جمهورية العراق
وزارة التعليم والبحث العلمي
جامعة ميسان _ كلية العلوم
قسم الكيمياء

دراسه عن مركبات الازو قاعدة شف
ودراسه تطبيقاتها الصناعيه و الحيويه

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم/ قسم علوم الكيمياء /جامعة ميسان
كأحد متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء من قبل الطلاب :

مؤمل عبد الرضا حافظ
حسين كاظم محسن

الأهداء

إلى والديَّ الكريمين، منبعي الحنان والدعاء،
اللذَين غمراني بصبرهما، وتحملَا عناء أيامي المزدحمة،
فكانا العون بعد الله في كل لحظة.

وإلى عائلتي الغالية، إخوتي وأخواتي، شركاء الرحلة،
من ساندوني بحبهم وفهمهم واحتوائهم في وقت الحاجة.

وإلى نفسي، التي قاومت التعب، وتحدت لحظات اليأس،
أهديك هذا الإنجاز، عربون صبرك وإصرارك على إتمام
الطريق.

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ وَلَقَدْ آتَيْنَا دَاوُۥدَ مِنَّا فَضْلًا ۖ يَـٰجِبَالُ أَوِّبِى مَعَهُۥ وَٱلطَّيْرَ ۖ وَأَلَنَّا لَهُ ٱلْحَدِيدَ ﴿١٠﴾ أَنِ ٱعْمَلْ سَـٰبِغَـٰتٍ وَقَدِّرْ فِى ٱلسَّرْدِ ۖ وَٱعْمَلُوا۟ صَـٰلِحًا ۖ إِنِّى بِمَا تَعْمَلُونَ بَصِيرٌ ﴾

سورة سبأ – الآيتان 10-11

1	المقدمة	1
1-1	مقدمة عامة	1
1-2	قواعد شف	2
1-3	مركبات الآزو	3
1-4	تصنيف مركبات الآزو	3
1-4-1	مركبات الآزو متجانسة الحلقة	4
1-4-2	مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة	4
1-5	تصنيف مركبات الآزو بحسب عدد مجاميع الآزو	5
1-5-1	مركبات الآزو الاحادية	5
1-5-2	مركبات الآزو الثنائية	6
1-5-3	مركبات الآزو الثلاثية	7
1-5-4	مركبات متعددة الآزو	7
1-6	تطبيقات مركبات الآزو	7
1-7	خواص مركبات الآزو	8
1-8	طرق تحضير ليكاندات الآزو- قاعدة شف	9
1-9	طرائق تناسق ليكاندات الآزو – آزو ميثين	13
1-9-1	التناسق عن طريق مجموعة الآزو الجسرية	13
1-9-2	التناسق عن طريق ذرة نتروجين مجموعة الآزوميثين	14
1-9-3	التناسق عن طريق ذرتي نتروجين مجموعتي الآزو والآزوميثين	15
1-10	بعض استخدامات ليكاندات الآزو- آزوميثين ومعقداتهما الفلزية	16
		19

1-1:- مقدمة عامة : General Introduction

ان مصطلح الكيمياء التناسقية (Coordination Chemistry) يطلق على ذلك الجزء من الكيمياء اللاعضوية المختص بدراسة خواص الفلز المركزي ومجموعة الليكاندات المحيطة به [1] ، وتعتبر الكيمياء التناسقية موضع اهتمام الباحثين منذ اكتشاف المركب ($CoCl_3.6NH_3$) عام 1789 من قبل العالم فرنر إذ انها احتلت مساحة واسعة في الكيمياء في النصف الثاني من القرن الماضي ، وذلك لتطورها السريع من الجانب العملي المتمثل في تحضير المركبات المعقدة التناسقية (Coordination Compounds) ودورها الكبير في معرفة تراكيب هذه المعقدات [2] وان لهذه المعقدات دوراً مهماً ومتزايداً في شتى المجالات كالطب والصناعة والزراعة التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة [3] .

المعقدات التناسقية هي عبارة عن ذرة او أيون يمكن أن يتقبل زوجاً من الالكترونات يسمى المستقبل (Acceptor) ، و ذرة أو أيون مانحاً لهذا الزوج من الإلكترونات يسمى الواهب (Donor) وهو معروف بالليكاند الذي يكون جزءاً من جزيئة متعادلة مثل CO و H_2O و NH_3 او جزءاً من أيون مثل CO_3^{2-} و $NH_2CH_2COO^-$ ، إذ يرتبط المستقبل مع عدد من الذرات الواهبة التي قد تكون متشابهة أو مختلفة والمركب الناتج قد يكون أيوناً موجباً أو أيوناً سالباً أو جزيئة متعادلة[4] . أن تكوين المعقدات يضم تفاعل العناصر الممثلة وليس العناصر الانتقالية فقط [5] ، إذ يمكن لأيونات فلزية من العناصر الممثلة أن تشترك في تكوين المعقدات نتيجة ارتباط هذه الأيونات مع أيونات أو جزيئات عضوية أو لاعضوية تدعى بالليكاندات [6] .

وتعد المركبات التناسقية أكثر أهمية وتكمن أهميتها في الحياة فتظهر بصورة جلية في تركيب مادة الكلوروفيل المادة الأساسية في عملية التركيب الضوئي للنبات وهي إحدى معقدات المغنيسيوم وكذلك الهيموغلوبين (Hemoglobin) الذي يحمل الأوكسجين الى الخلايا الحيوانية، ومادة المايوكلوبين (Myoglobin) وهي صبغة مسؤولة عن خزن الأوكسجين والتي تعد من معقدات الحديد حيث تم تحضير معقدات الكوبلت التي تتحد مع الأوكسجين الجزيئي وتحرره بصورة مماثلة لما يحدث مع هيموغلوبين الدم وتسمى هذه المعقدات بحاملات الأوكسجين (Oxygen Carrier) [7-10].

تلعب المركبات اللاعضوية التناسقية دورًا هاماً في العمليات الحيوية و الطبية والدوائية والصناعية ومن الواضح أن العديد من المركبات العضوية المستخدمة في الطب ليس لها طريقة عمل عضوية بحتة ، وبعضها يتم تنشيطه أو يتحول بيولوجيًا عن طريق أيض أيونات الفلزات[11]. تمتلك العديد من الأدوية خصائص سمية ودوائية معدلة في شكل معقد فلزي وربما تكون قواعد شف

متعددة الاستخدامات (Imine) (-C=N-) تحتوي على مركبات تمتلك طيفًا واسعًا من النشاط البيولوجي وإدراج الفلزات في شكل معقدات أظهرت درجة معينة من مضادات البكتيريا والفطريات و مضاد للأورام ومضاد للالتهابات [12].

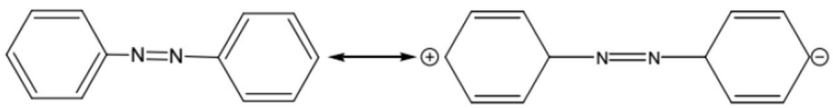
1-2:- قواعد شف Schiff Bases

ان قاعدة شف هي المركب الذي يحتوي على مجموعة الآزوميثين (-HC = N-) وهي نواتج تكثيف للكيتونات أو الالديهايدات مع الأمينات الأولية وقد تم تحضيرها لأول مرة بوساطة Hugo Schiff في عام 1864 [13]. يحدث تكوين قاعدة شف بشكل عام تحت الأحماض أو المحفز الأساسي أو بالحرارة وتعد قاعدة شف المشتركة مواد صلبة بلورية ، وهي أساسية بشكل ضعيف ولكن على الأقل تشكل بعض الأملاح غير القابلة للذوبان مع الأحماض القوية، و تُستخدم قاعدة شف كوسائط لتخليق الأحماض الأمينية أو كأواصر لتحضير معقدات فلزية لها سلسلة من الهياكل المختلفة وتتصرف قاعدة شف على أنها ليكاند مرن مسنن وتتناسق عادة من خلال ذرة الاوكسجين من المجموعة الفينولية منزوعة البروتون وذرة النتروجين من مجموعة الآزوميثين [14]. يلعب النيتروجين في قاعدة شف الآزوميثين والذرات المانحة الأخرى مثل الأوكسجين دورًا حيويًا في الكيمياء التناسقية، فقد جرت محاولة لدراسة تفاعل قاعدة شف الضعيفة مع الفلزات الانتقالية ذات الأهمية الحيوية والتحقيق في الكيمياء التناسقية لمثل هذه التفاعلات [15]. تشكل الالديهايدات العطرية خاصة مع نظام الاقتران الفعال قواعد شف مستقرة ، حيث تكون هذه الالديهايدات الأليفاتية غير مستقرة وتتبلمر بسهولة وتشكل أواصر قاعدة شف مع الالديهايدات بسهولة أكبر من الكيتون (carbonyl carbon)، ولقواعد شف هياكل مرنة للغاية ومختلفة [16].

تتكون قواعد شف من أواصر ثنائية او ثلاثية أو رباعية السن ومن معقدات مستقرة جدًا مع فلزات أيونية وقد تمت دراسة خواصها الكيميائية والفيزيائية في مجالات مختلفة مثل الاستخدامات التحضيرية[17]. أو تحديد الألديهايدات أو الكيتونات أو تنقية مركبات الكاربونيل والمركبات الأمينية أو إنتاج هذه المركبات في تفاعلات معقدة أو حساسة من قبل العديد من الباحثين [18،19]، تتمتع أواصر قاعدة شف بأهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية ، خاصة في تطوير معقدات قاعدة شف ونظرًا لأن معقدات قاعدة شف قادرة على تكوين معقدات مستقرة مع أيونات فلزية تُظهر العديد من معقداتها نشاطًا تحفيزيًا ممتازًا في تفاعلات مختلفة عند درجات حرارة عالية وفي وجود الرطوبة و على مدى السنوات القليلة الماضية كان هناك العديد من التقارير حول تطبيقاتهم في المحفزات المتجانسة وغير المتجانسة ومن هنا جاءت الحاجة إلى تسليط الضوء على النشاط التحفيزي لمعقدات قاعدة شف[20].

1-3:- مركبات الآزو Azo Compounds

يعود تاريخ اكتشاف اصباغ الآزو الى زمن بعيد وقد اهتم بهذا النوع من الاصباغ العديد من العلماء حيث قام العالم ماثيوس (Matheus) بتحضير المركب 5- بنزين آزو-8-كوينولين (BAQ)[21] حيث بدأت انطلاقة هذا النوع من الدراسة، ولعل السبب في عدم ذكر أي وصف او توضيح لبيان هذا المركب المشار اليه هو الذي جعل العالم فوكس (fox) يستخدم تفاعلات الازدواج بين ملح الدايزونيوم لأمينات معوضة مع محلول قاعدي للمركب 8- هيدروكسي كوينولين (Oxine) لتحضير نفس الصبغة ومشتقاتها ، وقد اعتمدت طريقة العالم فوكس فيما بعد لتحضير كثير من صبغات الآزو حيث ترتبط اصباغ الآزو بمجاميع عدة مختلفة سواء كانت اليفاتية ام اروماتية وفيما تعد اصباغ الآزو الاليفاتية قليلة الانتشار بسبب تفككها السريع الى النتروجين والهيدروكاربون فإن أصباغ الآزو الاروماتية لاقت انتشاراً واسعًا بسبب استقراريتها العالية[22].ان سبب استقرارية مركبات الآزو الاروماتية لاحتوائها على مجموعة الآزو (-N=N-) ذات الآصرة المزدوجة القوية كما تتأثر استقرارية هذا النوع من المركبات بنوع المجموعة (-N=N-) المرتبطة على جانبي مجموعة الآزو وعدد تلك المجاميع فعندما تحتوي المجاميع على اواصر مزدوجة متعاقبة مع الآصرة المزدوجة لمجموعة الآزو ومجاميع اروماتية أخرى يصبح المركب ذا استقرارية عالية بسبب حدوث ظاهرة الروزنانس بين الآصرة المزدوجة لمجموعة الآزو والآواصر المزدوجة الاخرى للمجاميع وكما موضح في ادناه في مركب الآزو بنزين[23].



Azo _benzene

تمثل اصباغ الآزو اعلى نسبة في الأصباغ الصناعية والتجارية وهي تمثل(50%) والمجموعة الحاملة للون فيها هي مجموعة الآزو بالتعاون مع واحدة او اكثر من الانظمة الأروماتية[24] . ونتيجة لأمتلاكها اهمية بالغة فقد تعددت وتطورت طرق الحصول عليها لما حازته من اهمية كبيرة في التخليق العضوي[25].

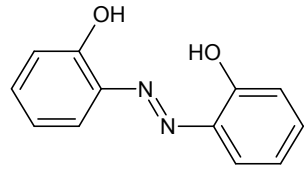
1-4:- تصنيف مركبات الآزو الأروماتية

Classification of Azo Aromatic Compounds

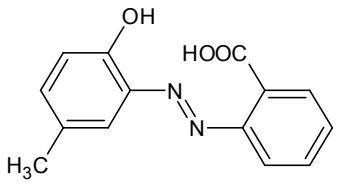
تصنف مركبات الآزو الاروماتية إلى:

1-4-1:- مركبات الآزو متجانسة الحلقة Homocyclic of Azo Compounds

يضم هذا النوع مركبات الآزو التي لا تحتوي حلقاتها الاروماتية على ذرات مغايرة وقد لا تحتوي على معوضات كما في مركب الآزو بنزين السالف الذكر ويكون هذا النوع محدود الفعالية بسبب عدم توفر مواقع للأرتباط فيما تعد ذرة نتروجين مجموعة الآزو الجسرية هو الموقع الوحيد المُتاح للأرتباط مع الايونات الفلزية سواء أكانت انتقالية أوممثلة [26]، وقد تكون الحلقات معوضة بمجموعة واحدة أوأكثرمن المجاميع الحامضية أوالقاعدية مثل - (-NHR, $-NH_2$, -SH, CO_2H, -OH) وغيرها وربما تضم كلا النوعين في الحلقة نفسها حيث تعتبر مركبات الآزو متجانسة الحلقة أقل أنتشاراً وأهمية من مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة وفي أدناه بعض صيغ مركبات آزو متجانسة الحلقة [27].



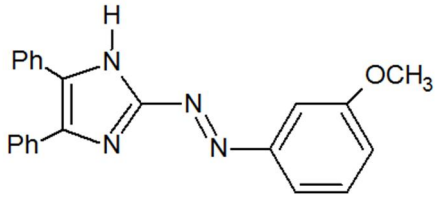
1-(2-Hydroxy-1-benzenazo)-2-phenol



2-Hydroxy-2-carboxy-5-methylazobenzene

2-4-1:- مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة Heterocyclic Azo Compounds

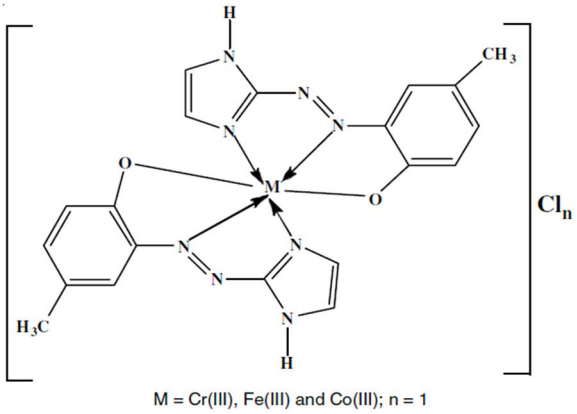
تعد هذه المركبات من الكواشف الحديثة العهد نسبيًا وقد استخدمت بشكل واسع في مجال التحاليل الكيميائية حيث تحتوي هذه المركبات على حلقات اروماتية غير متجانسة تقع على احد جانبي مجموعة الآزو الجسرية او كليهما و تكون حاوية على النتروجين او الكبريت او الاوكسجين فيما تحتوي الحلقات المتجانسة الاخرى على ذرة او ذرات واهبة معوضة بمجاميع مختلفة حامضية أو قاعدية وربما أحتوت الحلقة الأروماتية على مجموعة واحدة أو أكثر من المجاميع المذكورة وقد يضم النوعين معًا وعلى الحلقة نفسها ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات كما موضح تركيبه ادناه هو 2-(3-ميثوكسي بنزين آزو)-4,5-ثنائي فنيل أميدازول[21].



2-[(3-Methoxy benzenazo)]-4,5-diphenyl imidazole

ويمتاز هذا النوع من الكواشف بالاستقرارية العالية ضمن مدى واسع من الأس الهيدروجيني وكذلك أمتلاكها قابليات ذوبان متباينة في المذيبات المختلفة وهي غير ذائبة في الماء

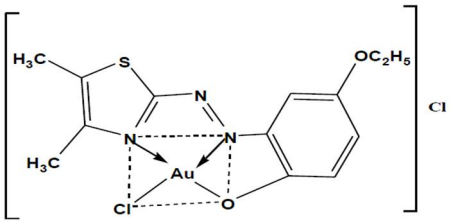
ولكنها تذوب في بعض المذيبات العضوية[28]. واغلب هذه الليكاندات تكون ثلاثية السن وتتناسق بشكل سداسي مع الايونات الفلزية المختلفة لتعطي معقدات فلزية خالية من الماء او أيونات الهيدروكسيل المتصلة بخطوات التناسق ومن الامثلة على ذلك الليكاند 2-[2ˈ-(4-مثيل فنيل)آزو]-أيميدازول [29] .



M = Cr(III), Fe(III) and Co(III); n = 1

المعقدات الفلزية لليكاند 2-[2′-(4-Metheyl phenyl)azo]-imidazole

ومن الامثلة الاخرى على هذا النوع من الليكاندات الثلاثية السن هو الليكاند 2-[2ˈ-(4,5-ثنائي مثيل ثيازول)آزو]-4-ميثوكسي فينول[30] كما موضح ادناه :



معقد الذهب (III) مع ليكاند 2-[2′-(4,5-Di methyl thiazolyl)azo]-4-methoxy phenol

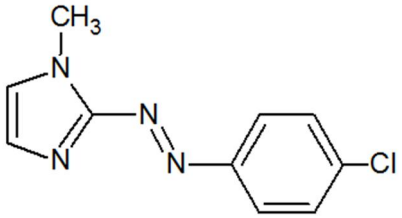
1-5:- تصنيف مركبات الآزو بحسب عدد مجاميع الآزو

Classification of Azo Compounds According to the Number of Azo Groups

يمكن تصنيف مركبات الآزو الى الأصناف الآتية اعتمادًا على عدد مجاميع الآزو:

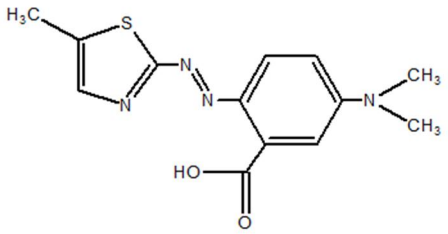
1-5-1:- مركبات الآزو الأحادية : Mono Azo Compounds

تسمى هذه بمركبات الآزو الأحادية (Mono azo) وهي تحتوي على مجموعتي أريل يرتبط بعضها كما في المركب 1-مثيل-2-(4-كلورو بنزين) ايميدازول وكما موضح صيغته التركيبية أدناه [31] :



1-Methyl-2-(4-chlorobenzenazo) imidazole

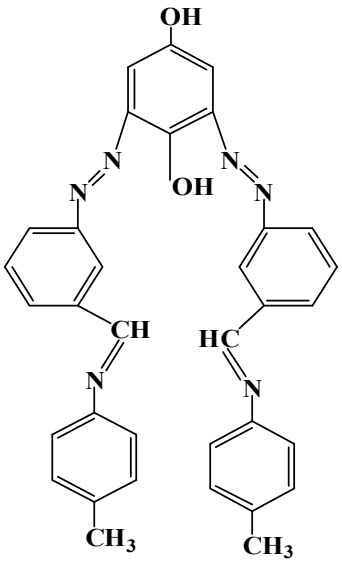
وفي مثال اخر عن مركبات الآزو الاحادية ما حضره العادلي وجماعته[32] ، مركب 2-[2-(5-مثيل ثيازول)ازو]-5-مثيل امينو بنزويك اسد وكما موضح في أدناه :



2-[2'-(5-methyl thiazolyl)azo]-5-dimethyl amino benzoic acid

2-5-1:- مركبات الآزو الثنائية : Bis Azo Compounds

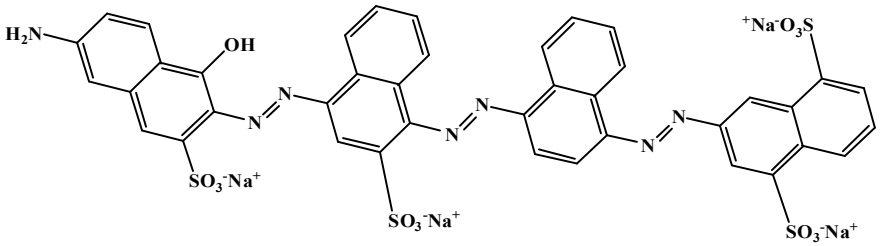
تحتوي هذه المركبات على مجموعتي آزو ترتبطان مع بعضهما عن طريق مجاميع (-N=N-) حيث تقسم مركبات الآزو المعوضة على الحلقات الاروماتية التي ترتبط بطرفي مجموعة الآزو الى مركبات أحادية التعويض أو ثنائية التعويض اعتمادًا على وجود مجموعة تعويضية واحدة أو أكثر في الموقع اورثو نسبة الى هذه المجموعة ولمجموعة من الحلقات الاخرى كما في المركب 6,2- بس [2-(4-مثيل فينيل إيمين) بنزين آزو]-4-هايدروكسي فينول [33] والموضحة صيغته التركيبية في ادناه :-



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

1-5-3:- مركبات الآزو الثلاثية Tris Azo Compounds

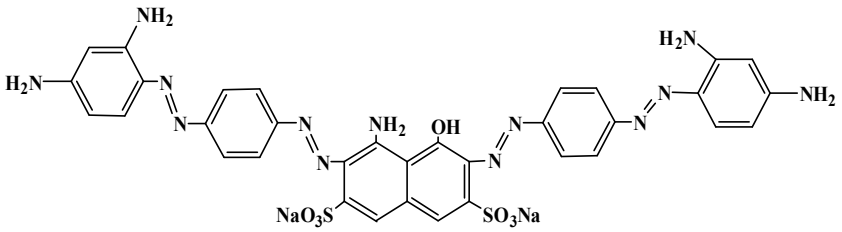
تشمل مركبات الآزو التي تحتوي في تركيبها على ثلاثة مجاميع آزو جسرية ترتبط فيما بينها بحلقات أروماتية مختلفة وهي تحتوي على معوضات حامضية او قاعدية كما تتباين مواقع تعويض في هذه المعوضات على الحلقات الأروماتية والمركب الآتي يحتوي على ثلاثة مجاميع آزو[34] ذو الصيغة الآتية:-



Direct Blue

1-5-4:- مركبات متعددة الآزو Poly Azo Compounds

إن هذا النوع من المركبات يحتوي على ثلاثة أو أربعة أو أكثر من مجاميع الآزو جسرية تربط فيما بينها حلقات أورماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضة متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية الحامضية آو القاعدية كما قد تختلف هذه المجاميع في مواقع تعويضها على الحلقات ولهذا السبب يصعب تسمية هكذا مركبات والمركب الآتي يحوي على أربعة مجاميع آزو **(Tetra azo)**[35] كما مبين في الشكل الآتي :-

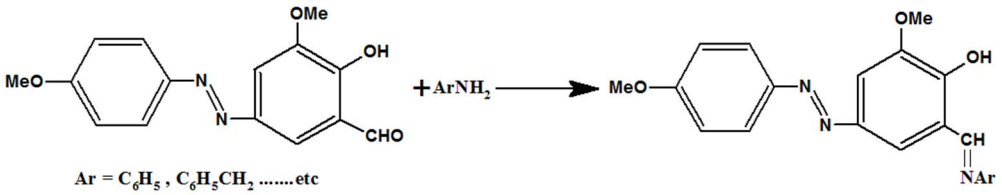


Tetra azo

1-6:- تطبيقات مركبات الآزو Application of Azo Compounds

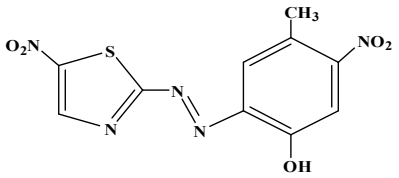
استعملت مركبات الآزو في مجالات مختلفة في الطب والعلوم والتكنولوجيا معطية نتائج لها اهمية كبيرة في الحياة ، وقد اهتم الباحثون منذ القدم في ايجاد طرق للحصول على مركبات الآزو حيث لاقت هذه المركبات تطبيقات متنوعة واستعمالات شتى لتعطي نتائج ذات اهمية ، كبيرة في مختلف مجالات الحياة [37,36]. واستعملت العشرات من مركبات الآزو الاحادية في صناعة الاصباغ ومستحضرات التجميل ، كما أن مركبات الآزو بضمنها تلك الحاوية على مجموعة أريل آزو استخدمت في مجال الصيدلة[38]. كما أستغل هذا النوع من المركبات في مجالات صناعية متعددة ففي دراسة أخرى [39]، تم تحضير عدد كبير من الأصباغ البوليمرية وذلك من تكاثف أصباغ الآزو

مع الفورمالين. أما في مجال الكيمياء التحليلية حيث استغلت صفة اللون السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها المتكونة مع الأيونات الفلزية في محاليلها المائية والعضوية في التحاليل الطيفية وتدعى بالكواشف الطيفية[40]، Spectrophotometric reagents. أما في مجال الصناعة فقد لعبت مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة دورا مهما فقد استخدمت ليكاندات الثيازوليل آزو على نطاق واسع بوصفها كواشف مولدة للصبغة (reagent Chromogenic) فضلاً عن استخداماتها في صباغة الانسجة وخيوط البولي استر والاكريليك والنايلون [42,41] . وفي مجال الكيمياء الفيزيائية استعملت مركبات الآزو في دراسة الامتزاز [43] وفي التصوير الفوتوغرافي[44]. وفي دراسات حديثة امكن استعمال مركبات الآزو في تحضير مركبات لقواعد شف Schiff's bases اذ قام Jarrnahpour[45] وجماعته بتحضير الكاشف 2-هيدروكسي-3-ميثوكسي-5-(4-ميثوكسي فنيل آزو بنزلديهايد) ومفاعلته مع امينات اروماتية مختلفة امكن تحضير عدد من مركبات قواعد شف الحاوية على مجموعة الآزو كما في المعادلة الآتية:



2-Hydroxy-3-methoxy-5-(4-Methoxy phenyl azo benzaldehyde)

وايظاً في دراسة حديثة تم تحضير الليكاند 2-[2-(5-نايترو ثيازول)آزو]-4-مثيل-5-نايترو فينول من قبل العادلي وجماعته[46]، حيث استخدم هذا الليكاند في الاصباغ والفعالية الحيوية وكما موضح ادناه :



2-[2-(5- Nitro thiazolyl) azo]-4-methyl-5-nitro phenol

1-7:- خواص مركبات الآزو Properties of Azo Compounds

من بين المركبات التي شاع استخدامها ككواشف هي مركبات الآزو ومشتقاتها اذ تمتاز هذه المركبات بالاستقرارية العالية وسرعة تفاعلها مع الايونات الفلزية فضلا عن حساسيتها وانتقائيتها العاليتين[47]. ويعزى السبب في استقرارية هذا النوع من المركبات الى الآصرة المزدوجة بين ذرتي نتروجين مجموعة الآزو الجسرية (-N=N-) بينما تتأثر درجة الاستقرارية هذه بأنواع المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو الاليفاتية أو الاروماتية .كما ان مركبات الآزو غير متجانسة

الحلقة والكثير من مشتقاتها تكون غير ذائبة في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والبنزين ورابع كلوريد الكاربون وغيرها من المذيبات العضوية [48].

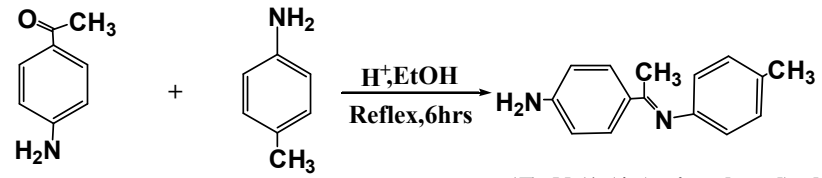
وتمتاز ايضاً بثباتها العالي وسرعة تفاعلها مع اغلب عناصر الجدول الدوري ولاسيما الأيونات الفلزية الانتقالية والممثلة على حد سواء [50,49]. وتتمتع هذه المركبات بمزايا عديدة منها صفة اللون حيث تمتاز مركبات الآزو بامتلاكها الواناً براقة ذات شدة عالية وتتدرج الوانها من الاصفر الى الازرق اعتمادًا على نظام (π) المتعاقب في الجزيئة كما ان لها اوزان جزيئية عالية ودرجات انصهار عالية مما دفع الى استعمالها في مجالات واسعة من الكيمياء[52,51].

1-8:- طرق تحضير ليكاندات الآزو- قاعدة شف

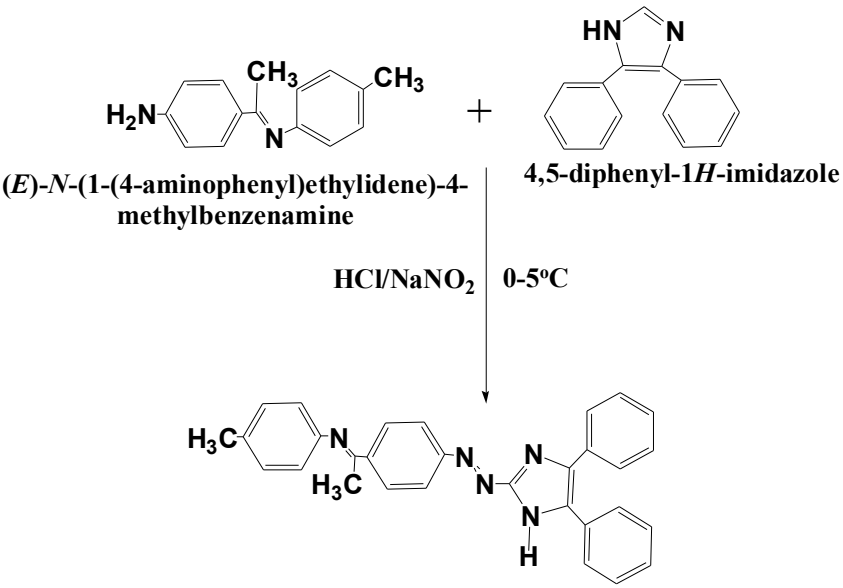
Azo-Schiff Base Ligands and Preparation Methods

احتوى هذا النوع من الليكاندات على أهمية بالغة من حيث الاستخدام بالمقارنة مع غيره من الليكاندات الأخرى لأنها تحتوي في تركيبها على مجموعة الازو الجسرية و مجموعة الازوميثين و هاتين المجموعتين تحتوي على زوج الكتروني غير مشارك على ذرة النيتروجين وبذلك يمكنها تكوين اوآصر تناسقية مع الايون الفلزي من خلال منحها زوج الكتروني[54,53] وسنتطرق بشيء من التفصيل الى طرائق تحضير هذا النوع من المركبات لتعلقه بموضوع رسالتنا:-

الطريقة الاولى : وفيها يتم تحضير قاعدة شف وذلك من خلال تفاعل تكثيفي لمجموعتي الكاربونيل والأمين الأولي ثم تتحول قاعدة شف المحضرة الى ملح الديازونيوم و بعد ذلك يضاف الى قاعدة الازدواج المهيئة في ظروف التفاعل المناسبة من مذيب ودالة حامضية ملائمة للحصول على المركب المراد تحضيره. وقد تم اتباع هذه الطريقة لتحضير العديد من ليكاندات الآزو- آزوميثين [55] ونوضح في ادناه الخطوات المتبعة لتحضير هذا النوع من المركبات :-



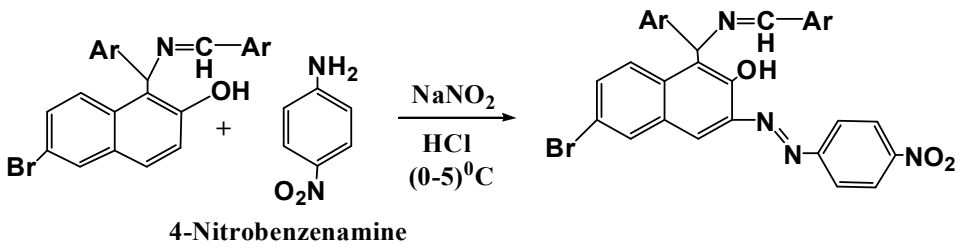
1-4-aminophenyl ethanone + *p*-toluidine → (*E*)-*N*-(1-(4-Aminophenyl)ethylidene)-4-methylbenzenamine



مخطط (1-1)تحضير ليكاند ازو-ازو ميثين

(E)-N-[1-(4-((E)-(4,5-diphenyl-1Himidazol-2-yl) diazenyl)phenyl)ethylidene]4-methylaniline

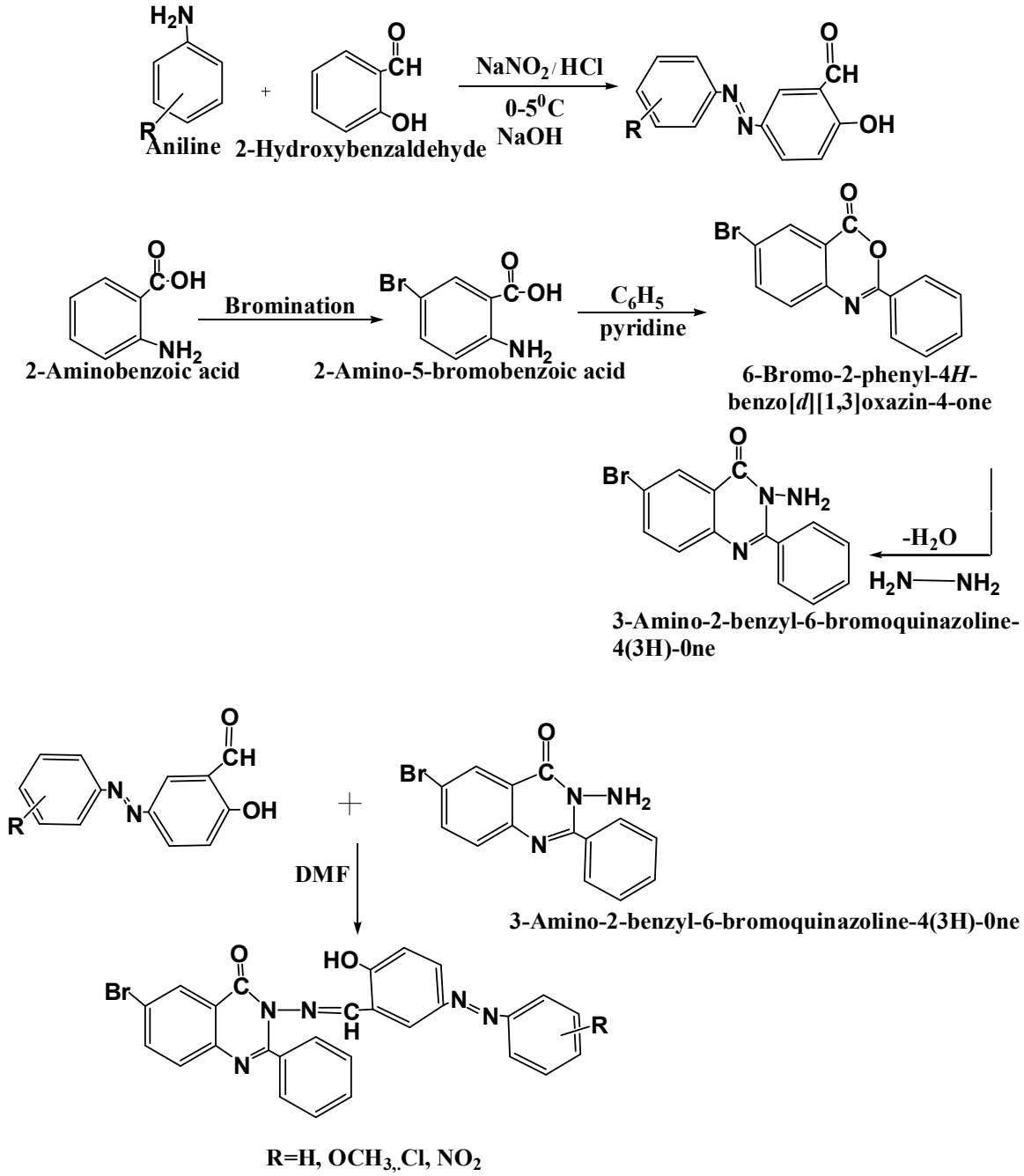
وفي دراسة أخرى [56] تم تحضير ليكاند ازو- ازوميثين تختلف عن الطريقة السابقة حيث كانت قاعدة شف هي مكونة الازدواج و في أدناه المعادلات الكيميائية التي توضح خطوات تحضير الليكاند 1-[(اريل بنزايل دايين امينو)(اريل فنيل)مثيل]-6-برومو-3-(4-نايتروفنيل)دايزنايل نفثالين-2-ol والموضح صيغته التركيبية ادناه :



مخطط (1-2) تحضير ليكاند آزو-آزوميثين

1-[(Aryl benzylideneamino)(aryl phenyl) methyl]-6-bromo-3-(4-nitrophenyl) diazenyl)] naphthalene-2-ol

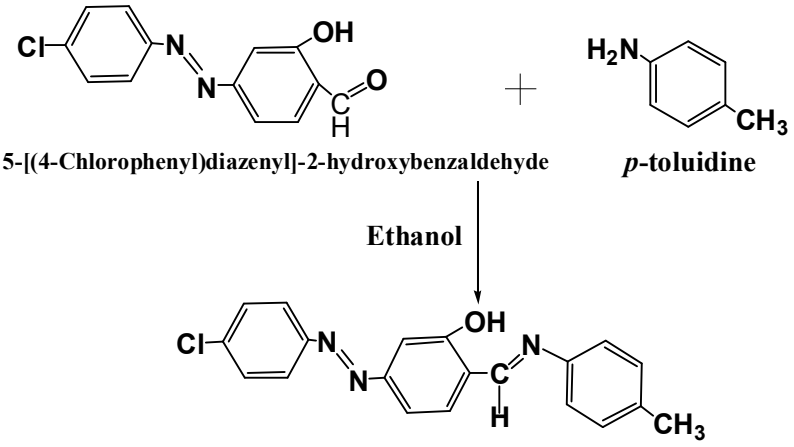
الطريقة الثانية : في هذه الطريقة يتم تهيئة مركب الآزو للمركب الحلقي المتجانس او غير المتجانس اول خطوة بعدها يتم ازدواج هذا المركب مع احدى المكونتين اللازمة لتحضير قاعدة شف وقد تكون مجموعة كاربونيل او أمين ومن الامثلة على تحضير هكذا نوع من المركبات باتباع الطريقة المذكورة آنفا هو ما قام به الباحث shweta tiwari وجماعته[57] وفي ادناه المعادلة التي توضح الخطوات المتبعة للتحضير:-



مخطط (3-1) تحضير ليكاند ازو-ازو ميثين

6-Bromo-3-({5[3, 4-substituted) diazenyl]-2-hydroxybenzylidene} amino-2-benzylquinazoline-4(3H)-one

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من المركبات فقد حضر المركب 4-[(4-كلوروفينول)ثنائي زينل]-2-((بارا تولي امينو)مثيل)فينول[58]،والمبينة ادناه طريقة تحضيره:-

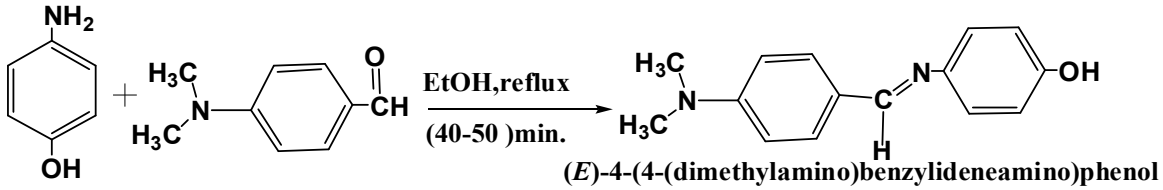


5-[(4-Chlorophenyl)diazenyl]-2-hydroxybenzaldehyde + *p*-toluidine

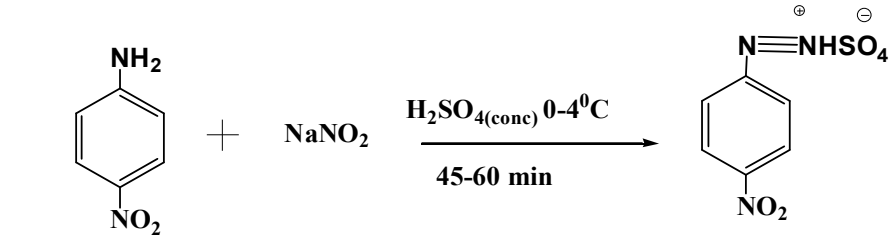
مخطط (4-1) مثال تحضير ليكاند

4-[(4-Chlorophenyl)diazenyl]-2-((p-tolylimino)methyl)phenol

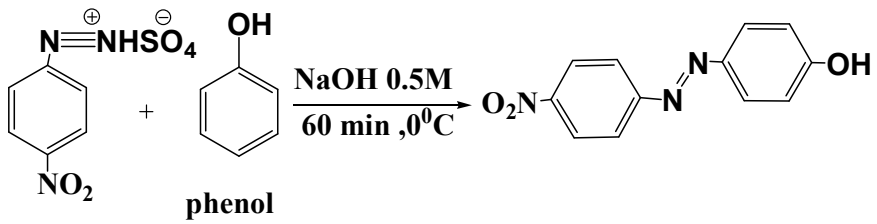
الطريقة الثالثة :- تتضمن هذه الطريقة تحضير قاعدة شف ومركب الآزو ومن ثم ربط هاتين المركبين العضوين للحصول على مركب الآزو- آزو ميثين وقد تم اتباع هذه الطريقة في تحضير المركب 1-[(4- نايترو فينول ازو)] فينوكسي ,4-(ثنائي مثيل امين)بنزلدين امينوفينوكسي بيوتان والموضح في ادناه خطوات التفاعل للحصول على ذلك المركب[59]:-



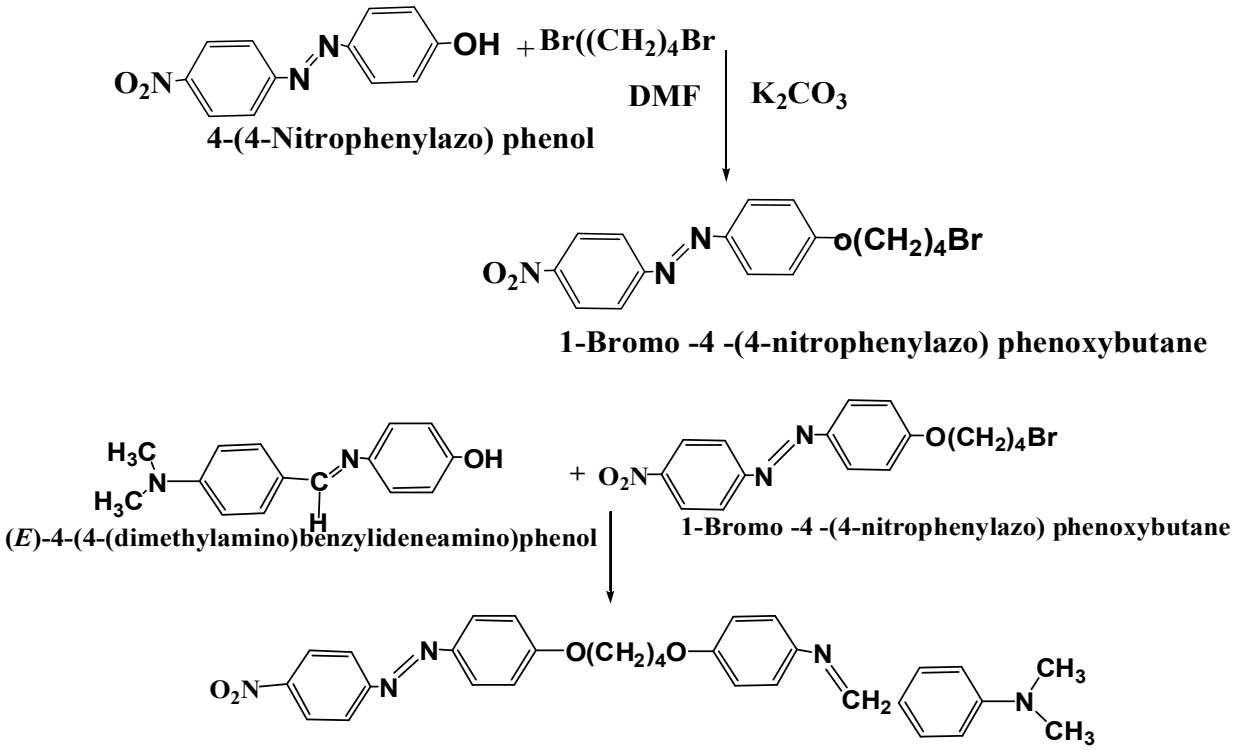
4-aminophenol + 4-(dimethylamino)benzaldehyde → (*E*)-4-(4-(dimethylamino)benzylideneamino)phenol



4-nitrobenzenamine → Dizonium salt



Dizonium salt + phenol → 4-[(4-Nitrophenylazo)] phenol



مخطط (1-5) يوضح تحضير ليكاندات آزو-قاعدة شف

1-[4-(4-nitrophenylazo)] phenoxy, 4- (4)-dimethylamino)benzylideneamino) phenoxy butane

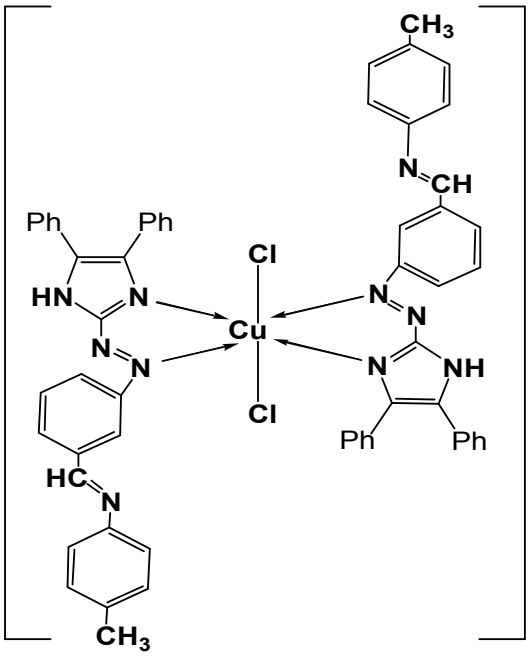
1-9:- طرائق تناسق ليكاندات الآزو-آزو ميثين:-

Coordintion Methods of Azo-Azomethine Ligands

أن طرائق التناسق لهذه الليكاندات مع الايونات الفلزية تختلف تبعا لطبيعة الليكاند العضوي من حيث عدد الذرات المانحة للإلكترونات ومواقعها نسبة إلى مجموعتي الازو والازوميثين وان لكلا ذرتي النيتروجين الفعالتين امكانية الارتباط باصرة تناسقية مع الايونات الفلزية لذا يمكن تصنيف طرائق تناسق هذه المركبات وفق ما ياتي:-

1-9-1:-التناسق عن طريق مجموعة الآزو الجسرية Coordination by Azo Group

يتم هذا التناسق من خلال احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية وذرة مانحة اخرى في جزيئة الليكاند التي لها القابلية على التناسق وتكوين حلقة فلزية كليتية ومثال على ذلك [60] ، تحضير الليكاند 4-مثيل-N-(5,4-ثنائي فنيل اميدازول) والمحتوي على قاعدة شف والناتجة من تفاعل 4- امينو بنزلديهايد مع البارا توليدين حيث شملت هذه الدراسة تحضير معقد النحاس (II) وان الصيغة التركيبية المقترحة لهذا المعقد هو ثماني السطوح وكما موضح في ادناه :-

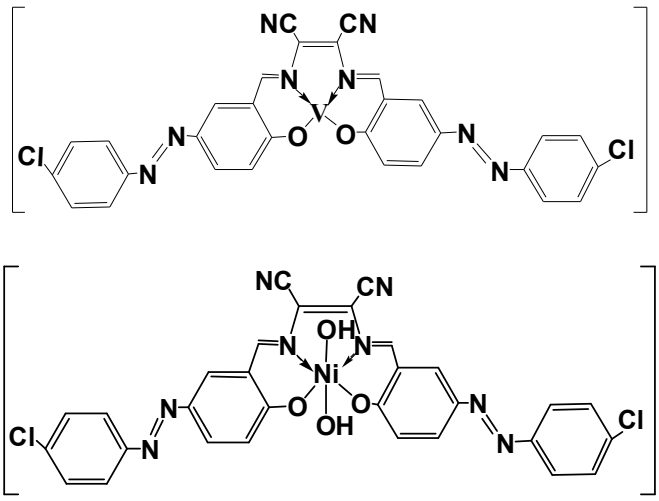


4-Methyl-*N*-[{3-[(4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2-yl)diazenyl]phenyl}methylidene]aniline

1-9-2:-التناسق عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الآزوميثين

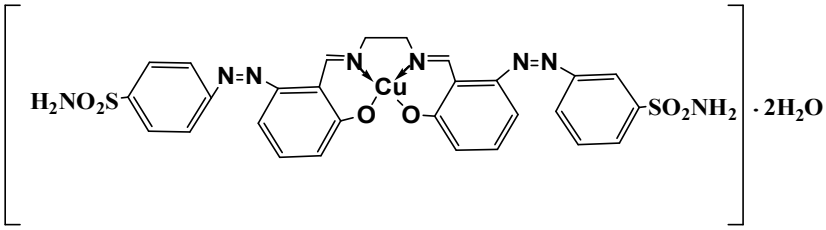
Coordination by Nitrogen Atom of Azomethine Group

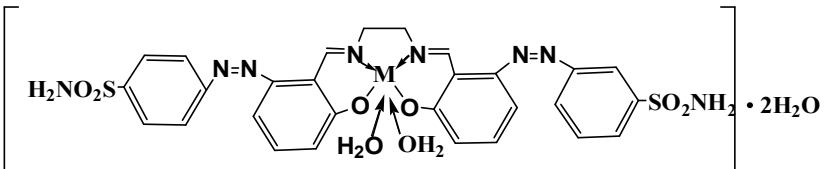
يكون التناسق بين الليكاند العضوي والايون الفلزي عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الازوميثين مضافا إلى ذلك الذرة المانحة لمجموعة فعالة اخرى وتكون في الغالب في الموقع اورثو نسبة إلى مجموعة الازوميثين ومن امثلتها معقدات الايونات الفلزية الخارصين (II) والنحاس (II) والنيكل (II) والكوبلت (III) والمنغنيز (II) والفناديوم (II) مع الليكاند 3,2- ثنائي[(5-(4-كلورو فنيل)ثنائي زنيل)]-2-هايدروكسي بنزيلدين امينو)ملينايترايل [61]وان الصيغة الفراغية المقترحة لهذا النوع من المعقدات موضحة في ادناه:-



2,3-Di[(5-(4-chloro phenyl)dizenyl)]-2-hydroxy benziliden amino melinaytril

كما حضرت مجموعة اخرى من معقدات بعض عناصر السلسلة الانتقالية الاولى مع الليكاند (N،N-ثنائي)-5-[(سولفانيل اميدو فنيل ازو-سالسلدين)]-اثيلين ثنائي امين [62] وكما مبين في الصيغ التركيبية التالية:-



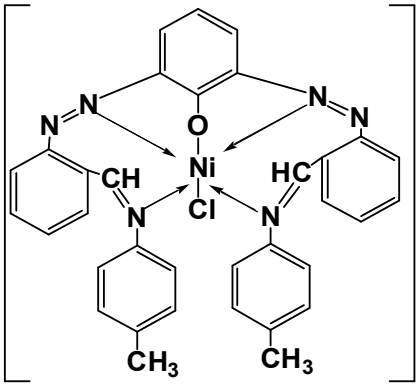


M=Co(II)andNi(II)

1-9-3:-التناسق عن طريق ذرتي نيتروجين مجموعتي الآزو والآزوميثين

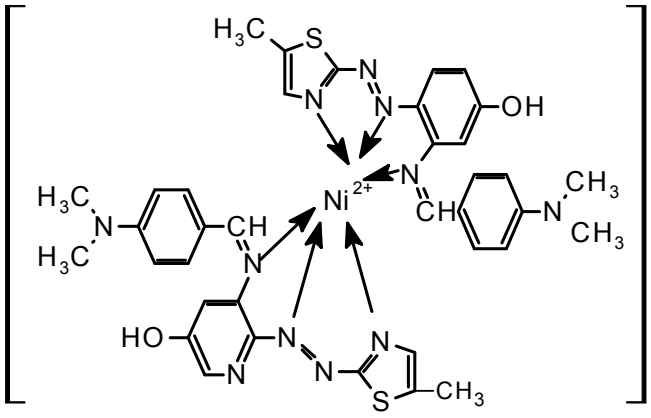
Coordination by Nitrogen Atoms of Azo and Azomethine

يتضمن هذا النوع من التناسق تكوين حلقة كليتية فلزية عن طريق تناسق ذرتي النيتروجين للمجموعتين الفعالتين مع الايون الفلزي وذلك من خلال اقحام المزدوج الالكتروني غير التاصري لذرتي النيتروجين للمجموعتين المذكورتين في اعلاه ومن الامثلة على هذا النوع من التناسق معقد النيكل ثنائي مع الليكاند 6,2- ثنائي[2-(4- مثيل فنيل امين)بنزين أزو] -4- هايدروكسي فينول [63] والمبينة صيغته التركيبية ادناه:-



2,6-Di[2-(4-methyl phenyl amin)benzene azo]-4-hydroxy phenol

وكمثال اخر على هذا التناسق ما حضره العادلي وجماعته[64] معقد النيكل (II) مع الليكاند 3-[4-(ثنائي مثيل امينو)فنيل]مثيلدين امينو-4-[(5-مثيل-3,1-ثيازول-2-يل)ثنائي ازنيل]فينول كما موضح ادناه :

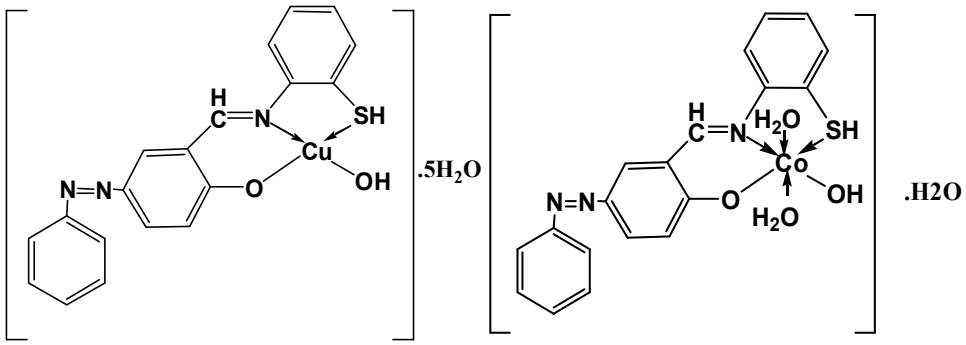


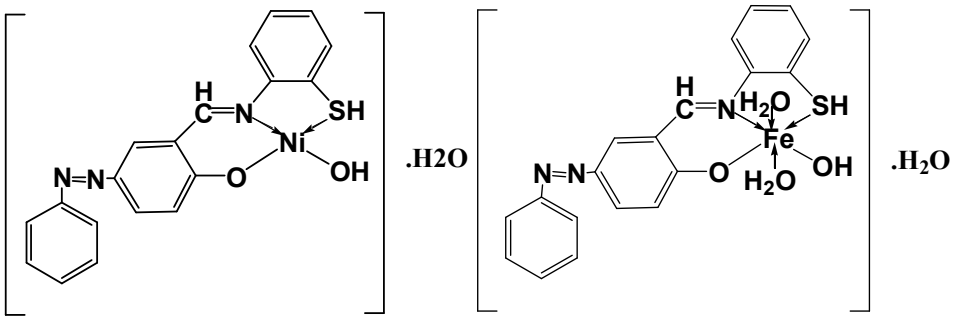
3-[4-(dimethylamino)phenyl]methylideneamino-4-[(5-methyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]phenol

10-1:- بعض استخدامات ليكاندات الآزو- آزو ميثين ومعقداتهما الفلزية

Some Application of Azo-Azomethine and its Metal Complexes

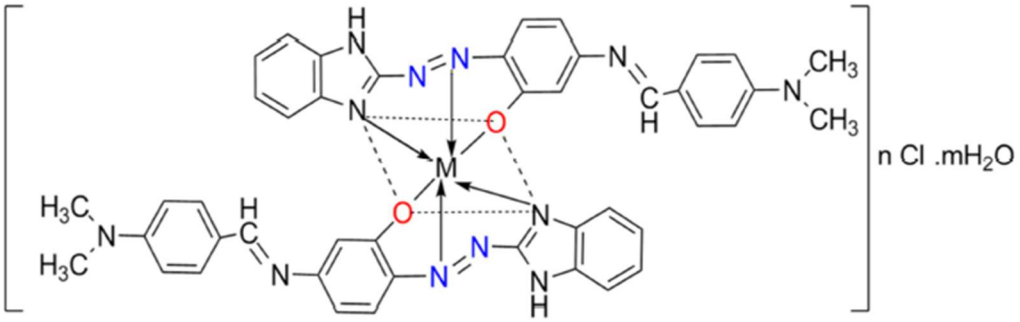
يعود السبب في أهمية هذه الليكاندات وفعاليتها وذلك لاحتوائها على ذرة النيتروجين في تركيب كل من المجموعتين الفعالتين الازو والازوميثين ويدعمهما احيانا احتواء هذه الليكاندات على مجاميع أخرى مثل مجموعة الهيدروكسيل والكاربوكسيل والامين وغيرها وبناء" على ذلك سوف نذكر بعض الأمثلة لايضاح اهمية هذا النوع من المركبات العضوية ، ففي دراسة حديثة [65] تم تحضير الليكاند المشتق من تفاعل قاعدة شف (السلسلديهايد و 2- امينو فينول) مع الانلين حيث استخدمت معقداته الفلزية لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ والحديد ثلاثي التكافؤ في تثبيط تأكل الستيل لحامض الهيدروكلوريك في درجة حرارة 30 م^0 حيث كانت نسبة كفاءة الحماية 90% عند تركيز $3x10^{-4}$ مولاري كأقل تركيز وكان الشكل الفراغي المقترح لمعقد للكوبلت (II) والحديد(III) ثماني السطوح وللنيكل(II) والنحاس(II) هو مربع مستوي وكما مبين في ادناه:-





المعقدات الفلزية لليكاند 4-(phenyldiazenyl)-2-{(*E*)-[(2-sulfanylphenyl)imino]methyl}phenol

وفي دراسة حديثة جرت في مختبرنا من قبل العادلي وجماعته[66]حيث تم تحضير المركب 2-((E)-(1H-بنزول[d]اميدازول-2-يل)دايزنل)-5- ((E)-4-ثنائي مثيل امينو) بنزلدين امينو) فينول حيث اظهرت هذه المعقدات فعالية تثبيطية عالية ضد انواع البكتريا كتثبيط جدار الخلية وتثبيط وظيفة غشاء الخلية وتثبيط البروتين والحمض النووي وكما موضح تركيبه ادناه :

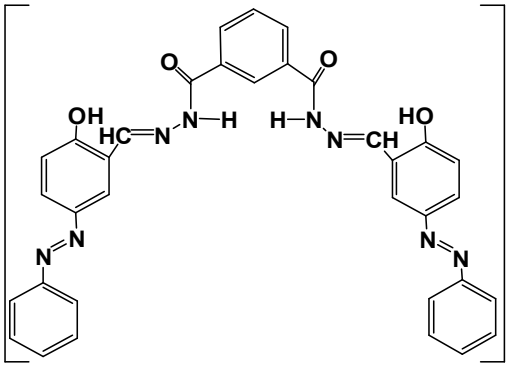


M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II); n=0 , m=1

M=Pt(IV), n=2 , m=0

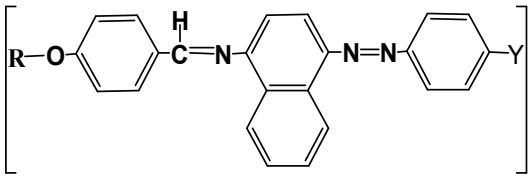
2- ((E) – (1H- benzo [d] imidazol-2-yl)diazenyl)-5-(E-4-(dimethyl amino)benzyliden amino) phenol

اما في مجال الاستخلاص فقد تم تحضير الليكاند ثنائي-N-(5-فنيل أزو-2- هايدروكسي-1-بنزلدين)-6,2- بردايل هايدرازايد[67] رباعي التناسق حيث استخدم في تقنية استخلاص سائل – سائل لاستخلاص الايونات الفلزية الكوبلت والكادميوم ثنائية التكافؤ والكروم ثلاثي التكافؤ من الطور المائي الى الطور العضوي وكان الليكاند مستخلص جيد للايونات المذكورة اعلاه من المحلول المائي ونبين في مايلي الصيغة الفراغية المقترحة لهذا الليكاند:-



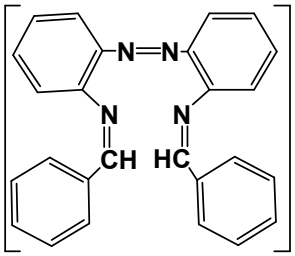
Di-N'-[(2-hydroxy-5-(phenyldiazenyl)phenyl)methylidene]benzohydrazide

وفي مجال البلورات السائلة فقد تمكن Thaker وجماعته [68]من تحضير سلسلة من ليكاندات الازو- ازو ميثين الجديدة وهي 4-(4-N-4- الكوكسي بنزلدين امينو)-نفثالين -4- معوض -1- آزو-بنزين وقد بينت نتائج تحاليل المسح الحراري التفاضلي (DSC) والمجهر المستقطب امتلاك جميع الليكاندات صفات بلورية سائلة وفي ادناه الصيغ التركيبية لليكاندات المحضرة:-



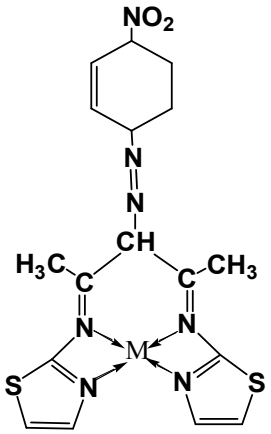
where Y=H,CH_3,OCH_3,Cl,Br
R=C_8H_{17} and $C_{15}H_{33}$

استعملت الكثير من اليكاندات العضوية للآزو- ازو ميثين لتحضير الاغشية الانتقائية ومنها الليكاند 2,2-N,N- ثنائي (سالسليد امينو)ازو بنزين الذي استعمل في تحضير غشاء متعدد كلوريد الفنيل (PVC) لايون الهيدروجين وقد بينت نتائج تحضير القطب استجابته النرنستية (Nernstain) لمدى واسع من التراكيز للايون المذكور (1.0×10^{-2} الى 1.0×10^{-12} مولاري) وفي درجة حرارة 20 م^0 وقد بلغ حد الكشف (5.05×10^{-3})مولاري وقد استخدم القطب أيضا" كقطب كاشف في التسحيح المجهادي للحوامض مع محلول هيدروكسيد الصوديوم[69] وفي ادناه الصيغة التركيبية للمركب:-



2,2'-N,N-Di(salsid amino)benzene azo

وفي دراسة أخرى [70] تم تحضير الليكاند 3-(4-نايترو بنزين ازو)-4,2-ثنائي(2-ثيازول امين)-بنتان في تقدير الايونات الفلزية المنغنيز والنيكل والخارصين ثنائية التكافؤ ونورد في ادناه الصيغة التركيبية للمعقدات المذكورة:-



M=Mn(II) ,Ni(II) ,Zn(II)

3-[(4-Nitrobenzen azo)]-2,4-di(2-thaizol amin)-Pentane

References:

1- Gupta VK, Singh AK, Kumawat LKJS, Chemical AB. Thiazole Schiff base turn-on fluorescent chemosensor for Al^{3+} ion. *Sensors and Actuators B: Chemical* 195 (2014): 98-108.

2- Gopal YV, Kondapi AKJJob. Topoisomerase II poisoning by indazole and imidazole complexes of ruthenium. *Journal of biosciences* 26.2 (2001): 271-276

3- Kalyakina O, Kononova O, Kachin S, Kholmogorov AJBotKCS. Sorption preconcentration and determination of nickel in wastes of heat power industry by diffuse reflection spectroscopy. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY* 24.2 (2003): 173-177 .

4- G. E. Rodgers, *Descriptive Inorganic Coordination and Solid-State Chemistry,* 3th Brooks/Cole, Cengage Learning, (2011), 12-32. ، Ed.

5- V. V. Skopenko, A. Yu. Tsivadze, L. I. Savranskii, and A. D. Garnovskii, *Coordination Chemistry: A Textbook* (IKTs "Akademkniga", Moscow), (2007), 473-487.

6- G. A. Lawrance, ***Introduction to Coordination Chemistry***, A Wiley Series of Advanced Textbooks, (2010), 41-82.

7- P. W. Buehler, F. D. Agnillo and D. J. Schae, *Trends Mole. Med.*, 16 (10), (2010), 447-457.

8- H. Wajcman, *EMC-Hematologie*., 2(3), (2005), 145–157.

9- G. Gros, B. A. Wittenberg and T. Jue, *J. Exp. Biol*., 213(16), (2010), 2713-2725.

10- S. B. Sonawale, Y. V. Ghalsasi and A. P. Argekar, *Anal. Sci*., 17, (2001), 285-289.

11- R.R Gupta, Kumar, V.Gupta, Heterocyclic Chemistry I, (1998).

12- D.Worku,M.Negussie,V.J.T.Raju,S.Theodros,J.A.Jonsson,Bull.Chem.Soc. Ethiop.29(2002).

13- D.Worku, M.Negussie, V.J.T.Raju, R.Negussie, Bull. Chem. Soc.Ethiop. 17, 30(2002).

14- P.Gamet, J.Reedsk, Eur. J.In Organic Chemistry, 29(2006).

15- M.Fujita, Doguro, M.Miyazawa, H.Oka, K.Yamaguchi And K.Ogura,Nature,378,469(1995).

16- P.Paul,Proc. Indian Acad. Sci(Chem. Sci.),114,269(2002).

17- L.A.Paquette, W.A.Benjamin, Principles of Modern Heterocyclic Chemistry 318(1968).

18- M.Yoshizawa, J.Am.Chem.Soc,127, 2798(2005).

19- S.A.Zerkocoski,C.T.SetoandG.M.Whitesiders,J.Am.Chem.Soc,114,5473(1991).

20- Dighade S.R, Patil S.D, Chincholkar M.M and Dighade N.R., Asain J.Chem,15,1184(2003).

21- أحمد، حاتم عبد الرحيم حسن، الحاج، صباح السماني أحمد، أحمد، معاوية أحمد محمد، & نسيبة عبد القادر خضر.(تخليق وتشخيص لبعض مشتقات البايرازول والايزوكسازول الجديدة (Doctoral dissertation, جامعة السودان للعلوم و التكنولوجيا.(2017)
22- Patel. S;"The chemistry of Hydroazo, Azo and Azoxy groups",John Wiley and Sons, London, New York, Part (1), (1975) (1).
23- Ghafil. R.A; M.Sc. Thesis, Al-Kufa Univ., (2008).
24- الخفاجي .جواد كاظم. "الكيمياء الصناعية". الطبعة الثانية ، جامعة بغداد ، ابن الهيثم
25- Wanx in Wue, Jian ping L١, Yulu Wang; Chinese Chemical Letters, 15(10), 137(2004).
26- Sharma. R,Singla. M, and Kalia.C; Indian J. Chem., 35, 611(1996).
27- Haideri. Y.K.A, and Mohammed. M.H; J. of Al-Qadisiya, Pure Sci., 6, 3 (2001).
28- Khalid. J. Al-adilee and Hussein. F.H; Nat. J. Chem., 1, 87(2001).
29- Khalid. J. Al-adilee & Atyha, A. *Asian Journal of Chemistry*, *30*(2), 280-292, (2018).
30- Kh. J. AL-Adilee ,A.K. Abass, and A.M. Taher; Journal of Molecular Structure., 1108: p. 378-397,(2016)
31- Drew.H.D.K, and Dunton. F.C. H; Chem. Eo., 1064(1940)
32- Khalid. J. Al-adilee & Jaber, S. A. *Asian Journal of Chemistry*, *30*(7), 1537-1545. (2018).
33- T. Abd-Alameer Helal, *Inte. J. Innovative Appl. Res*., 2(3), (2014), 35- 46.
34- S. G. Segura, F. Centellas, C. Arias, J. A. Garrido, R. M. Rodrguez, P. L. Cabot, E. Brillas*, Electrochim. Acta*, 58, (2011), 303– 311.
35- A. C. Razus, L. Birzan, V. Tecuceanu, S. Nica and C. Enache , *Rev. Chim. (Bucharest)*, 61(1), (2010), 55-57.
36- Naman. S.A, Jassim. A.H, and Alias. M.F; J. Photo. Chem.Photobiology, 150,41(2002).
37- Bobrowska-Grzesik. E,and Andrz. Grossman M. Fresenius; J.Anal. Chem., 345,498(1996)
38- Kurahashi. M; Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 2927(1976).
39- Al-Bayati.S.J;M.Sc. Thesis, University of Baghdad (2001)
40- Sheng. W,Hua. Q., Kui. S, and Fang. Y; Talanta, 28, 189 (1981).
41- Penchev. A,and Gadjiv. N; Dyes and Pigments, 19,133(1992).
42- Mohrab. F.M, and Sherriff. S.M; American Dye Stuff Reporter,81, (1992).
43- Beklmisher. M.K, Stoyan. T.A, Dolmanova. I.F; Anal. Chem.,376, 17(2001).
44- Mills. W.H; J. Chem. Soc., 121, 1922(2004).
45- Jarrahpour. A.A, Motamedifar.M,Pakshir. K,Hadi. N, and Zarei.M; Molecules, 9, 815-824(2004).

46- Al-Khateeb, Z. T., Karam, F. F., & Al-Adilee, K. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1294, No. 5, p. 052043). IOP Publishing. (2019, September).
47- Goldstein. G, Manning. D.L, and Menis. O; Anal. Chem., 31,192(1959).
48- Shibata. S,Furukawa. M,and Nakashima. R;Anal. Chem. Acta., 81,131(1976).
49- Feng. Ke. An., Wen. Yan-Sheng and Shen-Yang; Chin. J. Chem.,18(4) 537(2000).
50- Akhond. M, and Bagher. M; Anal. Sci., 18, (2002).
51- China Creat Vista Chemicals, Chemical Manufacturer and Supplier-Dyes and pigments-Azo Dye production formation, Rev.,1, (2004)
52- Fessenden. R.J, and Fessenden. J.S; "Organic Chemistry", 4th ed.Cole Publishing Company, Pacific Grove, California, 2(1990).
53- .N .M .Aljamali ; *Asi .J. Res . Chem.,* (2014), 7, 2, 225-231.
54- O. Kocyigit, E. Gulcur; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*., (2010), 67, 287–293.
55- R.T. Mahdi, A. M. Ali and H. A. Noaman; *Journal of Al-Nahrain University.,* (2014),Vol.71 (4), pp.17-18 .
56- H. N. Chopde, J. S. Meshram, R. Pagadala and A. J. Mungole; *Int.J. ChemTech Res*.,(2010),2(3), pp 1823-1830.
57- S. Tiwari, V. Mujalda, V. Sharmai, P. Saxena and M. ShrIvastava; *Asian J Pharm Clin Res., (*2012), Vol 5, Issue 1, 98-100.
58- C. Anitha, C. D. Sheela, P. Tharmaraj, and V. V. Hema; *Journal of Chemistry.*,(2013), Article ID 724163 ,1-10.
59- A. Mohammadi1, M. R.Yazdanbakhsh and N. Mahmoodi; *Prog. Color Colorants Coat*., (2012),5, 23-33.
60- I. H. Sahep, S.W. Radhi, and A. M. Ali; *J. of AL-Qadisia, pure, Sci*.,(2012), 17 (3), 109.
61- C. Anitha, C. D. Sheela, P. Tharmaraj, and R. Shanmugakala; *International Journal of Inorganic Chemistry*., Volume (2013), Article ID 436275, 10 pages.
62- H. A. Bayoumi1, A.M.A. Alaghaz and M. Sh. Aljahdali; *Int. J. Electrochem. Sci.,* (2013),8, 9399 – 9413.
63- T. A. Helal; *International Journal of Innovative and Applied Research.,* (2014), Volume 2, Issue (3), 35 – 46.
64- Khalid. J. Al-adilee .& Hasan, S. R. (2021, June). In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 790, No. 1, p. 012031). IOP Publishing.
65- M. M. El-ajaily, F. I. Abdullah, M. S. Suliman and R. A. Akasha; *Asian J. of Adv. Basic Sci .*,(2014), 2(2), 17-30.
66- Khalid. J. Al-adilee & Hesson, H. M. *J. Chem. Pharm. Res*, *7*(8), 89-103. (2015).

الشكر والتقدير

أتقدم بخالص الشكر والامتنان إلى أستاذي الفاضل **(الدكتور علي طه صالح)** على دعمه وتوجيهاته القيمة التي كان لها الأثر الكبير في إنجاز هذا البحث. كما أوجه شكري إلى زملائي الذين لم يبخلوا عليّ بالتعاون والمساعدة خلال فترة إعداد هذا العمل.

ولا أنسى أن أعبّر عن امتناني العميق لعائلتي العزيزة التي كانت سندًا لي دائمًا، ووفّرت لي الجو المناسب والدعم المعنوي للاستمرار والمضي قدمًا.

وأخيرًا، أود أن أقدم الشكر لنفسي على الجهد والمثابرة والإصرار في إنجاز هذا البحث، متمنية أن يكون عند حسن الظن، ومفيدًا لكل من يطّلع عليه.