



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



# تحضير وتشخيص ودراسة بايلوجية لمعقدات النحاس (II) والكوبلت (II) مع صبغات ازوية مشتقة من 4- هيدروكسي كيومارين

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**



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَمَنْ يَتَّقِ اللَّهَ يَجْعَلْ لَهُ مَخْرَجًا (2) وَيَرْزُقْهُ مِنْ  
حَيْثُ لَا يَحْتَسِبُ ۚ وَمَنْ يَتَوَكَّلْ عَلَى اللَّهِ فَهُوَ  
حَسْبُهُ ۚ إِنَّ اللَّهَ بَالِغُ أَمْرِهِ ۚ قَدْ جَعَلَ اللَّهُ لِكُلِّ  
شَيْءٍ قَدْرًا (3)

صدق الله العلي العظيم

(الطلاق، آية 15)



## الاهداء

الهي انت الذي خلقتني وصورتني وهديتني لشرائع الايمان  
الهي انت الذي اطعمتني و سقيتني من غير كسب كان بالحسيان  
الهي انت الذي اويتني وجبرتني وستررتني وغمرتني بالفضل والاحسان  
فبحق حكمتك التي اتيتني حتى شددت علي بالنور والايمان  
لأسبحك بكرة وعشياً و لأذكرك بالغدو والاصال  
والى اشرف الخلق سيدنا محمد (صلى الله عليه وعلى اله الطيبين الطاهرين)  
الى بؤرة النور الى من روض الصعاب لأجلي  
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 اواصل لأجل اولادي  
الى الروح الطاهرة الى روح زوجي الحبيب  
الى الروح التي لطالما تمنيت بقائها معنا انا واولادي الى روح زوجي وابو اولادي  
الى فلذات اكبادي اولادي وبالأخص براعمي الصغار الذين لطالما تمنيت لكم الصحة والسلامة

اهديكم ثمرة جهدي هذا

تضامن

## شكر و عرفان

أبدأ أولاً بشكر الله عز وجل فهو سبحانه وحده المستحق لكل شكر صاحب العطاء والكرم،  
والصلاة والسلام على سيد المرسلين النبي الأمين محمد وعلى آله وصحبه الطيبين الطاهرين .

أتشرف وأنا أهني رسالتي هذه بفضل من الله ان اقتدم بخزير شكري وفائق تقديري من علمني  
اصول البحث العلمي وكان لي السند طيلة مدة اجاز البحث الاسمار الدكتور طارق علي الفهد لما  
بدله من جهد مخلص وتوجيهات علمية فجزاه الله عني خير الجزاء .

واشكر عمادة كلية الشريعة للعلوم الصرفة ورئاسة قسم الكيمياء لتوفير مستلزمات البحث، وإلى  
كل الاساتذة والموظفين وطلاب الدراسات العليا كافة وإلى كل من ساندني وعلمني ولو حرفاً لهم  
مني جزيل الشكر والتقدير .

واقدم شكري الى من يهني القلب بوجودهم وتسقى النفس برؤيتهم امني واخواتي واخص بالذكر  
اخي علي الذي طالما ساندني .

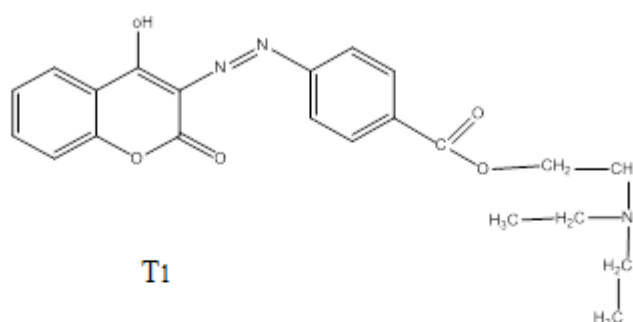
## الباحثة



## الخلاصة

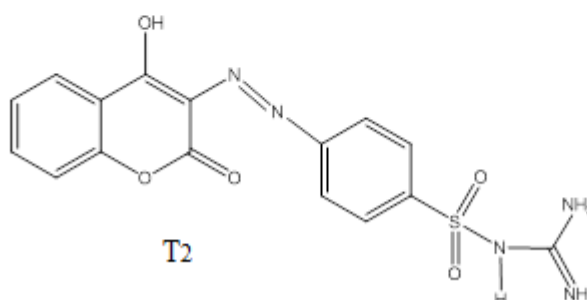
نظراً لأهمية مركبات الازو ومعقداتها الفلزية في جميع مجالات الحياة وتطبيقاتها المتعددة فقد حضر مركبان أزويان ومعقداتها مع النحاس والكوبلت و تضمنت الدراسة ثلاثة محاور :

**المحور الاول :** تضمن تحضير صبغتين ازو جديدة مشتقة من ( 4-hydroxy coumarine ) مع كل من البروكاين ورمزنا للصبغة الاولى بالرمز  $T_1$ , ومع السلفاكواندين ورمزنا للصبغة الثانية بالرمز  $T_2$  والصيغة التركيبية والاسم العلمي للصبغتين موضحة كالآتي :



T1

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

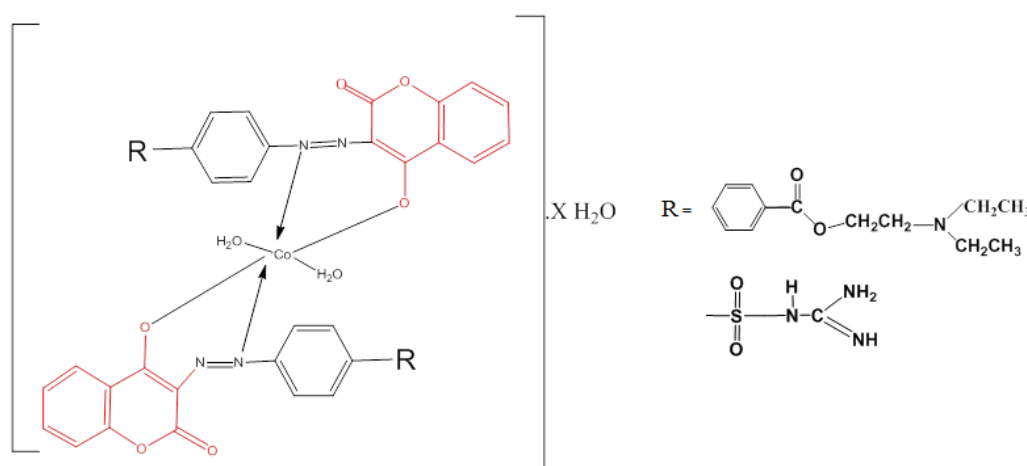
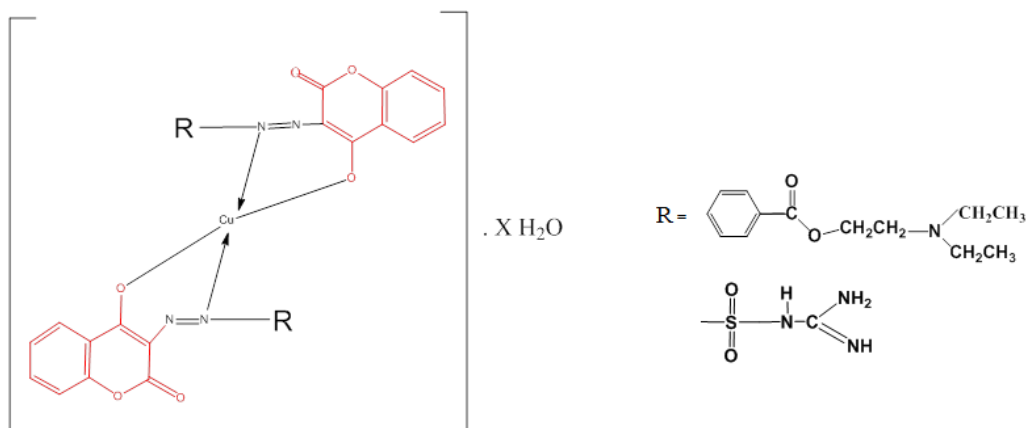


T2

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

تحضير معقدات هذه الليكاندات مع فلزي النحاس والكوبلت الثنائي على التوالي حيث تم تحضير معقداتها بنسبة 1:2 اي ما يعادل نسبة واحد فلز الى اثنين ليكاند . وقد تم تشخيص الليكاندات بتقنية التحلل الدقيق للعناصر (C.H.N) وقد بينت نتائج التحليل التوافق الكبير بين النسب المحسوبة نظريا والمستحصلة عمليا مما اعطى دعما للصيغ الجزيئية المقترحة وشخصت ايضا باستعمال تقنية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( $^1\text{H-NMR}$ ) وفيه ظهرت اهم الاشارات المتوقعة لبروتونات المجاميع الرئيسية المكونة للصبغتين وايضا 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 المعقدات حساب نسبة مولات الليكاند اولا ومن ثم حساب نسبة مولات الفلز, وتم دراسة السلوك التناسقي لهذه الليكاندات مع الفلزين (النحاس والكوبلت) . تم تشخيص هذه المعقدات بتقنية (FT-IR) حيث اظهرت قراءات المعقدات تغيرا واضحا في تردد مجموعة الازو ( $N=N$ ) تغيرا واضحا في الشدة والموقع عن ما كانت عليه في حالة اطياف الليكاندات الحرة نتيجة لاشتراكهما في عملية التناسق كذلك بينت أطياف المعقدات ظهور حزم جديدة في المنطقة المحصورة بين  $cm^{-1}$  (580-490) والتي تعود إلى ترددات (M--N) (M-O). وايضا تقنية التحلل الحراري التي منها نستطيع معرفة التركيب الكيميائي للمعقدات بحيث ان كل عملية تحلل حراري هي في نفس الوقت عملية فقدان جزء من تركيب المعقد, وتقنية التوصيلية الكهربائية والتي اوضحت عدم امتلاك جميع المعقدات الفلزية الصفة الايونية . وتضمنت الدراسة تقييم الصفات المغناطيسية للمعقدات المحضرة وقد اظهرت النتائج ان جميع المعقدات ذات صفات بارامغناطيسية , واخيرا ممكن توقع اشكال المعقدات الاربعة المحضرة .





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

## قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
2	التركيب العام لمركبات الازو	1-1
3	بعض عقاقير الازو الاولية	1-2
3	التركيب الكيميائي للمركب 4-[(2,4- ((prontosil diaminophenyl)diazenyl]benzenesulfonamide]	1-3
4	التركيب الكيميائي للصبغتين 1-[(2-nitrophenh)diazeny] N-(4-methoxyphenyl) methanamine و Naphthalen-2-ol	1-4
5	التراكيب الكيميائية لبعض مركبات الازو متجانسة 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 النفثول	1-8
8	التركيب الكيميائي للكيومارين	1-9
9	التركيب الكيميائي للمركب 2-(diethylamino)ethlyl4- aminobenzoate	1-10
9	التركيب الكيميائي للمركب Sulphon amide	1-11
10	التركيب الكيميائي لليكند 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5- (diethylamino)phenol	1-12
11	ليكند احادي السن	1-13
11	معقدات الليكند imidazo (3-iodo phenyl azo)-4,5-diphen	1-14
12	التركيب الكيميائي للصبغة 6-NO <sub>2</sub> BTADI	1-15
12	معقدات الليكند 4--hydroxy-6- 2-(2' –hydroxy naphthalazo) methyl-1,3-pyrimidine	1-16
13	معقدات الليكند 2-[1-(2-Hydroxy-5-methyl phenyl)azo]-4,5- diphenyl imidazole	1-17
13	معقدات ليكند فيه نوع التناسق (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)diazenyl)naphthalene-1,5-diol	1-21
19	التركيب الكيميائي للصبغة (E)-4-((8-hydroxyquinolin-5-yl)-1,5-	1-22



الصفحة	العنوان	الشكل
	dimethyl-2-phenylpyrazolidin-3-one	
20	sodium (E)-2-hydroxy-5-((3- nitrophenyl)diazenyl)benzoate	1-23
20	Fazadinium Bromide التركيب الكيميائي للصبغة	1-24
20	2-Diacetyl amino-3,4-Dimethyl azo Benzene التركيب الكيميائي للصبغة	1-25
21	1-(4-Methylphenylazo)-2-naphthol التركيب الكيميائي للصبغة	1-26
21	3-hydroxy-3-(4-methylphenyl)-1-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4- yl) التركيب الكيميائي للصبغة	1-27
21	4-[(E)- methyl)carbamoyl]phenyl } diazenyl} phthalic acid التركيب الكيميائي الصبغة	1-28
22	- sodium5-((3-sulfonatonaphthalen-1 naphthalene-2-sulfonate yl)diazenyl) التركيب الكيميائي للصبغة	1-29
22	2-[(4-Quinaldine)Azo]-imidazole التركيب الكيميائي للصبغة	1-30
23	1-(6-purin azo)-2-naphthyl amine التركيب الكيميائي للصبغة	1-31
23	2-[p(5-methyl-3-oxazolesulphamyl)azo ]-4,5-diphenyl imidazole التركيب الكيميائي للصبغة	1-32
24	4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzensulfonic acid التركيب الكيميائي للصبغة	1-33
24	Tropaeolin التركيب الكيميائي للصبغة	1-34
24	$\beta$ Nepththol violet التركيب الكيميائي للصبغة	1-35
29	S.Benkhaia تفاعل تحضير الليكانات بطريقة	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 الكوبلت 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 الكوبلت 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 الكوبلت	3-3
45	طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني $T_2$	3-4

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



قائمة المحتويات

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

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



## قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
2-1	المواد الكيميائية الصلبة	26
2-2	الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية للبيكاندات المحضرة	31
2-3	الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية للمعقدات المحضرة	34
3-1	نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C,H,N) لكل من البيكاندات ومعقداتهما الفلزية	37
3-2	اهم حزم الامتصاص في مطيافية الاشعة تحت الحمراء للبيكاند $T_1$ ومعقداته	39
3-3	اهم حزم الامتصاص في مطيافية الاشعة تحت الحمراء للبيكاند $T_2$ ومعقداته	44
3-4	الازاحات الكيميائية للبيكاندات المحضرة	48
3-5	الازاحات الكيميائية لإشارات $^{13}\text{C}$ NMR للبيكاندات الصبغات الازوية المحضرة	52
3-6	التوصيلية المولارية لمعقدات البيكاندات المحضرة	55
3-7	النسبة المئوية للفلزات في المعقدات المحضرة المحسوبة بطريقة الامتصاص الذري اللهب	56
3-8	مراحل التحلل الحراري للمعقدات المحضرة	61
3-9	نتائج القياسات المغناطيسية للمعقدات المحضرة	64
3-10	انصاف اقطار التنشيط للبيكاندات $T_1$ و $T_2$ والمضادات الحيوية (Van) و (CFP)	69

## 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  $\text{Compounds Coordination}$  المعقدة ومشاركتها في معرفة تراكيب تلك المعقدات. (1 , 2 ) ويمكن اطلاق تسمية المركبات التناسقية  $\text{Coordination Compounds}$  او المعقدات الفلزية  $\text{Metal Complexes}$  على المركبات التي لديها ايون او ذرة مركزية محاطة بعدد من الايونات او الجزيئات غير العضوية او العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة لها قابلية على التأصر تسمى ليكاندات . 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 دورا مهما ومتناميا في مجالات عديدة في الصحة و الصناعة و الزراعة وتم اختبارها واثبتت وجودها في هذه المجالات (2) .

ان تكوين المعقدات الفلزية هي ظاهرة عامة لا تقتصر على العناصر الانتقالية انما تشمل عناصر الممثلة ايضا . ولكلا النوعين من الفلزات يجب ان تكون اوربتالات فارغة ذات طاقة واطنة او معتدلة تماثل تلك الاوربتالات الموجودة في الذرات المانحة التي تدخل في تركيب اليكاند ومن بين كم كبير من اليكاندات العضوية عدت مركبات الازو  $\text{Azo Compounds}$  و قواعد شف Schiff Bases و مركبات ازوازوميثين  $\text{Azo azomethen}$   $\text{Compounds}$  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  $sp^2$  (3 , 4) , والوانا خاصة عندما تمتص 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 اليقاتية  $\text{N}=\text{N}-\text{R}$  وتسمى اصباغ الازو الاليفاتية وميزتها انها تتفكك بسرعة فضلا عن تفكك معقداتها الفلزية فهي قليلة الانتشار ومنها اروماتية تسمى اصباغ الازو الاروماتية (6) وهي على العكس من الاصباغ 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 (8 , 9) .

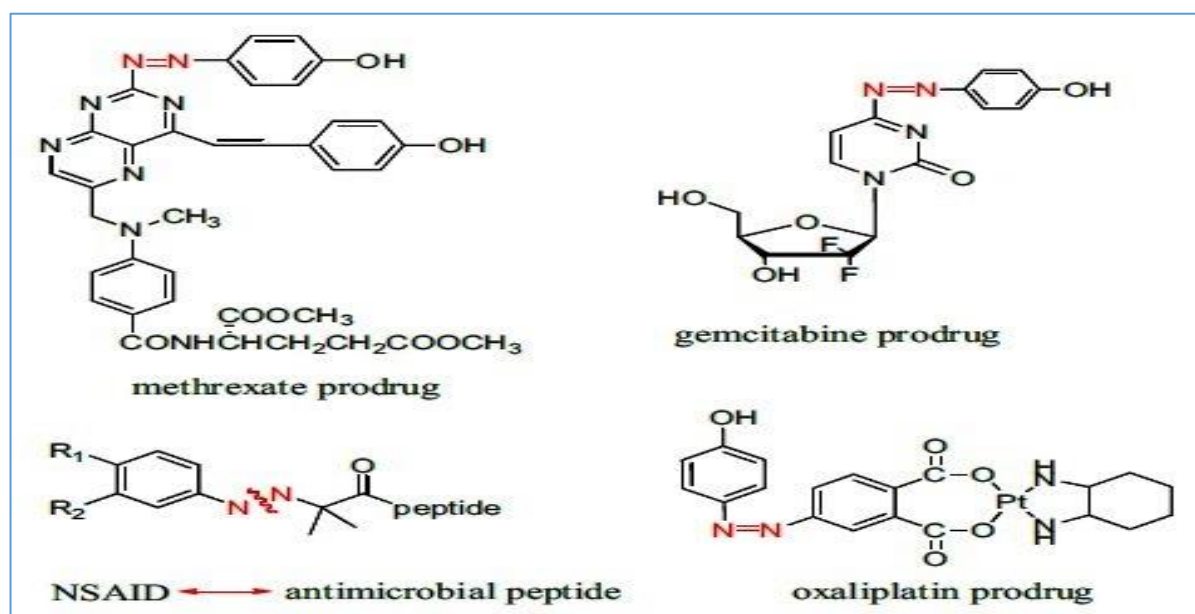
تعد مركبات الازو من الكواشف العضوية الواسعة الانتشار التي تتميز باستخداماتها المتعددة بسبب ثبوتيتها العالية وسرعة تفاعلها مع مختلف الايونات الفلزية فالكثير منها تمتلك حساسية وانتقائية عاليتين مما ميزها وجعلها غاية الكثير من الباحثين , كما تم استخدامها كمضاد للالتهابات ومضاد للبكتيريا <sup>(10)</sup>. تشارك مركبات الازو AzO في معظم التفاعلات البيولوجية في الجسم كمثبطات للأحماض النووية RNA و DNA ، في تخليق البروتين ، كمضادات للسرطان ، ومضادة للسكري ، وكمطهرات ، وتستخدم مركبات الازو ككواشف في الكيمياء التحليلية <sup>(11)</sup> . كما أنها تعمل كمثبطات فعالة لتآكل الفولاذ في الوسائط المختلفة من خلال الامتزاز على سطح الفولاذ ، وتزداد كفاءة التثبيط مع زيادة تركيز أصباغ الازو. <sup>(12)</sup> , تعتبر مركبات الازو ذات أهمية كبيرة في مجال الصناعة ، حيث تستخدم في صباغة المنسوجات مثل الصوف والألياف الصناعية (بولي أميد ، بوليستر) ، وكذلك في صباغة الجلود والورق والمواد الغذائية في مستحضرات التجميل ، والتصوير ، وحبر الطابعات ، وفي التقنيات المتقدمة مثل الليزر وكذلك تستخدم في تصنيع بعض أنواع البوليمرات التي لها القدرة على التوصيل بالكهرباء <sup>(13)</sup> , وتعتبر إحدى 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 <sup>(14)</sup> .



الشكل (1-1) : التركيب العام لمركبات الازو

وكما انها تتميز بكونها ذات اهمية كبيرة في مجال التخليق العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة اللونية <sup>(15)</sup> , اما من اهم التطبيقات الحيوية الطبية لمركبات الازو الاروماتية بالأخص انها تعمل كناقلات ادوية اما من خلال العمل كناقل للأنواع النشطة , او من خلال عمله كعقاقير اولية , كما صممت عقاقير الازو الاولى 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 الاولى <sup>(16)</sup> .

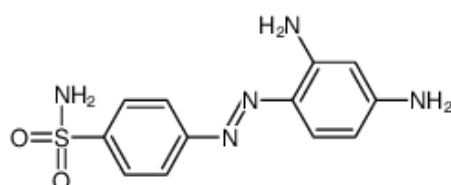




الشكل (1-2): بعض عقاقير الازو الاولى

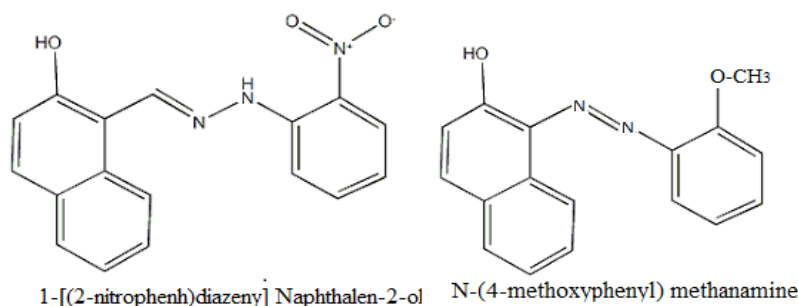
كما وتعمل مركبات الازو كعامل مضاد للسرطان حيث انه لا يوجد مركب ازو يتم تسويقه كدواء مضاد للسرطان لذلك بناء على دراسات مختبرية اقترح عدد من الباحثين قدرة بعض مركبات الازو تنشيط انواع مختلفة من السرطان مثل السلفاسالازين عقار معروف مضاد للالتهابات اظهر تأثير مضاد للتليف وكما موصى به لنوبات سرطان الدماغ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

اما في مجال الادوية استخدمت تلك المركبات كعقاقير لما لها من اثر مثبط للجراثيم (20) , ومن تلك الجراثيم جرثومة القولون العصبي والبكتريا المسببة 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 4-[(2,4-diaminophenyl)diazenyl]benzenesulfonamide (prontosil)

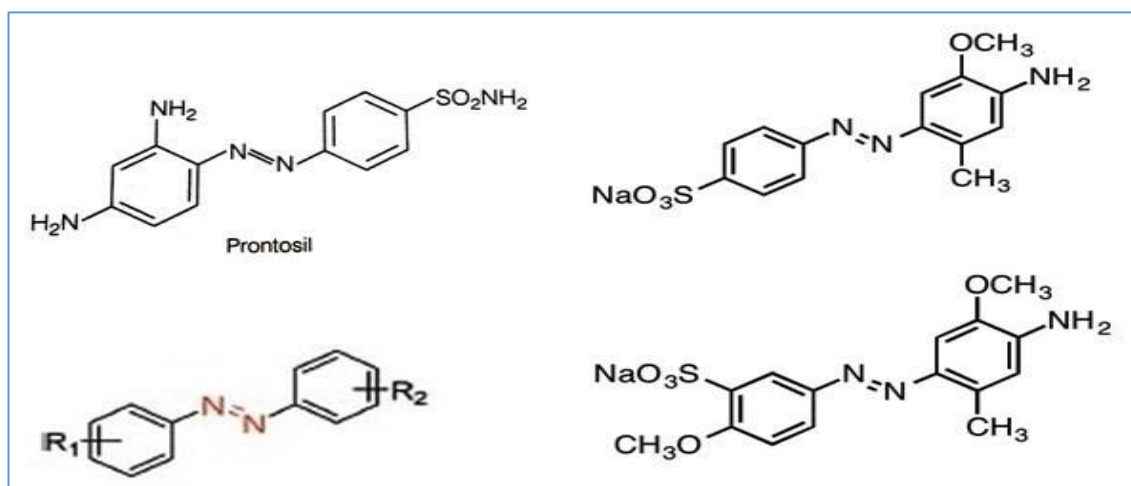
وايضا تستخدم في الكيمياء التحليلية في عملية التسحيح كدلائل مثل صبغة الميثيل البرتقالي والميثيل الاحمر وايضا في مجال الصناعة لعبت اصباغ الازو دورا مهما اذ استعملت لتلوين الاقمشة ولصبغ انواع مختلفة من الانسجة حيث حضرت صبغتا ازو<sup>(17)</sup> , وتم صباغة الخشب والحديد والالياف والنايلون بها لمعرفة مدى ثباتها على المواد المصبوغة , وفي الشكل (1-4) الصيغة التركيبية للصبغتين المحضرة .



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

ومن جهة اخرى نرى الجانب السلبي الذي تسببه هذه الاصباغ فهي تعد من المركبات المسرطنة وتؤثر بشكل سلبي على الجلد والجهاز المناعي للإنسان بسبب التأثيرات التي تسببها اصباغ الازو وصعوبة معالجتها<sup>(18)</sup> وايضا كونها تعد ملوثات مائية ويمكن التخلص منها بطرق عدة مثل طريقة الامتزاز والتحلل الضوئي<sup>(19)</sup> .

استخدمت بعض مركبات الازو الحاوية على الحلقات المتجانسة التي لا تحتوي على احد الذرات الهجينة مثل (N,O,S) وفيها ترتبط مجموعة الازو بين حلقتين اروماتيتين متجانستين اذ تستخدم كثير من مركبات الازو من هذا الصنف في تحضير مواد التجميل والمستحضرات الطبية<sup>(24)</sup> , وايضا تعد مادة بروننتسال Pronstil وهي من مركبات الازو متجانسة الحلقة, فعالة جداً في ايقاف نمو البكتريا وتستخدم في علاج الاصابة ببكتريا steptococcuse<sup>(24)</sup> , الشكل (1-5) يبين بعض مركبات الازو متجانسة الحلقة .



الشكل (1-5) : التراكيب الكيميائية لبعض مركبات الازو متجانسة 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 .

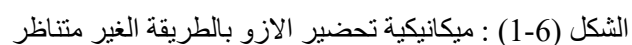
#### 1.3.1 الطريقة المباشرة

وتتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات الناييترو بنزين بوجود خلات الصوديوم والخاصين وتستعمل هذه الطريقة في تصنيع مركبات الازو بنزين المتناظر (25) .

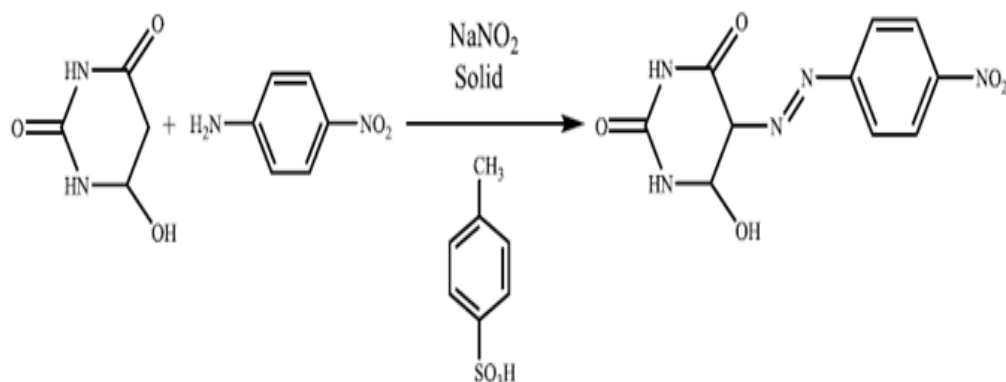
#### 2.3.1 الطريقة غير المباشرة

تتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات الناييترو إلى الناييتروز عن طريق تفاعل الدسترة (I) Diazotization والتي هي عبارة عن تفاعل نترت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك في محلول ثلجي دون م<sup>5</sup> لان التفاعل باعث للحرارة و يسمى بتفاعل الدسترة Diazotization ليكون حامض النيتروز الذي يتفاعل بدوره مع الأمين الاروماتي لتكوين ملح الدايزونيوم Diazonium Salt الذي يمتلك خواص إلكتروفيلية تمكنه من الاقتران (II) Coupling بالمركبات ذات الكثافة الإلكترونية العالية (مركبات ذات مجاميع نيوكليوفيله)، 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 الدايزونيوم عندها يجب ضبط محيط الاقتران الى درجة الحامضية او القاعدية الملائمة. تختلف الفعالية تبعاً لظروف التفاعل ففي حالة الامينات يحدث الاقتران في محيط متعادل او حامضي ضعيف (27, 28), اما في حالة الفينولات يحدث الاقتران في محيط قاعدي ضعيف بحيث لا يزدوج الفينول مع ملح الدايزونيوم في المحاليل القاعدية القوية التركيز بسبب تفاعل ملح الدايزونيوم مع القاعدة القوية OH بدلا من الازدواج مع الفينول (29, 30) . وتستعمل هذه الطريقة في تحضير مركبات الازو بنزين غير المتناظرة (31) , ويتم التحضير حسب الميكانيكيات في الشكل (1-6) :



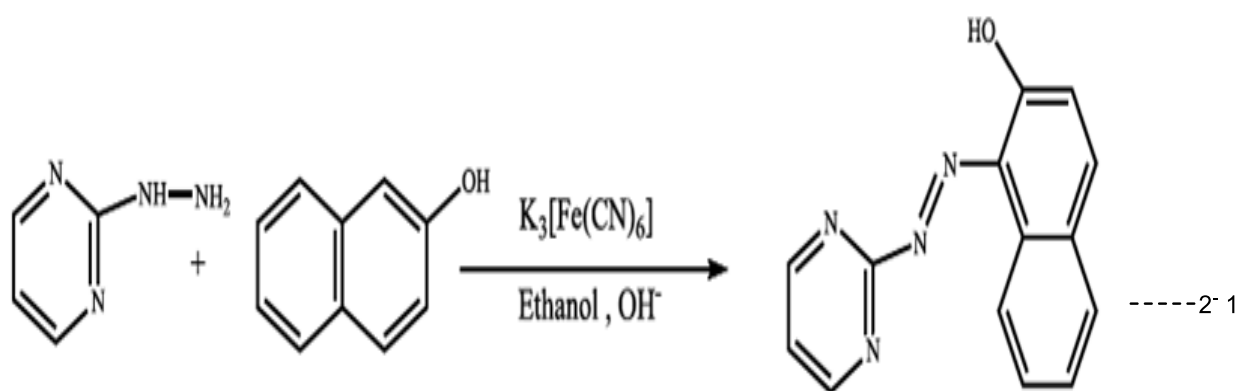
هذه الطريقة تتلخص بطحن الأمين الأولي مع نترتيت الصوديوم في الحالة الصلبة وفي درجة حرارة الغرفة وبوجود بارامثيل حامض السلفونيك يعقبها ازدواج ملح الديازونيوم الناتج مع قاعدة الازدواج <sup>(32)</sup> , كما موضح الشكل (1-7) .



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 المتجانسة الحلقة ويتم فيها مفاعلة قاعدة الازدواج مثل النفثول باستخدام الايثانول كمذيب مع 2 - هيدرازينوم بريميدين كمثال على مكونة الازوتة في الوسط القاعدي وبوجود مركب فروسيانيد البوتاسيوم كعامل مؤكسد يتم التفاعل<sup>(33)</sup> , وكما في الشكل (1-8) .



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

### 4.1 العوامل المؤثرة على استقرار املاح الديازونيوم

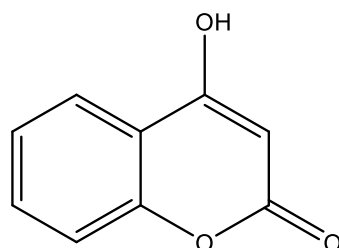
ان من اهم العوامل هي درجة الحرارة لان معظم تفاعلات تكوين ملح الدايزونيوم تتم بدرجات حرارية منخفضة تصل الى الصفر المئوي<sup>(34)</sup> , وذلك لان ذوبانية حامض النتروز تزداد في درجات الحرارة المنخفضة ولكن في حالة كون الدايزونيوم مستقر نسبيا فانه يمكن اجراء عملية الازوتة بدرجات حرارية اعلى (10-15) مئوية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



المتكونة غير فعالة عند دالة حامضية عالية , و من العوامل المؤثرة الاخرى هي الزمن في اختبار درجة الحرارة لتكوين املاح الدايزونيوم المناسبة وتتميز املاح الدايزونيوم بكونها سهلة الذوبان في الماء وصعبة الذوبان في الكحول وان محاليلها موصلة للكهربائية وقد امكن الحصول على املاح الدايزونيوم بصورة متبلورة وتتفجر عند تعرضها لدرجات حرارة عالية (35) .

## 5.1 هيدروكسي كومارين

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



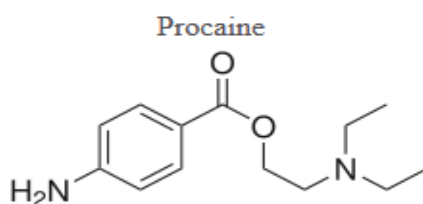
4-hydroxy-2H-chromen-2-one

الشكل (9-1) : التركيب الكيميائي للكومارين

ازداد الاهتمام بمشتقات الكومارين بصورة مستمرة بسبب خواصها الفريدة واستعمالاتها في التطبيقات الصيدلانية التي تمتلك نشاطا بيولوجيا مختلفا مثل مضادات التخثر و البكتريا 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 والسالبة (38) , وأصبغ azo الحاوية على الهيدروكسل هي أكثر فئات مواد التلوين استخدامًا نظرًا لتطبيقها الهائل في مختلف مجالات الكيمياء الصيدلانية وصناعة الأصباغ (39) , وهي تستخدم أساسا لتلوين المواد في الدراسات البيولوجية والطبية , وكذلك في مجال البصريات غير الخطية وأجهزة تخزين البيانات الضوئية (40) .

## 6.1 البروكاين

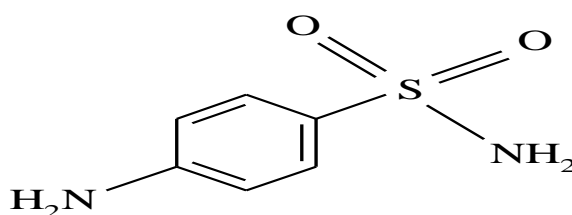
البروكايين هو دواء مخدر موضعي لمجموعة إستر الأمينية , يستخدم بشكل أساسي لتخفيف آلام الحقن الموضعي للبنسلين ويسمى بتسميات أخرى حسب نظام IUPAC ويمتلك الصيغة التركيبية كما في الشكل (1-10) .



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) وتسمى بـ (Prontosil) تجارياً <sup>(41)</sup>. والتي تمتلك الصيغة التركيبية كما في الشكل (1-11) .

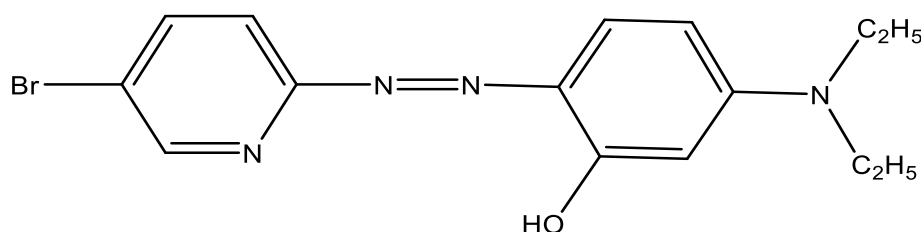


الشكل (1-11) : التركيب الكيميائي للمركب Sulphon amide

السلفانيلاميدات تعد من أولى المركبات كمضادات حيوية التي لها تأثير كبير على أنواع عديدة من البكتريا <sup>(42)</sup> , وتمكن Kala and Rimer <sup>(43)</sup> من تقدير أدوية السلفا طيفياً من خلال تفاعل الأزوتة لهذه المركبات ثم اقتران ناتج الأزوتة مع الثايمول، أما A.L.Jado and El-obeid <sup>(44)</sup> فقد تمكنوا من تقديرها من تفاعلها مع فرفرالديهايد مكون معقد أزرق اللون عند الطول الموجي الأقصى (420nm). وطور الباحث Al-Abachi <sup>(45)</sup> طريقة طيفية أخرى لتقدير أدوية السلفا في الدم والإدرار من مفاعلة الكاشف (4-أمينو -N,N- ثنائي أثيل أنيلين) مع أدوية السلفا، ويعدّ الفيتانازين كاشفاً لتقدير أدوية السلفا بحدود انطباق قانون بير 0.2-9.6 ppm عند الطول الموجي الأقصى (614nm) . واستعمل كاشف (N-1- نفتالين) اثيلين ثنائي الأمين) مع أيون النتريت كاشفاً لتقدير مشتقات السلفانيلاميد عند طول موجي أقصى (545) نانوميتر بحدود انطباق قانون بير  $(5 \times 10^{-5} - 0.5 \times 10^{-5})$  <sup>(46)</sup> . وتدخل مركبات السلفا في الصناعة <sup>(47)</sup> إذ تستعمل لتحضير اللدائن وصناعة المواد البلاستيكية بتكثيف الفورمالديهايد مع السلفانيلاميدات البسيطة غير المعوضة وفي تحضير الأصباغ الذائبة . يمتلك هذا النوع من المركبات تطبيقات تحليلية واسعة فقد استخدمت كواشف في التعيين الطيفي للعديد من الأيونات الفلزية .

## 8.1 طرائق تناسق مركبات الأزو

ان مركبات الأزو الالفاتية تكون قليلة الانتشار نسبيا ويرجع السبب الى تفككها الى النتروجين والهيدروكربونات (48, 49), بخلاف المركبات الاروماتية التي تكون مستقرة .عندما يكون التناسق عن طريق مجموعة الأزو فقط كأصباغ الأزو عبارة عن ليكاندات ضعيفة ، اما في الحالة التي تكون فيها مجموعة الأزو جزء من الحلقة الكلينية فأنها تكون معقدات مستقرة فضلا عن وجود بعض المجاميع المعوضة على الحلقات الاروماتية الحامضية مثل ( $-SO_3H$  ،  $-CO_2H$ ،  $-OH$ ) او قاعدية مثل ( $-NR_2$ ،  $-NH_2$ ) اذ تتوزع هذه المجاميع على الحلقة في مواقع مختلفة في الحلقات الاروماتية نسبة الى مجموعة الأزو فقد تكون في الموقع أورثو او ميتا او بارا وقد تبين في دراسات عديدة ان التعويض في موقع بارا له اهمية كبيرة حيث تشترك ذرات المجموعة الواهة في عملية التناسق الحاصلة بين الليكاند والايون الفلزي لتكوين حلقات مخرية خماسية او سداسية مستقرة ، مثال على ذلك الليكاند المبينة صيغته في الشكل (1-12) (50, 51) .

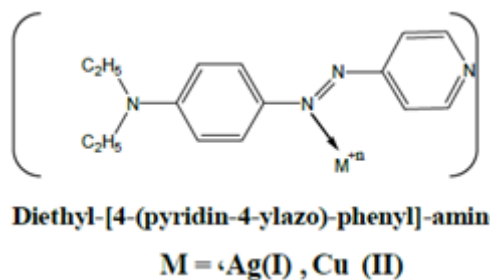


الشكل (1-12) : التركيب الكيميائي لليكاند 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol

## 9.1 تقسيم السلوك المخرية لمركبات الأزو

### 1.9.1 ليكاندات احادية السن

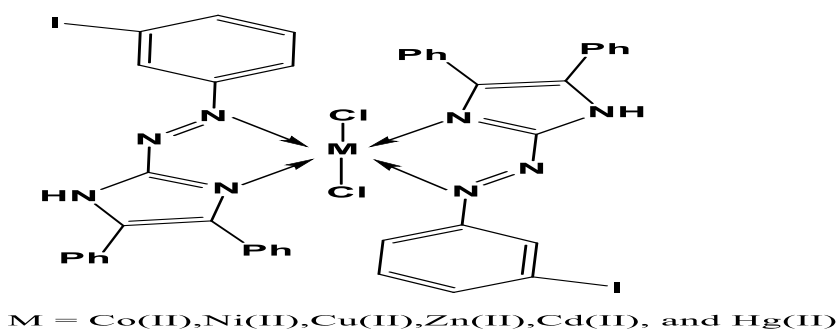
يرتبط الليكاند مع الايونات الفلزية بواسطة ذرة نتروجين مجموعة الأزو فقط كما في حالة ارتباط كل من ايني الفضة (I) والنحاس (II) مع الليكاند 4- (4 - برديل أزو ) ثنائي اثيل انلين (PAEA)<sup>(52)</sup> وكما هو موضح في الشكل (1-13) .



الشكل (1-13) : ليكند احادي السن

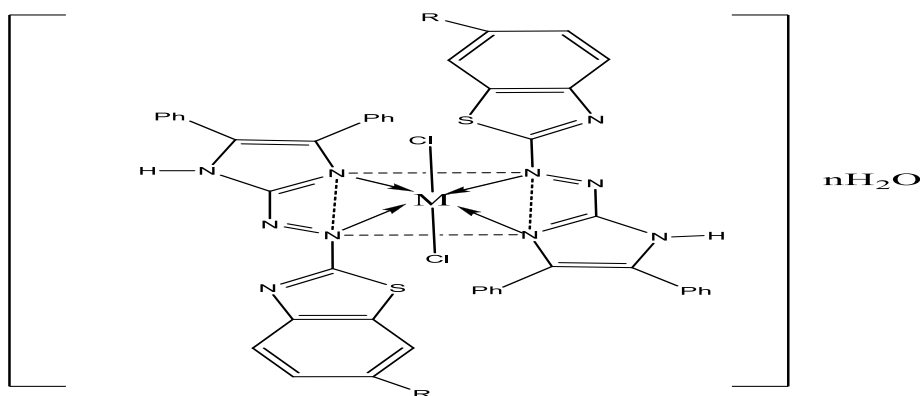
## 2.9.1 ليكندات ثنائية السن

فيها يرتبط الايون الفلزي مع الكاشف بأواصر تناسقية أما من نوع ( تناسق-N,N ) ويتم عن طريق ذرة النيتروجين للحلقة غير المتجانسة ونيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة من جهة اخرى اذ تتكون حلقة واحدة خماسية مستقرة <sup>(54,53)</sup> ، يمكن توضيح طريقة التناسق هذه لبعض أيونات السلسلة الانتقالية الأولى وايضا أيونات المجموعة (IIB) من الجدول الدوري مع الليكند -4,5-imidazo (3-iodo phenyl azo)-diphen وكما في الشكل (1-14) <sup>(55)</sup> .



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

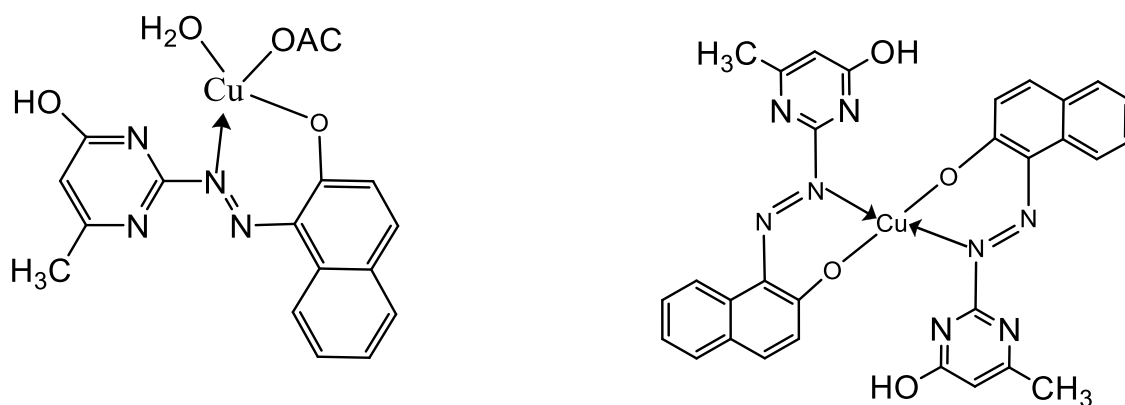
اجريت عدة دراسات اخرى <sup>(56)</sup> حضرت في تلك الدراسة ثلاثة مركبات من اصباغ الازو العضوية غير المتجانسة الحلقة والتي تحتوي على 4,5-diphenyl imidazole وهي (6-NO<sub>2</sub>BTADI) و (6-MeBTADI) و (6-MBTADI) وقد حضرت معقدات هذه الكواشف مع الأيونات الفلزية Ni(II) و Co(II) و Cu(II) , ان وسائل التشخيص التي تم اجرائها على تلك المركبات قد اوضحت نتائجها ان النسبة المولية (فلز : ليكند) (2:1) .



R= NO<sub>2</sub>; OCH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>; M= Co(II); n= 1; M= Ni(II); Cu(II); n=0

الشكل (1-15) : التركيب الكيميائي للصبغة 6-NO<sub>2</sub>BTADI

أو قد يكون فيها الارتباط من نوع (تناسق N,O) ويحدث بين الأيون الفلزي ونيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن حلقة الفينول وذرة الاوكسجين لمجموعة التي تشغل الموقع أورثو نسبة لمجموعة الازو، إذ تتكون حلقة سداسية مستقرة، في دراسة حضرت سلسلة من المعقدات Cu(II) , Ni(II) , Co(II) مع الليكاند (4-hydroxy-6-methyl-1,3-pyrimidine 2-(2'-hydroxy naphthalazo) وقد بينت النتائج المستحصلة إن النسبة المولية (فلز : ليكاند) (1:1) و (2:1) ويكون الشكل الفراغي للمعقدات عبارة عن مربع مستوي كما واضح بالشكل ادناه (1-16) .

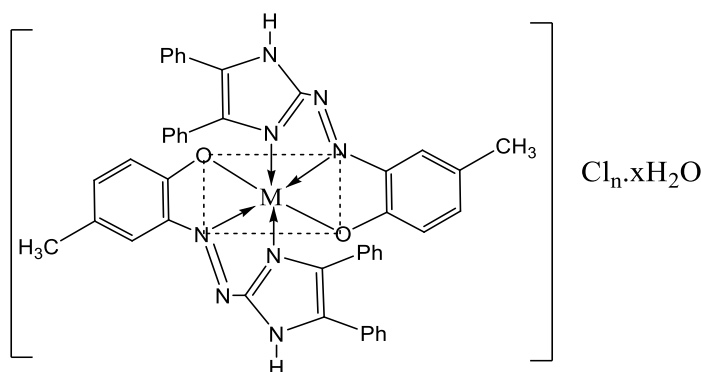


الشكل (1-16) : معقدات الليكاند (4-hydroxy-6-methyl-1,3-pyrimidine 2-(2'-hydroxy naphthalazo)

### 3.9.1 ليكاندات ثلاثية السن

يكون الارتباط في هذا النوع هو أما (تناسق N,N,O) حيث يرتبط الأيون 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 خماسيتين مستقرتين<sup>(58)</sup> ، ومن الأمثلة البسيطة على هذا النوع من تناسق الليكاند 2-[1-(2-Hydroxy-5-methyl phenyl)azo]-4,5- diphenyl imidazole(HMAI)

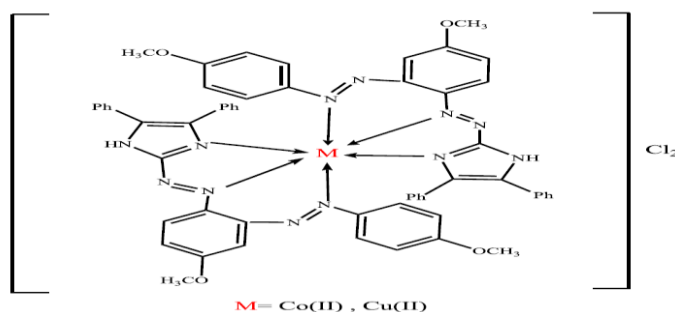
مع النيكل (II) النحاس (II) و الكوبلت (II) و الزئبق (II) والكاديوم (II) حيث تسلك فيها الليكاند سلوكاً ثلاثي المخلب بعد فقدانها بروتون مجموعة الهيدروكسيل المعوضة في الموقع أورثو لحلقة الكريزول المتجانسة والمتصلة بحلقة الإמידازول المعوضة عن طريق مجموعة الأزو ويظهر في الشكل (1-17) الصيغة الفراغية المقترحة 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 الليكاند 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 المتجانسة في حين تشغل ذرة النيتروجين لمجموعة الأزو القريبة من الحلقة. ويمكن توضيح طريقة التناسق بالشكل (1-18) (60).



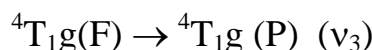
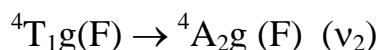
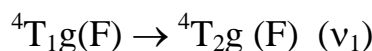
الشكل (1-18) : معقدات ليكاند فيه نوع التناسق (N,N,N)

## 10.1 كيمياء الكوبلت و معقداته

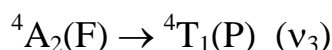
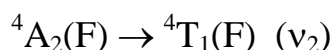
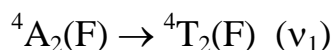
يستعمل الكوبلت في انواع معينة من الفولاذ وكذلك في اعمال السيراميك حيث يعطيها اللون الازرق (60). الكوبلت هو العنصر السابع من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى وله حالات التأكسد (I, II, III)، وتعد حالات التأكسد (III, II) اكثرها استقراراً واهمية (61) والاعداد التناسقية له (4 و 6) (60) يمتلك ايون الكوبلت (II)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



$(^4T_{1g})$  وكذلك معقدات واطئة البرم  $(t_2g^6eg^1)$ ، ولها تيرم (رمز الحالة الطاقية)، الحالة المستقرة  $(^2Eg)$  والحالة الاخيرة تحتاج الى قيمة عالية من طاقة انفصام المجال البلوري  $(Dq < 15000 \text{ cm}^{-1})$  الذي لا يتم الحصول عليه الا مع ليكاندات تولد مجالاً قوياً<sup>(62)</sup>، ان طيف معقدات الكوبلت (II) الثمانية السطوح العالية البرم يظهر ثلاث حزم امتصاص مسموحة برماً تعود الى انتقالات (d-d) وهي :



وتظهر هذه الانتقالات بحدود  $(11300-7410 \text{ cm}^{-1})$ ،  $(16000-14600 \text{ cm}^{-1})$  و  $(22000-18700 \text{ cm}^{-1})$  على التوالي<sup>(62, 63)</sup>. ان قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) الثمانية السطوح ذات البرم العالي فقد وجد من خلال التجربة في درجة حرارة الغرفة بحدود  $(5.21-4.70 \text{ B.M})$ <sup>(62)</sup>، في هذه الحالة تحتوي اوربتالات d في الكوبلت (II) على ثلاثة الكترونات منفردة ولها الترتيب الالكتروني  $(t_2g^5eg^2)$  وتنقسم بوساطة التيرم  $(^4T_{1g})$  المنحل اوربتالياً. اما معقدات الكوبلت (II) الرباعي السطوح<sup>(64)</sup> تمتلك الترتيب الالكتروني  $(eg^4.t_2g^3)$  والانتقالات الثلاث تكون ايضاً مسموحة برماً ولكن في حالة ترتيب مستويات الطاقة سوف يكون معكوس في حالة الثماني السطوح وكما يأتي :

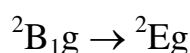
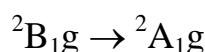


ان حزمة  $(v_1)$  الواطئة الطاقة تعطي مباشرة قيمة  $(10Dq)\Delta t$ ،  $[E(^4T_2)-E(^4A_2)=10Dq]$ ، اما حزمنا  $(v_2)$ ،  $(v_3)$  فتظهرا في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمنطقة المرئية على التوالي<sup>(64)</sup>، اذ تظهر حزمة  $(v_2)$  عند  $(7300-4600 \text{ cm}^{-1})$ ، في حين تظهر حزمة  $(v_3)$  عند  $(16000-13250 \text{ cm}^{-1})$ ، اما قيمة العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) الرباعي السطوح تكون ضمن المدى  $(4.80-4.26 \text{ B.M})$ <sup>(62)</sup> ففي هذه الحالة تحتوي اوربتالات (d) في الكوبلت (II) على ثلاثة الكترونات منفردة ولها الترتيب الالكتروني  $(eg^4t_2g^3)$ .

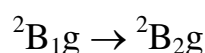
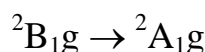
## 11.1 كيمياء النحاس و معقداته

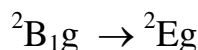
ويمثل العنصر التاسع والآخر من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى (عناصر 3d) ويمتلك الترتيب الاليكتروني  $1s^4 3d^{10} [Ar]$ ، والنحاس يحتوي على اليكترون S واحد بعد غلاف 3d الممتلئ يبرر وضع النحاس في الزمرة الاولى BI، ودرجة انصهار النحاس عالية ( $1083^\circ C$ )<sup>(61)</sup>، وللنحاس تاريخ قديم فلقد استخدم بكثرة في العصر البرونزي، ومركباته منتشرة انتشاراً واسعاً في القشرة الارضية<sup>(60)</sup>.

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

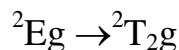


وعادة تظهر الحزم التابعة لهذه الانتقالات في المنطقة المحصورة بين  $16000-12000\text{ cm}^{-1}$ . اما طيف معقدات النحاس (II) ذات الشكل الثماني السطوح فيظهر ثلاث حزم امتصاص عريضة في المنطقة المحصورة بين  $20000-16000\text{ cm}^{-1}$  وتعود الى الانتقالات<sup>(68)</sup>.





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



## 12.1 التأثير البايولوجي للنحاس

يعد النحاس من العناصر الاساسية والمهمة للعمليات البايوكيميائية في داخل خلية الكائن الحي<sup>(69)</sup>, 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 والمتعضيات المجهرية ويحفز اكسدة حامض الاسكوربيك الى Dehydroascorbicacid وانزيم Cytochromoxidase , وهو المستقبل الاليكتروني الطرفي في المسلك التاكسدي لخلايا الماييتوكوندريا , وهذا الانزيم يحوي على جزيئة الهيم ايضا , وانزيم Tyrosinase 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 اليومي بمعدل (2 - 3 مليغرام / يوم) بحسب تصنيف (WHO-NRC), يعد الحليب ومنتجاته فقيرة الى النحاس , اما الخضر غير الورقية والفواكه الطازجة والحبوب المنقاة 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 التقيؤ مع اعتلالات معوية مصحوبة بالإسهال وزيادة نسبته تؤدي الى حدوث بعض الامراض منها سرطان الكبد وفقر الدم .

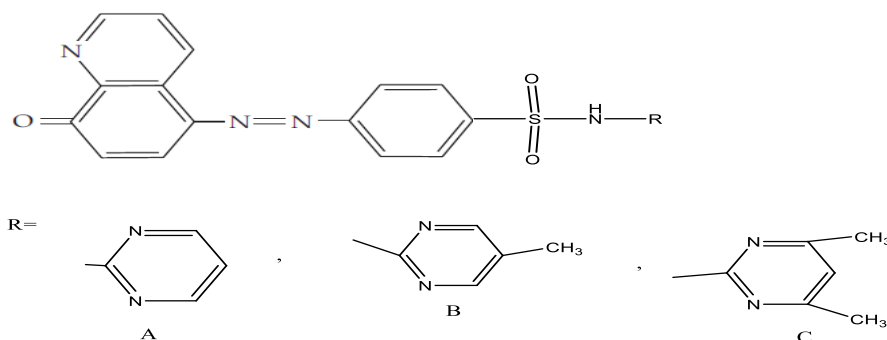
## 13.1 اهم المجالات التطبيقية لمركبات الازو

### 1.13.1 في تقدير مركبات السلفا

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

وأوضح الباحث Nagaraga<sup>(72)</sup> وجماعته طريقة طيفية لتقدير السلفادايزين 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 (1.5-12) جزء بالمليون .

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

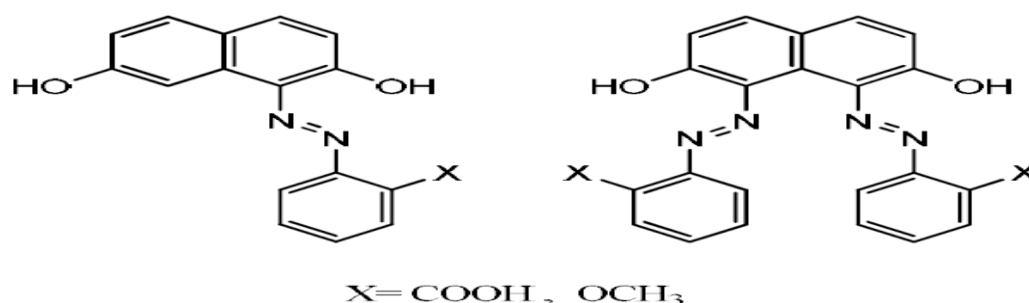
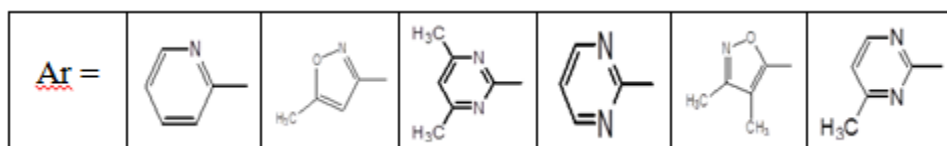
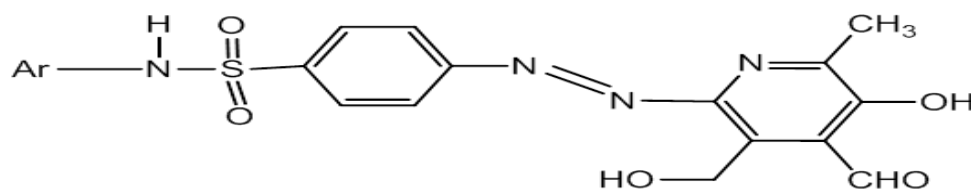


الشكل (1-19) : التركيب الكيميائي للكاشف 2,3-Dichloro-5,6-dicyaino-benzoquinone

### 2.13.1 كمثبطات فعالة للتآكل الحاصل للمعادن

تدخل أصباغ الازو في مجال مثبطات التآكل ففي كل سنة تسجل المئات من أصباغ الازو كمثبطات للتآكل . في دراسة قام بها الباحث Hart وجماعته باستخدام المركب N-{[2-Pyridine-2-azo)-5-Hydroxyl]Phenyl}-4-Methoxybenzilidenimine وكما في الشكل (1-20) , كمثبط للتآكل الفولاذ

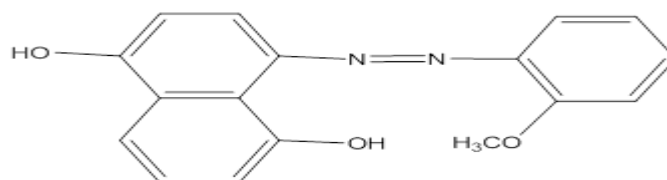
المتوسط في محلول 0.5 M من حامض الهيدروكلوريك باستخدام طريقة فقدان بالوزن أذ لوحظ أن كفاءة التنشيط تزداد بزيادة كل من تركيز المثبط ودرجة الحرارة حتى تصل الى 99.30% عند تركيز  $1 \times 10^{-2}$  M ودرجة حرارة 353K<sup>(75)</sup>. كذلك قامت الباحثة E.Al-Asadi باستخدام صبغات الازو كمثبطات لتآكل الفولاذ الكربوني في الاوساط الحامضية<sup>(76)</sup>. كما قام الباحث Mabrouk بتحضير بعض مركبات الازو الأحادية والثنائية المشتقة من dihydroxy naphthalen واستخدامها كمثبطات لتآكل الألمنيوم في محلول (2M) من حامض الهيدروكلوريك وذلك باستخدام طريقة فقدان بالوزن وقياسات الاستقطاب<sup>(77)</sup>.



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

كما قام الباحث Ebraheem باستخدام مركبات الازو 2-(2-mercury chloride -4-sulfonic acid paracetamol و phenyl azo) paracetamol كمثبطات لتآكل الفولاذ الكربوني في محلول حامض الهيدروكلوريك (0.5M) وذلك باستخدام طريقة فقدان بالوزن حيث لاحظ ان مقدار فقدان بالوزن يقل بزيادة التركيز<sup>(78)</sup>.

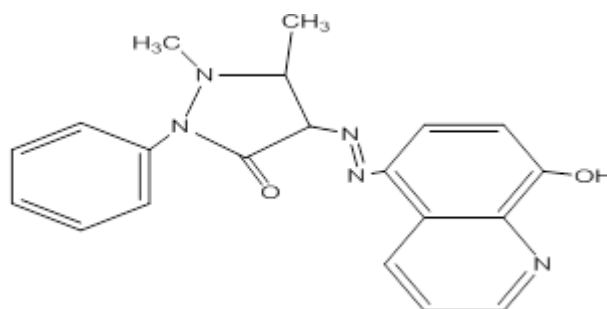
وفي دراسة أخرى أوضحت فيها تأثير بعض مركبات الازو الأحادية كمثبطات لتآكل الألمنيوم في محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.01M) وتم دراسة كفاءة التنشيط بطريقة فقدان بالوزن وطريق الاستقطاب والشكل (1-21) يوضح التركيب الكيميائي لصبغة الازو المستعملة<sup>(79)</sup>.



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 الكربون ستيل في محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز ( 2M ) وتم دراسة كفاءة التثبيط بطريقة فقدان بالوزن إذ لوحظ أن كفاءة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المثبط وتقل بزيادة درجة الحرارة<sup>(80)</sup> .

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



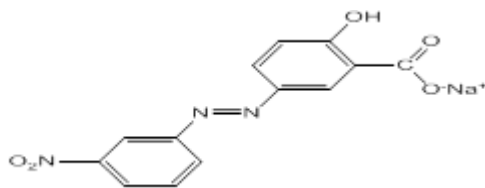
الشكل (1-22) : التركيب الكيميائي للصبغة (E)-4-((8-hydroxyquinolin-5-yl)-1,5-dimethyl-2-phenylpyrazolidin-3-one

3-one

### 3.13.1 في المستحضرات الصيدلانية

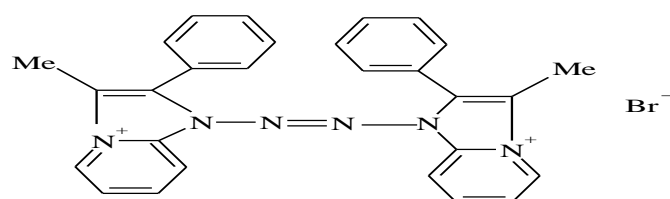
إن الأصباغ الازوية لها التأثير الكبير في نمو بعض انواع البكتريا وكان لاستعمال هذه الصبغات الطبيعية منها او المصنعة الاثر الاكبر لمنع أو قتل أنواع مختلفة من الأحياء المجهرية . حيث يعد Paulehrich المؤسس الأول لعلم الكيمياء الدوائية Chemistry Medicinal وكان اول اعماله هو معرفة مدى التأثير البيولوجي لبعض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





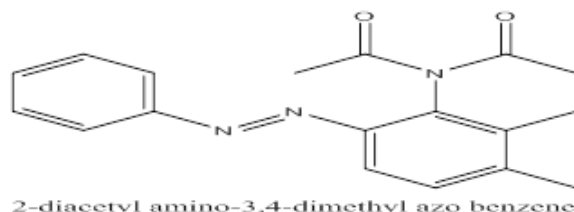
الشكل (1-23) : التركيب الكيميائي للصبغة sodium (E)-2-hydroxy-5-((3-nitrophenyl)diazenyl)benzoate

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<sup>(84)</sup> .



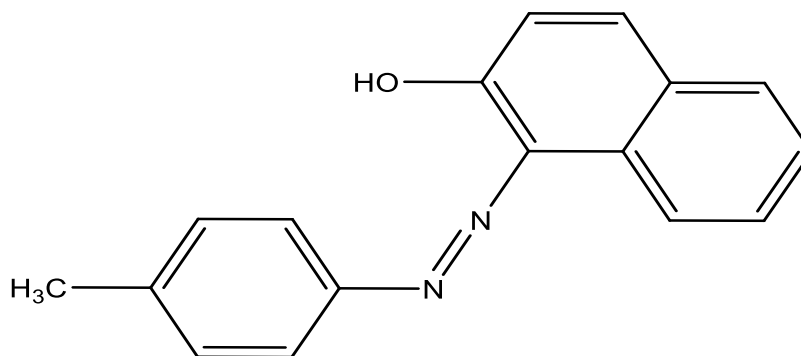
الشكل (1-24) : التركيب الكيميائي للصبغة Fazadinium Bromide

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 والالتئام , وغالباً ما يعطى بعد العمليات الجراحية<sup>(85)</sup> .



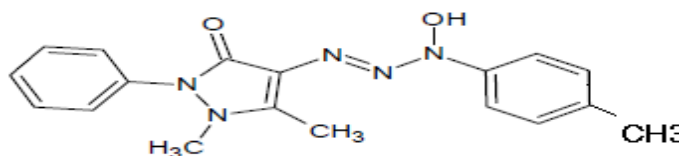
الشكل (1-25) : التركيب الكيميائي للصبغة 2-Diacetyl amino-3,4-Dimethyl azo benzen

كما بينت عملية تقييم الفعالية البيولوجية لمجموعة الازو في المركب 1-(4-Methylphenylazo)-2-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<sup>(86)</sup> .



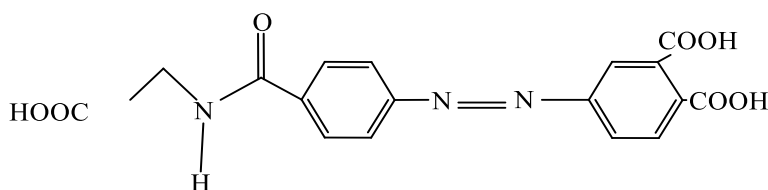
الشكل (1-26) : التركيب الكيميائي للصبغة 1-(4-Methylphenylazo)-2-naphthol

كما بينت دراسة اخرى أوضحت الفعالية البايولوجية 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 البكتريا (87) .



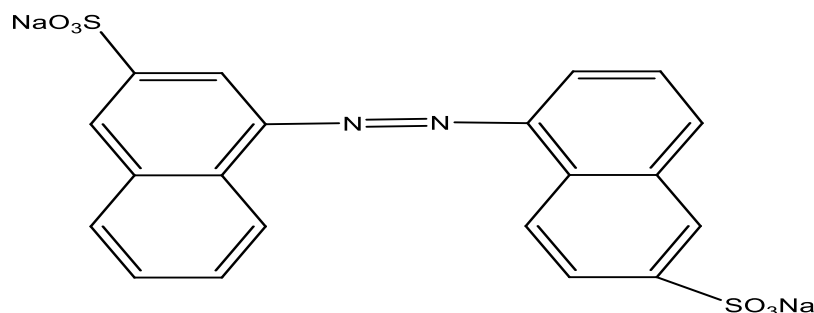
الشكل (1-27) : التركيب الكيميائي للصبغة 3-hydroxy-3-(4-methylphenyl)-1-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)

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



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

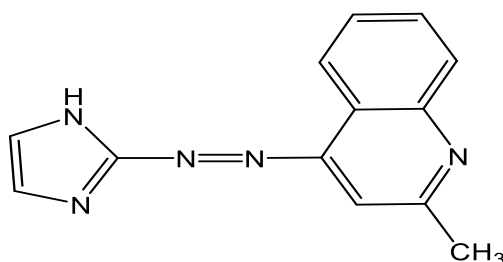
أما من المركبات الازوية الحيوية فهي الصبغة sodium5-((3-sulfonatophthalen-1-yl)diazenyl) naphthalene-2-sulfonate كما في الشكل (1-29) , والتي تمتصها البكتريا الموجودة في الأمعاء (89) .



الشكل (1-29): التركيب الكيميائي للصبغة 1-((3-sulfonatophenyl)diazenyl)naphthalene-2-sulfonate sodium

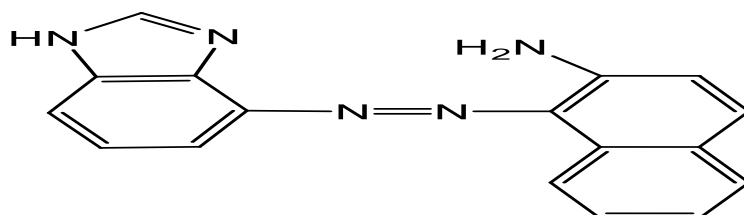
### 4.13.1 كواشف في التقدير الطيفي للعناصر

تتميز أصباغ الازو بانها سهلة التحضير والتنقية وذات ألوان غامقة ومميزة، وقد استعملت هذه الصفة بصورة واسعة في مجال التعيين الطيفي، والاستخلاص لعدد من العناصر الفلزية وفي مدىات واسعة من الأس الهيدروجيني<sup>(90)</sup>، أستخدمت الصبغة 2-[(4-Quinaldine)Azo]-imidazole كما في الشكل (1-30)، لتقدير الكوبلت (II) و النحاس (II) والخاصين (II) والكاديوم والزنك (II)<sup>(91)</sup>.



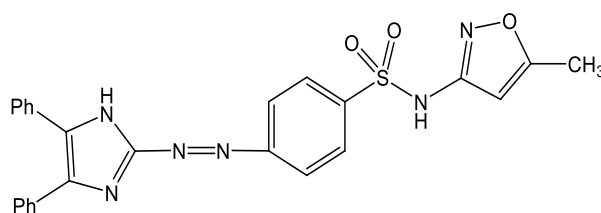
الشكل (1-30): التركيب الكيميائي للصبغة 2-[(4-Quinaldine)Azo]-imidazole

كذلك أستخدمت الصبغة<sup>(92)</sup> 1-(6-purin azo)-2-naphthyl amine لتقدير النيكل (II) و النحاس (II) والخاصين (II) والحديد (II) والزنك (II). كذلك استعملت الصبغة<sup>(93)</sup> 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethyaminophenol كما في الشكل (1-31)، في التقدير الطيفي لأيون الفناديل، إذ أن الحد الأعلى لانطباق قانون بير (2.40) جزء بالمليون بمعامل امتصاص مولاري ( $2.80 \times 10^4$ ) لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>.



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

كذلك استخدمت الصبغة كما في الشكل (1-32). لتقدير النيكل (II) والكوبلت (II) والنحاس (II) والخاصين (II) والزئبق (II) <sup>(94)</sup>.

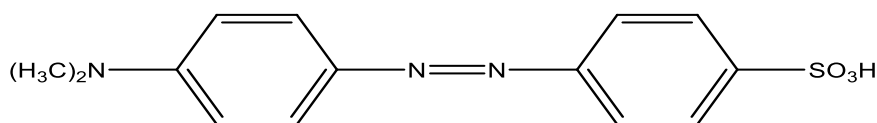


الشكل (1-32): التركيب الكيميائي للصبغة 2-[p(5-methyl-3-oxazolesulphamyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole

في دراسة أخرى استخدم الكاشف 2-(3-Bromophenylazo)-4,5-diphenylimidazole في التقدير الطيفي لكميات مايكرو غرامية من أيون لكوبلت الثنائي عند طول موجي (445nm) وبمعامل امتصاص مولاري  $9359.470 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  والتراكيز تنطبق على قانون بير في الامتصاص (6.5-0.1ppm) بحد كشف (0.056ppm). كما تم تقدير أيونات الكوبلت والنيكل والخاصين والكاديوم ثنائية التكافؤ في نماذج من التبوغ والرز باستخدام الكاشف (2-(8-Quinolinazo)-4,5-diphenylimidazole) <sup>(95)</sup>.

### 5.13.1 كدائل حامض – قاعدة

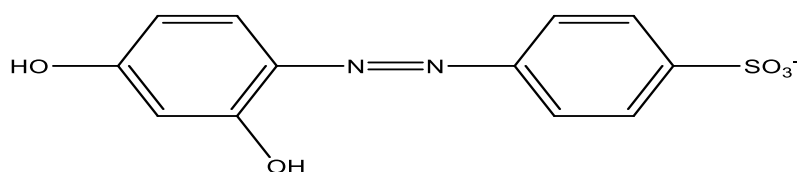
إن الكثير من أصباغ الازو تكون لها حساسية تجاه كل من الحوامض والقواعد ويظهر في كل منها ألوان خاصة نستطيع التمييز فيها الواحد منها عن الآخر <sup>(97)</sup>, وتعد كحوامض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو ينطلق منها وميض عند مدى معين من مديات الدالة الحامضية بعد إضافة حامض أو قاعدة لذا عادة ما تستخدم هذه الدلائل في تعيين نقطة نهاية التفاعل أثناء المعايرة بواسطة محلول قياسي من الحامض أو بالعكس وتكون الدقة في تعيين نقطة نهاية التفاعل، وإيضاً نتيجة التقدير الكمي للحامض أو القاعدة متوقفة على اختيار الدليل الحامضي أو القاعدي المناسب. ومن الأمثلة على دلائل أصباغ الازو دليل المثل الأحمر هو عبارة عن صبغة أزو يكون مدى الدالة الحامضية التي يعمل ضمنها الدليل (6.35-4.20) ويكون لونها أحمر في الوسط الحامضي وأصفر في الوسط القاعدي. وإيضاً من أهم أصباغ الازو المستخدمة كدلائل المثل البرتقالي الذي يمتلك التركيب كما في الشكل (1-33):



4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzenesulfonic acid

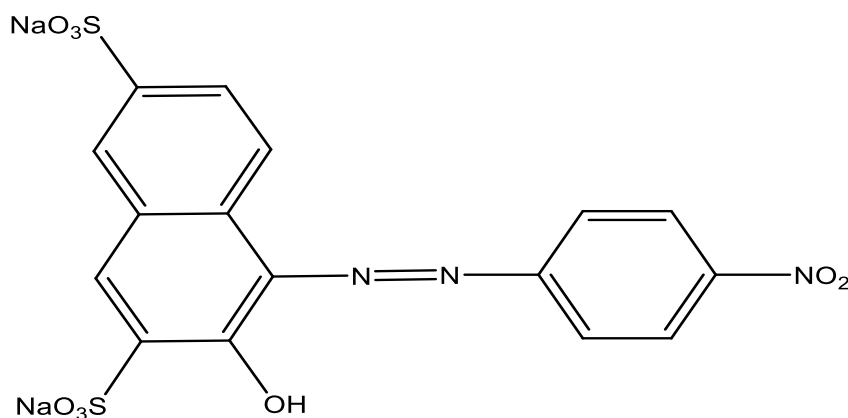
الشكل (1-33): التركيب الكيميائي للصبغة 4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzenesulfonic acid

الذي يعمل ضمن مدى من الدالة الحامضية (3.10-4.45) ويكون لونه في الوسط ألحامضي 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 يعمل ضمنها هذا الدليل (11.0-13.0) ويكون لونه اصفر في الوسط الحامضي و(برتقالي – بني ) في الوسط القاعدي. كذلك صبغة الازو  $\beta$ Nepththol violet التي تملك التركيب كما في الشكل (1-35) .



الشكل (1-35) : التركيب الكيميائي للصبغة  $\beta$ Nepththol violet

ويكون مدى الدالة الحامضية التي يعمل ضمنها هذا الدليل (10.0-12.1) ويكون لونه (برتقالي – اصفر) في الوسط الحامضي و(بنفسجي ) في الوسط القاعدي<sup>(98)</sup> .

## 14.1 أهداف الدراسة

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

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

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

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

3- دراسة الثبات الحراري لليكاندات 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 البكتريا المكورات العنقودية الذهبية (*Staphyococcus aureuse*) الموجبة لصبغة كرام وبكتريا الاشريكية القولونية (*Escherichia Coli*) المسببة للكثير من الامراض الشائعة , اختبار السمية الخلوية لليكاندات المحضرة , دراسة الفحوصات الحيوية لليكاندات المحضرة ضد خلايا سرطان الثدي (MCF -7) .

## 1.2 - المواد الكيميائية

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

جدول (2-1) : المواد الكيميائية الصلبة

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

## 2.2 الأجهزة المستعملة

استخدمت في هذه الدراسة الاجهزة الاتية لأغراض القياسات التحليلية والطيفية والفيزيائية لليكاندات والمعدقات المحضرة .:

## 1.2.2 جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

سُجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء في المنطقة المحصورة بين (400- 4000 سم<sup>-1</sup>) باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء Shimadzu (Japan) (FT-IRAffinity-1shimadzu) 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 للمعقدات المحضرة حيث أجريت 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<sup>(106)</sup> , بعد ذلك تم قياس التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات المحضرة بتركيز مولاري  $1 \times 10^{-3}$  المذابة في 6ml من DMSO كمذيب عند درجة حرارة الغرفة وذلك من خلال المعادلتين (1-2) و (2-2)<sup>(107)(108)</sup> .

$$k = G \times K_n \text{ ——— (1-2)}$$

حيث  $K_n = \text{ثابت الخلية}$

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

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

$$\Lambda = 1000 \times k / C \text{ ——— (2-2)}$$

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

حيث

$$C = \text{التركيز (0.001M)}$$

## 3. 2.2 جهاز الأمتصاص الذري اللهبى ( 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 المعقدات المحضرة

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

سُجلت أطياف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون لليكاندات المحضرة باستخدام جهاز (Brucker (500MHz عند تردد 125 MHz بدرجة حرارة الغرفة باستخدام  $\text{DMSO} - d_6$  كمذيب , سُجلت 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  $\text{DMSO} - d_6$  كمذيب و TMS كمرجع داخلي , سجلت الأطياف في جامعة Tarbiat Modares / طهران / إيران.

### 6.2.2 جهاز الحساسية المغناطيسية

قُيست الحساسية المغناطيسية في قسم الكيمياء -كلية العلوم- جامعه النهرين 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 ومعداتها بجهاز Eiemer CHNS-O Perkin Model 2400-11 في جامعة Tarbiat – Modares / طهران / إيران .

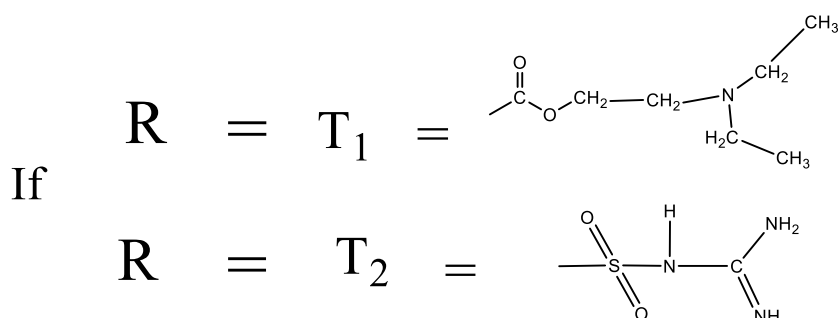
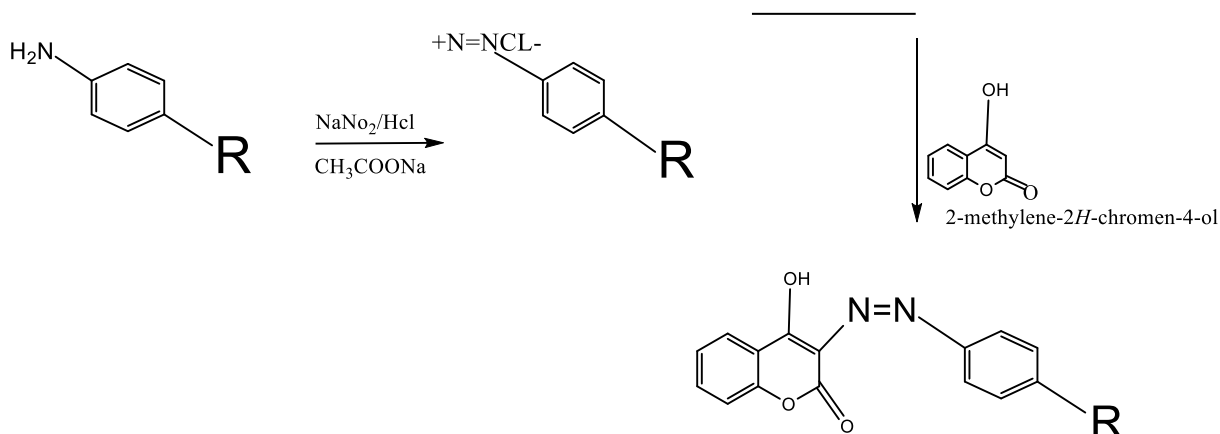
### 8.2.2 جهاز قياس التحليل الحراري الوزني (TGA)

سُجلت التحاليل الحرارية باستخدام جهاز (v 6.7 TGA Q 500) 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 الليكانات

## 1.3.2 طريقة التحضير بصورة عامة

تم تحضير الليكانات  $T_1$  و  $T_2$  وحسب الطريقة المستعملة في التحضير الموصوفة من قبل S.Benkaya<sup>(109)</sup> وكما في الشكل (2-1) :



الشكل (2-1) : تفاعل تحضير الليكانات بطريقة S.Benkaya

### 2.3.2 تحضير الليكاند $T_1$ 2-(ethyl(methyl)amino)ethyl (Z)-3-((4-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)diazenyl)benzoa

- 1- تم اذابة 0.005 mol من البروكاين (1.36 gm) في 2 ml من حامض الهيدروكلوريك المركز مع إضافة 5 ml من الماء الخالي من الايونات ويوضع في حمام ثلجي إلى أن تصل الحرارة دون  $5^\circ\text{C}$ .
- 2- تم اذابة 0.4 gm من نتريت الصوديوم في 3 ml من الماء الخالي من الايونات ويوضع في حمام ثلجي.

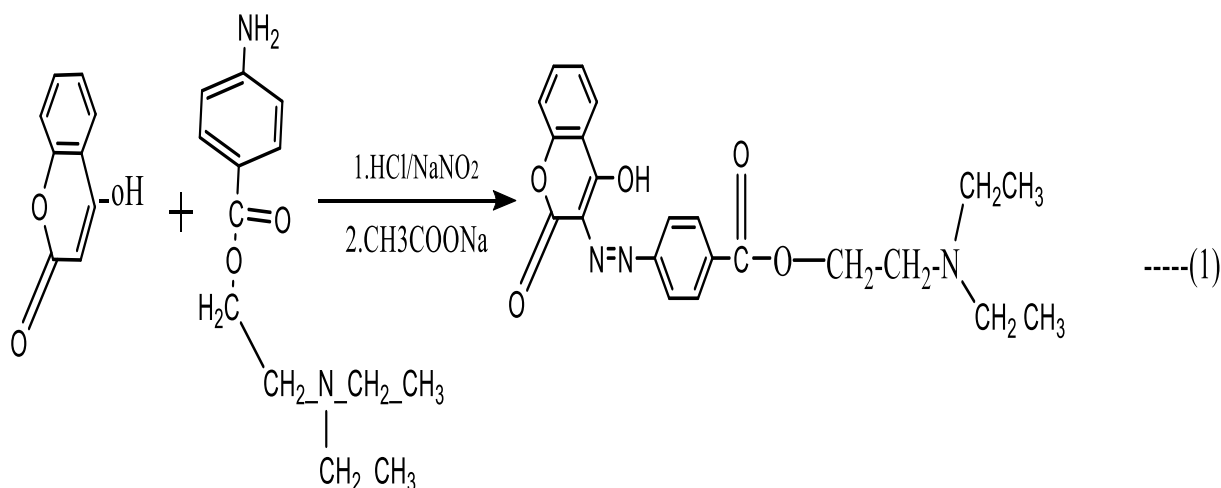
3- تم تحضير ملح الدايزونيوم بإضافة محلول نترتيت الصوديوم المحضر في الخطوة الثانية على شكل قطرات وببطء إلى المحلول البارد المحضر في الخطوة الاولى مع التحريك المستمر مع الحفاظ على درجة الحرارة دون  $5^{\circ}\text{C}$ .

4- تم وزن (0.81gm) أي (0.005 mol) من (4 - هيدروكسي كيومارين) وتم اذابتها في محلول (الايثانول + خلات الصوديوم)

5 - حضر محلول من اذابة 1 غرام من خلات الصوديوم في 5 مل من 25 % كحول ايثيلي وتم وضعه في حمام مائي لتسهيل عملية الاذابة

6. تم اضافة المادة المحضرة 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 المحلول لمدة (24) ساعة في الثلاجة لإتمام ترسيب البلورات بعد ذلك تم معادلة محلول الصبغة من الصيغة القاعدية (ملح الصوديوم) الى الصيغة الحامضية (الهيدروجينية) باضافة محلول مخفف من  $\text{HCl}$  ثم رشح الراسب وترك ليجف .

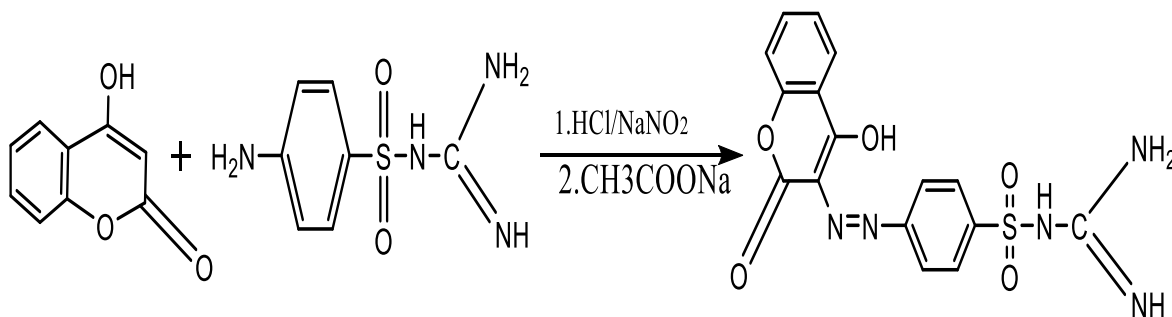
7. - تم ترشيح الراسب المتكون في قمع بخنر ثم تجفيفها ويعاد بلورتها باستعمال الكحول الأيثيلي وقيست درجة انصهارها. في المعادلة (2-2) تمثل طريقة تحضير الليكاند الاول ( $\text{T}_1$ )



الشكل (2-2) : المعادلة الكيميائية لطريقة تحضير الليكاند الاول ( $\text{T}_1$ )

### 3.3.2 تحضير الليكاند الثاني (T<sub>2</sub>) N-carbamimidoyl-4-((4-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3 yl)diazenyl)benzenesulfonamide

تم استخدام نفس طريقة تحضير الليكاند الاول T<sub>1</sub> ولكن باستخدام 0.005 مول، 1.07 غرام (السلفاكواندين) بدل البروكاين. وكما في الشكل (2-3) طريقة تحضير الليكاند الثاني (T<sub>2</sub>).



الشكل (2-3) : المعادلة الكيميائية لطريقة تحضير الليكاند الثاني (T<sub>2</sub>)

وفيما يأتي جدول (2 - 2) يوضح الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية لليكاندات المحضرة :

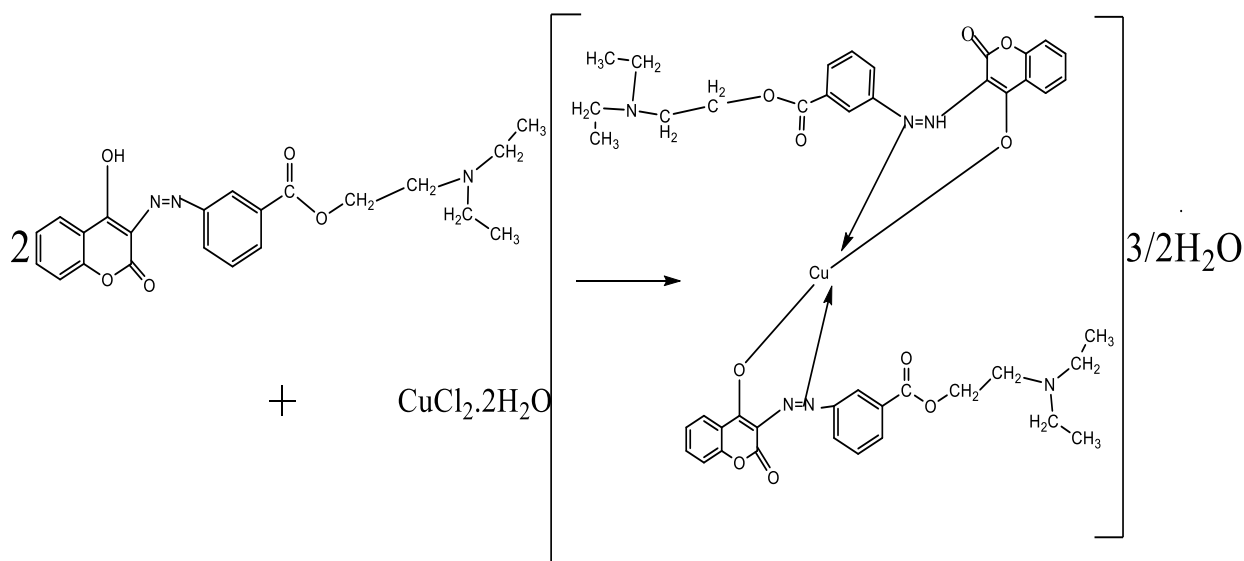
جدول (2 - 2) : الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية لليكاندات المحضرة

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

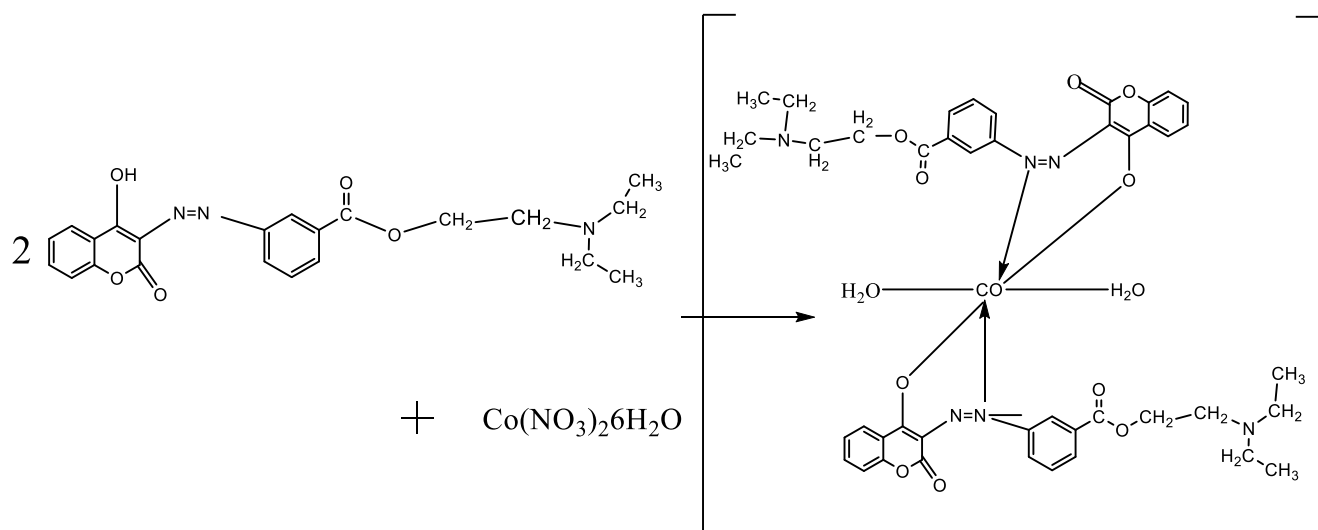
### 4.2 تحضير المعقدات (110)

حضرت المعقدات لليكاند T<sub>1</sub> مع ايونات النحاس والكوبلت الثنائية بإذابة 0.409 g ، 0.001 مول) من الليكاند T<sub>1</sub> في ( 30مل من الايثانول الساخن ) واضيف اليه (0.0005 mol , 0.069 gm) من ملح كلوريد النحاس ثنائي (II) جزيئة الماء CuCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O المذاب في 7 ml ايثانول ساخن مرة ومرة ثانية قمنا باضافة (0.001 mol , 0.409 gm) من الليكاند الاول T<sub>1</sub> في (30 مل من الايثانول

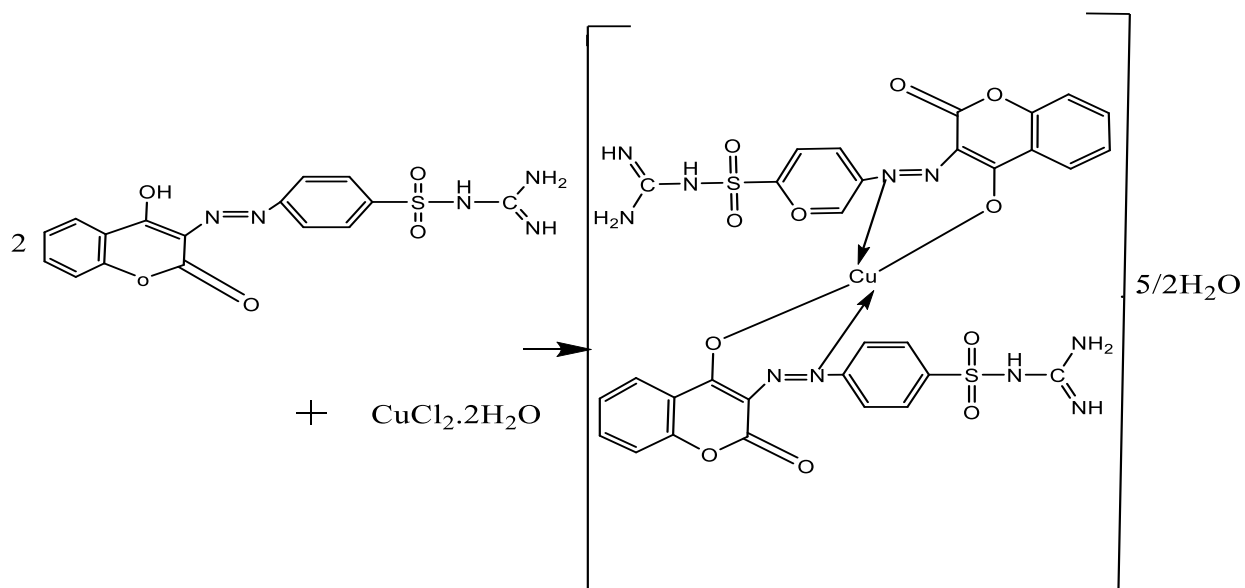
الساخن) واضيف اليه (0.069 gm, 0.0005 مول) من نترات الكوبلت المائية (II) المذابة في 7 ml ايثانول ساخن ايضا , بحيث يصبح لدينا (معقدان كلا على حدا ) ثم صعد المزيج لكلا المعقدين لمدة ست ساعات فلاحظنا المعقد الاول مع فلز النحاس تغير اللون من البرتقالي المصفر الى الاخضر اما المعقد الثاني مع فلز الكوبلت فقد تغير اللون من ( الاصفر الى الاخضر الباهت) ثم ترك المزيج لكلا المعقدين ليبرد فترسب المعقد الصلب ثم رشحت ثم تم غسله عدة مرات وبعدها اعيدت بلورتها بالايثانول الساخن بعدها قمنا بتجفيفها بالفرن الكهربائي تحت درجة حرارة (60°C) وتم قياس درجة انصهار لكلا المعقدين على التوالي والموضحة في الجدول (2-3) . وبنفس الطريقة قمنا بتحضير المعقد الثاني T<sub>2</sub> مع كل من فلزي النحاس والكوبلت , حيث تم اخذ ( 1.08 غرام , 0.00279 مول ) من الليكاند الثاني مع كل من كلوريد النحاس (0.0013 مول , 0.174 غرام ) و(0.0013 مول , 0.237 غرام) بالنسبة لنترات الكوبلت المائية والاشكال (2-4) (2-5) (2-6) (2-7) توضح المعادلات الكيميائية الخاصة بتحضير المعقدات الاربعة المحضرة .



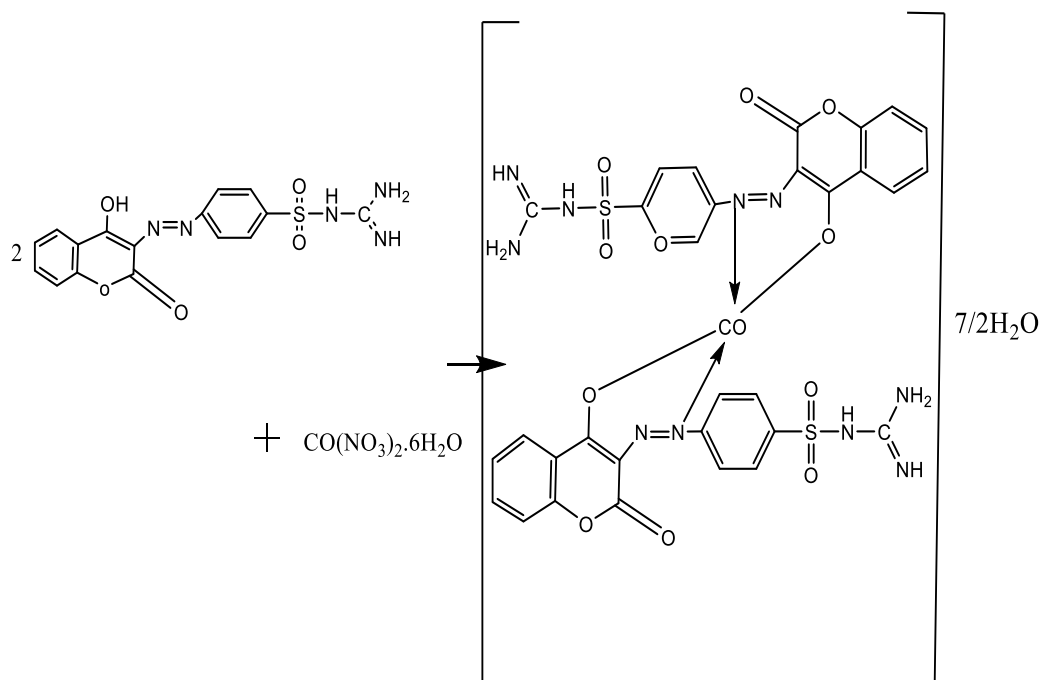
الشكل (2-4) : المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الاول (معقد النحاس مع الليكاند الاول T<sub>1</sub>)



الشكل (2-5) : المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الاول (معقد الكوبلت مع الليكند الاول  $\text{T}_1$ )



الشكل (2-6) : المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الثاني (معقد النحاس مع الليكند الثاني  $\text{T}_2$ )



الشكل (2-7) : المعادلة الكيميائية لتحضير المعقد الثاني ( معقد الكوبلت مع الليكاند الثاني  $\text{T}_2$  )

جدول (2-3) : الخصائص الفيزيائية والصيغ الجزيئية للمعقدات المحضرة

Symb. of Comp	Physical state and colour	Melting point (°C)
$[\text{Cu} (\text{T}_1)_2] (\text{H}_2\text{O})_2$	Brown Powder	170°C
$[\text{Co} (\text{T}_1)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$	Green Powder	279°C
$[\text{Cu} (\text{T}_2)_2] 2.5 \text{H}_2\text{O}$	Yellow Powder	239°C
$[\text{Co} (\text{T}_2)_2 \text{H}_2\text{O}] 3.5\text{H}_2\text{O}$	Yellow Powder	>300°C



## 5.2 تقدير الفلزات

تم تقدير نسبة الفلزات في المعقدات المحضرة بطريقة الامتصاص الذري اللهبى وذلك بأخذ (0.01gm) من المعقدات المحضرة وأذابتها في 5 ml حامض النتريك المركز ثم سخن المحلول إلى أن أصبح محلولاً رائقاً ثم خفف إلى 25 ml وأخذ 1ml من المحلول ويخفف إلى 50 ml في قنينة حجمية سعة 50 ml بالماء المقطر الخالي من الأيونات<sup>(111)</sup>, بعد ذلك اخذ المحلول الأخير ووضع في الجهاز وسُجلت الامتصاصية .

## 6.2 الفعالية البايولوجية لاختبار سمية الليكاند $T_1$ و $T_2$ المحضرة ضد البكتيريا المرضية الموجبة والسالبة لصبغة كرام

تم الحصول على العزلات البكتيرية (*Escherichia Coli* و *Staphylococcus aureus*) التالية من مختبر أبحاث البكتريا/ قسم علوم الحياة /كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة البصرة , استعملت طريقة الانتشار بالأكار Agar well diffusion<sup>(112)</sup> وذلك بصب 20 ml من الوسط الزراعي Mueller Hinton Agar لكل طبق زجاجي ثم لقع الوسط ب 0.1ml من العالق الجرثومي , وذلك بوساطة ناشر زجاجي معقم وبعدها تركت الأطباق لمدة (15-30) دقيقة ثم عملت حفر باستعمال ثاقب فليني قطره 3 mm ثم أضيف 0.1ml من كل ليكاند  $T_1$  و  $T_3$  المحضرة بتركيز 100mg/ml في كل حفرة، وحضنت الأطباق بدرجة حرارة (37°C) لمدة 24 ساعة وتم قياس قطر منطقة التثبيط Inhibition zone diameter بواسطة المسطرة .

7.2 قياس السمية الخلوية<sup>(113)</sup>

حُضرت تراكيز ( جزء بالمليون 10, 50, 150, 250, 500, 1000) من بعض المركبات المحضرة ( الليكاندات والمعدقات ) 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 انابيب اختبار متفرقة ثم اضيف 100 µl من كل تراكيز المركبات المحضرة لكل انبوبة اختبار بعد ذلك تُركت الانابيب لفترة ( 15, 30, 60 ) دقيقة بدرجة حرارة الغرفة لملاحظة العكورة او اي تحلل في محلول الدم في الفترات الزمنية المختلفة .

## 8.2 الفعالية البايولوجية لاختبار سمية الليكاند $T_1$ و $T_2$ المحضرة ضد خلايا سرطان الثدي البشري (MCF-7)<sup>(114)</sup>

إنَّ الفحص الأولي لفعالية الليكاند  $T_1$  و  $T_2$  المحضرة م من خلال إذابة 1 mg من كل ليكاند في 5  $\mu$ 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 الزرع RPMI-1640 ) اذ يُعدُّ العمود الاول من عمود السيطرة Control , والعمودان الاخران اذ يحتوي على خلايا سرطان الثدي MCF-7 المعاملة بالليكاندات  $T_1$  و  $T_2$  المحضرة و المذابة في المذيب DMSO والمكملة بالوسط الزرع RPMI-1640 الخالي من المصل , عوملت خلايا سرطان الثدي MCF-7 بتركيز 1000  $\mu$ g/ml من الليكاندات المذابة في DMSO , وخلال ثلاثة فترات تعريض (24,48,72) 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 (  $^1\text{H}$ NMR ) وطيف الكربون النووي المغناطيسي (  $^{13}\text{C}$ NMR ) وطيف الكتلة Mass spectra .

## 1.1.3 التحليل العنصري الدقيق ( C.H.N )

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

جدول ( 3-1 ) : نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) لكل من الليكاندات 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 (18.0 7)	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 الليكاندات 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 مركبان 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 والموجات القصيرة وتقاس هذه المنطقة بوحدات العدد الموجي وتعد هذه الطريقة من الطرائق الشائعة لفحص تركيب الليكاندات ومعرفة حزم امتصاص المجاميع الفعالة الموجودة ضمن التركيب الداخلي لجزيئة الليكاند<sup>(115)</sup>.

تكمّن 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 الليكاندات والمعقدات , كما تم التركيز على التغيرات الحاصلة في اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومقارنتها بأطياف المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة حيث كانت المعقدات المحضرة مع كل من فلز النحاس والكوبلت في مديات تراوحت ما بين ( $400-3800\text{cm}^{-1}$ ) وحسب ما هو موضح في الاشكال (3-3)(2-3)(1-3) , على التوالي . ويتضح فيها تغير ملحوظ في اطياف المعقدات عن طيف الكاشف من حيث شكل هذه الحزم وشدتها وموقعها نتيجة حدوث التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية قيد البحث<sup>(116)</sup>.

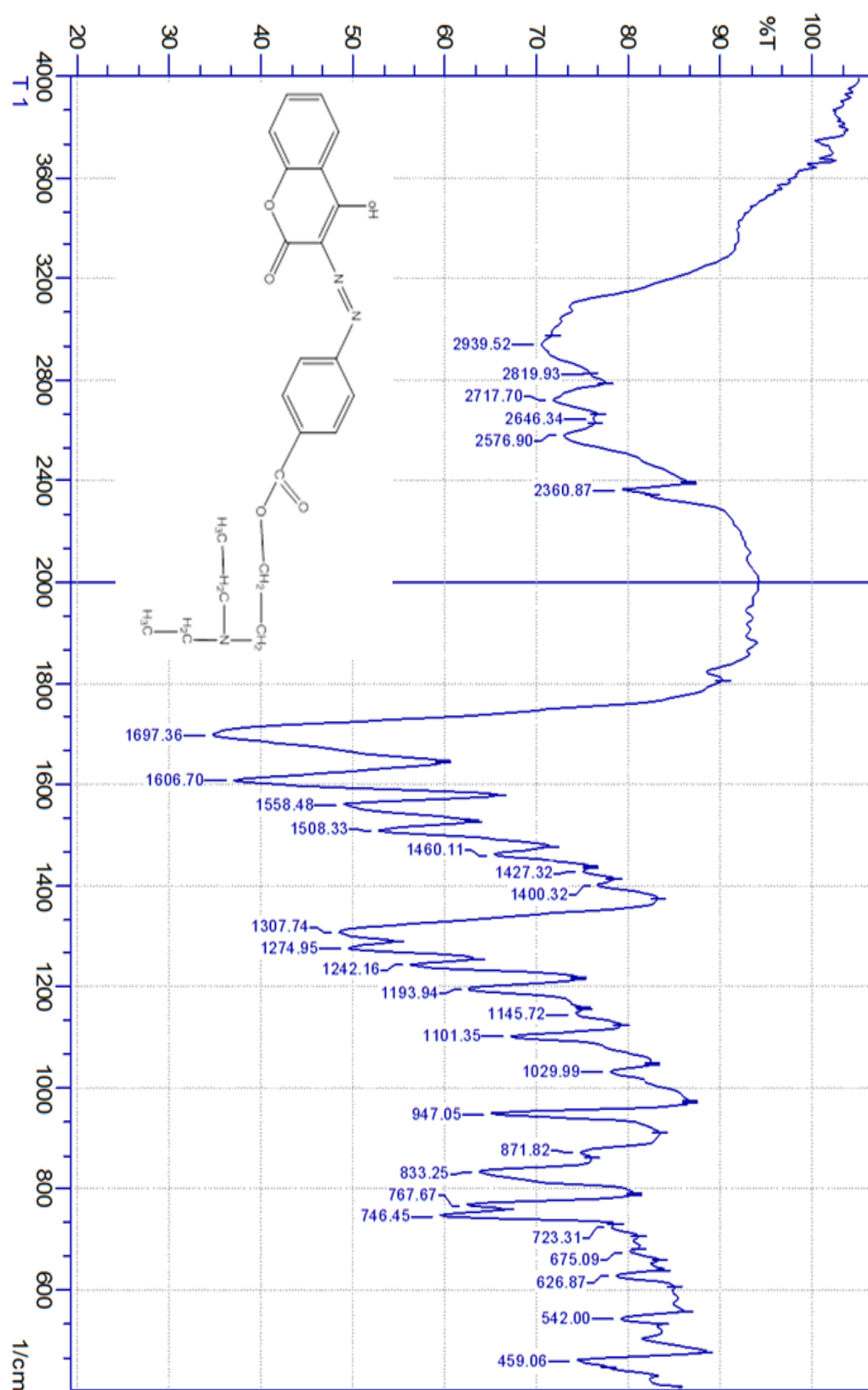
وفيما يلي اهم حزم الامتصاص في اطياف هذه الصبغات المتوقع ظهورها<sup>(117)</sup> : حزمة الاهتزاز الاتساعي لمجموعة ( $O-H$ ) المتأصرة هيدروجينيا والتي تظهر بشكل حزمة عريضة عند الموقع ( $3500-3200\text{cm}^{-1}$ ) سم-1 للصبغات المحضرة , حزمة الاهتزاز الاتساعي للأصرة ( $C=C$ ) وتظهر في الموقع ( $1595-1487\text{cm}^{-1}$ ) للصبغات المحضرة ( $T_1, T_2$ )<sup>(118)</sup> , حزمة ( $N=N$ ) التابعة لمجموعة الازو وتظهر في الموقع ( $1487-1406\text{cm}^{-1}$ ) للصبغات المحضرة<sup>(119)</sup> , حزمة ( $C=O$ ) وتظهر عند الموقع ( $1670-1610\text{cm}^{-1}$ ) للصبغات المحضرة , حزمة الاهتزاز الاتساعي للأصرة ( $C-H$ ) الاروماتية و الاليفاتية والتي يظهر مداها بين ( $3089-850\text{cm}^{-1}$ )<sup>(120)</sup> . و لوحظ تكون حزم امتصاص في طيف المعقدات فقط دون الكواشف مثل حزمة تعود للأصرة ( $M-O$ ) وايضا ( $M-N$ ) تقع ضمن المدى ( $538-439\text{cm}^{-1}$ ) .

### 1.2.1.3 أطياف الأشعة تحت الحمراء ( FT-IR ) لليكاند $T_1$ ومعقداتها

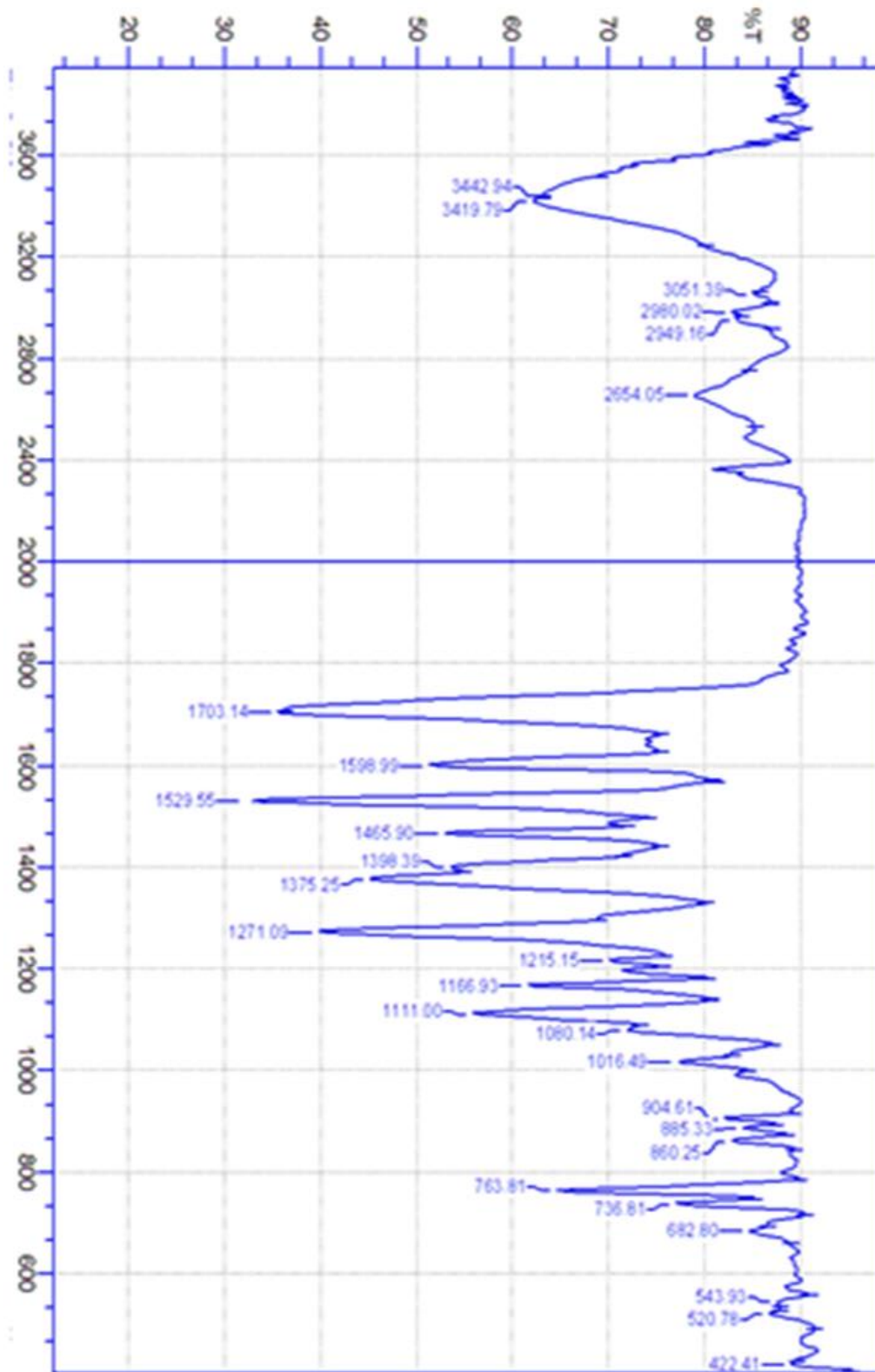
اظهرت النتائج ظهور حزم امتصاص لليكاند  $T_1$  عند الموقع ( $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ ) عائدة الى اهتزاز المط للأصرة (O-H), وكذلك اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) لليكاند ( $T_1$ ) المحضر حزمة امتصاص ضعيفة عند ( $3105\text{cm}^{-1}$ ) عائدة لمجموعة C-H الاروماتي وحزمة عند  $2939\text{ cm}^{-1}$  لمجموعة المثل الاليفاتي , كذلك تم ملاحظة حزمة قوية وحادة ايضا عند ( $1606\text{ cm}^{-1}$ ) عائدة للتردد (C=C), و ظهور حزمة للتردد الاتساعي لمجموعة الكربونيل (C=O) عند ( $1697\text{ cm}^{-1}$ ) وحزمة عند ( $1307\text{ cm}^{-1}$ ) تقريبا عائدة للتردد الاتساعي للأصرة (C-N) , بينما مجموعة الازو (N=N) فقد ظهرت عند ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ) أما في طيف المعقد مع فلز النحاس فقد لوحظ حدوث فرق قليل في الحزم الرئيسية المذكورة التي ظهرت في طيف الليكاند وازاحتها الى طول موجي اقل كما موضح في الشكل (2-3) كما تميزت اطياف الليكاند الاول إزاحة حزمة مجموعة الازو إلى عدد موجي اقل من ( $1465\text{cm}^{-1}$ ) لمعقد ( $T_1\text{Cu}$ ) وكذلك لمعقد الكوبلت ( $1421\text{cm}^{-1}$ ) وهذا يؤكد ارتباط الليكاند مع الفلز من خلال هذه المجموعة لان 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 لليكاند  $T_1$  ومعقداته

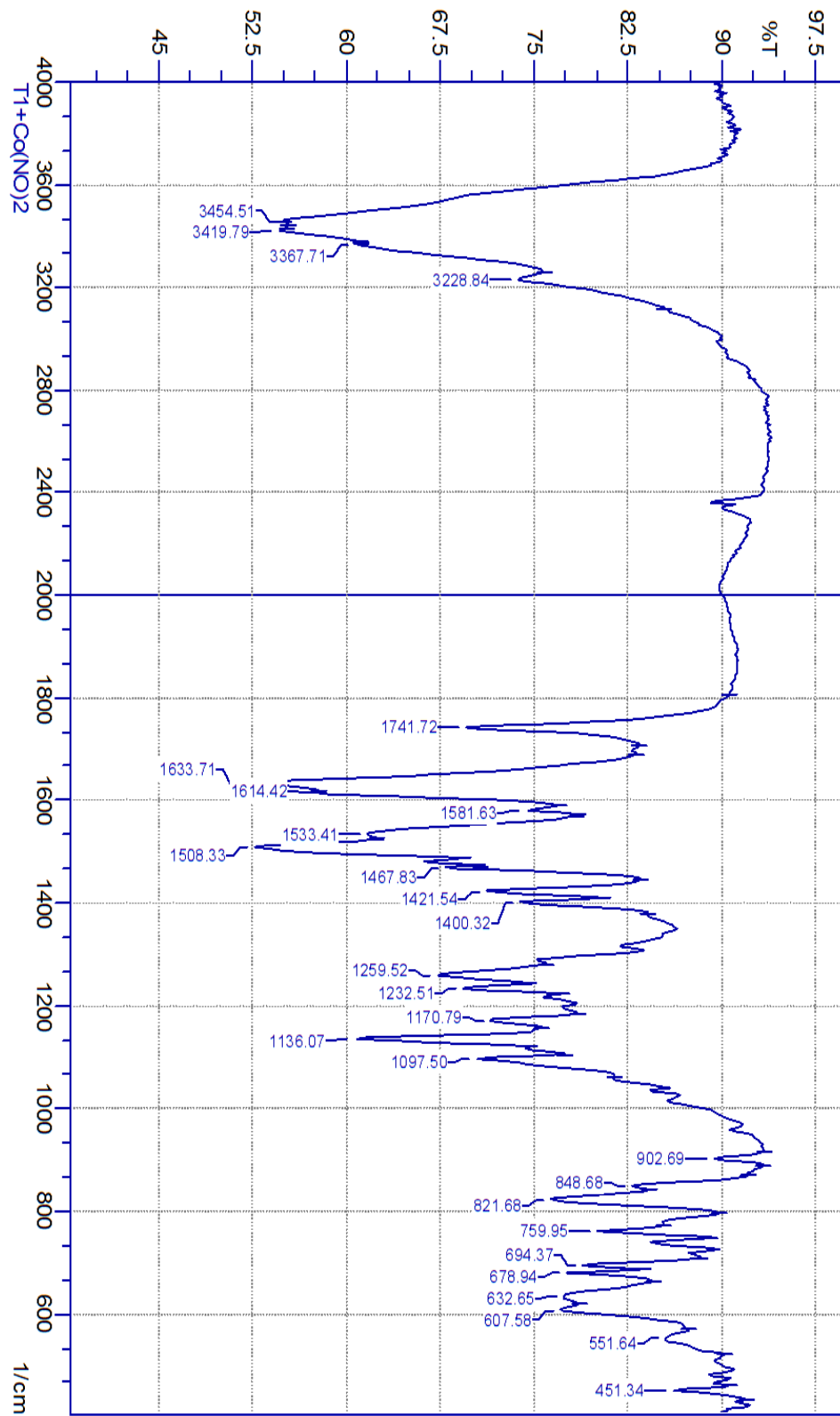
الحزمة	العدد الموجي ( $T_1$ ) $\text{cm}^{-1}$	العدد الموجي [( $T_1$ ) $_2\text{Cu}$ ] $\text{cm}^{-1}$	العدد الموجي [( $T_1$ ) $_2\text{Co}$ ] $\text{cm}^{-1}$
O-H	3500	3442	3454
C-Harom	3105	3051	3050
C-Halph	2939	2940	2850
C=O	1697	1703	1741
C=Carom	1606	1598	1633
N=N	1460	1465	1421
C-N	1307	1271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



شكل (3-1) : طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند الاول T<sub>1</sub>



شكل (2-3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد  $T_1$  مع فلز النحاس



شكل (3-3) : طيف اشعة تحت الحمراء لليكاند  $T_1$  مع فلز الكوبلت

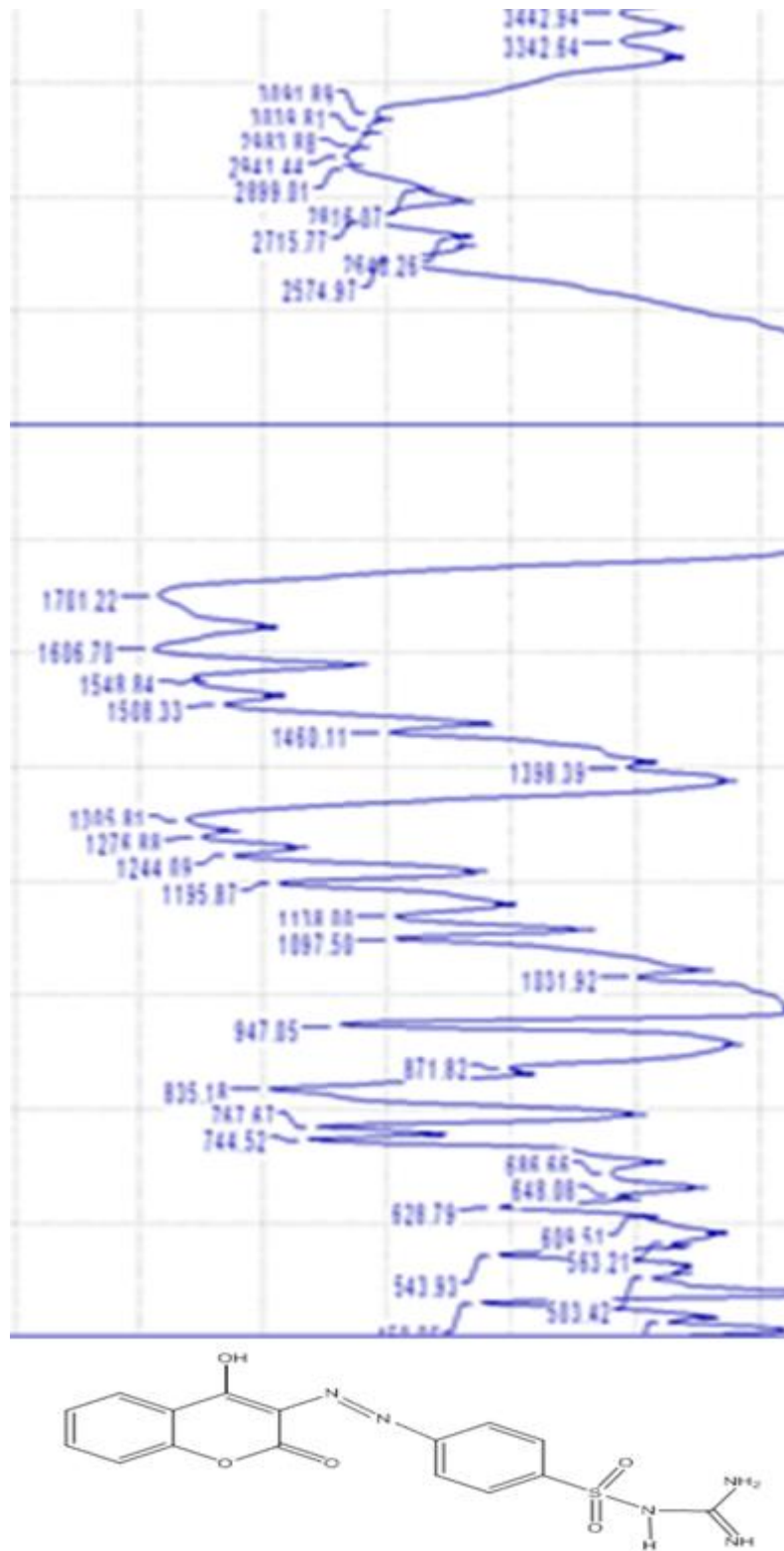


### 2.2.1.3 أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لليكاند $T_2$ ومعقداتها

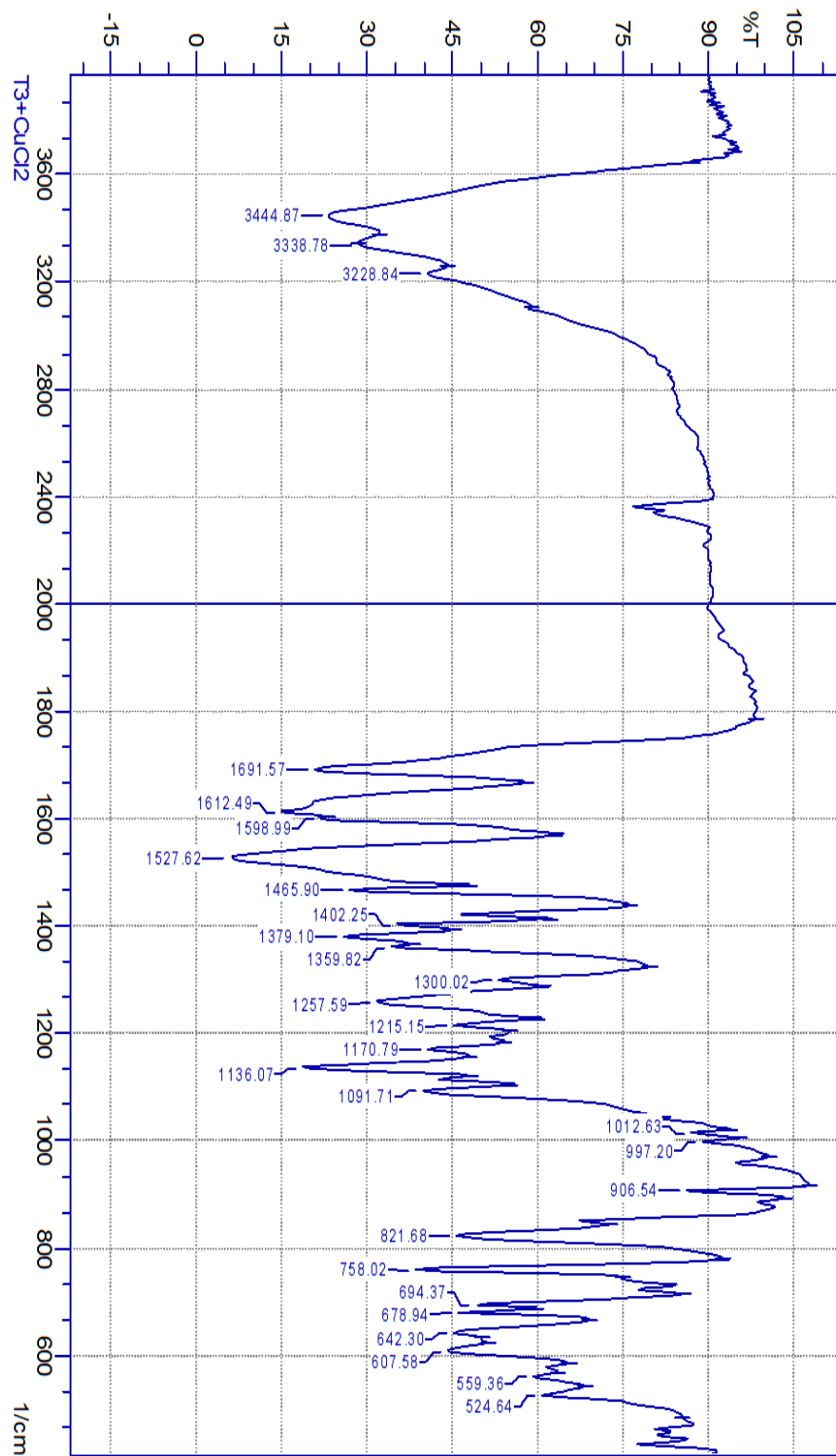
تميز طيف الليكاند  $T_2$  بظهور حزم امتصاص عند الموقع ( $3442.92 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى اهتزاز المط لمجموعة (O-H) وحزم أخرى عند الموقع ( $3342 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى اهتزاز المط لمجموعة (N-H), كما يمكن ملاحظة حزم أخرى عند الموقع ( $3091 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى اهتزاز الاواصر (C-H) الاروماتية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

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

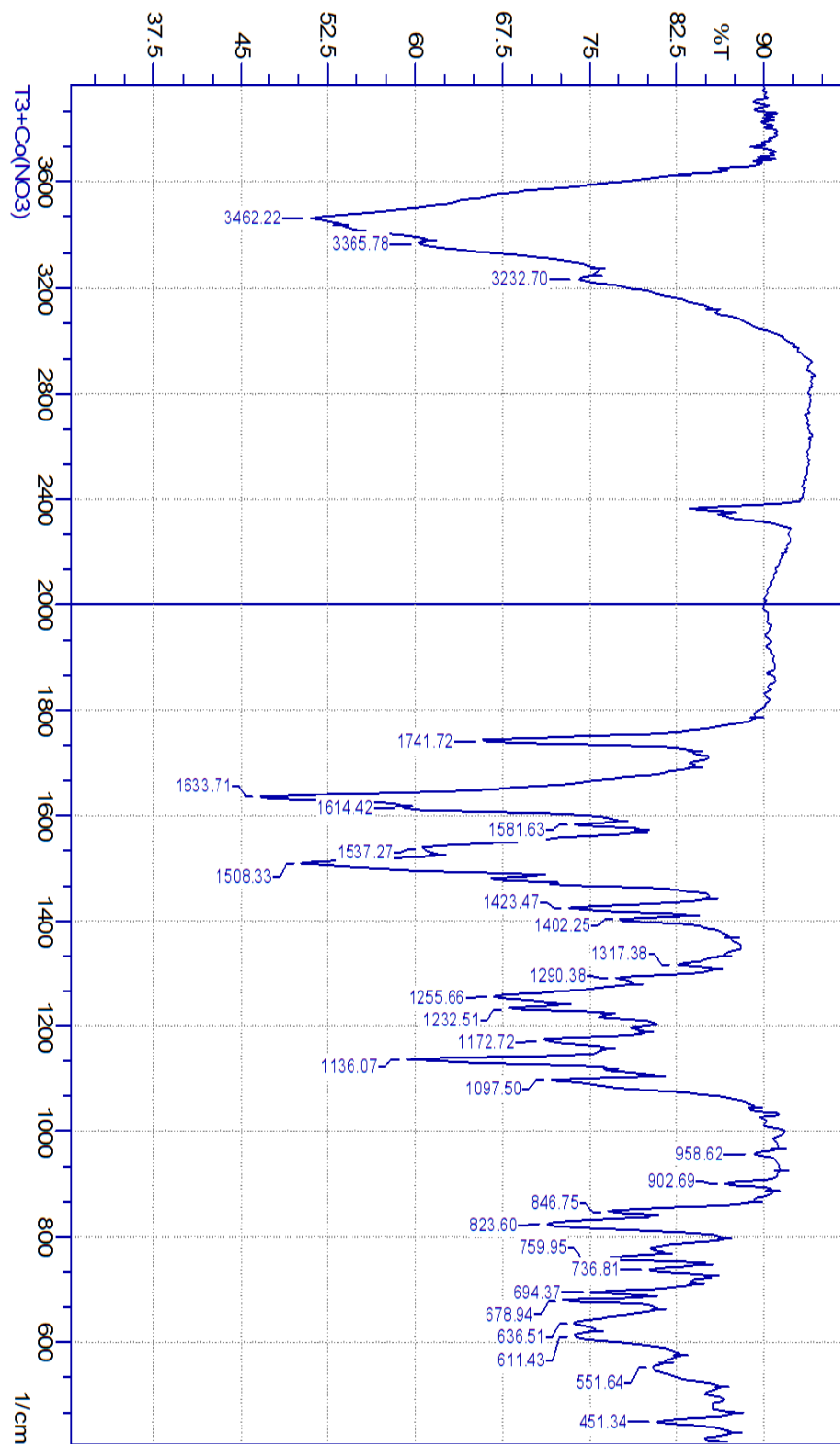
الحزمة العدد الموجي ( $cm^{-1}$ )	العدد الموجي ( $T_2$ ) $cm^{-1}$	العدد الموجي [( $T_2$ ) $_2$ Cu] $cm^{-1}$	العدد الموجي [( $T_2$ ) $_2$ Co] $cm^{-1}$
N-H	3342	3338	3365
O-H	3442	3444	3462
C-H arom.	3091	3010	3232
C-H alpha.	2941	2390	2390
C=O	1701	1691	1741
C=C arom.	1606	1612	1633
N=N	1445	1455	1423
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<sub>1</sub>



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



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

### 3.1.3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

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

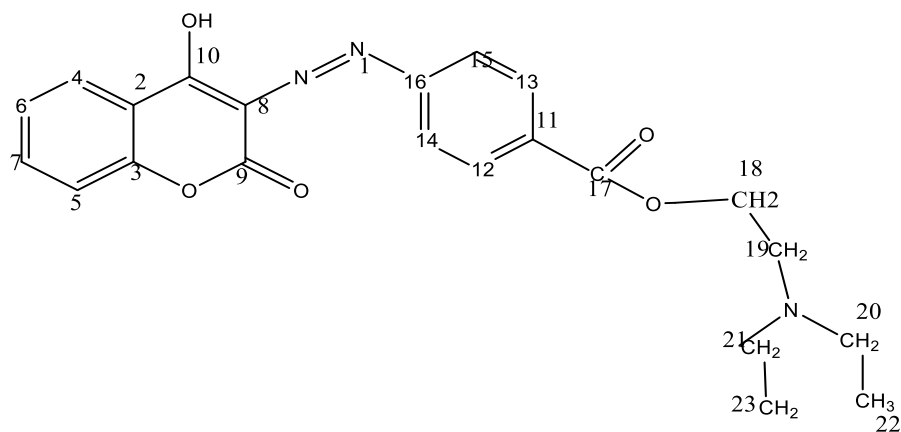
اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للليكاند  $T_1$  كما في الشكل (3-8) وحسب تفاصيل ارقام البروتونات في الشكل (3-7) بظهور الاشارات التالية , ظهور اشارات متعددة في المنطقة 7.3ppm - 8.19  $\delta =$  وهي تعود الى البروتونات الاروماتية <sup>(124-123)</sup> , اما بروتون مجموعة الهيدروكسيل فتظهر اشارة واضحة <sup>(122-121)</sup> عند  $\delta = 5.62$  ppm بالحلقة <sup>(122-121)</sup> و اشارة تعود الى بروتونات  $C_{18}$  المرتبطة بالأوكسجين عند 3.56 ppm و اشارة اخرى تعود الى بروتونات مجموعة المثلين رقم  $C_{19}$  عند  $\delta = 3.24$  ppm و اشارة عند  $\delta = 2.1$  ppm تعود الى بروتونات  $\text{CH}_3$  تعود لنفس المجموعة و اشارة عند  $\delta = 1.31$  ppm تعود الى بروتونات مجموعة  $\text{CH}_2$  المرتبطة بمجموعة المثل من جهة وبالنتروجين من جهة اخرى , اما بالنسبة لانقسامات وتكاملات هذه الاشارات فموضحة في الجدول (3-4) <sup>(118)</sup>.

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

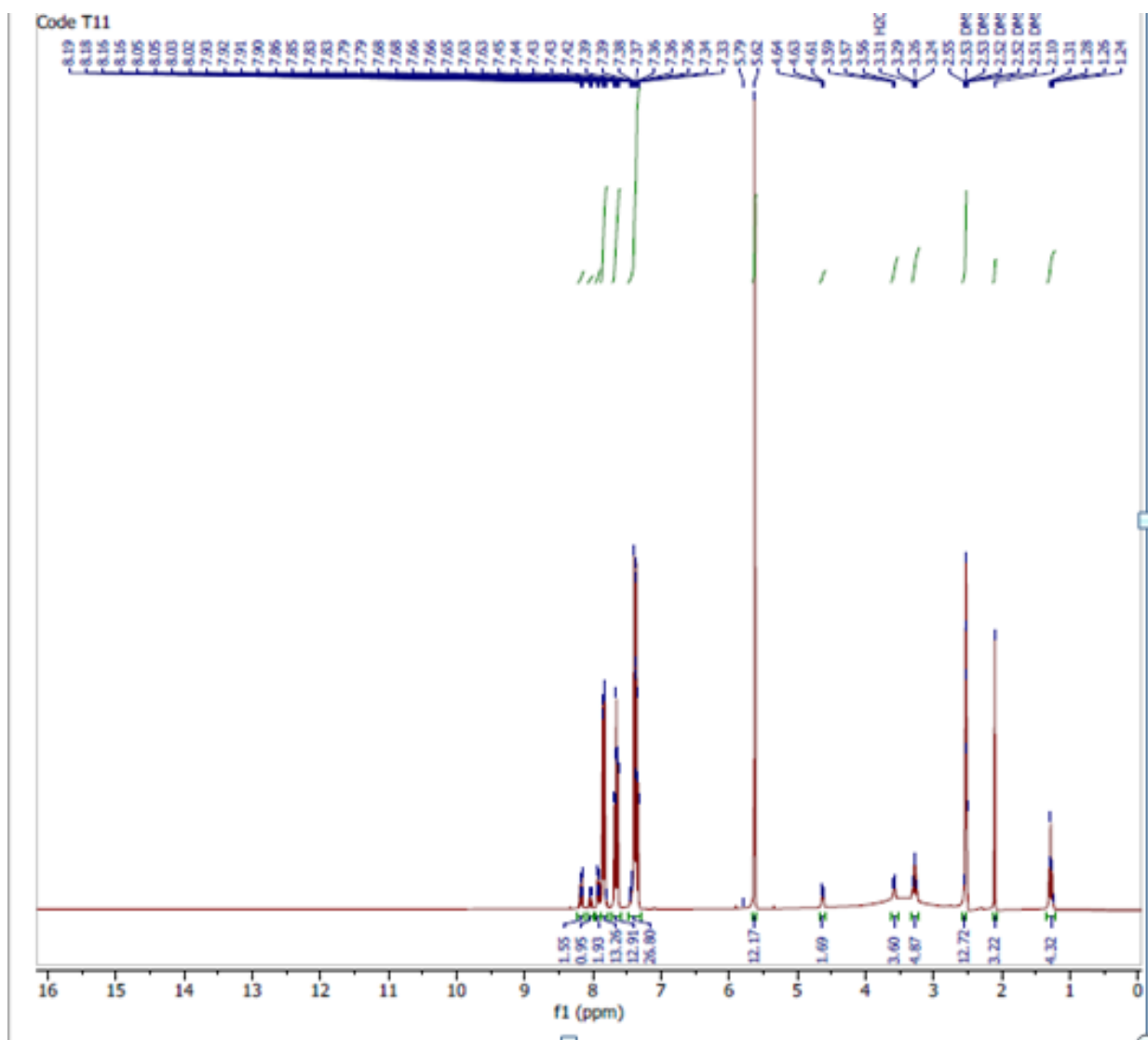
اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للليكاند ( $T_2$ ) كما في الشكل (3-10) وحسب تفاصيل ارقام البروتونات في الشكل (3-9) <sup>(118)</sup> , بظهور اشارة عريضة عند  $\delta = 13.85$  ppm تعود الى بروتون مجموعة NH , و اشارة تعود الى بروتون (OH) فتظهر كإشارة احادية عند  $\delta = 15.46$  ppm , كذلك  $\delta$  ظهور اشارات متعددة تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية عند الازاحة الكيميائية 7.37 ppm  $\delta = 8.05$  , اما بروتون مجموعة  $(\text{NH})_2$  عند اشارة  $\delta = 6.82$  ppm كإشارة احادية , وتظهر هذه الاشارات موضحة في الجدول (3-4).

الجدول (3-4) : الازاحات الكيميائية لليكاندات المحضرة

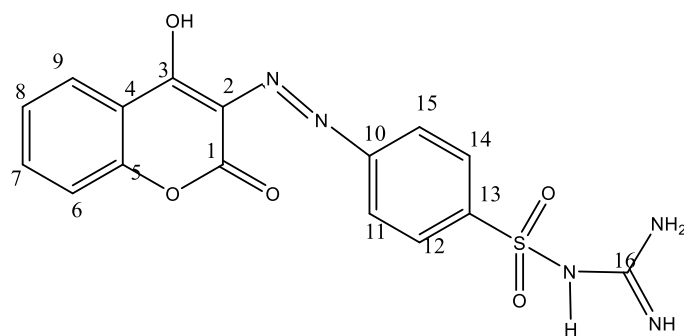
Ligand	Chemical Shift & (ppm)
$T_1$	8.19 (m, 8 H , Ar- H ) , 5.62( S, H ,OH) 3.56 (S ,2H ,CH <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) 3.24( S, 2H , CH <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> ) , 2.1 ( S 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.31 ( S, 2H , CH <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> ).
$T_2$	15.46 ( S, H , OH) , 13.85 ( S ,2H , NH <sub>1</sub> )) 8.03 (m, 8 H , Ar -H) 6.82( S, 2H , NH <sub>2</sub> ).



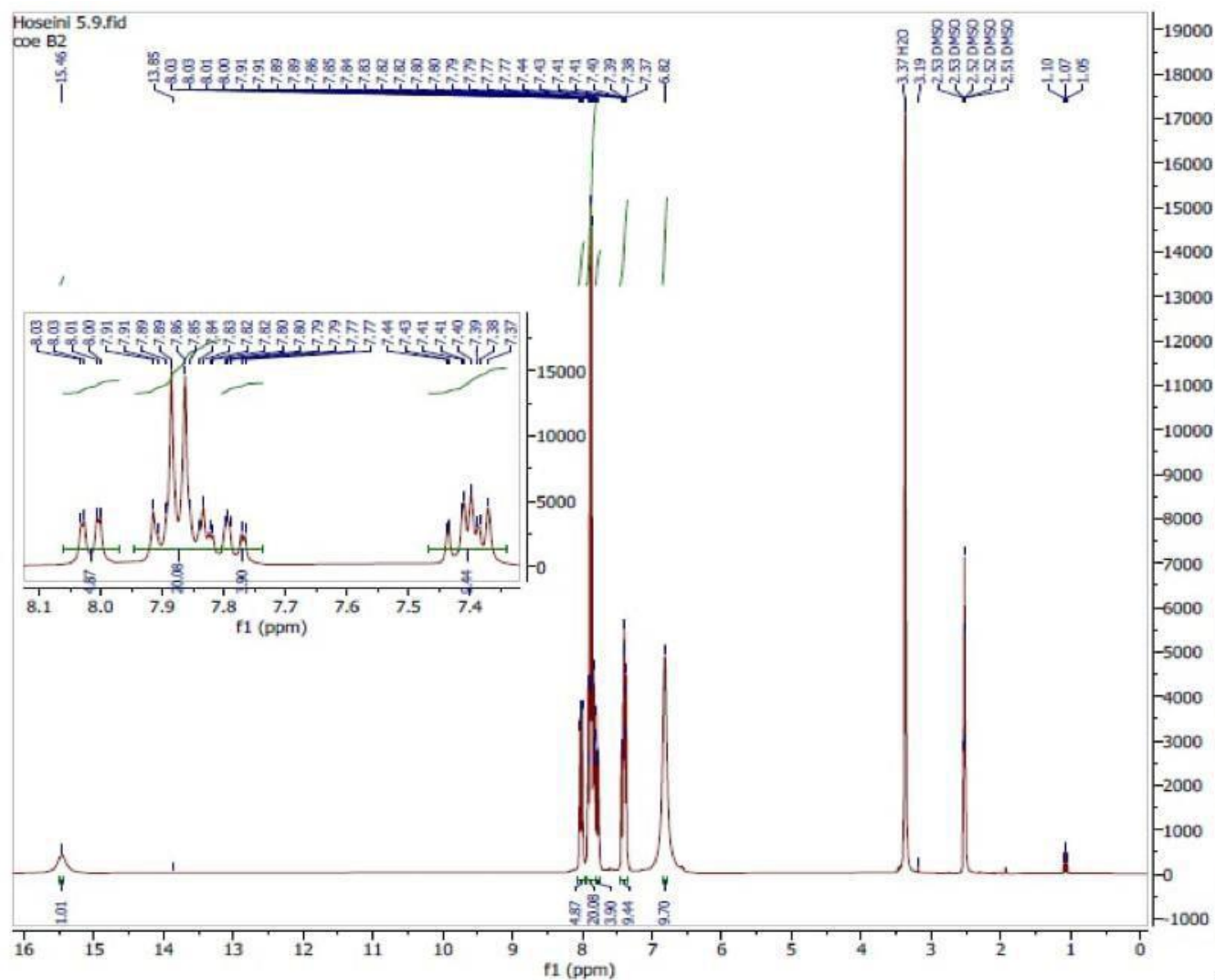
الشكل (3-7) : ارقام البروتون لليكاند  $T_1$



الشكل (3-8) : طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H}$  NMR لليكاند  $T_1$



الشكل (3-9) : ارقام البروتون لليكاند  $T_2$



الشكل (3-10) : طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1H$ .NMR لليكاند  $T_2$



### 3.3.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ لليكاند $\text{T}_1$

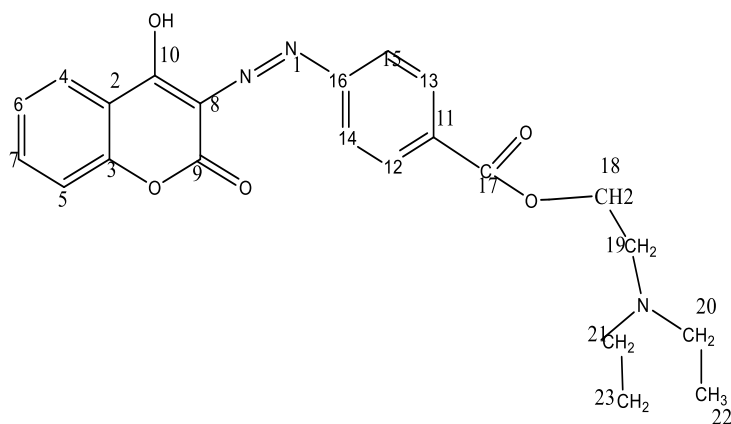
اظهر طيف الليكاند  $\text{T}_1$  كما في الشكل (3-12) وحسب تفاصيل ارقام ذرات الكربون في الشكل (3-11) ظهور اشارة في المنطقة  $\delta = 166 \text{ ppm}$  تعود الى مجموعة الكربونيل عند  $\text{C}_9$  وظهور اشارة في المنطقة  $\delta = 162 \text{ ppm}$  تعود الى مجموعة الكربونيل  $\text{C}_{17}$ , و اشارة اخرى في المنطقة  $\delta = 151 \text{ ppm}$  تعود الى مجموعة الهيدروكسيل  $\text{I}^{(126-125)}$ , و اشارة في المنطقة  $\delta = 133 \text{ ppm}$ , تعود الى ذرة عند  $\text{C}_{18}$  اما المنطقة المحصورة بين 116-142 فهي تعود الى ذرات الحلقة الاروماتية, وظهور اشارة تعود لمجموعة الازو عند  $\text{C}_8$  في المنطقة  $\delta = 91$ , وايضا اشارة عند  $\text{C}_{22}$  تعود الى مجموعة المثل عند  $\delta = 9.07$  الكربون الحلقة الاروماتية, وان قيم الازاحات الكيميائية لكل ذرات الكربون لليكاند الاول  $\text{T}_1$  موضحة بالجدول (3-5).

### 4.3.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي طيف $^{13}\text{C-NMR}$ لليكاند $\text{T}_2$

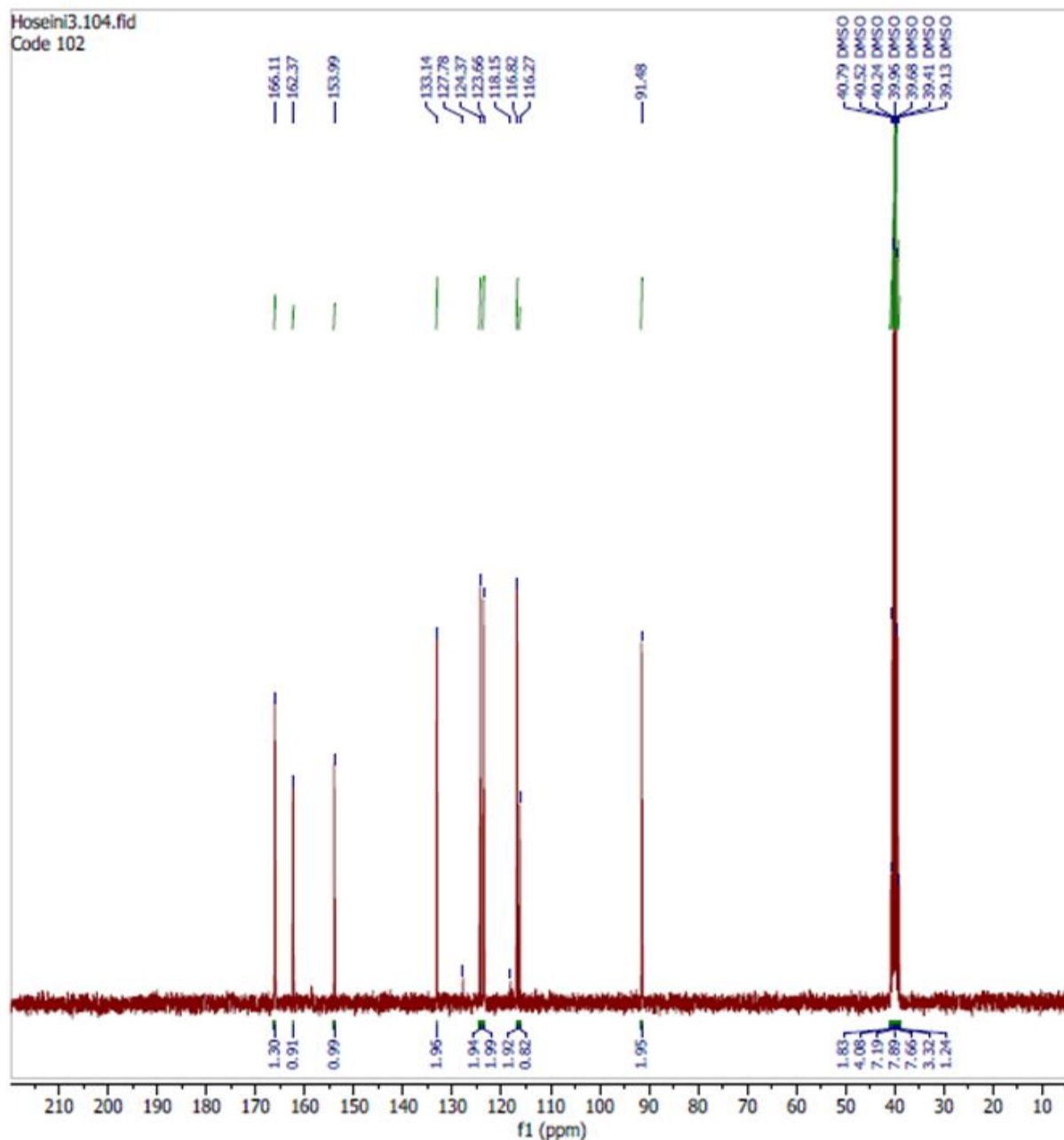
اظهر طيف الليكاند  $\text{T}_2$  كما في الشكل (3-14) وحسب تفاصيل ارقام ذرات الكربون في الشكل (3-13) ظهور اشارة في المنطقة  $\delta = 166 \text{ ppm}$  تعود الى ذرة الكربون المتصلة بمجموعتي  $(\text{NH}_2, \text{NH})$  وظهور اشارة في المنطقة  $\delta = 162 \text{ ppm}$  تعود الى  $\text{C}=\text{O}^{(128-127)}$  عند  $\text{C}_1$ , و اشارة في المنطقة  $\delta = 152 \text{ ppm}$  تعود الى ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل وايضا اشارة عند  $\delta = 133$  تعود الى  $\text{C}_{13}$  و اشارة في المنطقة  $\delta = 91 \text{ ppm}$  تعود الى كربون مجموعة الازو,  $164 \text{ ppm}$  تعود لذرة كربون القريبة من  $\text{NH}$ , أما الإشارات في المنطقة  $\delta = 124\_116 \text{ ppm}$  فهي تعود لذرات كربون الحلقة الاروماتية  $^{(126)}$  والسبب اختلاف إشارات الكربون الحلقي هو باختلاف المجاميع المرتبطة بها. وان قيم الازاحات الكيميائية لكل ذرات الكربون لليكاند أعلاه موضحة في الجدول (3-5).

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

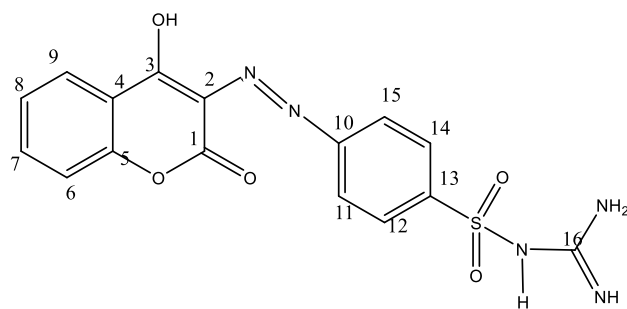
Carbon atom	Chemical Shift $\delta$ (ppm) of T1	Carbon atom	Chemical Shift $\delta$ (ppm) of T2
C <sub>9</sub>	166	C <sub>16</sub>	166
C <sub>17</sub>	162	C <sub>1</sub>	162
C <sub>10</sub>	151	C <sub>3</sub>	152
C(arom)	124-116	C <sub>13</sub>	133
C <sub>8</sub>	91	C(arom)	124-116
C <sub>22</sub>	9.07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



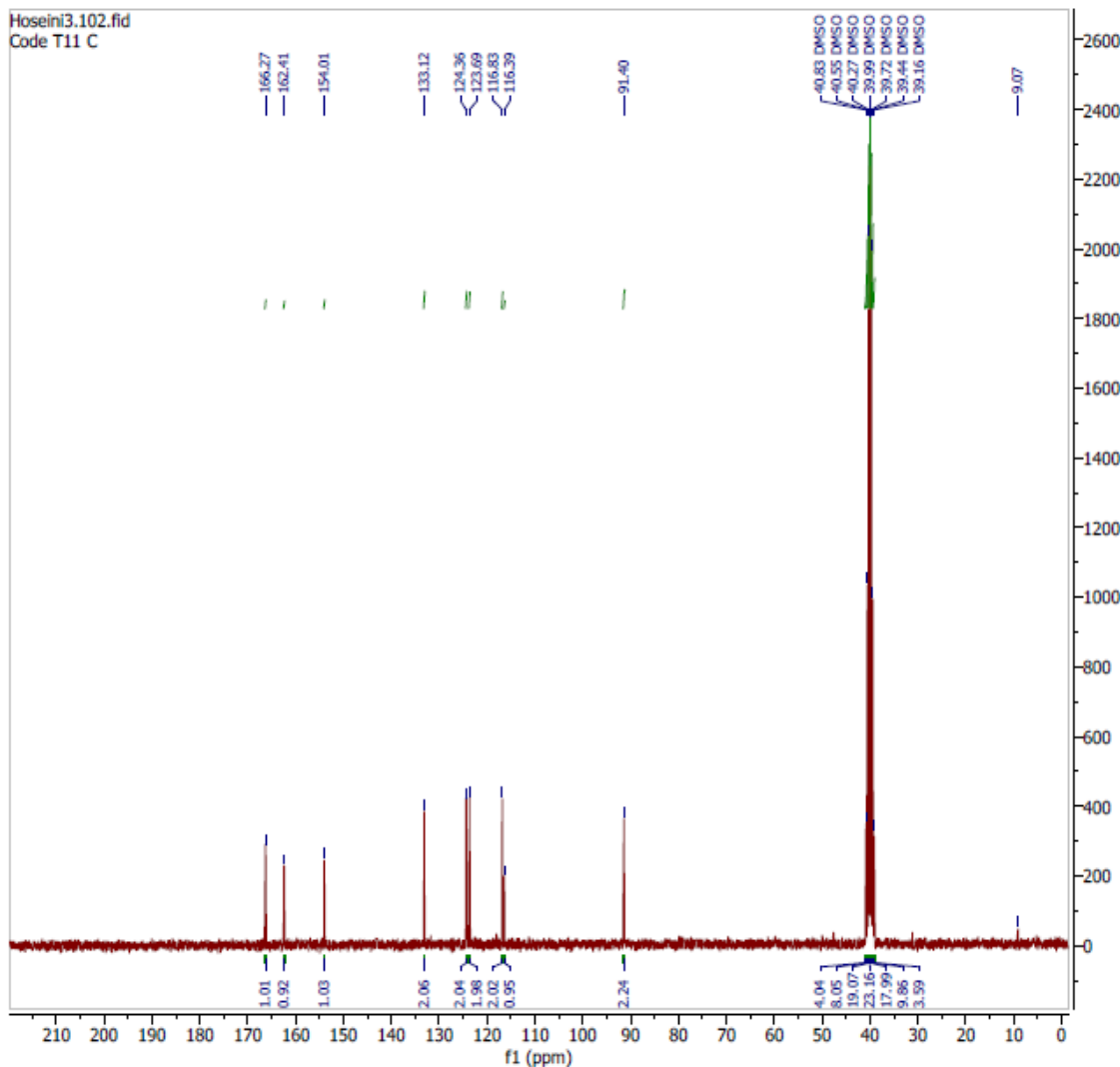
الشكل (3-11) : تفاصيل ارقام ذرات الكربون لليكاند T<sub>1</sub>



شكل (3-12): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$  NMR للبيكاند  $\text{T}_1$



الشكل (3-13): تفاصيل ارقام ذرات الكربون للبيكاند  $\text{T}_2$



شكل رقم (14-3) : طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$  NMR لليكاند  $\text{T}_2$

### 4.1.3 التوصيلية المولارية

لغرض استنتاج الصيغة التركيبية لمحاليل المعقدات قمنا بحساب التوصيلية المولارية لهذه المعقدات والتي هي من القياسات المهمة لاستنتاج تلك الصيغ . ان قيمة التوصيلية المولارية العالية تشير الى الطبيعة الالكتروليتيّة للمعقد وهذا يدل احتوائه على الايونات السالبة والموجبة خارج كرة التناسق , اما في حالة ظهور قيم التوصيلية واطنة لمحاليل المعقدات فهي تعني ان محاليل المعقدات ذات طبيعة غير الكتروليتيّة اي انها متعادلة ولا تحتوي على ايونات سالبة خارج كرة التناسق . أن المعقد يمكن أن يكون متعادلا" في حالتين هي تعادل الشحنة الموجبة للأيون المركزي مع ما يكافئها من الايونات السالبة لليكاند أو تتعادل عبر ارتباط الايون السالب من الملح مباشرة مع الفلز داخل كرة التناسق<sup>(130)</sup> , ويوضح الجدول ادناه قيم التوصيلية المولارية

للمعقدات المحضرة في مذيب داي مثيل سلفواوكسايد DMSO ومن ملاحظة القيم في الجدول (3-6) يتبين ان المعقدات المحضرة غير الكتروليتية اذ لا تحتوي على ايونات سالبة خارج كرة التناسق<sup>(130)</sup>.

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

No.	Com.	التوصيلية المولارية بوحدة ohm-1 cm <sup>2</sup> mole <sup>-1</sup>
$T_1$		
1	$T_1Cu$	3.18
2	$T_1Co$	3.22
$T_2$		
3	$T_2Cu$	6.32
4	$T_2Co$	4.90

### 5.1.3 الامتصاص الذري اللهي.

ان مطيافية الامتصاص الذري اللهي (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 الخالي 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 اللهب

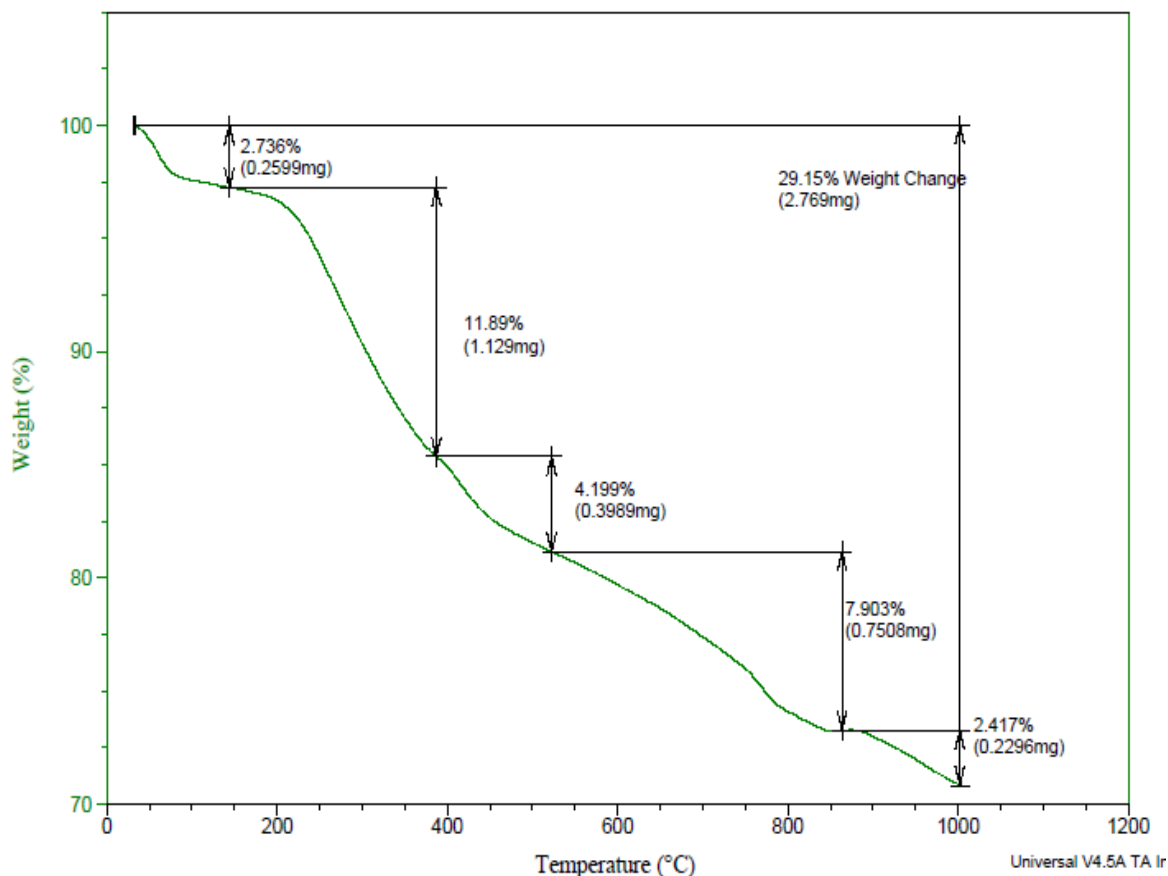
Complex	Concentration from AAS (ppm)	Metal%		M.L Ratio	M.Wt
		Found	Calculated		
[Cu(T <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]1.5. (H <sub>2</sub> O)	1.527	6.8304	6.9398	1:2	906
[Co(T <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> . (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.2224	6.3 401	6.4404	1:2	910
[Cu(T <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].2.5 (H <sub>2</sub> O)	0.94	7.5 904	7.2 904	1:2	852
[Co(T <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.5 (H <sub>2</sub> 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 النيتروجين . سجلت التحاليل الحرارية للمعقدات المحضرة (TGA) بمدى حراري يبدأ بدرجة الحرارة الاعتيادية إلى 1200 °C بمعدل تسخين 50°C/min وفي جو خامل من النيتروجين وتبين الاشكال من (3-15) الى (3-18) منحنيات التحلل الحراري الوزني لمعقدات النحاس والكوبلت المحضرة ( T<sub>1</sub>Cu , T<sub>1</sub>Co , T<sub>2</sub>Cu , T<sub>2</sub>Co ) بمدى حراري ( 25 °C - 1000 ) , وقد تضمن الجدول (3-8) ملخصا لنتائج التحاليل الحرارية الوزنية <sup>(131)</sup> .

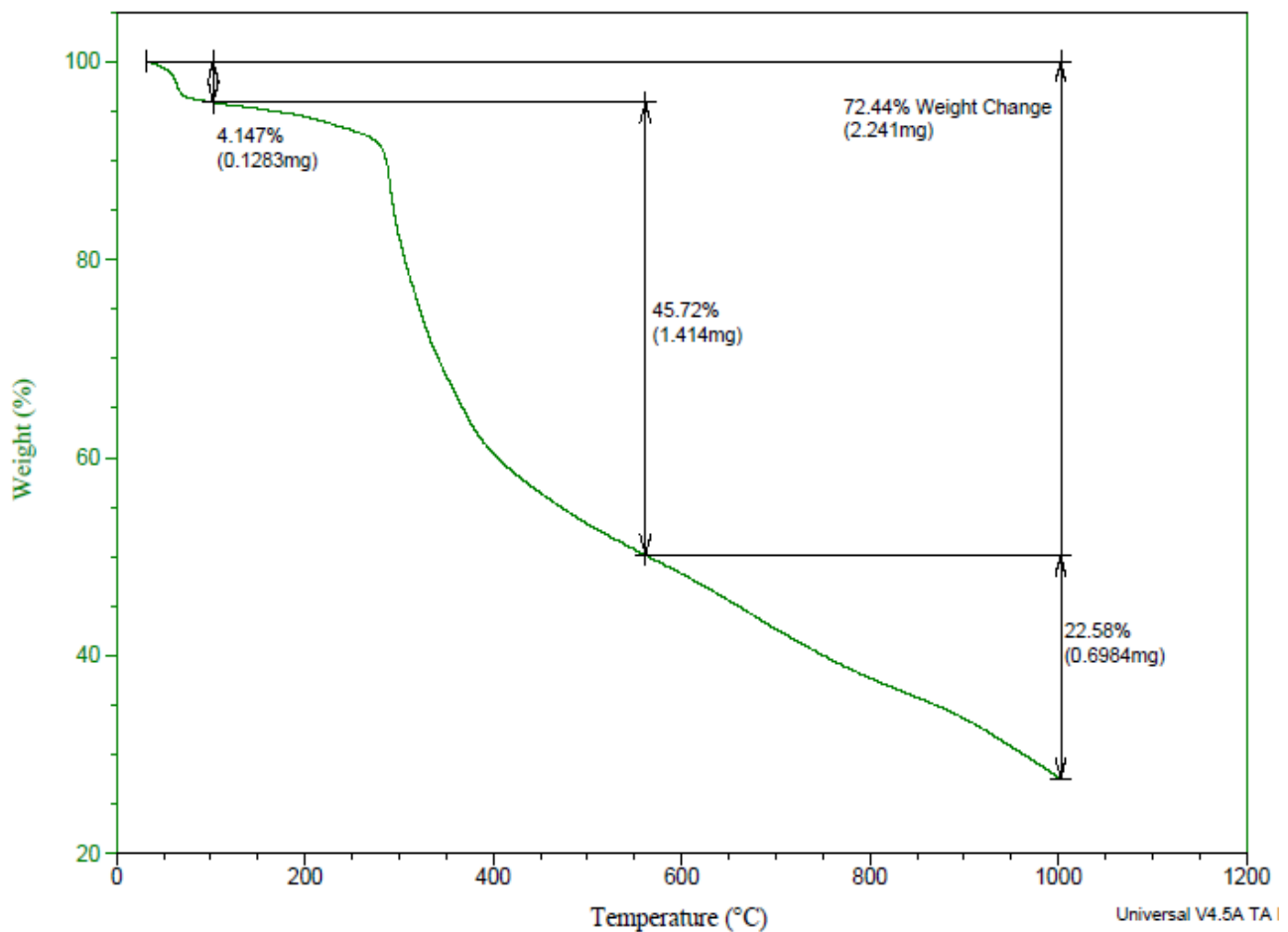
1.6.1.3 التحليل الحراري الوزني للمعقد  $T_1Cu$ 

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

شكل (15-3): التحلل الحراري لمعقد النحاس مع الليكاند  $T_1$

### 2.6.1.3 التحليل الحراري الوزني للمعقد $T_1Co$

تميز منحنى التحليل الحراري الوزني لمعقد الكوبلت بثلاث مراحل للفقدان بالوزن وبنسبة فقدان مقدارها (72.44%)، حيث تبدأ المرحلة الاولى عند درجة حرارة  $25^{\circ}C$  وتنتهي عند  $90^{\circ}C$  بنسبة فقدان تساوي 4.14% وجاءت قريبة من نسبة الفقد النظرية والتي تساوي 3.95% وتمثل فقدان جزيئين من ماء التبلور  $(^{131})$ ، وفي المرحلة الثانية تبدأ عند درجة حرارة  $90^{\circ}C$  وتنتهي عند درجة حرارة  $570^{\circ}C$  بنسبة فقد 45.72% وكانت قريبة من النسبة النظرية 45.6% وتمثل فقدان جزيئة  $C_{22}H_{16}O_5 N_3$ ، والمرحلة الثالثة تبدأ من 570 وتنتهي بدرجة حرارة  $1000^{\circ}C$  وبنسبة فقد 22.58% تقارب النسبة النظرية 21.6% والتي تمثلت بفقدان جزيئة  $C_6H_{10}N$ ، والشكل (3-16) يوضح عملية التحلل الحراري للمعقد.

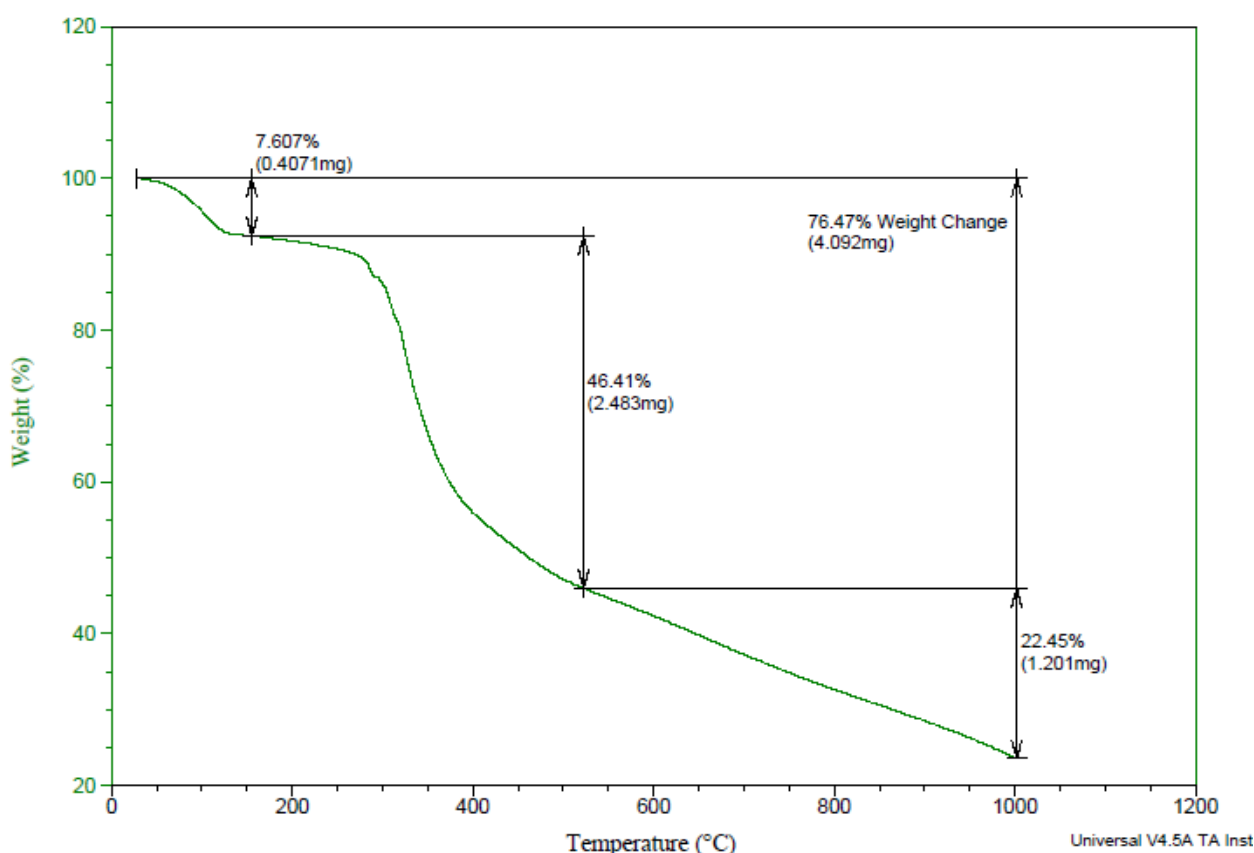


الشكل (3-16) : التحلل الحراري لمعقد الكوبلت مع الليكاند الاول  $T_1$



3.6.1.3 التحليل الحراري الوزني للمعقد  $T_2Cu$ 

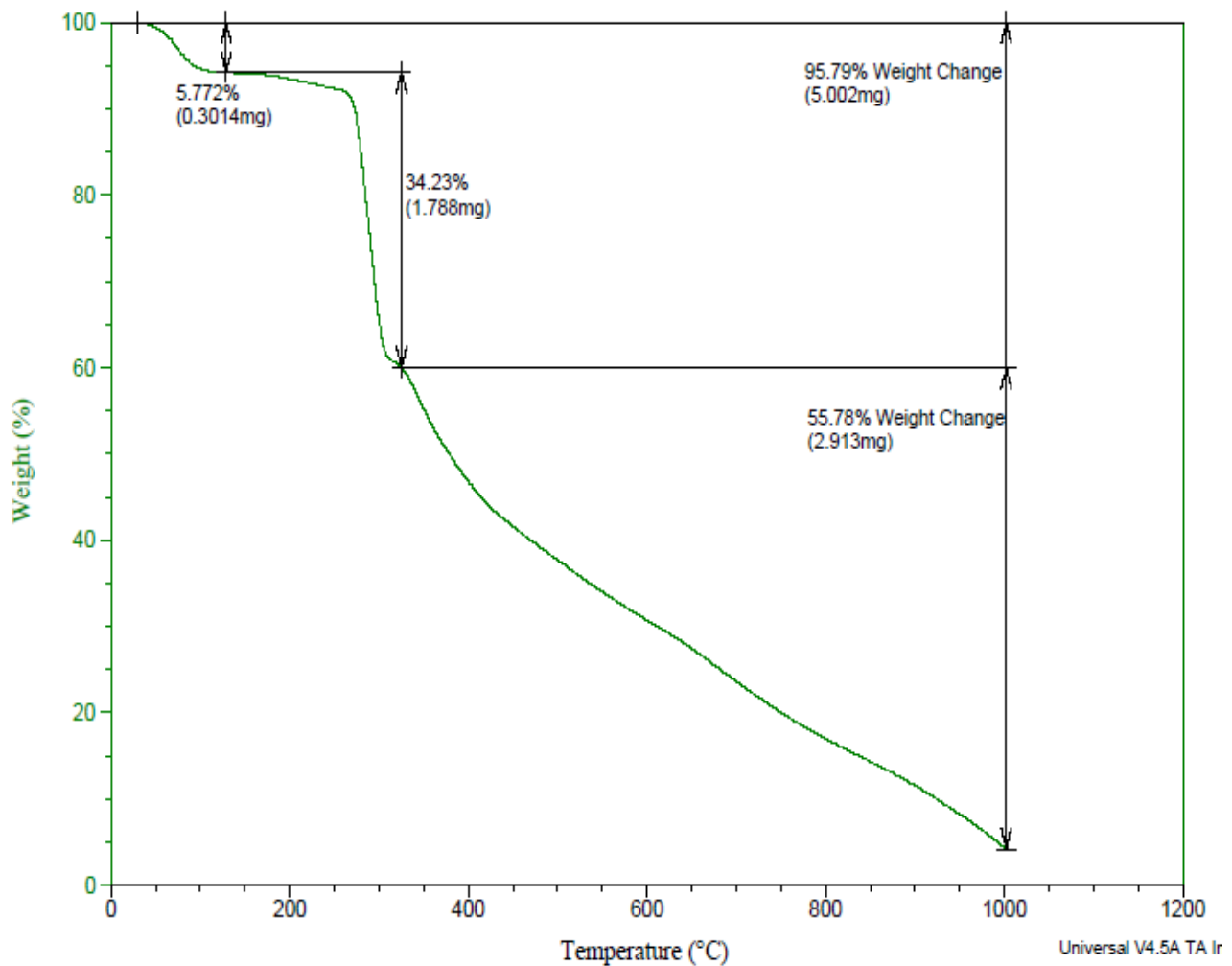
تميز منحى التحليل الحراري الوزني لمعقد النحاس مع الليكاند الثاني  $T_2$  بثلاث مراحل للفقدان بالوزن وبنسبة فقدان مقدارها 76.47% , حيث تبدأ المرحلة الاولى عند درجة حرارة  $25^\circ C$  وتنتهي عند  $150^\circ C$  بنسبة فقدان تساوي 7.60% وجاءت قريبة من نسبة الفقد النظرية والتي تساوي 7.4% وتمثل فقدان جزيئين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



شكل (3-17) : التحلل الحراري لمعقد النحاس مع الليكاند الثاني  $T_2$

4.6.1.3 التحليل الحراري الوزني للمعقد  $T_2Co$ 

تميز منحني التحليل الحراري الوزني لمعقد الكوبلت مع الليكاند الثاني  $T_2$  بثلاث مراحل للفقدان بالوزن 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 الفقد النظرية والتي تساوي 5.1% وتمثل فقدان خمسة جزيئات ماء ونصف جزيئة ( $5.5H_2O$ ) اثنان داخل كرة التناسق وثلاثة ونصف خارج كرة التناسق، وفي المرحلة الثانية تبدأ عند درجة حرارة  $150^\circ C$  وتنتهي عند درجة حرارة  $350^\circ C$  بنسبة فقد 34.23% وكانت قريبة من النسبة النظرية 34.14% وتمثل فقدان جزيئة  $C_{13}H_9O_5N_3S$ ، والمرحلة الثالثة تبدأ من 350 وتنتهي بدرجة حرارة  $1000^\circ C$  وبنسبة فقد 55.88% تقارب النسبة النظرية 60.5% والتي تمثلت بفقدان جزيئة  $C_{15}H_8O_5SN_2$ ، والشكل (3-18) يوضح عملية التحلل الحراري للمعقد.



شكل (3-18) : التحلل الحراري لمعقد الكوبلت مع الليكاند  $T_2$

جدول (3-8) : مراحل التحلل الحراري للمعقدات المحضرة

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

	المعقد	فقدان الوزن % النظري	فقدان الوزن % العملي		الحراري (°C)	
[Co(T <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.5H <sub>2</sub> O	901	5.1 %	5.77%	5.5 H <sub>2</sub> O	(50-150)	المرحلة الاولى
		34.14%	34.23%	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> S N <sub>3</sub>	(150-440)	المرحلة الثانية
		60.5%	55.88%	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> SN <sub>2</sub>	(440-1000)	المرحلة الثالثة

### 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 الليكائدي حيث تعتمد على عدد الالكترونات المنفردة للأيون وتحديد نوع البرم واستنادا الى هذه المعلومات يمكن تحديد الشكل الهندسي للمعقد وتفسير نوع التأصر .

ان النسبة العظمى من المواد البارامغناطيسية تتكون من مراكز بارامغناطيسية ومجاميع دايامغناطيسية لذلك من الضروري تصحيح قيم الحساسية المغناطيسية الناتجة بالاعتماد على ثوابت باسكال لحساب قيمة معامل التصحيح (D) وتقليل نسبة الخطأ الناتج الى اقل حد ممكن من التأثيرات الدايامغناطيسية<sup>(132و133)</sup> . لقد استعملت طريقة فارادي في قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات المتكونة بعد ان تم حساب معامل التصحيح المغناطيسي (D) لكل ليكاند ومن ثم إدخال معامل التصحيح المغناطيسي لكل الأيونات الموجودة في كل معقد تم حساب العزم المغناطيسي المؤثر (Effective Magnetic Moment) ( $\mu_{eff}$ ) وفقا للمعادلة التالية :

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

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

$$X_m = X_g \cdot M.wt$$

إذ تمثل كل من :

T = درجة الحرارة المطلقة K

$$X_A = \text{الحساسية الذرية}$$

$$X_M = \text{الحساسية المولارية}$$

$$X_g = \text{الحساسية الغرامية (الوزنية)}$$

$$D = \text{معامل التصحيح الدايمغناطيسي (gm}^{-1} \cdot \text{atom}^{-1})$$

$$= \text{العزم المغناطيسي المؤثر } \mu_{\text{eff}}$$

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

$$B.M : \text{بور.ماغنتون وهي وحدة قياس العزم المغناطيسي}$$

تم استخراج قيمة العزوم المغناطيسية المؤثرة كلها بنفس الطريقة لجميع المعقدات , معقد الليكاند الاول  $T_1$  مع فلز النحاس وايضا معقد الليكاند الاول  $T_1$  مع فلز الكوبلت , وكذلك معقد  $T_2$  مع فلز النحاس وفلز الكوبلت وان اشكال هذه المعقدات يمكن توضيحها في الشكل (3-23) .

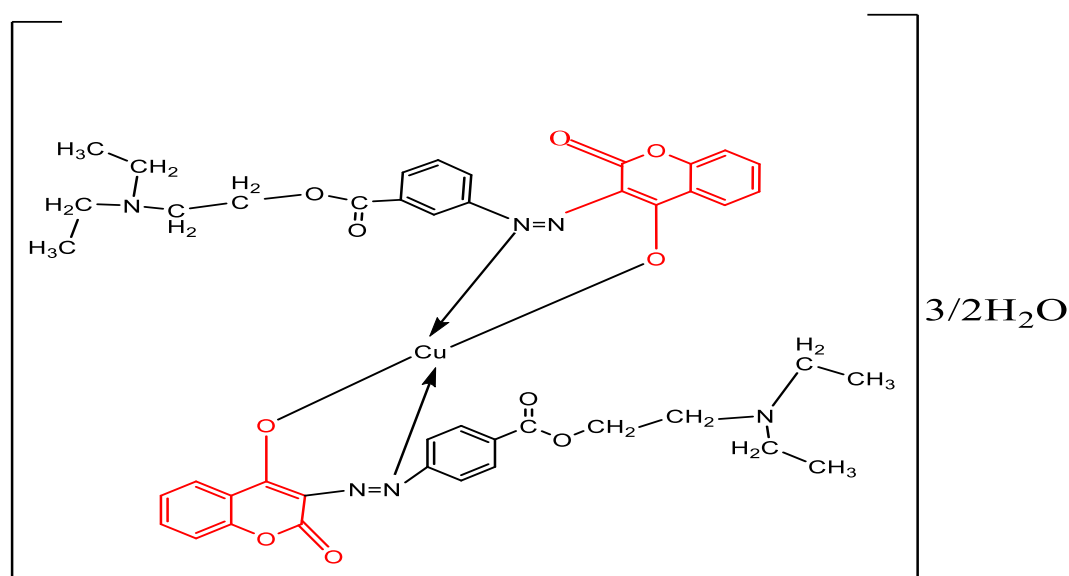
أظهرت قيم العزم المغناطيسي لمعقدات النحاس المحضر لليكاندين الاول والثاني  $T_1$  ,  $T_2$  والمذكورة في الجدول (3-13) وهي 3.6 , 2.4 على التوالي ومن خلال الترتيب الالكتروني للنحاس الثنائي نستنتج انه يحوي على الكترون واحد فقط , اما الزيادة الحاصلة في قيمة العزم المغناطيسي العملي فهذا تفسيره الى وجود مساهمه اوربتالية وهذه الحالة لا تحصل الا عند اعتبار هذه المعقدات هي رباعية السطوح ذات تهجين ( $sp^3$ ) , وهي تتفق مع ما منشور في الأدبيات<sup>(133)</sup> حول معقدات النحاس (II) رباعية التناسق ذات الشكل المربع المستوي<sup>(134)</sup> .

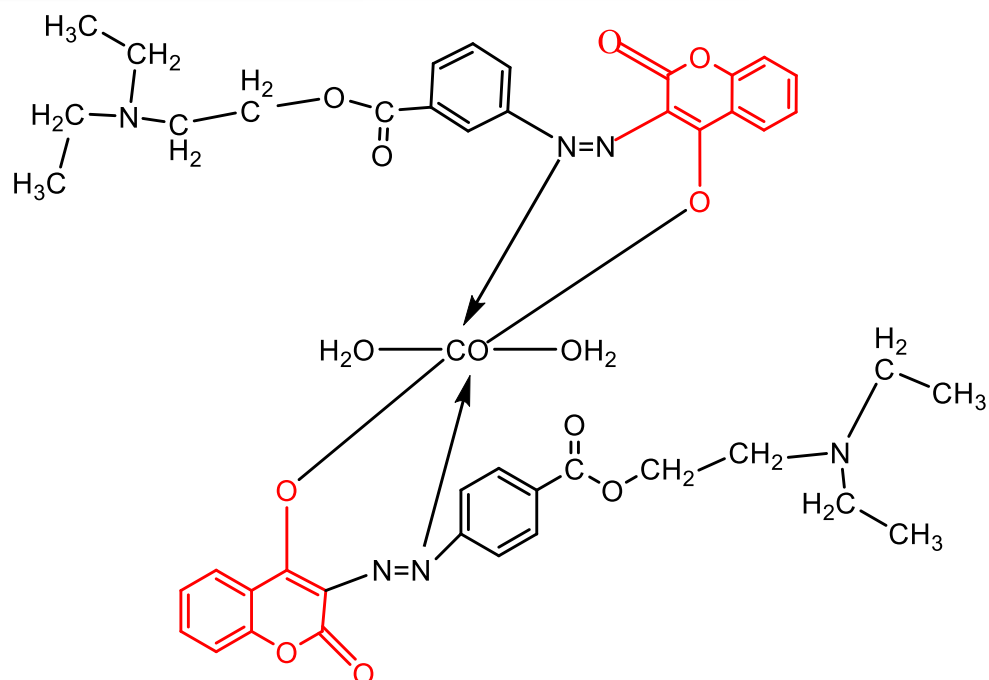
اظهرت قيم العزوم المغناطيسية لمعقدات الكوبلت المحضرة بالنسبة لليكاندين  $T_1$  ,  $T_2$  المحضرة حيث كانت القيم هي (1.85) , (2.2) والتي أظهرت صفات بارامغناطيسية والتي تدل على وجود إلكترون واحد في الغلاف الخارجي للذرة المركزية وهذه النتائج تتفق مع ما هو منشور في الأدبيات حول معقدات الكوبلت<sup>(135)</sup> , وفي هذه الحالة لا يوجد تفسير الا ان نقول ان الليكاندات سلكت مع الكوبلت الثنائي ( $d^7$ ) سلوك الليكاند القوي (برم واطى) وفي هذه الحالة نثبت انه الشكل الهندسي لهذه المعقدات هو ثماني السطوح تهجين ( $sp^3 d^2$ )<sup>(136,135)</sup> لان حالة البرم الواطى 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 المحضرة

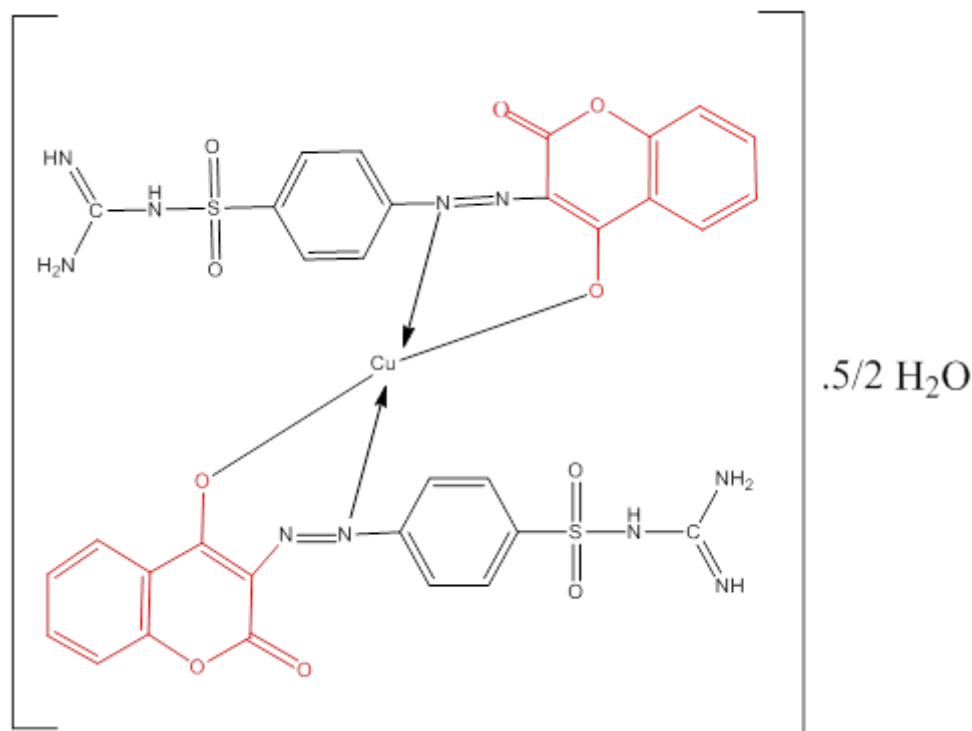
Complex	Mass magnetic susceptibility $X_g.10^{-6}$	Molar magnetic susceptibility $X_m.10^{-6}$	Correct. Factor $D.10^{-6}$	Atomic magnetic susceptibility $X_A.10^{-6}$	Effective magnetic moment $\mu_{eff}$ (B.M.)
$T_1Cu$	5.5	5032.5	-408.77	5440.77	3.6
$T_1Co$	1.8	1638	-408.77	2046.77	2.2
$T_2Cu$	2.7	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 (II) المقترحة تعطي شكل رباعي السطوح وهذا يتطابق مع الادبيات السابقة <sup>(135)</sup> , اما اشكال معقدات الكوبلت المقترحة فهي تعطي شكلا هندسيا هو ثماني السطوح وهذا يتطابق مع الادبيات السابقة <sup>(135)</sup> . وفيما يلي الاشكال (3-19) (3-20) (3-21) (3-22) المتوقعة للمعقدات المحضرة .

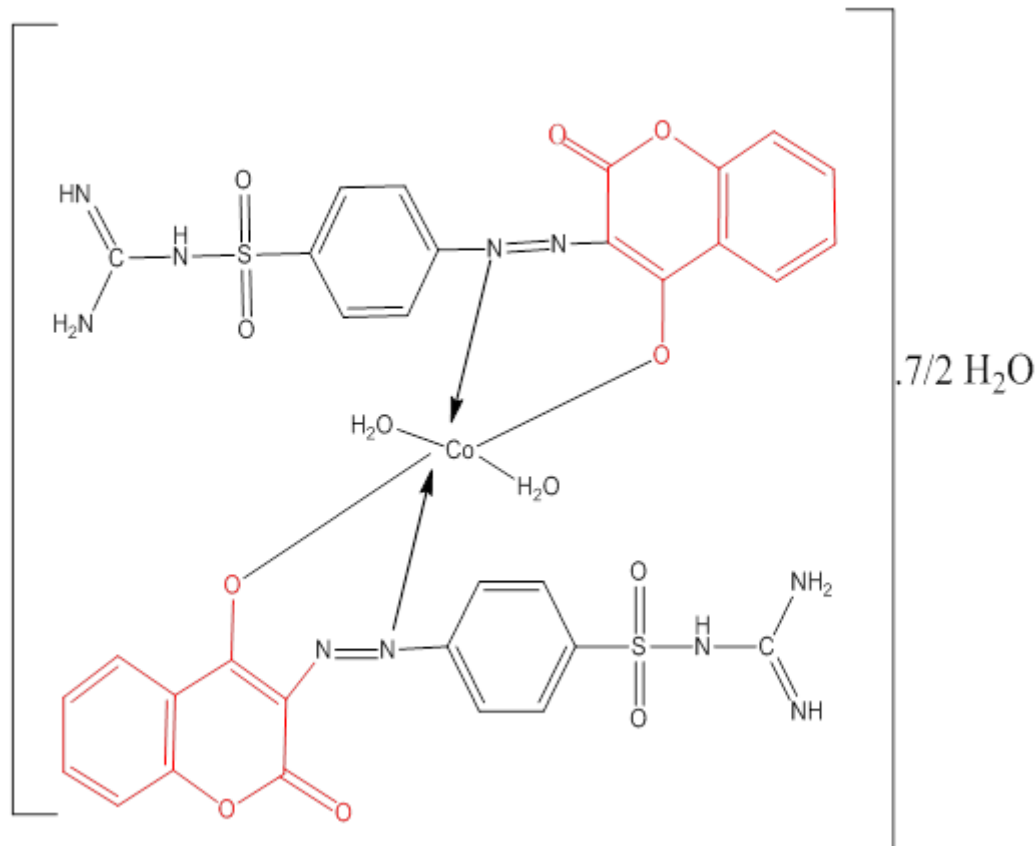
الشكل (3-19) : التركيب المتوقع ( رباعي السطوح ) لمعقد النحاس مع الليكند  $T_1$



الشكل (20-3) : التركيب المتوقع (ثماني السطوح ) لمعقد الكوبلت مع الليكند  $T_1$



الشكل (21-3) : التركيب المتوقع (رباعي السطوح) لمعقد النحاس مع الليكند  $T_2$



الشكل (3-22) : التركيب المتوقع (ثمانى السطوح) لمعقد الكوبلت مع الليكند T<sub>2</sub>

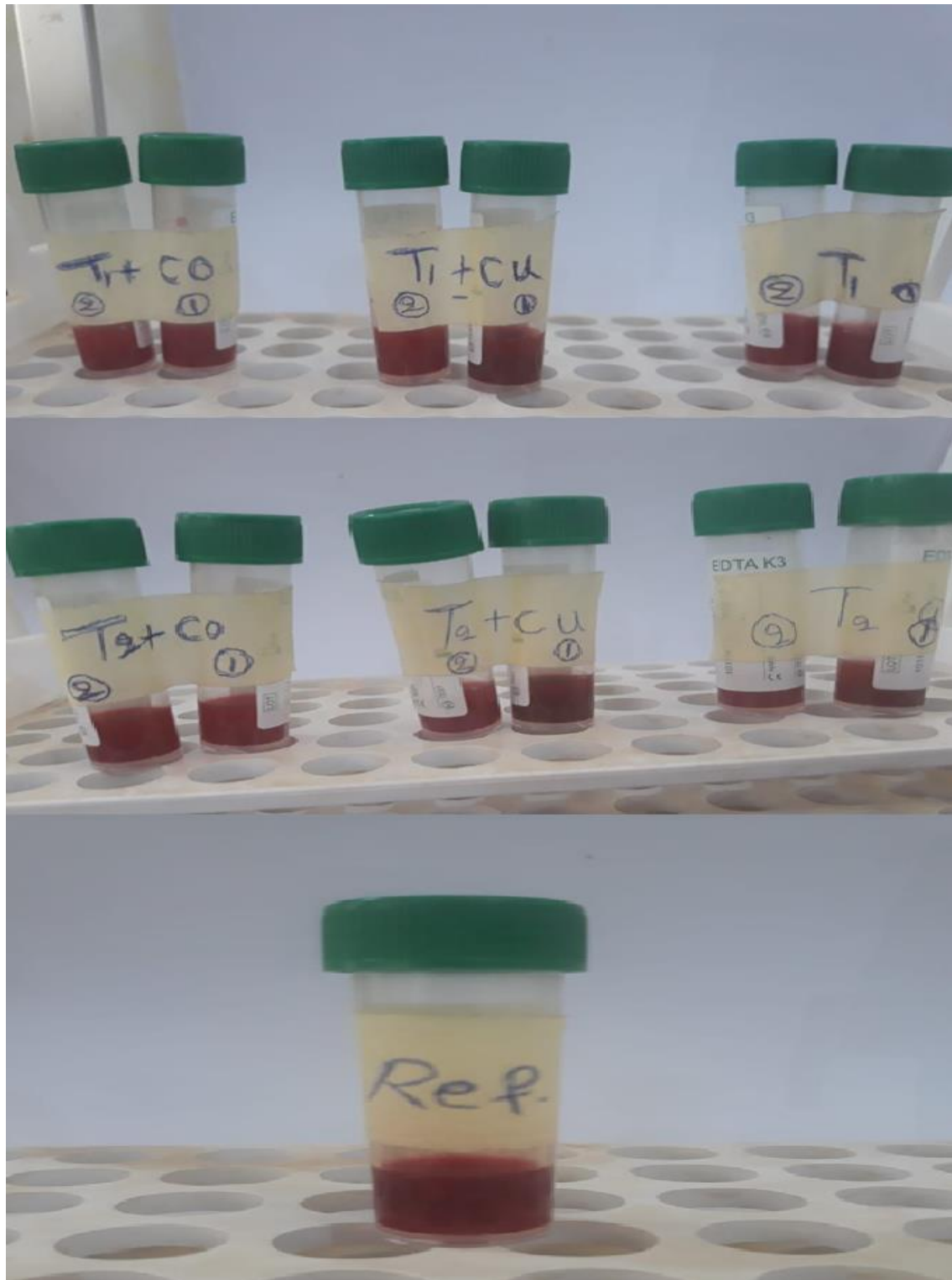
## 2.3 نتائج الفعالية البايولوجية للمركبات المحضرة

### 1.2.3 اختبار السمية الخلوية للمركبات المحضرة

من خلال ملاحظة النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق اختبار سمية هذه المركبات حيث قمنا باختبار الليكاند الاول T<sub>1</sub> ومعقداته ( معقد فلز النحاس مع الليكاند الاول T<sub>1</sub>Cu ومعقد فلز الكوبلت مع الليكاند الاول T<sub>1</sub>) وايضا قمنا باختبار الليكاند الثاني ومعقداته T<sub>2</sub>Co , T<sub>2</sub>Cu 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 تغيير في المحلول الملحي الطبيعي Normal saline وبتراكيز متعددة منها (25 , 50 , 100) pmm اذ لم نلاحظ اي تغيير طرا في شكل او مظهر الدم بعد اوقات حضانة متعددة مثل (10, 30, 60) دقيقة من الحضانة وهذا الاختبار يدل على ان هذه المركبات المحضرة ليس لها صفة تحلل او ترسب لكريات دم الانسان وهذا ان دل على شيء يدل على عدم وجود اي فعالية سمية لهذه المركبات وبالإمكان ان نستخدمها لعلاج بعض الامراض وكمضادات للبكتريا 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 تحليل كريات الدم الحمراء , وكما في الشكل (3-23). اختبار السمية الخلوية لليكاندات المحضرة مع معقداتها .



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

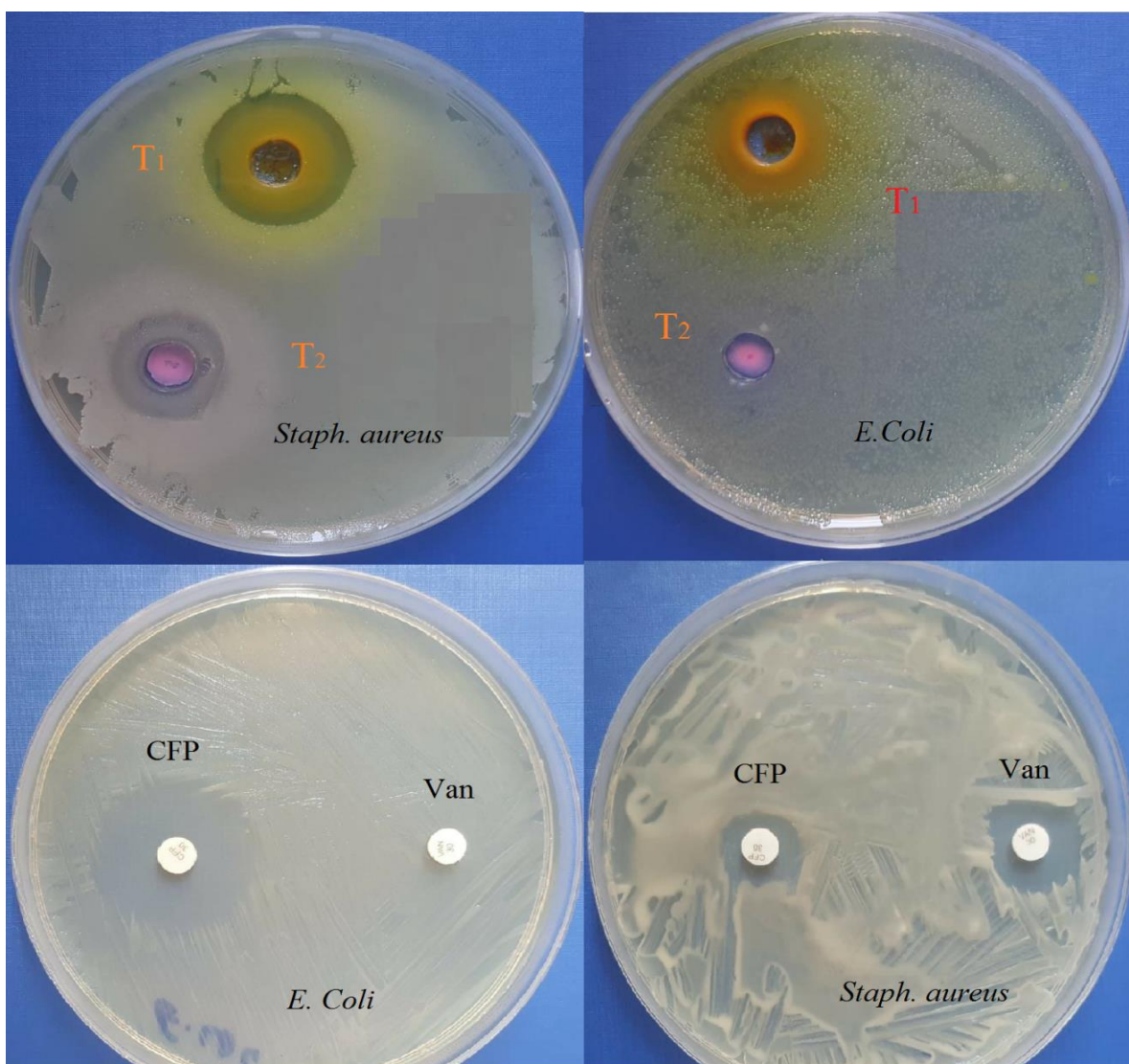
### 2.2.3 نتائج الفعالية البايولوجية لاختبار سمية الليكاند $T_1$ و $T_2$ المحضرة كمضادات لنمو البكتريا من نوع *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus*

لغرض معرفة فعالية الليكاندات ضد نوعين من البكتريا (صبغة كرام السالبة والموجبة) حضرت محاليل هذه الليكاندات بتركيز  $100 \mu\text{g/ml}$  في مذيب DMSO وحضنت الأطباق البكتيرية بعد عمل الثقوب فيها بواسطة الثاقب الفليني بـ  $0.1 \text{ ml}$  من هذه المحاليل في كل ثقب لمدة (24 ساعة) بدرجة حرارة ( $37^\circ\text{C}$ ) بعدها استخرجت من الحاضنة.

اظهرت النتائج ان لهذه الليكاندات فعالية اتجاه البكتريا ذات الصبغة موجبة الشحنة والسالبة , و تبين الليكاند  $T_1$  له فعالية مضادة لنمو وتكاثر البكتريا من نوع *Escherichia coli* (*E. coli*) و *Staphylococcus aureus* (*Staph. aureus*) حيث بلغ قطر منطقة التثبيط ( $19, 22 \text{ mm}$ ) على التوالي , و اظهر الليكاند  $T_2$  فعالية مضادة لنمو وتكاثر البكتريا من نوع *E. coli* حيث بلغ قطر التثبيط  $16 \text{ mm}$  , في حين لم يظهر اي فعالية اتجاه البكتريا من نوع *Staph. aureus* والسبب يعود الى ان هذه البكتريا تمتلك قدرة غير طبيعية على تطوير مقاومة مضادة لأي مضاد حيوي<sup>(137)</sup> , حيث وجد ان هذه البكتريا تمتلك مقاومة اتجاه العديد من المضادات الحيوية المختلفة بسبب التغيرات الجينية المستمرة في الجدار الخلوي الذي يمنحه مقاومة عالية لمعظم المضادات الحيوية مثل لميثيسيلين ، نافسيلين ، أوكساسيلين<sup>(138)</sup> . حيث يمكن اعتقاد ان الليكاند  $T_2$  لم يستطع اختراق الجار الخلوي وتثبيط نموها , وعند مقارنة قيم تثبيط الليكاندات المحضرة مع قيم اقطار التثبيط للمضادات الحيوية Vancomycin (Van) و Cefoperazone (CFP) التي تعتبر عامل سيطرة موجب , وجد ان قيم التثبيط الليكاندات  $T_1$  و  $T_2$  اكبر من قيم التثبيط للمضادات الحيوية اتجاه البكتريا *E. coli* كما موضح في الجدول (3-15) والشكل (3-24) , ولقد اظهرت النتائج كذلك ان الليكاند  $T_2$  له فعالية تثبيط اقل من المضاد الحيوي (CFP) اتجاه البكتريا من نوع *Staph. aureus* , مما يعني ان هذه الليكاندات يمكن اعتبارها كمضادات حيوية ممتازة اتجاه البكتريا السالبة *E. coli* , حيث انها استطاعت اختراق الجدار الخلوي للبكتريا والعمل على تثبيط نموها وتكاثرها على الرغم ان هذه البكتريا تمتلك مقاومة للعديد من المضادات الحيوية بسبب صعوبة اختراق المضادات لجدارها الخلوي وعدم اجتيازها لمضخات التدفق الخاصة بها<sup>(139)</sup> .

جدول (3-10) اقطار التثبيط لليكاندات  $T_1$  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 $\mu$ g/ml	19	22
2	$T_2$	100 $\mu$ g/ml	0	16
3	Ref. Van	100 $\mu$ g/ml	-	14
4	Ref. CFP	100 $\mu$ g/ml	24	12



الشكل (3-24) : فعالية المركبات المحضرة اتجاه البكتريا

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

ان مصطلح كلمة السرطان هو مصطلح يطلق بصورة عامة على مجموعة كبيرة من الأمراض التي يمكن أن تصيب أي جزء من الجسم، وهناك مصطلحات أخرى ممكن ان تستخدم مثل الأورام الخبيثة والتنشؤات. واهم ما يميز السرطان التولد السريع لخلايا شاذة تنمو خارج نطاق حدودها المعتادة وبإمكانها أن تغزو بعد ذلك أجزاء مجاورة من الجسم وتنتشر في أعضاء أخرى منه؛ وتُطلق على العملية الأخيرة تسمية النقيلة، وتمثل النقائل 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 التقليل من نسبة الوفيات لسرطان الثدي من خلال الكشف المبكر للمرض وتزويد المصابين بقدر كافي من الوعي والوقاية<sup>(140)</sup>.

وتحرص منظمة الصحة العالمية على تصنيف 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. ويقترن تراكم مخاطر الإصابة بالسرطان بميل فعالية آليات إصلاح الخلايا إلى الاضمحلال كلما تقدم الشخص في السن<sup>(141)</sup>.

عوامل خطر الإصابة بالسرطان بأنواعه :

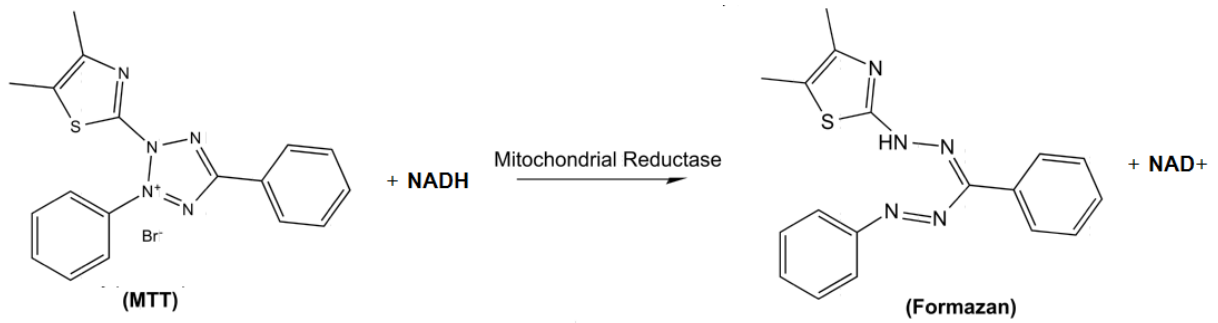
- 1- تعاطي التبغ والكحول واتباع نظام غذائي غير صحي وقلة النشاط البدني وتلوث الهواء من عوامل الخطر الرئيسية للإصابة بالسرطان (وغيره من الأمراض غير السارية) .
- 2- بعض الالتهابات المزمنة التي تمثل عوامل خطر للإصابة بالسرطان؛ وهي مشكلة بارزة تحديداً في البلدان المنخفضة الدخل والمتوسطة الدخل. وقد نجمت نسبة 13% تقريباً من أنواع السرطان التي سُخِّصت في عام 2018 على نطاق العالم عن الإصابة بعدوى مسرطنة، ومنها جرثومة الملوية البوابية وفيروس الورم الحليمي البشري وفيروس التهاب الكبد B وC وفيروس إبشتاين-بار<sup>(142)</sup>.

لا غنى عن التشخيص الصحيح للسرطان لعلاجيه كما ينبغي وبفعالية لأن كل نوع من أنواعه يتطلب مقررأ 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 مبكراً وتُعالج وفقاً لأفضل الممارسات. كما ترتفع معدلات الشفاء من بعض أنواع السرطان، مثل أورام القنوات المنوية الخصوية وشتى أنواع سرطان الدم وأورام الغدد اللمفاوية التي تصيب الأطفال، إذا زُوِد مرضاها بالعلاج المناسب، حتى في حال انتشار الخلايا السرطنة في أجزاء أخرى من الجسم.

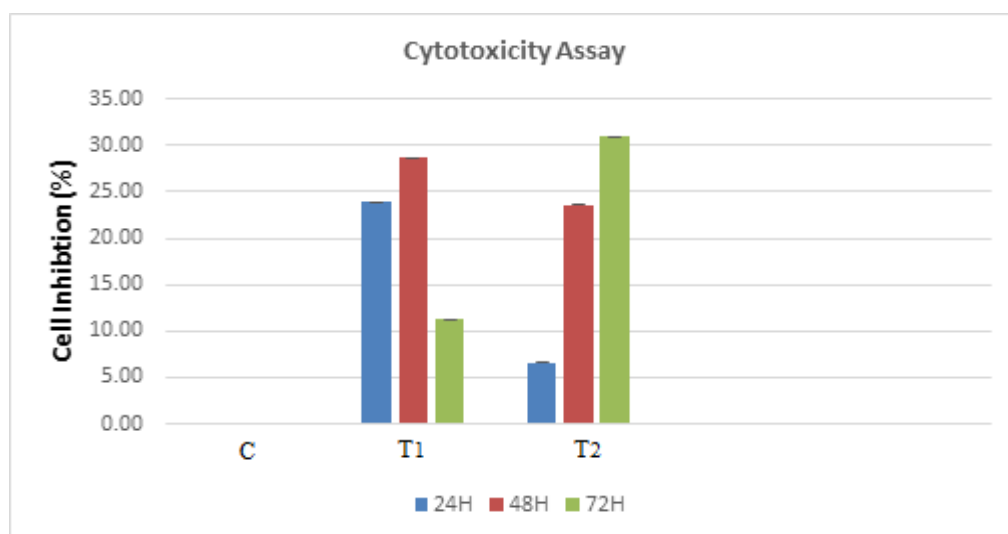
يعتبر قياس MTT احد اكثر القياسات اللونية لتقييم السمية الخلوية أو قابلية الخلية للحياة <sup>(141)</sup>. حيث يستعمل المركب 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide والذي يرمز له MTT (Methyl Thiazol Tetrazolium) و هو عبارة عن مركب موجب الشحنة يمكنه اختراق خلايا حقيقية النواة ويعكس نشاطها الخلوي , حيث يتم اختزال MTT بواسطة NADH أو جزيئات الاختزال الأخرى عن طريق نقل الإلكترون اليه ليتكون بعدها Formazan بحسب الشكل (25-3) الذي يوضح ميكانيكية تحويل MTT الى Formazan , أنَّ الفورمازان Formazan مركب غير قابل للذوبان الذي يتراكم داخل سطح الخلايا وخارجها و يعكس كثافة الخلية قابلة للحياة لأنَّ الخلايا الميتة تفتقر إلى النشاط الأيضي لتحويل MTT إلى الفورمازان <sup>(143)</sup>.



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

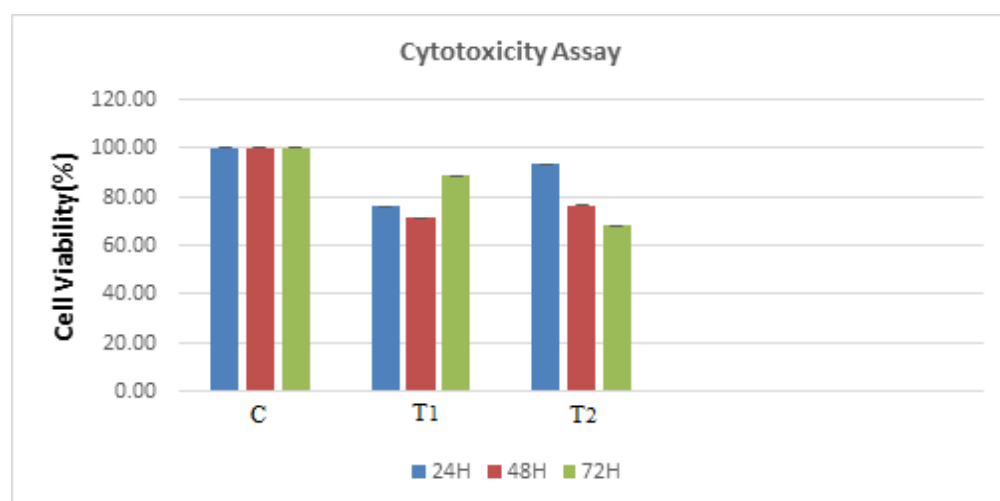
تم تعيين تأثير الليكاندات ( $T_1, T_2$ ) المحضرة على نمو خلايا سرطان الثدي البشري MCF-7 من خلال قياس نسبة الخلايا السرطانية التي تثبطها هذه الليكاندات باستعمال فحص MTT assay , عوملت الخلايا السرطانية للثدي MCF-7 بتركيز من الليكاندات ( $T_1, T_2$ ) المحضرة وأظهرت نتائج فحص MTT أنَّ هذه الليكاندات خفضت من قابلية النمو والتكاثر للخلايا السرطانية المعاملة بطريقة تعتمد على مدة التعريض, حيث بلغت نسبة الخلايا السرطانية المثبطة والمعرضة لليكاند  $T_1$  (23.849 , 28.652 , 11.273 %) خلال فترة (72,48,24) ساعة , و بلغت نسبة الخلايا السرطانية المثبطة والمعرضة لليكاند  $T_2$  (6.555 , 23.556 ,

31.876 % ) خلال فترة (72,48,24) ساعة , وكما موضح في الشكل (3-26) الذي يوضح نسبة التثبيط لليكاندات المحضرة .



الشكل (3-26) : مخطط نسبة خلايا سرطان الثدي MCF-7 المثبطة و المعرضة لليكاندات (T<sub>1</sub>,T<sub>2</sub>) المحضرة

اما نسبة الخلايا السرطانية الحية والمعرضة لليكاند T<sub>1</sub> بلغت (76.151 , 71.348 , 88.727 % ) 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 لليكاند T<sub>2</sub> (93.445 , 76.444 , 68.124 % ) خلال فترة (72,48,24) ساعة , وكما موضح في الشكل (3-27) الذي يوضح نسبة خلايا السرطانية الحية و المعرضة لليكاندات المحضرة .



الشكل (3-27) : مخطط نسبة خلايا سرطان الثدي MCF-7 الحية و المعرضة لليكاندات (T<sub>1</sub>,T<sub>2</sub>) المحضرة

يلاحظ من خلال النتائج التي سبقنا ان الليكاند  $T_2$  له فعالية تثبيط اعلى من الليكاند  $T_1$  اتجاه خلايا سرطان الثدي البشري MCF-7 مع زيادة فترة التعريض الى 72 ساعة , مما يعني قدرة هذا الليكاند 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 كليكندات في تحضير معقدات النحاس والكوبلت ثنائية التكافؤ مع كل من الليكند الاول (T1) والليكند الثاني (T2) التناسقية المحتوية.
- 3- من خلال وسائل التشخيص المختلفة مثل C.H.N و I.R و  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  ومطيافية 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 الأزو البعيدة عن الحلقة من جهة اخرى .
- 4- من خلال دراسة الامتصاص الذري اللهي وقياس الامتصاصية المولارية للمعقدات المحضرة تبين أن نسب تفاعل الليكند مع الفلز هي 1:2 و ان المعقدات المحضرة كانت غير الكتروليتية .
- 5- من خلال دراسة الخواص المغناطيسية للمعقدات المحضرة وجد أن جميع المعقدات تمتلك صفات بارامغناطيسية .
- 6- من خلال الدراسات المختلفة التي أجريت أقترح بان العدد التناسقي لجميع المعقدات المحضرة هو أربعة ومن ثم إمكانية أن تمتلك هذه المعقدات الشكل الهندسي المربع المستوي او رباعي السطوح.
- 7- الجزء التطبيقي الحياتي تضمن : دراسة الفعالية البايولوجية لمركبات الازو المحضرة في قابلية امتلاكها فعالية ضد نمو نوعين من البكتريا من خلال مقارنتها بمرجعين فعالين ضد هذه البكتريا وهما Vancomycin و Cefoperazon , ودراسة سمية المركبات المحضرة ذات الفعالية البايولوجية 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 نظرا لأهميتها في كثير من المجالات.
- 2- تحضير معقدات تناسقية أخرى بالاعتماد على ليكاندات مركبات الازو المحضرة وبعض أيونات العناصر الانتقالية الأخرى ذات التكافؤ الثلاثي.
- 3- دراسة ثوابت التكوين والدوال الترموديناميكية لمعقدات اصباغ الازو المحضرة.
- 4- إجراء دراسة تشخيصية تكميلية للمعقدات المحضرة مثل دراسة حيود الأشعة السينية لإثبات الهيئة الفراغية والشكل الهندسي لهذه المعقدات.
- 5- اختبار فعالية ليكاندات اصباغ الازو المحضرة 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. Srivastava, **Stability and Applications of Coordination Compounds**, Intechopen (July 8, 2020)
- 3- M. Jeburr; **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. March and M.B. Smith; "**March's Advanced Organic Chemistry**", **6<sup>th</sup> 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 Colorants**" April (2009).
- 10- P.B. Makedonski, H.H. Johannes, J. Wichem, 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. Khdul, 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. Chandravadevelu, and P. Senniappan; **Int. J. Res Pharm. Chem.**, **1** (4), p. 1082-1086, (2011)
- 15.N. M. Aljamali., "**International Journal of Innovations in Scientific Engineering**". 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 Aleksandrak, D Moszyński, E Mijowska., **Journal of Colloid and 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..Rappoport ; “**The Chemistry of Anilines part I** “ ., publication Wiley , 1<sup>st</sup> 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 EngineeringCMBEBIH** ., IFMBE Proceedings, ., 581-587 ( 2019 )

- 31.. A.Eriksson ; PhD.Thesis., **Uppsala 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.Khairi ; "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.Namigozor, 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. AbaSiekong, **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-Khuzai, **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. lhan, and H. I. brahim , **Spectroscopy Letters**, 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.Natural 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., **Spectrometricl**(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 Chemisty and Appli- cations**, **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).

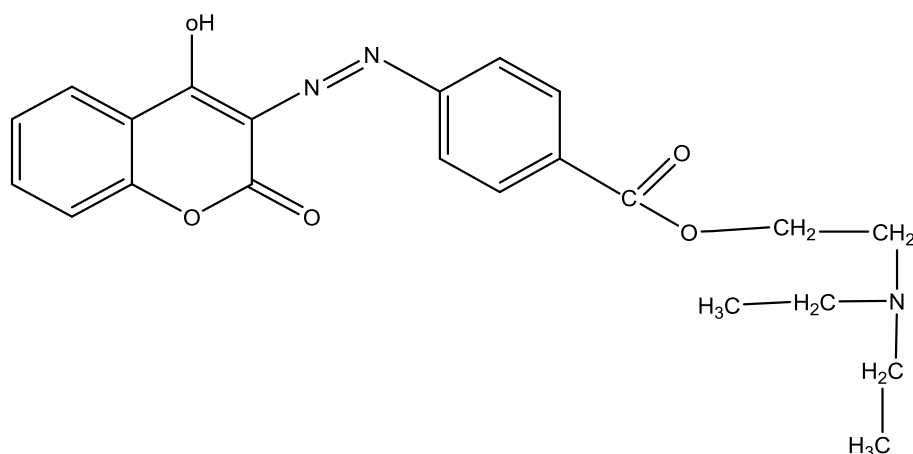
129. M.S.Masoud , A.E.Ali , S.S.Haggag , and N.M.Nasr, *Spec. Chim. Acta*, 120, 505, (2014).
130. Geetha k. and Lakshmi S., *Res. j. chem. Sci.*, 4, (3), 68-75 ;(2014) .
- 131- H.P. Elbrahim, J.S. Hadi, A.A. Almayah, Z. Bolondnazar and A.G. Swadi, *Bioorganic and medicinal chemistry*, 24, 1121-1131(2016).
- 132- R.S.Macomber; "*A Complete Introduction to Modern NMR-Spectroscopy*" John Wiley and Sons, Inc., Canada, (1998).
- 133- - S. I. Orysyka, L. N. Rybachuka, V. I. Pekhnyoa, and V. V. Orysyk, *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, J., *Environmental microbiology*, 17(4), 913-930. (2015).
138. Bush K, Bradford PA.  $\beta$ -lactams and  $\beta$ -lactamase inhibitors: an overview. . *Cold Spring Harb Perspect 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).

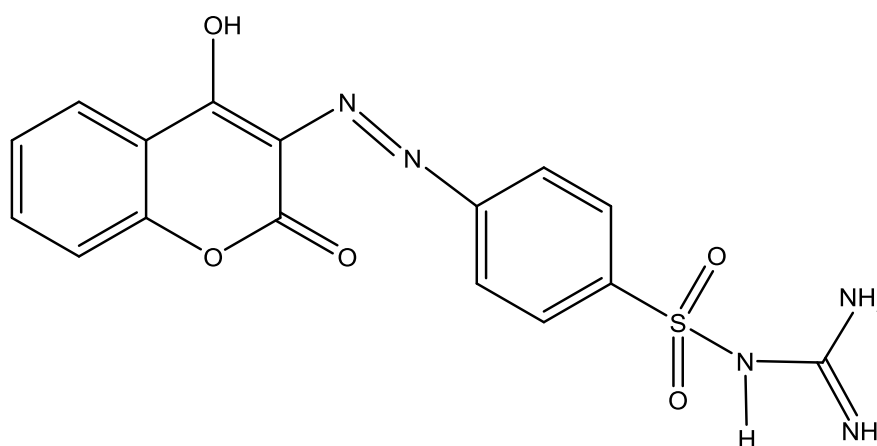
## Summary

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 coumarine) 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*-tolyldiazenyl)-2*H*-chromen-2-one 3-(diethylamino)propyl formate



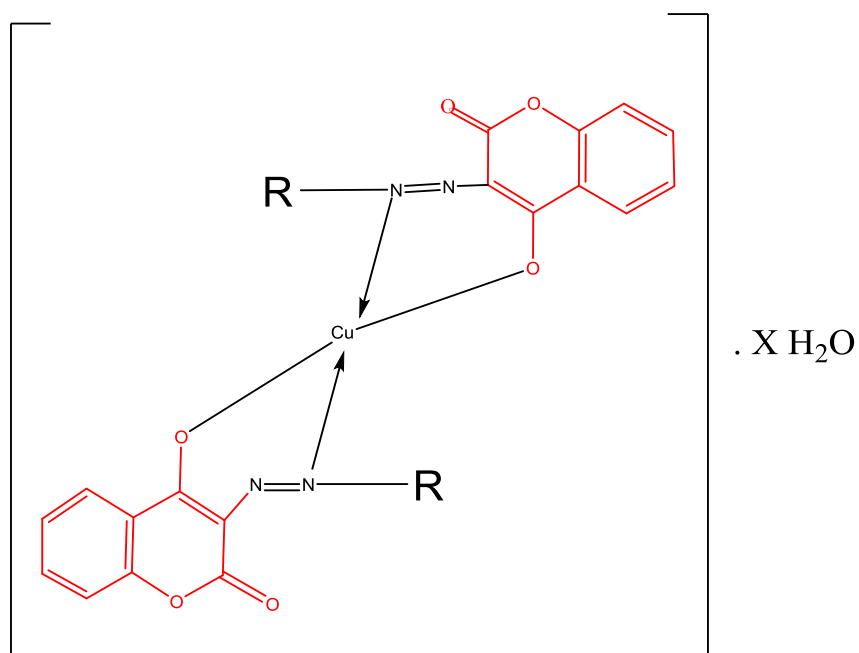
*N*-carbamimidoyl-4-((4-hydroxy-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)diazenyl)benzenesulfonamide

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 <sup>13</sup>C-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.

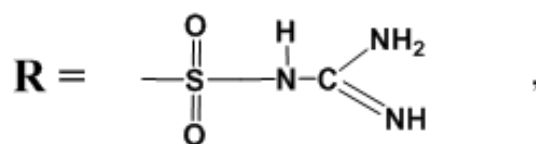
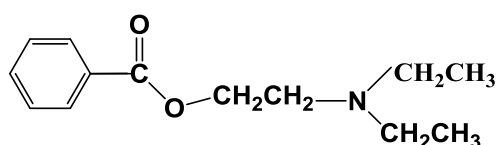
The complexes were also diagnosed as calculating the ratio of moles of ligands first and then calculating the ratio of moles of metal, and the coordination behavior of these ligands with copper and cobalt metals was studied. These complexes were diagnosed using IR spectra technique, where the readings 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<sup>-1</sup>, 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

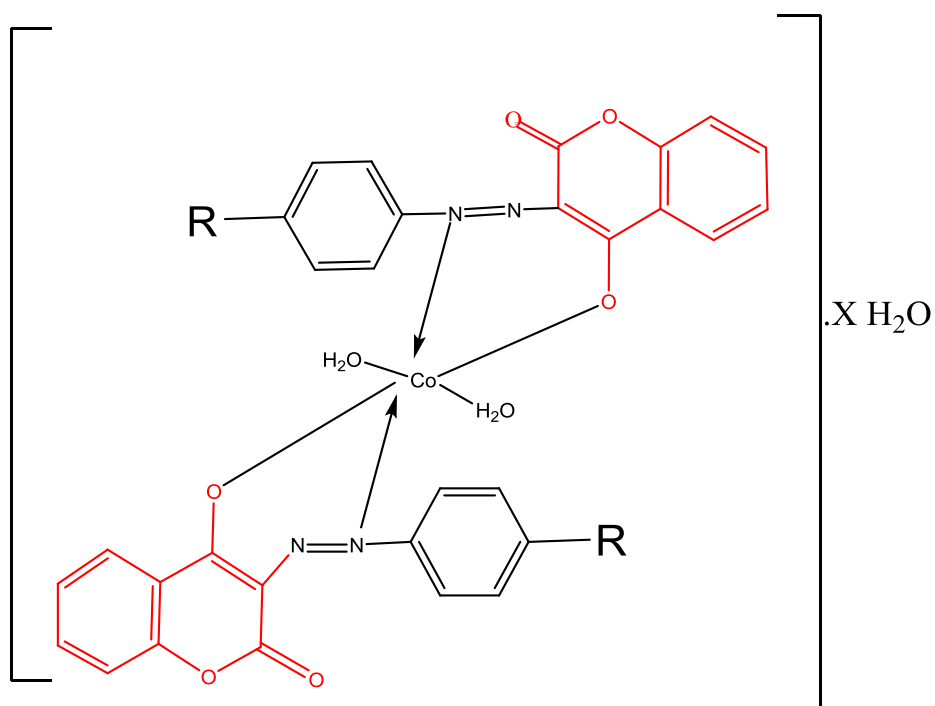
complexes so that each thermal decomposition process. It is at the same time the process of losing part of the complex structure, and the electrical conductivity technique, which showed that not all metallic complexes possess the ionic character. The study included evaluating the magnetic properties 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.



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

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.**



الفصل الأول

المقدمة

# الفصل الثاني

## مبادئ العمل

### وكل إنشائه

الفصل الثالث

النسب والمناقب

المطارد

الحمد لله

الاستنتاجات

والنوصيات

summary