamo, Itaru. (1961) "Infrared spectra of water of crystallization in some inorganic chlorides and sulfates." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 34.6: 760-764.
- Geary, William J. (1971). "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds." *Coordination Chemistry Reviews* 7.1: 81-122.
- Gehad G. Mohamed, Walaa H. Mahmoud, and Ahmed M. Refaat Goldstein, G., Manning, D. L., & Menis, O. (1959). Spectrophotometric . Determination of Cobalt with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol. *Analytical Chemistry*, 31(2), 192-195.
- Gopal, Y. V., & Kondapi, A. K. (2001). Topoisomerase II poisoning by indazole and imidazole complexes of ruthenium. *Journal of biosciences*, 26(2), 271
- Gramer, J. (2011). "Essentials of Computational Chemistry Theory and Models ", John Wiley & Sons Ltd , England, 2 nd, pp143.

- Gup, R., Giziroglu, E., & Kirkan, B. (2007). Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and pigments*, 73(1), 40-46.
- H. Lucaus; "Organic Chemistry", 2nd edition American Book C 14.
- H.A.Akens and A.Patricia ; *Inter. J. of Basic and Tech.* ; 1 ,7-10,(2015).
- Hamdan Al.asady, (2010) *مجلة ابحاث البصرة، العدد 36، سنة 2010*، رافد، حميدان الاسدي،
- Hartree, (2008), "The Wave Mechanics of an Atom with a nonCentral Central Field, Part III, Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra", *Proc. Cambridge phil. Soc.*, 24(3), 426-437.
- Hasanian .A .S.A . Majeed (2012). *J. of Basrah. Researches. Sci.*, Vol. 38, No4, 312-303.
- Hoffman. J., A. Puszynski (1968). *Chemical Engineering and Chemical Process Technology-VoL V, (EOLSS) 19* , 351-360.
- Hsiang Lee, Shie-Ming Peng, and Sreebrata Goswami "Ruthenium Complexes of 2-[(4-(Arylamino)phenyl)azo] pyridine Formed Hunger, Klaus. (2003). ed. "Industrial dyes: chemistry, properties, applications.Dyes,Wiley-Vch.
- Hsiung Hung via Regioselective Phenyl Ring Amination of Coordinated2-(Phenylazo)pyridine: Isolation of Products, X-ray Structure, and Redox and Optical Properties Chayan Das, Amrita Saha, Chen-,‡ Gene-, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 198–204 Vol. 42, No. 1, 2003.
- Isaacs, N. S. (1969). "Molecular orbital calculations on organic molecules-I: CNDO solutions for paraffin hydrocarbons and carbonium ions. *Tetrahedron*, 25(16), 3555-3566.

- Ishizuki, T., Wada, H., & Nakagawa, G. (1988). Synthesis of some antipyrinylazo and thiazolylazo compounds with pentan-2, 4-dione and their reactions with metal ions. *Analytica chimica acta*, 212, 253-260.
- J. H. Menez, B. H. Cordero and J. L. Pavon; *Talamta*; 35, (1988)" System for Mutual Separation of Aluminum (III), Gallium (III) and Indium (III) Used Forward-and Back-Extraction Process Original Paper. *Journal of Flow Injection Analysis*, 26(1), 31.
- J. Manzur, *Trans. Met. Chem.*, 11, 220, (1986).
- James, S. (1990)"MOPAC: a semi empirical molecular orbital program.", *J. of computer-aided molecular Design.*, 4, 1-103. methods I. Method ", *Journal. Comput. Chem.*, 10, 209.
- James. E. House (2008). *Inorganic Chemistry.*, 572-583.
- Jarad, A. J., Suhail, K. F., & Hussien, A. L. (2010). Synthesis and spectroscopic studies of new heterocyclic azo dye and their complexes with selected metal ion. *AL-Mustansiriya J. Sci*, 21(6), 251-257.
- Jewad, A. A., Kadhim, K. H., & Al-Sharefy, A. N. (2005). Synthesis and Spectrophotometric Study of 2-(6-Bromo-2-benzothiazolylazo)-4-chloro phenol as an Analytical Reagent for Determination of Copper. *National Journal of Chemistry*, 19, 331-338.
- Jinjing Qiu, Bingtao Tang, Benzhi Ju, Yuanji Xu, Shufen Zhang (2017). *Dyes and Pigments* ., 136, 63-69.
- K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 2<sup>ed</sup> end., Wiley and Sons, Inc. New York, (1970).

- K. Osmialowski, J. Halkiewicz, A. Radecki and R. Kaliszan, 1985  
"Quantum chemical parameters in correlation analysis of gasliquid . chromatographic retention indices of amines ", J Chromatogr 346 pp, 53.
- Kantha A.V. Rao and S. B. Rewatkar (2013).; Inter.J. Adv. in Res. and Tech. ; 2.
- Kettle. S. A., (1975). "Coordination Compounds", Thomas Nelson and Sons, Reviews, Chemical Society, 7.4: 377-406.
- Koren, M., & Siroki, M. pounds (1984). Application to the determination of tris (hydroxymethyl) amino. J. ; 30, 245
- Korte. K.; EP1185588 B1 ; (2003) , Patent.
- Kusmariya, Brajendra S.(2016)"Theoretical and experimental studies of two Co (II) and Ni (II) coordination complex with N, O donor 2-chloro-6-[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methylidene] amino}-4 nitrophenol ligand." Journal of Molecular Structure 1116 279-291.
- Leach, Andrew R., and Andrew R. Leach, (2001). Molecular Modeling: Principles and applications. Pearson Education.
- Lever, A. B. P. (1968). The electronic spectra of tetragonal metal complexes analysis and significance. Coordination Chemistry Reviews, 3(2), 119-140.
- Lewars. E., (2016). "Computational Chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics, Springer., USA.

- M. Montazerzohori, S. Al-Adilee, K., & Kyhoiesh, H. A. "Preparation and identification of some metal complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2--(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl) azo]-imidazole and their spectral and thermal studies. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 160-178. (2014).
- Mabbs, F. E. and Machin D. J.,(1973).,"Magnetism and Transition Metal Ions of Schiff Base Ligand Derived from Lsatin with 2-Aminothiophenol",*J,Chem.Socpak*.18(2),115-118.
- Massey, A.C. Jahnsn,B.F.G (1975)"The Chemistry of Copper, Silver andGold", Pergamon Press, Oxford.,P.41.
- Mathur. T. V. Ray, B.Baruri and C.Sinha; Bhunia, P., Baruri, B., Ray, U., Sinha, C., Das, S., Cheng, J., & Lu, T. H (2005) Azoimidazole complexes of manganese (II)-thiocyanate. X-ray structures of 2- (p-tolylazo) imidazole and bis-[1-methyl-2-(p-tolylazo) imidazole]-di-thiocyanato-manganese (II). *Transition metalchemistry*, 31(3), 310-315.
- McCleverty, J. A., & Meyer, T. J. (Eds.). (2004). *Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology*. Elsevier Pergamon.
- Mohammed. L. A. Nadia Izet Mahdi, Radhiyah Abdul Baqi Aldujaili (2020) "Preparation, Characterization and The Biological Activity Study of A New heterocyclic (Azo-Schiff base) Ligand and Their Complexation with {Co,Ni,Cu,Zn(II)}Ions" *Egypt.J.Chem*. Vol. 63, No.1. pp. 289- 300.
- Mohrig. J. R., C. N. Hammond and P. F. Schatz, (2006). "Techniques in Organic Chemistry", Macmillan, 273-274.

- More, W. I. (1971). "Physical Chemistry", 4<sup>th</sup> Ed., Lawe and Brydone, (prenter) Ltd., London, P.323.
- Mostafa. S. I. and Farid A. Badria "Synthesis, Spectroscopic, and Anticancerous Properties of Mixed Ligand Palladium (II) and Silver (I) Complexes with 4, 6-Diamino-5-hydroxy-2-mercaptopyrimidine and 2, 2'-Bipyridyl" Hindawi Publishing Corporation Metal-Based Drugs Volume 2008, Article ID 723634, 7 pages, doi:10.1155/2008/723634.
- Mousa Al-Noaimi Obadah S. Abdel-Rahman b, Ismail I. Fafous a, Mohammad El-khateeb c, Firas F. Awwadi d, Ismail Warad e "Ruthenium(II) bipyridine complexes bearing quinoline-azoimine(NN0N00) tridentate ligands: Synthesis, spectral characterization, electrochemical properties and single-crystal X-ray structure analysis" M. Al-Noaimi et al. / Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 125 (2014) 375–383.
- Mukherjee A, Dhar S, Nethaji M, Chakravarty AR (2005). Ternary iron (II) complex with an emissive imidazopyridine arm from Schiff base cyclizations and its oxidative DNA cleavage activity. Dalton Trans:349-53.
- Mukherjee, P., Biswas, C., Drew, M. G., & Ghosh, A. (2007). Structural Variation in Ni (II) Complexes of Salen type di-schiff base ligands. Polyhedron, 26(13), 3121-3128.
- N. R. Jber, R. S. Abood and Y. A. Al-Dhaief; Jber, N. R., Abood, R. S., & Al-Dhaief, Y. A. (2011). Synthesis and spectral study of new azo-azomethine dyes and its copper (II) complexes derived from

resorcinol, 4-aminobenzoylhydrazone and 4-amino antipyrine. Al-Nahrain Journal of Science, 14(4), 50-56.

N.S.A. AL-Nuaimy, Natio. J. of Chem.,5,1,(2002". Synthesis and Spectral Studies of Mn (II) and Cu (II) Complexes with 4, 5-dihydroxy-3- (phnyl azo)-2, 7-disulfonic acid disodium naphthalene salt. Iraqi National Journal Of Chemistry, (36).

Nadiya Koukabi and others (2015), Dyes and Pigments ., Hayat, H., Mahmood, Q., Pervez, A., Bhatti, Z. A., & Baig, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile waste water using biological and chemical treatment. Separation and Purification Technology, 154, 149-153..

Nakamoto. K. (1970). "Infared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2ed end., Wileyand Sons, Inc. New York.

Nakanishi ,K,(1962) "Infrared Absorption Spectroscopy", 1<sup>st</sup>ed.

Nakanishi,,K..(1964)"Infrared,Absorption.Spectroscopy-Practical",157.

Neeraj Sharma., Prakash, R. A. V. I., & Chaturvedi, K. (2012). Spectroscopic and antimicrobial studies of mixed ligand complexes of transition metal (II) ions with nitro quinoline and dibenzoyl methane. Scientific Reviews & Chemical Communications, 2, 108-114.

Nicholls ,D.(1973). "The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel" No.3.

Nicholls D.,"The Chemistry of Iron , Cobalt and Nickel" , Pergamon Press ,Oxford ,1st.,pp1033,1037,1088,1153,1156,(1973).

Nyholm, R. S. Nyholm, R. S. (1953). Magnetism and inorganic chemistry. Quarterly Reviews, Chemical Society, 7(4), 377-406. company ,New York; (1960) ,484- 488.

- Okah. P. K. (2014). Synthesis and Application of Azo – Anthraquinone Disperse Dyes on Polylactide Fabrics, University Zaria Nigeria.
- Osmialowki. K., J. Halkiewicz, A. Radecki and R. Kaliszan, (1985). "Quantum Chemical Parameters in correlation analysis of gasliquid Chromatographic retention indices of amines", J. Chromatogr 346, PP. 53.
- Oszwałdowski, S., Lipka, R., & Jarosz, M. (1997) Simultaneous determination of zirconium and hafnium as ternary complexes with 2-(5-bromo-2- pyridylazo)-5-diethylaminophenol and fluoride by reversed-phase liquid chromatography. *Analytica chimica acta*, 361(1-2), 177-187 .
- Oyama, H., Ohashi, A., & Watarai, H. (2004). Complex formation of copper (II) and iron (II) with octadecyloxythiazolylazophenol at the heptane-water interface. *Analytical sciences*, 20(11), 1543-1547.
- Partha sarathi, R., and V. Subraman., (2006)."Characterization of hydrogen bonding: From van der Waals interactions to covalency." *Hydrogen Bonding-New Insights*. Springer, Dordrecht1-50.
- Patel. S. (1975). "The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Group", John Wily and Sons, New York, part (1).
- Paynter, DI, Moir RJ, Underwood EJ (1979) "Changes in activity of the Cu, Zn superoxide dismutase enzyme in tissues of the rat with changes in dietary copper". *J Nutr*, 109(9):1570–1576. Pergamon.Press,,Oxford , 1<sup>st</sup>ed.,1033,1037,1088,1153,1156.

- Prabhakaran, C. P., & Nair, M. L. (1996). Synthesis and spectral analysis of oxomolybdenum (V) and dioxomolybdenum (VI) complexes of 1, 2- dihydro-1, 5-dimethyl-2-phenyl-4-(2-hydroxynaphthyl azo)-3H-pyrazol-3-one.
- Prescott, L.M. Harley J.P. and Klein D.A (1996) "Microbiology", 3<sup>rd</sup> ed., Wm.C.Brown Publisher, London, Chicago pp. 436-450.
- Qatto, Yamal, (1993). "An elements of Magnetic Chemistry", 2<sup>nd</sup> Ed. East West, New Delhi, 101.
- Qazi, S. J. S., Rennie, A. R., Cockcroft, J. K., & Vickers, M. (2009). Use of wide-angle X-ray diffraction to measure shape and size of dispersed colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338(1), 105-110.
- R.C. Aggawal, N. Singh and S. Singh, (1985), "Use of Conductivity Measurement in Organic Solvent for the Characterization of Coordination Compounds", *Chem. Abst.*, 75. Polyhydron, 4, 343, and References Cited Therein .
- Ramachaudras, K. I. Deepa, G. Namboor, K. (2008). "Computation a Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications", Springer – Verlag Berlin, Heidelberg. 207- Bauer, A. W. (1966) "Antibiotic susceptibility, testing by a standardized single disc method. *Am J clinpathol*, 45, 149-158.
- S. S. Raj, H. k. Fun, X. F. Shanmuga Sundara Raj, S., Fun, H. K., Chen, X. F. Zhu, X. H., & You, X. Z. (1999). Bis [2-(phenylazo) imidazole-N] silver (I) nitrate methanol solvate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 55(10), 1644-1646.

- Sallam b, M.F. Ishak c, M.S. Antonious b B.A. El-Sayed , (1998)  
"Temperature dependence of the electrical conductivity of 4-hydroxy-2-methylphenyl azo-antipyrine and its copper solid complex"  
Materials Letters 34 (1998). 280–284, Materials Letters 34 280–284 .
- Sanjib Pal a, Debasis Das a, Pabitra Chattopadhyay a, Chittaranjan Sinha Kaliyamoorthy Panneerselvam b, Tian-Huey Lu b "Synthesis, spectral and electrochemical properties of 1-alkyl-2-(naphthyl-b-azo)imidazole complexes of platinum(II) and the reaction with pyridine bases. Single-crystal X-ray structure of dichloro-[1-ethyl-2-(naphthyl-b-azo)imidazole]platinum(II)" Polyhedron 19 (2000) 1263–1270., Article: 3456.
- Sekar, N., & Mahajan, S. S. (2007). Synthesis and application of anthraquinone azo disperse dyes. *Colourage*, 54(1), 64-71.
- Shafeeulla. M. R1, Ganganai (2017). Krishnamurthy1, Halehatti S. Bhojyanaik2, Manjuraj T2 " Synthesis, Cytotoxicity, and Molecular Docking Study of Complexes Containing Thiazole Moiety," *JOTCSA.*; 4(3): 787-810.
- Shaker, I. M., Hussien A. Salih, Saad M Mahdi , (2016). " Preparation and identification of new Azo (methyl-xanthine) ligands and their transition metal complexes. " *International Journal of ChemTech Research* Vol.9, No.10 pp 99-110.
- Shamsipur, M., Poursaberi, T., Karami, A. R., Hosseini, M., Momeni, A., Alizadeh, N., ... & Ganjali, M. R. (2004). Development of a new fluorimetric bulk optode membrane based on 2, 5-thiophenylbis (5-tert-butyl-1, 3-benzoxazole) for nickel (II) ions. *Analytica chimica acta*, 501(1), 55-60.

- Siham Sami Al-Muhanaa , Abbas Hmood Al-Khafagy, (2018). "metal complexes exhibited antibacterial and antifungal activities compared with free ligand. Keywords: Azo ligand; Imidazole; Metal complexes; Coupling reaction; Biological activity" 2018, 10 (1): 46-55. doi: 10.5101/nbe.v10i1.p46-55. Nano Biomed. Eng., Vol. 10, Iss. 1.
- Silverstein. M., and F., Webster (1998). "Spectrometric Identification of Organic Compound", 6<sup>th</sup>Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, USAp.144.
- Singh, N., Singh, N. K., & Kaw, C. (1989). Synthetic and spectroscopic studies of xanthato-bridged heterobimetallic complexes containing diamagnetic and paramagnetic metal ions. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 62(10), 3328-3333. single disc method. Am J clinpathol, 45, 149-158.
- Soliman a Ahmed A. Mina A. Amin a, Ahmed A. El-Sherif a, Saliha Ozdemir b, Canan Varlikli b, Ceylan Zafer b (2013)."Synthesis and characterization of novel series of Fe(II)-mixed ligand complexes involving 2,20-bipyridyl ligand" Dyes and Pigments 99, 1056-1064.
- Stewart,. J.(1989),"Optimization. of. parameters. for, semiempirical methodsII., Applications. Journal, of, computational chemistry", 10(2), 221-264.
- Stout, G. H., and L. H. X. Jensen. (1968)."X-Ray Structure Determination MacMillan." New York.
- Streitwieser. A., (1961). "Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry", 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc. London, 160; Pitzer. K. S., (1953). "Quantum Chemistry", Prentice-Hall, New York, NY, PP. 239-253, 492-500.

- Sutton,D.,(1968).,"Electronic Spectra of Transition Metal Complexes", McGraw-Hill London.P.78-80
- Szabo, A, and Nostlund, N..(1989) "Modern Quantum Chemistry", 1st Edn., Dover Publication, New York.
- Szabo. A., and N. Nostlund, (1989). "Modern Quantum Chemistry", 1<sup>st</sup> Ed., Dover Publication, New York.
- Trostchansky, H. Rubbo (2016). Archive of Biochemistry and Biophysics, 1-7.
- Tushar S. Basu Baula, , Maheswara Rao Addepalli, Antonin Lyčkab, Steven van Terwingenc, M. Fátima C. Guedes da Silvad, (2020) "Synthesis and structural characterization of diorganotin(IV) complexes with heteroditopic pyridyl-ONO'-ligands" *Inorganica Chimica Acta* 512 119892, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119892> .
- Tzikas, A. Clement and U. Lank (2006). EP1509573B1 ; Patent.
- V.A.Modharadiya; *Asian J. of Biochem . and Pharm .Res* ; 1, (2011).
- Valizadeh, H., Shomali, A., Nourshargh, S., & Mohammad-Rezaei, R. (2015). Carboxyl and nitrite functionalized graphene quantum dots as a highly active reagent and catalyst for rapid diazotization reaction and synthesis of azo-dyes under solvent-free conditions. *Dyes and Pigments*, 113, 522-528.
- Vandepitte,J. K.Engback, P.Pito and G. Heuk(1991).,"Basic Laboratory Procedure in Clinical Bacteriology", World Health Organisation, Geneva, pp. 78-85.
- Veith G.and Mekenyan,O.,(1993),"AQ SAR,,approachfor,estimating theaquatictoxicityofsoftelectrophiles" ,*Quant Struct Act. Relat*, 12, pp. 349-356.

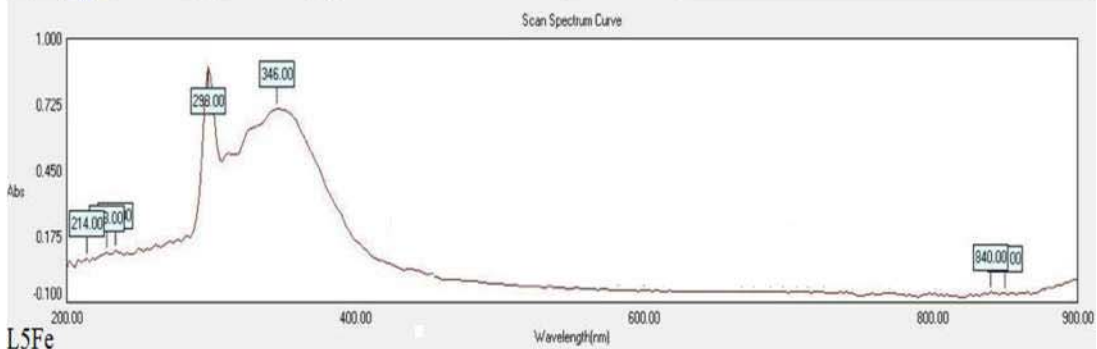
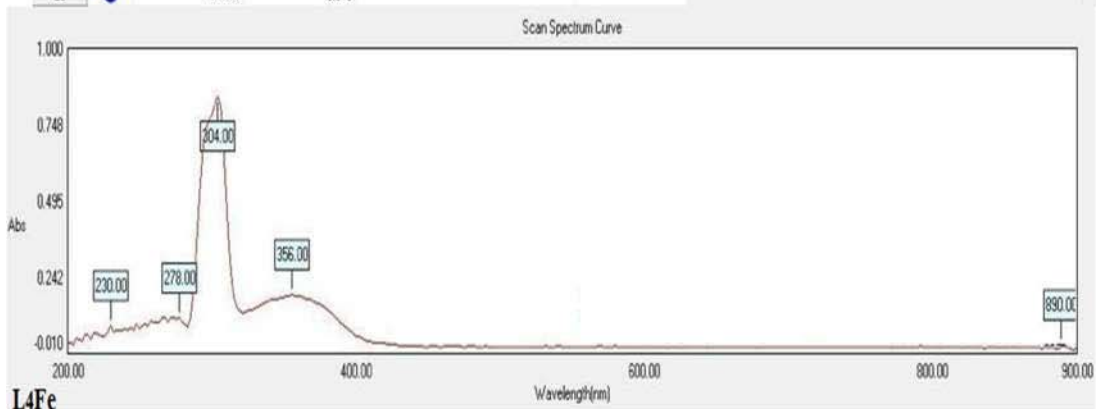
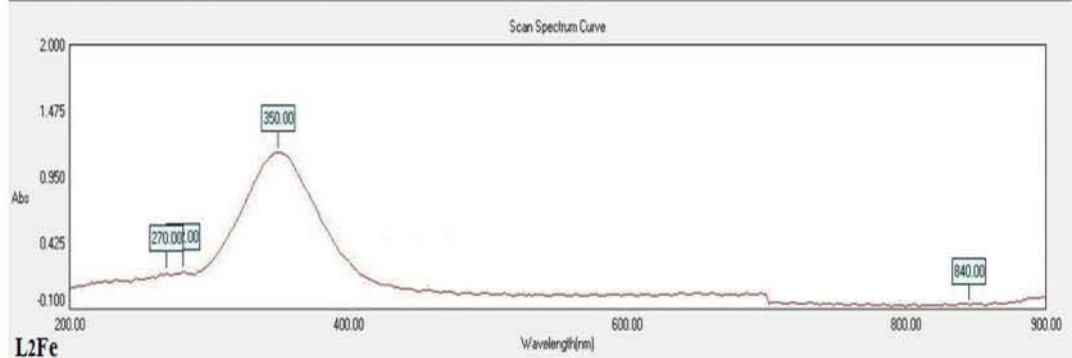
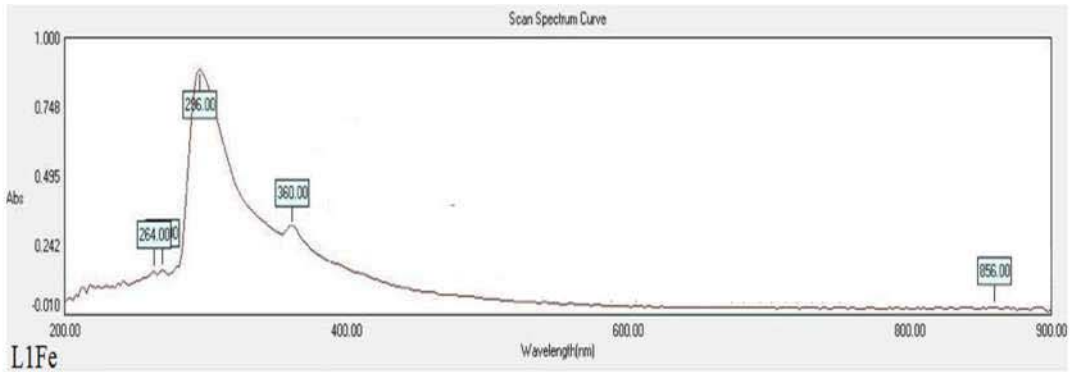
- Verma. B. K. Mishra, K.C.Satplathy and A.Mahapatra (1997). Asian. J. Chem., 9, 365.
- W. j. Moore, "Physical Chemistry" 5<sup>th</sup>ed. , Longman , London , 425,(1972).
- Watarai, H., Tsukahara, S., Nagatani, H., & Ohashi, A. (2003). Interfacial nanochemistry in liquid–liquid extraction systems. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 76(8), 1471.
- Wilkson. G., R. D. Gllard and J. A. mccleverty (1987). "Comprehensive Coordination Chemistry" 1<sup>st</sup>, Ed. Pargamon Press, Vol. 1. 253-254.
- Wunderlich, J. A., & Mellor, D. P. (1954). A note on the crystal structure of Zeise's salt. Acta Crystallographica, 7(1), 130-130.
- Y. K. A. Haidari and M. H. Mohammed ; " Molecular study to detect genotyping of Giardia lamblia from human and cattle feces in Al-Qadisiya Governorate, Iraq. Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science, 29(3), 1-13., Pure Sci. ; 6 (2001).
- Young, D. (2001) "Computational Chemistry aPracticle Guidefor Applying Techniques to Real World Problems ", John Wiley & Sons, Inc. New York, PP. 19-29.
- Yousif H. Khalaf (2008 ). J. of Al–Anbar for pure science,vol.2.
- Zhou, Zhongxiang, and Robert G. Parr.(1990)"Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution." Journal of the American Chemical Society 112.15 5720-5724.



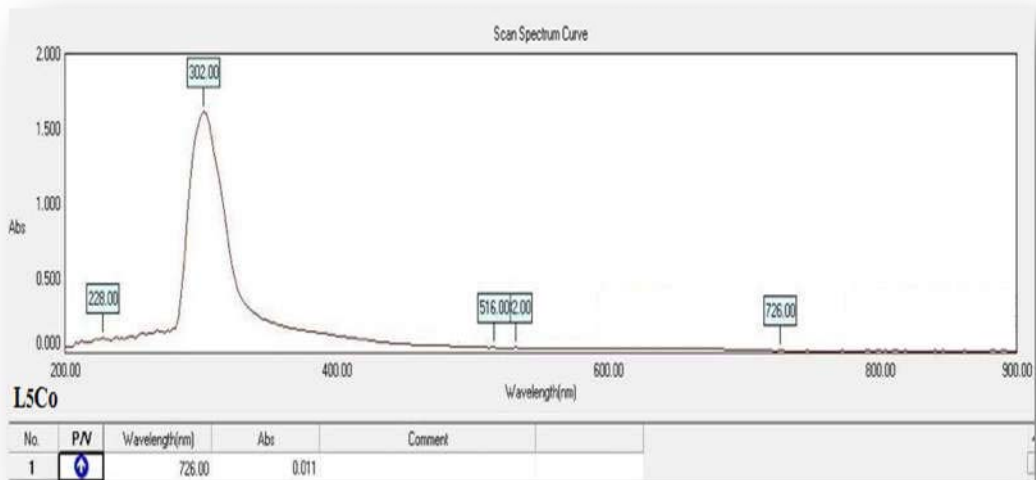
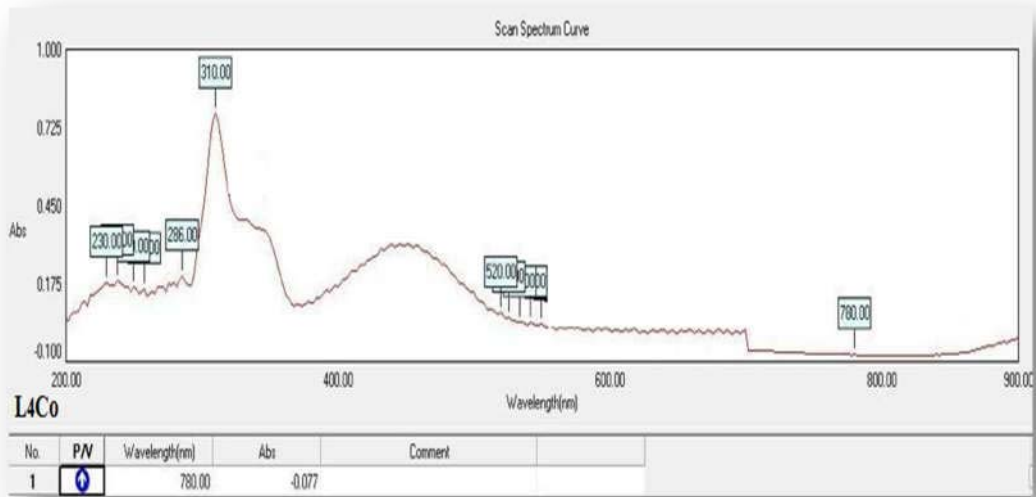
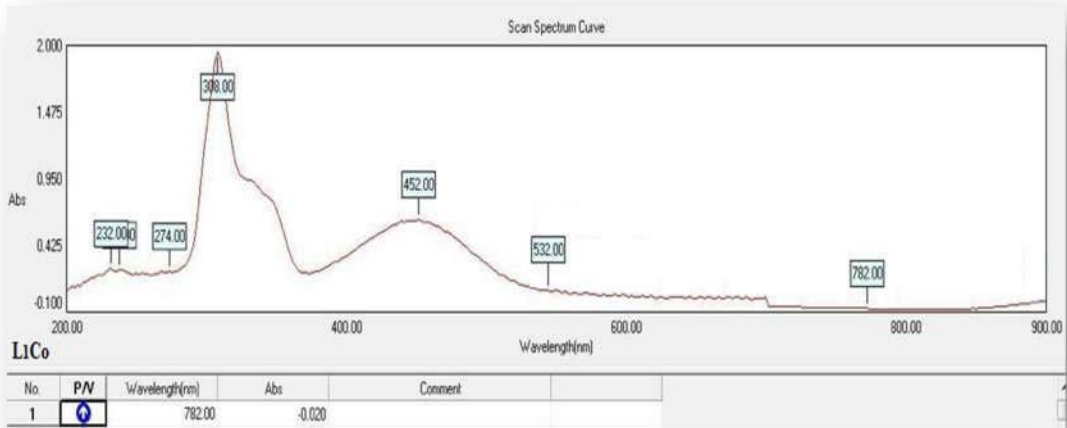
**الأطياف**

**Spectra**

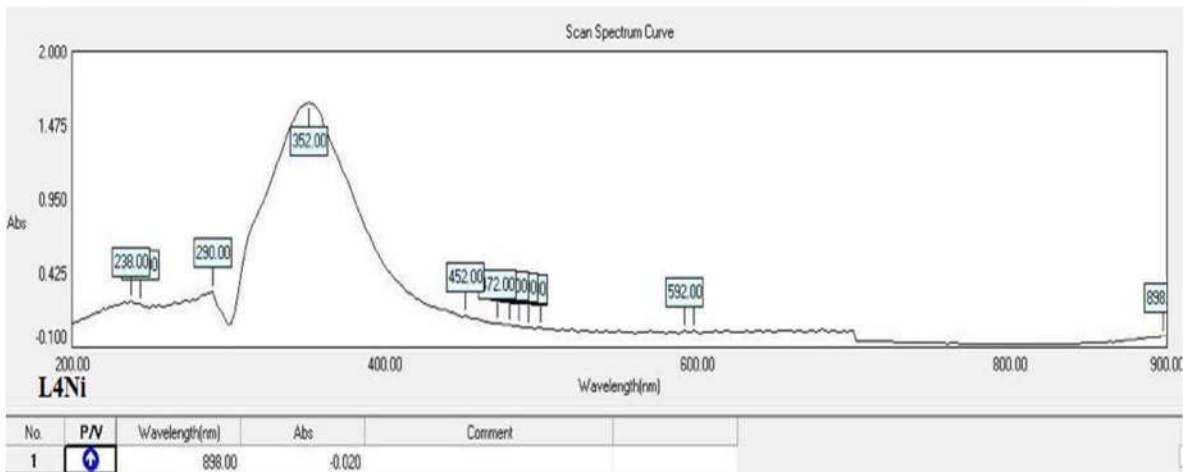
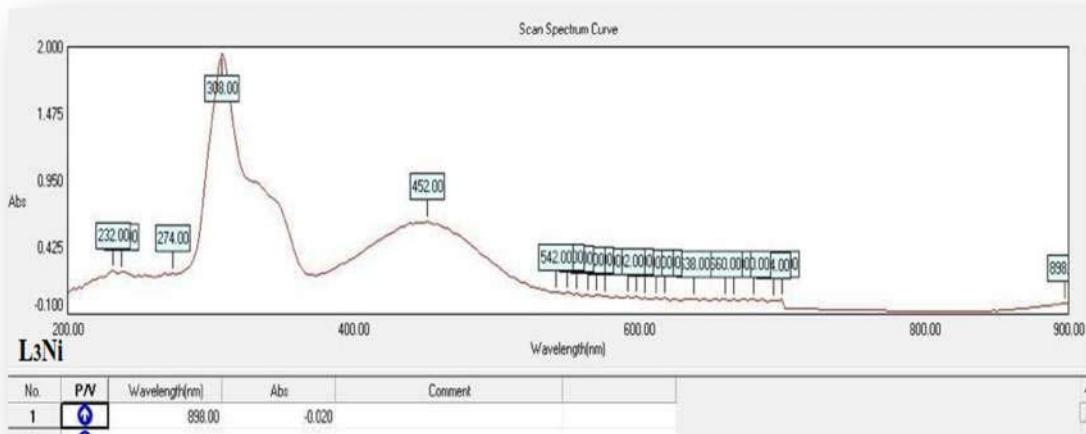
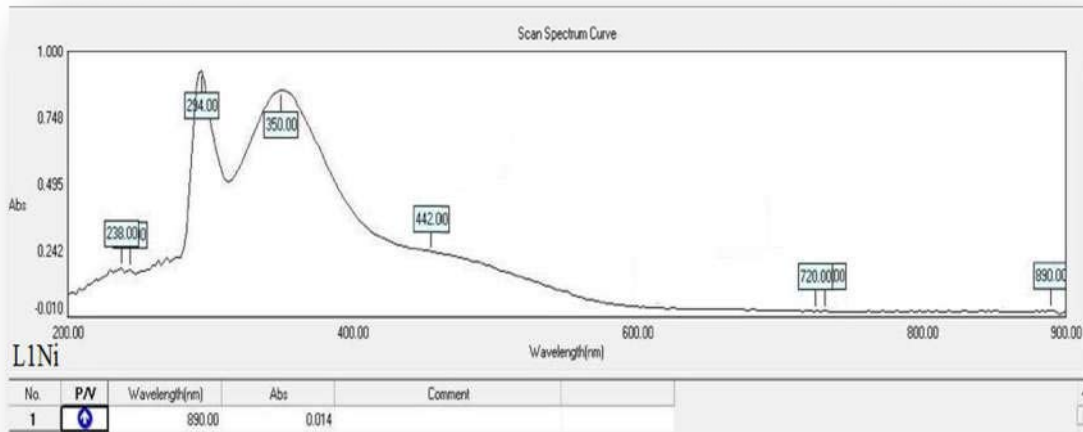
## أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدن الحديد (II).



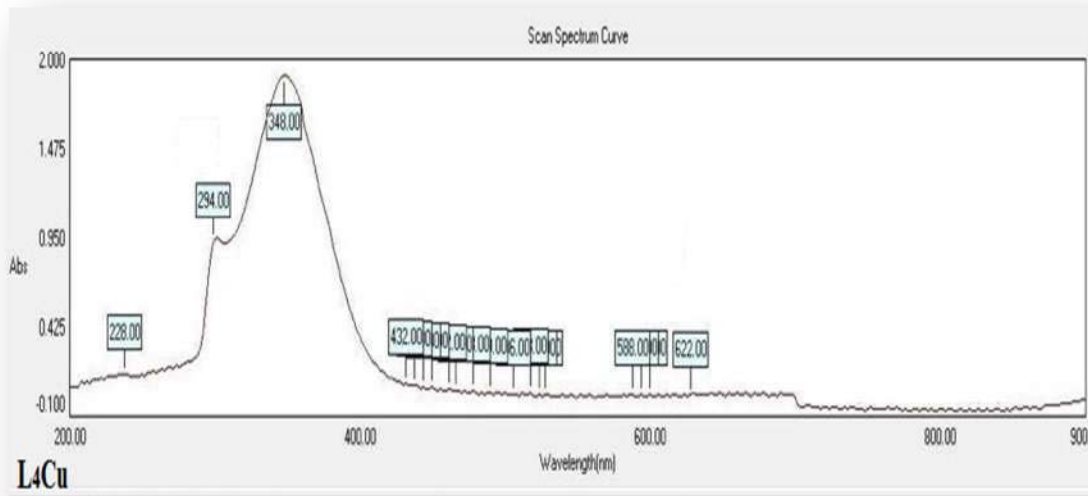
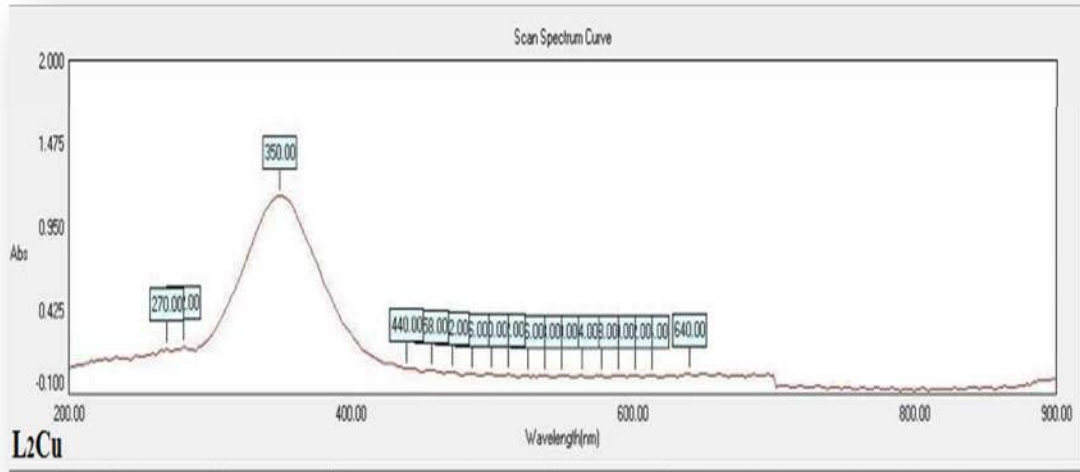
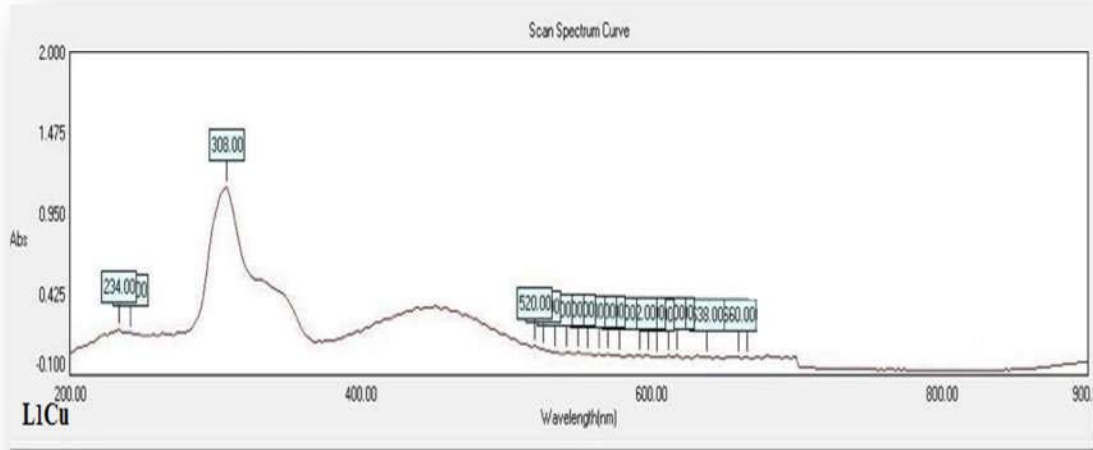
أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدن الكوبلت (II).

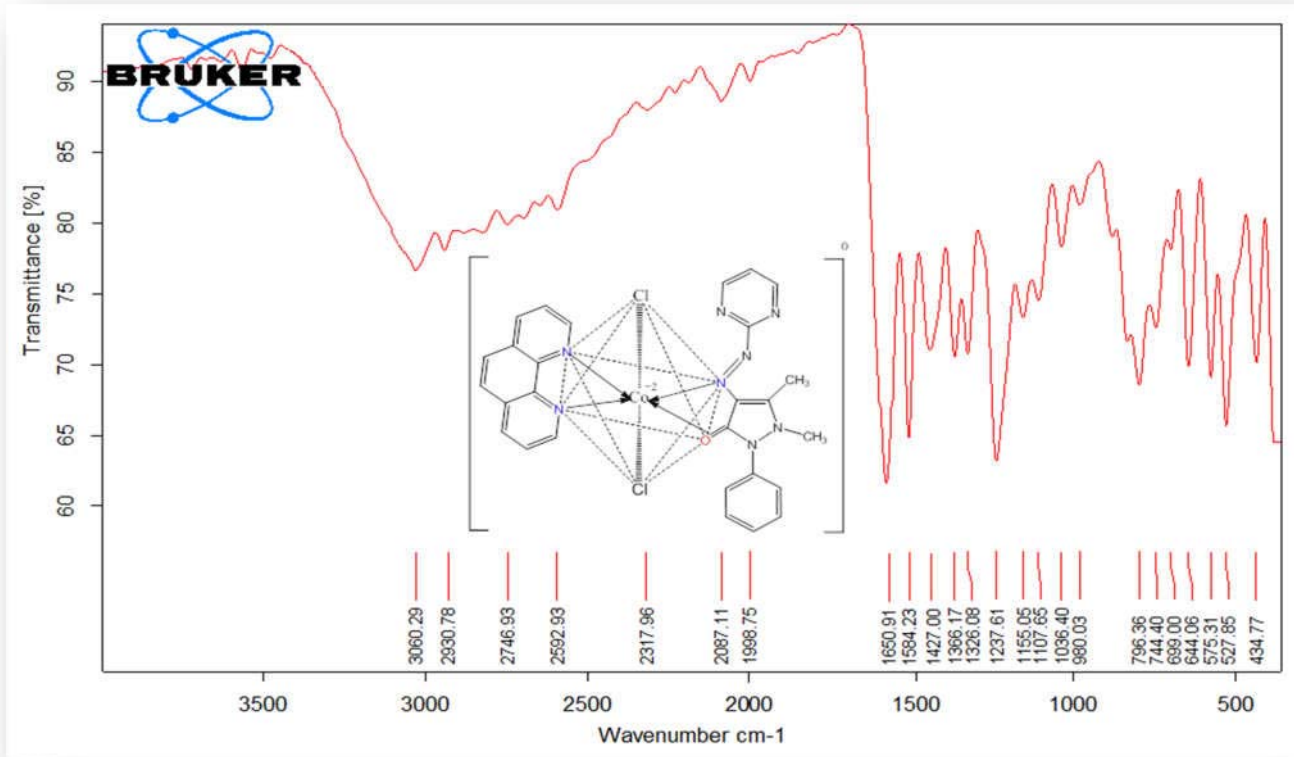


أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدنات النيكل (II).

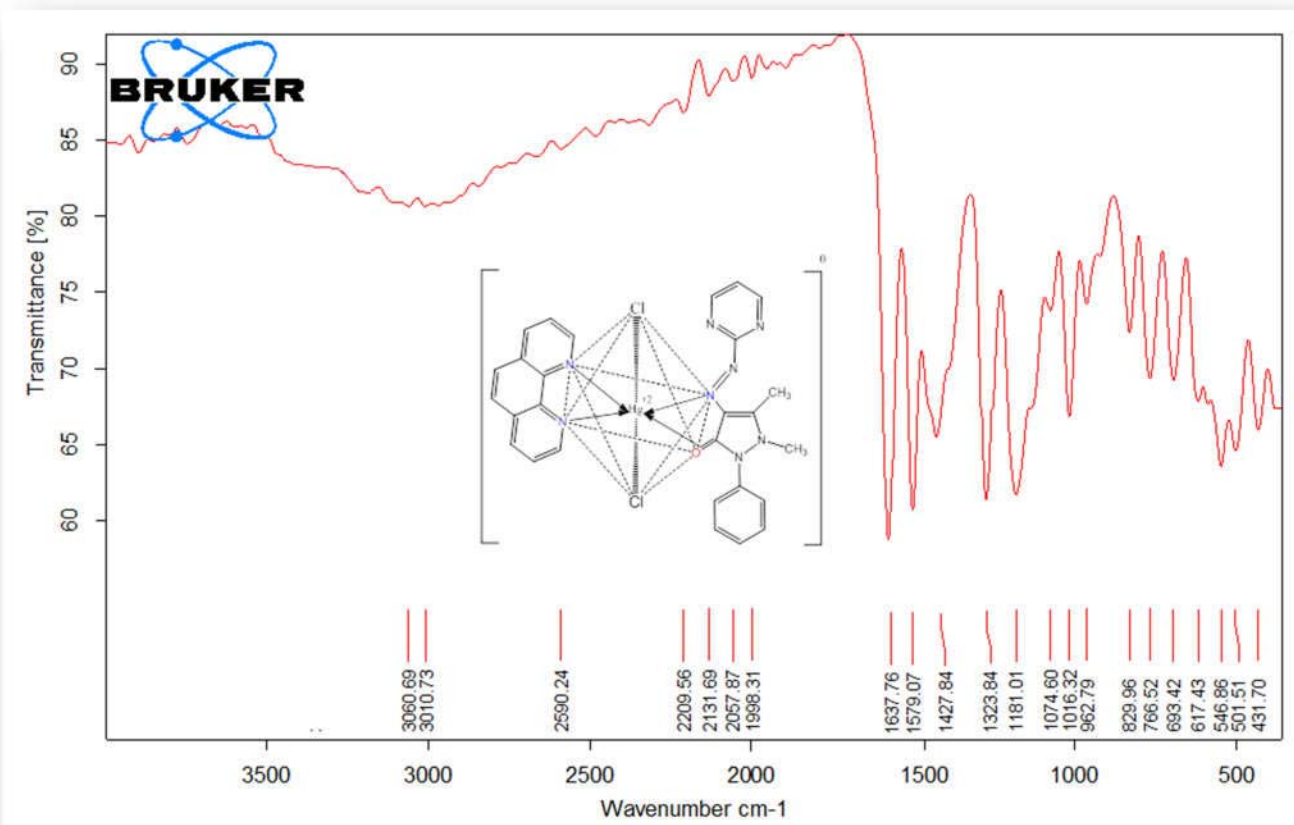


يظهر أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدنات النحاس (II).

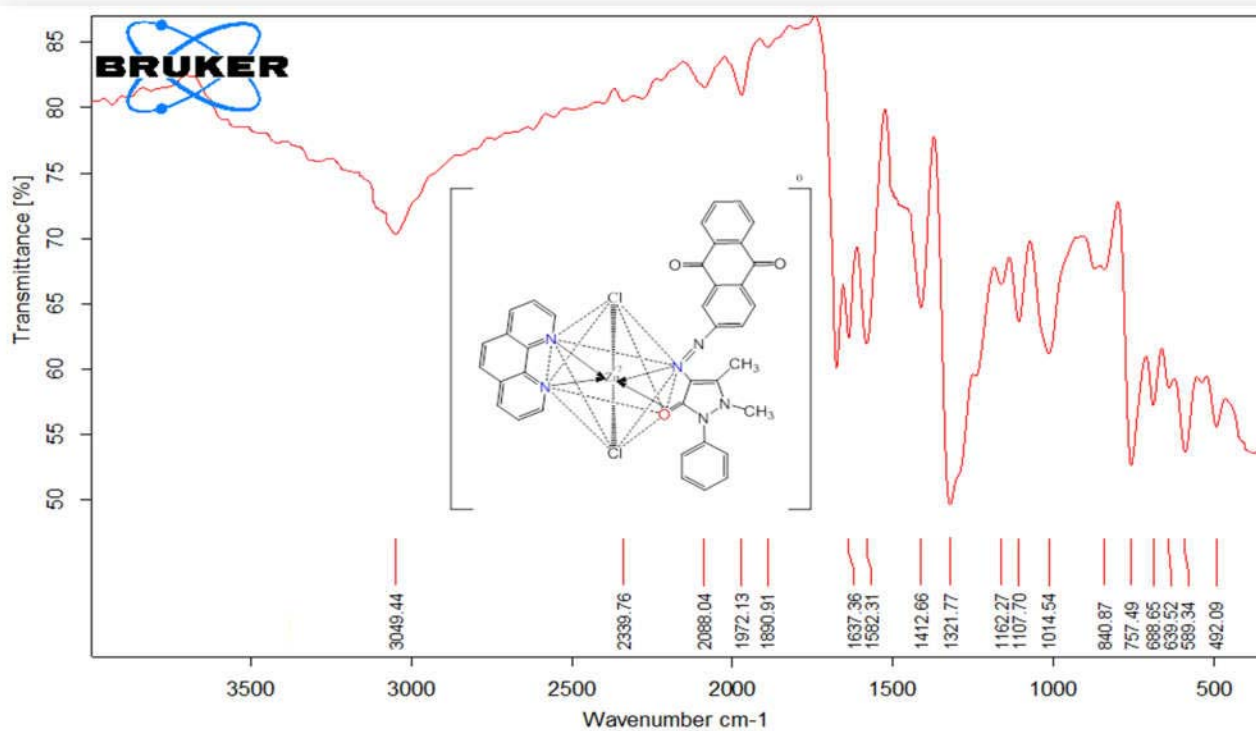




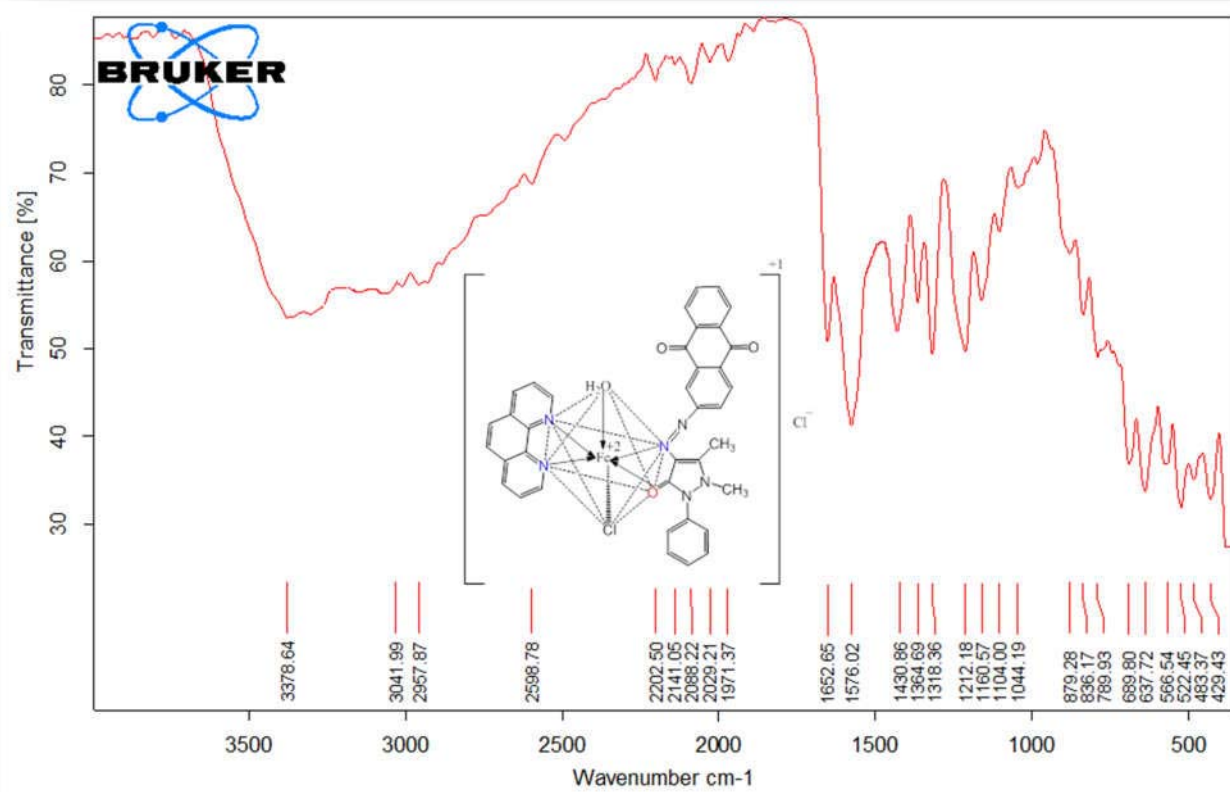
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد 1 [Co(Azo-pyrim-Ap)(phen)Cl<sub>2</sub>]



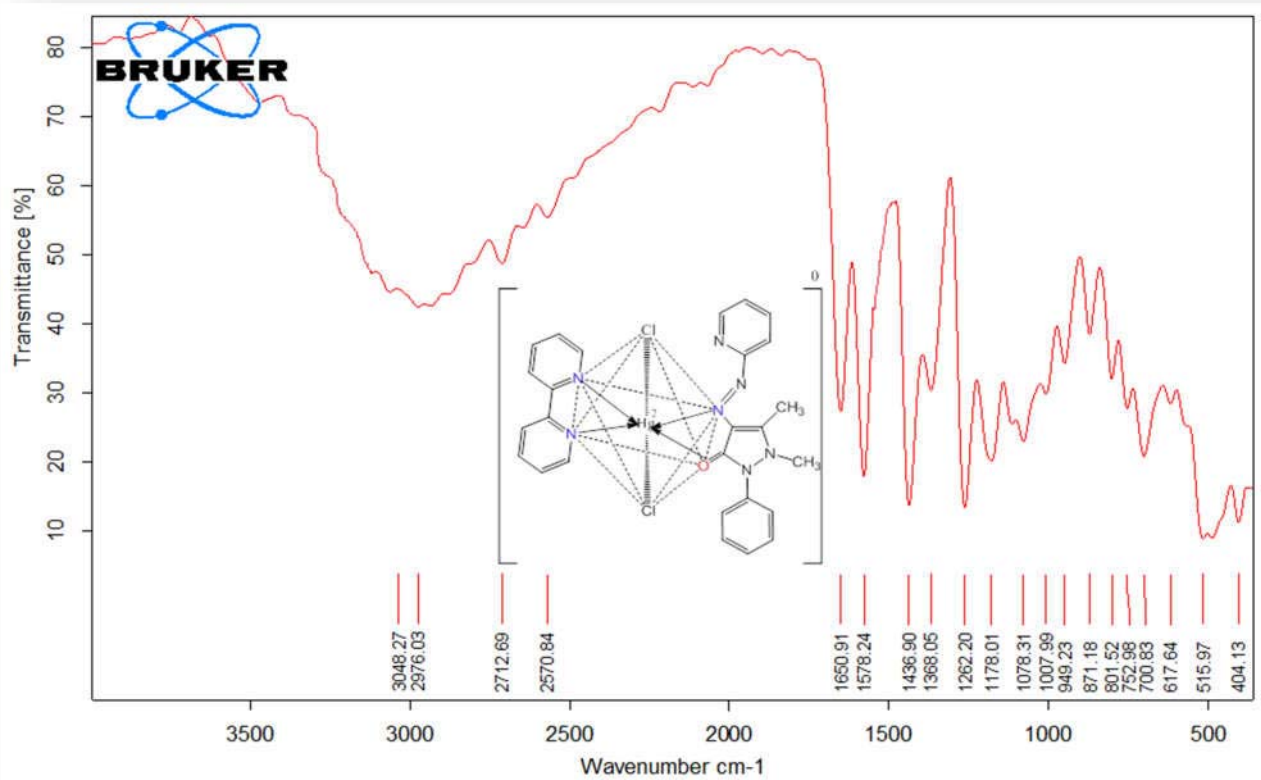
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد [Hg(Azo-pyrim-Ap)(phen)Cl<sub>2</sub>]



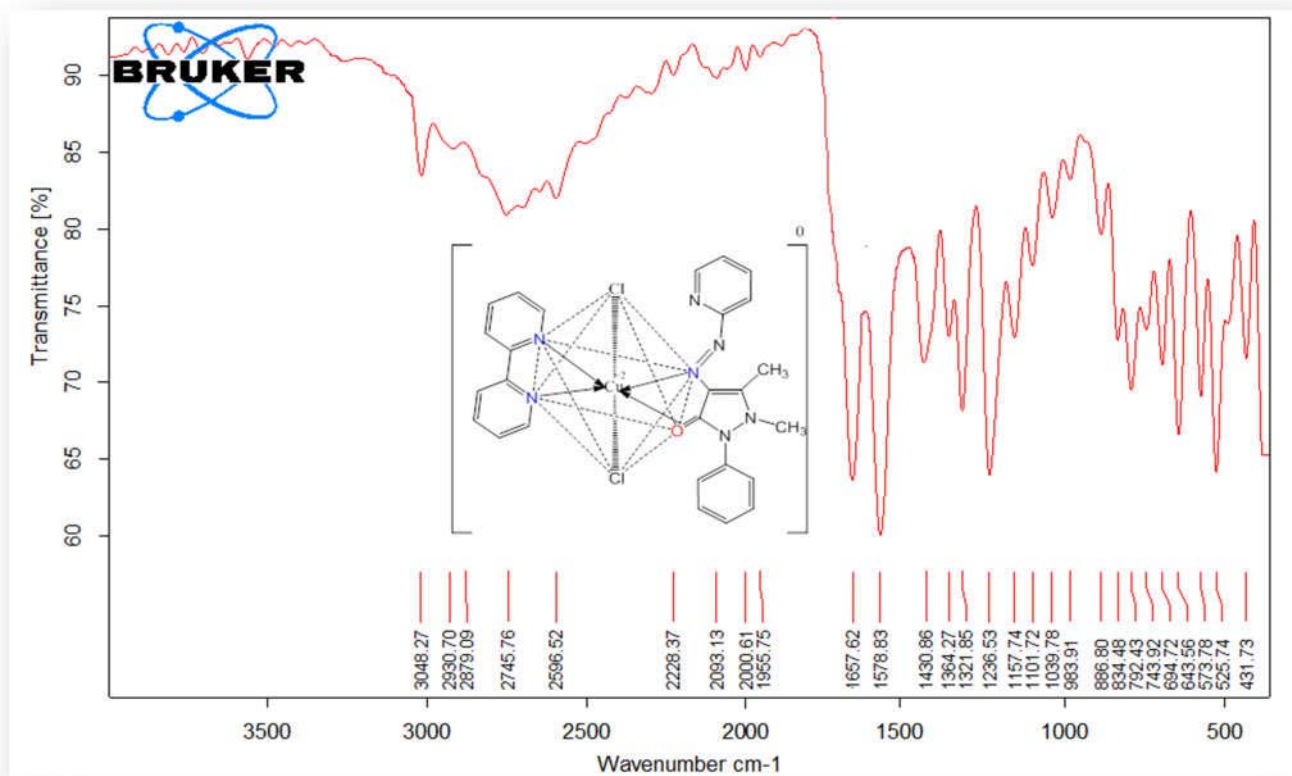
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[Zn(Azo-Anthq-Ap) (phen)Cl_2]$



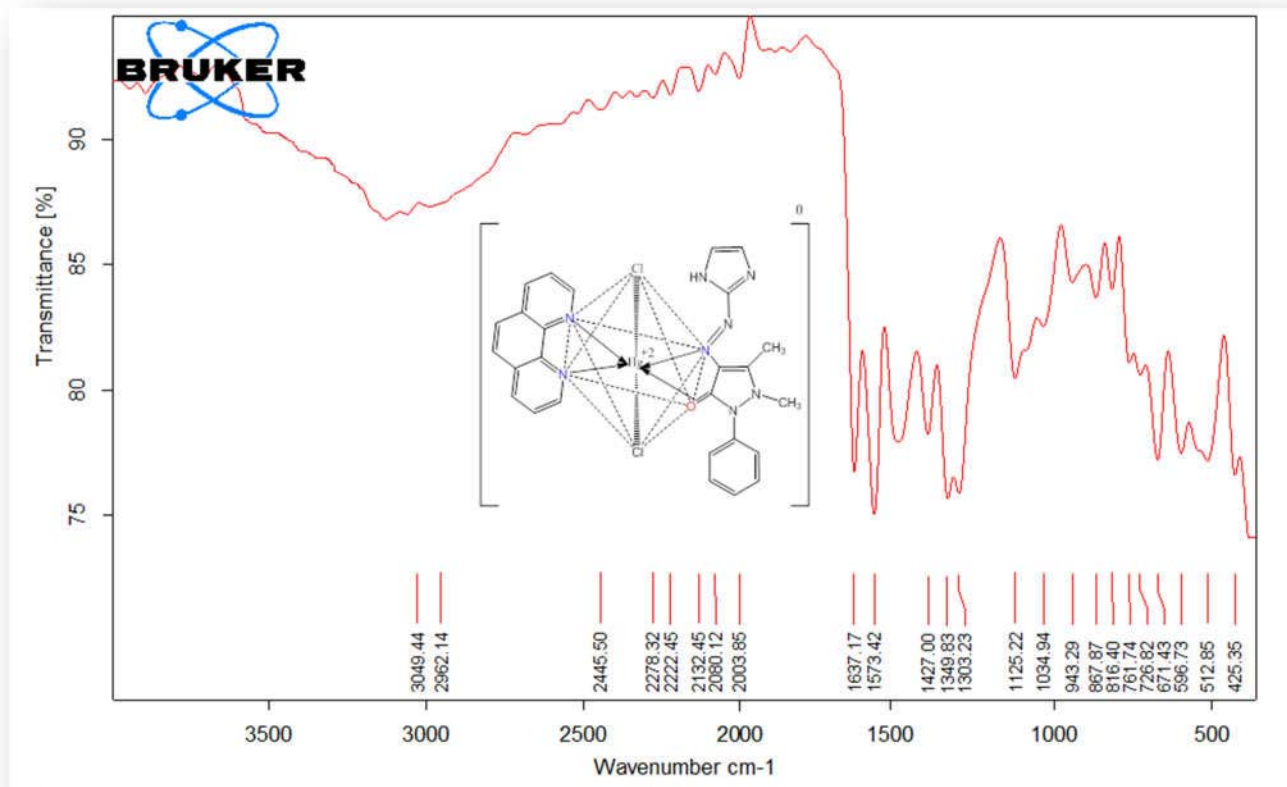
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[Fe(Azo-Anthq-Ap) (phen)(H_2O)Cl]Cl$



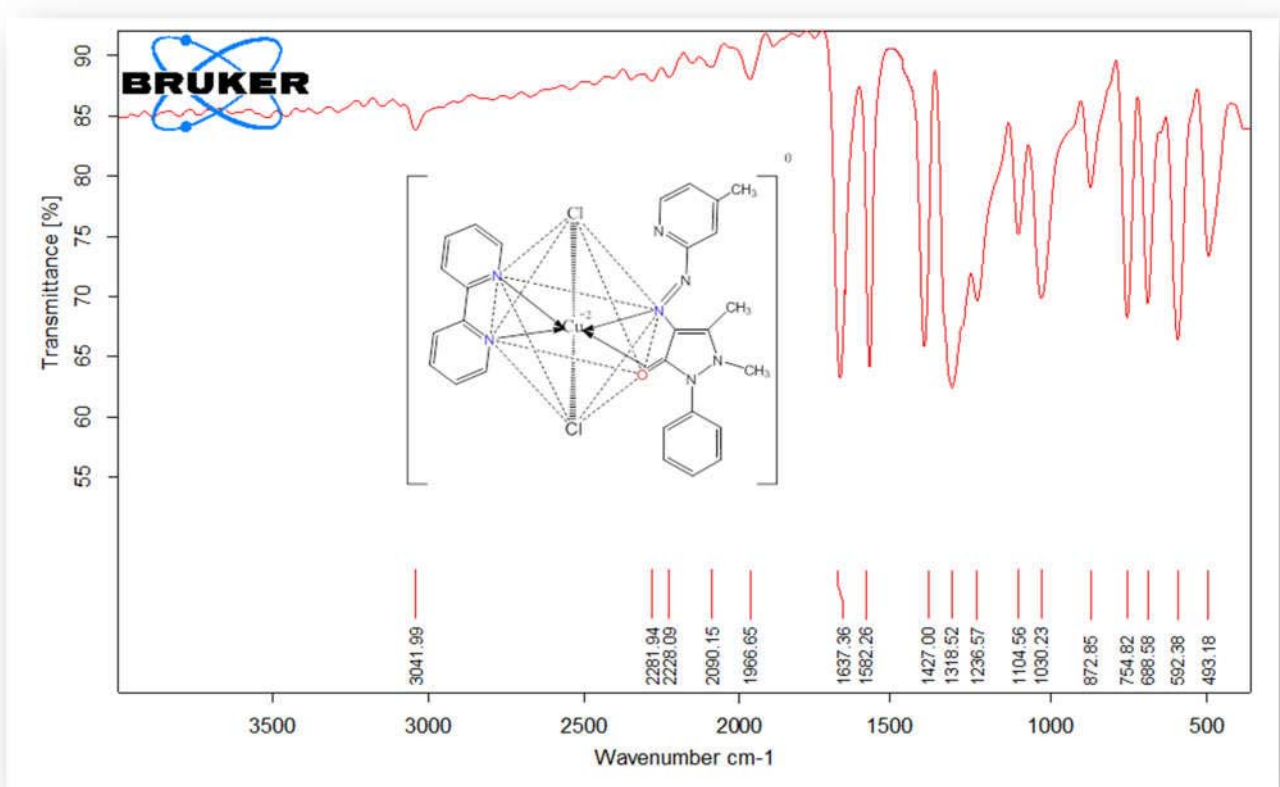
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[Hg(Azo-Imid=Ap)(phen)(H_2O)Cl]Cl$



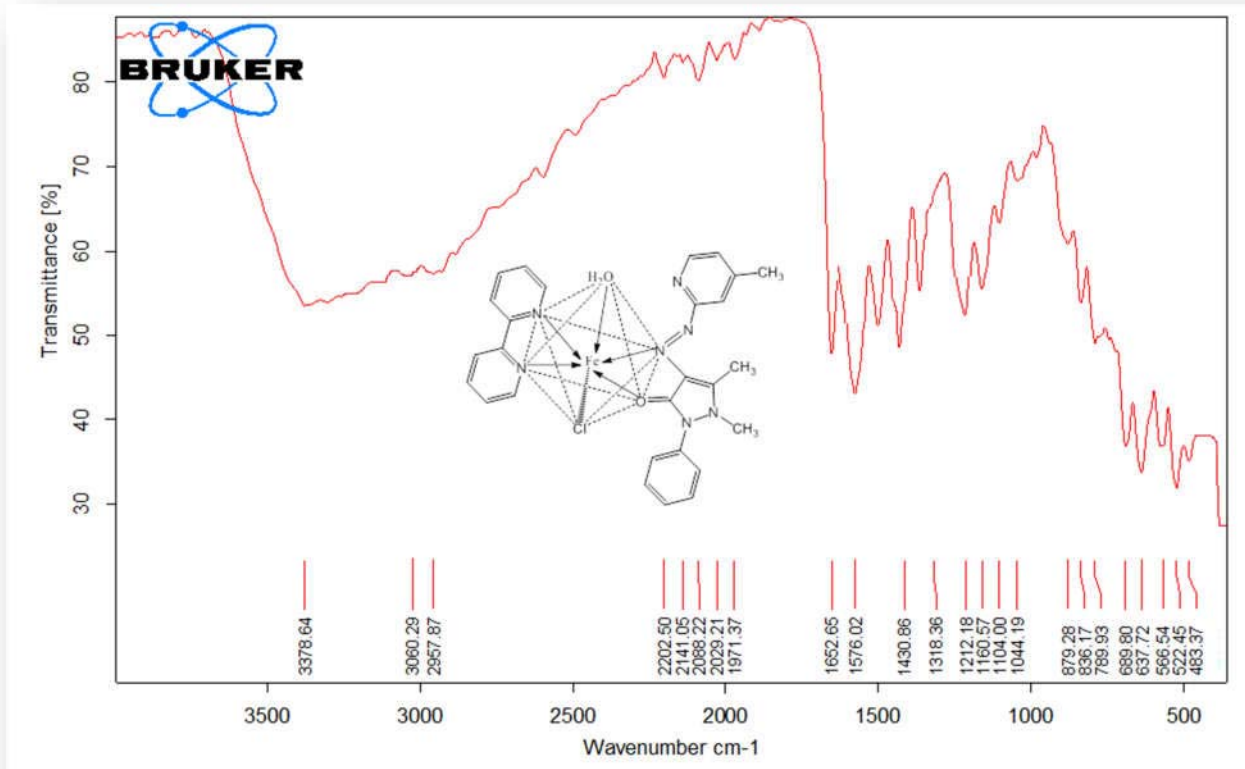
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[Cu(Azo-pyri-Ap)(bipy)Cl_2]$



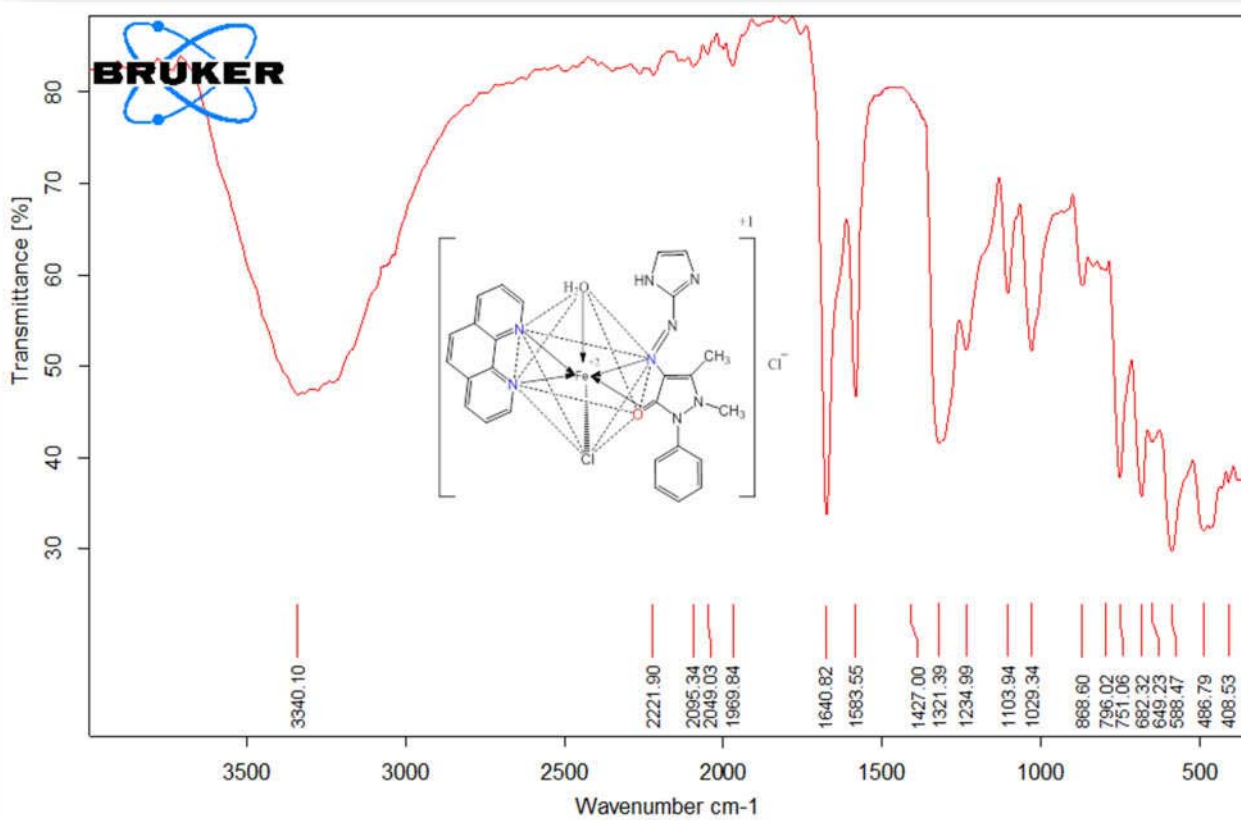
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد [Hg (Azo-Imid-Ap)(phen) Cl<sub>2</sub>]



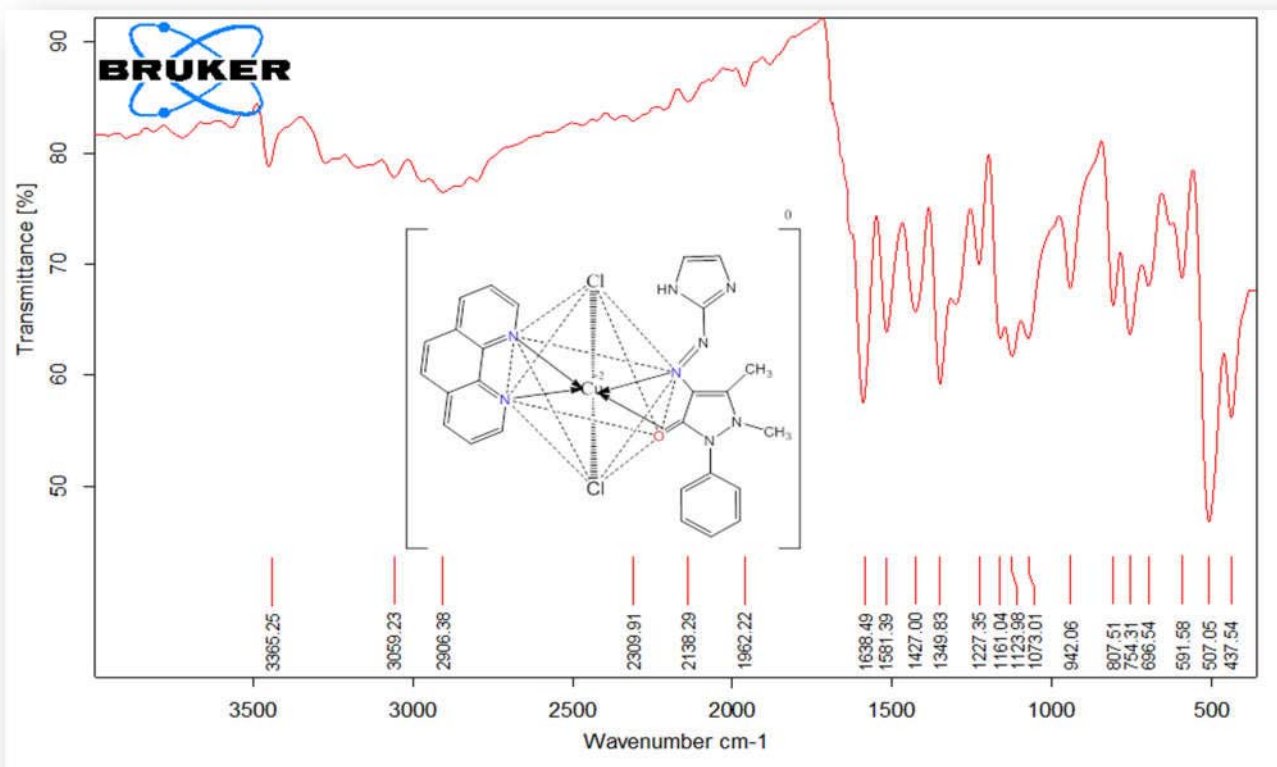
يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد [Cu(Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) (bipy)Cl<sub>2</sub>]



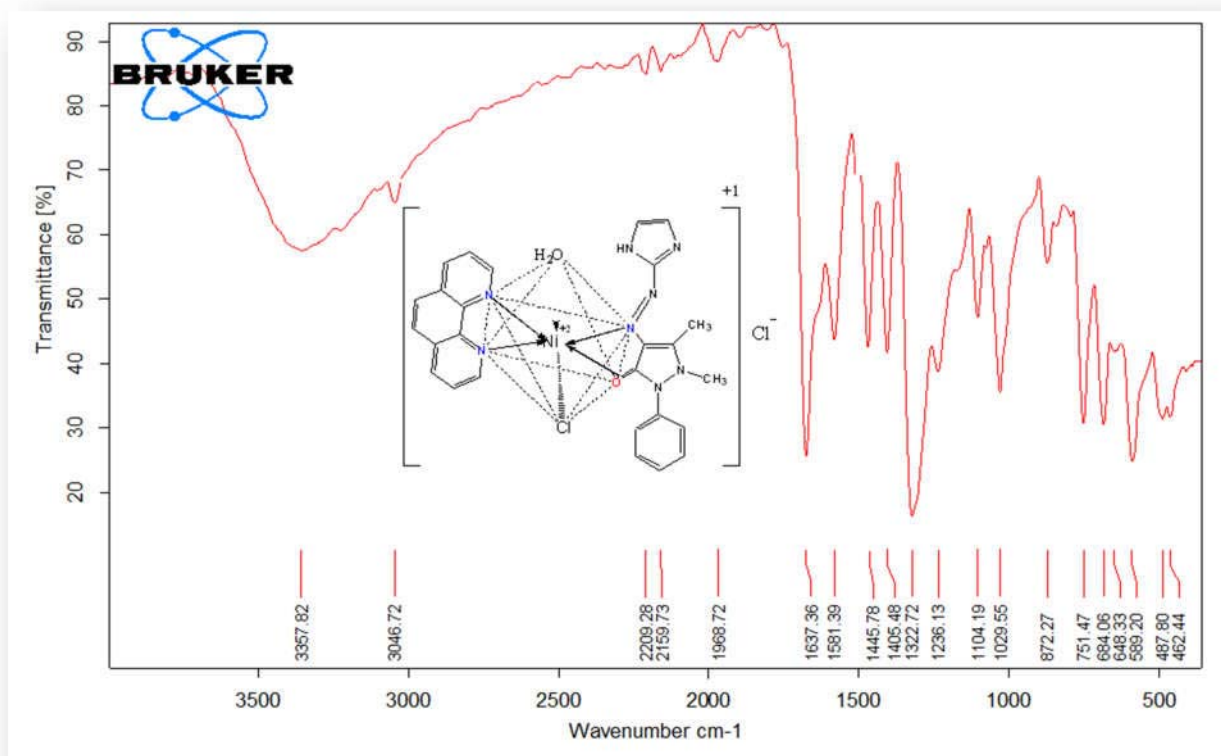
يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعدن  $[Fe(Azo,4-CH_3-py-Ap)(bipy)(H_2O)Cl]Cl$



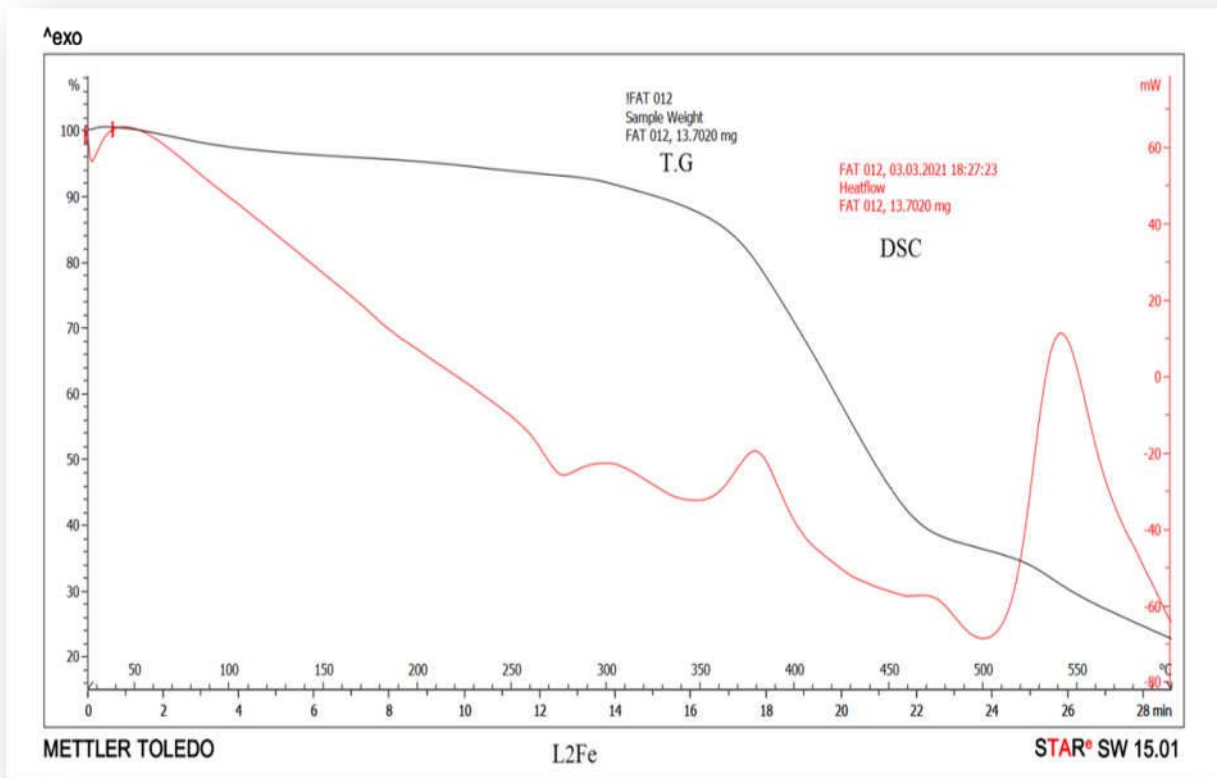
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعدن  $[Fe(Azo-Imid-Ap)(phen)(H_2O)Cl]Cl$



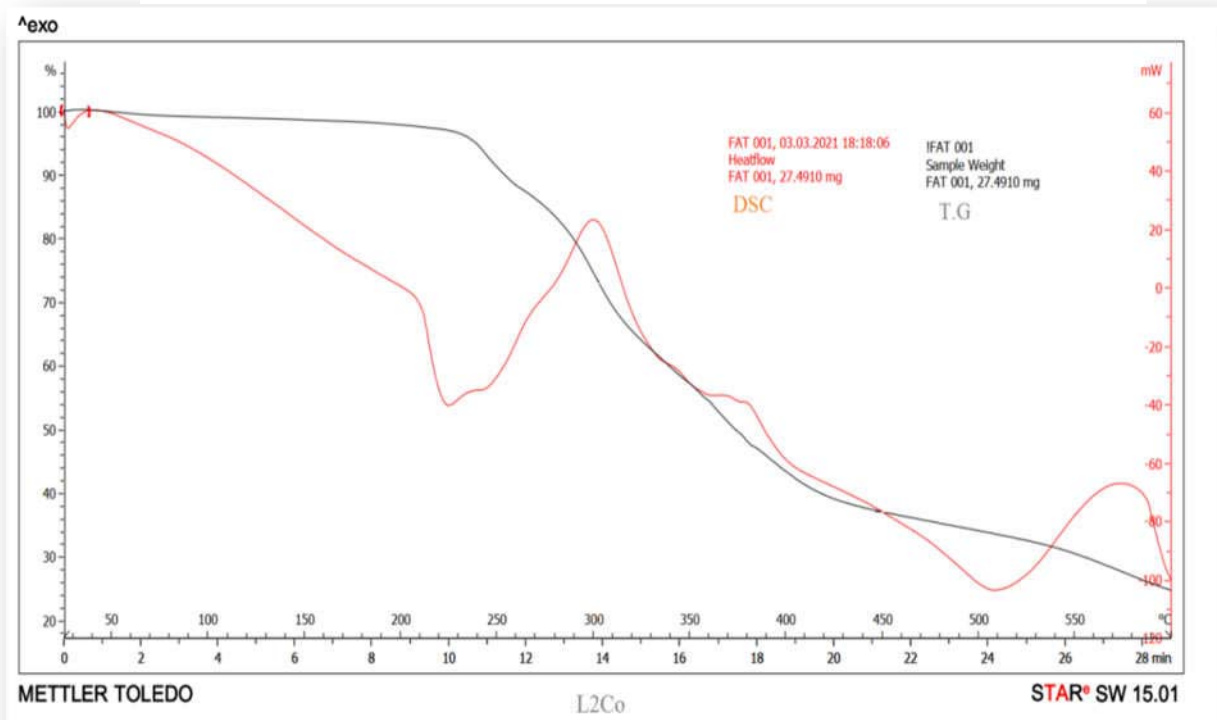
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[Cu(Azo-Imid-Ap)(phen)Cl_2]$



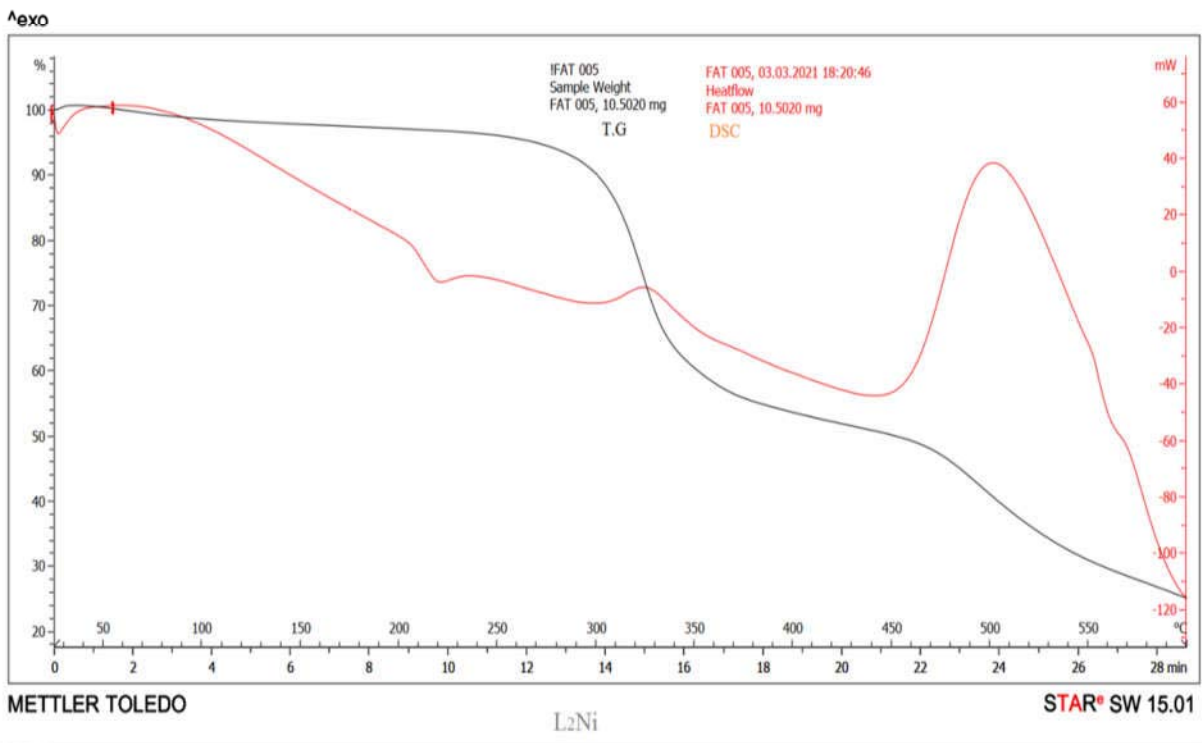
طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمعقد  $[Ni(Azo-Imid-Ap)(phen)(H_2O)Cl] Cl$



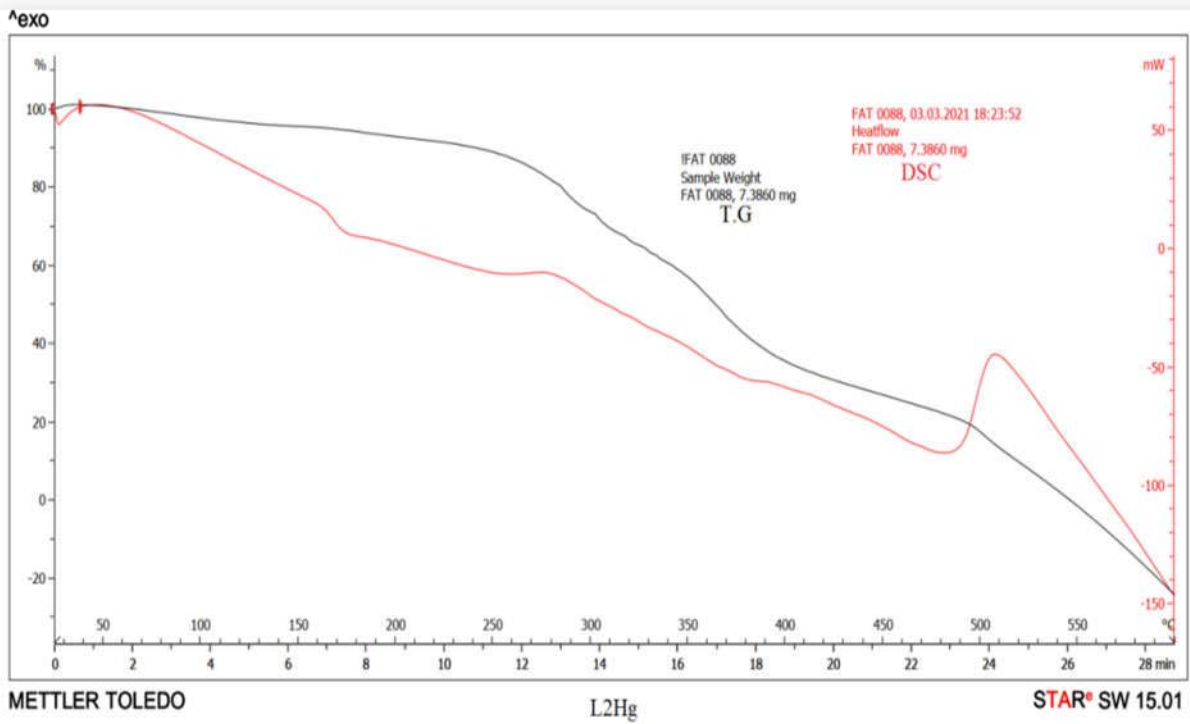
مخطط فحص (T.G , DSC) لمعدد 7



مخطط فحص (T.G , DSC) لمعدد 8



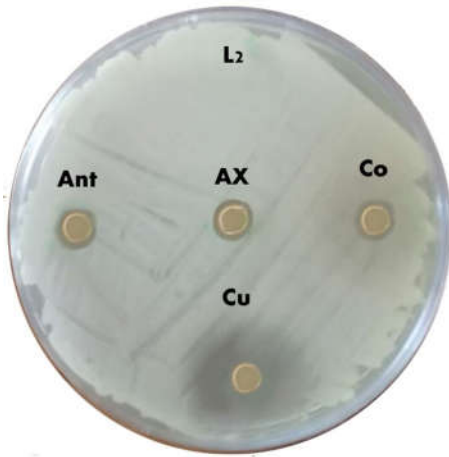
مخطط فحص (T.G , DSC) لمعقد 9



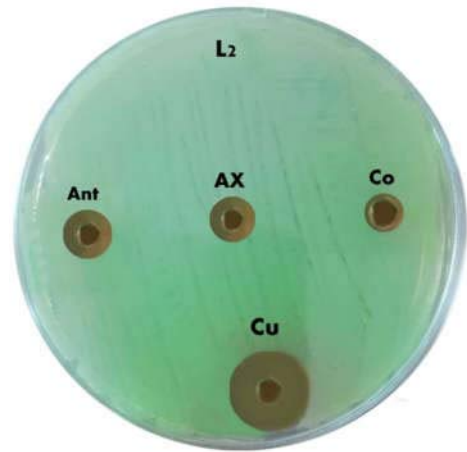
مخطط فحص (T.G , DSC) لمعقد 12

الصور تبين تأثير كل من الليكاندات ومعقداتها الفلزية المحضرة على أنواع  
*Staphylococcus aureus* , *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas*  
*aeruginosa* and *E. coli*,

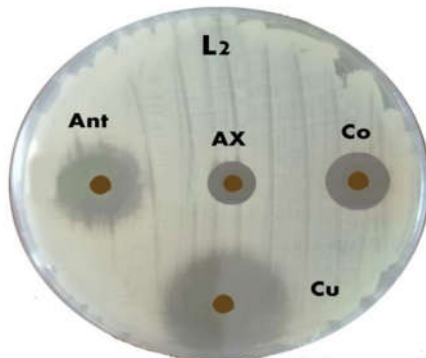
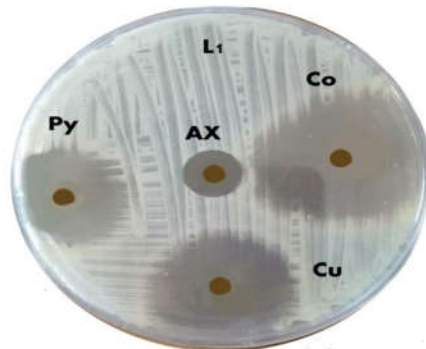
**Klebsiella Pneumoniae**



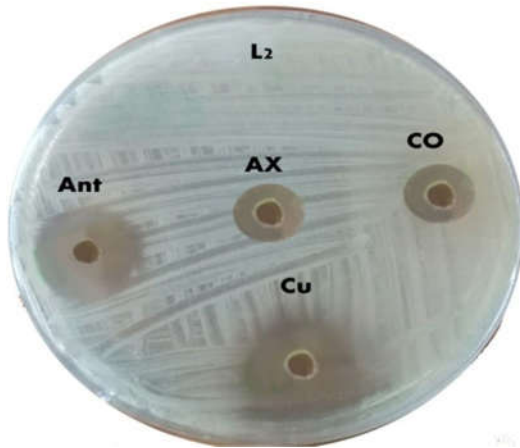
**Pseudomonas aeruginosa**



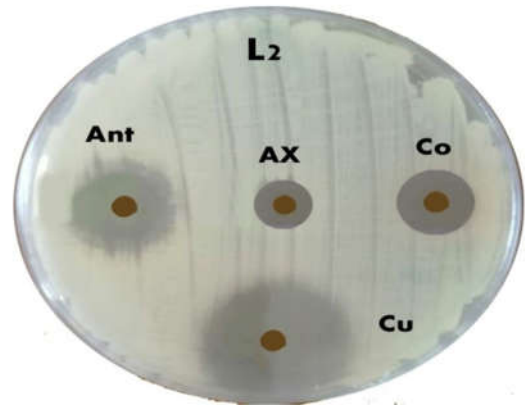
**Staphylococcus aureus**



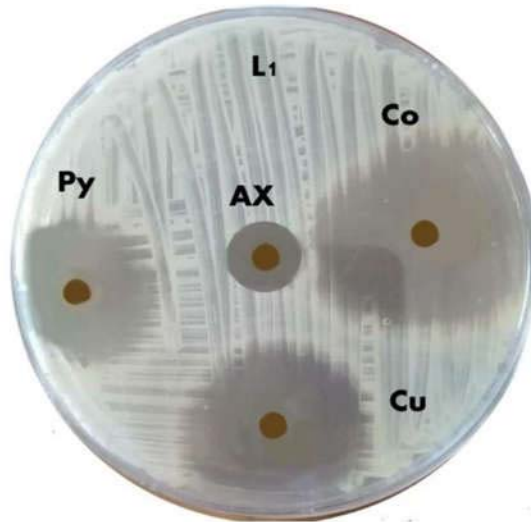
## **Escherichia coli**



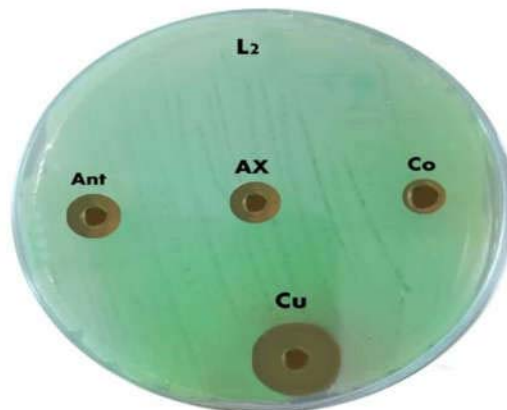
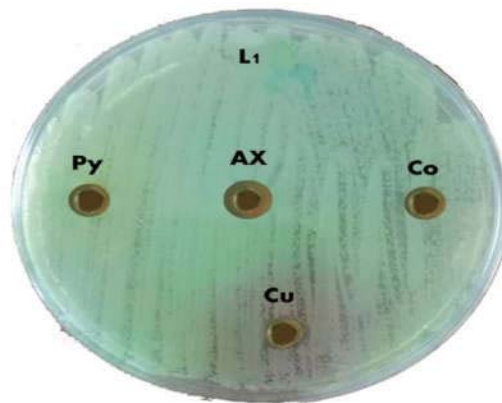
## **Staphylococcus aureus**



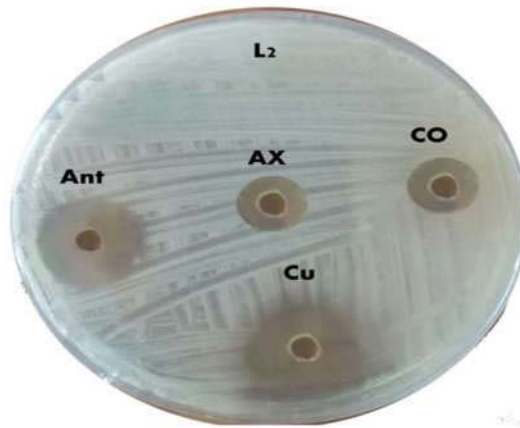
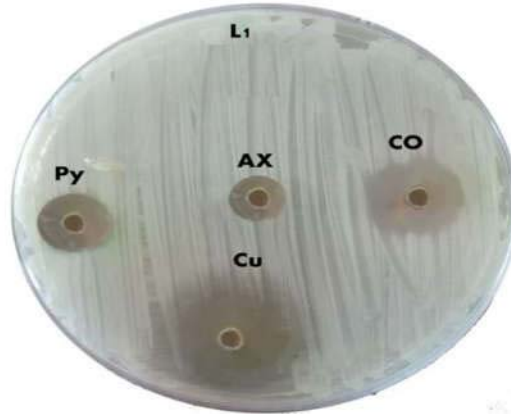
## **Staphylococcus aureus**



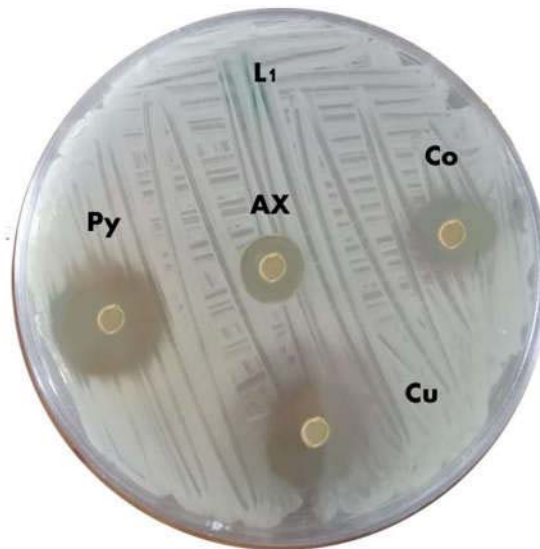
## **Pseudomonas aeruginosa**



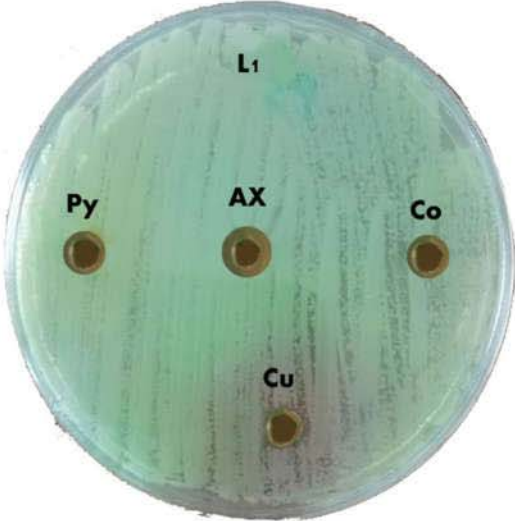
# Escherichia coli



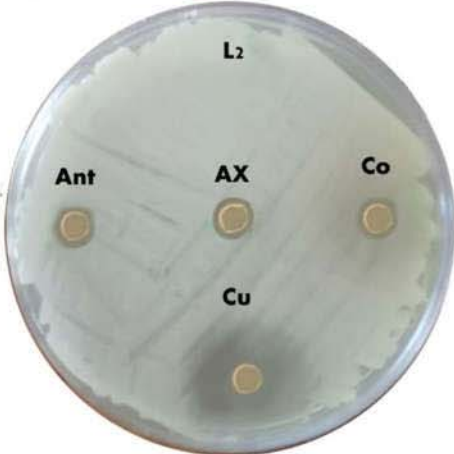
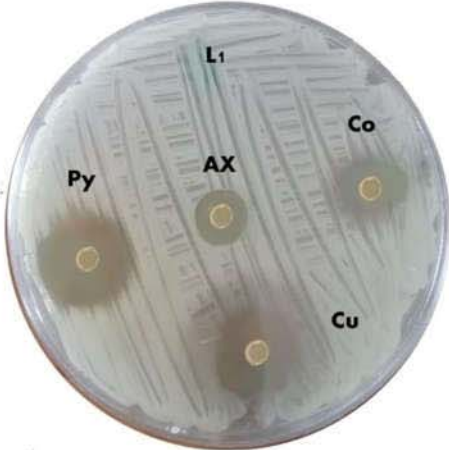
# Klebsiella Pneumoniae



**Pseudomonas aeuginosa**



**Klebsiella Pneumoniae**



البيانات البلورية و نتائج تحليل فحص XRD  
1- [Fe(Azo-pyrim-Ap)(phen)(H<sub>2</sub>O)Cl]Cl

**Anchor Scan Parameters**

Sample Identification: 991218  
Measurement Date / Time: 03/08/2021 05:40:29 م  
Operator: test  
Raw Data Origin: XRD measurement (XRDML)  
Scan Axis: Gonio  
Start Position [°2Th.]: 4.9250  
End Position [°2Th.]: 80.0750  
Step Size [°2Th.]: 0.0500  
Scan Step Time [s]: 1.0000  
Scan Type: Continuous  
Divergence Slit Type: Fixed  
Divergence Slit Size [°]: 1.0000  
Specimen Length [mm]: 10.00  
Receiving Slit Size [mm]: 0.3000  
Measurement Temperature [°C]: 25.00  
Anode Material: Cu  
K-Alpha1 [A]: 1.54060  
K-Alpha2 [A]: 1.54443  
K-Beta [A]: 1.39225  
K-A2 / K-A1 Ratio: 0.50000  
Generator Settings: 30 mA, 40 kV  
Goniometer Radius [mm]: 240.00  
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]: 100.00

**Search Peaks:**

- Minimum significance = "2.00"
- Minimum tip width = "0.01"
- Maximum tip width = "1.00"
- Peak base width = "2.00"

**Cell Search:**

- Maximum beta = "130"
- Maximum axis = "25"
- Maximum volume = "1000"
- FOM better than = "12"
- **Include monoclinic system = "True"**
- Include triclinic system = "False"
- Minimum peak intensity = "0.1"
- Use first x peaks = "10"

MONOCLINIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1000.

A = 22.777320 .017693 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 6.479236 .004044 A BETA = 113.506500 .085488 DEG

C = 7.354748 .003924 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 995.34X10<sup>-3</sup> A

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
2	0	0	.005428	.005440	-.000012	8.450	8.460	10.4554
-1	0	1	.011045	.011045	.000000	12.065	12.065	7.3295
0	0	1	.013057	.013045	.000012	13.123	13.116	6.7412
2	1	0	.019587	.019575	.000013	16.090	16.085	5.5040
-4	0	1	.021366	.021366	.000000	16.810	16.810	5.2699
-1	1	1	.025111	.025179	-.000068	18.236	18.260	4.8610
2	0	1	.025205			18.270		
0	1	1	.027166	.027179	-.000013	18.974	18.978	4.6735
3	0	1		.035365			21.679	
-4	1	1	.035526	.035500	.000026	21.729	21.721	4.0868
			.043601			21.729		3.6890
			.047778			24.105		3.5241

NUMBER OF OBS. LINES = 10

NUMBER OF CALC. LINES = 10

M( 10)= 43 AV.EPS.= .0000180

F 10 = 45.( .007327, 31)

2 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 43 UNINDEXED IN THE TEST = 2

البيانات البلورية و نتائج تحليل فحص XRD  
8-[Co(Azo-Anthq-Ap) (phen) Cl<sub>2</sub>]

**Anchor Scan Parameters**

Sample Identification 991218  
Measurement Date / Time 03/08/2021 06:04:06 م  
Operator test  
Raw Data Origin XRD measurement (\*.XRDML)  
Scan Axis Gonio  
Start Position [°2Th.] 4.9250  
End Position [°2Th.] 80.0750  
Step Size [°2Th.] 0.0500  
Scan Step Time [s] 1.0000  
Scan Type Continuous  
Divergence Slit Type Fixed  
Divergence Slit Size [°] 1.0000  
Specimen Length [mm] 10.00  
Receiving Slit Size [mm] 0.3000  
Measurement Temperature [°C] 25.00  
Anode Material Cu  
K-Alpha1 [A] 1.54060  
K-Alpha2 [A] 1.54443  
K-Beta [A] 1.39225  
K-A2 / K-A1 Ratio 0.50000  
Generator Settings 30 mA, 40 kV  
Goniometer Radius [mm] 240.00  
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 100.00

**Cell Search:**

- Indexing method = "Treor"
- Maximum beta = "130"
- Maximum axis = "25"
- Maximum volume = "1000"
- FOM better than = "12"
- **Include monoclinic system = "True"**
- Include triclinic system = "False"
- Minimum peak intensity = "0.1"

MONOCLINIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1000.

A = 8.088133 .027776 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 19.286010 .049207 A BETA =103.677800 .102487 DEG

C = 6.268824 .016762 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 950.13 x10<sup>-3</sup> A

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE
PARAM.									
1	0	0	.009595	.009608	-.000013	11.243	11.250	7.8640	
1	1	0	.011183	.011203	-.000019	12.141	12.152	7.2841	
1	2	0		.015989			14.529		
0	0	1	.016062	.015993	.000069	14.562	14.531	6.0780	
-1	0	1	.019769	.019739	.000031	16.166	16.153	5.4785	
-1	1	1	.021217	.021334	-.000117	16.751	16.797	5.2883	
-1	2	1	.026222	.026120	.000102	18.638	18.601	4.7570	
			.031169			20.338		4.3631	
1	1	1	.032999	.033058	-.000060	20.932	20.951	4.2404	
1	2	1	.037920	.037844	.000076	22.458	22.435	3.9557	
0	4	1	.041485	.041518	-.000032	23.504	23.514	3.7819	

NUMBER OF OBS. LINES = 10

NUMBER OF CALC. LINES = 10

البيانات البلورية و نتائج تحليل فحص XRD  
15- [Ni(Azo-pyri-Ap)(bipy) Cl<sub>2</sub>]

**Anchor Scan Parameters**

Sample Identification 991218  
Measurement Date / Time 03/08/2021 06:27:42 م  
Operator test  
Raw Data Origin XRD measurement (\*.XRDML)  
Scan Axis Gonio  
Start Position [°2Th.] 4.9250  
End Position [°2Th.] 80.0750  
Step Size [°2Th.] 0.0500  
Scan Step Time [s] 1.0000  
Scan Type Continuous  
Divergence Slit Type Fixed  
Divergence Slit Size [°] 1.0000  
Specimen Length [mm] 10.00  
Receiving Slit Size [mm] 0.3000  
Measurement Temperature [°C] 25.00  
Anode Material Cu  
K-Alpha1 [A] 1.54060  
K-Alpha2 [A] 1.54443  
K-Beta [A] 1.39225  
K-A2 / K-A1 Ratio 0.50000  
Generator Settings 30 mA, 40 kV  
Goniometer Radius [mm] 240.00  
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 100.00

**Cell Search:**

- Indexing method = "Treor"
- Maximum beta = "130"
- Maximum axis = "25"
- Maximum volume = "1000"
- FOM better than = "12"
- **Include monoclinic system = "True"**
- Include triclinic system = "False"
- Minimum peak intensity = "0.1"

MONOCLINIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1000.

A = 12.964100 .009613 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG  
B = 6.656784 .008418 A BETA =105.857800 .114963 DEG  
C = 10.698980 .015825 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 888.17X10<sup>-3</sup>AFREE PARAM.

0	0	1	.005583	.005602	-.000019	8.570	8.585
10.3090							
-1	0	1	.006891	.006891	.000001	9.524	9.523
9.2792							
			.012170			12.667	
6.9825							
0	1	0	.013381	.013390	-.000009	13.285	13.290
6.6591							
2	0	0	.015315	.015261	.000054	14.218	14.193
6.2244							
			.019790			16.174	
5.4756							
1	1	1	.025343	.025334	.000009	18.321	18.317
4.8387							
-2	0	2	.027565	.027563	.000002	19.114	19.113
4.6396							
3	0	0	.034312	.034338	-.000026	21.350	21.358
4.1585							
			.037131			21.350	
3.9976							

NUMBER OF OBS. LINES = 10

NUMBER OF CALC. LINES = 7

M( 10)= 49 AV.EPS.= .0000172

F 10 = 56.( .008138, 22)

3 LINES ARE UNINDEXED

## البيانات البلورية و نتائج تحليل فحص XRD

### 23-[Zn(Azo,4-CH<sub>3</sub>-py-Ap)(bipy)Cl<sub>2</sub>]

#### Anchor Scan Parameters

Sample Identification	991218
Measurement Date / Time	03/08/2021 06:51:19 م
Operator	test
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4.9250
End Position [°2Th.]	80.0750
Step Size [°2Th.]	0.0500
Scan Step Time [s]	1.0000
Scan Type	Continuous
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1.0000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.3000
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [A]	1.54060
K-Alpha2 [A]	1.54443
K-Beta [A]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100.00

#### Cell Search:

- Indexing method = "Treor"
- Maximum beta = "130"
- Maximum axis = "25"
- Maximum volume = "1000"
- FOM better than = "12"
- **Include monoclinic system = "True"**
- Include triclinic system = "False"
- Minimum peak intensity = "0.1"

البيانات البلورية و نتائج تحليل فحص XRD  
30-[Hg(Azo-Imid-Ap)(phen) Cl<sub>2</sub>]

**Anchor Scan Parameters**

Sample Identification 991218  
Measurement Date / Time 03/08/2021 07:14:56 م  
Operator test  
Raw Data Origin XRD measurement (\*.XRDML)  
Scan Axis Gonio  
Start Position [°2Th.] 4.9250  
End Position [°2Th.] 80.0750  
Step Size [°2Th.] 0.0500  
Scan Step Time [s] 1.0000  
Scan Type Continuous  
Divergence Slit Type Fixed  
Divergence Slit Size [°] 1.0000  
Specimen Length [mm] 10.00  
Receiving Slit Size [mm] 0.3000  
Measurement Temperature [°C] 25.00  
Anode Material Cu  
K-Alpha1 [A] 1.54060  
K-Alpha2 [A] 1.54443  
K-Beta [A] 1.39225  
K-A2 / K-A1 Ratio 0.50000  
Generator Settings 30 mA, 40 kV  
Goniometer Radius [mm] 240.00  
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 100.00

**Cell Search:**

- Indexing method = "Treor"
- Maximum beta = "130"
- Maximum axis = "25"
- Maximum volume = "1000"
- FOM better than = "12"
- **Include monoclinic system = "True"**
- Include triclinic system = "False"
- Minimum peak intensity = "0.1"

**MONOCLINIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1000.**

**A = 12.859520 .021643 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG**  
**B = 10.286870 .009444 A BETA =125.340900 .108803 DEG**  
**C = 6.757557 .008588 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG**

UNIT CELL VOLUME = 729.19 X10<sup>-3</sup> A

	H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
10.4548	1	0	0	.005429	.005392	.000036	8.451	8.422	
	0	1	0		.005607			8.589	
	1	1	0	.011005	.011000	.000005	12.043	12.040	
7.3428	-1	0	1	.013042	.013049	-.000006	13.115	13.119	
6.7450	0	0	1	.019558	.019528	.000030	16.078	16.066	
5.5081					.021310			16.788	
5.2767	0	1	1	.025105	.025135	-.000030	18.233	18.244	
4.8616	2	1	0	.027176	.027177	-.000001	18.977	18.978	
4.6727	-1	2	1	.035484	.035478	.000006	21.716	21.714	
4.0892					.043532			21.716	
3.6919					.047667			24.086	
3.5282									

NUMBER OF OBS. LINES = 10

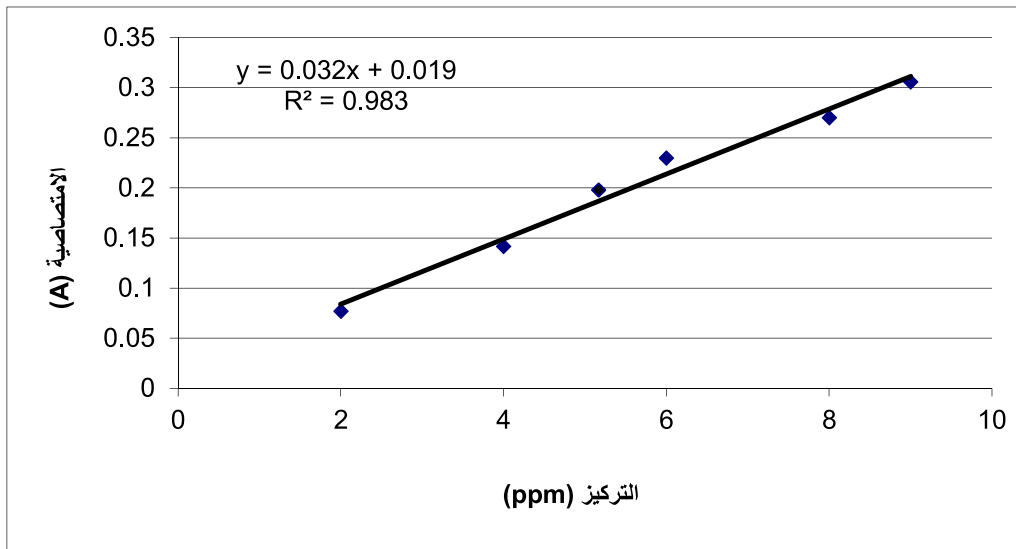
NUMBER OF CALC. LINES = 8

M( 10)= 76 AV.EPS.= .0000165

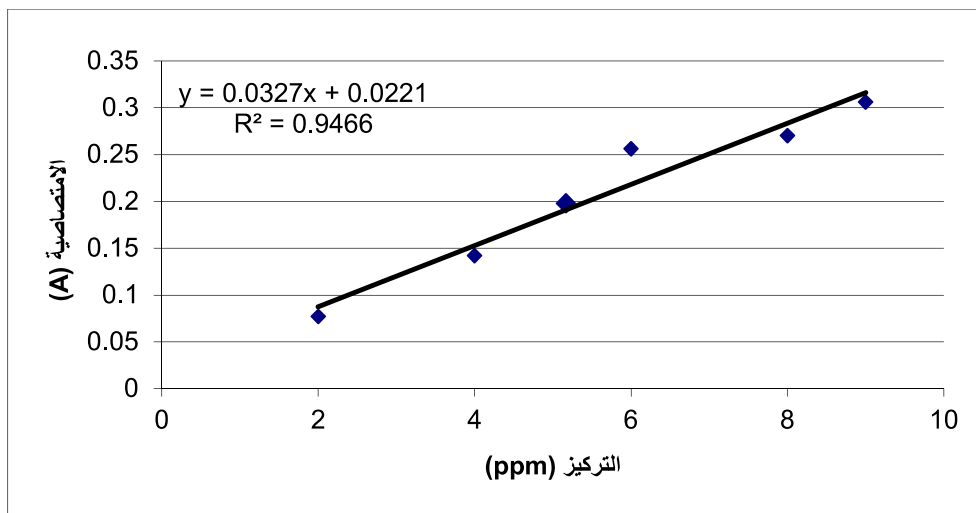
F 10 = 62.( .008622, 19)

3 LINES ARE UNINDEXED

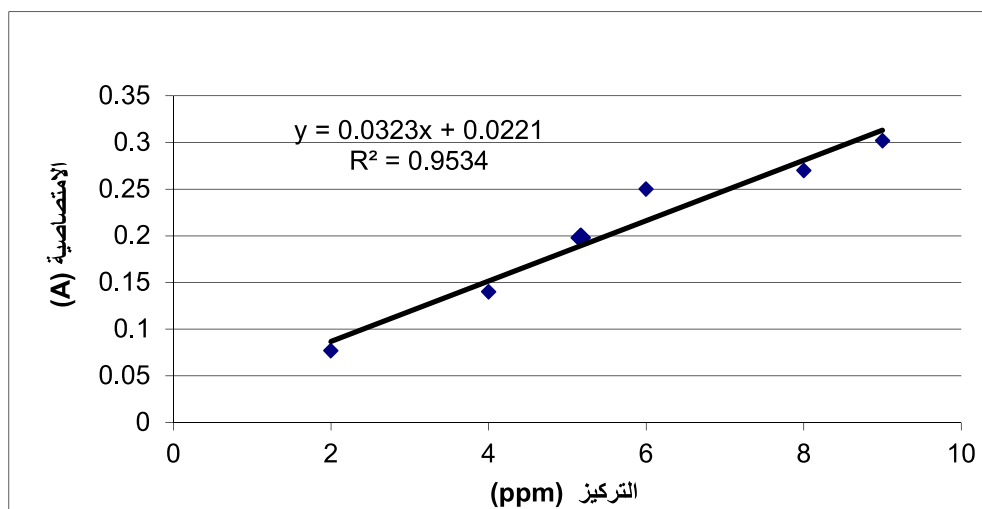
M-TEST= 76 UNINDEXED IN THE TEST= 3



الشكل يُبين تركيز أيون الحديد في معقد -1-



الشكل يُبين تركيز أيون الكوبلت في معقد -8-

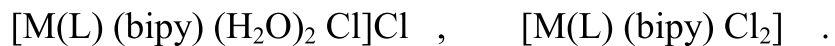
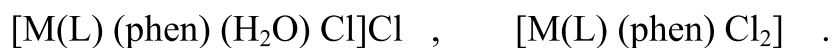


الشكل يُبين تركيز أيون النحاس في معقد -9-

## ABSTRACT

The thesis includes the preparation and characterization of thirty new complexes from the salts of the transition metals iron (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II), and non-transitional, zinc (II), and mercury (II) with the five ligands (azo dye) Derived from the Diazonium salts prepared from heterocyclic compounds (2-amino.pyrimidine, 2-aminoimidazole, 2-amino pyridine, 4 -methyl 2-amino.pyridine) and the homocyclic compound (2-anthraquinone) and the coupling of all the aromatic amines compounds above, including the Diazonium salts with the conjugation compound (Antipyrine), respectively, and obtaining the five Azo-dye ligands ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$ ) respectively The coordination process of this ligands was carried out with the transitional and non-transitional metal ions. To obtain the mixed complexes, free ligand (1,10- phenanthroline) Has been entered with the ligand ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_5$ ) in the coordination process, and the free ligand (2,2-bipyridine) Has been entered With the Ligand ( $L_3$ ,  $L_4$ ) in the Coordination process with the metal ions and the complexes were prepared in molar ratios (1L: 1M: 1L) (Ligand: metal Ligand), and the Ligands with complexes prepared were characterization by infrared (IR), Electronic spectra (U.V-Vis), elements (CHN), and proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H.NMR}$ ) spectra for all Ligands. The prepared complexes were also characterization with magnetic susceptibility , molar electrical conductivity, as well as the complexes were characterization using atomic absorption techniques , X-ray diffraction of powder (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) characterization of the prepared compounds particles, and based on those studies suggested general formulas for the prepared complexes which have general formulas .

B



So that:

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

L<sub>1</sub> = (Azo-pyrm-Ap) .

L<sub>2</sub> = (Azo-Anthq-Ap) .

L<sub>3</sub> = (Azo-pyri-Ap) .

L<sub>4</sub> = (Azo-4-CH<sub>3</sub>-py-Ap) .

L<sub>5</sub> = Azo-Imid-Ap) .

In addition to Measurement some of prepared complexes by measuring thermal analyzes (T.G-DSC) and performing theoretical calculations about the stability of all Ligands and their complexes It is concluded through infrared spectroscopy studies, elemental analysis (CHN), molar electrical conductivity, and magnetic sensitivity that the prepared ligands (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>) are Bidantate, and the Coordination with the metal ion through the bridging nitrogen atom belonging to the Azo group of the ligand and an atom Oxygen of the ketone group of the five-ring pyrazole Possess (Antipyrine) and the two nitrogen atoms (22-bipyridine), free ligand and (1,10-phenanthroline) and Coordination through the atoms (N, O, N, N) respectively, and in a molar ratio (1: 1: 1), (ligand: Metal ligand) Mixed Ligands ,and it varied in terms of electrolyte behavior, as it was found that all the Fe(II) complexes are electrolytic and in the ratio (1: 1), in addition to some cobalt and nickel complexes with the fourth and fifth ligand were electrolyte also, with a ratio of (1: 1), while all the others of the complexes were of neutral behavior (non-electrolyte). According to the Measurements various chemical and physical measurements, electron spectroscopy and magnetic moment measurements, as well as X-ray diffraction measurements of the powder for some of the prepared complexes, it was found that metal ions

C

take the Coordination numbers (6) and that the Octahedral Structure complexes and octahedral distorted, In the finally some aspects of the biological effect on the growth of pathological bacterial species were studied. The bacterial activity of the prepared ligands and some of their complexes were applied to two types of bacteria: Gram positive (*Staphylococcus.aureus*) and Gram negative (*Escherichiacoli*), *Pseudomonas and Klebsiapneumoni*). It was found that these compounds have different efficacy in inhibiting the growth of the studied bacteria .

**Synthesis and Characterization of New Transition and  
Non-Transition Elements Complexes with Mixed Ligands of  
Azo dye and 2,2-bipyridine or 1,10-phenanthroline and  
Evaluation of their Bacteria Activities**

**A Thesis Submitted**

**By**

**Faris Subhi Younis Al-Adwani**

**To**

**The council of the college of science university of Mosul in  
partial fulfillment of the requirements for the degree of  
master's degree**

**In**

**Chemistry/Inorganic Chemistry**

**Supervised by**

**Dr. Rana Abdulmalik Sulaiman Al Quaba**

**2021A.D.**

**1443A.H.**



**Synthesis and Characterization of New Transition and Non-Transition Elements Complexes with Mixed Ligands of Azo dye and 2,2-bipyridine or 1,10-phenanthroline and Evaluation of their Bacteria Activities**

**Faris Subhi Younis Al-Adwani**

**M. Sc. Thesis in  
Chemistry/Inorganic Chemistry**

**Supervised by  
Dr. Rana Abdulmalik Sulaiman Al Quaba**

**2021A.D.**

**1443A.H.**