



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان كلية العلوم
قسم علوم الكيمياء

تحضير ودراسة معقدات كيميائية من مفاعلة 4تراي فلوروميثايل(اسيتوفينون) مع
العناصر Zn^{+2} و Ag^{+} كفلزات .

بحث مقدم الى جامعه ميسان الى مجلس كلية العلوم قسم علوم الكيمياء وهو جزء من
متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

مقدم من قبل الطلاب

حسين علي كريم

نور الهدى سالم جمعه

باشراف الدكتور

جاسم عباس الحلفي

الاية الكريمة

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

فَلْيَتْلَعْ ذَا الْقُرْآنِ الْكَرِيمَ
إِنَّ أَوَّلَ آيَاتِهِ هِيَ تَسْمَاءُ
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

الشكر والتقدير

وأحمل الشكر والعرفان إلى كل من أمدني بالعلم والمعرفة، وأسدى لي النصحوالتوجيه،
وإلى ذلك الصرح العلمي الشامخ متمثلاً في جامعة ميسان ، وأخص بالذكر كلية العلوم قسم الكيمياء.

والله ولي التوفيق

الإهداء

اهدي بحثي هذا الى الذي قال الله فيهما
(وَإِخْفِضْ لَهُمَا جَنَاحَ الذُّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيْتَنِي صَغِيرًا)

يا من احمل اسمهم بكل فخرأهدىكم هذا البحث

إلى الذي أتمنى أن تغيب عنه كل مظاهر العنف ويسوده الأمن والاستقرار بلدي الجريح العراق

الماس الذي لا ينكسر ... نبع العطاء الذي زرع الاخلاق في داخلي وعلمي طرق الارتقاء " الى ابي "

الزهرة التي لا تذبل نبع الحنان التي ساندتني و وقفت الى جانبي حتى وصلت الى هذه المرحلة من التقدم والنجاح الى من
تعجز الكلمات عن وصفها وتسكن امواج البحر لسماع اسمها. " إلى أمي "

ملائكة الأرض ... شقائق النعمان الذين احتضنوني وزرعو الورود في طريق الى اشقائي

رفاق الدرب ... بناء المستقبل الى اروع واصدق وانبل البشر الى اصدقائي المخلصين

الذين رفعو رايات العلم والتعليم واخمدو رايات الجهل والتجهيل ...

الى استاذتي الافاضل لاسيما الاستاذ الدكتور جاسم عباس

أهدي هذا الجهد المتواضع الى كل من قال

لا إله الا الله محمد رسول الله - علي ولي الله

لكم جميعا اهدي سهري وتعبي وجهدي.

الفصل الأول

. المقدمة

1.1 المركبات التناسقية

الكيمياء التناسقية: هي كيمياء العناصر الانتقالية؛ لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات) الليكاندات (وأيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية؛ أي عناصر الركن d أو F التي تكون ذات خصائص مغناطيسية وطيفية مختلفة التناسقية بشكل عام: هي المركبات الناتجة من اتحاد ذرتين: أحدهما: لها ميل لتهب مزدوج الكتروني وتسمى ليكاند. الأخرى: توفر اوربيتالات الحيز الذي يشغله الإلكترون (فارغة ليشغلها المزدوج الالكتروني تسمى الفلز.

تعريف المركبات التناسقية المعقدات أو المترابكات المعقد أو المركب التناسقي يتكون عندما يتحد عدد من الايونات أو الجزيئات المتعادلة اتحادا مباشرا مع الذرة الفلزية، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي) حالة التأكسد لهذه الذرة إذا يتكون المركب التناسقي من:

1-ايون فلزي موجب ويعتبر الذرة المركزية محاط بعدد من الأيونات السالبة أو بعدد من الجزيئات المتعادلة، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي. فكلوريد الفضة وهو ليس معقد يذوب في محلول الأمونيا مكونا الأيون $[(Ag)_2NH_3]$ يعتبر معقد لأن عدد المجاميع المتأصرة يتعدى حالة تأكسد الفضة و هي +1، وتوضع داخل قوسين [] و يمكن تسميتها بكرة التناسق.

2-يطلق على كل مجموعة من المجاميع التي تحيط الأيون الفلزي الموجب احاطة مباشرة اسم الليكاند (ligand)

3-يطلق على عدد الليكاندات المرتبطة بالذرة المركزية بعدد التناسق.

4-تمتاز تلك الليكاندات بامتلاكها أزواج الكترونية غير مرتبطة تستطيع أن تهبها لذرة الفلز المركزي لعمل رابطة تساهمية تناسقية، و تعرف بالتالي بالجزيئات الواهبة.

5-لا بد أن تمتلك ذرة الفلز المركزي مدارات خاوية في غلاف التكافؤ و تكون ملائمة لإستقبال هذه الأزواج الإلكترونية عن طريق تداخلها مع مدارات الليكاندات وأن تكون شحنة النواة الفعلية المؤثرة عالية (charge nuclear Effective).

6-تعرف الرابطة بين الليكاند والفلز المركزي بالرابطة التناسقية.

7-تحمل كرة التناسق شحنة تتعين بمقدار شحنة الفلز المركزي ومجموع الليكاندات المحيطة فقد تكون متعادلة او مشحونة بشحنة موجبة أو مشحونة بشحنة سالبة.

8-يمكن اعتبار المحاليل المائية للأملاح البسيطة معقدات، لأن الماء يعد ليكاند؛ لذا فمن غير الممكن وضع أيون فلز انتقالي في المحلول المائي دون أن يكون معقد [1].

1-2 العناصر الانتقالية

العناصر الانتقالية:

تدعى أيضا بالفلزات الانتقالية لكونها تشكل صلة وصل أو نقطة انتقال بين طرفي الجدول الدوري للعناصر، وهي مجموعة العناصر التي يكون فيها المدار الفرعي d أو f غير ممتلئ عندما تكون ذرة، أو عندما تتعرض للأكسدة، حيث يشير مصطلح العناصر الانتقالية إلى العناصر الموجودة في القسم d من الجدول الدوري للعناصر، يضاف إليها الزنك والكاديوم والزنبق، والعناصر الموجودة في 2B لامتلاكها خصائص تتشابه من خلالها مع العناصر الانتقالية.

مفهوم العناصر الانتقالية: تعبر العناصر الانتقالية عن العناصر الكيميائية التي تحمل إلكترون تكافؤ، ويشير مفهوم إلكترون التكافؤ إلى الإلكترون الذي يمكنه الاشتراك لتكوين روابط كيميائية بهيكلين اثنين بدلا من واحد، وأما كلمة الانتقالية فتوضح التشابه الحاصل بين البنية الذرية والخصائص الناتجة من العناصر المحددة، حيث إنها لا تحمل دلالة كيميائية بحد ذاتها [2].

1.2.1 العناصر الانتقالية في الجدول الدوري:

تتواجد العناصر الانتقالية في المجموعات من IB وحتى VIII B، أي أنها العناصر الموجودة بين الرقم 21 (السكانديوم وحتى) 29 (النحاس ومن) 39 (الإيتريوم وحتى) 47 (الفضة ومن) 57 (اللانثانيوم وحتى) 79 (الذهب وأخي را من) 89 (الأكتينيوم وحتى) 114 (الكوبربينزيوم والتي تشمل أيضا عناصر اللانثانيدات والأكتينيدات.

قد يشير البعض إلى العناصر الانتقالية ضمن الجدول الدوري بأنها العناصر الموجودة ضمن المجموعة d لكن يضيف البعض لها عناصر المجموعة f والتي لا تتميز بذات الصفات المعدنية بالنسبة لبقية المعادن مما يرجح عدم اعتبارها من العناصر الانتقالية أساساً [3].

صفات العناصر الانتقالية :

- 1- جميعها فلزات
- 2- كونها صلبة وقوية ولها درجة انصهار وغلجان عالية.
- 3- لها قابلية على التوصيل الحراري والكهربائي.
- 4- تكون سبائك مع بعضها البعض.
- 5- معظمها عناصر كهروموجبية وتذوب في الحوامض المعدنية
- 6- تكون محاليل ايوناتها ملونة الى الحصول الانتقالات d_d
- 7- لها حالات تأكسد متعددة مثل Fe²⁺, Fe³⁺
- 8- بعض مركباتها ذات صفات بارامغناطيسية [4].

انواع السلاسل الانتقالية :

- 1- العناصر السلسلة الاولى Su/Ti/V/Cr/Mn/Co/Ni/Cu
- 2- عناصر السلسلة الثانية Y/Zr/Mo/Tc/Ru/Rh/Pd/Ag [5]

3.1 انواع الليكاندات التناسقية:

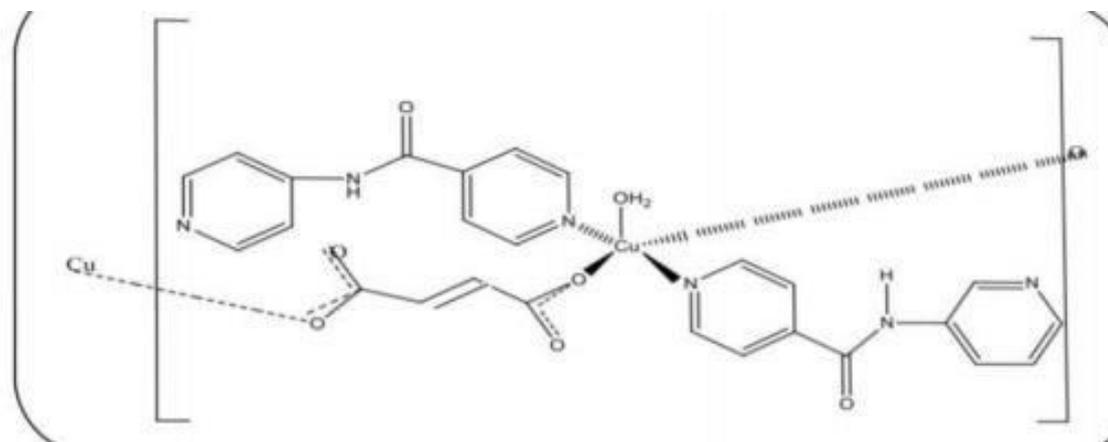
1- الليكاندات احادية السن :

استطاع العالم من تحقق المعقد البولمري ذو $[Cu(C_4H_2O_4)(C_{11}H_9N_3O)_2(H_2O)]_n$ يتناسق النحاس الثنائي $Cu(II)$ مع الليكاندات بشكل هرم مربع القاعدة حيث يتناسق مع ذرتي اوكسجين من الكاشف بشكل ترانس ومع اثنين من الليكاند الاحادي السن ذو الصيغة Iso nicotin amid pyridyl N- donor atom تتكون السلسلة البوليميرية التي تترتب بشكل مستقيم من ترابط الليكاندات من نوع طبقات وترتبط (exobidentate)

المعقد من هذه السلاسل البوليميرية مع بعضها البعض بواسطة الاواصر الهيدروجينية بين الليكاندات المائية وذرات الاكسجين غير المرتبطة للفيوميرات (Fumarate)

تم قياس المعقد البوليميري بواسطة الطرق الطيفية المختلفة: (مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية) وقد تبين ان نسبة الفلز الى الليكاند (M:L)

1-1 والشكل ادناه يبين المعقد البوليميري

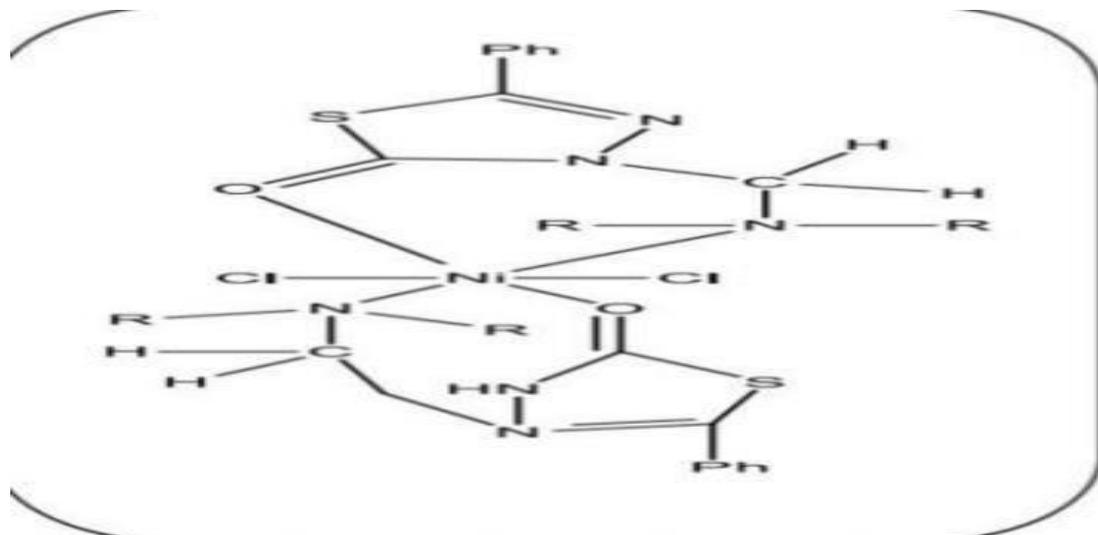


2 - ليكاندات ثنائية السن:

استطاع العالم (Hassani_AI) من تحضير عدة معقدات للعناصر ثنائية التكافؤ (الكوبلت، النيكل، النحاس) وغيرها من العناصر مع الليكاند { 5- (2)- N- فنيل - 4, 1, 3- ثايا دايازول 3-one - 3- (مثيل)ثنائي بنزل امين } وقد تبين بعد اجراء القياسات التحليلية والطيفية مثل الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية - المرئية والنسبة المولية ؛ ان هذه المعقدات من نوع البار- مغناطيسية ونسبة (ليكاند : فلز) هي (2:1) للنيلك (1:1) للكوبلت والنحاس وان الشكل الهندسي لمعقد الكوبلت هو رباعي

السطوح وللنيكل ثماني السطوح وللنحاس مربع مستوي وقد تبين ان هذه المعقدات هي من المضادات البكتيرية و

الشكل 1-2 يبين معقد النيكل (I)



3 - ليكندات ثلاثية السن :

N,N,O-terdentate amido /pyridyl carboxylate.

تعد معقدات ذات استقراريه عالية وذات فعالية كبيرة عند استعمالها كعوامل مساعدة في 4 تفاعلات

(Heck and suzuki)

وفي درجة حرارة الغرفة وذات رقم تحول عالي يصل الى 10 وعند تشخيص المعقد بالطرق الطيفية (مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) والرنين النووي المغناطيسي (NMR) ان لهذه المعقدات شكل مثلث مستوي

4.1 العوامل المؤثرة في استقرار المعقدات:

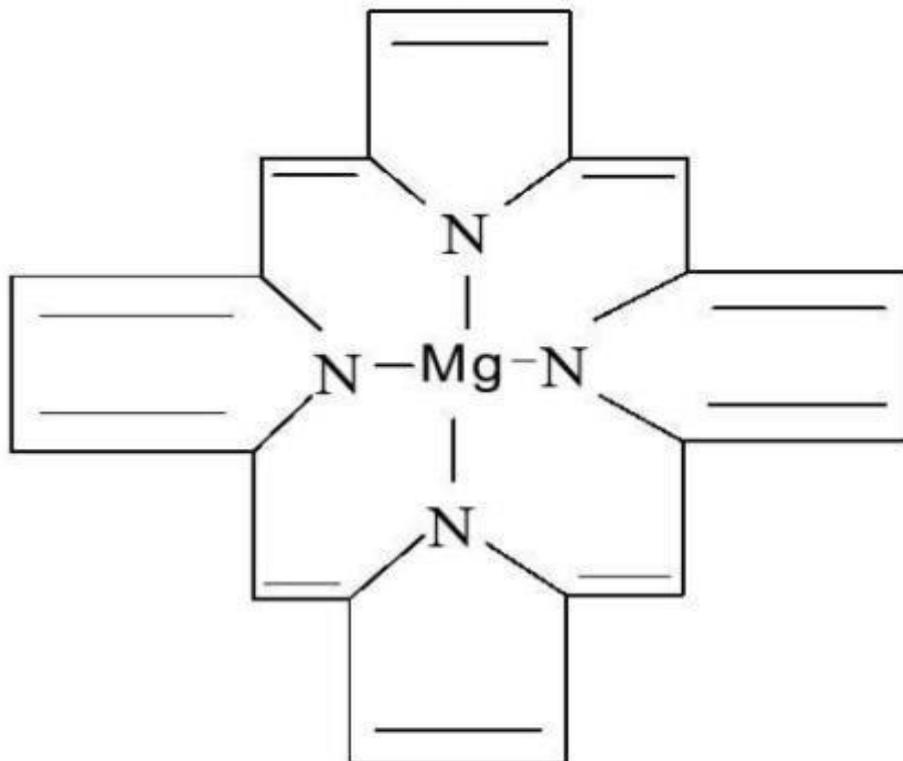
تتحكم عدة عوامل في استقرار معقد يتكون من ايون فلزي و ليكاند معينين:-

أولا :- صفات الفلز:

1 - الفلزات التي لـ ايوناتها الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة : تتكون هذه الايونات من المجموعة (A1) مثل الصوديوم ، والمجموعة (A2) مثل المغنسيوم ، والمجموعة (A3) مثل البورون والالومنيوم ، و كذلك من اللانثانيدات و الاكتينيدات فنجد أن هذه الايونات لا تكون عددا كبيرا من المعقدات وهي في الغالب أقل استقرارا من نظيراتها معقدات أيونات الفلزات الانتقالية .

ونجد أن معقداتها الأكثر استقرارا تلك المتكونة مع ليكاند أيوني صغير الحجم كالفلوريد أو مع ليكاند يحتوي ذرة اوكسجين مانحة للإلكترونات مثل اسيتيل اسيتون و مشتقاته ، أو مع حوامض الكاربوكسيل الامينية مثل (EDTA)

، كما ترتبط هذه الايونات بذرة النتروجين في الليكاندات مثل (EDTA) و في المعقدات الفلزية ذات الالهمية البايولوجية ، كاتحاد المغنسيوم مع حلقة البورفيرين في صنع الكلورفيل .



شكل 1-3 edta

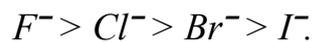
ثانيا : خواص الليكاند :

1. طبيعة ذرة الليكاند :

تعود الذرات التي ترتبط مباشرة بأيونات الفلزات في معقداتها إلى العناصر التي لها كهروسالبية عالية أي التي تقع في الجهة اليمنى من الجدول الدوري وهي:



و لكل من هذه الذرات إن وجدت في جزيئة أو أيون ليكاند ، قابلية التناسق مع أيون فلز . ولقد وجد في حالة الهالوجينات، أن استقرار المعقدات المتكونة من اتحاد الهاليد وغالبية الفلزات يتبع التسلسل التالي



ويصبح هذا التسلسل معكوسا في حالة بعض الفلزات التي تشمل:



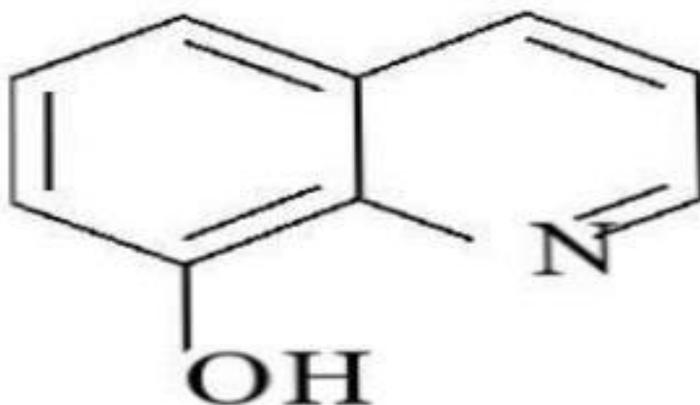
ثالثا : التأثيرات الفراغية (Steric effect)

تعد وجود مجموعة ضخمة مرتبطة أو قريبة من الذرات الواهبة للإلكترونات في ليكاند معين تتباعد جزيئات الليكاند المتحدة بذرة الفلز عن بعضها لأسباب هندسية فراغية مما يؤدي إلى ضعف استقرار المعقد أو عدم تكونه بتاتا .

مثال:

تكون معقدات الفلز مع معقدات الفلز (2-hydroxyquinoline-8-methyl) اقل استقرارا من معقداته مع

[1] (4-methyl-8- hydroxyquinoline) . او (hydroxyquinoline-8)



شكل 1-4 hydroxyquinoline

الفضة ومعقداته التناسقية :

إن الرمز الكيميائي للفضة هو *Ag* ومستمد من الكلمة اللاتينية (Argentum) و التي تعني براق او لامع. يوجد الفضة في القشرة الأرضية بنسبة 07.0 ppm وللفضة نظيران وهما *Ag107* وتكون وفرته في الطبيعة بنسبة 28.15% و *Ag109* الذي تكون وفرته [48.18%62] إضافة إلى النظيران ، هناك تسع نظائر مشعة للفضة والتي لها عمر نصف يقدر بحوالي 24.6 ثانية لكل 130 عام ، بلورة الفضة على شكل هيكل مكعب الذي يذوب في درجة الحرارة 961.93 درجة مئوية والفضة 3 الصلبة لديها كثافة من 10.49g/cm في درجة حرارة

درجة مئوية، وان الفضة توجد في الطبيعة أما على شكل عنصر أو توجد في خاماتها التي تكون على شكل (*AgCl*) ، (*Ag2S*) و (*AgBr*) الفضة أيضا كنتاج ثانوي في تصنيع بعض الخامات [*2(PbS)(CuFeS)*] وتكون الفضة النقية قابلة للسحب والطرق، حيث تمتلك أعلى توصيلات كهربائية وحرارية بين العناصر الأخرى ، يشار إليها أن لديها أعلى انعكاسية في الطيف المرئي بين المعادن ، الفضة تذوب في الأحماض المؤكسدة والمحاليل المائية بوجود الأوكسجين

اجتذبت الفضة (Ag(I)) في الكيمياء التناسقية العديد من الدراسات البحثية التي وجدت أن لأيون الفضة أهمية في تناسق المعقدات، وذلك لأن (Ag(I)) يمتلك مرونة في التناسق والسهولة التي يتغير بها عدد التناسق، وان تناسق الفضة يكون قابل للتغير من خلال التغير في طرق العمل أو من خلال التعديل على الايون أو المذيب، ويتم الحصول على العديد من الأشكال الهندسية للفضة المتناسقة بتغير طفيف في الليكاند .

الفضة لدية الترتيب الالكتروني (Ag(kr4d10,5S1)) ، هنالك اختلاف في الطاقة بين اوربيتال d المملوء بالالكترونات و اوربتال S الذي يحتوي على الكترون واحد وان طاقة الاوربيتال S قليلة نسبيا للتكافؤ وهذا يسمح لتجهين واسع لمدارات dz² زوج الكتروني الذي يكون شكل حلقة دائرية حيث يعطي كثافة الكترونية عالية الذي يصد ارتباط الليكاند ، وفي أسفل هذه الحلقة تكون الكثافة الالكترونية منخفضة نسبيا لذلك تكون مناسبة للأرتباط بالليكاند. عن طريق المزيد من الخلط أو المزج مع اوربيتال الكتروني الذي يكون شكل حلقة دائرية حيث يعطي كثافة الكترونية عالية الذي يصد ارتباط الليكاند ، وفي أسفل هذه الحلقة تكون الكثافة الالكترونية منخفضة نسبيا لذلك تكون مناسبة للأرتباط بالليكاند. عن طريق المزيد من الخلط أو المزج مع اوربيتال Pz وهما مداران هجينان مناسبة لتشكيل زوج الكتروني والتي يمكن أن تكون أصرة تناسقية .

تحتوي معقدات الفضة النتروجينية على أواصر N مانحة للألكترونات تتكون بسهولة في المحاليل المائية مع أن لها تشكل كبيرة ولقد لوحظ ذلك في معقد من نوع [AgL]⁺ بسبب تفضيلها التناسق الخطي ، ويمكن لمعقدات الفضة رباعية السطوح ان تتشكل عندما تكون

الظروف غير مائية ويمكن أن تكون أيضا معقدات على شكل مربع مستوي ، وكانت هناك بحوث واسعة النطاق على معقدات الفضة مع أواصر مانحة أخرى غير النتروجين بما في ذلك الأواصر الاروماتية مثل الازولات ، أهم هذه الارتباطات هو معقد الفضة (I) مع ليكاند يحتوي على الأوكسجين-O المانحة والتي تشمل الكربوكسيلات وبعدها الايثر و الكلسرينات، وان كاربوكسيلات الفضة (I) حساسة للضوء وغير قابلة للذوبان في الماء ، وللفضة أيضا

معقدات مع ليكاندات مانحة أخرى مثل ذرات S، AS، P، Se و البيتيدات والبروتينات مع أنها تفضل ذرات كبريت الإيثر الثايولي و ذرات نتروجين الاميدازول .

وان عدد التناسق الأكثر شيوعا هو لـ (Ag(I)) حيث تكون تلك المعقدات خطية الشكل [7].

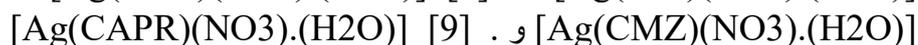
تشبه معقدات الفضة نظيراتها من معقدات النحاس إلى حد ما، وتعدّ المعقدات التناسقية للفضة الأحادية هي الأكثر شيوعا من بين حالات الأكسدة المعروفة للفضة. إنّ معقدات الفضة الثلاثية نادرة ويسهل اختزالها إلى حالات الأكسدة الأدنى الأكثر استقرارا ، رغم أنها أكثر استقرارا من معقدات النحاس الثلاثي. على سبيل المثال، يمكن تحضير معقدات ذات بنية مستوية مربعة من البيريدات $[Ag(IO_5OH)_2]^{5-}$ والتيلورات $[Ag\{TeO_4(OH)_2\}_2]^{5-}$ من أكسدة الفضة الأحادية باستخدام بيروكسي ثنائي الكبريتات في وسط قلوي. تلك المعقدات المذكورة ذات استقرارية جيدة نسبيا ، بالمقابل فإنّ معقد $[AgF_4]^{-}$ الأصفر أقلّ استقرارا ، إذ سرعان ما يدخّن في الهواء الرطب كما يتفاعل مع الزجاج.

إنّ معقدات الفضة الثنائية أكثر شيوعا من الثلاثية، وهي مثل نظيراتها من معقدات النحاس الثنائي المساوية لها إلكتروني ذات بنية جزيئية مستوية مربعة وذات مغناطيسية مسايرة. يحصل على المعقدات المائية من الفضة الثنائية $Ag+2$ من أكسدة الفضة الأحادية بالأوزون مثلا ، وتلك المعقدات هي من المؤكسدات القوية جدًا حتى في الأوساط الحمضية. من أجل الحصول على معقدات الفضة الثنائية مع البيريدين مثل $[Ag(py)_4]^{2+}$ أو ثنائي البيريدين $[Ag(bipy)_2]^{2+}$ تلزم الأكسدة بمؤكسد قويّ مثل بيروكسي ثنائي الكبريتات. تلك المعقدات ثابتة لأنّ الأيونات المقابلة لا يمكنها اختزال الفضة إلى حالة الأكسدة +1. من معقدات الفضة الثنائية المعروفة أيضا معقد $[AgF_4]^{2-}$ وخاصة المعقد ذي اللون البنفسجي مع ملح الباريوم.

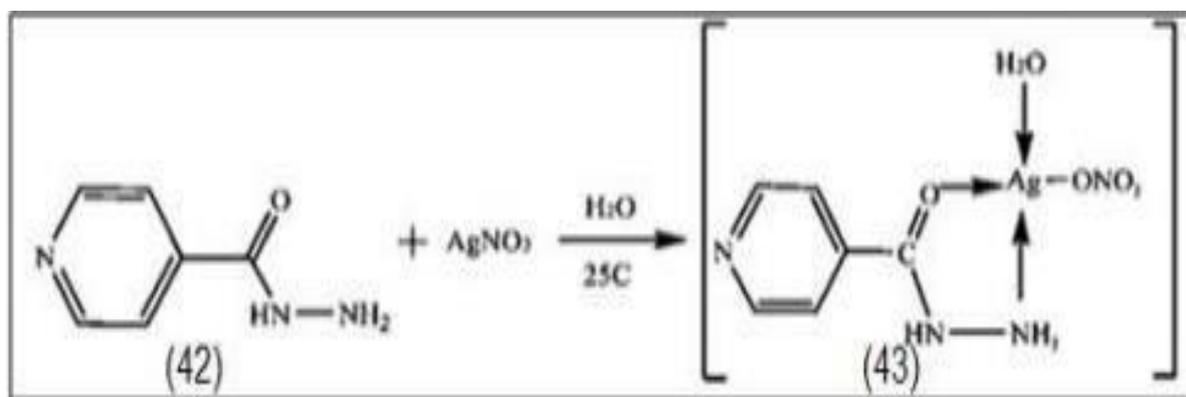
تعدّ حالة الأكسدة +1 في معقدات الفضة الأكثر شيوعاً من باقي حالات الأكسدة الأخرى. لكتيون الفضة الأحادية Ag+ مغناطيسية مسايرة كما هو الحال مع النحاس الأحادي Cu+ والذهب الأحادي Au+, إذ أنّ جميعها ذات تشكيل إلكتروني مغلق الغلاف من غير وجود إلكترونات مفردة؛ وتلك المعقدات غالباً ما تكون عديمة اللون. إنّ معقد الفضة الأحادية المائي رباعي التناسق ذا البنية رباعية السطوح $[Ag(H_2O)_4]^+$ من المعقدات المعروفة، رغم أنّ البنية الجزيئية المعروفة لأغلب معقدات الفضة الأحادية هي البنية الخطية. من المعقدات المعروفة أيضاً معقد ثنائي أمين الفضة الأحادية $[Ag(NH_3)_2]^+$ ، والذي يتشكل عند إضافة كمية فائضة من الأمونيا إلى راسب كلوريد الفضة؛ وكذلك المعقدات المنحلة من الفضة الأحادية مع الثيوكبريتات - $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ ، والتي تستخدم لإذابة أملاح الفضة في عمليات التصوير الضوئي؛ بالإضافة إلى معقد الفضة الأحادية مع السيانيد $[Ag(CN)_2]^-$ لا تستطيع الربيطات المتمخلبة أن تشكل معقدات خطية مع الفضة الأحادية، لذلك فإنّ بنية المعقدات بينها وبين الفضة الأحادية تكون ذات طبيعة بوليميرية، مع وجود استثناءات مثل المعقد مع ثنائي الفوسفان الأقرب للبنية رباعية السطوح.

أضهرت الدراسة أن الهيئة الهندسية للمعقد المحضر هي رباعية السطوح وقد درس تأثير هذا المعقد خارج جسم الكائن الحي على خلايا سرطانية للغدة اللبنية 3-AMN وتبين أن للمعقد نسبة تثبيط أعلى عند التراكيز العالية مقارنة بالتراكيز الأخرى.

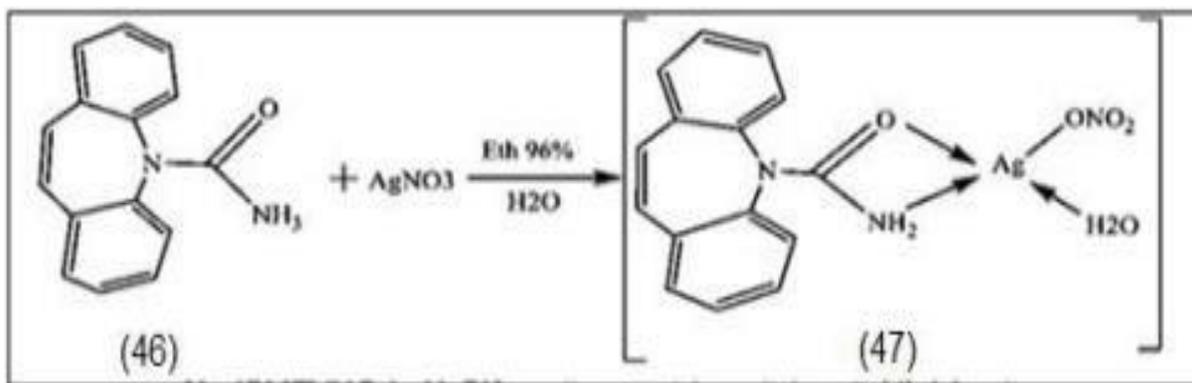
كذلك قام Lafta.Z Ahmed وجماعته عام 2017 بتحضير عدد من المعقدات الأخرى لايون الفضة (I) وتشخيصها والصيغة الجزيئية للمعقدات هي :



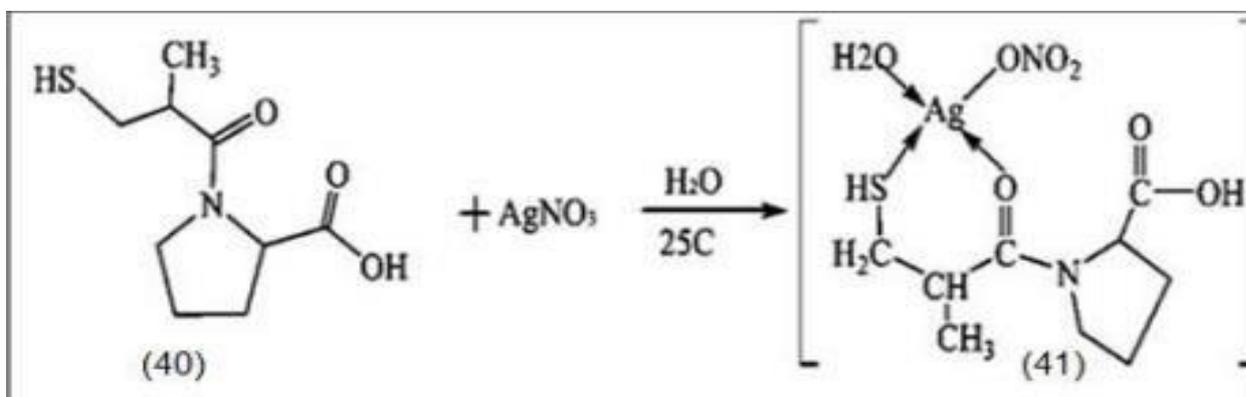
وشخصت هذه المعقدات المحضرة ودرس تأثير هذه المعقدات على بعض أنواع من البكتيريا والفطريات عند تراكيز مختلفة وتبين أن المعقد $[Ag(CAPR)(NO_3).(H_2O)]$ ، كانت نسبة تثبيطه للبكتيريا والفطريات أعلى من المعقدات الأخرى، كما موضح في الأشكال الآتية:



الصيغة المقترحة لمعقد الـ $[Ag(INH)(NO_3).(H_2O)]$

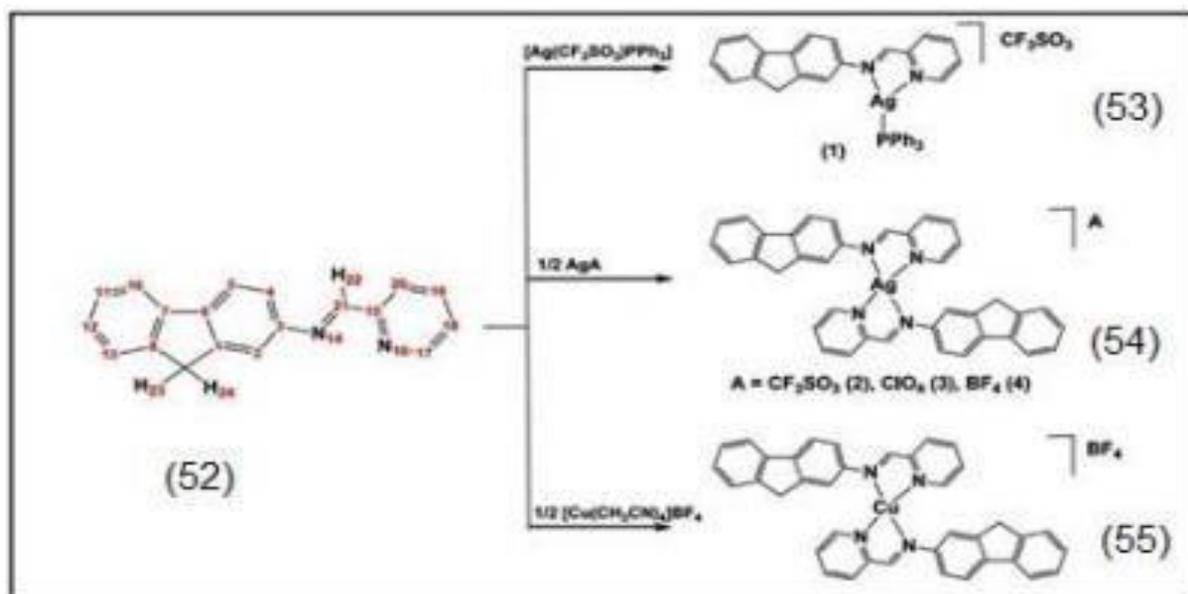


الصيغة المقترحة لـ تحضير معقد الـ [Ag(CMZ)(NO₃.H₂O)]



الصيغة المقترحة لـ تحضير معقد الـ [Ag(CAPR)(NO₃).H₂O)]

كذلك حضرت معقدات الفضة (I) والنحاس (I) مع قاعدة شف المتكونه من-2 امينو فلورين مع نشاط مضاد للبكتريا فعال عن طريق تفاعل-2 امينو فلورين مع- 2 بريددين كاربو كساليديهايد فيتم الحصول على قاعدة شف جديدة والتي تمثل الليكاند (L) وأظهرت الدراسات البيولوجية أن قاعدة شف تمثل النشاط المضاد للبكتريا في البكتريا (positive-gram) (colli-E) وبكتريا (colli-E) وان هذا النشاط المضاد للبكتريا يزداد عند التناسق مع الفضة وتكوين المعقدات ، أما تكوين المعقدات مع النحاس فلا يولد تغيرات كبيره ، كما موضح في الشكل التالي [10] :



المخطط تحضير معقدات الفضة والنحاس مع ليندك قاعدة شف

النحاس ومعقداته التناسقية :

معدن النحاس اكتشفه القدماء المصريون عام 1200 ق.م وهم أول من استخدم النحاس، وكانوا يحصلون على النحاس من أبيض خاماته بتقطيعها إلى قطع صغيرة وخلطها بالفحم النباتي وإحراقها في حفر الأرض وبعد انصهار النحاس الخام يفصلون الخبث والشوائب الموجودة على السطح ثم يتركون النحاس النقي حتى يبرد .

والنحاس فلز ذو لون خاص به بين الحمرة والبنية، ويأتي النحاس في المجموعة الانتقالية رقم (11) من الجدول الدوري ، ورقمه الذري (29) وينصهر النحاس عند درجة حرارة حوالي (1083) درجة مئوية، ويغلي عند درجة حرارة (2567) مئوية ، هذا وتنخفض درجة انصهاره في الهواء.

والنحاس قابل للطرق والسحب ويتخلف في هذه الصفة عن الفضة والذهب فقط، ويفوق ما تبقى من الفلزات في هذه الميزة، ونظرا لجودة توصيل النحاس للكهربائية والحرارة إضافة إلى قابليته للطرق والسحب، وكذلك اعتدال ثمنه أصبح النحاس أكثر العناصر شيوعا في استخدامات الآلات والمعدات على اختلاف أنواعها وتعدد غاياتها، ويعتبر النحاس من أقدم المعادن التي اكتشفها الإنسان القديم وطوعها لاستخداماته المختلفة. ويستخدم النحاس في صنع البطاريات والمعدات الكهربائية والصناعية و أوعية الطهي وتصنع منه بعض العمالات والمشغولات المعدنية [25].

1-2 اصباغ الأزو

تعرف أصباغ الأزو بأنها عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها ألواناً زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأوكسجين والحوامض والقواعد (6) وتعتبر أصباغ الأزو من

أهم أنواع الأصباغ المعروفة، فقد تم اكتشافها وتسميتها من قبل العالم Greiss سنة 1860 م حيث لاحظ وجود نرتي نيتروجين مرتبطين معاً بأصرة مزدوجة (NN) في الجزيئة. يرجع سبب تسمية أصباغ الأزو بهذا الاسم إلى وجود مجموعة الأزو الجسرية (N-N-) ذات التهجين SP المرتبطة بالنظام الأروماتي أو تعتبر هاتان الذرتان كمجموعة جسرية تربط على طرفيها بين مجموعتين اليقاتية وتسمى حينئذ بأصباغ الأزو الأليفاتية وهي قليلة الانتشار والاستعمال بسبب تفككها السريع إلى هيدروكربون و نيتروجين و أما أصباغ الأزو الأورمانية فإن مجموعة الأزو (--) تربط بين مجموعتين أروماتيتين وهذا النوع هو الأكثر أهمية وانتشاراً بسبب الاستقرار العالي لهذه المركبات و استخداماتها المتعددة).

ومن جهة أخرى تختلف ألوان أصباغ الأزو باختلاف تركيبها وطبيعة المجاميع المعوضه عليها، إذ إن زيادة عدد المجاميع الكروموفورية (Chromophore) المانحة للون أو زيادة الوزن الجزيئي يعمل على زيادة شدة اللون. وتؤثر المجاميع المعوضه على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية على شدة اللون وتسمى هذه المجاميع بالمجاميع الاكسوكرومية (Auxo Chromic group) ، وتعني مطورات اللون وهي مجاميع دافعة للإلكترونات وترتب حسب قوة تأثيرها كما يأتي:



وهذه المجاميع فضلاً عن أنها تزيد من شدة اللون، فهي تمنح جزيئة الصبغة صفات

حامضية أو قاعدية وبالتالي تزيد من قدرتها على الاتصال بالمواد المراد صبغها (11.10).

ترتبط الأصباغ بالمواد المراد صباغتها إما مباشرة أو بمساعدة مواد تسمى المثبتات ويحدث الارتباط بميكانيكيات مختلفة منها الامتزاز الفيزيائي أو عن طريق الاحتفاظ الميكانيكي بالصبغة أو قد ترتبط معها بوساطة أو اصر تساهمية أو عن طريق تكوين معقدات فلزية أو تكوين المحاليل معها (12) ، وترتبط الأصباغ مع الأنسجة في الغالب عن طريق المجاميع المانحة للون (الكروموفورات والمثبتة له (الاكسوكرومات). وتطلق كلمة صبغة على المصطلحين Dyes و Pigments حيث تمتاز المواد الملونة (Pigments) بأنها مواد ذات شكل بلوري خاص وتركيب كيميائي معروف وهي تحتفظ بتركيبها البلوري أو الجزيئي خلال عملية استخدامها في حين تطلق كلمة (Dyes) على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال استخدامها لعملية التحلل أو التبخير (14.13).

تصنيف و تسمية مركبات الأزو Classification And Nomenclature of Azo Compounds

تعد مركبات الأزو من الكواشف العضوية ، حيث تحتوي على مجموعة الأزو الجسرية (=) ، بسبب التوسع الكبير في تحضير الأصباغ التي تنتمي إلى أنواع مختلفة من المركبات لذلك ارتبط تصنيفها وتسميتها العلمية بصعوبات كبيرة نتيجة تنوع تركيبها الكيميائي وطرق الحصول عليها ومجالات استخدامها و لأن الشركات المنتجة كانت تطلق على الأصباغ نفسها أسماء مختلفة تجارية ليس لها صلة بالتركيب الكيميائي للصبغة، لذلك فقد دفعت الحاجة إلى وجود نظام تصنيف عالمي متفق عليه وقد تحقق ذلك فعلاً وأصبحت الأصباغ تصنف من خلال طريقتين رئيسيين: الأول منهما يعتمد على التركيب الكيميائي وهو يستخدم من قبل المصنعين للصبغات والثاني يعتمد على طبيعة استخدام الصبغة، وهذا النظام يستخدم من قبل المستهلك. وبذلك أصبح لكل صبغة نظام تصنيف رقمي يمثل الصيغة الكيميائية للصبغة ونظام اسمي يمثل استخدامات الصبغة، ويمكن

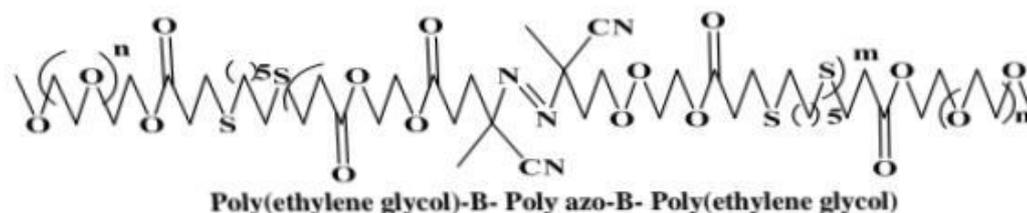
تصنيف أصباغ الأزو حسب عدد مجاميع الأزو إلى أصباغ أحادية الأزو (Mono-azo) وأصباغ ثنائية الأزو (Di-azo) وأصباغ ثلاثية الأزو (Tri-azo) وأصباغ متعددة الأزو (Poly-azo)، أو قد تصنف أصباغ الأزو إلى أصباغ حامضية تبعاً لاحتوائها على مجاميع اكسوكروموية ذات طبيعة حامضية مثل OH - و SOH - و COOH - أو أصباغ قاعدية إذا احتوت على مجاميع مثل : NRH - NR - و NH - وفي حالة احتواء الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها في هذه الحالة على عدد وقوة هذه المجاميع ويمكن أن تصنف الأصباغ حسب تراكيبها الكيميائية إلى أصباغ الأزو و أصباغ المعقدات الفلزية وأصباغ الانتراكوبون ... الخ أو طبقاً لاستخدامها مثل أصباغ فعالة و أصباغ نسيجية وتكون بعض الأصباغ ذائبة في الماء عند احتوائها على مجموعة واحدة من حامض السلفونيك (SOH) أو أكثر، كما يمكن أيضاً أن تصنف هذه الأصباغ حسب طريقة الاستعمال إلى أصباغ مباشرة وأصباغ مثبتة وأصباغ مظهرة (15-17)، وفي مجال الكيمياء اللاعضوية يوجد عدة أساليب لتصنيف مركبات الأزو ذات الأهمية البالغة سنتناولها بالتفصيل الآتي :-

اعتماداً على ارتباط المجموعة الفعالة الجسرية بمجاميع عديدة

Aliphatic Azo Compound

ا- مركبات الأزو الأليفاتية

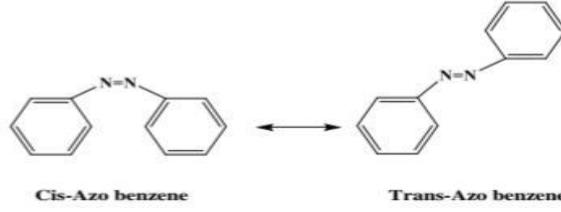
وهي مركبات ترتبط فيها المجموعة الجسرية بمجاميع عديدة ومختلفة اليفاتية (R-N-N-H)، فقد ترتبط مجموعة اليفاتية واحدة أو اثنتين من الطرفين للمجموعة الجسرية، وتسمى هذه المركبات أصباغ الأزو الأليفاتية، ويعد هذا النوع من المركبات من أشهر أنواع الأصباغ المعروفة والتي لا توجد في المنتجات الطبيعية (18)، وتعد هذه الأصباغ ومعقداتها الفلزية قليلة الانتشار والاستعمال وذلك لعدم ثباتها وتفككها السريع إلى الهيدروكربون والنيتروجين (19)، و يعتبر المركب اثلين كلايكول أزو المتعدد مثلاً على هذا النوع من المركبات و الموضحة صيغته التركيبية في أدناه (20):



Armatic Azo Compoundso

ب - مركبات الأزو الأروماتية

يمثل هذا الصنف ضمن المركبات التي تكون فيها المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو الأروماتية (Ar-N-N-Ar) فتسمى عندئذ أصباغ الأزو الأروماتية، ومن أحسن أمثلتها وأبسطها مركب الأزو بنزين ((2) Azo benzene) الذي يمتلك صيغتي السيز و الترانس وفيها تقع حلقتا البنزين للشبيه سبز خارج المستوي لذرتي النيتروجين ويعود السبب إلى التأثيرات الفراغية التي تمنع وقوع الحلقتين في المستوي نفسه والذي سيؤدي بالنتيجة إلى منع حدوث الرنين بالشكل المتوقع (22)، وكما موضح في الصيغ التركيبية أدناه :



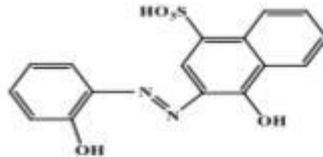
أما تسمية مركبات أصباغ الأزو الأروماتية (Ar-NN-Ar) فهناك تسمية كيميائية خاصة لكل مركب استناداً إلى أنظمة التسمية في المركبات العضوية المختلفة حيث هنالك عدة طرق منها إعطاء موقع وتسمية للمجموعة (Ar-NN) و ذلك بذكر موقع مجموعة الارتباط (Ar-NN-) بجذر الأريل (Ar)، ثم فتح قوس وإعطاء رقم موقع ارتباط جذر الأريل (Ar) بمجموعة الأزو وذكر اسم مجموعة جذر الأريل (Ar) بعد ذلك ذكر كلمة (azo) والتي تمثل المجموعة (=) بعدها يتم غلق القوس وأخيراً ذكر الاسم التجاري الشائع أو العلمي للمجموعة الأريل (Ar) ، ونتيجة لكثرة أصباغ الأزو الأروماتية وتنوعها وما تملكه من إطالة في التسمية فسهولة التداول بها تم ذكر صيغة مختصرة لاسم مركب الأزو الأروماتي تمثل احرفاً مشتقة من اسم هذا المركب فظهرت مختصرات كثيرة لأسماء هذه المركبات العديدة (23) ، ويعتبر هذا النوع من الأصباغ واسع الانتشار و ذلك لاستقراريتها العالية واستخداماتها المتعددة في شتى مجالات الحياة .

اعتماداً على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبها :-

Mono Azo Compounds

أ مركبات أحادية الأزو

هي مركبات تحتوي على مجموعة أزو واحدة ضمن تركيبها يمكن من خلالها التناسق مع بعض الأيونات الفلزية عن طريق إحدى ذرتي النتروجين للمجموعة وبذلك تسلك هذه المركبات سلوك ليكاندات أحادية السن كما في مركب الأزو بنزين، أما إذا احتوى المركب على مجاميع معوضه واهبة للإلكترونات أو على حلقات غير متجانسة تحتوي على ذرات هجينة يمكنها التناسق عن طريق أزواجها الإلكترونية غير المشاركة فعندها يمكن أن تصنف إلى ليكاندات ثنائية السن أو إلى ثلاثية السن كما في مركب 2-21 - هيدروكسي قتل أزو 1 - 1 نفثول 4-4- حامض الكبريتيك (24) والموضح صيغته التركيبية في أدناه:

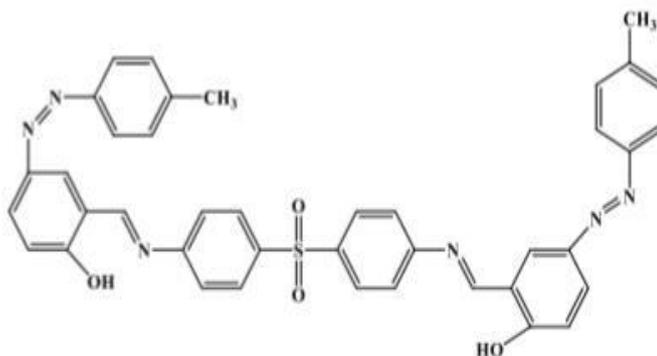


2-[2- Hydroxy phenyl azo]-1-naphthol-4-sulphonic acid

Bis Azo Compounds

ب مركبات ثنائية الأزو

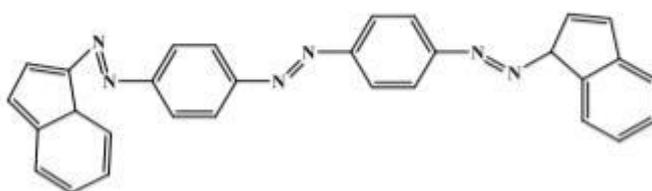
يضم هذا النوع المركبات التي تحتوي على مجموعتي أزو تربطان على اطرافهما حلقات متجانسة أو غير متجانسة إذ يختلف الليكاند في طبيعته اعتماداً على نوع الحلقات وطبيعة الذرات المانحة أو المجاميع المعوضه على جوانب مجاميع الأزو الجسرية كما في مركب 2 (4-4-2- هيدروكسي - 5- بارا - توليل - توليل أزو بنزلدين امينو بنزين سلفونيل فنيل امينو) مثل - 4- بارا - توليل أزو فينول (25) والموضحة صيغته التركيبية في أدناه :-



2-[(4-{4-[(2-Hydroxy-5-p-tolyl azo benzylidene)amino]phenyl}benzenesulfonyl)phenylimino]methyl]-4-p-tolylazo phenol

ج مركبات ثلاثية الأزو Tris Azo Compounds

تشمل مركبات الأزو التي تحتوي في تركيبها على ثلاث مجاميع أزو جسرية ترتبط فيما بينها بحلقات أروماتية مختلفة وهي تحتوي على معوضات حامضية أو قاعدية كما تتباين مواقع التعويض في هذه المعوضات على الحلقات الأروماتية (20) كما في مركب (21) ثنائي (4) (E) - ايزولين - 1 - يلدا يا يزينل فنيل (داي أزين المبين في الصيغة الآتية:

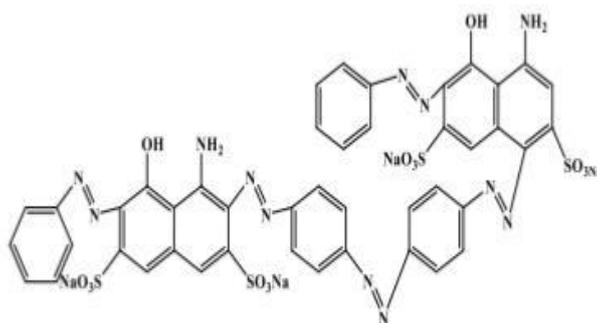


(E)-1,2-Bis(4-[(E)-azulen-1-yl]diazenyl)phenyl diazene

Poly Azo Compounds

مركبات متعددة الأزو

هذا النوع من المركبات يمكن أن يحتوي على أربعة أو أكثر من مجاميع أزو جسرية تربط فيما بينها حلقات أروماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضه متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية الحامضية أو القاعدية كما قد تختلف هذه المجاميع في مواقع تعويضها على الحلقات ولهذا السبب يصعب تسمية هكذا مركبات ، والمركب الآتي يحتوي على خمس مجاميع أزو (7) (Penta azo) كما موضح في الصبغة (99) الخضراء المباشرة المبينة في أدناه :



Direct Green 99

الفصل الثاني

الجزء العملي
2-2- الأجهزة المستعملة

تم استعمال الاجهزة المدرجة في الجدول (2-2).

جدول (22) الأجهزة المستعملة في الدراسة الحالية

Company, Source	Model	Instrument	No
Shimadzu Japan	UV-1650	UV-Visible Spectrophotometer	1
Shimadzu Japan	FT.IR8000 Series	IR Spectrophotometer	2
Sartorius Ag Gottingen, Germany	BL 210S	Electronic Balance	3
Hanna, Romania	211-Instrument	pH - meter	4
Labtech , Korea	LMS-1003	Hot- Plate	5
Labtech , Korea	Memort	Oven	6
	LDO- 080N		
Stuart	Melting point/SMP	Melting point apparatus	7
Optima , Japan	WB 710M	Water Bath	8

المواد الكيميائية المستخدمة

2- امينوفينول

HCl

نترات الصوديوم

ايتانول

فينول

هيدرواوكسيد الصوديوم

2-3- تحضير الليكاند

يذاب 2 gm0.1 مادة 2 امينوفينول في مزيج مكون من ml3 حامض HCL مع ml5 ماء مقطر مع ml10 ايتانول ويضع هذا المحلول في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة . بعد ذلك يذاب gm0.69 من نثريت الصوديوم في ml20 ماء ويضع المحلول في حمام ثلجي لمدة

نصف ساعة .

ثم يذاب gm0.09 من الفينول في ml100 ايتانول وهذا المزيج يضع في حمام ثلجي لمدة نصف ساعة وبعد ذلك يذاب gm2.5 من هيدروكسيد الصوديوم في ml50 ماء ويضع المزيج

Preparation of Buffer Solutions

في حمام ثلجي .

2-4- تحضير المحاليل المنظمة:

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01) مولاري من إذابة 0.7708 غرام من خلات الأمونيوم في 1 لتر من الماء المقطر وتم الحصول على الدالة الحامضية المطلوبة من خلال إضافة محلول الأمونيا المركزة أو حامض الخليك المركز إلى محلول خلات الأمونيوم أعلاه قبل

Preparation of Buffer Solutions

2-4- تحضير المحاليل المنظمة

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01) مولاري من إذابة 0.7708 غرام من خلات الأمونيوم في 1 لتر من الماء المقطر وتم الحصول على الدالة الحامضية المطلوبة من خلال إضافة محلول الأمونيا المركزة أو حامض الخليك المركز إلى محلول خلات الأمونيوم أعلاه قبل إكمال الحجم وقد حضرت هذه المحاليل في مدى من الدالة الحامضية pH تتراوح ما بين 94 أن المحلول المنظم لخلات الأمونيوم المستخدم لإذابة الأيونات الفلزية فيعتبر من المحاليل الجيدة (94) بالمقارنة مع المحاليل المنظمة الأخرى مثل خلات الصوديوم وثنائي فتالات والسترات إذ يوفر المحلول المنظم الجيد نسبة استخلاص عالية للمعادن المحضرة من محاليله.

Preparation of Metal Salts Solution

2- تحضير محاليل أملاح الفلزات

حضرت محاليل املاح كلوريدات فلزات الكوبلت (11) النيكل (II) ، النحاس (II) والزنك (II) وذلك من اذابة الوزن المطلوب من كل ملح فلزي في المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة 2-4 وبتركيز 0.001 مولاري. تم اختيار أملاح الأيونات الفلزية عالية النقاوة لتحضير محاليلها ومحاليل معقداتها مع الليكاند وروعي اختيار الأيون السالب لتلاقي حدوث التداخلات الطيفية وقد رجحت الكلوريدات على غيرها من الأيونات السالبة الأخرى مثل النترات والبروميديات (95) لكونها أكثر ذوباناً. كما أخذ بنظر الاعتبار أثناء تحضير محاليل المزج أن تكون هذه المحاليل رائقة وخالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تؤدي إلى انعكاس الضوء أو امتصاصه أو تشتته أثناء القياس الطيفي.

Preparation of Ligand Sol -ution

2-6- تحضير محلول الليكاند

حضر محلول الليكاند من اذابة الوزن المطلوب من الليكاند (L1) في الايثانول وبتركيز مماثل لتركيز املاح الفلزات المحضرة في الفقرة 2-5

Preparation of Standard Solution

2- تحضير محاليل القياس الطيفي

الغرض إجراء القياس الطيفي لمحاليل أيونات الفلزات مع الليكاند BIAHQ قيد الدراسة تم مزج محلول ملحل فلز من الفلزات قيد الدراسة مع ما يقابله من نفس الحجم والتركيز من محلول الليكاند عند الـ pH المحددة من ضمن مدى الـ pH والتركيز المذكورين في الفقرتين 2-5 و 2 ولغرض حساب نسبة الفلز : الليكاند [ML]، فقد قيست الامتصاصية المولارية لمجموعة من محاليل مزج الفلز والليكاند المحضرة عند التركيز (0.001) إذ أحتوت هذه المحاليل على كمية ثابتة من إحدى المكونتين مكونة محلول ملح الفلز) مع كميات متغيرة من المكونة الثانية مكونة محلول الليكاند) حيث تم مزج 1 مل من محلول ملح كل فلز بتركيز معين مع حجوم متغيرة من محلول الليكاند تتراوح ما بين 0.25 - 3.5 مل من التركيز نفسه من محلول الليكاند وبفارق مقداره 0.25 مل بين محلول وآخر. ومن رسم الخطوط البيانية بين النسبة المولية للفلز : الليكاند على الإحداثي السيني والامتصاصية على الإحداثي الصادي تم الحصول على النسبة المولية في محاليل المعقدات، وسنتطرق إلى ذلك بشيء من التفصيل لاحقاً.

2-8- تحضير المعقدات الفلزية الصلبة Preparation of Metal Solid Complexes

حضرت المعقدات الفلزية الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلي التي تم التوصل إليها من تركيز ودالة حامضية ونسبة مولية والتي تم إيرادها في الفقرة 2- وببين الجدول 2-3 بعضاً من الخصائص الفيزيائية لهذه المعقدات.

2- تحضير معقدات الأيونات الفلزية مع الليكاند (1) :-

2-2-1- تحضير معقد الكوبلت (II) $[CO(C_{16}H_{10}N_5O)_2] C_{11}H_{20}O$

حضر المعقد بنسبة مولية 2:1 M: وذلك من اضافة 0.289 غم (0.001) مول من الليكاند المذاب في 50 مل من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.118 غم (0.0005) مول من كلوريد الكوبلت (11) السداسي الماء المذاب في 20 مل في المحلول المنظم عند 21

الدالة الحامضية 6.5 حيث تغير اللون عند لحظة المزج الى البني بعدها سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م بعدها تكون راسب بني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللاأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لازالة المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته.

2-3-2- تحضير معقد الزنك (II) $[Zn(C_{16}H_{10}N_2O)_2] 21.H_2O$

حضر المعقد بنسبة مولية 2:1 [L: M] وذلك من اضافة 0.289 غم (0.001) مول من الليكاند المذاب في 50 مل من الايثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى 0.068 غم (0.0005) مول من كلوريد الزنك (II) المذاب في 20 مل في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية pH 7.5 حيث تغير اللون عند لحظة المزج الى الارجواني بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 60 م بعدها تكون راسب ارجواني رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللاأيوني ثم بكمية قليلة من الايثانول وذلك لازالة المواد العضوية غير المتفاعلة واعيدت بلورته.

جدول (2) - (3) بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند (L1) ومعقداته الفلزية مع النسب المولية

النسبة المولية	pH	درجة الانصهار °م	اللون	الصيغة الجزيئية
-	6	238.240	أحمر غامق	$C_{16}H_{11}N_5O = L1$
2:1	6.5	262	بنى	$[Co(L1)_2]. Cl. H_2O$
2:1	7.5	258	أرجواني	$[Zn(L1)_2]. H_2O$

10-2- القياسات الطيفية للمعقدات

شخصت المعقدات المحضرة بواسطة أجهزة قياس الأطياف الالكترونية UV-Vis ومطيافية الاشعة تحت الحمراء FT IR وجرى تسجيل أطياف ال IR لهذه المعقدات على شكل اقراص صلبة مع بروميد البوتاسيوم عند المدى 4000-400 سم واجريت قياسات أطياف UV-Vis المحاليل المعقدات المحضرة و المذابة في الايثانول بتركيز 1×10^{-4} مولاري باستعمال خلايا من الكوارتز ذات طول مسار ضوئي اسم حيث تم تحديد الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم max الذي يمثل أعلى امتصاصية ، كما أجريت مطيافية الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي H-NMR لليكاند BIAHQ باستخدام TMS

الفصل الثالث

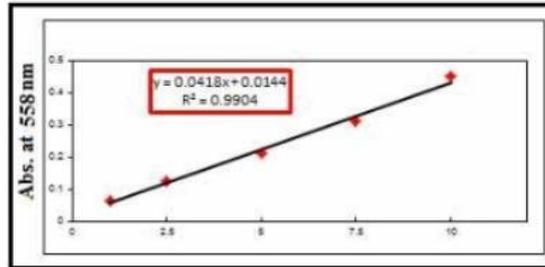
المناقشه

1-3 منحنيات المعايرة :

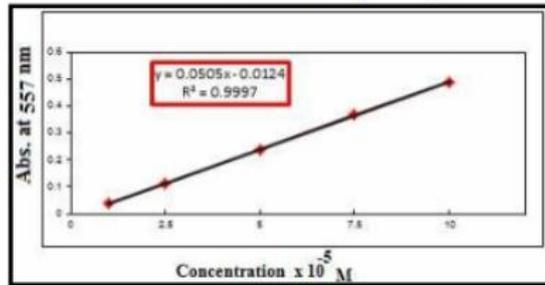
تم تعيين منحنيات المعايرة التي تمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز للمعقدات قيد الدراسة من خلال تحضير محاليل انحصرت تراكيزها بين (101) - 101 مولاري لكل معقد وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل منها باستعمال الايثانول بوصفه محلولاً مقارناً والأشكال (1-3) الى (32)

توضح منحنيات المعايرة للمعقدات Cu(II) Ni(II) Co(II) و Zn(II) .

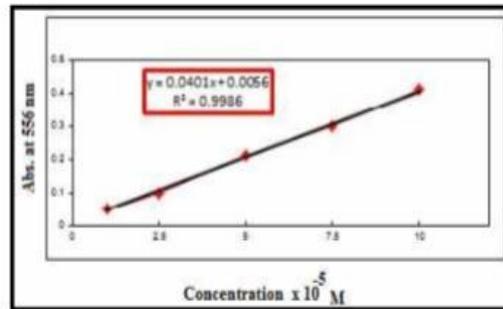
شكل (3-1): منحنى المعايرة للمعدن $[\text{Co}(\text{L})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 298 K و pH = 6.5 وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^2$



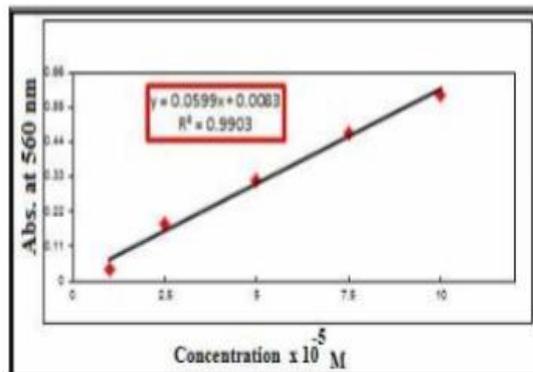
شكل (3-2): منحنى المعايرة للمعدن $[\text{Ni}(\text{L})_2]\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 298 K و pH = 7.5 وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^2$



شكل (3-3): منحنى المعايرة للمعدن $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ عند درجة حرارة 298 K و pH = 6.5 وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^2$



شكل (3-4): منحنى المعايرة للمعدن $[\text{Zn}(\text{L})_2]\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 298 K و pH = 7.5 وشدة الضوء $5 \times 10^5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^2$



تعيين ثابت سرعة التفكك الضوئي k_a

تم تعيين ثابت السرعة لتفكك المعقدات با بوساطة معادلة سرعة التفاعل من الرتبة الأولى (97):

إذ إن A امتصاصية المعقد قبل التشعيع : امتصاصية المعقد عند زمن تشعيع ما لا نهاية min

3-3 تأثير شدة الضوء :

حضرت أربعة محاليل لكل من المعقدات الأربع مع تغيير المسافة بين الخلية الحاوية على النموذج ومصدر الإشعاع، وشعع 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى التركيز، درجة الحرارة والذالة الحامضية ثابتة، وكانت المسافات تنحصر بين (5-12.5) سم ثم قيست الامتصاصية ضمن مدد زمنية مختلفة وهي 60301 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

4-3- تأثير درجة الحرارة :

حضرت أربعة محاليل لكل من المعقدات الأربع وبدرجات حرارة مختلفة تنحصر بين 303288 كلفن وشعع 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى شدة الضوء، التركيز والذالة الحامضية ثابتة ، ثم قيست الامتصاصية ضمن مدد زمنية مختلفة وهي 60301550 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

5-3 تأثير الذالة الحامضية :

حضرت أربعة محاليل مختلفة الحامضية لكل من المعقدات الأربع باستعمال قيم مختلفة من pH تنحصر بين (93) ، إذ تم استعمال كل من محلولي هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولاري وحامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مولاري للحصول على قيم pH المطلوبة وشعع 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى شدة الضوء، درجة الحرارة والتركيز ثابتة، ثم قيست الامتصاصية ضمن مدد زمنية مختلفة وهي 603015.50 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

6-3 تأثير المذيب :

حضرت أربعة محاليل لكل معقد باستعمال اربعة مذيبات قطبية مختلفة وهي الميثانول، الايثانول الأيزوبروبانول والبيوتانول وشعع 3.5 مل من كل تركيز باستعمال منظومة التشعيع ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى التركيز ، شدة الضوء، درجة الحرارة والذالة الحامضية ثابتة، ثم قيست الامتصاصية ضمن مدد زمنية مختلفة وهي 600 دقيقة عند الطول الموجي الأعظم المحدد لكل معقد.

المصادر والمراجع

1. Zhu Q-L, Xu Q. Immobilization of Ultrafine Metal Nanoparticles to High-Surface-Area Materials and Their Catalytic Applications. Chem. 2016;1(2):220-245.
2. Albukhaty S, Naderi-Manesh H, Tiraihi T, Sakhi Jabir M. Polyl-lysine-coated superparamagnetic nanoparticles: a novel method for the transfection of pro-BDNF into neural stem cells. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology. 2018;46(sup3):125-132.
3. Abdelmigid HM, Morsi MM, Hussien NA, Alyamani AA, Alhuthal NA, Albukhaty S. Green Synthesis of PhosphorousContaining Hydroxyapatite Nanoparticles (nHAP) as a Novel Nano-Fertilizer: Preliminary Assessment on Pomegranate (*Punica granatum L.*). Nanomaterials. 2022;12(9):1527.
4. Albukhaty S, Al-Bayati L, Al-Karagoly H, Al-Musawi S. Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticles and in vitro investigation of their cytotoxicity and antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Anim Biotechnol. 2020;33(5):864-870.
5. Mahmood RI, Kadhim AA, Ibraheem S, Albukhaty S, Mohammed-Salih HS, Abbas RH, et al. Biosynthesis of copper oxide nanoparticles mediated *Annona muricata* as cytotoxic and apoptosis inducer factor in breast cancer cell lines. Sci Rep. 2022;12(1)
- Jihad MA, Noon FTM, Jabir MS, Albukhaty S, AlMalki FA, Alyamani AA, Polyethylene Glycol Functionalized Graphene Carbon Nanoparticles Loaded with *Nigella sativa* Extract A Smart Antibacterial Therapeutic Drug Delivery System. Molecules. 2021;26(11)-3067,
7. Al Kaabi WI, Albukhaty S, Al Fartsy AIM, Al-Karagoly 100, Al-Musawi S, Sulaiman GM, et al. Development of *Inula graveolens (L)* Plant Extract

Electrospun/Polycaprolactone Nanofibers: A Novel Material for Biomedical Application. *Applied Sciences*. 2021;11(21828)

Wilemsen L, Wichern, Xu M, Van Hoof, Van Dooremalet C, Van Amerongen A, et al. Bensing Chlorpyrifos in Environmental Water Samples by a Newly Developed Carbon Nanoparticle-Based Indirect Lateral Flow Assay Biosensors 202212(9):725

Jabir M. Sahib Ut, Tagi 2, Tahu A, Solaiman G, Albulhaty S et al. Linalool Loaded Glutathione Modified Gold Nanoparticles Cojugated with CALNN Peptide as Apoptosis Inducer and NF- κ B Translocation Inhibitor in SKOV-3 Cells *International Journal of Nanomedicine*. 2020 Volume 1559025-0047

Ramani L, Marken Sillanpää M, Amin M, Ortlu CM, Siftanpal Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring TAC, *Trends Anal Chem* 2011;30(11):1704-1715

11. Bhashan K5, Sulaiman GM, Abdulameer FA, Albukhats S, Ibrahim MA, Al-Muhimeed T Antibacterial Activity of NO Nanoparticles Prepared by One Step Laser Ablation in Liquid *Applied Sciences* 2021;11(10):4623

12. Jafari Eskandari M, Hasanzadeh i. Size-controlled synthesis of FeO₂ magnetic nanoparticles via alternating magnetic field and ultrasonic-assisted chemical coprecipitation. *Materials Science and Engineering* 8 2021;266:115050 13. All Dheyab M. Arit AA, Jameel MS. *Recent Advances i*

Inorganic Nanomaterials Synthesis Using Sonochemistry: A Comprehensive Review on Iron Oxide, Gold and Iron Oxide Coated Gold Nanoparticles *Molecules* 2021;26(9):2453

14. Arya 5, Mahajan P, Mahajan 5, Khosla A, Dutt R, Gupta V, et al. Review- Influence of Processing Parameters to Control Morphology and Optical Properties of Sol-Gel Synthesized ZnO Nanoparticles. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2021 10(2):023002

15. Gupta Samiti, Che 1, Prakash 1 Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic compounds. *Materials Today Chemistry* 3001:20 100428

16. Tu 5 Dong X, Zhao P, Lua 2, Sun Z, Yang X, et al. Decoupled temperature and pressure hydrothermal synthesis of carbon nanotube spheres of cellulose. *Nature Communications* 2022;13(1) 17. Zuo & W. Wox Wang 5. Dung Q. Huong M. *Recent*

Advances the Synthesis, Surface Modifications, and Applications of Core Shell Magnetic Mesoporous Silica Nanospheres. *Chemistry* 2020:15(8):12:46-1265 Asian Journal.

18. Li K, de Rancourt de Mimèrand Jin XY, Guo J. Metal Oxide (2) and TO) and Fe-flesified Metal-Organic-Framework Nanoparticles on 30-Printed Practical Polymer Surfaces and Photocatalytic Degradation of Organic Pulutares. *ACS Applied Rano Material* 2020:3(3):2830-2645

29. Mesoporous WO, TO, Nanocomposites Photocatalyst for Rapid Degradation of Methylene Blue in Aqueous Medium. *International Journal of Engineering* 2019:32(10)

20. Hanh N, Van Thuan D, Khai NM, Thuy PI, Hang TTM, VV NH, et al. Synthesis of Co,D coated on N,5 doped TiO₂ for novel photocatalytic degradation of toxic organic pollutant in aqueous environment. *Ceram* 21616 202046(13) 21610-

21. Cardoso ME, Cardoso RMF, da Silva IGE. Advanced Oxidation Processes Coupled with Nanomaterials for Water Treatment. *Nanomaterials* 2021:11(8)2045

22. Katian M. Advanced oxidation processes and nanomaterials review *Cleaner Engineering and Technology* 2021:2:100000

23. Oturan MA, Aaron J-1 Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications A Review *Crit e Emran Sci Technol.* 2014;44(23):2577-2541

24. Augugilars V, Litter M, Pamisano, Saria. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and

physical operations. A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C. Photochemistry Reviews* 2006/7(4):127-144

25. W. Zheng S, Chen Q. Cao B. A new method for surface modification of TiO₂/A0 nanocomposts with enhanced anti-friction properties. *Materials Chemistry and Physics* 2012, 134(1):38-42.

26. Mahata S, Mahato 55, Nandi MM, Mondai B. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isapropoxide solution. *AIP Conf Phoc: AP: 2012*

27. Michalovski A. Patzke GR. Hydrothermal Synthesis of Molybdenum Oxide-Based Materials: Strategy and Structural Chemistry. *Chemistry A European Journal*. 2006, 12(36):9122-9134

28. Abate S. Metrahitu C. Giglia E. Dearsola F, Bensaid S. Perathoner S. et al. Catalytic Performance of Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, Composite Oxide Supported Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016;55(16):4451-4460

29. Du, Zhou L, Liu Z, Guo Z, Wang X, Lei. Designed formation of mesoscopic order of ionic liquid-based macroporous Mo/TiO₂ materials for high-performance oxidative desulfurization. *Chem Eng J*. 2020-387-124056