



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة البصرة
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء



تحضير وتشخيص ودراسة بایلوجیة لمعقدات النحاس (I) والکوبلت (II) مع صبغات ازوية مشتقة من 4- هیدروکسی کیومارین

رسالة مقدمة إلى
مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة البصرة
وهي جزء من متطلبات شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالبة

تضامن صباح يونس

بكالوريوس كيمياء / 1999

بإشراف

أ. د. طارق علي فهد

2022 م

ـ 1443

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَمَن يَتَقَبَّلْهُ يَجْعَلْهُ مَخْرَجًا (2) وَيَرْزُقُهُ مِنْ
حَيْثُ لَا يَحْتَسِبُ (3) وَمَن يَتَوَكَّلْ عَلَى اللَّهِ فَهُوَ
حَسْبُهُ (4) إِنَّ اللَّهَ بِالْعِلْمِ أَمْرٍ قَدْ جَعَلَ اللَّهُ لِكُلِّ
شَيْءٍ قَدْرًا (5)

صدق الله العلي العظيم

(الطلاق، آية 15)

الاهداء

الهي انت الذي خلقتني وصورتني وهديتني لشرع الایمان
الهي انت الذي اطعمتني و سقيتني من غير كسب كان بالحسنان
الهي انت الذي اويتني وجبرتني وستررتني وغمرتني بالفضل والاحسان
فيحق حكمتك التي اتيتني حتى شدلت علي بالنور والایمان
لأسبحناك بكرهً وعشيهً و لأنكرنك بالغدو والاصال
والى اشرف الخلق سيدنا محمد (صلى الله عليه وعلى الة الطيبين الطاهرين)
الى بؤرة النور الى من روض الصعب لأجل
الى من تفطر قلبه عليّ بعد محنتي
الى من كان دائماً لي السند والامان
الى من كان يمسح دمعتي ويخفف عن همي ويزيدني ثقة وقوة لكي اوصل لأجل اولادي
الى الروح الطاهرة الى روح زوجي الحبيب
الى الروح التي لطالما تمنيت بقائهما معنا انا و اولادي الى روح زوجي وايو اولادي
الى فلذات اكبادي اولادي وبالاخص براعمي الصغار الذين لطالما تمنيت لكم الصحة والسلامة

اهديكم ثمرة جهدي هذا

تضامن

شكر و عرفان

أبداً ولا بشك الله عز وجل فهو سبحانه وحده المستحق لكل شكر صاحب العطا والكرمه
والصلوة والسلام على سيد المرسلين النبي الأمين محمد و على الله وصحبه الطيبين الطاهرين .

اتشرف وانا اهلي رسالتي هذه بفضل من الله ان اقدم بجزيل شكري وفائق تقديرى من علمى
أصول البحث العلمي وكان لي السند طيلة مدة اجاز البحث الاستئر الدكتور طارق علي الفهد لما
بذلها من جهد مخلص و توجيهات علمية فجزاها الله عنى خيرا الجزاء .

واشكر عمادة كلية الشريعة للعلوم الصوفية ورئاسته قسم الكيمياء لتفويير مسئلزات البحث، والى
كل الاساتذة والموظفين وطلاب الدراسات العليا كافة، والى كل من ساندنى وعلمى ولو حفظاً لهم
مني بجزيل الشكر والتقدير .

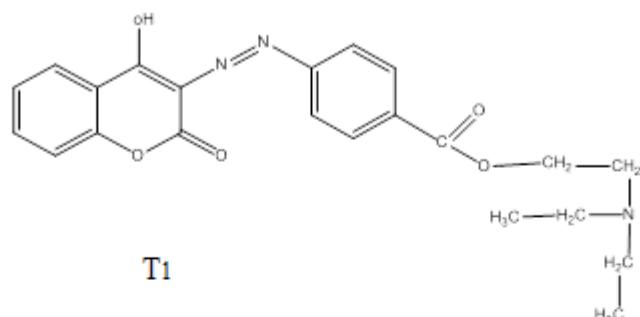
واقدم شكري الى من يهنى القلب بوجودهم وتسقى النفس برؤيهما فاخواتي فاخص بالذكر
أخي علي الذي طالما ساندنى .

الباحثة

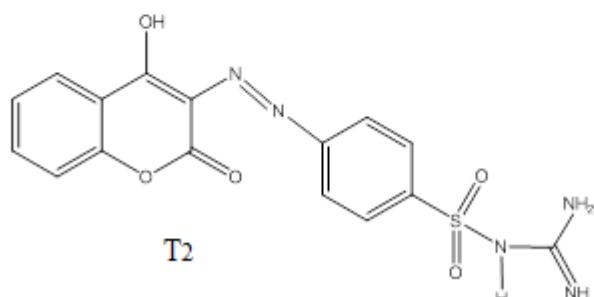
الخلاصة

نظراً لأهمية مركبات الازو و معقاداتها الفلزية في جميع مجالات الحياة وتطبيقاتها المتعددة فقد حضر مركبان أزويان و معقاداتها مع النحاس والكوبالت و تضمنت الدراسة ثلاثة محاور :

المحور الاول : تضمن تحضير صبغتين ازو جديدة مشتقة من (4-hydroxy cumarine) مع كل من البروکائين و رمزاً للصيغة الاولى بالرمز T_1 , ومع السلفاكواندين و رمزاً للصيغة الثانية بالرمز T_2 والصيغة التركيبية والاسم العلمي للصبغتين موضحة كالتالي :



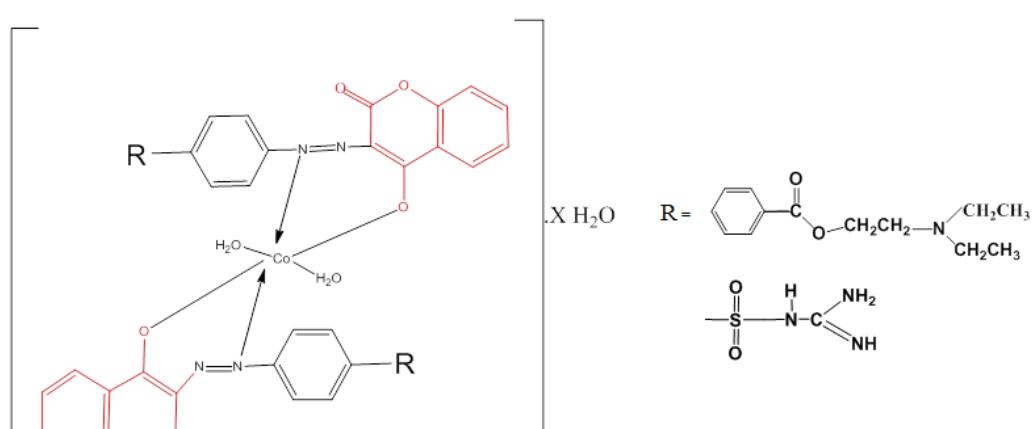
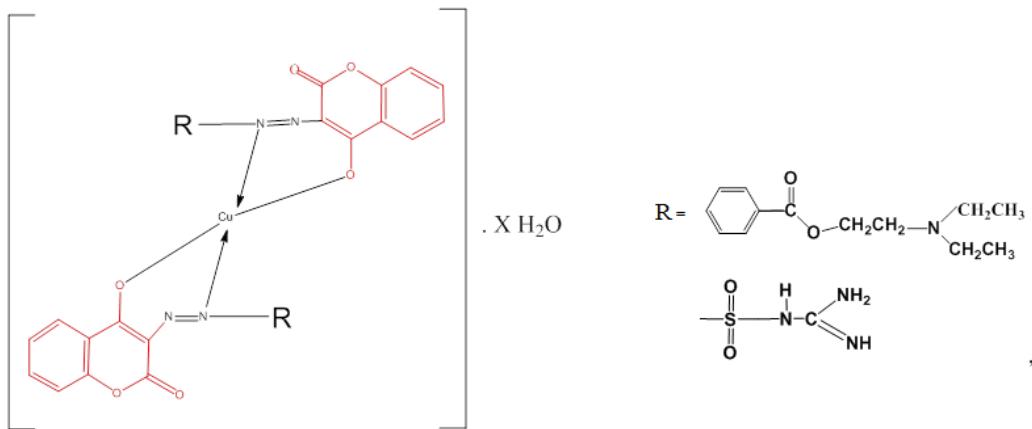
(Z)-4-hydroxy-3-(*p*-tolylidazényl)-2*H*-chromen-2-one 3-(diethylamino)propyl formate



N-carbamimidoyl-4-((4-hydroxy-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)diazenyl)benzenesulfonamide

تحضير معقادات هذه الليكандات مع فلزي النحاس والكوبالت الثنائي على التوالي حيث تم تحضير معقاداتها بنسبة 1:2 اي ما يعادل نسبة واحد فلز الى اثنين ليكاند . وقد تم تشخيص الليكандات بتقنية التحلل الدقيق للعناصر (C.H.N) وقد بينت نتائج التحليل التوافق الكبير بين النسب المحسوبة نظرياً والمستحصلة عملياً مما اعطى دعماً للصيغة الجزيئية المقترحة وشخصت ايضاً باستعمال تقنية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) وفيه ظهرت اهم الاشارات المتوقعة لبروتونات المجاميع الرئيسية المكونة للصبغتين وابضاً باستعمال تقنية ($^{13}\text{C NMR}$) للصبغتين المحضرة والتي دعمت الصيغة التركيبية لهما ، واستخدام تقنية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) اذ تم تشخيص اهم المجاميع الفعالة الموجودة في الصبغتين .

المحور الثاني : تضمن تشخيص المعقادات حساب نسبة مولات الليكанд اولا ومن ثم حساب نسبة مولات الفلز، وتم دراسة السلوك التناسقي لهذه الليكандات مع الفلزين (النحاس والكوبالت). تم تشخيص هذه المعقادات بقنية (FT-IR) حيث اظهرت قراءات المعقادات تغيرا واضحا في تردد مجموعة الازو (N=N) تغيرا واضحا في الشدة والموقع عن ما كانت عليه في حالة اطيف الليكандات الحرة نتيجة لاشتراكهما في عملية التناسق كذلك بينت اطيفات المعقادات ظهور حزم جديدة في المنطقة المحسورة بين cm^{-1} (490-580) والتي تعود إلى ترددات (M-O) (M--N). وايضا تقنية التحلل الحراري التي منها نستطيع معرفة التركيب الكيميائي للمعقادات بحيث ان كل عملية تحلل حراري هي في نفس الوقت عملية فقدان جزء من تركيب المعقاد، وتقنية التوصيلية الكهربائية والتي اوضحت عدم امتلاك جميع المعقادات الفلزية الصفة الايونية . وتضمنت الدراسة تقييم الصفات المغناطيسية للمعقادات المحضرة وقد اظهرت النتائج ان جميع المعقادات ذات صفات بارا مغناطيسية ، واخيرا ممكن توقع اشكال المعقادات الاربعة المحضرة .



المحور الثالث : تمت دراسة النشاط البيولوجي للبيكانيات المحضره باستخدام بكثيريا موجبة كرام وسالبة كرام *E.coli* , *S.aureus* ، لأهميتها في المجال الطبي وتسببها للعديد من الأمراض ، ومقارنتها بالمضادات البكتيرية القياسية هي cefoperazone و vancomycin . تم تقييم السمية الخلوية لهذه البيكانيات وأنظهرت عدم تسممها على خلايا الدم الحمراء مقارنة بالمركبات القياسية مثل سيانيد الصوديوم. كما تمت دراسة نشاط هذه البيكانيات ضد خلايا سرطان الثدي البشرية (MCF-7) .

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
2	التركيب العام لمركبات الازو	1-1
3	بعض عاقير الازو الاولية	1-2
3	التركيب الكيميائي للمركب-4-[2,4-((prontosil diaminophenyl)diaz恒y]benzenesulfonamide]	1-3
4	التركيب الكيميائي للصبغتين 1-[(2-nitrophene)diazenyl] و N-(4-methoxyphenyl) methanamine Naphthalen-2-ol	1-4
5	التراكيب الكيميائية لبعض مركبات الازو متاجسة الحلقة	1-5
6	ميكانيكية تحضير الازو بالطريقة الغير متناظر	1-6
7	التفاعل العام لتحضير الازو بطريقة الطحن	1-7
7	تفاعل طريقة الازدواج بين 2 - هيدرازينوم بريميدين و النفلول	1-8
8	التركيب الكيميائي للكيومارين	1-9
9	التركيب الكيميائي للمركب 2-(diethylamino)ethyl 4-aminobenzoate	1-10
9	التركيب الكيميائي للمركب Sulphon amide	1-11
10	التركيب الكيميائي للبيكند 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol	1-12
11	ليكند احادي السن	1-13
11	معقدات البيكند imidazo (3-iodo phenyl azo)-4,5-diphen	1-14
12	التركيب الكيميائي للصبغة 6-NO ₂ BTADI	1-15
12	معقدات البيكند 4--hydroxy-6- 2-(2'-hydroxy naphthalazo) methyl-1,3-pyrimidine	1-16
13	معقدات البيكند 2-[1-(2-Hydroxy-5-methyl phenyl)azo]-4,5- diphenyl imidazole	1-17
13	معقدات ليكند فيه نوع التلاسق (N,N,N)	1-18
17	التركيب الكيميائي للكاشف 2,3-Dichloro-5,6-dicyaino-benzoquinone	1-19
18	التركيب الكيميائي للكاشف N-{{2-Pyridine-2-azo-5-Hydroxyl}Phenyl}-4-Methoxybenzilidenimine	1-20
19	التركيب الكيميائي للصبغة 4-((2-methoxyphenyl)diaz恒y)naphthalene-1,5-diol	1-21
19	التركيب الكيميائي للصبغة (E)-4-((8-hydroxyquinolin-5-yl)-1,5-diol	1-22

قائمة

الاشكال

	dimethyl-2-phenylpyrazolidin-3-one	
الصفحة	العنوان	الشكل
20	التركيب الكيميائي للصبغة -3-(3-((E)-2-hydroxy-5-nitrophenyl)diazenyl)benzoate	1-23
20	التركيب الكيميائي للصبغة Fazadinium Bromide	1-24
20	التركيب الكيميائي للصبغة 2-Diacetyl amino-3,4-Dimethyl azo Benzene	1-25
21	التركيب الكيميائي للصبغة 1-(4-Methylphenylazo)-2-naphthol	1-26
21	التركيب الكيميائي للصبغة 3-hydroxy-3-(4-methylphenyl)-1-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)	1-27
21	التركيب الكيميائي للصبغة {4[(carboxy 4-[(E)- methyl]carbamoyl]phenyl] diazenyl] phthalic acid	1-28
22	التركيب الكيميائي للصبغة - sodium5-((3-sulfonatonaphthalen-1-naphthalene-2-sulfonate yl)diazenyl)	1-29
22	التركيب الكيميائي للصبغة 2-[(4-Quinaldine)Azo]-imidazole	1-30
23	التركيب الكيميائي للصبغة 1-(6-purin azo)-2-naphthyl amine	1-31
23	التركيب الكيميائي للصبغة 2-[p(5-methyl-3-oxazolesulphamyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole	1-32
24	التركيب الكيميائي للصبغة 4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzensulfonic acid	1-33
24	التركيب الكيميائي للصبغة Tropaeolin	1-34
24	التركيب الكيميائي للصبغة β Nephthol violet	1-35
29	نقاول تحضير الليكانات بطريقة S.Benkhaya	2-1
30	المعادلة الكيميائية لطريقة تحضير الليكاند الاول (T ₁)	2-2
31	المعادلة الكيميائية لطريقة تحضير الليكاند الاول (T ₂)	2-3
32	المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الاول (معقد النحاس مع الليكاند الاول T ₁)	2-4
33	المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الاول (معقد الكوبالت مع الليكاند الاول T ₁)	2-5
33	المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الثاني (معقد النحاس مع الليكاند الثاني (T ₂)	2-6
34	المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الثاني (معقد الكوبالت مع الليكاند الثاني (T ₂)	2-7
40	طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند الاول T ₁	3-1
41	طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد T ₁ مع فلز النحاس	3-2
42	طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند T ₁ مع فلز الكوبالت	3-3
45	طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني T ₂	3-4

قائمة

الاشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
46	طيف اشعة تحت الحمراء لليكанд T_2 مع فلز النحاس	3-5
47	طيف اشعة تحت الحمراء لليكанд T_2 مع فلز الكوبالت	3-6
49	ارقام ذرات البروتون لليكанд T_1	3-7
49	طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H NMR لليكанд T_1	3-8
50	ارقام ذرات البروتون لليكанд T_2	3-9
50	طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H NMR لليكанд T_2	3-10
52	ارقام ذرات الكاربون لليكанд T_1	3-11
53	طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C NMR لليكанд T_1	3-12
53	ارقام ذرات الكاربون لليكанд T_2	3-13
54	طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C NMR لليكанд T_2	3-14
57	التحلل الحراري لمعدن النحاس مع الليكанд الاول T_1	3-15
58	التحلل الحراري لمعدن الكوبالت مع الليكанд الاول T_1	3-16
59	التحلل الحراري لمعدن النحاس مع الليكанд الثاني T_2	3-17
60	التحلل الحراري لمعدن الكوبالت مع الليكанд الثاني T_2	3-18
64	التركيب المتوقع (المربع المستوي) لمعدنات النحاس الثنائي مع T_1	3-19
65	التركيب المتوقع (المربع المستوي) لمعدنات النحاس الثنائي مع T_2	3-20
65	التركيب المتوقع (رباعي السطوح) لمعدنات الكوبالت الثنائي مع T_1	3-21
66	التركيب المتوقع (رباعي السطوح) لمعدنات الكوبالت الثنائي مع T_2	3-22
67	اختبار سمية المركبات المحضرة على عينة دم الانسان	3-23
69	فعالية المركبات المحضرة اتجاه البكتيريا	3-24
71	ميكانيكية تحويل MTT الى Formazan	3-25
72	مخطط نسبة خلايا سرطان الثدي MCF-7 المثبتة و المعرضة لليكандات (T_1, T_2)	3-26
72	مخطط نسبة خلايا سرطان الثدي MCF-7 الحية و المعرضة لليكандات (T_1, T_2) المحضرة	3-27

قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	الرقم
	الفصل الأول	
1	المقدمة	1.1
1	مركبات الازو	2.1
5	بعض طرائق تحضير مركبات الازو	3.1
5	الطريقة المباشرة	1.3.1
5	الطريقة غير المباشرة	2.3.1
7	طريقة الطحن (الاستغناء عن المذيب)	3.3.1
7	طريقة الازدواج باستعمال العوامل المؤكسدة	4.3.1
8	العوامل المؤثرة على استقرار املاح الديازونيوم	4.1
8	هيدروكسي كومارين	5.1
9	البروكاين	6. 1
9	السلفانيلاميدات	7.1
10	طرائق تناول مركبات الازو	8.1
11	تقسيم السلوك المخلبي لمركبات الازو	9.1
11	ليكандات احادية السن	1.91.
11	ليكандات ثنائية السن	2.9.1
13	ليكандات ثلاثية السن	3.9.1
14	كيماء الكوبالت و معقداته	10. 1
15	كيماء النحاس و معقداته	11.1
16	التأثير الباليولوجي للنحاس	12.1
17	اهم المجالات التطبيقية لمركبات الازو	13.1
17	في تقدير مركبات السلفانيلاميدات	1.13.1
18	كمثبتات فعالة للتآكل الحاصل للمعدن	2.13.1
20	في المستحضرات الصيدلانية	3.13.1
22	كواشف في التقدير الطيفي للعناصر	4.13.1
23	كدلائل حامض – قاعدة	5.13.1
25	أهداف الدراسة	14.1
	الفصل الثاني	
26	المواد الكيميائية	2.1
25	الأجهزة المستعملة	2.2
29	طريقة تحضير الليكандات	3.2
29	طريقة التحضير بصورة عامة	1.3.2
29	تحضير الليكанд (T ₁) (2-(ethyl(methyl)amino)ethyl (Z)-3-((4- hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)diazenyl)benzoa	2.3.2
31	تحضير الليكанд الثاني (T ₂) (N-carbamimidoyl-4-((4-hydroxy- 2-oxo-2H-chromen-3-yl)diazenyl)benzenesulfonamide	3.3.2

الصفحة	العنوان	الرقم
31	تحضير المعقادات	4.2
35	تقدير الفلزات	5.2
35	الفعالية البايلوجية لاختبار سمية الليكائد T_1 و T_2 المحضر ضد البكتيريا المرضية الموجبة والسلبية لصيغة كرام	6.2
35	قياس السمية الخلوية	7.2
36	الفعالية البايلوجية لاختبار سمية الليكائد T_1 و T_2 المحضر ضد خلايا سرطان الثدي البشري (MCF-7)	8.2
	الفصل الثالث	
37	تشخيص المركبات المحضر	1.3
37	التحليل العنصري الدقيق (C.H.N)	1.1.3
38	أطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للصيغات المحضر و معقاداتها	2.1.3
39	أطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) (ليكائد T_1 و معقاداتها)	1.2.1.3
43	أطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) (ليكائد T_2 و معقاداتها)	2.2.1.3
48	مطيافية الرنين النووي المغناطيسي	3.1.3
48	طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{HNMR}$) (ليكائد T_1)	1.3.1.3
48	طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{HNMR}$) (ليكائد T_2)	2.3.1.3
51	طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^{13}\text{C-NMR}$) (ليكائد T_1)	3.3.1.3
51	طيف الرنين النووي المغناطيسي طيف ($^{13}\text{C-NMR}$) (ليكائد T_2)	4.3.1.3
54	التصصيلية المولارية	4.1.3
55	الامتصاص الذري اللهبي (A.A.F.)	5.1.3
56	التحاليل الحرارية	6.1.3
57	التحليل الحراري الوزني للمعهد $T_1\text{Cu}$	1.6.1.3
58	التحليل الحراري الوزني للمعهد $T_1\text{Co}$	2.6.1.3
59	التحليل الحراري الوزني للمعهد $T_2\text{Cu}$	3.6.1.3
60	التحليل الحراري الوزني للمعهد $T_2\text{Co}$	4.6.1.3
62	قياسات الحساسية المغناطيسية	7.1.3
66	نتائج الفعالية البايلوجية للمركبات المحضر	2.3
66	اختبار السمية الخلوية للمركبات المحضر	1.2.3
68	نتائج الفعالية البايلوجية لاختبار سمية الليكائد T_1 و T_2 المحضر كمضادات لنمو البكتيريا من نوع <i>Staphylococcus aureus</i> و <i>Escherichia coli</i>	2.2.3
70	نتائج الفعالية البايلوجية لاختبار سمية الليكائد T_1 و T_2 المحضر ضد خلايا سرطان الثدي البشري (MCF-7)	3.2.3
74	الاستنتاجات	
75	التصصيات	
76	المصادر	

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
26	المواد الكيميائية الصلبة	2-1
31	الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية للإيكاندات المحضرة	2-2
34	الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية للمعقادات المحضرة	2-3
37	نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) لكل من الإيكاندات ومعقداتهما الفازية	3-1
39	أهم حزم الامتصاص في مطيافية الأشعة تحت الحمراء للإيكاند T_1 ومعقداته	3-2
44	أهم حزم الامتصاص في مطيافية الأشعة تحت الحمراء للإيكاند T_2 ومعقداته	3-3
48	الإزاحات الكيميائية للإيكاندات المحضرة	3-4
52	الإزاحات الكيميائية لإشارات ^{13}C NMR للإيكاندات الصبغات الأزوية المحضرة	3-5
55	التصصيلية المولارية لمعقدات الإيكاندات المحضرة	3-6
56	النسبة المئوية للفلزات في المعقادات المحضرة المحسوبة بطريقة الامتصاص الذري اللهيبي	3-7
61	مراحل التحلل الحراري للمعقادات المحضرة	3-8
64	نتائج القياسات المغناطيسية للمعقادات المحضرة	3-9
69	انصاف اقطار التثبيط للإيكاندات T_1 و T_2 والمضادات الحيوية (Van) و (CFP)	3-10

1.1 المقدمة

منذ اكتشاف المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_3]$ عام 1789 اهتم الباحثون بالكيمياء التناسقية واصبحت ذات اهمية كبيرة لديهم وقد حازت في القرن الماضي على مساحة واسعة في علم الكيمياء ، وذلك لتطورها السريع من الجانب العملي الذي يتمثل بتحضير المركبات التناسقية Compounds Coordination المعقدة ومشاركتها في معرفة تراكيب تلك المعقدات. ^(1, 2) ويمكن اطلاق تسمية المركبات التناسقية Compounds Coordination او Coordination Compounds على المركبات التي لديها ايون او ذرة مركزية محاطة بعده من الايونات او المعقدات الفلزية Metal Complexes على المركبات التي لديها ايون او ذرة مركزية غير مشاركة لها قابلية على التأثير تسمى الجزيئات غير العضوية او العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة لها قابلية على التأثير تسمى ليكандات . يعد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_3]$ من اوائل المعقدات التناسقية المحضرة من قبل العالم فيرنر Werner و الذي يعد الرائد بهذا المضمار . وقد ادت هذه المعقدات دوراً مهماً ومتناهياً في مجالات عديدة في الصحة و الصناعة و الزراعة و تم اختبارها واثبتت وجودها في هذه المجالات ⁽²⁾ .

ان تكوين المعقدات الفلزية هي ظاهرة عامة لا تقتصر على العناصر الانتقالية انما تشمل عناصر الممثلة ايضاً . ولكل نوعين من الفلزات يجب ان تكون اوربيات فارغة ذات طاقة واطئة او معتدلة تماثل تلك الاوربيات الموجودة في الذرات المانحة التي تدخل في تركيب اليكанд ومن بين كم كبير من اليكандات العضوية عدت مركبات الازو Azo Compounds و قواعد شف Schiff Bases و مركبات ازوازوميثين azomethen من المركبات المهمة وذلك لامتلاكها القابلية في تكوين الكثير من المعقدات الفلزية مع عناصر الفلزية عامة و الانتقالية منها خاصة ⁽²⁾ .

2.1 مركبات الازو

وهي مركبات عضوية تتميز بامتلاكها مجموعة الازو الجسرية $(\text{N}=\text{N})$ ذات التهجين sp^2 ^(4, 3) ، والوانا خاصة عندما تمتضض الضوء من الطيف في المنطقة المرئية بحيث تعطي الوانا في المنطقة المرئية بسبب عدد الاواصر المزدوجة وبسبب ظاهرة التعاقب التي تحدث ما بين الاواصر في المركب ⁽⁵⁾ .

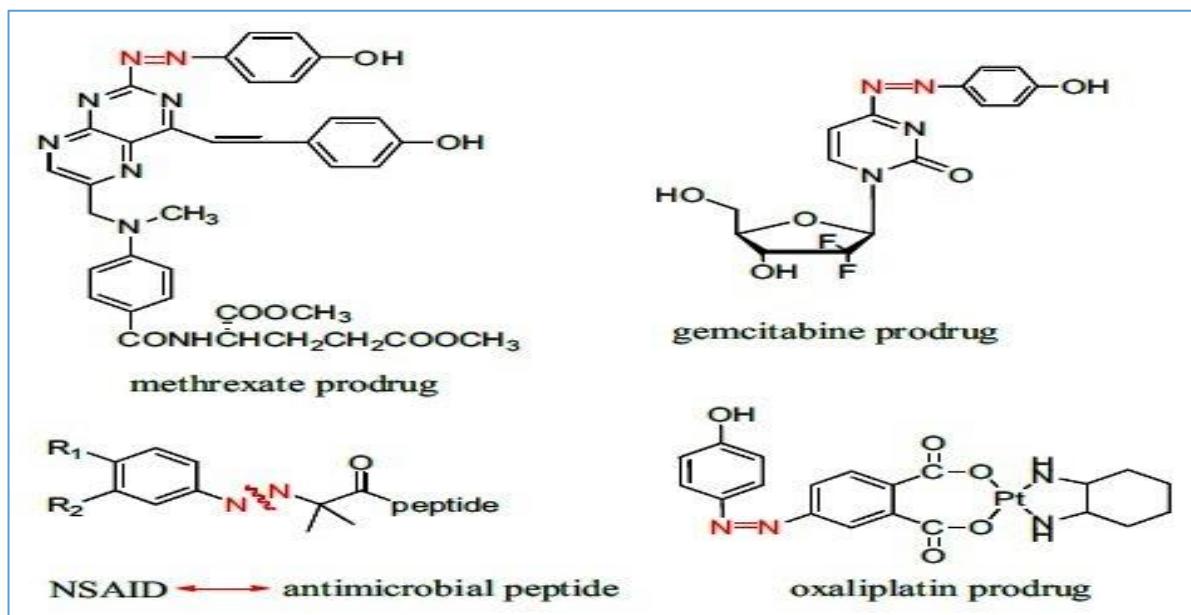
وقد ترتبط مجموعة الازو بعدة مجاميع مختلفة منها اليافاتية $\text{R}-\text{N}=\text{N}$ وتسمى اصياغ الازو الاليفاتية وميزتها انها تتففك بسرعة فضلاً عن تفكك معقداتها الفلزية فهي قليلة الانتشار ومنها اروماتية تسمى اصياغ الازو الاروماتية ⁽⁶⁾ وهي على العكس من الاصياغ الاليفاتية فهي واسعة الانتشار بسبب استقراريتها العالية ولها شدة لون عالية بسبب ظاهرة الرنين الموجودة في المركبات الاروماتية ⁽⁷⁾ ، ومن امثلتها البسيطة مركبات الازو بنزين ومركبات الازو لها اهمية كبيرة في عدة مجالات مثل صناعة الادوية ومواد التجميل ^(9, 8) .

تعد مركبات الازو من الكواشف العضوية الواسعة الانتشار التي تتميز باستخداماتها المتعددة بسبب ثبوتيتها العالية وسرعة تفاعلها مع مختلف الايونات الفلزية فالكثير منها تمتلك حساسية وانتقائية عاليتين مما ميزها وجعلها غاية الكثير من الباحثين ، كما تم استخدامها كمضاد للالتهابات ومضاد للبكتيريا ⁽¹⁰⁾. شارك مركبات الازو Azo في معظم التفاعلات البيولوجية في الجسم كمثبطات للأحماض النووية RNA و DNA ، في تخلق البروتين ، كمضادات للسرطان ، ومضادة للسكري ، وكمطهرات ، وتستخدم مركبات الازو كواشف في الكيمياء التحليلية ⁽¹¹⁾ . كما أنها تعمل كمثبطات فعالة لتأكل الفولاذ في الوسائط المختلفة من خلال الامتزاز على سطح الفولاذ ، وتزداد كفاءة التثبيط مع زيادة تركيز أصياغ الازو. ⁽¹²⁾ ، تعتبر مركبات الازو ذات أهمية كبيرة في مجال الصناعة ، حيث تستخدم في صباغة المنسوجات مثل الصوف والألياف الصناعية (بولي أميد ، بوليستير) ، وكذلك في صباغة الجلد والورق والمواد الغذائية في مستحضرات التجميل ، والتصوير ، وحبط الطابعات ، وفي التقنيات المتقدمة مثل الليزر وكذلك تستخدم في تصنيع بعض أنواع البوليمرات التي لها القدرة على التوصيل بالكهرباء ⁽¹³⁾ ، وتعتبر أحدى الوسائط المهمة في تحضير العديد من المركبات العضوية الأخرى ، ولها استخدامات واسعة في مجال الكيمياء غير العضوية ، حيث أنه أحد الروابط المهمة التي تستخدم في تحضير العديد من مجمعات التنسيق ⁽¹⁴⁾ .



الشكل (1-1) : التركيب العام لمركبات الازو

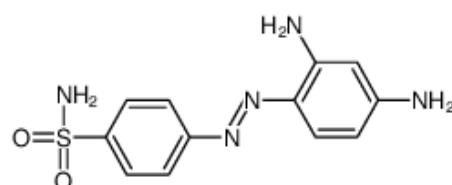
وكما أنها تتميز بكونها ذات أهمية كبيرة في مجال التخلق العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة اللونية ⁽¹⁵⁾ ، أما من اهم التطبيقات الحيوية الطبية لمركبات الازو الاروماتية بالأخص أنها تعمل كناقلات ادوية اما من خلال العمل كناقل للأنواع النشطة او من خلال عمله كعقاقير اولية، كما صممت عقاقير الازو الاولية لأطلاق محدد للامينات العلاجية في القولون ، حيث يعد نظام azoreductase الحساس مفيدا في توصيل الادوية الموجهة للقولون لعلاج الامراض ذات الصلة مثل سرطان القولون والمستقيم ومرض التهاب الامعاء وداء الامينات والشكل (1-2) يبين بعض الامثلة على عقاقير الازو الاولية ⁽¹⁶⁾ .



الشكل (1-2) : بعض عقاقير الازو الاولية

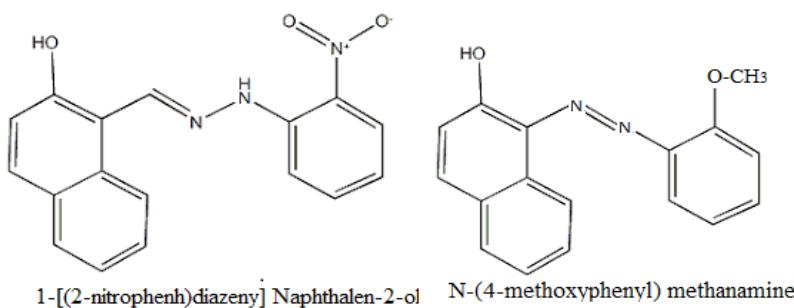
كما وتعمل مركبات الازو كعامل مضاد للسرطان حيث انه لا يوجد مركب ازو يتم تسويقه كدواء مضاد للسرطان لذلك بناء على دراسات مختبرية اقترح عدد من الباحثين قدرة بعض مركبات الازو تنشيط انواع مختلفة من السرطان مثل السلفاسالازين عقار معروف مضاد للالتهابات اظهر تأثير مضاد للتليف وكما موصى به لنبات سرطان الدماغ . وايضا من التطبيقات الطبية تستخدم كادوية في المجال الطبي اضافة الى suhfasalazin و prontosil فان مركبي الازو الاخرين المستخدمين كادوية هما phenazopyridine و Balsalazide و غالبا ما يوصف phenazopyridine لتخفييف الالم والتهيج الناجم عن التهابات المسالك البولية بسب الجراحة⁽¹⁶⁾ .

اما في مجال الادوية استخدمت تلك المركبات كعقاقير لاما لها من اثر مثبط للجراثيم⁽²⁰⁾ , ومن تلك الجراثيم جرثومة القولون العصبي والبكتيريا المسيبة لمرض الامعاء المزمن^(21,22) والسرطان⁽²³⁾ واستخدمت المادة Prontosil كما في الشكل (1-3) , وهي من مركبات الازو التي استخدمت كدواء مضاداً للسرطان والقرحة .



الشكل (1-3) : التركيب الكيميائي للمركب ((prontosil 4-[(2,4-diaminophenyl)diazenyl]benzenesulfonamide)

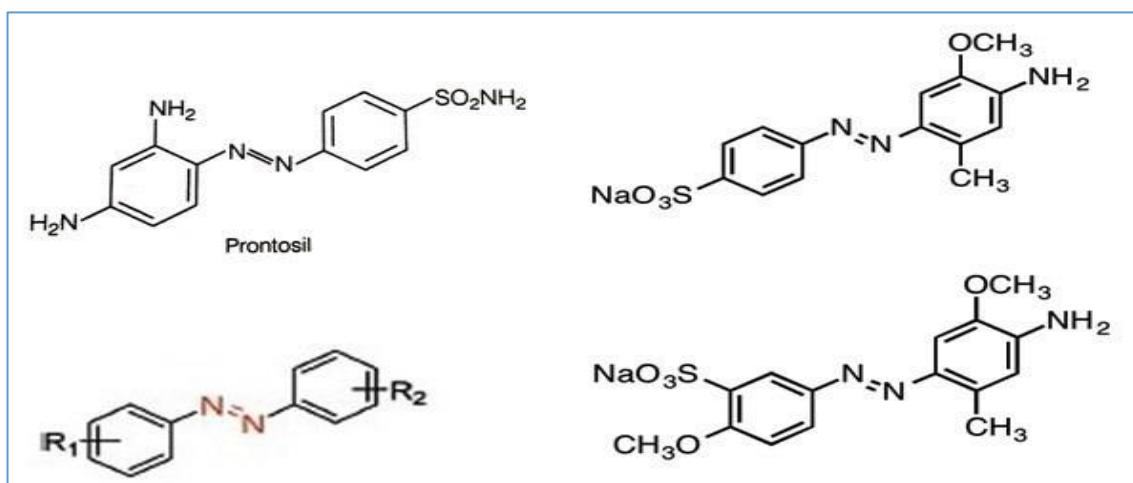
وأيضا تستخدم في الكيمياء التحليلية في عملية التسحيف كدلائل مثل صبغة المثيل البرتقالى والمثيل الاحمر وأيضا في مجال الصناعة لعبت اصباغ الازو دورا مهما اذ استعملت لتلوين الاقمشة ولصبغ انواع مختلفة من الانسجة حيث حضرت صبغتنا ازو⁽¹⁷⁾ ، وتم صباغة الخشب والحديد والالياف والنابليون بها لمعرفة مدى ثباتها على المواد المصبورة ، وفي الشكل (4-1) الصيغة التركيبية للصبغتين المحضرتين .



الشكل (4-1) : التركيب الكيميائي للصبغتين 1-[(2-nitrophenyl)diazeny] Naphthalen-2-ol و N-(4-methoxyphenyl) methanamine

ومن جهة اخرى نرى الجانب السلبي الذي تسببه هذه الاصباغ فهـي تعد من المركبات المسرطنة وتأثر بشكل سلبي على الجلد والجهاز المناعي للإنسان بسبـب التأثيرات التي تسبـبها اصبـاغ الاـزو وصعوبـة معـالجـتها⁽¹⁸⁾ وأيضا كـونـها تعدـ مـلوـثـاتـ مـائـيـةـ وـيمـكـنـ التـخلـصـ مـنـهـاـ بـطـرـقـ عـدـةـ مـثـلـ طـرـيقـ الـامـتـازـ وـالتـحلـلـ الضـوـئـيـ⁽¹⁹⁾ .

استخدمت بعض مركبات الازو الحاوية على الحلقات المتGANسة التي لا تحتوي على احد الذرات الهجينة مثل (N,O,S) وفيها ترتبط مجموعة الازو بين حلقتين اروماتيتين متGANستين اذ تستخدم كثير من مركبات الازو من هذا الصنف في تحضير مواد التجميل والمستحضرات الطبية⁽²⁴⁾ ، وأيضا تعد مادة برونتسال Pronstil وهي من مركبات الازو متGANستة الحلقة، فعالة جداً في ايقاف نمو البكتيريا وتستخدم في علاج الاصابة ببكتيريا مركبات الازو متGANستة الحلقة . الشكل (5-1) يبيـنـ بعضـ مـركـباتـ الاـزوـ متـGANـسـةـ الـحلـقـةـ .⁽²⁴⁾ steptococcuse



الشكل (1-5) : التراكيب الكيميائية لبعض مركبات الازو متاجسة الحلقة

3.1 بعض طرائق تحضير مركبات الازو

ان مركبات اصباغ الازو لها اهمية كبيرة من الناحية الاكاديمية والتطبيقية فقد نالت اهتمام الكثير من الباحثين لغرض ايجاد العديد من الطرق الجديدة والمتعددة للحصول على تلك المركبات بنسبة عالية وفيما يلي بعض الطرق المتبعة في تحضير تلك المركبات .

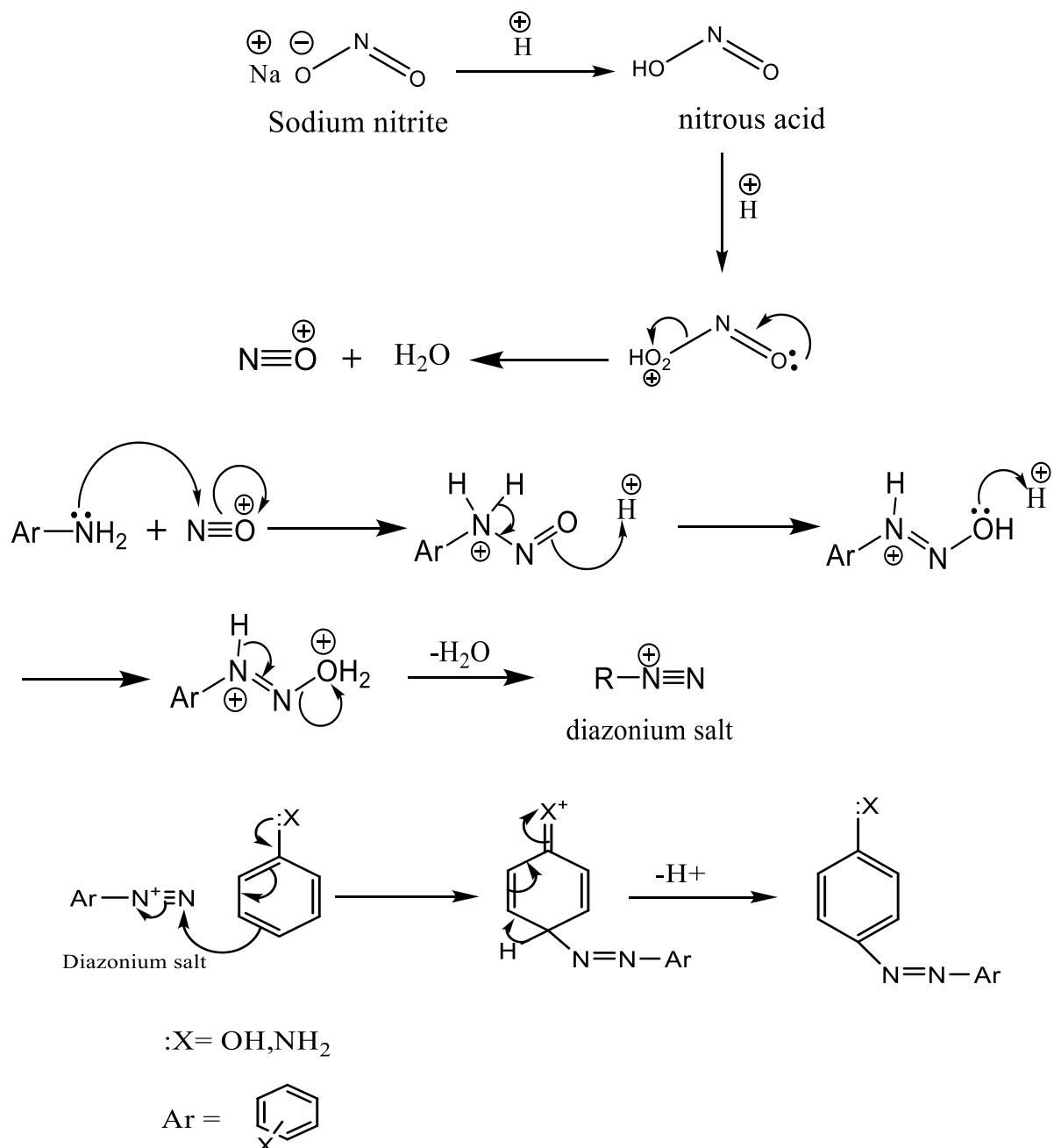
1.3.1 الطريقة المباشرة

وتتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات النايترو بنزين بوجود خلات الصوديوم والخارصين و تستعمل هذه الطريقة في تصنيع مركبات الازو بنزين المتناظر ⁽²⁵⁾ .

2.3.1 الطريقة غير المباشرة

تتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات النايترو إلى النايتروز عن طريق تفاعل الدسترة (I) والتي هي عبارة عن تفاعل نتريت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك في محلول ثلجي دون م 5° لأن التفاعل باعث للحرارة و يسمى بتفاعل الدسترة Diazotization ليكون حامض النتروز الذي يتفاعل بدوره مع الأمين الاروماتي لتكوين ملح الديازونيوم Diazonium Salt الذي يمتلك خواص إلكتروفifieة تمكنه من الاقتران (II) بالمركبات ذات الكثافة الإلكترونية العالية (مركبات ذات مجاميع نيوكليلوفيله)، ففي حالة اقتران هذه الأملاح بمركبات أخرى (أمينات أو فينولات) يؤدي إلى تكوين مركبات الازو ⁽²⁶⁾ .

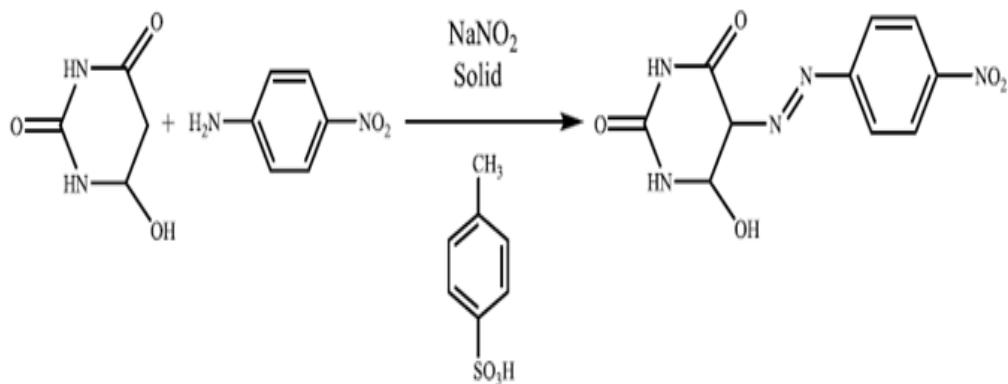
توجد مركبات مختلفة في فعاليتها من حيث اقترانها مع املاح الديازونيوم عندها يجب ضبط محيط الاقتران إلى درجة الحامضية او القاعدية الملائمة. تختلف الفعالية تبعا لظروف التفاعل ففي حالة الامينات يحدث الاقتران في محيط متعادل او حامضي ضعيف ⁽²⁷⁾ ،اما في حالة الفينولات يحدث الاقتران في محيط قاعدي ضعيف بحيث لا يزدوج الفينول مع ملح الديازونيوم في المحاليل القاعدية القوية التركيز بسب تفاعل ملح الديازونيوم مع القاعدة القوية OH بدلا من الازدواج مع الفينول ⁽²⁹⁾ . و تستعمل هذه الطريقة في تحضير مركبات الازو بنزين غير المتناظر ⁽³¹⁾ ، ويتم التحضير حسب الميكانيكيات في الشكل (1-6) :



الشكل (1-6) : ميكانيكية تحضير الازو بالطريقة الغير متاظر

3.3.1 طريقة الطحن (الاستقاء عن المذيب)

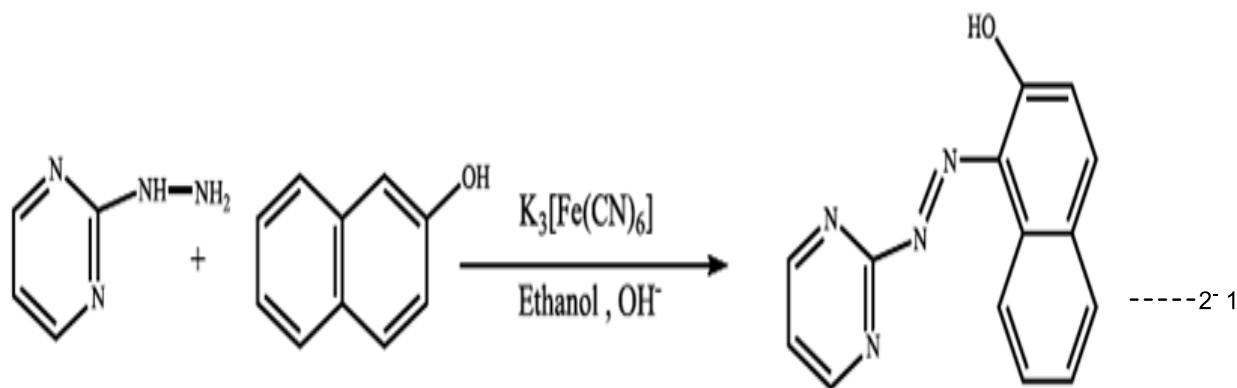
هذه الطريقة تتلخص بطحن الأمين الأولي مع نتريت الصوديوم في الحالة الصلبة وفي درجة حرارة الغرفة وبوجود باراميليل حامض السلفونيك يعقبها ازدواج ملح الديازونيوم الناتج مع قاعدة الازدواج⁽³²⁾، كما موضح الشكل (1-7) .



الشكل (1-7) : التفاعل العام لتحضير الازو بطريقة الطحن

4.3.1 طريقة الازدواج باستعمال العوامل المؤكسدة

تتم في هذه الطريقة تحضير عدة من مركبات الازو غير المتتجانسة الحلقة ويتم فيها مفاعلة قاعدة الازدواج مثل النفلول باستخدام الايثانول كمذيب مع 2 - هيدرازينوم بريميدين كمثال على مكونة الازوتة في الوسط القاعدي وبوجود مركب فروسيبيانيد البوتاسيوم كعامل مؤكسد يتم التفاعل ⁽³³⁾ ، وكما في الشكل (1-8) .



الشكل (1-8) : تفاعل طريقة الازدواج بين 2 - هيدرازينوم بريميدين و النفلول

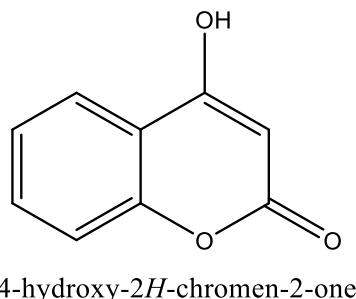
4.1 العوامل المؤثرة على استقرار املاح الديايزونيوم

ان من اهم العوامل هي درجة الحرارة لان معظم تفاعلات تكوين ملح الديايزونيوم تتم بدرجات حرارية منخفضة تصل الى الصفر المئوي ⁽³⁴⁾ ، وذلك لان ذوبانية حامض النتروز تزداد في درجات الحرارة المنخفضة ولكن في حالة كون الديايزونيوم مستقر نسبيا فانه يمكن اجراء عملية الازوته بدرجات حرارية اعلى (10-15) مئوية كما في حامض السلفانليك sulfanilic acid . يجب ان تكون الدالة الحامضية $pH = 2$ لان املاح الديايزونيوم

المكونة غير فعالة عند دالة حامضية عالية ، و من العوامل المؤثرة الاخرى هي الزمن في اختبار درجة الحرارة لتكوين املاح الدياوزنيوم المناسبة و تتميز املاح الدياوزنيوم بكونها سهلة الذوبان في الماء و صعبة الذوبان في الكحول و ان محليلها موصلة للكهربائية وقد امكن الحصول على املاح الدياوزنيوم بصورة متبلورة و تتجذر عند تعرضها لدرجات حرارة عالية⁽³⁵⁾ .

5.1 هيدروكسي كومارين

هو احد مشتقات الكومارين وهو عبارة عن الشكل التركيبى الكيميائى للكومارين كما في الشكل (1-9) ، مضافاً اليها في موقع (4) مجموعة هيدروكسيد (OH) وهو عبارة عن مادة صلبة بشكل دقيق ابيض على شكل باودر ، قليل الذوبان بالماء⁽³⁶⁾ .

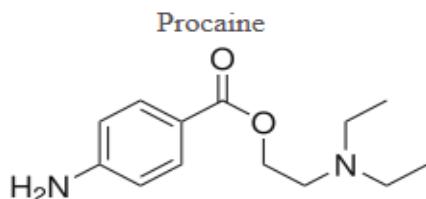


الشكل (1-9) : التركيب الكيميائي للكومارين

ازداد الاهتمام بمشتقات الكومارين بصورة مستمرة بسبب خواصها الفريدة واستعمالاتها في التطبيقات الصيدلانية التي تمتلك نشاطاً بيولوجياً مختلفاً مثل مضادات التخثر و البكتيريا والفطريات و الالتهابات و الفيروسات ومضاد للأكسدة ، وقد استخدم الكومارين و مشتقاته لتحضير مركبات ذات تطبيقات حيوية واسعة حيث ثبتت فعاليتها على طيف واسع من الجراثيم الموجبة والسلبية⁽³⁸⁾ ، وأصباغ azo الحاوية على الهيدروكسل هي أكثر فئات مواد التلوين استخداماً نظراً لتطبيقاتها الهائل في مختلف مجالات الكيمياء الصيدلانية وصناعة الأصباغ⁽³⁹⁾ ، وهي تستخدم أساساً لتلوين المواد في الدراسات البيولوجية والطبية ، وكذلك في مجال البصريات غير الخطية وأجهزة تخزين البيانات الضوئية⁽⁴⁰⁾ .

6.1 البروکاپین

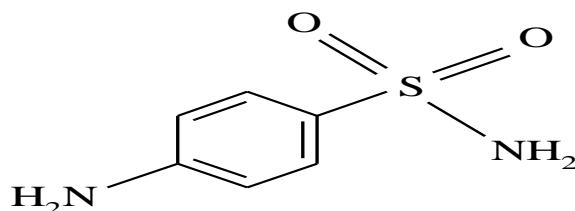
البروكايين هو دواء مخدر موضعي لمجموعة إستر الأمينية ، يستخدم بشكل أساسى لتخفيض آلام الحقن الموضعي للبنسلين ويسمى بسميات اخرى حسب نظام IUPAC ويملك الصيغة التركيبية كما في الشكل (1-10) .



الشكل (1-10) : التركيب الكيميائي للمركب 2-(diethylamino)ethyl 4-aminobenzoate

7.1 السلفانيلاميدات

سميت بمركبات السلفوناميد (Sulphon amide) اختصاراً باسم السلفانيلاميد Sulphanilamide وهي مركبات مشتقة من (P-Amino Benzene) تجاريا (41) . والتي تملك الصيغة التركيبية كما في الشكل (1-11) .

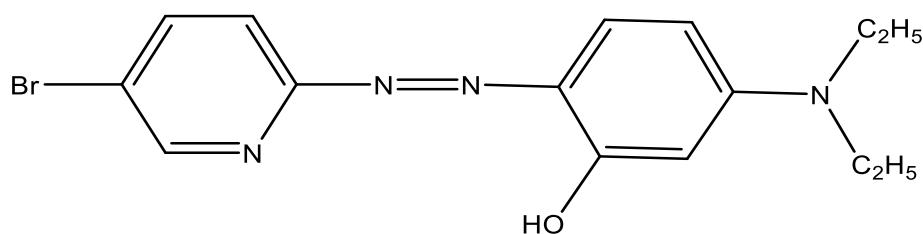


الشكل (1-11) : التركيب الكيميائي للمركب Sulphon amide

السلفانيلاميدات تعد من أولى المركبات كمضادات حيوية التي لها تأثير كبير على انواع عديدة من البكتيريا (42) ، وتمكن Kala and Rimer (43) من تقدير أدوية السلفا طيفياً من خلال تفاعل الاوزوطة لهذه المركبات ثم اقتران ناتج الأوزوته مع الثايمول، أما A.L.Jado and El-obeid (44) فقد تمكنا من تقديرها من تفاعಲها مع فرفاديهايد مكون معقد أزرق اللون عند الطول الموجي الأقصى (420nm) . وطور الباحث Al-Abachi (45) طريقة طيفية أخرى لتقدير أدوية السلفا في الدم والإدرار من مفاجلة الكاشف (4-أمينو- N, N-ثنائي أثيل أنيلين) مع أدوية السلفا، ويعد الفيثانيازين كاشفاً لتقدير أدوية السلفا بحدود انتطاق قانون بير (9.6-0.2 ppm) عند الطول الموجي الأقصى (614nm) . واستعمل كاشف (N-1- نفتالين) اثيلين ثانوي الأمين مع أيون النتریت كاشفاً لتقدير مشتقات السلفانيلاميد عند طول موجي أقصى (545) نانوميتر بحدود انتطاق قانون بير ($0.5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$) (46) . وتدخل مركبات السلفا في الصناعة (47) إذ تستعمل لتحضير الدائن وصناعة المواد البلاستيكية بتكثيف الفورمالديهايد مع السلفانيلاميدات البسيطة غير المعوضة وفي تحضير الأصباغ الذائبة . يمتلك هذا النوع من المركبات تطبيقات تحاليلية واسعة فقد استخدمت كواشف في التعين الطيفي للعديد من الايونات الفلزية .

8.1 طرائق تناسق مركبات الازو

ان مركبات الازو الاليفاتية تكون قليلة الانتشار نسبيا ويرجع السبب الى تفككها الى النتروجين والهيدروكاربونات^(48, 49) ، بخلاف المركبات الاروماتية التي تكون مستقرة . عندما يكون التناسق عن طريق مجموعة الازو فقط كأصباغ الازو عبارة عن ليكандات ضعيفة ، اما في الحالة التي تكون فيها مجموعة الازو جزء من الحلقة الكليتية فأنها تكون معقدات مستقرة فضلا عن وجود بعض المجاميع المعروضة على الحلقات الاروماتية الحامضية مثل (H-OH, -CO₂H, -NH₂, -NR₂) او قاعدية مثل (SO₃H) اذ تتوزع هذه المجاميع على الحلقة في موقع مختلف في الحلقات الاروماتية نسبة الى مجموعة الازو فقد تكون في الموقع اورثو او ميتا او بارا وقد تبين في دراسات عديدة ان التعويض في موقع بارا له اهمية كبيرة حيث تشتراك ذرات المجموعة الواهبة في عملية التناسق الحاصلة بين الليكанд والايون الفلزي لتكوين حلقات مخلبية خماسية او سداسية مستقرة ، مثل على ذلك الليكанд المبين صيغته في الشكل (1-12)^(50, 51) .

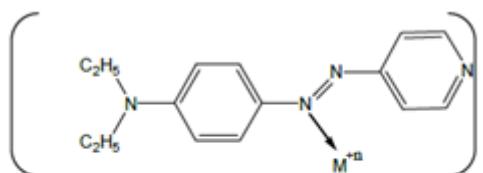


الشكل (1-12) : التركيب الكيميائي للليكند 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol

9.1 تقسيم السلوك المخلبي لمركبات الازو

1.9.1 ليكандات احادية السن

يرتبط الليكанд مع الايونات الفلزية بواسطة ذرة نتروجين مجموعة الازو فقط كما في حالة ارتباط كل من ايوني الفضة (I) والنحاس (II) مع الليكанд 4- (4 - بريديل ازو) ثنائي اثيل انلين (PAEA)⁽⁵²⁾ وكما هو موضح في الشكل (1-13) .



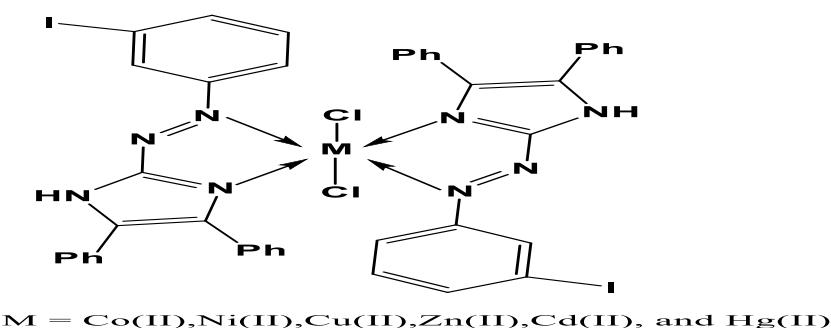
Diethyl-[4-(pyridin-4-ylazo)-phenyl]-amin

 $M = \text{Ag(I), Cu (II)}$

الشكل (1-13) : ليكند احادي السن

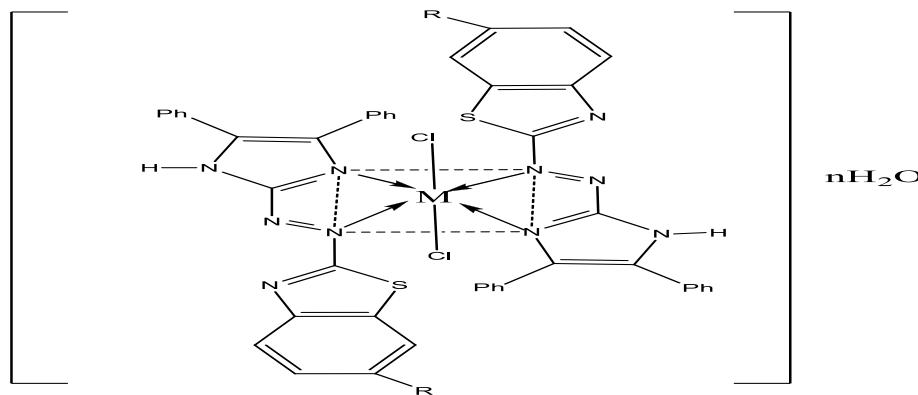
2.9.1 ليكандات ثنائية السن

فيها يرتبط الايون الفلزي مع الكاشف بأواصر تناصية أما من نوع (تناسق N,N) ويتم عن طريق ذرة النيتروجين للحلقة غير المتتجانسة ونيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتتجانسة من جهة اخرى اذ تتكون حلقة واحدة خماسية مستقرة ^(54,53) ، يمكن توضيح طريقة التناصق هذه لبعض أيونات السلسلة الأنقالية الأولى وايضاً أيونات المجموعة (IIB) من الجدول الدوري مع الليكанд-4,5-imidazo (3-iodo phenyl azo)-4,5-diphen ⁽⁵⁵⁾ .



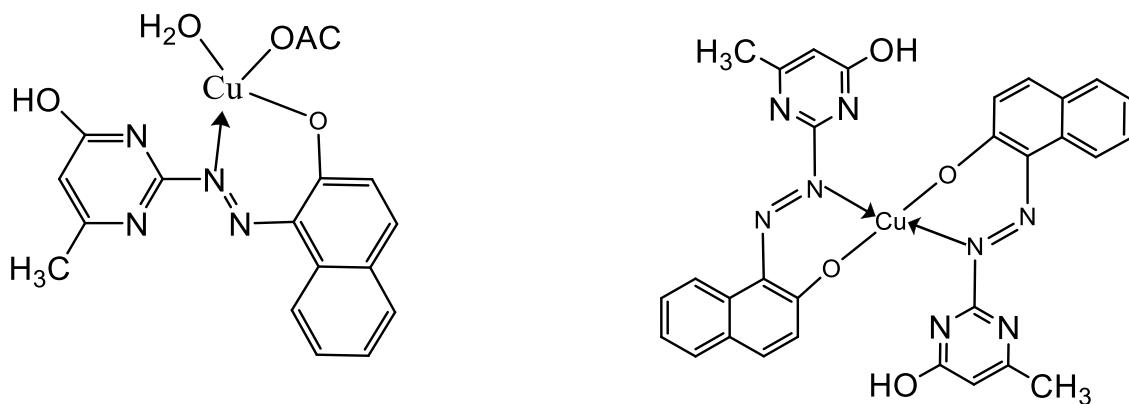
الشكل (1-14) : معقدات الليكند imidazo (3-iodo phenyl azo)-4,5-diphen

اجريت عدة دراسات اخرى ⁽⁵⁶⁾ حضرت في تلك الدراسة ثلاثة مركبات من اصباغ الازو العضوية غير المتتجانسة الحلقة والتي تحتوي على 4,5-diphenyl imidazole و 6-NO₂BTADI و (6-MBTADI) وقد حضرت معقدات هذه الكواشف مع اأيونات الفلزية (Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Cd(II) و Hg(II)) وسائل التشخيص التي تم اجرائها على تلك المركبات قد اوضحت نتائجها إن النسبة المولية (فلز : ليكанд) (2:1) .



الشكل (15) : التركيب الكيميائي للصبغة $6-NO_2BTADI$

أو قد يكون فيها الارتباط من نوع (تناسق- N,O) ويحدث بين الايون الفلزي ونيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن حلقة الفينول وذرة الاوكسجين لمجموعة التي تشغله اورثو نسبة لمجموعة الازو، اذ تتكون حلقة سداسية مستقرة، في دراسة حضرت سلسلة من المعقادات (Co(II) ، Ni(II) ، Cu(II)) مع الليكанд (4-hydroxy-6-methyl-1,3-pyrimidine 2-(2' -hydroxy naphthalazo)) إن النسبة المولية (فلز : ليكанд) (1:1) و (1:2) ويكون الشكل الفراغي للمعقادات عبارة عن مربع مستوي كما واضح بالشكل ادناه (1-16) .

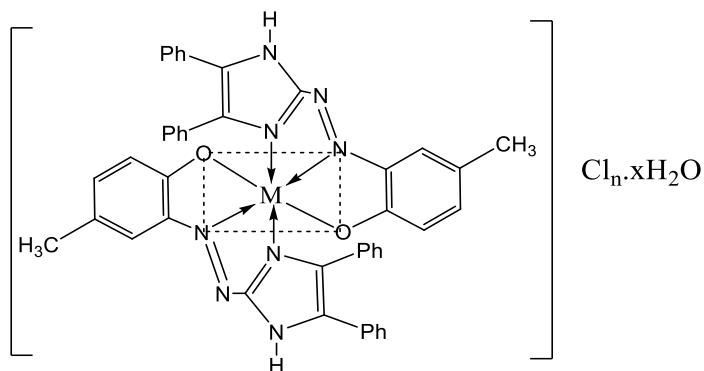


الشكل (16) : معقادات الليكанд (4-hydroxy-6-methyl-1,3-pyrimidine 2-(2' -hydroxy naphthalazo))

3.9.1 ليكандات ثلاثية السن

يكون الارتباط في هذا النوع هو أما (تناسق- N,N,O) حيث يرتبط الايون الفلزي مع اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في مركبات الاورثو اوز اوكسجين بعد فقدان بروتونه نتيجة لكسر الاصرة بتأثير الدالة الحامضية للوسط ، ان هذا التناسق يؤدي الى تكوين حلقتين خماسينتين مستقرتين⁽⁵⁸⁾ ، ومن الأمثلة البسيطة على هذا النوع من تنساق الليكанд 2-[1-(2-Hydroxy-5-methyl phenyl)azo]-4,5- diphenyl imidazole(HMAI)

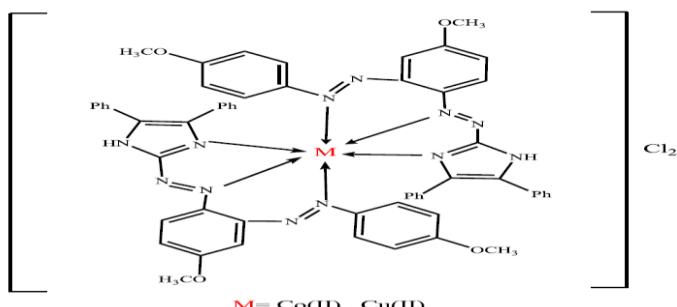
مع النيكل(II) النحاس(II) و الكوبالت(II) و الزئبق(II) والكادميوم(II) حيث تسلك فيها الليكанд سلوكاً ثلاثي المخلب بعد فقدانها بروتون مجموعة الهيدروكسيل المعاوضة في الموقع أورثو لحلقة الكريزول المتتجانسة والمتعلقة بحلقة الإimidازول المعاوضة عن طريق مجموعة الأزو ويظهر في الشكل (1-17) الصيغة الفراغية المقترحة للمعقدات المذكورة⁽⁵⁹⁾.



$M = Co(III)$, $n=1$, $x=1$ $M = Cu(II)$, $Ni(II)$, and $Zn(II)$ $n=0$, $x=0$ $M = (II)$, and $Hg(II)$, $n=0$, $x=1$

الشكل (1-17) : معقدات الليكند 2-[1-(2-Hydroxy-5-methyl phenyl)azo]-4,5- diphenyl imidazole

أو (تناسق N,N,N) او مع ذرة النيتروجين لمجموعة الامين في مركبات الاورثوامينو آزو فضلاً عن ذرة النيتروجين في الحلقة غير المتتجانسة في حين تشغل ذرة النيتروجين لمجموعة الأزو القريبة من الحلقة. ويمكن توضيح طريقة التنساق بالشكل (1-18) ⁽⁶⁰⁾.

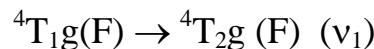


الشكل (1-18) : معقدات ليكند فيه نوع التنساق (N,N,N)

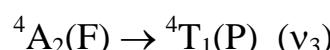
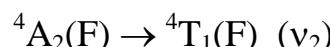
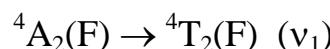
10.1 كيمياء الكوبالت و معقداته

يستعمل الكوبالت في انواع معينة من الفولاذ وكذلك في اعمال السيراميك حيث يعطيها اللون الازرق⁽⁶⁰⁾. الكوبالت هو العنصر السابع من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى وله حالات التأكسد (I, II, III), وتعد حالات التأكسد (III, II) اكثرها استقراراً واهمية⁽⁶¹⁾ والاعداد التناسقية له (4 و 6)⁽⁶⁰⁾ يمتلك ايون الكوبالت (II) الترتيب الالكتروني ($3d^7$) ويكون له في مجال ثماني السطوح معقدات عالية البرم ($t_2g^5eg^2$), ولها رمز الحالة المستقرة

(4T_1g) وكذلك معدات واطئة البرم ($t_2g^6eg^1$), ولها تيرم (رمز الحالة الطاقية)، الحالة المستقرة (Eg^2) والحالة الأخيرة تحتاج إلى قيمة عالية من طاقة انقسام المجال البلوري ($Dq < 15000\text{cm}^{-1}$) الذي لا يتم الحصول عليه إلا مع ليكандات تولد مجالاً قوياً⁽⁶²⁾ ، إن طيف معدات الكوبلت (II) الثمانية السطوح العالية البرم يظهر ثلات حزم امتصاص مسموحة برماءً تعود إلى انتقالات (d-d) وهي :



وتظهر هذه الانتقالات بحدود ($22000-18700\text{ cm}^{-1}$), ($16000-14600\text{ cm}^{-1}$), ($11300-7410\text{ cm}^{-1}$) و ($16000-14600\text{ cm}^{-1}$) على التوالي^(63,62) . إن قيم العزم المغناطيسي لمعدات الكوبلت (II) الثمانية السطوح ذات البرم العالي فقد وجد من خلال التجربة في درجة حرارة الغرفة بحدود (5.21-4.70 B.M)⁽⁶²⁾ ، في هذه الحالة تحتوي اوربيتالات d في الكوبلت(II) على ثلاثة الكترونات منفردة ولها الترتيب الالكتروني ($t_2g^5eg^2$) وتنقسم بواسطة التيرم (4T_1g) المنحل اوربيتالياً . اما معدات الكوبلت (II) الرباعي السطوح⁽⁶⁴⁾ تمتلك الترتيب الالكتروني ($eg^4 \cdot t_2g^3$) والانتقالات الثلاث تكون ايضاً مسموحة برماءً ولكن في حالة ترتيب مستويات الطاقة سوف يكون معكوس في حالة الثمانية السطوح وكما يأتي :

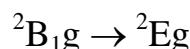
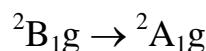


ان حزمة (v_1) الواطئة الطاقة تعطي مباشرة قيمة Δt ($E(4T2)-E(4A2)=10Dq$].($10Dq$) Δt ، اما حزمتا (v_2), (v_3) فتظهران في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمنطقة المرئية على التوالي⁽⁶⁴⁾، اذ تظهر حزمة (v_2) عند ($16000-13250\text{ cm}^{-1}$) ، في حين تظهر حزمة (v_3) عند ($7300-4600\text{ cm}^{-1}$)، اما قيمة العزم المغناطيسي لمعدات الكوبلت (II) الرباعي السطوح تكون ضمن المدى ($4.80-4.26\text{ B.M}$)⁽⁶²⁾ في هذه الحالة تحتوي اوربيتالات (d) في الكوبلت (II) على ثلاثة الكترونات منفردة ولها الترتيب الالكتروني ($eg4t2g3$) .

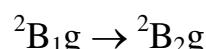
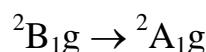
11.1 كيمياء النحاس و معداته

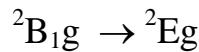
ويمثل العنصر التاسع والأخير من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى (عناصر 3d) ويمتلك الترتيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^10 4s^1$, والنحاس يحتوي على النيترون S واحد بعد غلاف 3d الممتد يبرر وضع النحاس في الزمرة الأولى BI, ودرجة انصهار النحاس عالية (1083°C)⁽⁶¹⁾, وللنحاس تاريخ قديم فقد استخدم بكثرة في العصر البرونزي، ومركباته منتشرة انتشاراً واسعاً في القشرة الأرضية⁽⁶⁰⁾.

يمتلك النحاس حالات التأكسد (I و II و III) ولكن حالة التأكسد (II) هي الأكثر أهمية، حيث يلاحظ اكسدة معظم حالات النحاس (I) بسرعة إلى النحاس (II) ولكن اكسدة النحاس (II) تكون صعبة⁽⁶⁵⁾، ولهذا فإن قيمة العزم المغناطيسي برم فقط لاليون النحاس (II) سوف تكون (B.M 1.73) ولكن لوجود الاقتران برم-اوربيتال (Spin-orbital coupling) يلاحظ ارتفاع هذه القيمة^(67, 66). وعادة يحصل هذا الارتفاع في معدات النحاس (II) الحاوية على اواصر ايونية او اواصر تساهمية ضعيفة بين النحاس (II) والليكاند، وتكون قيمة العزم المغناطيسي في درجة حرارة الغرفة (B.M 1.98-2.2). اما معدات النحاس (II) الحاوية على اواصر تساهمية قوية فان قيمة العزم المغناطيسي لها بحدود (B.M 1.78-1.82)⁽⁶⁶⁾. إن الأعداد التناسقية التي يمكن ملاحظتها اعتماداً للنحاس (II) هي (4 و 5 و 6)، وان تناسق ثماني السطوح المنتظم لمعدات النحاس (II) هو قليل نسبياً لوجود الالكترون التاسع في اوربيتال (eg) الذي يؤدي إلى تشوشه (Distortion) حسب تأثير جان-تيلر- (Jahn-Teller effect) ، حيث يتضمن هذا التشوّه عادة استطالة الاصرتين الموجودتين في المحور العمودي وقصر الاواصر الاربعة الباقية الموجودة في المستوى الافقى، ومن ثم فان نهاية هذا التشوّه هي الوصول إلى شكل المربع المستوى والذي يحصل عادة في حالة الليكاندات العضوية الكبيرة الحجم حيث يكون النحاس (II) رباعي التناسق، فضلاً عن ذلك فان معدات النحاس (II) رباعي التناسق ممكّن ان تكون بشكل رباعي السطوح⁽⁶⁶⁾. ويظهر طيف معدات النحاس (II) رباعي التناسق ذات الشكل المربع المستوى نوعين من الانتقالات وهي على النحو الآتي :

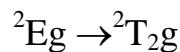


وعادة تظهر الحزم التابعة لهذه الانتقالات في المنطقة المحسورة بين cm^{-1} (16000-12000). اما طيف معدات النحاس (II) ذات الشكل الثماني السطوح فيظهر ثلث حزم امتصاص عريضة في المنطقة المحسورة بين cm^{-1} (20000-16000). وتعود إلى الانتقالات⁽⁶⁸⁾.





الا انه وجد عملياً ان هذه الحزم الثلاثة المبينة اعلاه تندمج في حزمة واحدة واسعة تعزى الى الانتقال الالكتروني :



12.1 التأثير البايلوجي للنحاس

يعد النحاس من العناصر الاساسية والمهمة للعمليات البايوكيميائية في داخل خلية الكائن الحي⁽⁶⁹⁾ , اذ يتوزع النحاس في مختلف انسجة الجسم , ويحتوي جسم الانسان على (100-150) ملغرام من النحاس , ويدخل النحاس في تركيب كثير من الانزيمات كعامل مساعد , خاصة الانزيمات المضادة للاكسدة Super Oxide Dismutase (SOD) وانزيم تيروسينيز Tyrosinase , وبذلك يحافظ على نشاط وصحة القلب والعظام والاعصاب والدماغ . وينتشر النحاس في النباتات والمعضيات المجهرية ويحفز اكسدة حامض الاسكوربيك الى التاكسدي لخلايا المايتوكوندريا , وهذا الانزيم يحوي على جزيئه الهيم ايضا , وانزيم Dehydroascorbicacid Cytochromoxidase وانزيم Tysosinase الذي يحفز تكوين صبغات Pigments الميلانين في النباتات , ويوجد النحاس في دم الانسان بصورتين اما مرتبطا الى البروتين بنسبة (85-95%) او حرا , وهو قد يؤدي الى توليد الجذور الحرة , ويحتاج الكائن الحي الى كميات من النحاس في الغذاء الاليومي بمعدل (2 - 3 مليغرام / يوم) بحسب تصنيف (WHO-NRC) , يعد الحليب ومنتجاته فقيرة الى النحاس , اما الخضر غير الورقية والفواكه الطازجة والحبوب المنفحة فتحتوي على (2 مايكروغرام / غرام) من النحاس , والنحاس عنصر ضروري يدخل في تكوين الجلد ومقاومة الامراض الجلدية وعنصر جيد في تقوية العظام وجعلها اكثر صلابة ونقصه يؤدي الى ظهور مرض هشاشة العظام . وهو يدخل في تركيب المفاصل والاعصاب وهو المسؤول عن حاسة الذوق ويدخل في تركيب الجلد والشعر وهو من ثم مسؤول عن تلوين الشعر والجلد . اما زيادة نسبة النحاس في الجسم يمكن ان ينتج من تناول الاطعمة والمشروبات المخزونة في اواني حاوية على النحاس في تركيبها وهي من ثم تؤدي الى التسمم به , يمكن ملاحظة ذلك من خلال التقىء مع اعتلالات معوية مصحوبة بالإسهال وزيادة نسبته تؤدي الى حدوث بعض الامراض منها سرطان الكبد وفقر الدم .

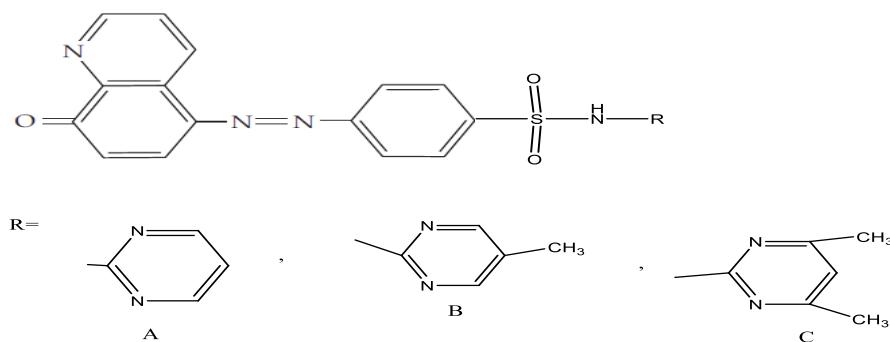
13.1 اهم المجالات التطبيقية لمركبات الازو

1.13.1 في تقدير مركبات السلفا

استعملت الاصباغ الازوية لغرض تقدير مركبات السلفا حيث قام الباحثان (Demir) و (Amal) ⁽⁷⁰⁾ بتقدير السلفادايزيين بطريقة طيفية باستخدام الكاشف (Sodium 1,2-naphthaquinone 4- Sulphonate) عند طول موجي 480nm هذه الطريقة مناسبة لتقدير (400-90) ملغم من السلفادايزيين . كما قام الباحثان (Makhavi) و (Namigohor) ⁽⁷¹⁾ بتقدير السلفادايزيين والسلفاميرازين في الأقراص بطريقة طيفية عند طول موجي 532nm .

وأوضح الباحث Nagaraga ⁽⁷²⁾ وجماعته طريقة طيفية لتقدير السلفادايزيين باستخدام الكاشف N,N-Di Ethyl-P-Phenl Di Amine في المستحضرات الصيدلانية اذ تعتمد هذه الطريقة على التفاعل بين الكاشف والدواء ليعطي ناتج احمر عند الطول الموجي الاعظم (550 نانوميتر) لمدى من التراكيز بحدود (12-1.5) جزء بالمليون .

وقد استخدم الكاشف DDQ (2,3-Dichloro-5,6-dicyaino-benzoquinone) كما في الشكل (1-19) في تقدير مركبات السلفا (السلفادايزيين) عند طول موجي 338nm وعند مدى انطباقي قانون بير (24-2) جزء بالمليون ⁽⁷³⁾ . وفي دراسة أخرى تم تحديد مركبات السلفا (سلفادايزيين وسلفا ميرازين وسلفا ميثازين) بعد اتحاد مركبات السلفا مع 8-hydroxyquinoline وكذلك تم تحديد هذه المركبات في الأدوية⁽⁷⁴⁾ .

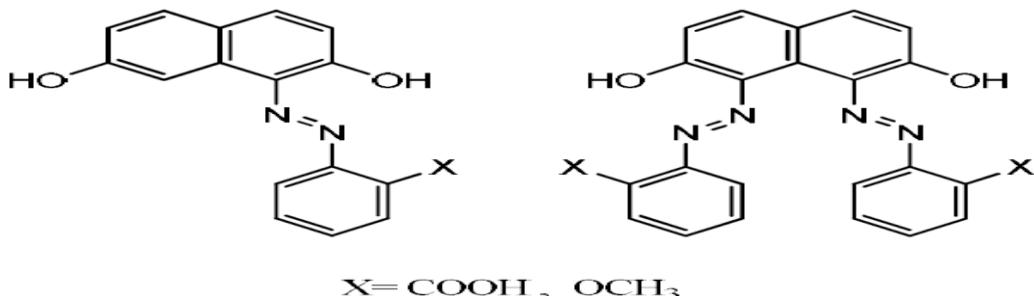
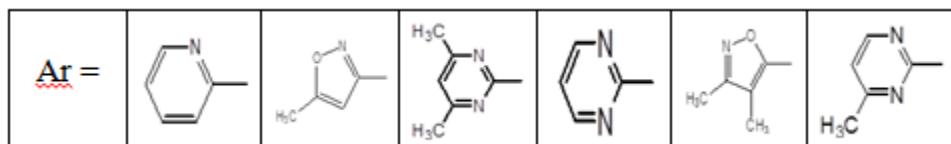
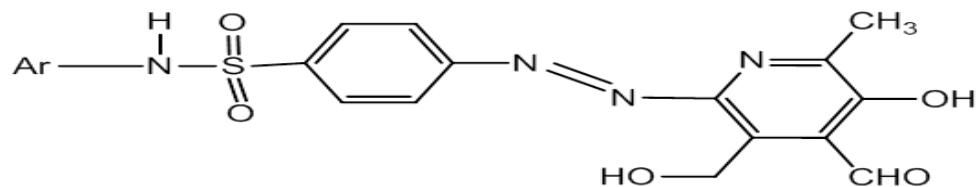


الشكل (1-19) : التركيب الكيميائي للكاشف 2,3-Dichloro-5,6-dicyaino-benzoquinone

2.13.1 كمثبطات فعالة للتآكل الحاصل للمعادن

تدخل أصباغ الازو في مجال مثبطات التآكل فهي كل سنة تسجل المئات من أصباغ الازو كمثبطات للتآكل . في دراسة قام بها الباحث Hart وجماعته باستخدام المركب -5-[2-Pyridine-2-azo)-4-Methoxybenzilidenimine Hydroxyl]Phenyl} كمثبط للتآكل الفولاذ

المتوسط في محلول 0.5 M من حامض الهيدروكلوريك باستخدام طريقة الفقدان بالوزن آذ لوحظ أن كفاءة التثبيط تزداد بزيادة كل من تركيز المثبط ودرجة الحرارة حتى تصل الى 99.30% عند تركيز $M \times 10^{-2}$ ودرجة حرارة 353K⁽⁷⁵⁾. كذلك قامت الباحثة E.Al-Asadi باستخدام صبغات الازو كمثبطات لتأكل الفولاذ الكاربوني في الاوساط الحامضية⁽⁷⁶⁾. كما قام الباحث Mabrouk بتحضير بعض مرکبات الازو الأحادية والثنائية المشتقة من dihydroxy naphthalen واستخدمها كمثبطات لتأكل الألمنيوم في محلول (2M) من حامض الهيدروكلوريك وذلك باستخدام طريقة الفقدان بالوزن وقياسات الاستقطاب⁽⁷⁷⁾.

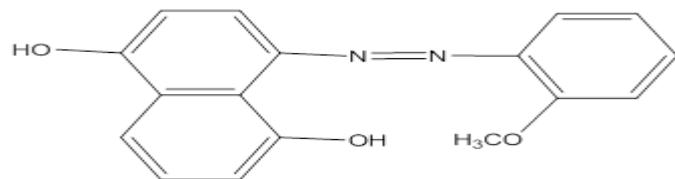


الشكل (1-20) : التركيب الكيميائي للكاشف -4-[2-Pyridine-2-azo)-5-Hydroxyl]Phenyl

Methoxybenzilidenimine

كما قام الباحث Ebraheem باستخدام مرکبات الازو 2-(2-mercury chloride -4-sulfonic acid) 2-mercury chloride -4-sulfamide phenyl azo) paracetamol 2-(2-mercury chloride -4-sulfamide phenyl azo) paracetamol كمثبطات لتأكل الفولاذ الكربوني في محلول حامض الهيدروكلوريك (0.5M) وذلك باستخدام طريقة الفقدان بالوزن حيث لاحظ ان مقدار الفقدان بالوزن يقل بزيادة التركيز⁽⁷⁸⁾.

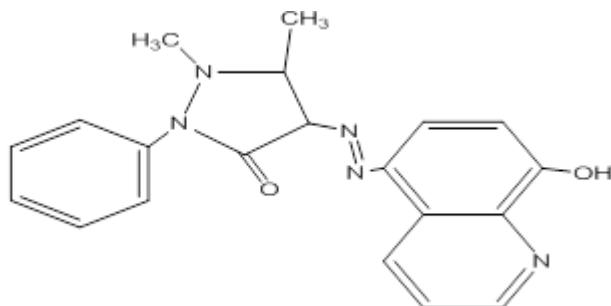
وفي دراسة أخرى أوضحت فيها تأثير بعض مرکبات الازو الأحادية كمثبطات لتأكل الألمنيوم في محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.01M) وتم دراسة كفاءة التثبيط بطريقة الفقدان بالوزن وطريق الاستقطاب والشكل (1-21) يوضح التركيب الكيميائي لصبغة الازو المستعملة⁽⁷⁹⁾.



الشكل (1-21) : التركيب الكيميائي للصبغة 4-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalene-1,5-diol

كما بينت دراسة اخرى تأثير بعض مركبات أصباغ الازو الأحادية على تثبيط الكاربون ستيل في محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز (2M) وتم دراسة كفاءة التثبيط بطريقة الفقدان بالوزن إذ لوحظ أن كفاءة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المثبط وتقل بزيادة درجة الحرارة⁽⁸⁰⁾ .

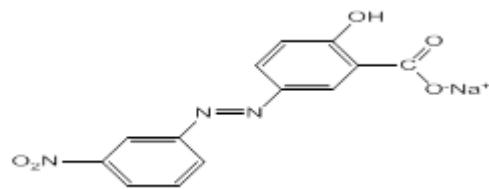
كما بينت دراسة أجريت على صبغة الألizarين الأصفر لمعرفة فعاليتها التثبيطية للتأكل الحاصل للفولاذ الموضوع في محلول حامض الكبريتิก (2M) وفي درجات حرارية مختلفة وباستخدام تقنية الفقدان بالوزن (Weight loss) والتقنية الغازية (hydrogen evolution) حيث وجد ان كفاءة التثبيط ازدادت بشكل كبير بزيادة تركيز صبغة الألizarين الأصفر لكنها تتناقص بزيادة درجة الحرارة⁽⁸¹⁾ . كما استخدمت الصبغة في الشكل (1-22) كمانع للتأكل الفولاذ المطاوع في حامض الهيدروكلوريك بتركيز (1M)⁽⁸²⁾ .



الشكل (1-22) : التركيب الكيميائي للصبغة (E)-4-((8-hydroxyquinolin-5-yl)-1,5-dimethyl-2-phenylpyrazolidin-3-one

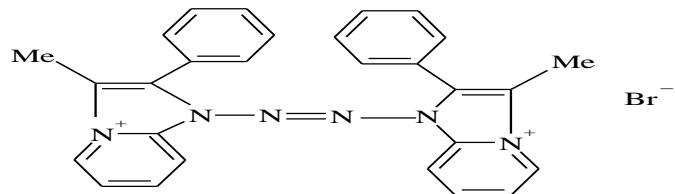
3.13.1 في المستحضرات الصيدلانية

إن الأصباغ الازوية لها التأثير الكبير في نمو بعض انواع البكتيريا وكان لاستعمال هذه الصبغات الطبيعية منها او المصنعة الاثر الاكبر لمنع او قتل أنواع مختلفة من الأحياء المجهرية . حيث يعد Paulehrich المؤسس الأول لعلم الكيمياء الدوائية Chemistry Medicinal وكان اول اعماله هو معرفة مدى التأثير البيولوجي لبعض الصبغات حيث تمكن إلى اكتشاف مضادات الملا ريا مثل Try pan red في عام 1904م وهي من صبغات الازو⁽⁸³⁾ .



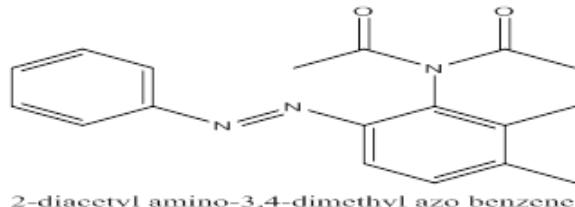
الشكل (1-23) : التركيب الكيميائي للصبغة sodium (E)-2-hydroxy-5-((3-nitrophenyl)diazenyl)benzoate

ومن اهم الصبغات الصبغة الدوائية المهمة هي Fazadinium Bromide كما في الشكل (1-24) والتي تستعمل عقاراً لاسترخاء العضلات، وفي مجال طب الأنف والأذن والحنجرة ، والأمراض التي تصيب العضلات بالضعف من خلال السيطرة على نقطة الاشتباك العصبي⁽⁸⁴⁾ .



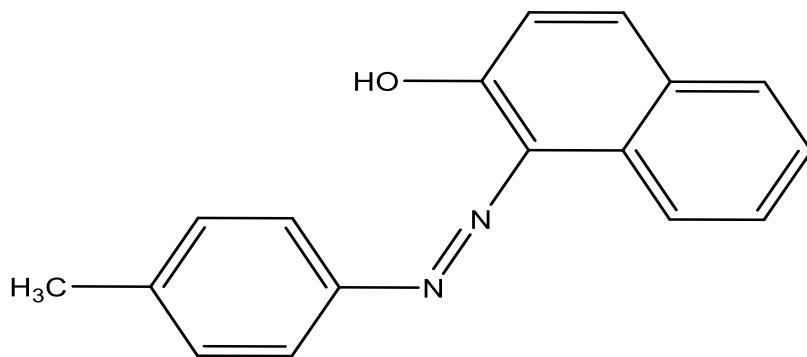
الشكل (1-24) : التركيب الكيميائي للصبغة Fazadinium Bromide

كذلك تم استخدام الصبغة 2-Diacetyl amino-3,4-Dimethyl azo benzene التي لها التركيب الكيميائي في الشكل (1-25) كعقار محفز لخلايا أنسجة الأعضاء الداخلية على النمو والالتفات ، وغالباً ما يعطى بعد العمليات الجراحية⁽⁸⁵⁾ .



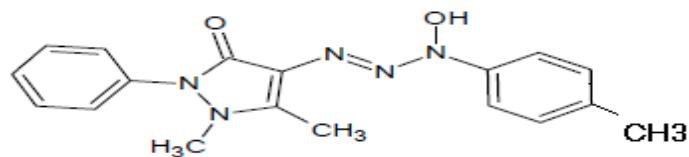
الشكل (1-25) : التركيب الكيميائي للصبغة 2-Diacetyl amino-3,4-Dimethyl azo benzene

كما بيّنت عملية تقييم الفعالية البيولوجية لمجموعة الازو في المركب 1-(4-Methylphenylazo)-2-(4-naphthol) كما في الشكل (1-26)، ضد خمسة من الجراثيم المرضية أنها أسهمت بأكثر من 60% من فعالية المركب كمضاد بكتيري مقارنةً بالمواد الأولية المكونة لهذا المركب⁽⁸⁶⁾ .



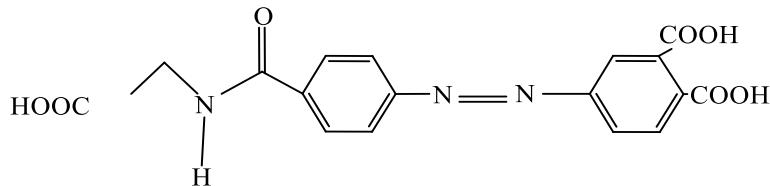
الشكل (1-26) : التركيب الكيميائي للصبغة 1-(4-Methylphenylazo)-2-naphthol

كما بينت دراسة أخرى أوضحت الفعالية البالغوجية للصبغة 3-hydroxy-3-(4-methylphenyl)-1-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl) والتي لها التركيب الكيميائي كما في الشكل (1-27) ، تجاه العديد من أصناف البكتيريا ⁽⁸⁷⁾ .



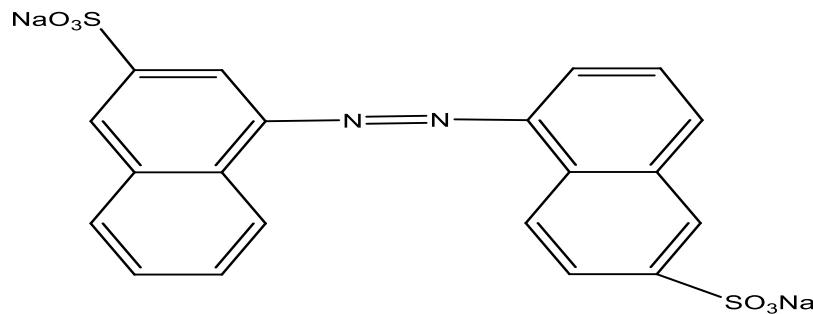
الشكل (1-27) : التركيب الكيميائي للصبغة 3-hydroxy-3-(4-methylphenyl)-1-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)

أما الصبغة الاذوية 4-[(E)-{4[(carboxy methyl)carbamoyl]phenyl}diazenyl] phthalic acid والتي لها التركيب الكيميائي كما في الشكل (1-28) ، و المعروفة طبياً باسم (Ipsalazide) فقد استعملت دواءً للتقرحات المغوية ⁽⁸⁸⁾ .



الشكل (1-28) : التركيب الكيميائي للصبغة 4- {4[(carboxy methyl)carbamoyl]phenyl} diazenyl] phthalic acid [(E)-

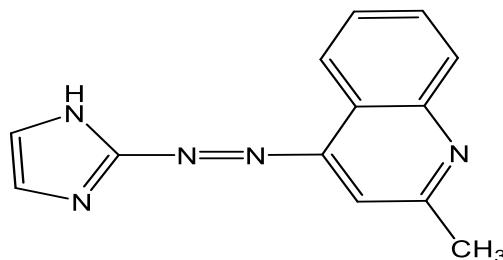
أما من المركبات الاذوية الحيوية فهي الصبغة sodium5-((3-sulfonatonaphthalen-1-naphthalene-2-sulfonate yl)diazenyl)الأمعاء ⁽⁸⁹⁾ .



الشكل (1-29) : التركيب الكيميائي للصبغة (naphthalene-2- -yl)diazenyl) sodium5-((3-sulfonatonaphthalen-1-yl)diazenyl) sulfonate

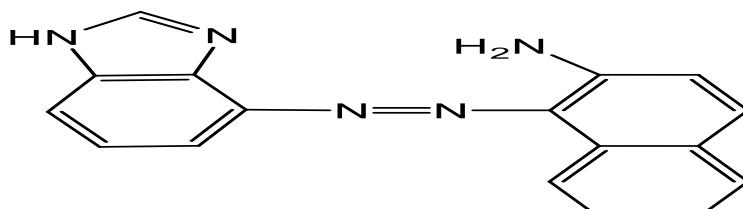
4.13.1 كواشف في التقدير الطيفي للعناصر

تتميز أصباغ الأزو بانها سهلة التحضير والتنقية وذات ألوان غامقة ومميزة ، وقد استعملت هذه الصفة بصورة واسعة في مجال التعيين الطيفي ، والاستخلاص لعدد من العناصر الفلزية وفي مديات واسعة من الأس الهيدروجيني⁽⁹⁰⁾ ، أستخدمت الصبغة 2-[4-Quinaldine)Azo]-imidazole⁽⁹¹⁾ كما في الشكل (1-30) ، لتقدير الكوبالت (II) و النحاس (II) والخارصين (II) والكادميوم والزئبق (II) .



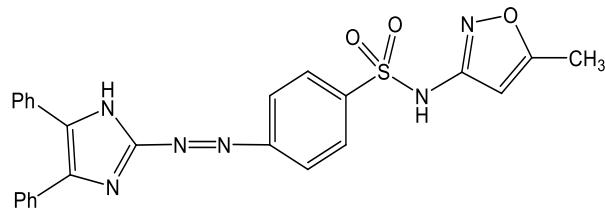
الشكل (1-30) : التركيب الكيميائي للصبغة 2-[4-Quinaldine)Azo]-imidazole

كذلك أستخدمت الصبغة 1-((6-purin azo)-2-naphthyl amine⁽⁹²⁾ لتقدير النikel (II) و النحاس(II) والخارصين(II) والزئبق (II) . كذلك استعملت الصبغة 5-((5-Bromo-2-pyridylazo)-2-(diethyaminophenol⁽⁹³⁾ كما في الشكل (1-31) ، في التقدير الطيفي لأيون الفناديل، اذ أن الحد الأعلى لانطاق قانون بير (2.40) جزء بالمليون بمعامل امتصاص مولاري (2.80×10^4) لتر. مول⁻¹. سم⁻¹ .



الشكل (1-31) : التركيب الكيميائي للصبغة 1-((6-purin azo)-2-naphthyl amine

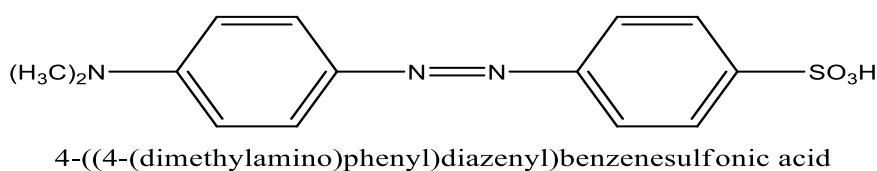
كذلك استخدمت الصبغة كما في الشكل (1-32) . لتقدير النikel (II) والكوبالت (II) و النحاس (II) والخارصين (II) والزنبق (II) ⁽⁹⁴⁾ .



الشكل (1-32) : التركيب الكيميائي للصبغة 2-[p(5-methyl-3-oxazolesulphamyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole في دراسة أخرى استخدم الكاشف 2-(3-Bromophenylazo)-4,5-diphenylimidazole في التقدير الطيفي لكميات مایکرو غرامية من أيون لکوبلت الثنائي عند طول موجي (445nm) وبمعامل امتصاص مولاري 9359.470 L.mol⁻¹.cm⁻¹ والترکیز تتطبق على قانون بیر في الامتصاص (6.5-0.1ppm) بعد كشف (0.056ppm). كما تم تقدير أيونات الكوبالت والنیکل والخارصين والکادمیوم ثنائیة التکافر في نماذج من التبوغ والرز باستخدام الكاشف (2-Quinolinazo)-4,5-diphenylimidazole ⁽⁹⁵⁾ .

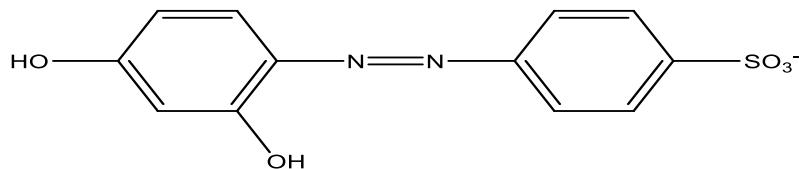
13.1.5 دلائل حامض - قاعدة

إن الكثير من أصباغ الازو تكون لها حساسية تجاه كل من الحوامض والقواعد ويظهر في كل منها ألوان خاصة تستطيع التمييز فيها الواحد منها عن الآخر ⁽⁹⁷⁾ ، وتعد حومامض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو ينطلق منها وميضا عند مدى معين من مديات الدالة الحامضية بعد إضافة حامض أو قاعدة لذا عادة ما تستخدم هذه الدلائل في تعين نقطة نهاية التفاعل أثناء المعايرة بواسطة محلول قياسي من الحامض أو بالعكس وتكون الدقة في تعين نقطة نهاية التفاعل، وأيضا نتيجة التقدير الكمي للحامض أو القاعدة متوقفة على اختيار الدليل الحامضي أو القاعدي المناسب. ومن الأمثلة على دلائل أصباغ الازو دليل المثيل الأحمر هو عبارة عن صبغة ازو يكون لدى الدالة الحامضية التي يعمل ضمنها الدليل (4.20-6.35) ويكون لونها أحمر في الوسط الحامضي واصفر في الوسط القاعدي . وأيضا من اهم أصباغ الازو المستخدمة دلائل المثيل البرتقالى الذي يمتلك التركيب كما في الشكل (1-33) :



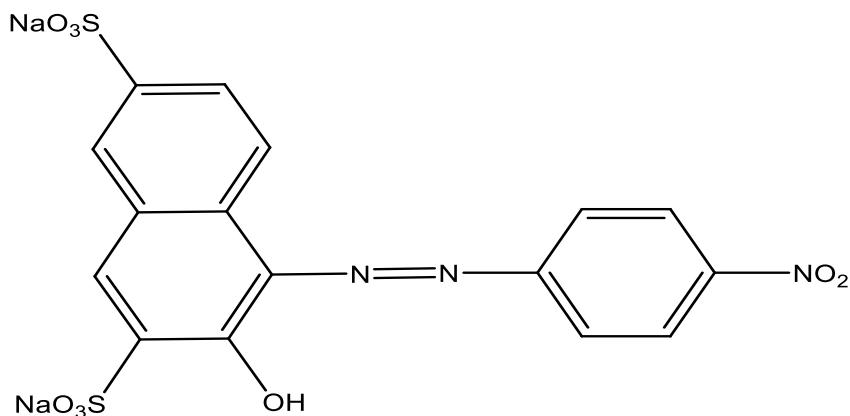
الشكل (1-33) : التركيب الكيميائي للصبغة 4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzenesulfonic acid

الذي يعمل ضمن مدى من الدالة الحامضية (4.45-3.10) ويكون لونه في الوسط الحامضي احمر ولونه في الوسط القاعدي اصفر . وكذلك صبغة الازو Tropaeolin التي تمتلك التركيب كما في الشكل (1-34) .



الشكل (1-34) : التركيب الكيميائي للصبغة Tropaeolin

ويكون مدى الدالة الحامضية التي ي العمل ضمنها هذا الدليل (13.0-11.0) ويكون لونه اصفر في الوسط الحامضي و(برتقالي -بني) في الوسط القاعدي. كذلك صبغة الازو β Nephthol violet التي تملك التركيب كما في الشكل (1-35) .



الشكل (1-35) : التركيب الكيميائي للصبغة β Nephthol violet

ويكون مدى الدالة الحامضية التي ي العمل ضمنها هذا الدليل (12.1-10.0) ويكون لونه (برتقالي - اصفر) في الوسط الحامضي و(بنفسجي) في الوسط القاعدي⁽⁹⁸⁾ .

14.1 أهداف الدراسة

نظراً لأهمية مركبات الازو ومعقداتها في الصناعة والتطبيقات الطبية فان الهدف من هذه الدراسة يمكن تلخيصه بالمحاور الآتية :

1- تحضير ليكандين ازو مشتقة من (4-hydroxy cumarin) وبعض الامينات ومعقداتها من تفاعل املاح ايونات كل من الكوبالت (III) والنحاس (II) .

2- دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الليكандات ومعقداتها الفلزية والتشخيص بالوسائل الطيفية والتحليلية المتوفرة مثل التحلل الدقيق للعناصر (CHN) وحساب نسبة الفلز في معقده وتسجيل اطيف كل اشعة تحت الحمراء

مشفوعة (FT IR) واطياف الكتلة (Mass) وطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$ و ^{13}C) بنتائج الحساسية المغناطيسية والتي تساعد في اقتراح الاشكال الفراغية للمعقادات التناسقية المحضرة

3- دراسة الثبات الحراري لليكандات المحضرة ومعقداتها الفلزية من خلال استخدام تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA)

4- دراسة التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وامكانية استعمالها في الجانب الطبي من خلال تأثيرها في تثبيط نمو اصناف مختلفة من البكتيريا المكورات العنقودية الذهبية (*Staphyoccoccus aureuse*) الموجبة لصبغة كرام وبكتيريا الاشريكيا القولونية (*Escherichia Coli*) المسببة للكثير من الامراض الشائعة ، اختبار السمية الخلوية لليكандات المحضرة ، دراسة الفحوصات الحيوية لليكандات المحضرة ضد خلايا سرطان الثدي (MCF - 7) .

1.2 - المواد الكيميائية

يبين الجدول رقم (1-2) المواد الكيميائية المستعملة مع أسم الشركة و بلد المنشأ

جدول (1-2) : المواد الكيميائية الصلبة

الشركة	النقاوة %	الصيغة الجزيئية	المادة
Merck	99	$C_9H_6O_3$	4- هيدروكسي كيومارين
Merck	99	$C_7H_{10}N_4O_2S$	سلفاكوندين +
Merk	99	$C_{13}H_{20} N_2O_2$	البروكاين
BDH	98	HCl	حامض الهيدروكلوريك
FLuka	98	$NaNO_2$	نتريت الصوديوم
BDH	98	CH_3COONa	خلات الصوديوم
Merk	97	$NaOH$	هيدروكسيد الصوديوم
BDH	99	C_2H_5OH	الكحول этиلى
BDH	98	Na_2CO_3	كربونات الصوديوم اللامائية
B.D.H	98	$CuCl_2.H_2O$	كلوريد النحاس المائي
FLUKa	97	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	نترات الكوبالت المائية
Merk	99	$(CH_3)_2SO$	ثنائي مثيل سلفوكساید

2.2 الأجهزة المستعملة

استخدمت في هذه الدراسة الأجهزة الآتية لأغراض القياسات التحليلية والطيفية والفيزيائية
ليكائنات والمعقدات المحضره .

1.2.2 جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

سُجلت أطیاف الأشعة تحت الحمراء في المنطقة المحسورة بين (400- 4000 سم⁻¹) باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء (FT-IRAffinity-1 shimadzu) (Japan) في مختبرات قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة البصرة .

2.2.2 جهاز قياس التوصيلية الكهربائية

استعمل جهاز من نوع (Jenway Pcm3 Conductivity meter) والمجهز من قبل شركة (Jenway) في قياس التوصيلية الكهربائية للمعقات المحضره حيث اجريت هذه القياسات في قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة ، من خلال معايرة جهاز قياس التوصيلية وحساب ثابت الخلية وذلك بتحضير تراكيز مختلفة من محلول كلوريد البوتاسيوم وقياس التوصيلية⁽¹⁰⁶⁾ ، بعد ذلك تم قياس التوصيلية المولارية لمحاليل المعقات المحضره بتركيز مولاري 10^{-3} mol/l المذابة في 6ml من DMSO كمذيب عند درجة حرارة الغرفة وذلك من خلال المعادلين (2-1) و (2-2)⁽¹⁰⁷⁾⁽¹⁰⁸⁾ .

$$k = G \times K_n \quad (1-2)$$

حيث K_n = ثابت الخلية

$$G = \text{التوصيلية المقاسة بوحدة Ohm}^{-1}$$

$$K = \text{التوصيلية النوعية بوحدة Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\Lambda = 1000 \times k / C \quad (2-2)$$

$$\Lambda = \text{التوصيلية المولارية بوحدة Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 / \text{M} \quad \text{حيث}$$

$$C = \text{التركيز (0.001M)}$$

3. 2.2 جهاز الأمتصاص الذري الاهبي (F. A. A. S)

استعمل الجهاز SensAA GBC Scientific Equipment الاسترالي المنشأ والموجودة في مختبرات مركز علوم البحار- جامعة البصرة لقياس نسبة الفلزات Cu و Co في المعقات المحضره

4.2.2 جهاز أطياف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون ^{13}C

سجلت أطياف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون لليكاندات المحضره باستخدام جهاز Brucker (500MHz) عند تردد 125 MHz بدرجة حرارة الغرفة باستخدام d_6 - DMSO كمذيب ، سجلت الأطياف في جامعة Tarbiat Modares / طهران / إيران .

5.2.2 جهاز أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

سُجلت أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون باستخدام جهاز Brucker (500 MHz) أخذت القياسات بدرجة حرارة الغرفة وباستخدام d_6 – DMSO كمذيب و TMS كمرجع داخلي ، سُجلت الأطياف في جامعة Tarbiat Modares / طهران / إيران.

6.2.2 جهاز الحساسية المغناطيسية

ُقيمت الحساسية المغناطيسية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعه النهرین باستخدام جهاز من نوع ((MSB-MKI)Balance Magnetic Susceptibility Moder).

7.2.2 جهاز تحليل العناصر الدقيق (C.H.N)

تم قياس نسبة العناصر (CHN) للصبغات المحضرة و معقداتها بجهاز Eiemer CHNS-O Perkin في جامعة Tarbiat – Modares / طهران / إيران . Model 2400-11

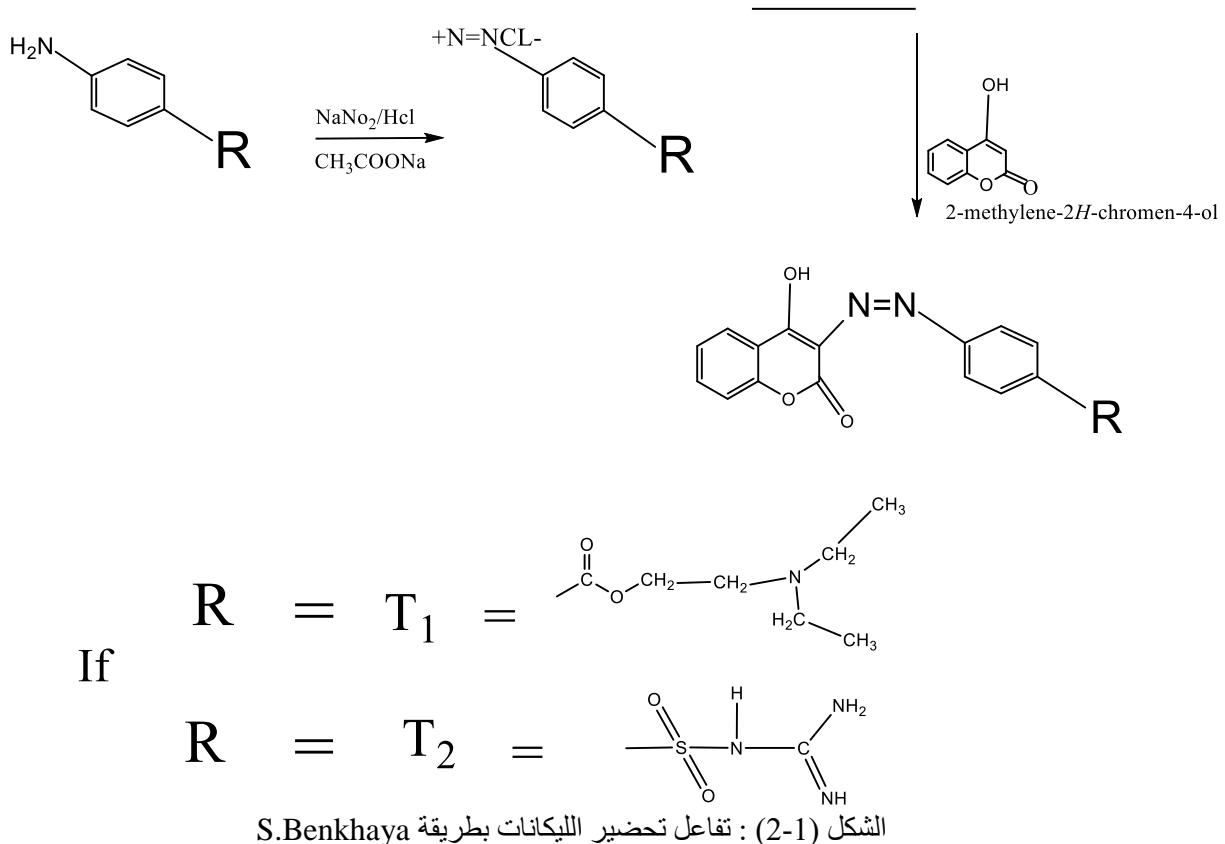
8.2.2 جهاز قياس التحليل الحراري الوزني (TGA)

سُجلت التحاليل الحرارية باستخدام جهاز (TGA Q 500 v 6.7) عند جو خامل من غاز الاركون باستخدام جفنة من البلاتين في مختبرات Beam Gostar Taban lab في معهد البوليمر و البتروكيمياويات في الجمهورية الاسلامية الايرانية .

3.2 طريقة تحضير الليكандات

1.3.2 طريقة التحضير بصورة عامة

تم تحضير الليكандات T_1 و T_2 وحسب الطريقة المستعملة في التحضير الموصوفة من قبل ⁽¹⁰⁹⁾وكما في الشكل (2-1) : S.Benkhaya

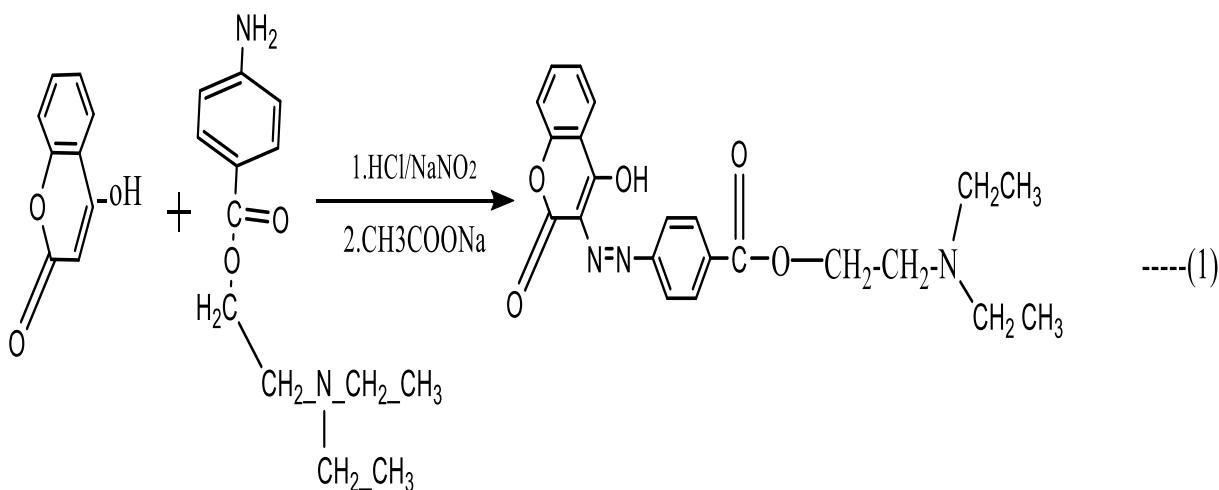


2. تحضير الليكанд T_1 2.3.2

2-(ethyl(methyl)amino)ethyl (Z)-3-((4-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)diazenyl)benzoic acid

- تم اذابة 0.005 mol من البروكاين (1.36 gm) في 2 ml من حامض الهيدروكلوريك المركز مع إضافة 5 ml من الماء الخلالي من الايونات ويوضع في حمام ثلجي إلى أن تصل الحرارة دون 5°C .
- تم اذابة 0.4 gm من نتريت الصوديوم في 3 ml من الماء الخلالي من الايونات ويوضع في حمام ثلجي.

- 3- تم تحضير ملح الدايزونيوم بإضافة محلول نتریت الصوديوم على شكل قطرات وبيطء إلى محلول البارد المحضر في الخطوة الاولى مع التحريك المستمر مع الحفاظ على درجة الحرارة دون 5°C .
- 4- تم وزن (0.81gm) أي (0.005 mol) من (4 - هيدروكسي كيومارين) وتم اذابتها في محلول(الإيثانول + خلات الصوديوم)
- 5 - حضر محلول من اذابة 1 غرام من خلات الصوديوم في 5 مل من 25 % كحول اثيلي وتم وضعه في حمام مائي لتسهيل عملية الاذابة
6. تم اضافة المادة المحضر في الخطوة رقم السابعة الى البيكر من المادة المحضرة بالخطوة رقم الاولى وهي بالحمام الثلجي عن طريق الاضافة قطرة - قطرة مع التحريك المستمر لمدة ساعة ، ترك هذا محلول لمدة (24) ساعة في الثلاجة لإتمام ترسيب البلورات بعد ذلك تم معادلة محلول الصبغة من الصيغة القاعدية (ملح الصوديوم) الى الصيغة الحامضية (الهيدروجينية) بإضافة محلول مخفف من HCl ثم رشح الراسب وترك ليجف .
7. - تم ترشيح الراسب المتكون في قمع بخنر ثم تجفيفها ويعاد بلورتها باستعمال الكحول اثيلي وقيست درجة انصهارها. في المعادلة (2-2) تمثل طريقة تحضير الليكائد الاول (T_1)

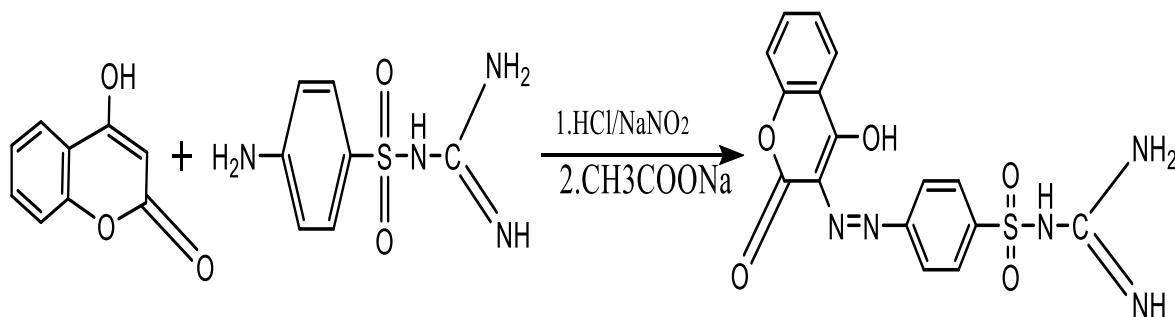


الشكل (2-2) : المعادلة الكيميائية لطريقة تحضير الليكائد الاول (T_1)

3.3.2 تحضير الليكанд الثاني (T₂)

N-carbamimidoyl-4-((4-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)diazenyl)benzenesulfonamide

تم استخدام نفس طريقة تحضير الليكанд الاول T₁ ولكن باستخدام 0.005 مول, 1.07 غرام (السلفاكوندين) بدل البروكاين . وكما في الشكل (3-2) طريقة تحضير الليكанд الثاني (T₂) .



الشكل (2-3) : المعادلة الكيميائية لطريقة تحضير الليكанд الثاني (T₂)

وفيما يأتي جدول (2 - 2) يوضح الخصائص الفيزيائية والصيغة الجزيئية لليكандات المحضر :

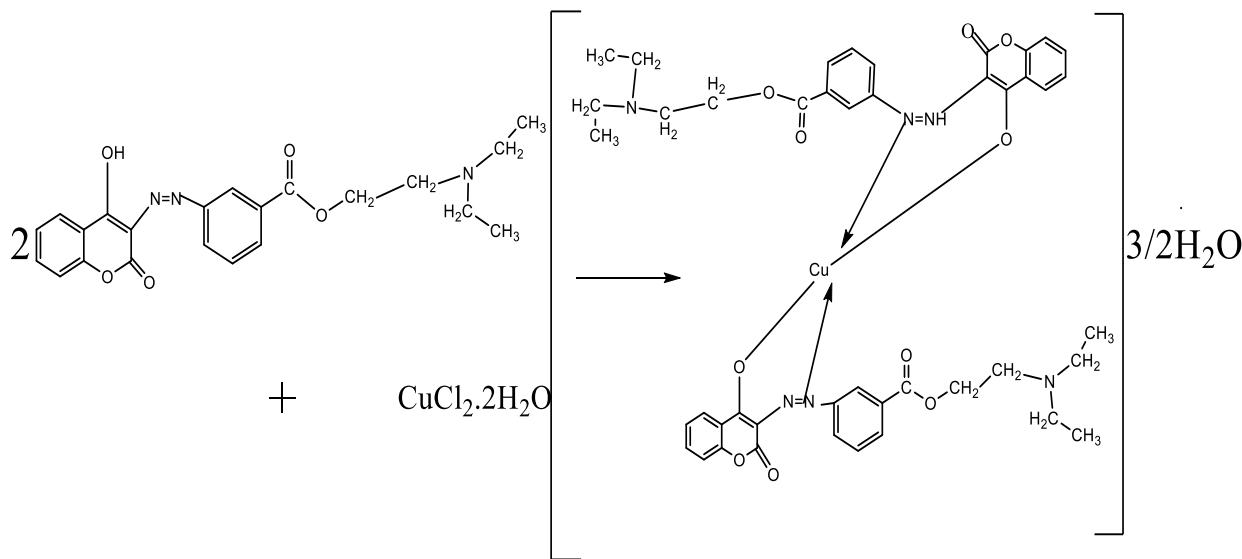
جدول (2 - 2) : الخصائص الفيزيائية والصيغة الجزيئية لليكандات المحضر

Symb. Of Comp.	Molecular formula	Physical state	Color	m.p (°C)	Molecular weight
T ₁	C ₂₂ H ₂₃ O ₅ N ₃	Crystals	yellow-orange	205dec	409.4
T ₂	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ N ₅ S	Crystals	Yellow	198	387.3

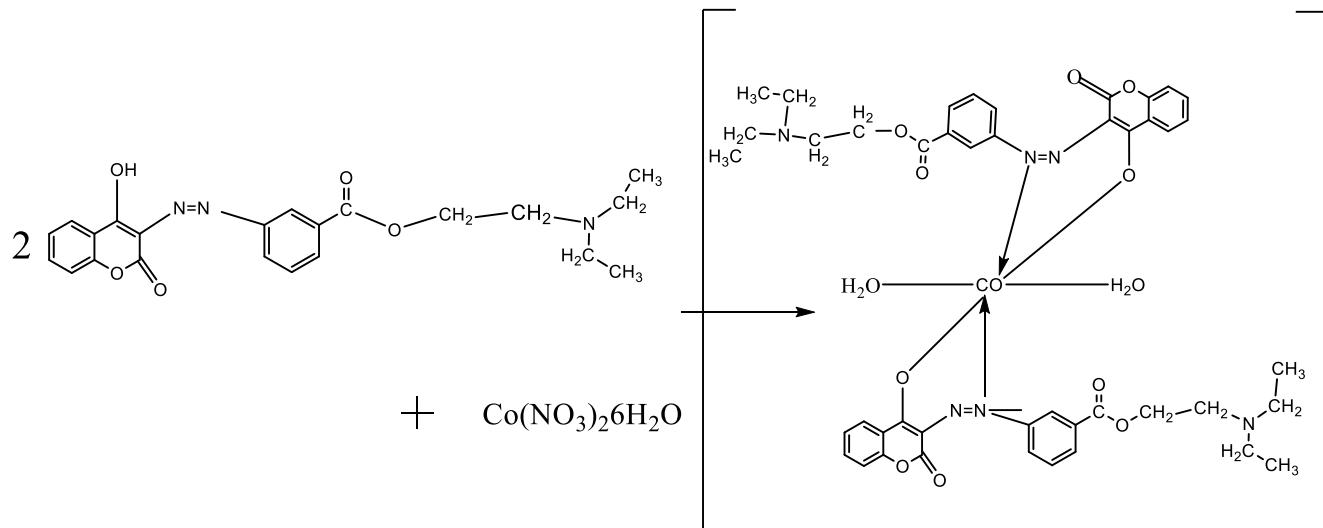
4.2 تحضير المعقّدات (110)

حضرت المعقّدات الليكанд T₁ مع ايونات النحاس والكوبالت الثنائي بإذابة (0.409 g , 0.001 مول) من الليكанд T₁ في (30 مل من الايثانول الساخن) واضيف اليه (0.069 gm , 0.0005 mol) من ملح كلوريد النحاس الثنائي (II) CuCl₂. 2H₂O جزئية الماء المذاب في 7 ml ايثانول ساخن مرة ومرة ثانية قمنا باضافة (0.409 gm , 0.001 mol) من الليكанд الاول T₁ في 30 مل من الايثانول

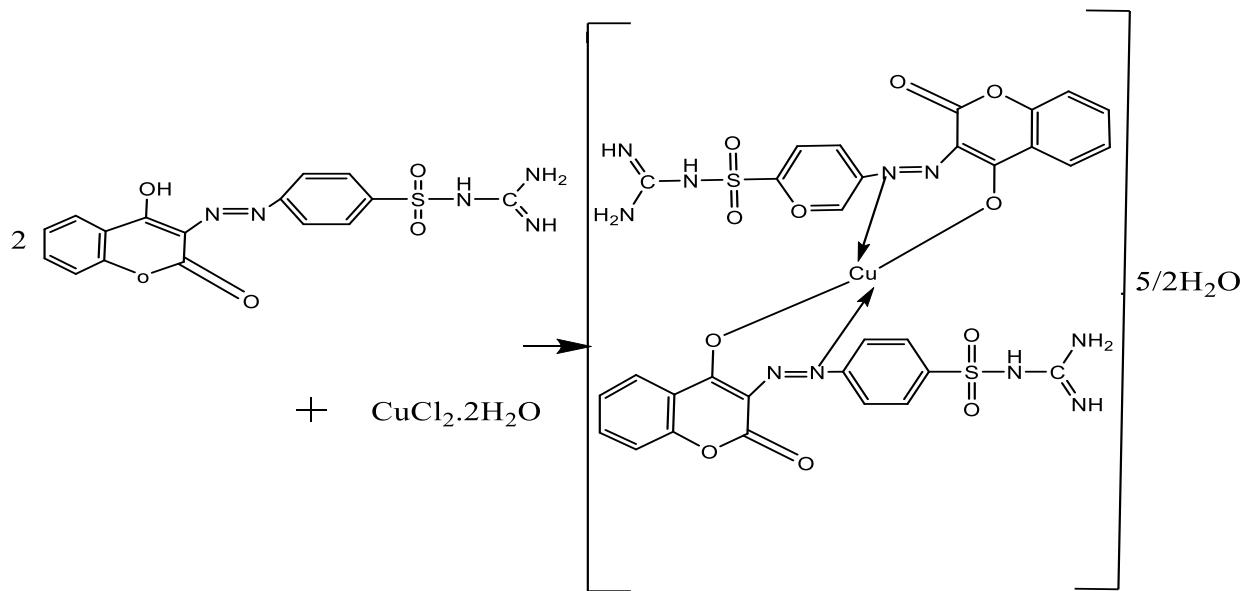
الساخن) واضيف اليه 0.069 gm (0.0005 مول) من نترات الكوبالت المائية (II) المذابة في 7 ml ايثانول ساخن ايضاً ، بحيث يصبح لدينا (معدان كلا على حدا) ثم صعد المزيج لكلا المعقدين لمدة ست ساعات فلاحظنا المعدن الاول مع فلز النحاس تغير اللون من البرتقالي المصفر الى الاخضر اما المعدن الثاني مع فلز الكوبالت فقد تغير اللون من (الاصفر الى الاخضر الباهت) ثم ترك المزيج لكلا المعقدين ليبرد فترسب المعدن الصلب ثم رشحت ثم تم غسله عدة مرات وبعدها اعيدت بلورتها بالإيثانول الساخن بعدها قمنا بتجفيفها بالفرن الكهربائي تحت درجة حرارة (60°C) وتم قياس درجة انصهار لكلا المعقدين على التوالي والموضحة في الجدول (3-2). وبنفس الطريقة قمنا بتحضير المعدن الثاني T_2 مع كل من فلزي النحاس والكوبالت ، حيث تم اخذ (1.08 غرام ، 0.00279 مول) من الليكائد الثاني مع كل من كلوريد النحاس (0.0013 مول ، 0.174 غرام) و(0.0013 مول ، 0.237 غرام) بالنسبة لنترات الكوبالت المائية والاسكار (2-4) (2-5) (2-6) (2-7) توضح المعادلات الكيميائية الخاصة بتحضير المعدنات الاربعة المحضره .



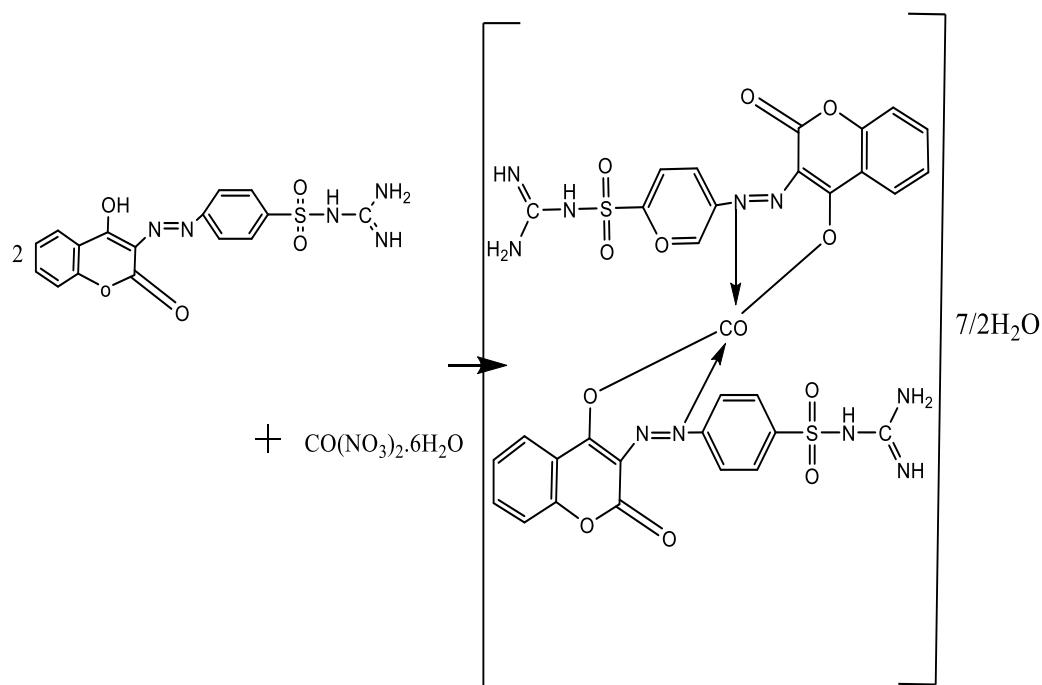
الشكل (4-2) : المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الاول (معقد النحاس مع الليكائد الاول T_1)



الشكل (5-2) : المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الاول (معقد الكوبالت مع الليكند الاول T₁)



الشكل (6-2) : المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الثاني (معقد النحاس مع الليكанд الثاني (T₂)



الشكل (7-2) : المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الثاني (معقد الكوبالت مع الليكанд الثاني T_2)

جدول (3-2) : الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية للمعقادات المحضررة

Symb. of Comp	Physical state and colour	Melting point (°C)
$[\text{Cu} (T_1)_2] (H_2O)_2$	Brown Powder	170°C
$[\text{Co} (T_1)_2 (H_2O)_2]$	Green Powder	279°C
$[\text{Cu} (T_2)_2] 2.5 H_2O$	Yellow Powder	239°C
$[\text{Co} (T_2)_2 H_2O] 3.5 H_2O$	Yellow Powder	>300°C

5.2 تقدير الفلزات

تم تقدير نسبة الفلزات في المعقدات المحضرة بطريقة الامتصاص الذري الاهبي وذلك بأخذ (0.01gm) من المعقدات المحضرة وأذابتها في 5 ml حامض النتريك المركز ثم سخن المحلول إلى أن أصبح محلولا رائقا ثم خفف إلى 25 ml وأخذ 1ml من المحلول ويخفف إلى 50 ml في قنينة حجمية سعة 50 ml بالماء المقطر الخالي من الأيونات⁽¹¹¹⁾, بعد ذلك اخذ المحلول الأخير ووضعه في الجهاز وسجلت الامتصاصية .

6.2 الفعالية الباليلوجية لاختبار سمية الليكанд T_1 و T_2 المحضرة ضد البكتيريا المرضية الموجبة والسلالة لصبغة كرام

تم الحصول على العزلات البكتيرية (Escherichia Coli و Staphylococcus aureus) (التالية من مختبر أبحاث البكتيريا/ قسم علوم الحياة/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة البصرة , استعملت طريقة الانتشار بالأكار Agar well diffusion وذلك بصب 20 ml من الوسط الزرعي Mueller Hinton Agar لكل طبق زجاجي ثم لقح الوسط ب 0.1ml من العالق الجرثومي , وذلك بوساطة ناشر زجاجي معقم وبعدها تركت الأطباق لمدة (30-15) دقيقة ثم عملت حفر باستعمال ثاقب فليني قطره 3 mm ثم أضيف 0.1ml من كل ليكанд T_1 و T_3 المحضرة بتركيز 100mg/ml في كل حفرة، وحضرت الأطباق بدرجة حرارة (37°C) لمدة 24 ساعة وتم قياس قطر منطقة التثبيط Inhibition zone diameter بواسطة المسطرة .

7.2 قياس السمية الخلوية⁽¹¹³⁾

حضرت تراكيز (جزء بالمليون 10, 50, 150, 250, 500, 1000) من بعض المركبات المحضرة (الليكандات والمعقدات) وتم قياس السمية الخلوية لها لفترات زمنية (15, 30, 60) دقيقة في داخل مختبرات كلية التربية للعلوم الصرفة , ثم تحضر محلول الدم بمزج (1ml) من دم الانسان مع 20ml من المحلول الفسيولوجي normal saline .

تم توزيع 2 ml من محلول الدم الفسيولوجي المحضر في الخطوة السابقة على عدة انبيب اختبار متفرقة ثم اضيف 1μ l 100 من كل تراكيز المركبات المحضرة لكل انبوبة اختبار بعد ذلك تركت الانبيب لفترة (15، 30، 60) دقيقة بدرجة حرارة الغرفة للاحظة العكورة او اي تحلل في محلول الدم في الفترات الزمنية المختلفة .

8.2 الفعالية البايولوجية لاختبار سمية الليكанд T_1 و T_2 المحضرة ضد خلايا سرطان الثدي البشري

⁽¹¹⁴⁾ (MCF-7)

إن الفحص الأولي لفعالية الليكанд T_1 و T_2 المحضرة من خلال إذابة 1 mg من كل ليكанд في $5 \mu\text{l}$ من مذيب DMSO لتحضير المحلول الأصل ، ثم تم زراعة الخلايا في صفيحة المعايرة الدقيقة Micro titration plates التي تحتوي على 96 حفرة ، و قسم الطبق الى ثلاثة اعمدة ، الاول يحتوي على (خلايا سرطان الثدي البشري (MCF-7) ومذيب DMSO + الوسط الزرعي- RPMI- 1640) اذ يُعد العمود الاول من عمود السيطرة Control ، والعمودان الاخران اذ يحتوي على خلايا سرطان الثدي MCF-7 المعاملة بالليكандات T_1 و T_2 المحضرة و المذابة في المذيب DMSO والمكملة بالوسط الزرعي RPMI-1640 الخلالي من المصل ، عولمت خلايا سرطان الثدي MCF-7 بتركيز $1000 \mu\text{g/ml}$ من الليكандات المذابة في DMSO ، وخلال ثلاثة فترات تعرض (72,48,24) ساعة . وقد تم القياس في جامعة طهران / ايران .

1.3 تشخيص المركبات المحضرة

شُخصت المركبات المحضرة بالاعتماد على نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وطيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف البروتون النووي المغناطيسي ($^1\text{H}\text{NMR}$) وطيف الكربون النووي المغناطيسي ($^{13}\text{C}\text{NMR}$) وطيف الكتلة (Mass spectra).

1.1.3 التحليل العنصري الدقيق (C.H.N)

تم تشخيص ليكандات الازو المحضرة T_1, T_2 ومعقداتها الفلزية الصلبة بواسطة التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.) وذلك من خلال مطابقة الحسابات النظرية والعملية للكarbon والهيدروجين والنتروجين والآيون الفلزى في تلك المركبات وقد سجلت نتائج هذه التحاليل في الجدول (1-3) وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع القيم المحسوبة نظرياً لوحظ تقارب كبير بينهما مما يؤكّد صحة النسب المضافة من (فلز: ليكанд) مما يدعم صحة الصيغ المقترحة لهذه المعقّدات.

جدول (1-3): نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) لكل من الليكандات ومعقداتها الفلزية

Comp.	Formula	Found (Calc.)%			
		C	H	N	M.Wt for Comp.
T_1	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3$	64.54 (60.06)	5.62 (5.23)	10.26 (9.55)	439.5
T_2	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_5\text{S}$	49.57 (49.56)	3.35 (3.35)	18.07 (18.07)	387.37
$T_1\text{Cu}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{Cu}$	57.7 (57.01)	5.02 (4.95)	9.18 (8.78)	502.5
$T_1\text{Co}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{Co}$	58.34 (57.30)	5.08 (5.68)	9.28 (8.88)	497.5
$T_2\text{Cu}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_{10}\text{S}_2\text{Cu}$	49.59 (48.45)	2.98 (3.10)	16.07 (16.47)	450.37
$T_2\text{Co}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_{10}\text{S}_2\text{Co}$	49.88 (48.70)	3.00 (3.70)	16.16 (16.56)	445.37

2.1.3 أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للصبغات المحضرة ومعقداتها

تُعد من التقنيات المتبعة لغرض معرفة وتشخيص الليكандات المحضرة ومعقداتها مع العناصر الانتقالية والصيغ الكيميائية المحتملة ، والصفة المميزة المهمة التي تميز طيف الأشعة تحت الحمراء عن أي تقنية أخرى هي اعطاءه منطقة بصمة الاصبع والتي تعطي معلومات حول تركيب الجزيئات بسهولة . فلا يوجد مرکبان لهما منطقة بصمة اصبع متطابقة . ويمكن اعتماد هذه التقنية بشكل اساسي على الاهتزاز الجزيئي للمركب حيث ان كل اصرة سوف تهتز بتردد معين . يكون موقع اشعة تحت الحمراء في منطقة الطيف الواقعة بين الاشعة المرئية وال WAVES الموجات القصيرة وتقاس هذه المنطقة بوحدات العدد الموجي وتعد هذه الطريقة من الطرائق الشائعة لفحص تركيب الليكандات ومعرفة حزم امتصاص المجاميع الفعالة الموجودة ضمن التركيب الداخلي لجزيئه الليكاند⁽¹¹⁵⁾ .

تكمن اهمية مطيافية الاشعة تحت الحمراء في تشخيص بعض المجاميع الفعالة المهمة منها مجموعة الازو (N=N) ومجموعة الهيدروكسيل (O-H)، ومجموعة الكاربونيل (C=O) وغيرها من المجاميع التي تظهر في طيف الليكандات والمعقدات ، كما تم التركيز على التغيرات الحاصلة في اطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومقارنتها بأطيف المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة حيث كانت المعقدات المحضرة مع كل من فلز النحاس والكوبالت في مديات تراوحت ما بين (3800-400cm⁻¹) وحسب ما هو موضح في الاشكال (1-3)(2-3)(3-3) ، على التوالي . ويتبين فيها تغير ملحوظ في اطيف المعقدات عن طيف الكاشف من حيث شكل هذه الحزم وشدةتها وموقعها نتيجة حدوث التناقض بين الليكند والآيونات الفلزية قيد البحث⁽¹¹⁶⁾ .

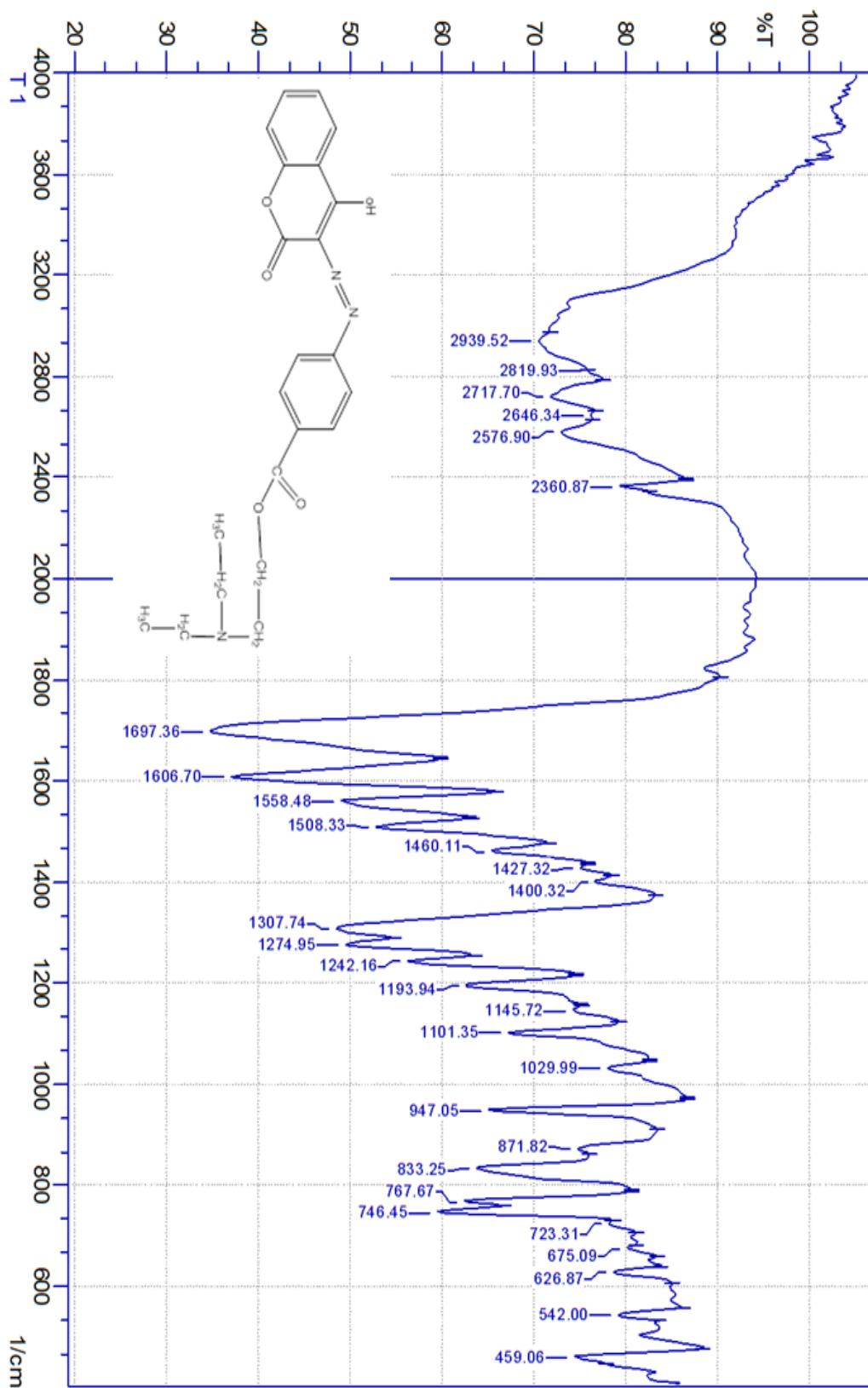
وفيمما يلي اهم حزم الامتصاص في اطيف هذه الصبغات المتوقع ظهورها⁽¹¹⁷⁾ : حزمة الاهتزاز الاتساعي لمجموعة (O-H) المتآمرة هيدروجينيا والتي تظهر بشكل حزمة عريضة عند الموضع (3500-3200cm⁻¹) سم-1 للصبغات المحضرة ، حزمة الاهتزاز الاتساعي للأصرة (C=C) وتنظر في الموضع (1595-1487cm⁻¹) للصبغات المحضرة⁽¹¹⁸⁾ (T₁, T₂) ، حزمة (N=N) التابعة لمجموعة الازو وتنظر في الموضع (1487-1406cm⁻¹) للصبغات المحضرة⁽¹¹⁹⁾ ، حزمة (C=O) وتنظر عند الموضع (1670-1610cm⁻¹) للصبغات المحضرة ، حزمة الاهتزاز الاتساعي للأصرة (C-H) الاروماتية والاليفاتية والتي يظهر مداها بين (3089-850cm⁻¹)⁽¹²⁰⁾ . ولوحظ تكون حزم امتصاص في طيف المعقدات فقط دون الكاشف مثل حزمة تعود للأصرة (M-O) وايضا (M-N) تقع ضمن المدى (538 - 439cm⁻¹) .

1.2.1.3 أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لليكанд T_1 ومعقداته

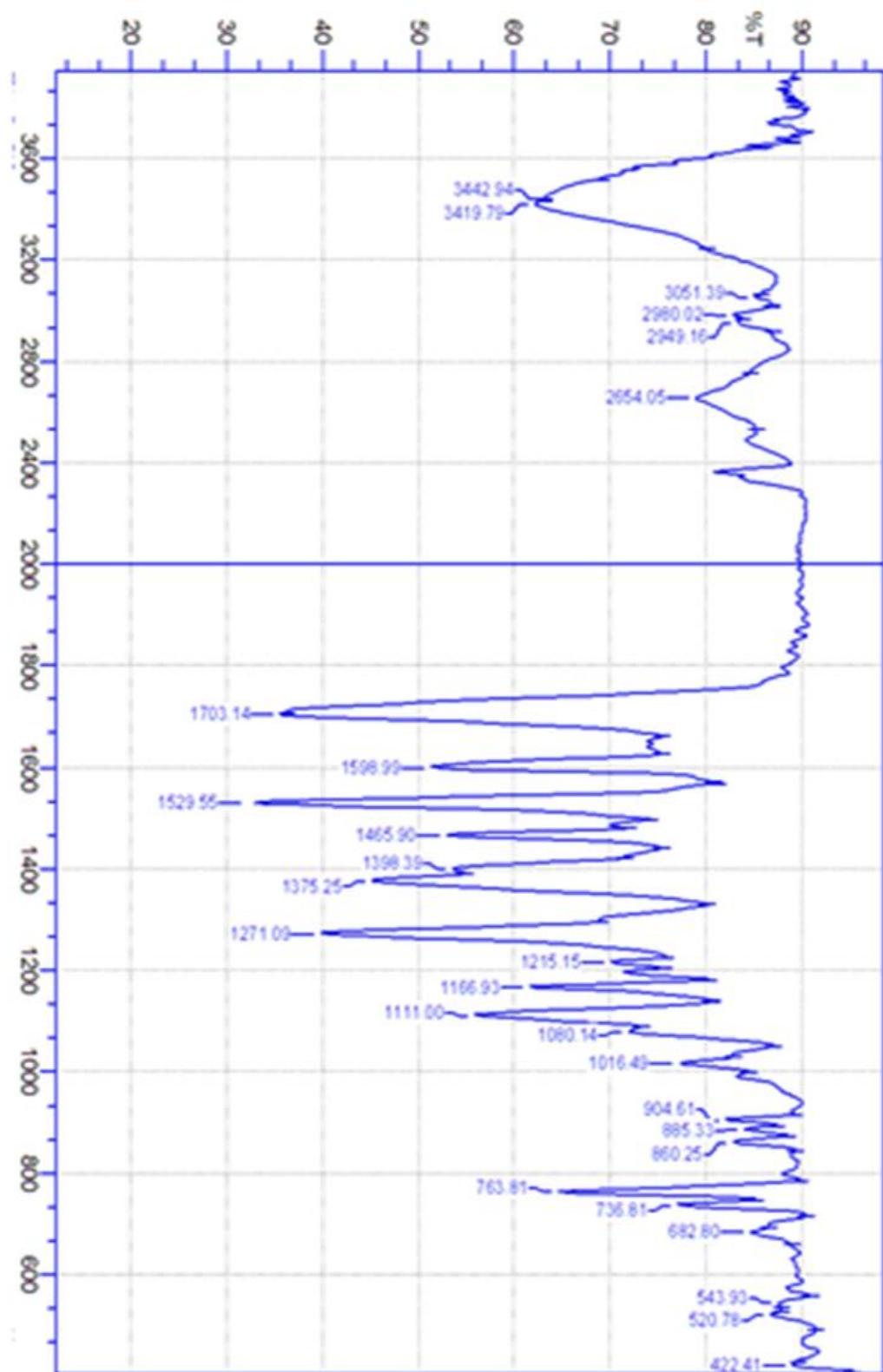
اظهرت النتائج ظهور حزم امتصاص لليكанд T_1 عند الموضع ($3200-3600 \text{ cm}^{-1}$) عائدة الى اهتزاز الماء (O-H) وكذلك اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) لليكанд (T_1) المحضر حزمة امتصاص ضعيفة عند (3105 cm^{-1}) عائدة لمجموعة C-H الاروماتي وحزمة عند (2939 cm^{-1}) لمجموعة المثيل الاليفاتي ، كذلك تم ملاحظة حزمة قوية وحادة ايضا عند (1606 cm^{-1}) عائدة للتردد (C=C)، و ظهور حزمة للتردد الاتساعي لمجموعة الكاربونيل (C=O) عند (1697 cm^{-1}) وحزمة عند (1307 cm^{-1}) تقريبا عائدة للتردد الاتساعي للأصرة (C-N) ، بينما مجموعة الازو (N=N) فقد ظهرت عند (1460 cm^{-1}) أما في طيف المعقد مع فلز النحاس فقد لوحظ حدوث فرق قليل في الحزم الرئيسية المذكورة التي ظهرت في طيف الليكанд وازاحتها الى طول موجي اقل كما موضح في الشكل (3-2) كما تميزت اطياف الليكанд الاول بزاحة حزمة مجموعة الازو إلى عدد موجي اقل من (1465 cm^{-1}) لمعقد ($T_1\text{Cu}$) وكذلك لمعقد الكوبالت (1421 cm^{-1}) وهذا يؤكد ارتباط الليكанд مع الفلز من خلال هذه المجموعة لأن الارتباط يقلل من الأصرة المزدوجة كما تشير الاطياف الى وجود حزم ضعيفة بين ($682-763 \text{ cm}^{-1}$) تعود (M-O) وحزم عند طول موجي بين ($400-520 \text{ cm}^{-1}$) تعزى الى (M-N) ، وكما مبين في الاشكال (3-1) ، (3-2) ، (3-3) و الجدول (3-2) .

جدول (3-2) : اهم حزم الامتصاص في مطيافية الاشعة تحت الحمراء لليكанд T_1 ومعقداته

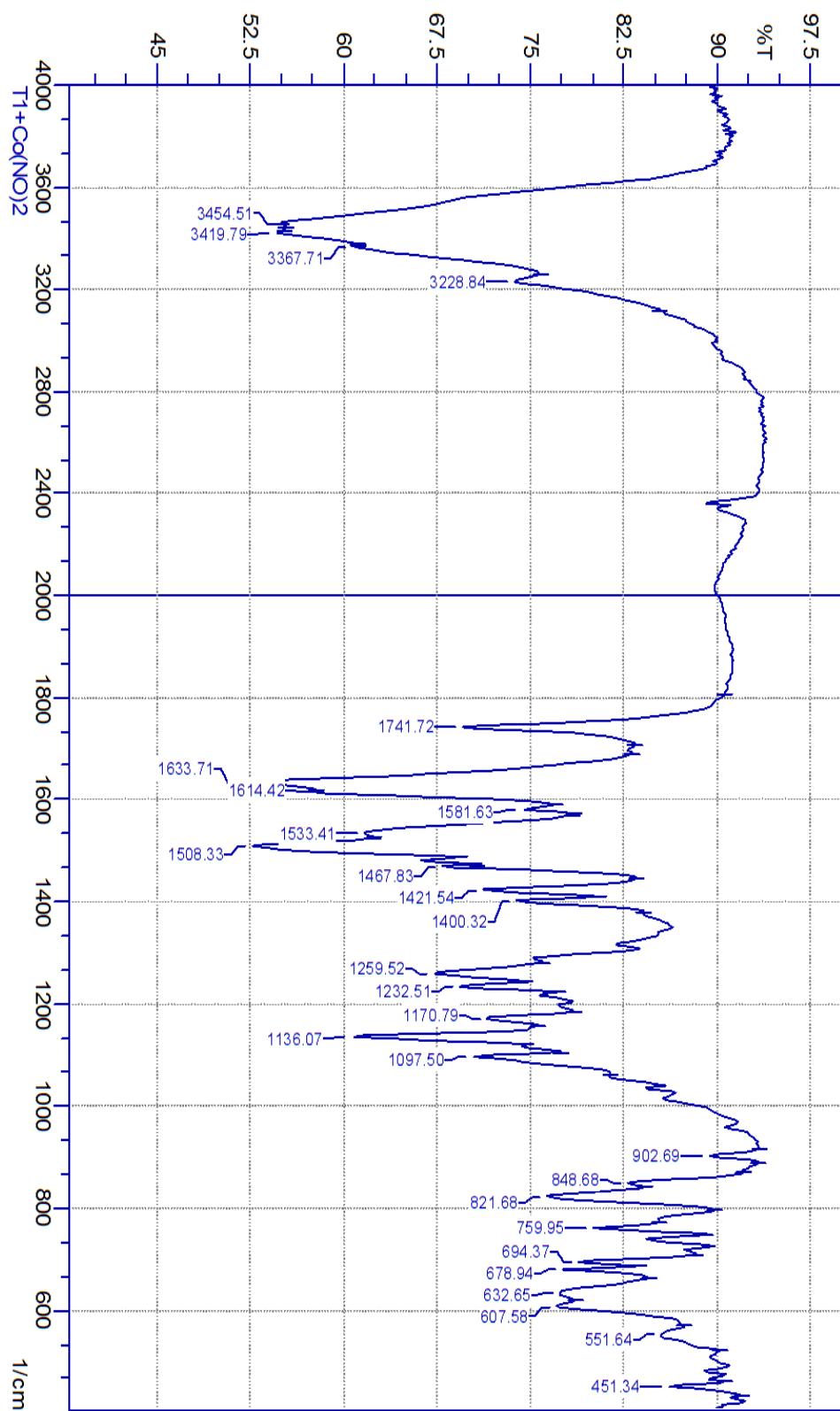
الحزمة	العدد الموجي (T_1) cm^{-1}	العدد الموجي [(T_1) $_2\text{Cu}$] cm^{-1}	العدد الموجي [(T_1) $_2\text{Co}$] cm^{-1}
O-H	3500	3442	3454
C-Harom	3105	3051	3050
C-Halph	2939	2940	2850
C=O	1697	1703	1741
C=Carom	1606	1598	1633
N=N	1460	1465	1421
C-N	1307	1271	1138
M-O	-	520.78	551
M-N	-	422.41	451.34



شكل (3-1) : طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند الاول T_1



شكل (3-2) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعدن T_1 مع فاز النحاس



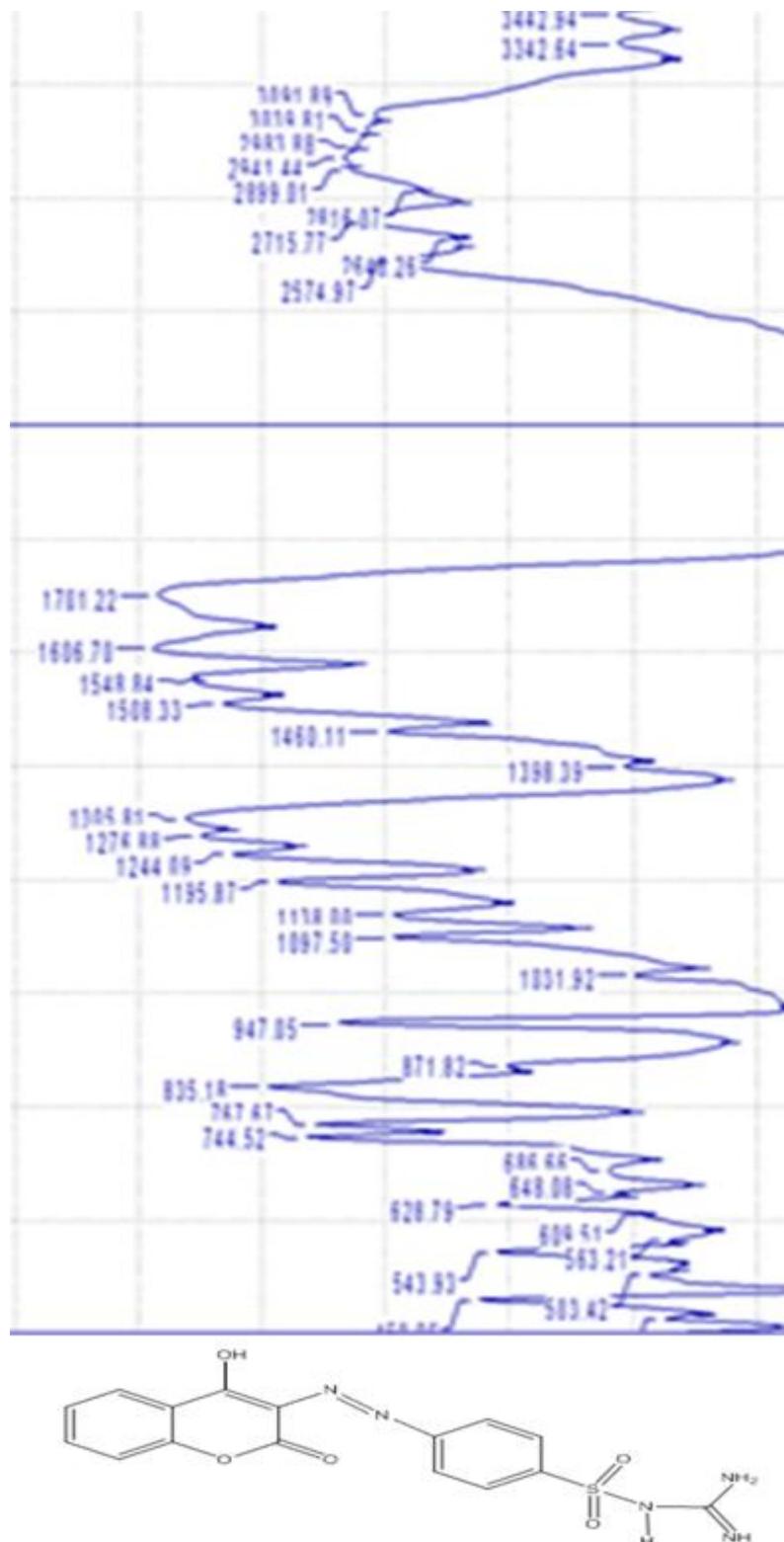
شكل (3-3) : طيف اشعة تحت الحمراء للبكاند T_1 مع فلز الكوبالت

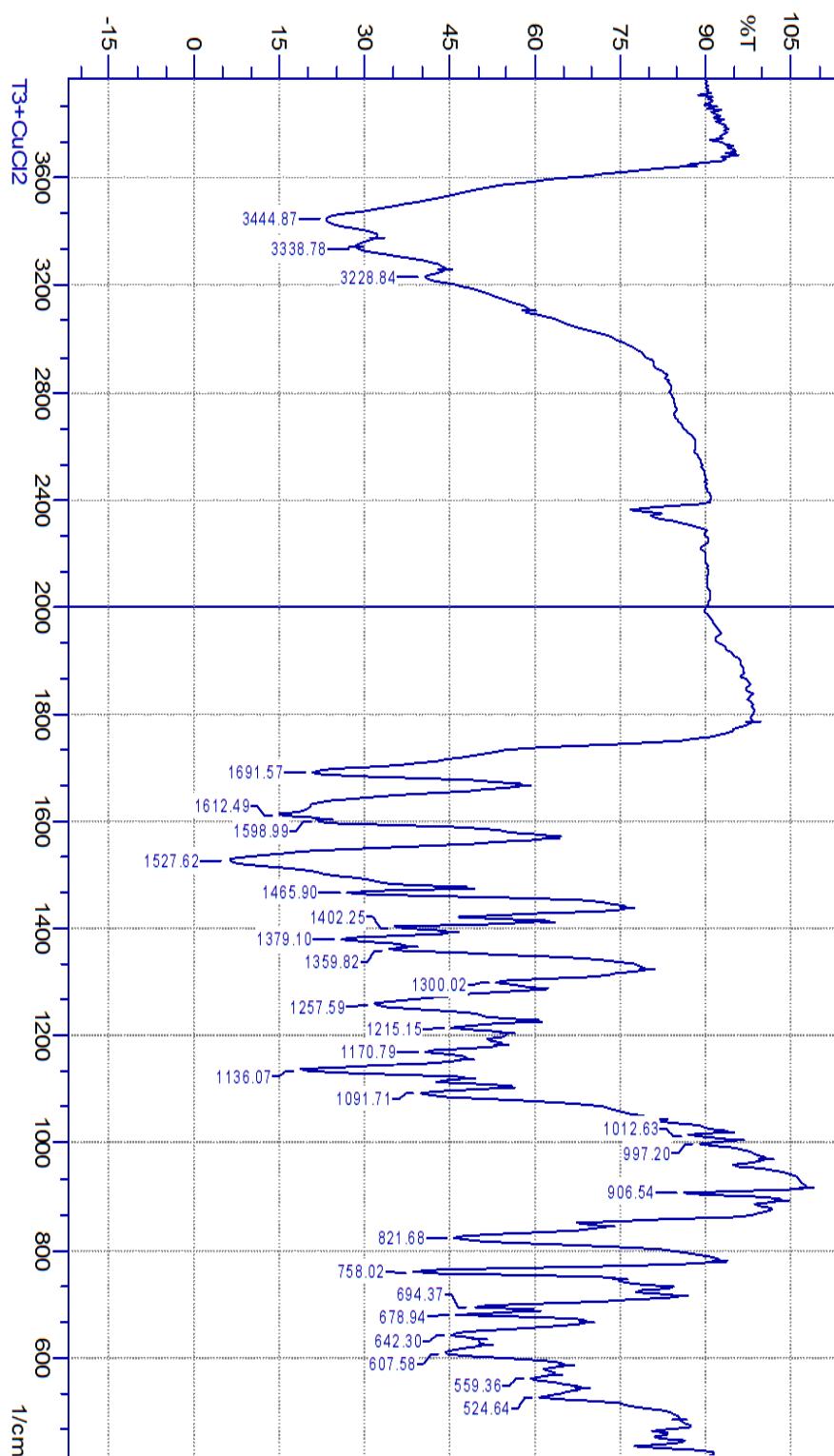
2.2.1.3 أطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لليكанд T_2 ومعقداتها

تميز طيف الليكанд T_2 بظهور حزم امتصاص عند الموضع (3442.92 cm^{-1}) تعود الى اهتزاز المجموعة (O-H) وحزم اخرى عند الموضع (3342 cm^{-1}) تعود الى اهتزاز المط لمجموعة (N-H) , كما يمكن ملاحظة حزم اخرى عند الموضع (3091 cm^{-1}) تعود الى اهتزاز الاواصر (C-H) الاروماتية بينما تعود حزمة المط لمجموعة (C-H) الاليفاتية والتي تظهر في الموضع (2941.44 cm^{-1}) , اما الحزمة التي في الموضع (1701.22 cm^{-1}) تعود الى مجموعة الكاربون (C=O) والحزمة عند الموضع (1606.70 cm^{-1}) عائدة الى مجموعة (C=C) , اما حزمة الاهتزاز الاتساعي للأصرة مجموعة الازو (N=N) فتظهر عند الموضع (1421 cm^{-1}) وحزمة المجموعة (C-N) عند (1330 cm^{-1}) , اما حزمة الاهتزاز الاتساعي للأصرة (O=S=O) المتماثل وغير المتماثل فتظهر عند الموضع (1398.39 cm^{-1}) و (1195.87 cm^{-1}) على التوالي , كذلك نلاحظ ظهور حزمة امتصاص لمجموعة (C-O) عند الموضع (1276.88 cm^{-1}) , اما طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس مع الليكанд T_2 فتظهر حزمة مجموعة الازو (N=N) (ازاحة نحو عدد موجي اقل cm^{-1}) و (1508 cm^{-1}) و (1527 cm^{-1}) لمعقد الكوبلت مع T_2 كذلك ازاحة حزمة الاهتزاز الاتساعي للأصرة (O=C) في معقد النحاس مع الليكанд T_2 نحو عدد موجي اقل عند (1691 cm^{-1}) , وعند (1741 cm^{-1}) لمعقد الكوبلت مع T_2 . وتنظر لنا في اطيف هذه المعقدات حزمة امتصاص تعود الى الاصرة (M-O) في المنطقة (cm^{-1}) (628-744) وحزمة اخرى تعود للأصرة (M-N) في المنطقة المحصورة بين ($543-459\text{ cm}^{-1}$) بالنسبة لمعقد مع فلز النحاس , وللمعقد مع فلز الكوبلت تظهر لنا حزمة الاصرة في الموضع (758.02 cm^{-1}) تعود للأصرة (M-O) وعند الموضع (559.36 cm^{-1}) للأصرة (M-N) , وكما مبين في الاشكال (3-4) , (3-5) , (3-6) .

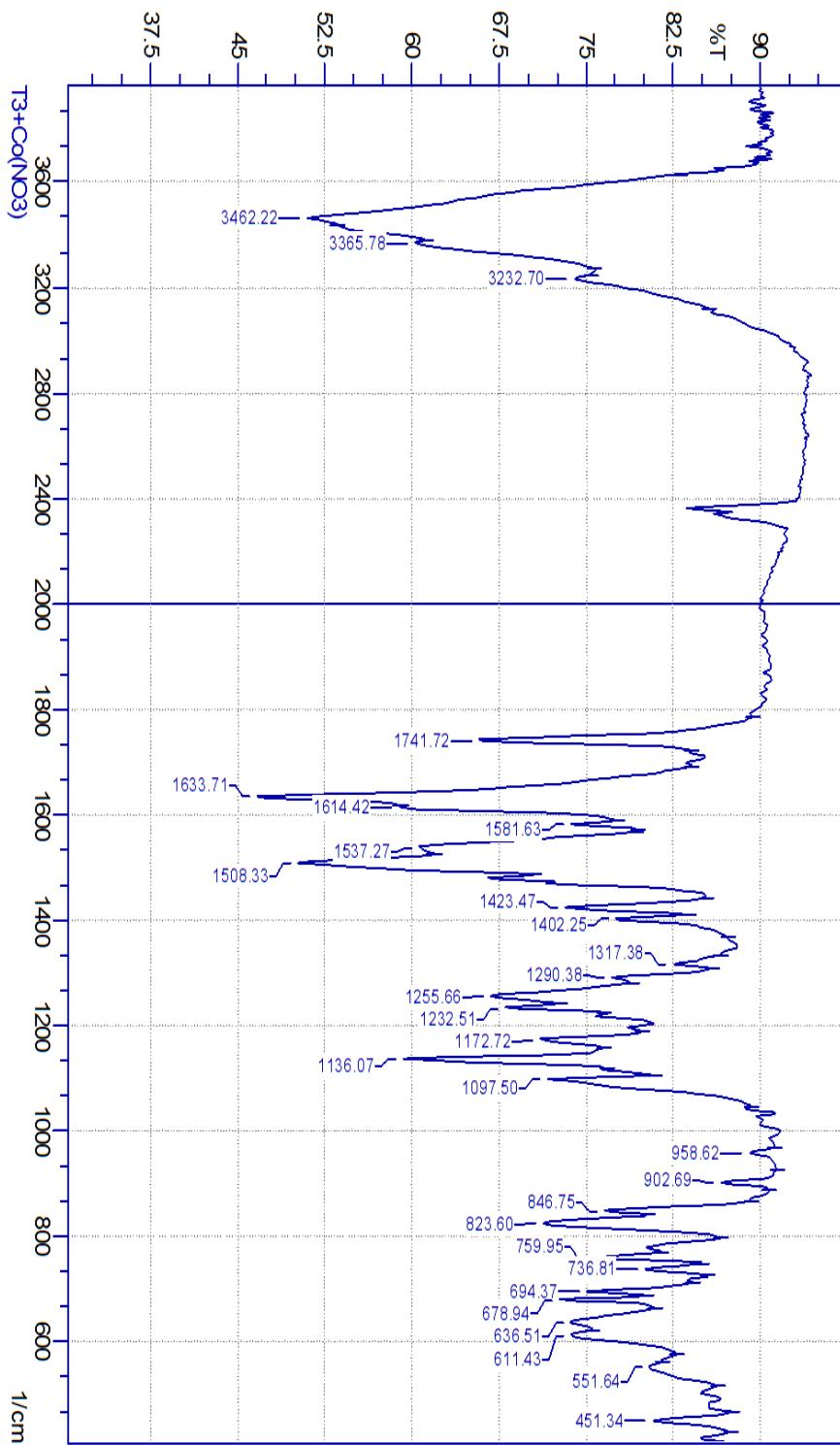
جدول (3-3) : اهم حزم الامتصاص في مطيافية الاشعة تحت الحمراء لليكاند T_2 ومعقداته

الحرزمه العدد الموجي (cm^{-1})	العدد الموجي (T_2) cm^{-1}	العدد الموجي [(T_2) ₂ Cu] cm^{-1}	العدد الموجي [(T_2) ₂ Co] cm^{-1}
N-H	3342	3338	3365
O-H	3442	3444	3462
C-H arom.	3091	3010	3232
C-H alpha.	2941	2390	2390
C=O	1701	1691	1741
C=C arom.	1606	1612	1633
N=N	1445	1455	1423
C-N	1330	1136	1361
M-O	0	758	759
M-N	0	524	551

شكل (3-4) : طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني T_1



شكل (3-5) : طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند T_2 مع فلز النحاس



شكل (6-3) : طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند T_2 مع فلز الكوبالت

3.1.3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

1.3.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H}\text{NMR}$) لليكанд T_1

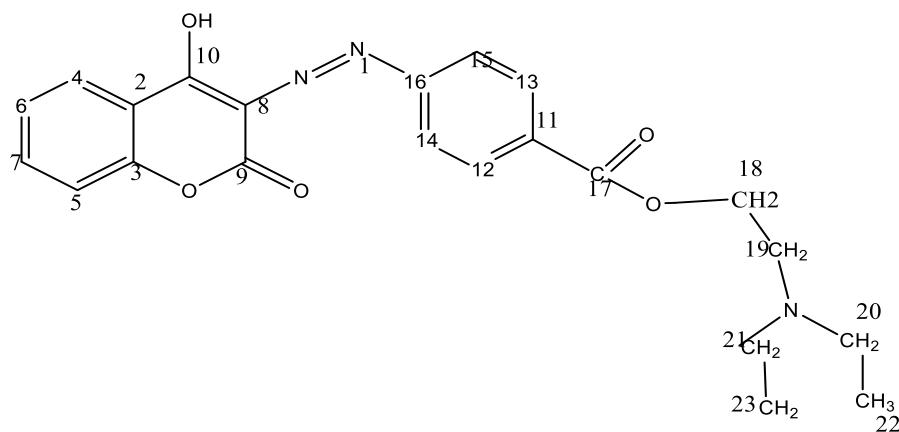
اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للبروتونات في الشكل (3-8) كما في الشكل (3-7) بظهور الاشارات التالية ، ظهور اشارات متعددة في المنطقة 7.3 - 8.19 ppm = δ وهي تعود الى البروتونات الاروماتية ⁽¹²⁴⁻¹²³⁾ ، اما بروتون مجموعة الهيدروكسيل فتظهر اشارات واضحة ⁽¹²²⁻¹²¹⁾ عند 5.62 ppm = δ بالحلقة ⁽¹²²⁻¹²¹⁾ وإشارة تعود الى بروتونات C_{18} المرتبطة بالأوكسجين عند 3.56 ppm و اشارات اخرى تعود الى بروتونات مجموعة المثيلين رقم 19 C_{19} عند 3.24 ppm $\delta = 3.24\text{ppm}$ و اشارات عند 2.1 ppm = δ تعود الى بروتونات CH_3 نفس المجموعة و اشارات عند 1.31 ppm تعود الى بروتونات مجموعة CH_2 المرتبطة بمجموعة المثل من جهة وبالنتروجين من جهة اخرى ، اما بالنسبة لانقسامات و تكاملات هذه الاشارات فموضحة في الجدول (3-4) ⁽¹¹⁸⁾.

2.3.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H}\text{NMR}$) لليكанд T_2

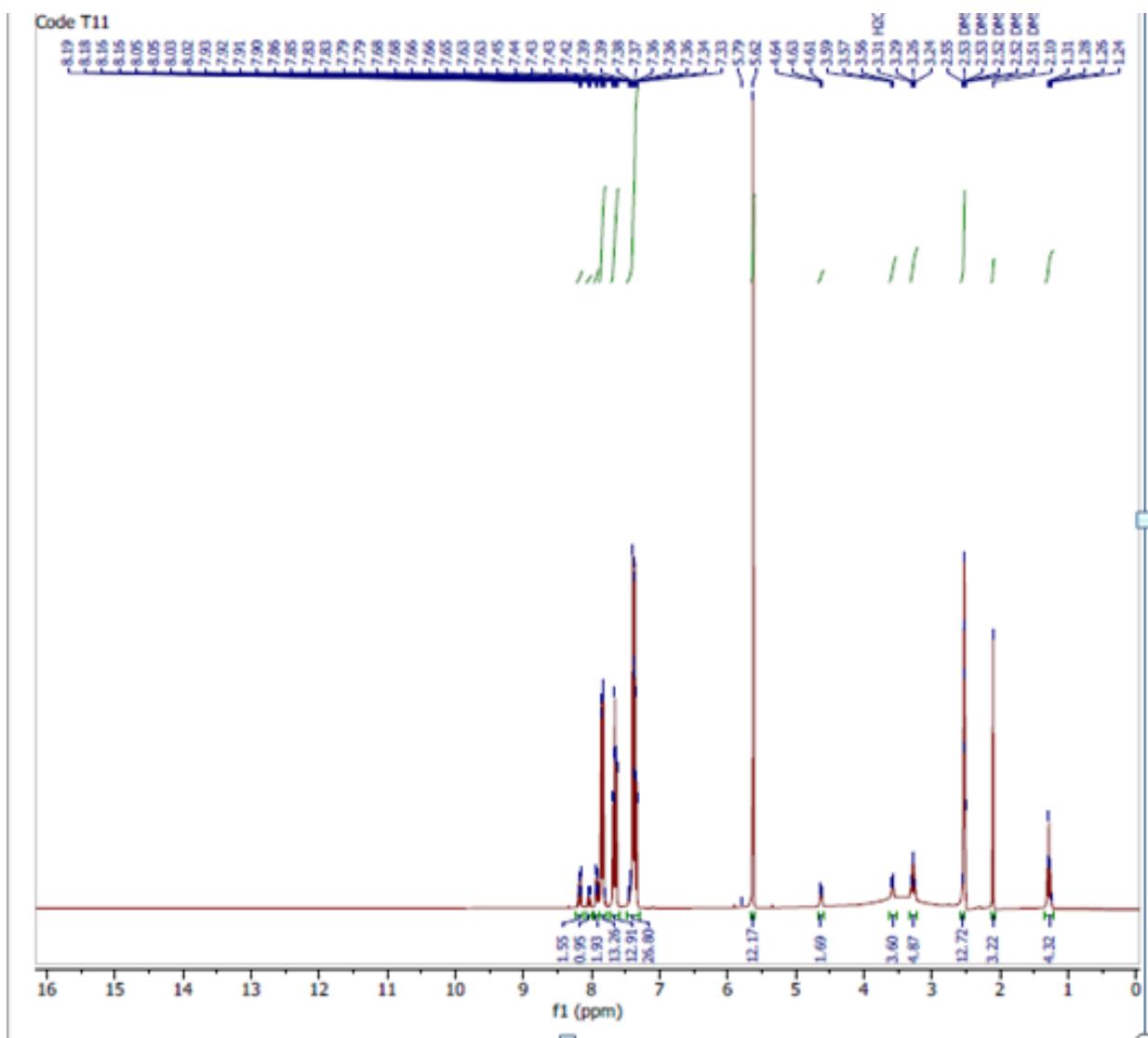
اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للبروتونات في الشكل (3-10) كما في الشكل (3-9) ⁽¹¹⁸⁾ وحسب تفاصيل ارقام البروتونات في الشكل (3-9) ، بظهور اشارة عريضة عند 13.85 ppm = δ تعود الى بروتون مجموعة NH ، و اشارة تعود الى بروتون (OH) فتظهر كإشارة احادية عند 15.46 ppm = δ ، كذلك ظهور اشارات متعددة تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية عند الازاحة الكيميائية 7.37 ppm ، 8.05 ppm ، 8.19 ppm = δ ، اما بروتون مجموعة NH_2 عند اشارة 6.82 ppm = δ كإشارة احادية ، و تظهر هذه الاشارات موضحة في الجدول (3-4).

الجدول (3-4) : الازاحات الكيميائية لليكандات المحضرة

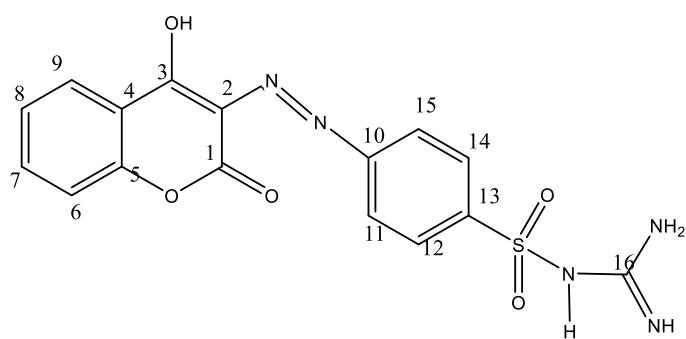
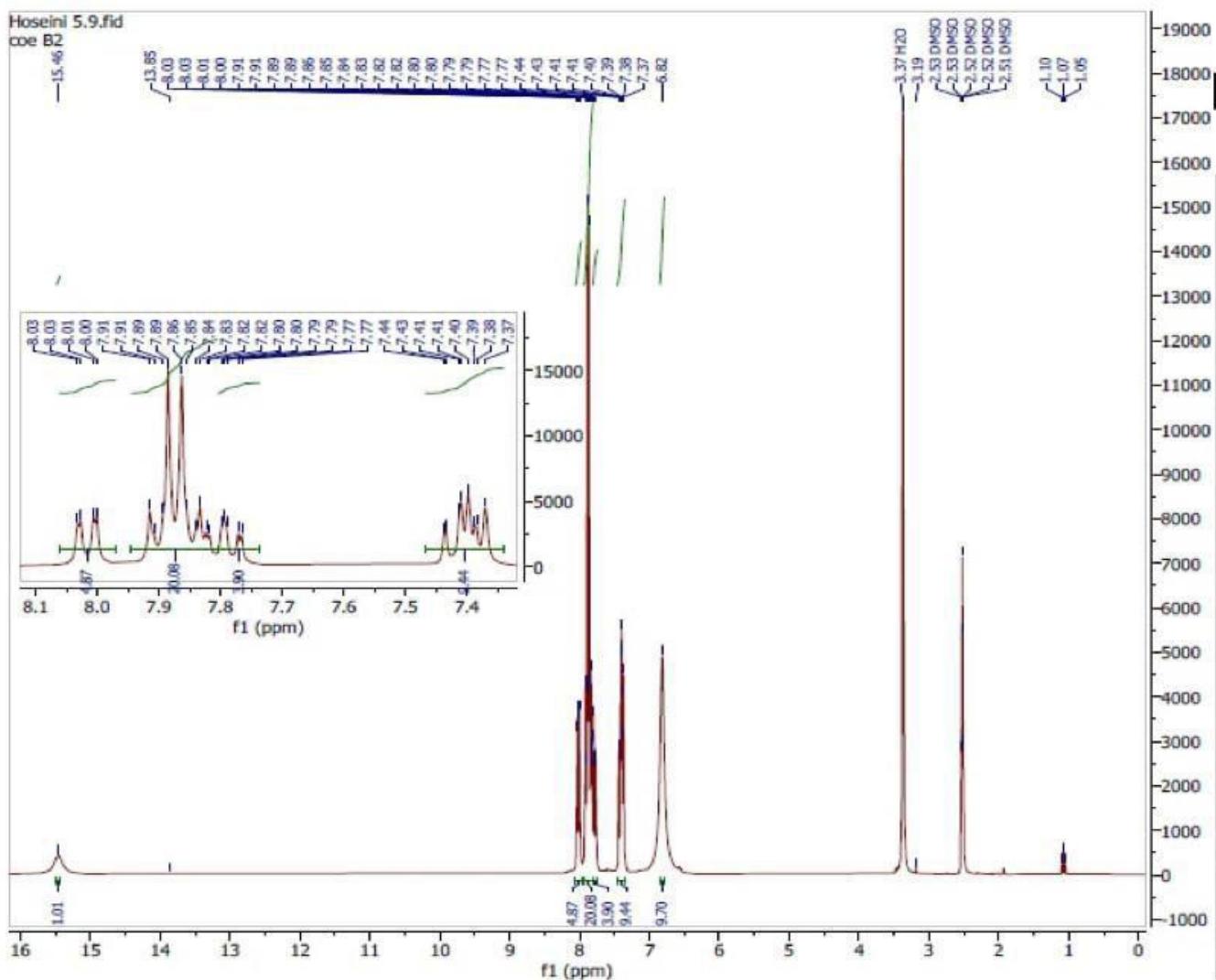
Ligand	Chemical Shift & (ppm)
T_1	8.19 (m, 8 H , Ar- H), 5.62(S, H ,OH) 3.56 (S ,2H , CH_2 (C_{18}) 3.24(S, 2H , CH_2 (C_{19}) , 2.1 (S 3H, CH_3), 1.31 (S, 2H , CH_2 (C_{20})).
T_2	15.46 (S, H , OH) , 13.85 (S ,2H , NH_1)) 8.03 (m, 8 H , Ar -H) 6.82(S, 2H , NH_2).



الشكل (3-7) : ارقام البروتون لل يكناند T_1



الشكل (3-8) : طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR لليكاند T_1

الشكل (3-9) : ارقام البروتون للبيكاند T_2 الشكل (3-10) : طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H.NMR}$ للبيكاند T_2

3.3.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للبيكанд T_1

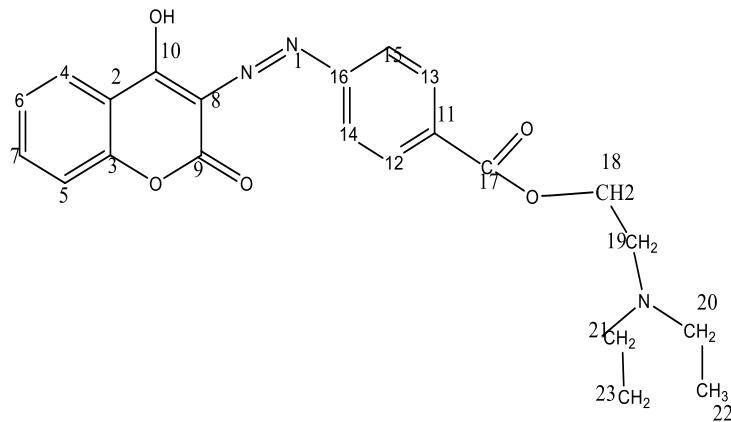
اظهر طيف البيكанд T_1 كما في الشكل (3-12) وحسب تفاصيل ارقام ذرات الكاربون في الشكل (3-11) ظهور اشارة في المنطقة $\delta = 166 \text{ ppm}$ تعود الى مجموعة الكاربونيل عند C_9 وظهور اشارة في المنطقة $\delta = 162 \text{ ppm}$ تعود الى مجموعة الكاربونيل C_{17} ، وامثلة اخرى في المنطقة $\delta = 151 \text{ ppm}$ تعود الى مجموعة الهيدروكسيل $\text{I}^{(125-126)}$ ، وامثلة اخرى في المنطقة $\delta = 133 \text{ ppm}$ تعود الى ذرة C_{18} اما المنطقة المحصورة بين 116-142 فهي تعود الى ذرات الحلقة الاروماتية ، وظهور اشارة تعود لمجموعة الازو عند C_8 في المنطقة $\delta = 91$ ، وايضا اشارة عند C_{22} تعود الى مجموعة المثل عند $\delta = 9.07$ الكاربون الحلقة الاروماتية ، وان قيم الاذادات الكيميائية لكل ذرات الكاربون للبيكанд الاول T_1 موضحة بالجدول (3-5) .

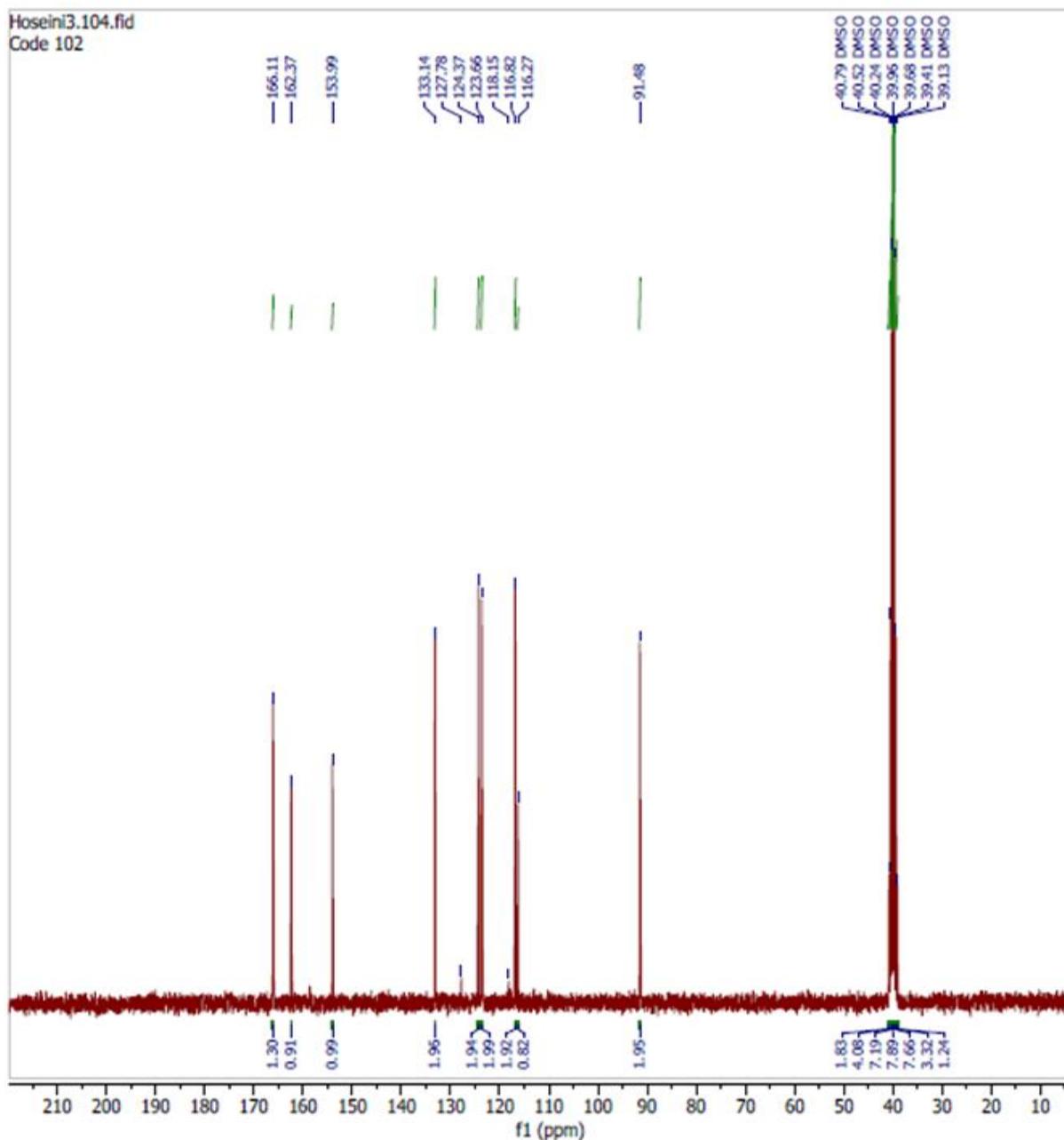
4.3.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للبيكанд T_2

اظهر طيف البيكанд T_2 كما في الشكل (3-14) وحسب تفاصيل ارقام ذرات الكاربون في الشكل (3-13) ظهور اشارة في المنطقة $\delta = 166 \text{ ppm}$ تعود الى ذرة الكاربون المتصلة بمجموعتي (NH_2, NH) وظهور اشارة في المنطقة $\delta = 162 \text{ ppm}$ تعود الى $\text{C}=\text{O}^{(127-128)}$ عند C_1 ، وإشارة في المنطقة $\delta = 152 \text{ ppm}$ تعود الى ذرة الكاربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل وايضا اشارة عند $\delta = 133$ تعود الى C_{13} وإشارة في المنطقة $\delta = 91 \text{ ppm}$ تعود الى كاربون مجموعة الازو ، NH $\text{ppm} = 164$ تعود لذرة كاربون القريبة من NH ، أما الإشارات في المنطقة $\delta = 124-116 \text{ ppm}$ فهي تعود لذرات كربون الحلقة الاروماتية $^{(126)}$ والسبب اختلاف إشارات الكاربون الحلقي هو باختلاف المجاميع المرتبطة بها. وان قيم الاذادات الكيميائية لكل ذرات الـ كربون للبيكанд أعلاه موضحة في الجدول (3-5) .

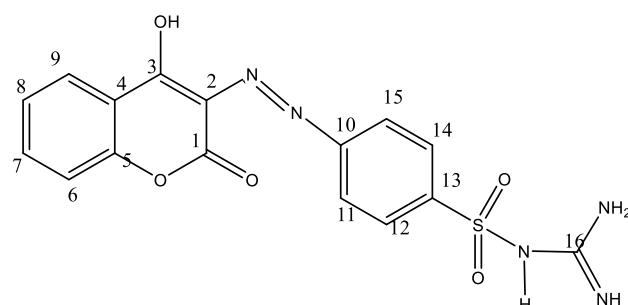
جدول رقم (3-5) : الازاحات الكيميائية لإشارات ^{13}C NMR لليكандات الصبغات الازوية المحضرة

Carbon atom	Chemical Shift δ (ppm) of T1	Carbon atom	Chemical Shift δ (ppm) of T2
C ₉	166	C ₁₆	166
C ₁₇	162	C ₁	162
C ₁₀	151	C ₃	152
C(arom)	124-116	C ₁₃	133
C ₈	91	C(arom)	124-116
C ₂₂	9.07	C ₂	91

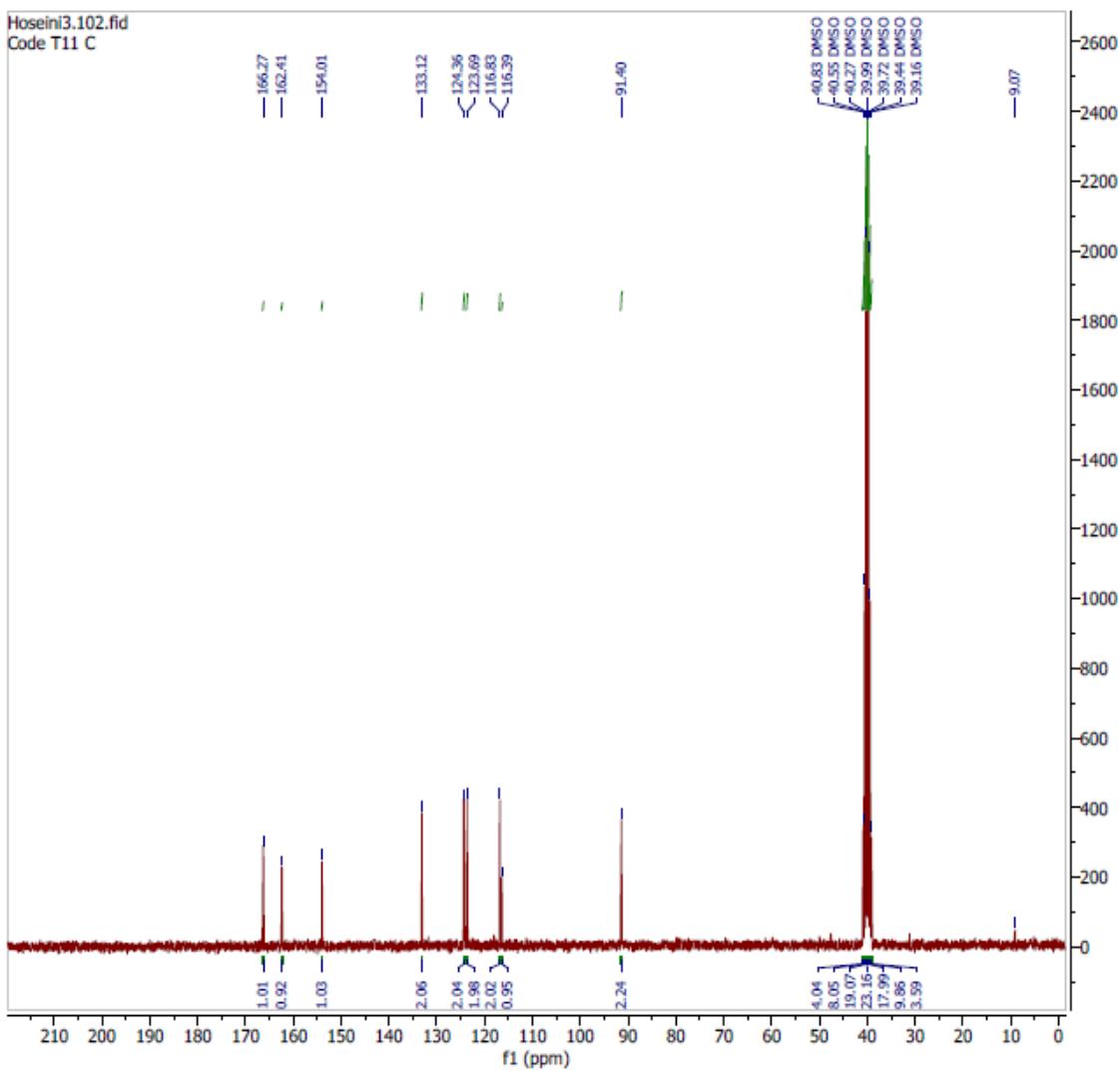
الشكل (3-11) : تفاصيل ارقام ذرات الكاربون لليكанд T_1



شكل (3-12) : طيف الرنين النووي المغناطيسي CNMR ^{13}C لل يكند T_1



الشكل (3-13) : تفاصيل ارقام ذرات الكاربون لليكاند₂T



شكل رقم (3-14) : طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{CNMR}$ لل وكان T_2

4.1.3 التوصيلية المولارية

لعرض استنتاج الصيغة التركيبية لمحاليل المعقّدات قمنا بحساب التوصيلية المولارية لهذه المعقّدات والتي هي من القياسات المهمة لاستنتاج تلك الصيغ . ان قيمة التوصيلية المولارية العالية تشير الى الطبيعة الالكترو لوبيّة للمعّقد وهذا يدل احتوائه على الايونات السالبة والمحبّبة خارج كره التناسق , اما في حالة ظهور قيم التوصيلية واطئة لمحاليل المعقّدات فهي تعني ان محاليل المعقّدات ذات طبيعة غير الكترو لوبيّة اي انها متعادلة ولا تحتوي على ايونات سالبة خارج كره التناسق . ان المعّقد يمكن ان يكون متعادلا" في هاتين هي تعاوّد الشحنة المحبّبة للأيون المركزي مع ما يكافئها من الايونات السالبة لل وكان T_2 او تعاوّد عبر ارتباط الايون السالب من الملح مباشرة مع الفلز داخل كره التناسق⁽¹³⁰⁾ , ويوضح الجدول ادناه قيم التوصيلية المولارية

للمعقدات المحضرة في مذيب داي مثيل سلفواوكسайд DMSO ومن ملاحظة القيم في الجدول (3-6) يتبيّن ان المعقدات المحضرة غير الكتروليتية اذ لا تحتوي على ايونات سالبة خارج كره التناسق ⁽¹³⁰⁾.

جدول (3-6) : التوصيلية المولارية لمعقدات الليكانيات المحضرة

No.	Com.	التوصيلية المولارية بوحدة ohm-1 cm ² mole -1
T_1		
1	$T_1\text{Cu}$	3.18
2	$T_1\text{Co}$	3.22
T_2		
3	$T_2\text{Cu}$	6.32
4	$T_2\text{Co}$	4.90

5.1.3 الامتصاص الذري الالهي.

ان مطيافية الامتصاص الذري الالهي (A. A. F) تعد من التقنيات المهمة المتبعة في تقدير نسبة الفلزات في المعقدات بعد عملية هضم هذه المعقدات عن طريق استخدام حامض نتريك المركز (2 ml) وبعد ذلك تخفيفها بالماء المقطر الحالي من الايونات Deionized water ، اذ تشير النتائج كما في الجدول (3-7) بتقارب القيم النظرية مع القيم العملية لنسبة الفلزات .

جدول (3-7) : النسبة المئوية للفلزات في المعقدات المحضرة المحسوبة بطريقة الامتصاص الذري الالهي

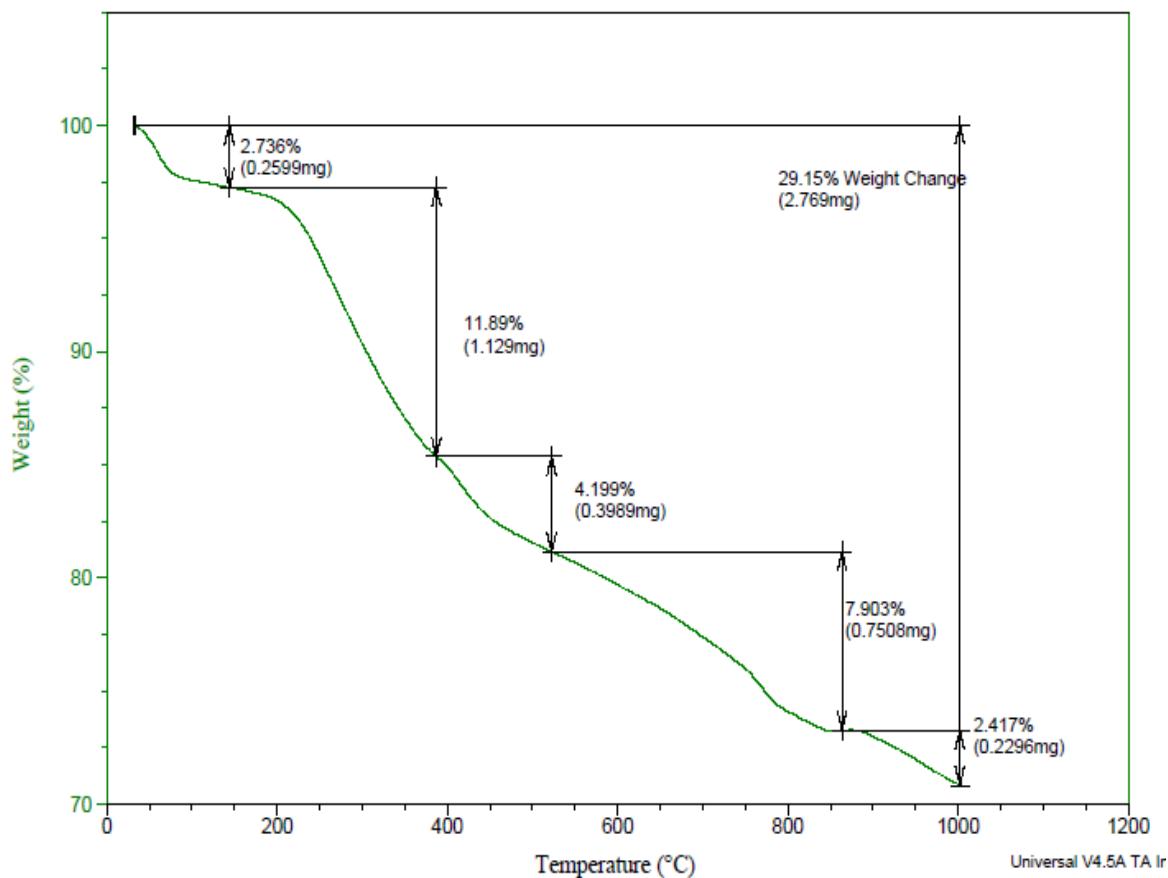
Complex	Concentration from AAS (ppm)	Metal%		M.L Ratio	M.Wt
		Found	Calculated		
[Cu(T ₁) ₂]1.5. (H ₂ O)	1.527	6.8304	6.9398	1:2	906
[Co(T ₁) ₂ . (H ₂ O) ₂]	0.2224	6.3 401	6.4404	1:2	910
[Cu(T ₂) ₂] .2.5 (H ₂ O)	0.94	7.5 904	7.2 904	1:2	852
[Co(T ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ .] .3.5 (H ₂ O)	0.0902	6.6 968	6.7657	1:2	901

6.1.3 التحاليل الحرارية

ان المعقدات المحضرة تختلف في استقرارها الحراري حسب طبيعتها ضمن مدى معين من درجات الحرارة , وعادة ما تكون اكاسيد الفلزات الداخلة في تركيب تلك المعقدات هي النواتج النهائية وذلك عند درجات حرارة عالية وفي جو من التتروجين . سجلت التحاليل الحرارية للمعقدات المحضرة (TGA) بمدى حراري يبدأ بدرجة الحرارة الاعتيادية إلى 1200 °C بمعدل تسخين 50°C/min وفي جو خامل من التتروجين وتبين الاشكال من (3-15) إلى (3-18) منحنيات التحلل الحراري الوزني لمعقدات النحاس والكوبالت المحضرة (T₁Cu , T₁Co , T₂Cu , T₂Co) بمدى حراري (1000- 25 °C) , وقد تضمن الجدول (3-8) ملخصاً لنتائج التحاليل الحرارية الوزنية⁽¹³¹⁾ .

1.6.1.3 التحليل الحراري الوزني للمعدن T_1Cu

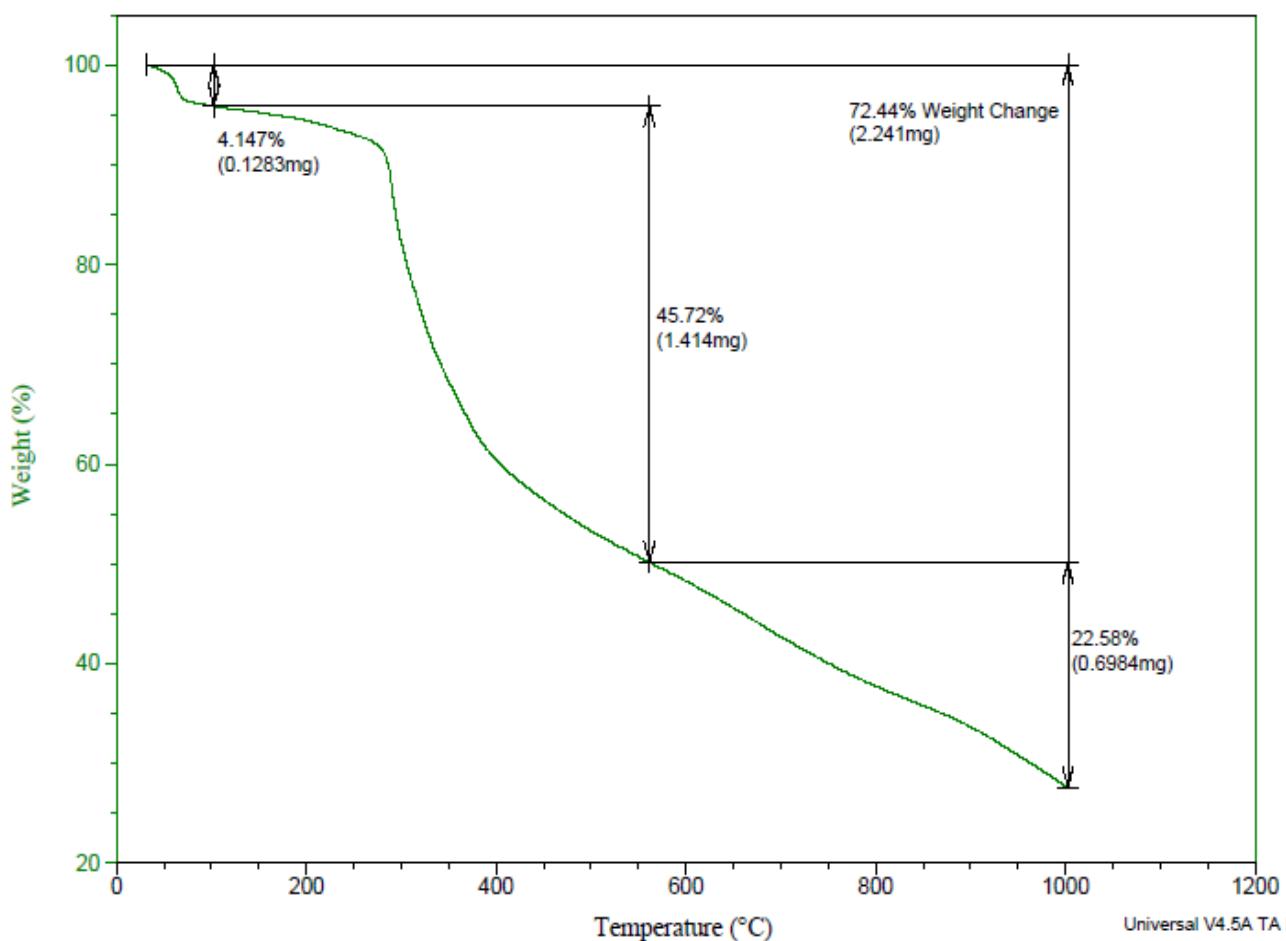
تميز منحنى التحليل الحراري الوزني لمعدن النحاس بخمس مراحل لفقدان الوزن وبنسبة فقدان مقدارها 29.15 %، حيث تبدأ المرحلة الأولى عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وتنتهي عند $150^{\circ}C$ بنسبة فقدان تساوي 2.73 % وجاءت قريبة من نسبة فقدان النظرية والتي تساوي 2.9 % وتمثل فقدان جزيئية واحدة، ونصف من ماء التبلور⁽¹³¹⁾ ، وفي المرحلة الثانية تبدأ عند $150^{\circ}C$ وتنتهي عند درجة حرارة $390^{\circ}C$ بنسبة فقدان (11.89%) وكانت قريبة من النسبة النظرية (11.3%) وتمثل فقدان جزيئية ($C_6H_{15}N$) ، والمرحلة الثالثة تبدأ من 0 إلى $390^{\circ}C$ وتنتهي بدرجة حرارة $520^{\circ}C$ وبنسبة فقدان 4.19 % تقارب النسبة النظرية 3.8 % والتي تمثلت بفقدان جزيئية (CH_2O) ، وفي المرحلة الرابعة في عملية التحلل الحراري للمعدن والتي تبدأ من درجة حرارة $520^{\circ}C$ وتنتهي عند $870^{\circ}C$ وبنسبة فقدان 7.90 % والتي اقتربت من النسبة النظرية 7.6 % الناتجة عن فقدان جزيئية (C_4H_{10}) ، اما المرحلة الخامسة والاخيره فكانت بدايتها من درجة حرارة $870^{\circ}C$ الى درجة حرارة $1000^{\circ}C$ وبنسبة فقدان 2.41 % التي تقارب النسبة النظرية 2.29 % والتي تمثل فقدان جزيئية O_2 . والشكل (3-15) يوضح عملية التحلل الحراري للمعدن .



شكل (3-15): التحلل الحراري لمعدن النحاس مع الليكанд T_1

2.6.1.3 التحليل الحراري الوزني للمعقد T_1Co

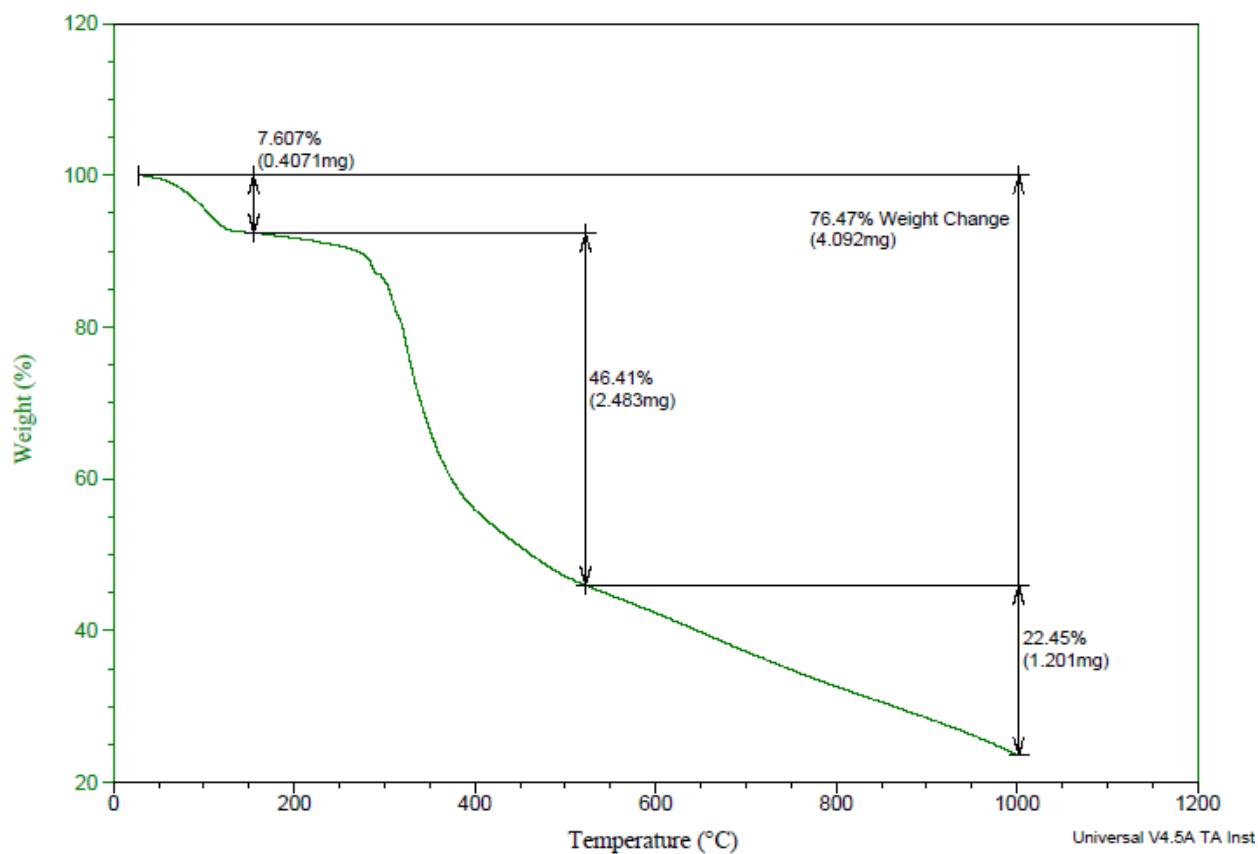
تميز منحنى التحليل الحراري الوزني لمعقد الكوبالت بثلاث مراحل لفقدان الوزن وبنسبة فقدان مقدارها (72.44%), حيث تبدأ المرحلة الأولى عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وتنتهي عند $90^{\circ}C$ بنسبة فقدان تساوي 4.14% وجاءت قريبة من نسبة فقدان النظرية والتي تساوي 3.95% وتمثل فقدان جزيئتين من ماء التبلور⁽¹³¹⁾، وفي المرحلة الثانية تبدأ عند درجة حرارة $90^{\circ}C$ وتنتهي عند درجة حرارة $570^{\circ}C$ مئوية بنسبة فقد 45.72% وكانت قريبة من النسبة النظرية 45.6% وتمثل فقدان جزيئات $C_{22}H_{16}O_5N_3$ ، والمرحلة الثالثة تبدأ من 570 وتنتهي بدرجة حرارة $1000^{\circ}C$ وبنسبة فقد 22.58% تقارب النسبة النظرية 21.6% والتي تمثلت بفقدان جزيئات $NH_2CH_2CO_2$ ، والشكل (3-16) يوضح عملية التحلل الحراري للمعقد.



الشكل (3-16) : التحلل الحراري لمعقد الكوبالت مع الليكанд الاول T_1

3.6.1.3 التحليل الحراري الوزني للمعدن T_2Cu

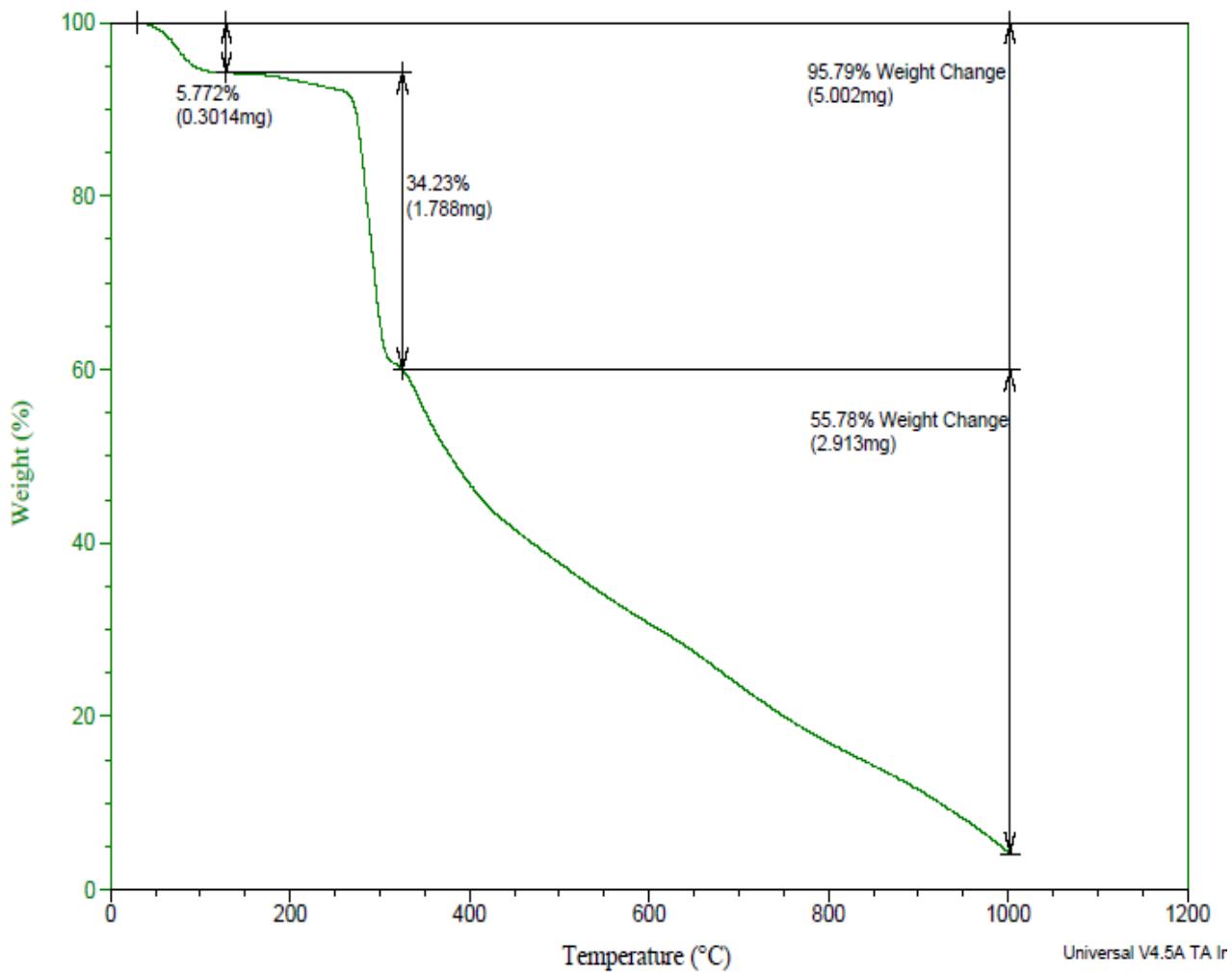
تميز منحنى التحليل الحراري الوزني لمعدن النحاس مع الليكائد الثاني T_2 بثلاث مراحل لفقدان الوزن وبنسبة فقدان مقدارها 76.47 %, حيث تبدأ المرحلة الأولى عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وتنتهي عند $150^{\circ}C$ بنسبة فقدان تساوي 7.60 % وجاءت قريبة من نسبة فقد النظرية والتي تساوي 7.4 % وتمثل فقدان جزيئتين ماء ونصف $(2H_2O)^{(136)}$, وفي المرحلة الثانية تبدا عند درجة حرارة 150 وتنتهي عند درجة حرارة $440^{\circ}C$ بنسبة فقد 46.4 % وكانت قريبة من النسبة النظرية 46.8% وتمثل فقدان جزيئه $C_{15}H_{12}O_5N_5$, والمرحلة الثالثة تبدا من 440 وتنتهي بدرجة حرارة $1000^{\circ}C$ وبنسبة فقد 22.45 % تقارب النسبة النظرية 24.2 % والتي تمثلت بفقدان جزيئه $C_6H_4N_2$, والشكل (3-17) يوضح عملية التحلل الحراري للمعدن.



شكل (3-17) : التحلل الحراري لمعدن النحاس مع الليكائد الثاني T_2

4.6.1.3 التحليل الحراري الوزني للمعد T_2Co

تميز منحنى التحليل الحراري الوزني لمعدن الكوبالت مع الليكанд الثاني T_2 بثلاث مراحل لفقدان الوزن وبنسبة فقدان مقدارها (95.79%), حيث تبدأ المرحلة الاولى عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وتنتهي عند $150^{\circ}C$ بنسبة فقدان تساوي 5.77% وجاءت قريبة من نسبة فقدان النظرية والتي تساوي 5.1% وتمثل فقدان خمسة جزيئات ماء ونصف جزيئه ($5.5H_2O$) اثنان داخل كرta التناسق وثلاثة ونصف خارج كرta التناسق ، وفي المرحلة الثانية تبدا عند درجة حرارة $150^{\circ}C$ وتنتهي عند درجة حرارة $350^{\circ}C$ بنسبة فقدان 34.23% وكانت قريبة من النسبة النظرية 34.14% وتمثل فقدان جزيئه $C_{13}H_9O_5N_3S$ ، والمرحلة الثالثة تبدا من 350 وتنتهي بدرجة حرارة $1000^{\circ}C$ وبنسبة فقدان 55.88% تقارب النسبة النظرية 60.5% والتي تمثلت بفقدان جزيئه $C_{15}H_8O_5SN_2$ ، والشكل (3-18) يوضح عملية التحلل الحراري للمعدن .



شكل (3-18) : التحلل الحراري لمعدن الكوبالت مع الليكанд T_2 .

جدول (3-8) : مراحل التحلل الحراري للمعقادات المحضررة

المعقدات	الوزن الجزيئي للمعهد	نسبة فقدان الوزن % النظري	نسبة فقدان الوزن % العملي	الجزء المفقود	المدى الحراري (°C)	المرحلة
[Cu(T ₁) ₂].3/2H ₂ O	906	2.9%	2.7%	1.5(H ₂ O)	(25-150)	المرحلة الاولى
		11.3%	11.89%	C ₆ H ₁₅ N	(150-390)	المرحلة الثانية
		3.8%	4.19%	CH ₂ O	(390-520)	المرحلة الثالثة
		7.6%	7.90%	C ₄ H ₁₀	(520-870)	المرحلة الرابعة
		2.29 %	2.41%	O ₂	(870-1000)	المرحلة الخامسة
[Co(T ₁) ₂ (H ₂ O) ₂]	910	3.95%	4.14%	2H ₂ O	(25-90)	المرحلة الاولى
		45.6%	45.7%	C ₂₂ H ₁₆ O ₅ N ₃	(90-570)	المرحلة الثانية
		21.6%	22.58%	C ₆ H ₁₅ N	(570-1000)	المرحلة الثالثة
[Cu(T ₂) ₂].2.5 H ₂ O	852	7.4%	7.60%	2.5H ₂ O	(25-150)	المرحلة الاولى
		46.8%	46.4%	C ₁₅ H ₁₃ O ₅ N ₅ S	(150-440)	المرحلة الثانية
		24%	22.45%	C ₆ H ₄ N ₂	(440-1000)	المرحلة الثالثة
المعقدات	الوزن الجزيئي	نسبة	نسبة	الجزء المفقود	المدى	المرحلة

المرحله	الحراري (°C)	الوزن العملي %	فقدان الوزن %	الوزن النظري %	للمعهد
المرحلة الاولى	(50-150)	5.77%	5.1 %	901	
المرحلة الثانية	(150-440)	C ₁₃ H ₉ O ₅ S N ₃	34.23%		34.14%
المرحلة الثالثة	(440-1000)	C ₁₅ H ₈ O ₅ SN ₂	55.88%		60.5%

7.1.3 قياسات الحساسية المغناطيسية

استعملت قياسات الحساسية المغناطيسية في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية ، اذ انها تزودنا بمعلومات مهمة عن الترتيب الالكتروني وحالة التأكسد والتهجين المتوقع للذرة المركزية ، فضلا عن معرفة قوة المجال الليكاندي حيث تعتمد على عدد الالكترونات المنفردة للأيون وتحديد نوع البرم واستنادا الى هذه المعلومات يمكن تحديد الشكل الهندسي للمعهد وتقسيم نوع التأثر .

ان النسبة العظمى من المواد البارا مغناطيسية تتكون من مراكز بارا مغناطيسية ومجاميع دايا مغناطيسية لذلك من الضروري تصحيح قيم الحساسية المغناطيسية الناتجة بالاعتماد على ثوابت باسكار لحساب قيمة معامل التصحيح (D) وتقليل نسبة الخطأ الناتج الى اقل حد ممكن من التأثيرات الدايا مغناطيسية^(132,133) . لقد استعملت طريقة فارادي في قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات المتكونة بعد ان تم حساب معامل التصحيح المغناطيسى (D) لكل ليكائد ومن ثم إدخال معامل التصحيح المغناطيسى لكل الأيونات الموجودة في كل معقد تم حساب العزم المغناطيسى المؤثر (μ_{eff}) (Effective Magnetic Moment) وفقا للمعادلة التالية :

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{XA} \cdot T$$

$$XA = X_m - D \quad \dots \dots \dots \quad (2-3)$$

$$X_m = X_g \cdot M \cdot \text{wt}$$

إذ تمثل كل من :

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة} \quad K$$

$$\begin{aligned}
 X_A &= \text{الحساسية الذرية} \\
 X_M &= \text{الحساسية المولارية} \\
 X_g &= \text{الحساسية الغرامية (الوزنية)} \\
 D &= \text{معامل التصحيح الديايمغناطيسي} \quad (\text{gm}^{-1} \cdot \text{atom}^{-1}) \\
 \mu_{\text{eff}} &= \text{العزم المغناطيسي المؤثر} \\
 M \cdot \text{wt} &= \text{الوزن الجزيئي الغرامي} \\
 B.M &: \text{بور.ماغنتون وهي وحدة قياس العزم المغناطيسي}
 \end{aligned}$$

تم استخراج قيمة العزوم المغناطيسية المؤثرة كلها بنفس الطريقة لجميع المعدقات ، معقد الليكанд الاول T_1 مع فلز النحاس وايضا معقد الليكанд الاول T_1 مع فلز الكوبالت ، وكذلك معقد T_2 مع فلز النحاس وفلز الكوبالت وان اشكال هذه المعدقات يمكن توضيحها في الشكل (3-23) .

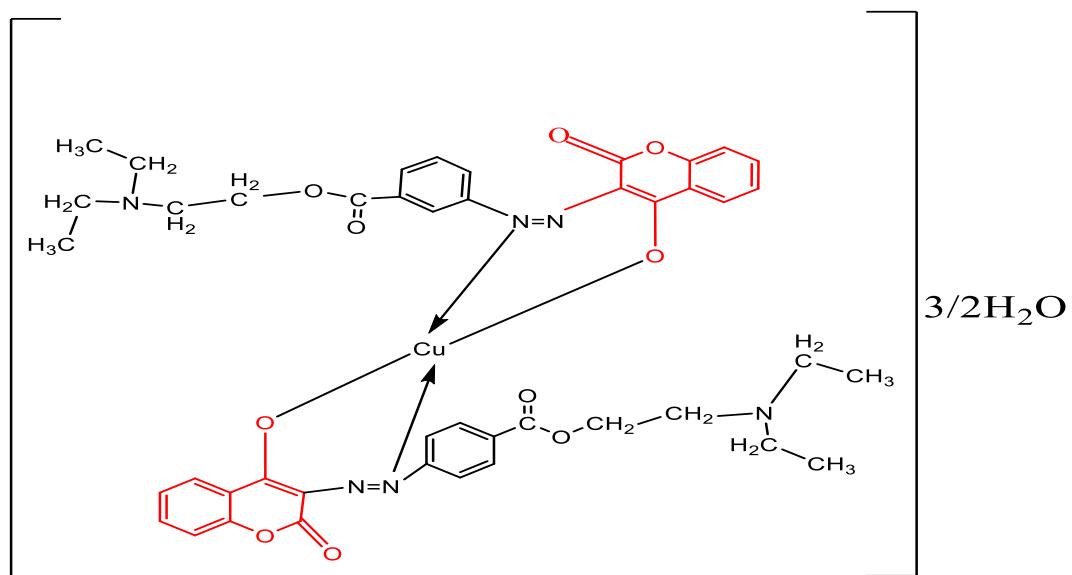
أظهرت قيم العزم المغناطيسي لمعدقات النحاس المحضر لليكاندين الاول والثاني T_1 ، T_2 والمذكورة في الجدول (3-13) وهي 3.6 ، 2.4 على التوالي ومن خلال الترتيب الالكتروني للنحاس الثنائي نستنتج انه يحوي على الكترون واحد فقط ، اما الزيادة الحاصلة في قيمة العزم المغناطيسي العملي فهذا تفسيره الى وجود مساهمة اوربنتالية وهذه الحالة لا تحصل الا عند اعتبار هذه المعدقات هي رباعية السطوح ذات تهجين (SP^3) ، وهي تتفق مع ما منشور في الأدب (133) حول معدقات النحاس (II) رباعية التناقض ذات الشكل المربع المستوي (134) .

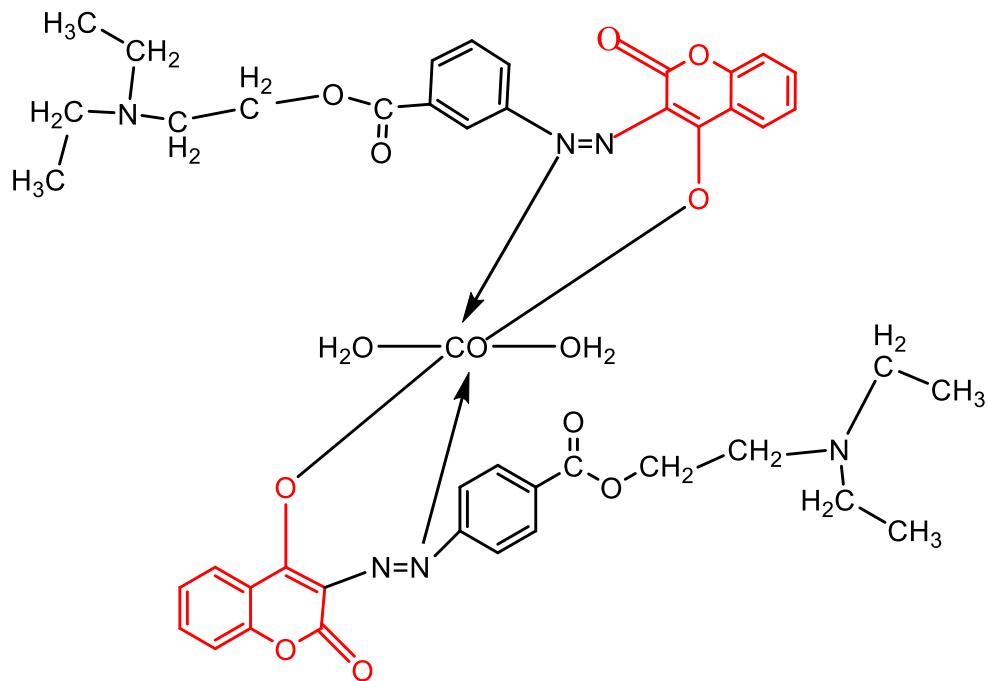
اظهرت قيم العزوم المغناطيسية لمعدقات الكوبالت المحضرة بالنسبة لليكاندين T_2 ، T_1 المحضرة حيث كانت القيم هي (1.85) ، (2.2) والتي أظهرت صفات بارامغناطيسية والتي تدل على وجود إلكترون واحد في الغلاف الخارجي للذرة المركزية وهذه النتائج تتفق مع ما هو منشور في الأدب (135) حول معدقات الكوبالت ، وفي هذه الحالة لا يوجد تفسير الا ان الليكاندات سلكت مع الكوبالت الثنائي (d^7) سلوك الليكند القوي (برم واطي) وفي هذه الحالة ثبتت انه الشكل الهندسي لهذه المعدقات هو ثمانية السطوح تهجين (sp^3d^2) (136,135) لأن حالة البرم واطي تكون في الانظمة ثمانية السطوح فقط وكما مذكور في النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (3-9) .

جدول (3-9) : نتائج القياسات المغناطيسية للمعقدات المحضررة

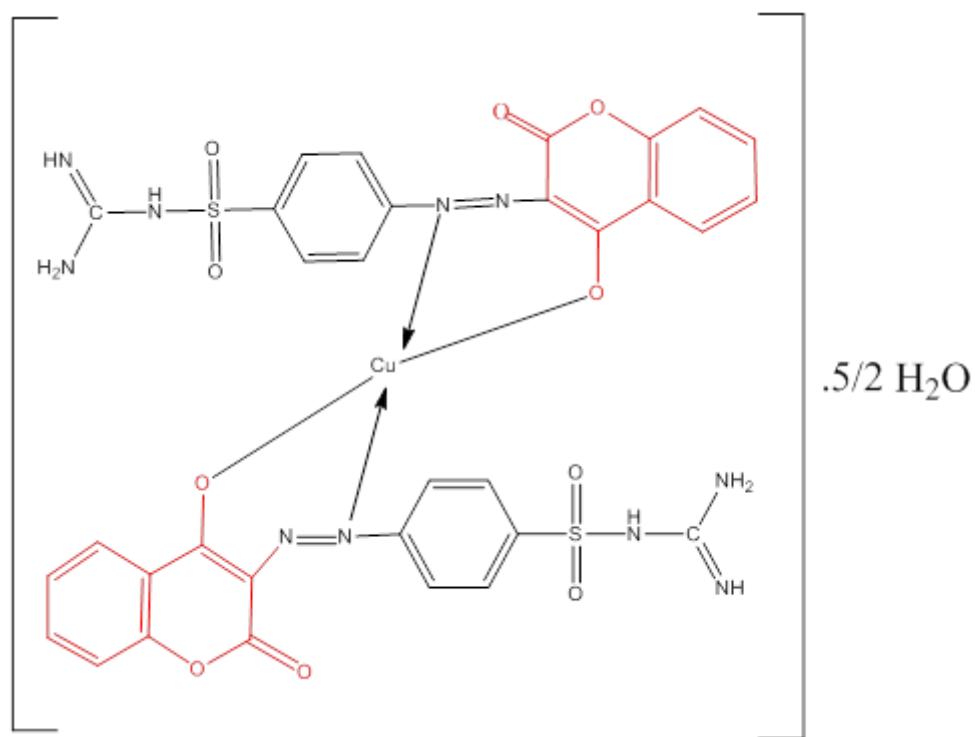
Complex	Mass magnetic susceptibility $Xg \cdot 10^{-6}$	Molar magnetic susceptibility $Xm \cdot 10^{-6}$	Correct. Factor $D \cdot 10^{-6}$	Atomic magnetic susceptibility $y X_A \cdot 10^{-6}$	Effective magnetic moment μ_{eff} (B.M.)
T_1Cu	5.5	5032.5	-408.77	5440.77	3.6
T_1Co	1.8	1638	-408.77	2046.77	2.2
T_2Cu	2.7	2351.7	-312.33	2664.03	2.4
T_2Co	1.3	1125	-312.33	1437.8	1.85

ومن نتائج الجدول اعلاه فان اشكال معقدات النحاس (II) Cu المقترحة تعطي شكل رباعي السطوح وهذا يتطابق مع الادبيات السابقة⁽¹³⁵⁾ ، اما اشكال معقدات الكوبالت المقترحة فهي تعطي شكل هندسيا هو ثماني السطوح وهذا يتطابق مع الادبيات السابقة⁽¹³⁵⁾ . وفيما بلي الاشكال (3-19) (3-20) (3-21) (3-22) المتوقعة للمعقدات المحضررة .

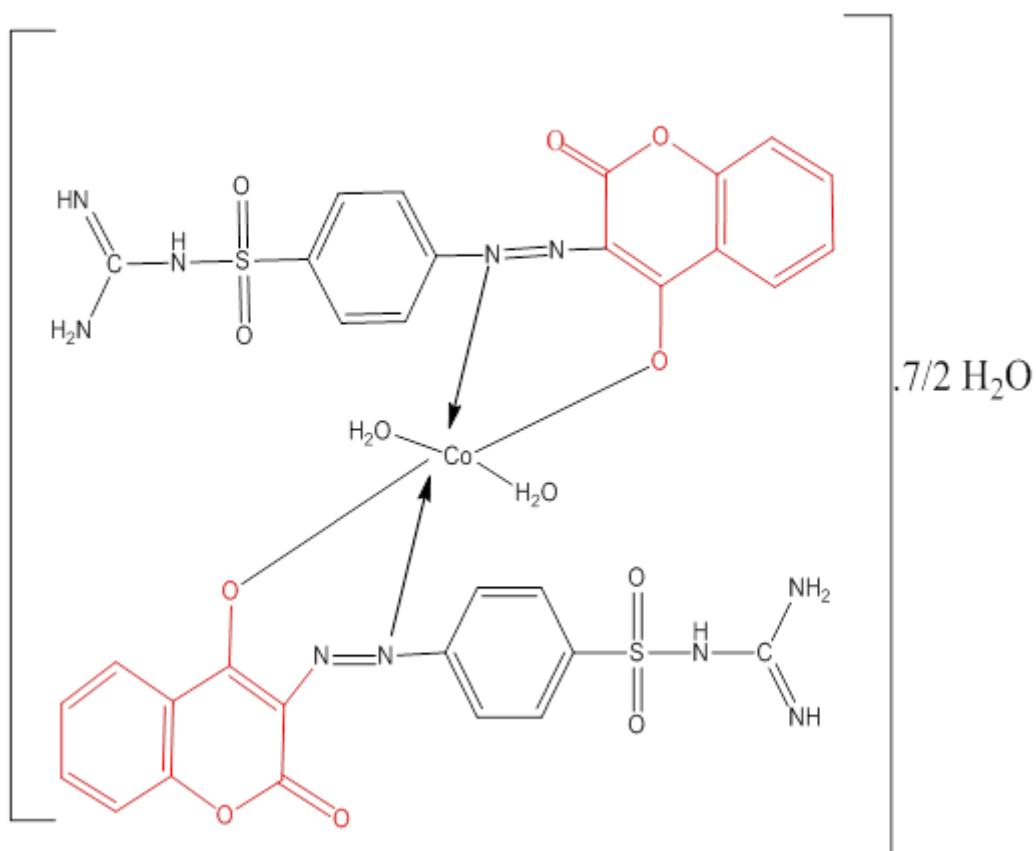
الشكل (3-19) : التركيب المتوقع (رباعي السطوح) لمعقد النحاس مع الليكند T_1



الشكل (3-20) : التركيب المتوقع (ثمانى السطوح) لمعقد الكوبالت مع الليكند ₁



الشكل (3-21) : التركيب المتوقع (رباعي السطوح) لمعقد النحاس مع الليكند ₂



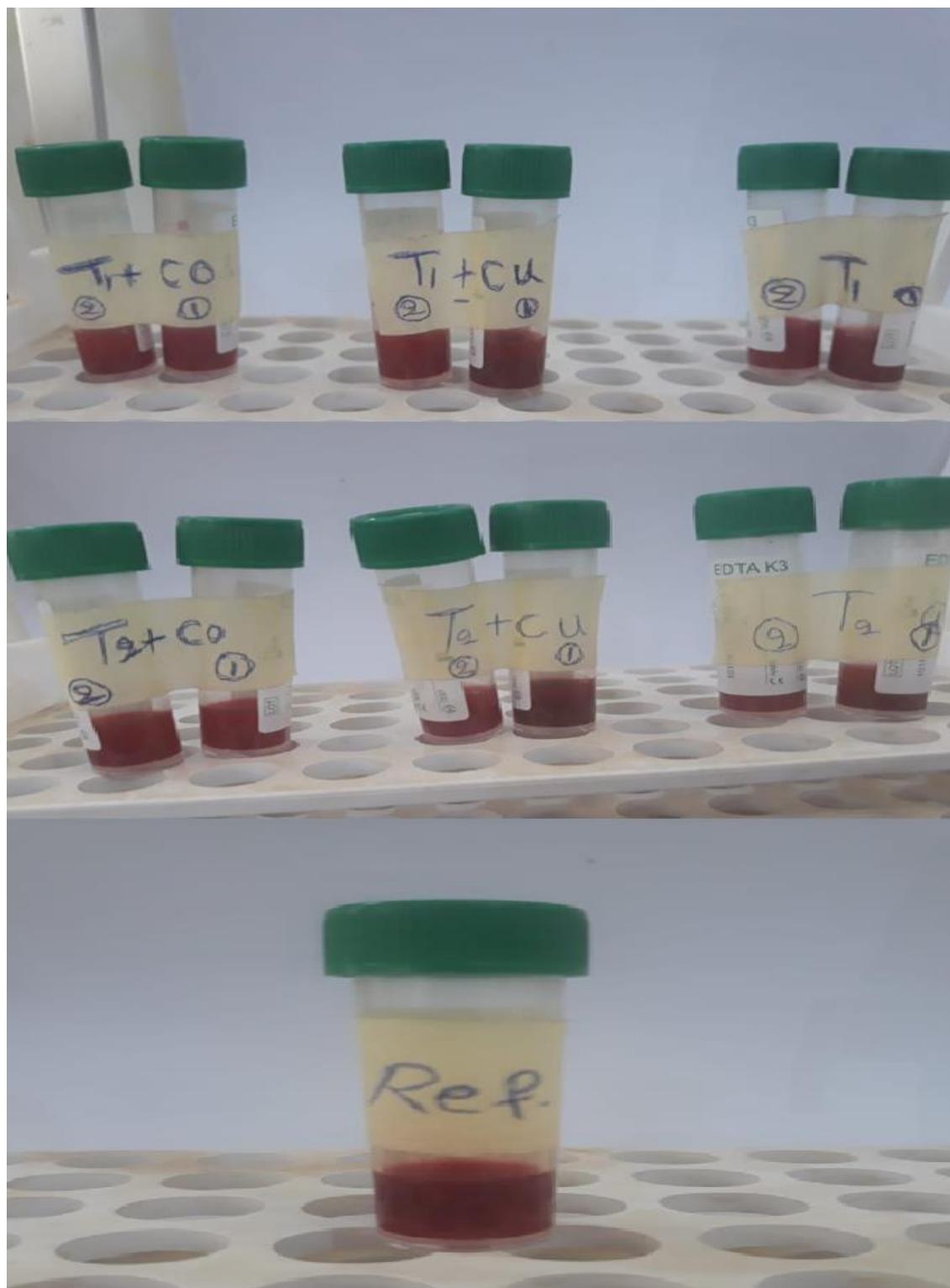
الشكل (3-22) : التركيب المتوقع (ثمانى السطوح) لمعقد الكوبالت مع الليكند T_2

2.3 نتائج الفعالية البايلوجية للمركيبات المحضررة

1.2.3 اختبار السمية الخلوية للمركيبات المحضررة

من خلال ملاحظة النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق اختبار سمية هذه المركبات حيث قمنا باختبار الليكائد الاول T_1 ومعقداته (معقد فلز النحاس مع الليكائد الاول T_1Cu و معقد فلز الكوبالت مع الليكائد الاول T_1) وايضا قمنا باختبار الليكائد الثاني ومعقداته T_2Cu , T_2Co على نموذج معين لدم الانسان ان هذه المركبات لم يكن لها اي تأثير سمي في دم الانسان اذ لم يحدث تحلل لكريات الدم الحمراء للإنسان ولم يلاحظ اي تغير في المحلول الملحي الطبيعي Normal saline وبتراكيز متعددة منها (25, 50, 100 pmm) اذ لم نلاحظ اي تغير طرا في شكل او مظهر الدم بعد اوقات حمض متعددة مثل (10, 30, 60) دقيقة من الحمض وهذا الاختبار يدل على ان هذه المركبات المحضررة ليس لها صفة تحلل او ترسب لكريات دم الانسان وهذا ان دل على شيء يدل عدم وجود اي فعالية سمية لهذه المركبات وبالإمكان ان نستخدمها لعلاج بعض الامراض وكمضادات للبكتيريا وهذا يتفق مع الدراسات التي توضح امكانية استخدام مركبات الازو كعلاج للعديد من الامراض ، وقد تم اختبار هذه المركبات مع ملح سيانيد البوتاسيوم في المختبر ولوحظ في البداية تحلل الدم ومن ثم تحول لونه الى

الاسود وهذا يدل على تحلل كريات الدم الحمراء ، وكما في الشكل (3-23). اختبار السمية الخلوية لليكандات المحضررة مع معقداتها .



الشكل (3-23) : اختبار سمية المركبات المحضررة على عينة دم الانسان

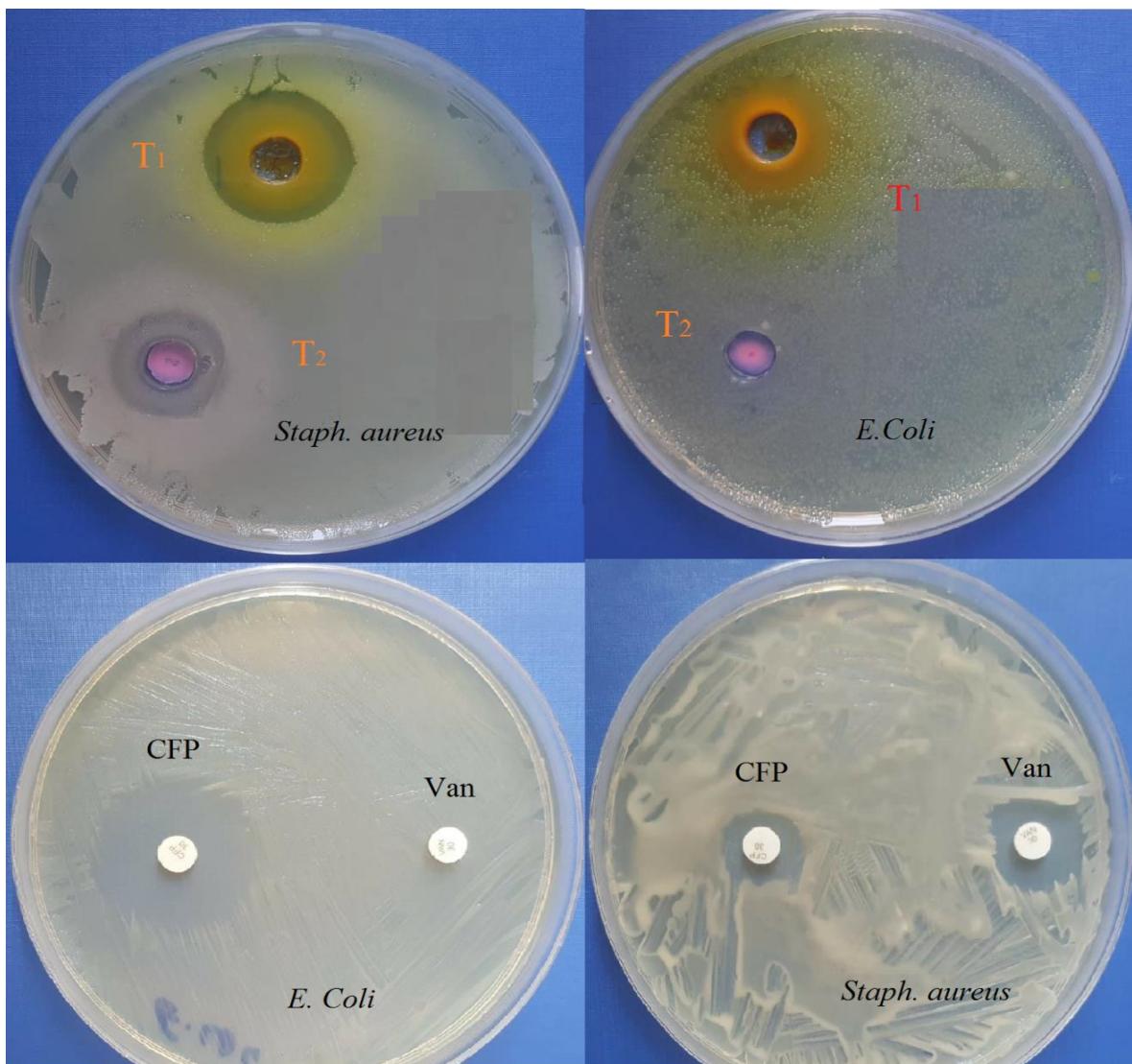
2.2.3 نتائج الفعالية البايلوجية لاختبار سمية الليكанд T_1 و T_2 المحضرة كمضادات لنمو البكتيريا من نوع *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli*

لعرض معرفة فعالية الليكандات ضد نوعين من البكتيريا (صبغة كرام السالبة والمحبة) حضرت محليل هذه الليكандات بتركيز $100 \mu\text{g/ml}$ في مذيب DMSO وحضرت الأطباق البكتيرية بعد عمل التقويب فيها بوساطة الثاقب الفليني بـ 0.1 ml من هذه محليل في كل ثقب لمدة (24 ساعة) بدرجة حرارة (37°C) بعدها استخرجت من الحاضنة.

اظهرت النتائج ان لهذه الليكандات فعالية اتجاه البكتيريا ذات الصبغة موجبة الشحنة والسلبة ، وتبين الليكاند T_1 له فعالية مضادة لنمو وتكاثر البكتيريا من نوع *Staphylococcus* (*E. coli*) *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus* (*Staph. aureus*) على التوالي ، واظهر الليكاند T_2 فعالية مضادة لنمو وتكاثر البكتيريا من نوع *E. coli* حيث بلغ قطر منطقة التثبيط (19, 22 mm) على التوالي ، في حين لم يظهر اي فعالية اتجاه البكتيريا من نوع *Staph. aureus* والسبب يعود الى ان هذه البكتيريا تمتلك قدرة غير طبيعية على تطوير مقاومة مضادة لأي مضاد حيوي⁽¹³⁷⁾ ، حيث وجد ان هذه البكتيريا تمتلك مقاومة اتجاه العديد من المضادات الحيوية المختلفة بسبب التغييرات الجينية المستمرة في الجدار الخلوي الذي يمنحه مقاومة عالية لمعظم المضادات الحيوية مثل لميتيسيلين ، نافسيليلين ، اوكساسيلين⁽¹³⁸⁾ . حيث يمكن اعتقاد ان الليكاند T_2 لم يستطع اختراق الجار الخلوي وثبيط نموها ، وعند مقارنة قيم تثبيط الليكандات المحضرة مع قيم اقطار التثبيط للمضادات الحيوية *Vancomycin* (*Van*) و *Cefoperazone* (*CFP*) التي تعتبر عامل سيطرة موجب ، وجد ان قيم التثبيط للبيكاندات T_1 و T_2 اكبر من قيم التثبيط للمضادات الحيوية اتجاه البكتيريا *E. coli* كما موضح في الجدول (3-24) والشكل (3-15) ، ولقد اظهرت النتائج كذلك ان الليكاند T_2 له فعالية تثبيط اقل من المضاد الحيوي (*CFP*) اتجاه البكتيريا من نوع *Staph. aureus* ، مما يعني ان هذه الليكандات يمكن اعتبارها كمضادات حيوية ممتازة اتجاه البكتيريا السالبة *E. coli* ، حيث انها استطاعت اختراق الجدار الخلوي للبكتيريا والعمل على تثبيط نموها وتكاثرها على الرغم ان هذه البكتيريا تمتلك مقاومة للعديد من المضادات الحيوية بسبب صعوبة اختراق المضادات لجدارها الخلوي وعدم اجتيازها لمضادات التدفق الخاصة بها⁽¹³⁹⁾ .

جدول (3-10) افطار التثبيط للبكتيريا T_1 و T_2 والمضادات الحيوية (Van) و (CFP)

No.	Code	Conc. mg/ml	Inhibition zone(mm)	
			<i>Staph. aureus</i>	<i>E. coli</i>
1	T_1	100 $\mu\text{g}/\text{ml}$	19	22
2	T_2	100 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	16
3	Ref. Van	100 $\mu\text{g}/\text{ml}$	-	14
4	Ref. CFP	100 $\mu\text{g}/\text{ml}$	24	12



الشكل (3-24) : فعالية المركبات المحضرية اتجاه البكتيريا

3.2.3 نتائج الفعالية البايولوجية لاختبار سمية الليكائد T_1 و T_2 المحضرة ضد خلايا سرطان الثدي البشري (MCF-7)

ان مصطلح كلمة السرطان هو مصطلح يطلق بصورة عامة على مجموعة كبيرة من الامراض التي يمكن أن تصيب أي جزء من الجسم، وهناك مصطلحات أخرى ممكن ان تستخدم مثل الأورام الخبيثة والتنفسات. واهم ما يميز السرطان التولّد السريع لخلايا شاذة تنمو خارج نطاق حدودها المعتادة وبإمكانها أن تغزو بعد ذلك أجزاءً مجاورة من الجسم وتنشر في أعضاء أخرى منه؛ وطلق على العملية الأخيرة تسمية النقلة، وتمثل النسائل أهم أسباب الوفاة من جراء السرطان .

يمكن ملاحظة ان اقل تعداد في حالات الوفاة من جراء السرطان من خلال هذه الاحصائية لسنة 2020 هي لسرطان الثدي وهذا ان دل على شيء يدل على انه بالإمكان القليل من نسبة الوفيات لسرطان الثدي من خلال الكشف المبكر للمرض وتزويد المصابين بقدر كافي من الوعي والوقاية⁽¹⁴⁰⁾.

وتحرص منظمة الصحة العالمية على تصنیف العوامل المسببة للسرطان من خلال وكالتها المعنية ببحوث السرطان، وهي الوكالة الدولية لبحوث السرطان. ويرتفع بشدة معدل الإصابة بالسرطان مع التقدم في السن، وذلك على الأرجح بسبب تراكم مخاطر الإصابة بأنواع محددة منه، والتي تزداد مع التقدم في السن. ويفترن تراكم مخاطر الإصابة بالسرطان بميّل فعالية آليات إصلاح الخلايا إلى الاضمحلال كلما تقدم الشخص في السن⁽¹⁴¹⁾.

عوامل خطر الإصابة بالسرطان بأنواعه :

1- تعاطي التبغ والكحول واتباع نظام غذائي غير صحي وقلة النشاط البدني وتلوث الهواء من عوامل الخطر الرئيسية للإصابة بالسرطان (وغيره من الامراض غير السارية) .

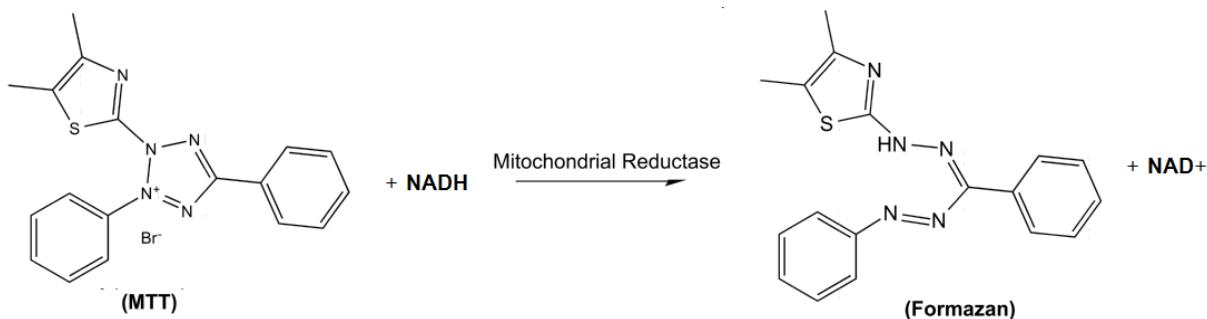
2- بعض الالتهابات المزمنة التي تمثل عوامل خطر للإصابة بالسرطان؛ وهي مشكلة بارزة تحديداً في البلدان المنخفضة الدخل والمتوسطة الدخل. وقد نجمت نسبة 13% تقريباً من أنواع السرطان التي شُخصت في عام 2018 على نطاق العالم عن الإصابة بعدي مسرطنة، ومنها جرثومة الملوية البوابية وفيروس الورم الحليمي البشري وفيروس التهاب الكبد B وC وفيروس إبشتاين-بار⁽¹⁴²⁾.

لا غنى عن التسخيص الصحيح للسرطان لعلاجه كما ينبغي وبفعالية لأن كل نوع من أنواعه يتطلب مقرراً علاجياً محدداً، ويشمل علاجه في العادة العلاج الإشعاعي و/ أو العلاج الكيميائي و/ أو الجراحة. وتحديد الأهداف المنشودة من العلاج من أولى الخطوات الهامة، والهدف الأساسي من ذلك عموماً هو علاج السرطان أو إطالة عمر المصاب به إلى حد كبير. كما أن تحسين نوعية حياة المريض هدف هام يمكن تحقيقه عن طريق تزويد

المريض بالدعم اللازم لصون عافيته البدنية والنفسية الاجتماعية والمعنوية وتزويده بالرعاية الملطفة في المراحل النهائية من إصابته بالسرطان.

وترتفع معدلات الشفاء من بعض أكثر أنواع السرطان شيوعاً، كسرطان الثدي وسرطان عنق الرحم وسرطان الفم وسرطان القولون والمستقيم، عندما تُكشف مبكرًا و تعالج وفقاً لأفضل الممارسات. كما ترتفع معدلات الشفاء من بعض أنواع السرطان، مثل أورام القنوات المخوية الخصوية وشتي أنواع سرطان الدم وأورام الغدد اللمفاوية التي تصيب الأطفال، إذا زُوّد مريضاها بالعلاج المناسب، حتى في حال انتشار الخلايا المسرطنة في أجزاء أخرى من الجسم.

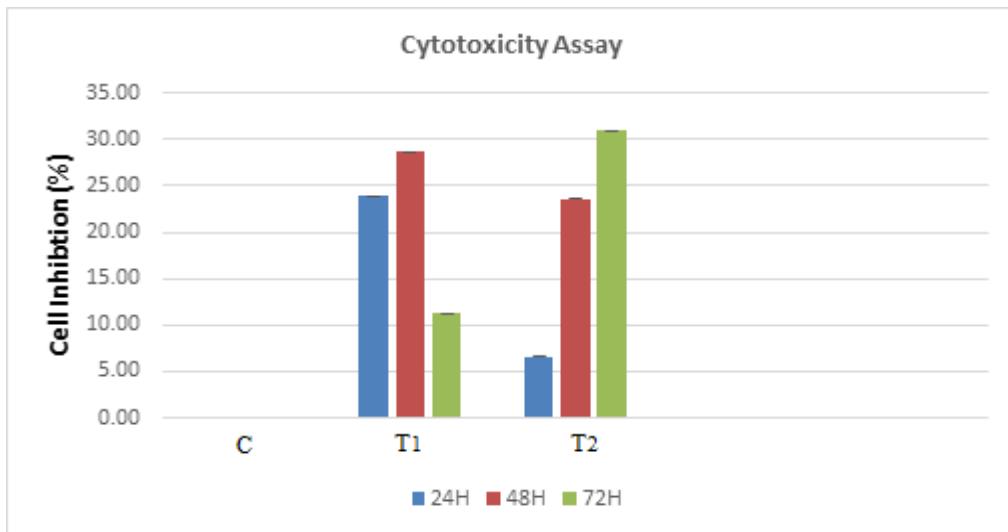
يعتبر قياس MTT أحد أكثر القياسات اللونية لتقدير السمية الخلوية أو قابلية الخلية للحياة⁽¹⁴¹⁾ . حيث يستعمل المركب 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliu bromide (Methyl Thiazol Tetrazolium) MTT وهو عبارة عن مركب موجب الشحنة يمكنه اختراق خلايا حقيقة النواة ويعكس نشاطها الخلوي ، حيث يتم اختزال MTT بواسطة NADH أو جزيئات الاختزال الأخرى عن طريق نقل الإلكترون إليه ليكون بعدها Formazan بحسب الشكل (3-25) الذي يوضح ميكانيكية تحويل MTT إلى Formazan ، أنَّ الفورمازان Formazan مركب غير قابل للذوبان الذي يتراكم داخل سطح الخلايا وخارجها ويعكس كثافة الخلية قابلة للحياة لأنَّ الخلايا الميتة تفتقر إلى النشاط الأيضي لتحويل MTT إلى الفورمازان⁽¹⁴³⁾ .



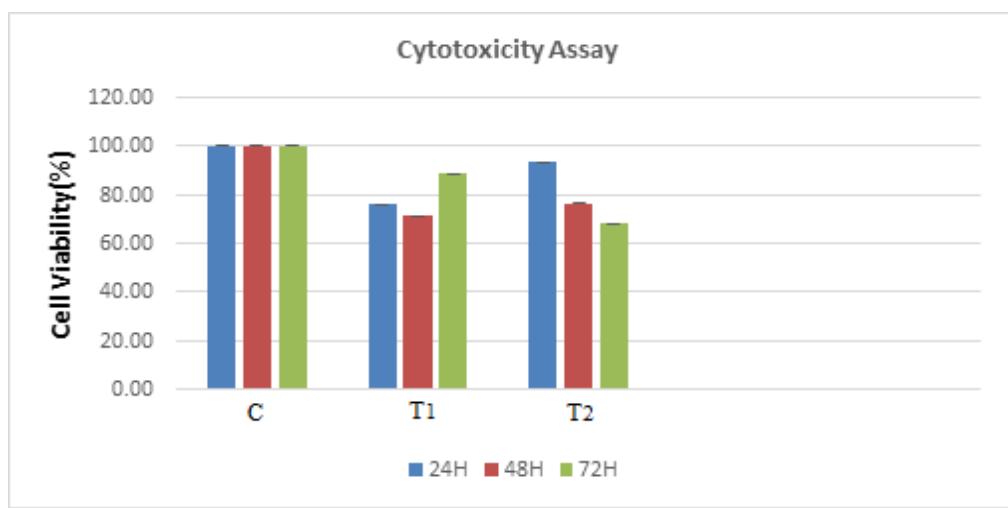
الشكل (3-25) : ميكانيكية تحويل MTT إلى Formazan

تم تعين تأثير الليكандات (T_1, T_2) المحضرة على نمو خلايا سرطان الثدي البشري MCF-7 من خلال قياس نسبة الخلايا السرطانية التي ثبّتها هذه الليكандات باستعمال فحص MTT assay ، عمّلت الخلايا السرطانية للثدي MCF-7 بتركيز من الليكандات (T_1, T_2) المحضرة وأظهرت نتائج فحص MTT أنَّ هذه الليكандات خفضت من قابلية النمو والتكاثر للخلايا السرطانية المعاملة بطريقة تعتمد على مدة التعرض، حيث بلغت نسبة الخلايا السرطانية المثبّطة والمعرضة للليكاند T_1 (23.849, 28.652, 11.273 %) خلال فترة (72,48,24) ساعة ، وبلغت نسبة الخلايا السرطانية المثبّطة والمعرضة للليكاند T_2 (23.556, 6.555 %) خلال فترة

خلال فترة (72,48,24) ساعة ، وكما موضح في الشكل (3-26) الذي يوضح نسبة التثبيط للبيانات المحسنة .



اما نسبة الخلايا السرطانية الحية والمعرضة لليكанд T_1 بلغت (88.727 , 71.348 , 76.151) خلال فترة (72,48,24) ساعة ، وقد يفسر ذلك الى ان الخلايا قد عادت نمت من جديد في الفترة الثالثة ، و بلغت نسبة الخلايا السرطانية الحية والمعرضة لليكанд T_2 (68.124 , 76.444 , 93.445) خلال فترة (72,48,24) ساعة ، وكما موضح في الشكل (3-27) الذي يوضح نسبة الخلايا السرطانية الحية و المعرضة لليكандات المحضرة .



الشكل (3-27) : مخطط نسبة خلايا سرطان الثدي MCF-7 الحية و المعرضة لليكандات (T_1, T_2) المحضرة

يلاحظ من خلال النتائج التي سبقت ان الليكائد T_2 له فعالية تثبيط اعلى من الليكائد T_1 اتجاه خلايا سرطان الثدي البشري MCF-7 مع زيادة فترة التعرض الى 72 ساعة , مما يعني قدرة هذا الليكائد على التثبيط بنسبة اعلى في حالة زيادة التركيز .

الاستنتاجات

- 1- بينت الدراسة سهولة تحضير مركبات الازو من تفاعل مركبات الأمين الاروماتية مع المركبات الفينولية .
- 2- استخدمت مركبات الازو المحضرة كليكاندات في تحضير معقدات النحاس والكوبالت ثنائية التكافؤ مع كل من الليكند الاول (T1) والليكند الثاني (T2) التنسقية المحتوية.
- 3- من خلال وسائل التشخيص المختلفة مثل C.H.N و I.R و ^{13}C -NMR و مطيافية الكتلة وقياس الوزن الجزيئي والتفكك الحراري تم اقتراح الصيغ التركيبية للمركبات المحضرة وتبين أن اصباغ الازو المحضرة تعتبر ليكاندات ثنائية السن ترتبط عن طريق مجموعة الهيدروكسيل الحلقة و ذرة النيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة من جهة اخرى .
- 4- من خلال دراسة الامتصاص الذري اللهبي وقياس الامتصاصية المولارية للمعقدات المحضرة تبين أن نسب تفاعل الليكند مع الفلز هي 1:2 و ان المعقدات المحضرة كانت غير الكترولية .
- 5- من خلال دراسة الخواص المغناطيسية للمعقدات المحضرة وجد أن جميع المعقدات تمتلك صفات بارا مغناطيسية .
- 6- من خلال الدراسات المختلفة التي أجريت اقتراح بان العدد التنسقي لجميع المعقدات المحضرة هو أربعة ومن ثم أمكانية أن تمتلك هذه المعقدات الشكل الهندسي المربع المستوي او رباعي السطوح.
- 7- الجزء التطبيقي الحيائي تضمن : دراسة الفعالية البايلوجية لمركبات الازو المحضرة في قابلية امتلاكها فعالية ضد نوعين من البكتيريا من خلال مقارنتها بمرجعين فعالين ضد هذه البكتيريا وهما Vancomycin و Cefoperazon ، ودراسة سمية المركبات المحضرة ذات الفعالية البايلوجية على الدم ، كما تم اختبار قابلية امتلاك الليكاندات المحضرة خاصية تثبيط ضد خلايا سرطان الكبد البشري (MCF) .

التوصيات

- 1- تحضير مركبات ازو أخرى من مركبات مختلفة نظراً لأهميتها في كثير من المجالات.
- 2- تحضير معقدات تناسقية أخرى بالاعتماد على ليكائدات مركبات الازو المحضررة وبعض أيونات العناصر الانتقالية الأخرى ذات التكافؤ الثلاثي.
- 3- دراسة ثوابت التكوين والدوال الترموديناميكية لمعقدات اصياغ الازو المحضررة.
- 4- إجراء دراسة تشخيصية تكميلية لمعقدات المحضررة مثل دراسة حيود الأشعة السينية لإثبات الهيئة الفراغية والشكل الهندسي لهذه المعقدات.
- 5- اختبار فعالية ليكائدات اصياغ الازو المحضررة ومعقداتها في تثبيط تآكل بعض المعادن وفي أوساط مختلفة.

Reference

1. C. E. Housecroft & A.G. Sharpe, "**Inorganic Chemistry**", 2nd ed. ; Prentice Hall/ Pearson Education : Essex , UK ,(2005).
- 2-A. N. Srivastva, **Stability and Applications of Coordination Compounds**, Intechopen (July 8, 2020)
- 3- M. Jebur; **Innov. J. Sci.**, 2 : 1-5)251-256,) .(2014)
- 4-S.M. Abdallah., Arabian "**Journal of Chemistry** " 5, 1, 251-256, (2012)
- 5-. H. Khanmohammadi, K. Rezaeian, M. Amini and S. Weng; **Dyes and Pigments**,98: 557-564 (2013)
- 6- M. Hardy, L. Kelleher, P de C Gomes, Emma Bu., **Methods in Raman spectroscopy for saliva studies – a review** , chan, Hin On Martin , Chu & Pola Goldberg Oppenheimer: 177-233 (2021)
- 7- J.M arch and M.B smith; "**March 's Advanced Organic Chemistry**", 6th Ed, New York" ., p.548- 549, (2007)
- 8-K .M. Rathod,. and N..S Thaker ; **Chem.Sci.Trans.**,1, 25-28 ,(2013)
- 9-Th. Bechtold, R. Mussak "**Hand book of Natural Coloran**" April (2009).
- 10- P.B. Makedonski, H.H. Johannes, J. Wicher, W. Grahn and W. Kowalsky; **Dyes and Pigments**, 61: 109-119 (2004)
11. M.S. Masoud, G.B Mohamed , Y.H Abdul_ Razak, A.E, Ali , F.N. Khdu1, Razak, A.E.Ali and F.N.Khairy, **J.KoreChem.**,Soc., 46, 2 ,(2002).
12. F. Angius., , A . Floris.. **Toxicol. In Vitro.**; 29 (2): 314–319. (2015)
13. N. M. Aljamali., , **Biochem Anal Biochem**, 4, 169, (2015)
- 14.G.Chandradivelu, and p. Senniappan; **Int. j.res pharm .chem .**,1 (4),p. 1082- 1086 , (2011)
- 15.N. M Aljamali.,", **International Journal of Innovations in scientificEngineering**. 10,19-45, (2019)
16. V. L. Maddhinni, H. B. Vurimindi and A. Yerramilli, **J. Indian. Sci.**,

86 , p.507,(2006)

17. W Konicki, M Aleksandrzak, D Moszyński, E Mijowska., **Journal of Colloidand Interface Science**, **496**, 188-200(2017)
18. M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, A. Zeini-Isfahani, “**Dyes Pigments**” , **69**, pp. 111- 117 (2006)
19. A.D. Y.Fanfoon, *M.Sc. Thesis* , *University of Qadisiya*,(2013).
- 20-A.Corbu and C. Enache; “**ARKIVOC**” ., 121- 129, (2006)
- 21-S. Barik, A. Biju, ,“**Handbook of C-H Functionalization (CHF)**“ (2022).
22. Z..Rappoprt ; “**The Chemistry of Anilines part I**“ ., publication Wiley , 1st Edi ., 747 ,(2007).
- 23- A.M. Al-Jasser; **Kuwait Med. J.**, **38**: 171-182. (2006).
- 24-R.H. Fayadh, A.A. Ali, F.M. Al-Jabri;”**Int. J. Engin. Techn. Res**”., **2**: 24-28. (2015)
25. A M Dhumad , Q M.A. Hassan , T Fahad , C.A. Emshary, N. Raheem, H.A. Sultan,**Journal of Molecular Structure** ,1235,130196, (2021)
- 26.. V. L. Maddhinni, H. B. Vurimindi and A. Yerramilli, **J. Indian. Sci.**, **86** , p.507,(2006)
- 27- Alaa A Al-Muhsin, T A Fahad and A A ALI , **Journal of Physics: Conference Series**, 1999 (2021) .
- 28.V. L. Maddhinni, H. B. Vurimindi and A. Yerramilli, **J. Indian. Sci.**,**86** , p.507,(2006)
- 29.A .Francis. Carey, R. A. Sundberg, **Advanced Organic Chemistry**,5th Edition, Springer ,(2007).
30. . A Gičević, L Hindija, and A Karačić, **International Conference on Medical and Biological Engineering**CMBEBIH ., IFMBE Proceedings, .. 581-587 (2019)

- 31.. A.Eriksson ; PhD.Thesis., **Uppsaia university** , (2001).
- 32- S. patai ; “**The chemistry of Amino, nitroso , Nitro and Related Groups** “ , John wiley an, 627 , (1996).
- 33-David S. Hage“ **Journal of Chromatography B**”May 2022.
34. J. McMurry ; “**Organic chemistry** “ ; 7th ed . Thomson , chine , 944 , (2008)
35. J. March “**Advanced organic chemistry** “ ; 4th ed . John Wiley and Sons, inc ., P .524, (1992)
- 36- A.. Majedy, A A H. Kadhum , A A. Al-Amiery and AB Mohamad, **Molecules**,19 , 11791-11799 (2014)
37. .Z.N. Siddiqui, **Tetrahedron Lett.**, 55 (1), pp. 163-168 (2014)
- 38.J.V. Prasad, N.R. Kumar, K.A. Solomon, K.R.S.S. Nilaventhan, R.C. Lowrence, **Indian J. Chem. – Sect. B**, 53 (3), pp. 345-351(2014)
- 39- A M Dhumad, Q M.A. Hassan b, C.A. Emshary b, T Fahad a, N. A. Raheem a, H.A. Sultan, **Journal of Photochemistry & Photobiology**, A: Chemistry 418 113429 (2021)
40. O.M. Abdelhafez, K.M. Amin, R.Z. Batran, T.J. Maher, S.A. Nada, S. **SethumadhavanBioorg. Med. Chem.**, 18 (10) pp. 3371-3378..36.(2010)
41. , H.E. Gaffer and , A.E., Abdel-Latif, **Journal of Applied Polymer.**, 122 No. 4, pp. 83-89. (2011)
42. L.N.Ferguson, "Text Book of Organic Chemistry", Van Nosterand Company, Inc., New York, 510, (1958).
- 42- J. G. Smith .“**Organic Chemistry with Biological Topics.**” (2017).
- 43- H.Kala and Rimer; **Anal. Abst.**, 26, 2, 1218, (1974).
- 44- A.L.Jado and L.A.El-obeid, "Analytical Letter", 14, 129-136, (1981).

45. M.Q.Al-Abachi, A.S.Saladdin and M.Al-Talib, **J. Adu. Sci.**, 23, (18), (1995)
- 46- H. Langhals“**A Journal of the German Chemical Society**”05 October (2004).
- 47.A.A. AL-Muhsin “M.SC. Thesis” Basrah University, (2019).
48. H.Nishihara ; **Bull. Chem. Soc. Jpn.** , 77 ,407,(2004)
- 49 -B. Alberts, K. Hopkin, A. Johnson, D.Morgan, M. Raff
"Essential Cell Biology" (2019).
50. H.T. Thwaini “ M.SC. Thesis” Basrah University ,(2021).
51. M. Raposo, A. Sousa, A. Fonseca and G. Kirssch, **Tetrahedron**,61, 8249-8256, (2005).
- 52-A A AL-HAMDANI , A M BALKHI, A FALAH,. **J. Chil. Chem.Soc.** 60 , no.1 Concepción mar.(2015).
53. S.Igarashi,N.Ide and Y.Takagai ; **Anal. Chem.Acta.**, 424 , 263 (2000)
54. S.Goswami,A.R.Chakravorty and A. Chakravorty;,, **Inorg. Chem** 21 , 2737 (1982
55. B.Gosh,S.Goswami and A.Chakravorty ; **Inorg. Chem.**, 22 , 3358 (1983).
56. A.M.Ali and R.T.Mahdi ; **Al-MustansiryaJ.Sci.**, 16 (4), 1 (2005) .
57. M.S.Masoud,G.B.Mohamed,s.H.Abdul-ruzek,A.E.Ali and F.N.Khairy ; “**J.KoreanChem.Soc**” .,11.,2-46,(2002).
58. A.D.Garnovskii,A.I.Uraev and V.I.Minkin;“**Arkivoc**”, 3, 29-41,(2004).
59. M. Raposo, A. Sousa, A. Fonseca and G. Kirssch,”**Tetrahedron** “,61, 8249-8256, (2005)
60. U. Ray, D.Banerjee, S.Chantrapromma , H. Fun , J.Lin , T. Lu, and C.Sinha ; “**Polyhydron** “, 24, (2005).
- 61- S.Igarashi,N.Ide and Y.Takagai ; **Anal.“Chem.Acta.”**, 424 , 263 (2000).

-
- 62- S.Goswami,A.R.Chakravorty and A. Chakravorty ;“**Inorg. Chem** “., 21 , 2737 (1982).
- 63-W.B.Tolman , “**Inorg. Chem**” 61Issue 13 April 4, (2022) .
- 64- A.M.Ali and R.T.Mahdi;”**Al-MustansiryaJ.Sci**”, 16 (4), 1 (2005)
65. M.S.Masoud,G.B.Mohamed,Y.H.Abdul-ruzek,A.E.Ali and F.N.Khairy ; “**J.KoreanChem.Soc.**”,11,.2-46,(2002).
66. A.D.Garnovskii,A.I.Uraev and V.I.Minkin;“**Arkivoc**”,3, 29-41,(2004).
67. K.h. G.Aladely; **Nat. J. Chem.**,28, 585-602 (2007).
68. H.M.Farhan ;**World J.Med.Sci.Res.** ,2,2,(2014).
69. S. H. Mallah ; M.SC Thesis , Kufa University , (2014).
- .
- 70- H.Amal and S.Demir,Eczacilik Falk Mecmuasi,4(1),28-30,(1968)
- 71- F.Namigohor, and M.Makhavi,Ann.pharm.Fr,13,27-29.,(1978)
- 72- P. Nagaraja, A. K. Shrestha, A. Shivakumar and A. K. Gowda, *Acta pharm.* 60, 217-227,(2010).
- 73- R. Mackay, W. Henderson “ **Modern Inorganic Chemistry**” Pergamon Press, Oxford (2017)..`
- 74- P.Nagaraja and Shailendra, *India.J.Chem*,57,333-342(2007)
- 75- K. Hart , N.C.Oforka and A.O.James , "Advances in Applied Science Research" 2(4),.14-20, (2011).
- 76 - E. Q.AL-Asadi . “**Ph.D. Thesis**” , Basrah University , Iraq, (
- 77- E.M.Mabrouk , H.Shokry , K.M.Abu Al-Naja , "Chemistry of Metals and Alloy”,.4, P.98-106, (
- 78- H. K. Ebraheem“ **M.Sc. Thesis**” , Basrah University , Iraq, (2010).
- 79- S.S.Al-Juaid , "Portugaliae Electrochimica",.25, 363-373, (2007).

80. X.-C. Chen, T. Tao, Y.-G. Wang, Y.-X. Peng, W. Huang, H.-F. Qian **Dalton Trans.**, **41**, 11107-11115(2012),
81. F.Namigohor, and M.Makhavi,**Ann.pharm.Fr**,13,27-29.,(1978) .
82. P. Nagaraja, A. K. Shrestha, A. Shivakumar and A. K. Gowda, **Acta pharm.** 60., 217-227,(2010).
83. L. A. Resan.“M.Sc. Thesis” , Basrah University , Iraq, (2003).
84. P.Nagaraja and Shailendra, **India.J.Chem**,57,333-342(2007) .
85. K. Hart , N.C.Oforka and A.O.James , "Advances in Applied Science Research" ,.2(4),.14-20, (2011).
86. N.A.Hameed “Ph.D. Thesis” , Basrah University , Iraq, (2021).
87. E.M.Mabrouk , H.Shokry , K.M.Abu Al-Naja , "Chemistry of Metals and Alloy",.4, P.98-106, (2011).
88. H. K. Ebraheem“ M.Sc. Thesis” , Basrah University , Iraq, (2010).
89. S.S.Al-Juaid, "Portugaliae Electrochimica",.25, 363-373, (2007).
90. M.Abdallah , A.S.Fouda , S.A.Shama and E.A.Afifi , "African Journal of Pure and Applied Chemistry",.2(9),.083-091, (2008).
91. S. A. Umorem and I. B. Obot, **Int. J. Electrochem. Sci**,3, 1325, (2008).
92. Y.Abboud , A.Abourriche ,T.Saffaj , M.Berrada and M.Charrouf , "Desalination" ,.237,.175-189, (2009).
93. Z.Rappoport,"The chemistry of Anilines part1", wiley,1st edition ,.747,(2007).
94. C.E.Famewo, Canad. **Anaesth. Soc. J.**, 28, No. 5, (1981).
95. C. Parkanyi and D. S. Schmidt, **J. Hetro. Chem.** ,37, (2002) .
96. V. Mkpenie, G. Ebong. I.B.Obot and B. AbaSieckong, **E-Journal of Chemistry**,5,431,(2008).
97. P. K Baroliya, P. Joshi, R.S. Chauhan and A. K. Goswami, **International Journal of Chemical Science and Technology**, 1 (1) ,1-4,(2011).

98. N.A.Ali., "M.Sc.Thesis", University of Kufa, (2006).
99. S.H. Mallah ; M.Sc Thesis , Kufa University ,(2014).
100. M. A. A. Enad ; M .Sc. Thesis , Kufa University , (2013).
101. Z.I.JassmCollege Of Basic **Education Researches Journal**,, 10, Issue 4, 570-581(2011)
- 102.- Jayaseelan P., Prasad S., Vedanayaki S. &Rajave R., **Int. J. Chem. Environmental and Pharmaceutical Research** , 1, (2), 80-88 (2010).
- 103- S M.H. Al-Majidi, M G.A Al-Khuzaie, **Iraqi Journal of Science**, 60,(11), 2341-2352(2019)
104. D A. Skoog, F. J Holler,S R. Crouch,Instrumental Analysis, (2007).
105. Bain G. A. & Berry J. F., **J. Chem. Education**, 85 , (4), 532-536 (2008).
106. G. Jones and B. C. Bradshaw ,**J. Am. Chem. Soc.**, 55, (5), 1780-1800, (1933).
107. K. W. Pratt,W. F. Koch, Y.C.Wu and P. A. Berezansky , **Pure Appl. Chem.**, 73, (11), 1783–1793, (2001) .
108. U.C. akır, H. Temel, S. I. İhan, and H. İ. brahim , **Spectroscopy Letterrs**, 36, (5), 429–440, (2003) .
109. S Benkhaya, S M'rabet, A El Harfi, ,**Heliyon**, 6, (2020)
110. R.H.Fayadh ; " Ph.D. Thesis" BassrahUniversity,Iraq, (2015).
111. M.W.Woubie , M.Sc.Thesis , University of Addis Ababa, (2010).
112. R.Zeidan; Oran, S.; Khleifat, K. and Matar, S). **African Journal of Microbiology Research**,7(44): 5114-5118. . (2013).
113. Nair M. G. , Mishar A .R . , Muks M. H. , Taf W.H. , Kesller J.F. , Miller J.R. , Zhu P.P. , Meinhart J.D. and Lyum D.G. , **J.Naturral Products** , 25, 779 - 809 , (1989).

114. Al-Shawi, A. A., Hameed, M. F., Ali, N. H., & Hussein, K. A.). **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention: APJCP**, 21(8), 2349. (2020).
- 115-B.K. Sinah, R.Singh and J.P . Srivastava , "J. Inorg. Nucl .Chem ,"**(39)**, P .1797 (1977).
- 116-F .Karipcin and E. Kabalcilar ; **Acta .Chim. Slov** ., 45 ,**242** , (2007).
- 117- M. M. Abdou, R. A. El-Saeed, S. Bondock, **Arabian Journal of Chemistry**, **12, Issue 1**, 88-121,(2019)
- 118-V.Y. Sosnovskikh, V.A. Kutsenko, I.S. Ovsyannikov , **Russ. Chem. Bull.**, **49 (3)** pp. 478-481, (2000)
119. M. Silverstain, F. X. Webster, D. J. Kiemle, "dentification of organic compound", 7thEd., **SpectrometricI**(2005).
- 120-Wanale S. G.;Pachling S. P. Deosarkar S. D., **Chemical , Science Transactions**'',**2**, 395-402 (2013).
- 121-Eman A.Elzahany,Khaled H. Hegab, SafaaK.H.Khalil and Nabil S.Youssef: **Australian Journal of Basic and Applied Sciences** ., 2 , **2** , 210 – 220 (2008).
- 122- S. A. S. AL – Ali : M.Sc. Thesis , University of Umm AL – Qura, (2001) .
- 123- Y. Etal, "Inorg. Chemical Acta", 35, 3934, (2006).
- 124- Y. J. Hartmann, and J. A. Lindstrom, **Indust. Eng. Chem. Analyst**, **Ed;16,14** ,(1944).
- 125.F. Arjmand, B. Mohani and S. Parveen : **Bioinorganic Chemistry and Applications, Articale ID 32896**, 1 – 10, (2006).
- 126..K. Jamil, R. Wajid, M. Bakhtiar and M. Danish , **J.Iranian. Chem. Soc.** ,**7**, (2), 495-499,(2010)
- 127 . M. Dieng, I. Thiam, M. Gaye, A. S. Sall and A. H. Barry : **ActaChim. Slov.**, **53**, 417 – 423, (2006) .
- 128.N.A. Al-Masoudi, I. A. Al-Masoudy, I. A. Ali, Y. A. Al-Soud, B.Saeed and P. Colia, **Acta. Pharm.**, 56, 175 (2006).

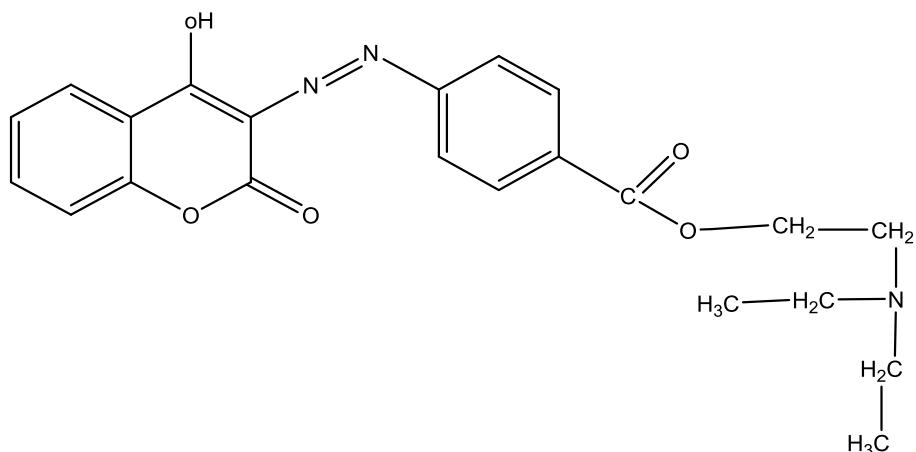
129. M.S.Masoud , A.E.Ali , S.S.Haggag , and N.M.Nasr, *Spec. Chim. Acta*,120 , 505, (2014).
130. Geetha k. and Lakshmis S., *Res . j .chem. SCl.*, 4 ,(3), 68-75 ;(2014) .
- 131- H.P. Elbrahim, J.S. Hadi, A.A. Almayah, Z. Bolondnazar and A.G. Swadi, **Bioorganic and medicinal chemistry**,24, 1121-1131(2016).
- 132- R.S.Macomber; *"A Complete Introduction to Modern NMR-Spectroscopy"*John Wiley and Sons,Inc.,Canada,(1998).
- 133- - S. I. Orsyka, L. N. Rybachuka, V. I. Pekhnyoa, and V. V. Orsyk, RUSSIAN **JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY**, 56, No. 11, 1747–1751 (2011).
- 134- I. A. Mohammed and A. M., **Molecules**, 15, 7498-7508 (2010).
- 135- L. Mitu, M. Ilis, N. Raman, M. Imran and S. Ravichandran, **E-Journal of Chemistry**, 9(1), 365-372 (2012).
- 136- H.P. Elbrahim, J.S. Hadi, A.A. Almayah, Z. Bolondnazar and A.G. Swadi, **Bioorganic and medicinal chemistry**,24, 1121-1131(2016).
137. Nesme, J., &Simonet,. *Environmental microbiology*, 17(4), 913-930. (2015).
138. Bush K, Bradford PA. β -lactams and β -lactamase inhibitors: an overview. . *Cold Spring HarbPerspect Med*; 6(8) : a025247 (2016).
- 139 - Nikaido H, Rosenberg EY, Foulds J.. **Journal of Bacteriology**. 153(1) :232- (240. 1983).
- 139- FloricaBusuricu, Verginica Schroder, “ **Journal of Bacteriology**” , -1-04(2022).
- 140-Ferlay J, Ervik M, Lam F, Colombet M, Mery L, Piñeros M: **International Agency for Research on Cancer**; (2020).
- 141- GBD results tool. Seattle (WA): Institute for Health Metrics, **University of Washington**; (2020) .

- 142- De Martel C, Georges D, Bray F, Ferlay J, Clifford GM. Global burden of cancer attributable to infections in: a worldwide incidence analysis. **Lancet Glob Health**. 2020;8(2):e180-e190. (2018).
- 143- G. Wang, Z.Peng , “**Biological & Pharmaceutical Bulletin**”No. 7 pp. 725-728 (2019).
- 144- M T. Rapid ,. “**Journal of Immunological Methods** “,August (2021).
- 145- C.L.Peter , B. V.Raymond, L. Barnhill“ **journal British of cancer** “
05 Jan (2022).

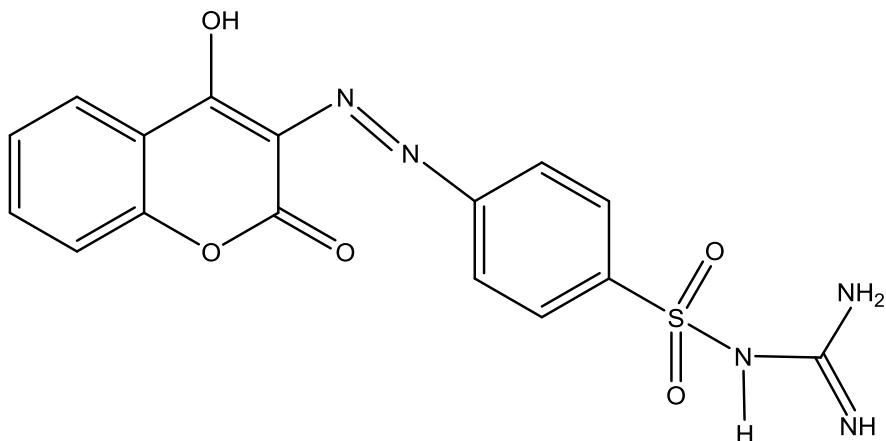
Summary

Given the importance of azo compounds and their metal complexes in all areas of life and their multiple applications, two azo compounds and their complexes with copper and cobalt were attended. The study included three axes:

The first axis: It included the preparation of two new azo dyes derived from (4-hydroxy cumarine) with each of the procaine, which is symbolized by the symbol T1, and with the sulfacoandin, which is symbolized by the symbol T2, and the structural formula and the scientific name of the two dyes are explained as follows:



(Z)-4-hydroxy-3-(*p*-tolylidazeny)-2*H*-chromen-2-one 3-(diethylamino)propyl formate



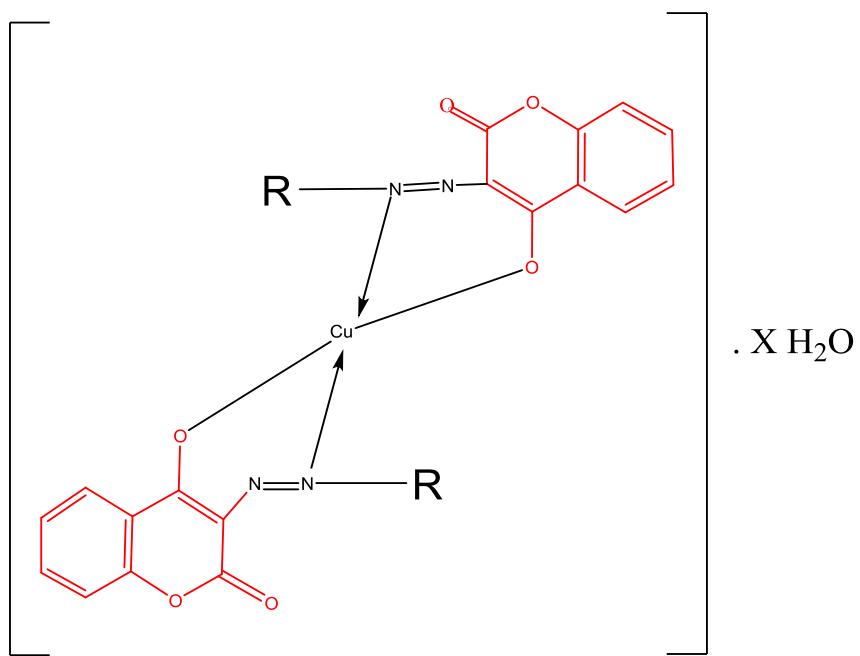
N-carbamimidoyl-4-((4-hydroxy-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)diazenyl)benzenesulfonamide

And the preparation of these ligands with metallic copper and cobalt(II), respectively, whereby their complexes were prepared in a ratio of 1:2, which is equivalent to one metal to two ligands

The second axis: the ligands were diagnosed using the microlysis technique of the elements (C.H.N), and the results of the large analysis appeared between the alculated ratios theoretically and those obtained in practice, which makes it work using digital technology for the manufacturing industries, and it was also diagnosed using the H-NMR1 proton magnetic resonance technique, in which the protons of the main groups appeared. The component of the two dyes, and also by using 13C-NMR technology for the two prepared dyesWhich supported the structural formula for them, and the use of infrared technology (FT-IR), as the most important active groups found in the two dyes were diagnosed.

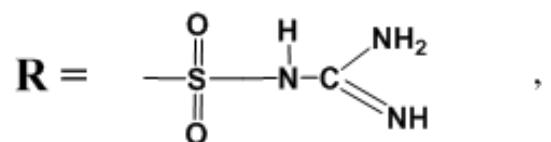
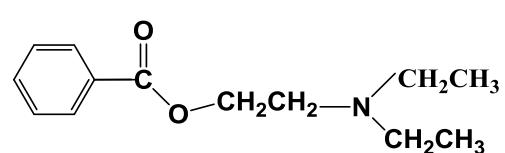
The complexes were also diagnosed as calculating the ratio of moles of ligands first and then calculating the ratio of moles of metal, and the coordination behavior of these ligands with copper and cobalt metals was studied. These complexes were diagnosed using IR spectra technique, where the readings of the complexes showed a clear change in the frequency of the azo group (N = N) and a clear change in the intensity and location from what it was in the case of the spectra of free ligands as a result of their participation in the coordination process, The complexes spectra also showed the emergence of new bands in the confined region between (580-490) Cm-1, which belong to the frequencies of (N-(M-O) (M-), and also the thermal decomposition technique from which we can know the chemical composition of the

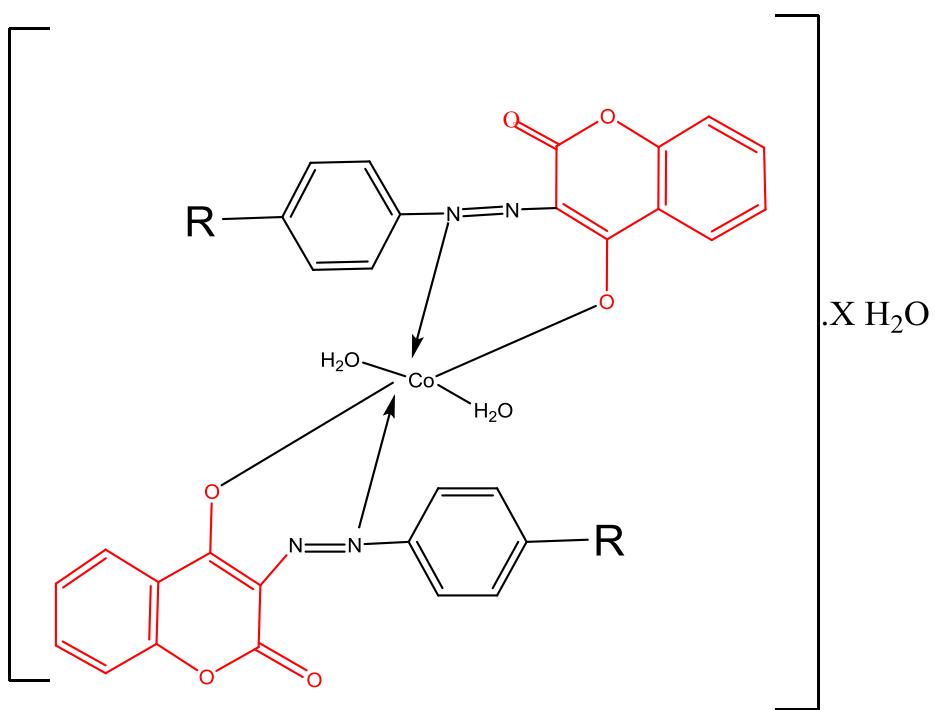
complexes so that each thermal decomposition process It is at the same time the process of losing part of the complex structure, and the electrical conductivity technique, which showed that not all metallic complexes possess the ionic character. The study included evaluating the magnetic properties of the prepared complexes and the results showed that all the complexes have paramagnetic properties, and finally it is possible to predict the shapes of the four prepared complexes.



$$X = 3/2 \text{ (CuT}_1\text{)}, \text{ } 5/2(\text{CuT}_2)$$

R=





$$X = 0 \text{ (CoT}_1\text{) , } 7/2 \text{ (CoT}_2\text{)}$$

The third axis: The biological activity of the ligands prepared using Gram-positive and Gram-negative bacteria *S.aureus*, *E.coli* has been studied for their importance in the medical field and causing many diseases, and compared to the standard antibacterials are vancomycin and cefoperazone. The cytotoxicity of these ligands was evaluated and showed their non-toxicity on red blood cells compared to standard compounds such as sodium cyanide. The activity of these ligands against human breast cancer cells was also studied.



The Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Basrah
College of Education for Pure Sciences
Chemistry Department



Preparation, characterization and biological study of complexes of copper (II) and cobalt (II) with azo dyes derived from 4-hydroxycumarin.

A Thesis

Submitted to the College of Education for pure Sciences
University of Basra As a Partial Fulfillment of the Requirements
for the Master Degree of Science in Chemistry

BY

Tadhamun Sabah Younes

B.Sc. Chemistry 1999

Supervisor

Prof. Dr. Tareq Ali Fahd

2022 A.D.

1443 A.H.

لِلْمُلْكِ الْعَالِمِ

الْمُلْكُ الْعَالِمُ

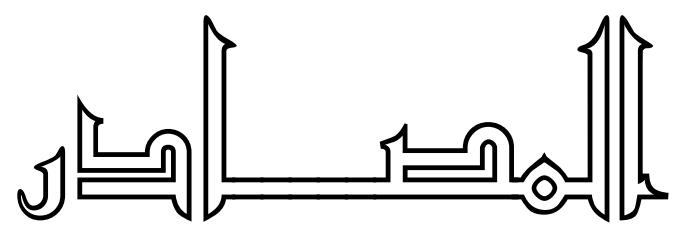
الْأَنْوَافُ

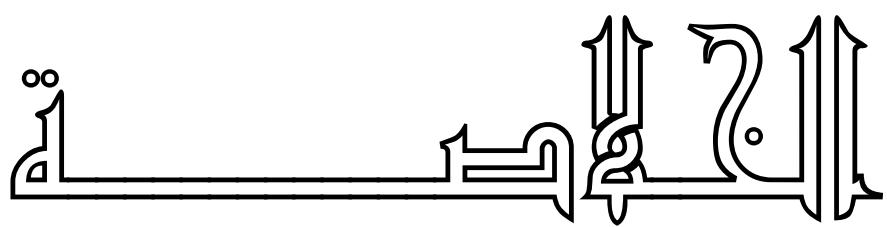
الْأَنْوَافُ

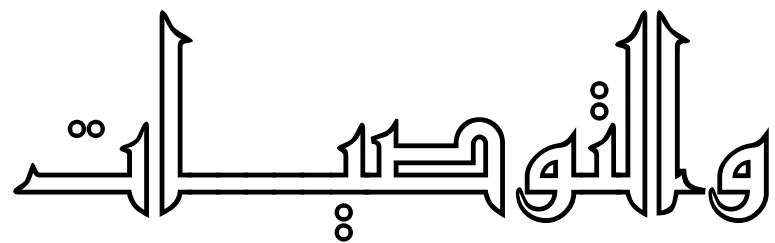
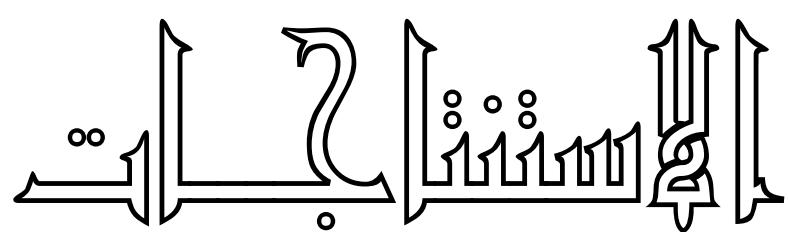
الْأَنْوَافُ

كَلْمَة

مَلَكَة







summary