Repulic of iraq

Ministry of Higher Education and

Scientific Research

Prapration, Identification and Biological Activity Studies of some Transition metal Complexes with New Azo-Schiff Base Ligands Derived from Benzimidazole

A Thesis

Submitted to the Council of the College of science In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of the M.Sc. in Chemistry

By

Haider Mohammed Hessoon

B. Sc .Chemistry 1995

Supervised by

Prof. Dr.
Khalid J.Al-Adilee

1436 A.H

Shawal

2015
A.D

إقرار المشرف على الرسالة

أُقر أنَ الرسالة الموسومة ب(تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض معقدات العناصر الانتقالية مع ليكاندي ازو-قاعدة شف الجديدين والمشتقة من

البنزاميدازول) قد اشرفت عليها في كلية العلوم بجامعة القادسية وهي جزء من متطلبات درجة الماجستير علوم في الكيمياء تخصص الكيمياء اللاعضوية

التوقيع:

المشرف:د:خالد جواد كاظم العادلي

المرتبة العلمية:أستاذ

العنوان :جامعة القادسية/عميد كلية التربية

التاريخ: 29/ 7 / 2015

اقرار رئيس القسم/مقرر الدراسات العليا

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف ارشح هذه الرسالة للمناقشة

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم:د.فائق فتح الله كرم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ:29 / 7 / 2015

اقرار المقوم اللغوي

أشـهد أن رسـالة الماجستير الموسومة ب (تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيويـة لبعض معقدات العناصـــر الانتقالية مع ليكاندي ازو-قاعدة شـــف الجديدين والمشـــتقة من البنزاميدازول) للطالب حيدر محمد حســـون قد راجعتها لغويا" وهي مؤهلة للمناقشة.

التوقيع :

الاســـم :د.عقيل عكموش عبد

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان :جامعة القادسية/كلية التربية/ قسم اللغة العربية

التاريخ : / / 2015

اقرار المقوم العلمي

أشـهد أن رسـالة الماجستير الموسومة ب (تحضـير وتشـخيص ودراسـة الفعالية الحيوية لبعض معقدات العناصـر الانتقالية مع ليكاندي ازو-قاعدة شف غير متجانسي الحلقة الجديدين والمشتقة من البنزاميدازول) للطالب حيدر محمد حسون قد قومتها علميا" .

التوقيع :

الاســـم :د.عاشور حمود داوود

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : الجامعة المستنصرية/كلية الصيدلة

التاريخ : / / 2015

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن اعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة ب(تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض معقدات العناصر الانتقالية مع ليكاندي ازو-قاعدة شف الجديدين والمشتقة من البنزاميدازول)وناقشنا الطالب (حيدر محمد حسون)في محتوياتها بتاريخ 6 / 10 /2015 وهي جدير بالقبول درجة الماجستير في علوم الكيمياء تخصص الكيمياء اللاعضوية وبدرجة(امتياز) .

رئيس اللجنة	**عضو اللجنة**
التوقيع :	**التوقيع :**
الاسم : أ.د.احمد ثابت نعمان	**الاسم :أ.م.د.عزت حسين زمام**
المرتبة العلمية : استاذ	**المرتبة العلمية : استاذ مساعد**
العنوان : جامعة بغداد/كلية التربية للعلوم الصرفة	**العنوان : جامعة الكوفة/كلية العلوم**
التاريخ : / /	**التاريخ : / /**

عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : أ.م.د.مسلم حسن محمد

المرتبة العلمية :استاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية/ كلية التربية

التاريخ : / /

عضو اللجنة(المشرف)

التوقيع :

الاسم :أ.د. خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ : / /

اقرار مجلس الكلية

اجتمع مجلس كلية العلوم بجلسته .....المنعقدة في / /2015وقرر منحه شهادة الماجستير في علوم الكيمياء تخصص الكيمياء اللاعضوية.

التوقيع :

الاسم :أ.م.د.عبد الامير سمير سعدون

المرتبة العلمية : أستاذ **مساعد**

العنوان : عميد كلية العلوم /جامعة القادسية

التاريخ : / / 2015

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير ليكاندي آزو- آزوميثين غير متجانسي الحلقة وهما 2-((E)-(-H1بنزول[d]اميدازول-2-يل)دايزنل)-5- ((E) -4-ثنائي مثيل امينو) بنزلدين امينو)فينول (BIADMebP) و2-((E)-(H1-بنزو[d] اميدازول-2-يل)دايزنل) -5- ((E) -4-كلورو فنيل امينو) مثيل)فينول (BIACMebP), والمشتقان من البنزاميدازول وبطرق عمل مختلفة حيث تم الحصول على أولهما (BIADMebP) بخطوتين تضمنت الخطوة الاولى عملية الازوتة والازدواج وتحضير مركب الازو

(BIAAP) اما الخطوة الثانية وهو تحضير ليكاند ازو- قاعدة شف (BIADMebP) من خلال تفاعل تكثيفي بين 4-4 ثنائي مثيل امينو بنزلديهايد ومايكافئها موليا (1:1)من مركب الازو (BIAAP) المحضر في الخطوة الاولى, وجرى تشخيص المركبين المحضرين في اعلاه بالوسائل التحليلية و الطيفية المتيسرة تمهيداً لتحضير معقداته الفلزية.

وعلى العكس من الطريقة الأولى فقد ضمت الطريقة الثانية في طياتها خطوتين تضمنت الخطوة الاولى تحضير قاعدة شف (CBAP) من خلال تفاعل تكثيفي بين المركب 4 –كلورو بنزلديهايد وما يكافئه موليا (1:1) من 3-امينو فينول اما الخطوة الثانية هي عملية الأزوتة والإزدواج للحصول على ليكاند الازو - قاعدة شف (BIACMebp) والذي شخص بالوسائل التحليلية والطيفية المتيسرة تمهيدا لتحضير معقداته الفلزية ايضا.

حضرت ستة معقدات كيليتية جديدة لكل من الليكاندين مع أيونات كل من الكوبلت والنيكل والنحاس والخارصين والبلاديوم ثنائية التكافؤ والبلاتين رباعي التكافؤ جراء مفاعلة محاليل كلوريداتها مع المحلول الكحولي لكل ليكاند على حدة وشخصت ليكاندي الآزو- آزوميثين الجديدتين (BIADMebP) و(BIACMebP) والمعقدات الكيليتية المشتقة منهما بوساطة التقنيات التحليلية والطيفية المتيسرة مثل التحليل الذري الدقيق للعناصر(C.H.N) وحساب نسبة الفلز في معقده وتسجيل أطياف كل من الأشعة فوق البنفسجية - المرئية , (UV-Vis)–واطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الكتلة (Mass spetra) وطيف بروتون النووي المغناطيسي(^{1}H-NMR) والتوصيل الكهربائي المولاري لمحاليل المركبات التناسقية في مذيب ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت DMSO وعند التركيز ($1x10^{-3}$) مولاري في درجة حرارة الغرفة ولكل معقد.و تمت دراسة تأثير المذيب على الليكاندين المحضرين وإستقرارية المعقدات المحضرة مع مرور الزمن بدءاً من لحظة مفاعلة محلول الأيون الفلزي مع محلول الليكاند وحتى 180دقيقة وكذلك حسبت ثوابت الإستقرارية لهذه المعقدات طيفياً باستخدام الأشعة فوق البنفسجية – المرئية وقد دلت كافة النتائج أن تلك المعقدات تملك إستقرارية عالية مضافاً الى ذلك قيست الحساسية المغناطيسية لتلك المعقدات في حالتها الصلبة.

من خلال النتائج التي تم التوصل إليها فقد تم إقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات الكليتية والتي تبين من خلالها ان ليكاندي الازو-ازو ميثين والمشتقان من البنزاميدازول قيد الدراسة تسلك كليكاندات ثلاثية السن حيث تم التناسق من خلال ذرة نيتروجين حلقة البنزاميدازول (N3) ونيتروجين مجموعة الآزو البعيدة عن الحلقه غير المتجانسه واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل للحلقة وبنسب مولية [فلز: ليكاند] مختلفة فقد بلغت

هذه النسب[1-2] بالنسبة لمعقدات الكوبلت والنيكل والنحاس والخارصين والبلاتين رباعي التكافؤ مع الليكاندين (BIADMebP) و(BIACMebP) وكان الشكل الهندسي المقترح هو ثماني السطوح في حين بلغت النسب[1-1] لمعقد البلاديوم ثنائي التكافؤ وكان الشكل الهندسي المقترح هو مربع مستوي مع كلا الليكاندين المحضرين قيد الدراسة. كذلك تضمن البحث دراسة التأثير الحيوي لهذين الليكاندين ومعقداتهما الفلزية في نمو نوعين من البكتريا ونوعين من الفطريات المرضية باستخدام المذيب DMF وتقنية الانتشار على وسط الأكار كمضادات للبكتريا *Staphylococcus aureuses* ممثلة عن البكتريا الموجبة لصيغة كرام (Gram positive Bacteria) وبكتريا *Escherichia coli* ممثلة عن البكتريا السالبة لصيغة كرام (Gram Negative Bacteria) ومضادات للفظريات المرضية *Candida albicans* و *Aspergillus niger* المسببات للكثير من الامراض الشائعة .

وقد وجد أن لهذين الليكاندين ومعقداتهما الفلزية فعاليه حيوية متباينة كمضادات في تثبيط نمو البكتريا والفطريات وقد أتضح من الدراسة ان المعقدات الفلزية المحضرة ذات فعاليات حيوية أعلى مما لليكاندات المشتقة منها وعند مقارنتها مع الادوية Cephalexin و Fluconazole تبين امكانية استخدامهما كادوية في مجال الطب.

فهرس المحتويات

التسلسل	العنوان	الصفحة
	الخلاصة	i
	قائمة المحتويات	iii
	فهرس الجداول	viii
	فهرس الاشكال	x
	فهرس المخططات	xiv
	الرموز والمختصرات	xiv
	الفصل الأول / المقدمة	

1	المقدمة	2
1-1	مقدمة عامة	2
2-1	مركبات الآزو	3
1-2-1	مركبات الازو متجانسة الحلقة	4
2-2-1	مركبات الازو غير متجانسة الحلقة	5
3-1	طرائق تناسق ليكاندات الازو اميدازول والاميدازوليل ازو	6
1-3-1	ليكاندات احادية المخلب	7
2-3-1	ليكاندات ثنائية المخلب	7
3-3-1	ليكاندات ثلاثية المخلب	9
4-3-1	ليكاندات رباعية المخلب	10
4-1	1تحضير مركبات الازو وبعض استخداماتها	11
5-1	قواعد شف	15
6-1	بعض طرائق تحضير قواعد شف	16
7-1	معقدات شف تبعا للمواقع المانحة	18
1-7-1	معقدات قواعد شف احادية المخلب	18
2-7-1	معقدات قواعد شف ثنائية المخلب	19
3-7-1	معقدات قواعد شف ثلاثية المخلب	19
4-7-1	معقدات قواعد شف رباعية المخلب	20
5-7-1	معقدات قواعد شف متعددة المخالب	20
8-1	البنزإميدازول	21
9-1	بعض طرائق تحضير البنزميدازول وبعض مشتقاته	22
10-1	ليكاندات الازو –ازو ميثين وطرائق تحضيرها	25
11-1	طرائق تناسق ليكاندات الازو ميثين	30
1-11-1	التناسق عن طريق مجموعة الازو الجسرية	30
2-11-1	التناسق عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الازوميثين	31
3-11-1	التناسق عن طريق ذرتي نيتروجين مجموعتي الازو والازوميثين	33
12-1	بعض استخدامات ليكاندات الازو- ازو ميثين ومعقداتها الفلزية	34
13-1	الفعالية البايولوجية	37
14-1	الهدف من البحث	40
	الفصل الثانى/الجزء العملى	
2	الجزء العملي	42
1-2	المواد المستعملة	42
2-2	الاجهزة المستعملة	43
3-2	تحضير الليكاندين	45
1-3-2	تحضير المركب 2-[-2 -(بنزاميدازوليل)ازو]-3-امينو فينول	46

2-3-2	2-((E)-(H1-بنزول[d]اميدازول-2-يل)دايزنل)-4- ((E) -4-ثنائي مثيل امينو) بنزلدين امينو)فينول	47
3-3-2	تحضير المركب 3-(4-كلوروبنزلدين امينو) فينول (CBAP)	48
4-3-2	تحضير الليكاند 2-((E)-(H1-بنزو[d] اميدازول-2-يل)دايزنل) ((E)-4- -4-كلورو فنيل امينو) مثيل)فينول	48
4-2	تحضير المحاليل المنظمة	49
5-2	تحضير محاليل املاح الفلزات	49
6-2	تحضير محاليل الليكاندين	50
7-2	تحضير محاليل القياس الطيفي	50
8-2	النسبة المولية	50
9-2	تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعقدات الفلزية	50
10-2	تحضير المعقدات الفلزية الصلبة	51
1-10-2	2-((E)-(H1-بنزول[d]اميدازول-2-يل)دايزنل)-4- ((E) -4-ثنائي مثيل امينو) بنزلدين امينو)فينول	51
2.10.2	تحضير معقدات الليكاند 2-((E)-(H1-بنزو[d] اميدازول-2-يل)دايزنيل) -4- ((E)-4-كلورو فنيل امينو) مثيل)فينول (BIACMebp)	53
11-2	دراسة استقرارية محاليل المعقدات الصلبة	56
12-2	القياسات الطيفية للمعقدات	56
13-2	قياسات التوصيلية المولارية	56
14-2	الحساسية المغناطيسية	57
15-2	دراسة تأثير المذيب	57
16-2	الفعاليةالبايولوجية	57
1-16-2	تحضير الوسط الزرعي	58
2-16-2	تحضير المحاليل	58

3-16-2	طريقة المعالجة	58
	الفصل الثالث / القسم الاول:- النتائج والمناقشة	
	تمهيد	61
1-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR لمركب 2 -[2- (بنزاميدازوليل)ازو]-3-امينو فينول(BIAAP)	62
2-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR لليكاند -((E)- 2(-H1-بنزول[d]اميدازول-2-يل)دايزنل)-4- ((E) -4-ثنائي مثيل امينو) بنزلدين امينو)فينول:- (BIADMebp)	63
3-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR لمعقد النيكل (II) [Ni (L)$_2$].H_2O	64
4-3	طيف الكتلة لمركب الازو- (BIAAP)	66
5-3	طيف الكتلة لليكاند الازو-ازو ميثين (BIADMebp)	68
6-3	طيف الكتلة لمعقد البلاديوم(II) [Pd(L)Cl].H_2O	71
7-3	دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى	73
1-7-3	أختيار أملاح الفلزات Metal salts selection	74
2-7-3	أختيار المحلول الدارىء Buffer solution selection	74
3-7-3	تحديد التراكيز الفضلى determination Optimum concentration	74
4-7-3	تحديد نسبة الفلز:الليكاند Determination of Metal:Ligand Ratio	76
8-3	دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية Stability study of metal complexes solutions	78

1-8-3	تـأثيــر الزمــن Time effect	78
2-8-3	حسـاب ثابــت الاستقراريــة Calculation of stability constant	81
3-8-3	دراسة تاثير المذيب Study the effect of the solvent	83
9-3	تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (BIADMebp) Preparation of solid complexes for ligand (BIADMebp)	84
10-3	التحليل الكمي الدقيق للعناصر C.H.N Elemental Analysis	85
11-3	قياسات التوصيلية المولارية conductivity measurments molar	86
12-3	قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic susceptibility measurements	88
13-3	الأطياف الإلكترونية Electronic spectra	90
14-3	أطياف الأشعة تحت الحمراء: Infrared spectra	99
15-3	الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات الفلزية Proposed structural formula of metalic complexes	105
	الفصل الثالث / القسم الثاني :-النتائج والمناقشة	
1-2-3	طيــف بروتون الرنين النووي المغناطيسي^{1}H-NMR للمركب -(4-3كلوروبنزلدين امينو) فينول (CBAP)	108
2-2-3	طيــف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR لليكاند 2-((E)-(-H1بنزو[d] اميدازول-2-يل)دايزنل)-4- ((E) -4-كلورو فنيل امينو) مثيل)فينول:- (BIACMebp)	109
3-2-3	طيــف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR لمعقد النحاس(II)	110

4-2-3	طيف الكتلة لمركب قاعدة شف - (CBAP)	112
5-2-3	طيف الكتلة لليكاند الازو-ازو ميثين (BIACMebp)	114
6-2-3	طيف الكتلة لمعقد الكوبلت(II) $[Co(L)_2].H_2O$	116
7-2-3	دراسة محاليل مزج الأيونات الفلزية والليكاند طيفياً لتحديد الظروف الفضلى	119
1-7-2-3	أختيار أملاح الفلزات Metal salts selection	120
2-7-2-3	أختيار المحلول الدارئ Buffer solution selection	120
3-7-2-3	تحديد التراكيز الفضلى	120
4-7-2-3	تحديد نسبة الفلز:الليكاند	122
8-2-3	دراسة استقرارية محاليل المعقدات الفلزية	123
1-8-2-3	تأثير الزمن Time effect	123
2-8-2-3	حساب ثابت الاستقرارية Calculation of stability constant	126
3-8-2-3	دراسة تاثير المذيب Study the effect of the solvent	126
9-2-3	تحضير المعقدات الصلبة لليكاند (BIACMebp)	127
10-2-3	التحليل الكمي الدقيق للعناصر C.H.N Elemental Analysis	127
11-2-3	قياسات التوصيلية المولارية	127
12-2-3	قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic susceptibility measurements	127
13-2-3	الأطياف الإلكترونية Electronic spectra	132
14-2-3	أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR Spectra	138
15-2-3	الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات الفلزية Proposed structural formula of metalic complexes	143

	الفصل الرابع -الفعالية الحيوية **Biological activity**	
4	**دراسة الفعالية البايولوجية Study of biological activity**	**146**
	الاستنتاجات والنوصيات	**153**
	المصادر	**156**

فهرس الجداول

التسلسل	عنوان الجدول	الصفحة
1-2	المواد الكيميائية المستعملة ونقاوتها والشركات المجهزة لها	42
2-2	الصيغ المتوقعة والخصائص الفيزياوية لليكاندين ومعقداتهما الفلزية	59
(1-3)	اطياف 1H-NMR لمركب الازو(BIAAP) وليكاند الازو –ازو ميثين (BIADMebp)ومعقد النيكل(II)	66
(2-3)	نواتج التجزؤ الكتلي للمركب(BIAAP)	67
(3-3)	نواتج التجزؤ الكتلي للمركب(BIADMebp)	69
(4-3)	نواتج التجزؤ الكتلي لمعقد البلاديوم(II) $[Pd(L)Cl].H_2O$	71

(5-3)	الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزيه قيد الدراسه مع الليكاند (BIADMebp)	75
(6 – 3)	الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية المقابلة للنسبة المولية [فلز : ليكاند] عند طول موجي معين والتركيز الافضل لكل من الأيون الفلزي والليكاند (BIADMebp)	77
(7-3)	تأثير الزمن في امتصاصية محاليل مفاعلة الأيونات الفلزية قيد الدارسة مع الليكاند (BIADMebp) عند التركيز الافضل والطول الموجي ألاعظم (λmax) لكل معقد	79
(8-3)	ثوابت الاستقرارية لمعقدات الايونات الفلزية التي احتوتها الدراسة مع الليكاند (BIADMebp) عند التركيز الافضل ودرجة حرارة المختبر.	82
(9-3)	قيم الامتصاصية العظمى لليكاند(BIADMebp) باستخدام مذيبات مختلفة	83
(10-3)	الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزيه لليكاند (BIADMebp)	84
(11 –3)	نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وبعض الخصائص الفيزياوية لكل من الليكاند (BIADMebp) ومعقداته الفلزيه ، وحساب نسبة كل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة	86
(12–3)	قيم التوصيلية المولارية عند التركيز $1x10^{-3}$ مولاري لأنواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة	87

(13-3)	قيم التوصيلية المولارية(Λm) لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (BIADMebp) في مذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت DMSO عند التركيز(1×10^{-3}) و درجة حراره المختبر.	88
(14-3)	الاطياف الألكترونية والقياسات المغناطيسية والاشكال الهندسية والتهجين للمعقدات الفلزية لليكاند (BIADMebP)(قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر .	96
(15-3)	ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند (BIADMebP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	102
16-3	اطياف ^1H-NMR لمركب قاعدة شف(CBAP) وليكاند الازو –ازو ميثين (BIACMebp)ومعقد النحاس(II)	112
17-3	نواتج التجزؤ الكتلي للمركب(CBAP)	113
18-3	نواتج التجزؤ الكتلي لليكاند(BIACMebp)	115
19-3	نواتج التجزؤ الكتلي لمعقد الكوبلت(II) $[Co(L)_2].H_2O$	117
20-3	الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزيه قيد الدراسه مع الليكاند (BIACMebp)	121
21-3	الامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية المقابلة للنسبة المولية [فلز : ليكاند] عند طول موجي معين والتركيز الافضل لكل من الأيون الفلزي والليكاند (BIACMebp)	122
22-3	تأثير الزمن في امتصاصية محاليل مفاعلة الأيونات الفلزية قيد الدارسة مع الليكاند (BIACMebp) عند التركيز الافضل والطول الموجي ألاعظم (λmax)	124
23-3	ثوابت الاستقرارية ومعامل الامتصاص المولاري لمعقدات الايونات الفلزية التي	126

	احتوتها الدراسة مع الليكاند (BIACMebp) عند التركيز الافضل ودرجة حرارة المختبر.	
24-3	قيم الامتصاصية العظمى لليكاند(BIACMebp) باستخدام مذيبات مختلفة	127
25-3	الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الفلزيه لليكاند (BIACMebp)	128
26-3	نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وبعض الخصائص الفيزياوية لكل من الليكاند (BIACMebp) ومعقداته الفلزيه ، وحساب نسبة كل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة	129
27-3	قيم التوصيلية المولارية(Λm) لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند (BIACMebp) في مذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت DMSO عند التركيز(1×10^{-3}) و درجة حراره المختبر	130
28-3	الاطياف الألكترونية والقياسات المغناطيسية والاشكال الهندسية والتهجين للمعقدات الفلزية لليكاند (BIACMebP)(قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر .	135
29-3	ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند (BIACMebP) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	140
1-4	تأثير الليكاندين (BIADMebp)و(BIACMebp) ومعقداتهما الفلزية الذائبة في DMF وبتراكيز (1×10^{-3}) مولاري على نوعين من البكتريا ونوعين من الفطريات .	148

فهرس الاشكال

التسلسل	عنوان الشكل	الصفحة

1-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب الازو(BIAAP)	63
2-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب الازو-ازو ميثين (BIADMebp)	64
3-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النيكل (II)	65
4-3	طيف الكتلة لليكاند (BIADMebp)	67
5-3	طيف الكتلة لليكاند (BIADMebp)	70
6-3	طيف الكتلة لمعقد البلاديوم(II) $[Pd(L)Cl].H_2O$	72
7-3	العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من ايونات العناصر الفلزية Pd(II)و Ni(II)وCo(II) مع الليكاند(BIADMebp)	75
8-3	العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من ايونات العناصر الفلزية ,Cu(II)و Zn(II)وPt(IV) مع الليكاند(BIADMebp)	75
9-3	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIADMebp)	78
10-3	تأثير الزمن في الامتصاصيه لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIADMebp) عند التركيز الافضل و درجة حرارة المختبر.	80
11-3	اطياف الاشعة المرئية –فوق البنفسجية لليكاند (BIADMebp) في مذيبات مختلفة	84
12-3	الانتقالات الالكترونية لطيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية	91
13-3	الانتقالات الالكترونية لمعقدات (d^9) ثمانية السطوح المشوهة	93

14-3	أنقسام أوربيتالات d في معقدات المربع المستوي (d^8).	94
15-3	الأنتقالات الألكترونيه لمعقدات(d^6) ثمانيه السطوح المنتظمه ذات البرم الواطئ	95
16-3	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمركب الازو(BIAAP)	96
(17-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند BIADMebp	97
(18-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2].H_2O$	97
(19-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل $[Ni(L)_2].H_2O$	97
(20-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل $[Cu(L)_2].H_2O$	98
(21-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الخارصين $[Zn(L)_2].H_2O$	98
(22-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد البلاديوم $[Pd(L)Cl].H_2O$	98
(23-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد البلاتين$[pt(L)_2]Cl_2$	99
(24-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمركب الازو (BIAAP)	102
(25-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند (BIADMebP)	103
(26-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت $[Co\ (L)_2].H_2O$	103

(27-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل $[Ni(L)_2].H_2O$	103
(28-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس $[Cu(L)_2].H_2O$	104
(29-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الخارصين $[Zn(L)].H_2O$	104
(30-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد البلاديوم $[pd(L)cl].H_2O$	104
(31-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد البلاتين $[pt(L)_2]Cl_2$	105
(32-3)	الشكل الفضائي المقترح لمعقدات Co(II) وNi(II) و Cu(II) و Zn(II) و Pt(Iv)	106
(33-3)	الشكل الفضائي المقترح لمعقد Pd(II)	106
(34-3)	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب قاعدة شف(CBAP)	109
(35-3)	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمركب الازو-ازو ميثين (BIACMebp)	110
(36-3)	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النحاس (II)	111
(37-3)	طيف الكتلة للمركب (CBAP)	113
(38-3)	طيف الكتلة لليكاند (BIACMebp) .	115
(39-3)	طيف الكتلة لمعقد الكوبلت(II) $[Co\ (L)_2].H_2O$	118

(40-3)	العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من ايونات العناصر الفلزية Pd(II)و Pt(IV)وZn(II) مع الليكاند(BIACMebp)	121
(41-3)	العلاقة الخطية بين الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) وبين مدى التراكيز المختارة لكل من ايونات العناصر الفلزية ,Co(II)و Cu(II)وNi(II مع الليكاند(BIACMebp)	121
(42-3)	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIACMebp)	123
(43-3)	تأثير الزمن في الامتصاصيه لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BIACMebp) عند التركيز الافضل و درجة حرارة المختبر.	125
(44-3)	اطياف الاشعة المرئية –فوق البنفسجية لليكاند (BIACMebp) في مذيبات مختلفة	127
(45-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمركب قاعدة شف (CBAP)	135
(46-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند BIACMebp	136
(47-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت $[Co(L)_2].H_2O$	136
(48-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل $[Ni(L)_2].H_2O$	136
(49-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس $[Cu(L)_2].H_2O$	137
(50-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الخارصين $[Zn(L)_2].H_2O$	137
(51-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد البلاديوم $[Pd(L)Cl].H_2O$	137

(52-3)	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد البلاتين $[Pt(L)_2]Cl_2H_2O$	138
(53-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمركب قاعدة شف (CBAP)	141
(54-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند (BIACMebP)	141
(55-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الكوبلت $[Co\ (L)_2].H_2O$	141
(56-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النيكل $[Ni(L)_2].H_2O$	142
(57-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد النحاس $[Cu(L)_2].H_2O$	142
(58-3)	شكل طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد الخارصين $[Zn(L)].H_2O$	142
(59-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد البلاديوم $[pd(L)Cl].H_2O$	143
(60-3)	طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لمعقد البلاتين$[Pt(L)_2]Cl_2\ .H_2O$	143
(61-3)	الشكل الفضائي المقترح لمعقدات Co(II) وNi(II) و Cu(II) و Zn(II) و Pt(IV)	144
(62-3)	الشكل الفضائي المقترح لمعقد Pd(II)	144

1-4	فطريات *Candida albicans*	149
(2-4)	فطريات *Aspergillus niger*	149
(3-4)	بكتريا *E.coli*	150
(4-4)	لبكتريا *Staphylococcus*	150
(5-4)	التأثير البايلوجي للكاشف العضوي (BIADMebP) ومعقداته الفلزية مع العناصر قيد الدراسة بتركيز(1×10^{-3}) مولاري مع *بكتريا Staphylococcus aureus* و*Escherichia coli* و *الفطريات Candida albicans* و *Aspergillus niger*	151
(6-4)	التأثير البايلوجي للكاشف العضوي (BIACMebP) ومعقداته الفلزية مع العناصر قيد الدراسة بتركيز(1×10^{-3}) مولاري مع *بكتريا Staphylococcus aureus* و*Escherichia coli* و *الفطريات Candida albicans* و *Aspergillus niger*	151

فهرس المخططات

التسلسل	عنوان المخطط	الصفحة
(1-2)	تحضير المركب(BIAAP)	46
(2-2)	تحضير ليكاند الازو-ازوميثين (BIADMebP)	47

(3-2)	تحضير ليكاند الازو-ازو ميثين (BIACMebp)	49
(1-3)	مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة للمركب (BIAAP)	68
(2-3)	مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (BIADMebp)	70
(3-3)	مسالك التجزؤ الكتلي لمعقد البلاديوم(II) $[Pd(L)Cl]H_2O$	73
(4-3)	مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة للمركب (BIAAP)	114
(5-3)	مسالك التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند (BIACMebp)	116
(6 – 3)	مسالك التجزؤ الكتلي لمعقد الكوبلت(II) $[Co(L)_2].H_2O$	118

الرموز والمختصرات

الرموز والمختصرات

الرمز	التعريف
(BIAAP)	2 -[2- -(بنزاميدازوليل)ازو]-3-امينو فينول(BIAAP)
(BIADMebp)	2-((E)-(H1-بنزول[d]اميدازول-2-يل)دايزنل) -4 -((E)-4-ثنائي مثيل امينو) بنزلدين امينو)فينول
(CBAP)	3-(4-كلوروبنزلدين امينو) فينول
(BIACMebp)	2-((E)-(H1-بنزو[d] اميدازول-2-يل)دايزنل) -4- ((E)-4-كلورو فنيل امينو) مثيل)فينول
[L:M]	نسبة الفلز:ليكاند
DMF	ثنائي مثيل فورم اماید
DMSO	ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت
C.T	انتقال الشحنة
UV-Vis	طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية
^{1}H-NMR	طيـف بروتون الرنين النووي المغناطيسي
FT-IR	طيف الاشعة تحت الحمراء
TFMAN	1-[(3-ثلاثي فلورو مثيل فنيل)ازو]-2-نفثول
APEHQ	1-(4-((8-hydroxyquinolin-5-yl)diazenyl)phenyl)-2-(4-methyl-piperazin-1 yl)ethanone
PSPAI	2-[بارا-(2-بريمدين سلفاميل) فنيل ازو]-5,4-ثنائي فنيل اميدازول

α-NaBENZ	2- H1 –(نفثيل الفا-ازو)بنزاميدازول
BIADCP	2-[6-(بنزاميدازوليل)ازو] -4,2-ثنائي كلورو فينول
BIAHQ	7- [2-(بنزاميدازوليل) ازو] - 8-هيدروكسي كوينولين
BABI	3,1ثنائي– (5,4–ثنائي فنيل اميدازوليل ازو)بنزين
BIAMB	2- [(-2- بنزواميدازوليل آزو)]-5- ثنائي مثيل أمينو حامض البنزويك
Imal-4-) (AAP-2-AP	اميدازول ثنائي امين-4-امينو انتيبايرين-2-انتيبايرين
CDTMP	4-[(4-كلوروفينول)ثنائي زينل]-2-((بارا تولي امينو)مثيل)فينول
CDHBDMN	3,2- ثنائي[(5-(4-كلورو فنيل)ثنائي زنيل)]-2-هايدروكسي بنزيلدين امينو)ملينايترايل
CDHBHZ	(N-E)-(5-((4-كلوروفينول)ثنائي زنل)-2-هايدروكسي بنزلدين)-2-هايدروكسي بنزو هايدرازايد
BPPD,L	(2-(بريدين)-2-يل امينو)فنيل)-4,-4-(دايزين-2,1-دايل) ثنائي بنزوات)
(λ_{max})	الطول الموجي الاعظم
PPA	Poly phosphoric acid
(CPDAZHB	5-((4-chlorophenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzaldehyde
PVC	Poly phenyl chloride

1:-المقدمة

1-1:-مقدمة عامة

أهتم كثير من الباحثين في حقل الكيمياء بالكيمياء التناسقية وذلك للتطور السريع في الجوانب العلمية التي تتمثل في تحضير المركبات المعقدة ومعرفة تركيبها حيث تطلق تسمية المركبات التناسقية أو المعقدات

الفلزية على المركبات التي تحتوي على ايون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الايونات أو الجزيئات العضوية أو اللاعضوية والتي تحتوي مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للمنح المسمَاة الليكاندات [1] وخير مثال على معقدات الفلزات الغير الانتقالية هو الكلوروفيل وهو معقد طبيعي للمغنسيوم (II) و أهميته في عملية التمثيل الغذائي للنباتات,اما الهيموكلوبين هو مثال آخر لمعقد فلز الحديد الانتقالي وأهميته بحمل الاوكسجين في الدم [2].

كان الاهتمام واسع في الاونة الاخيرة بمركبات الازو لما لها من الاستعمالات الواسعة في حقول متعددة لما تتمتع بها من ثبات عال وحساسية وانتقائية عاليتين عندما تتفاعل مع العديد من الايونات الفلزية [4,3] .و لمركبات الازو استخدامات متعددة في الصناعة [5] والزراعة[6] وتأثيرها الحيوي على تثبيط نمو البكتريا والجراثيم مما يجعلها تستخدم كادوية في مجال الطب [7] .أما قواعد شف فهي من المركبات العضوية المهمة التي تستخدم كليكاندات في الكيمياء اللاعضوية لايونات الفلزات الانتقالية وغير الانتقالية [8]وكذلك أهميتها في الفعالية الحيوية [9]بأنها مضادات للبكتريا[10]ومضادات للسرطان [11]ومضادات للفطريات [12] . يعد البنزاميدازول من المركبات العضوية ذات الشهرة الواسعة من حيث استخداماتها في تطوير الكثير من الأدوية الخافضة للضغط والمضادة للفيروسات والفطريات والمضادة للسرطان [13] , كما تستخدم مشتقاتها كليكاندات عضوية للكشف عن الكثير من العناصر الانتقالية وغير الانتقالية في مجال الكيمياء التحليلية[14] .وتوجد مركبات عضوية ذات أهمية كبيرة في العديد من المجالات وهي مركبات الازو– قاعدة شف حيث لها اهمية كبيرة نظرا الى استخداماتها الواسعة بأنها مضادة للتآكل[15]وتثبيط نمو البكتريا والجراثيم [17,16])وكواشف عضوية للكشف عن الكثير من الايونات الفلزية سواء كانت الانتقالية او غير الانتقالية وكواشف استخلاص جيدة لبعض ايونات العناصر الانتقالية من المحاليل المائية[18].

ونظرا الى تعلق موضوع بحثنا بتحضير ليكاندات ازو–قاعدة شف والمشتقة من البنزاميدازول لذا سوف نتطرق بشيء من التفصيل عن هذا النوع من المركبات:–

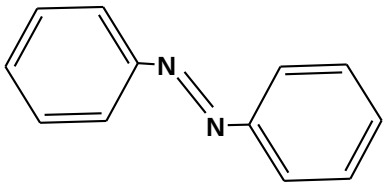
2-1:-مركبات الازو: Azo compounds

وهي مركبات حاوية على مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) وفي طرفيها ترتبط مجاميع متشاكلة او مختلفة اروماتية او اليفاتية متجانسة او غير متجانسة الحلقات[19]حيث يمكن تصنيف هذه المركبات على وفق تشابه او تباين المجاميع الواقعة على طرفي المجموعة المذكورة اعلاه, تعد مركبات الازو الاروماتية اكثر شيوعا واستعمالا في كثير من المجالات بسبب استقرارها العالي[20] والسبب يعود الى الرنين الحاصل للحلقات الاروماتية المرتبطة على طرفي جسر الازو اما مركبات الازو الاليفاتية فانها تتميز باستقراريتها الواطئة بسبب تفككها السريع[21].أنَّ مركبات الازو التي تحتوي على حلقة غير متجانسة تحضى باهتمام كبير من قبل الباحثين في هذا لمجال لما لها من تطبيقات حيوية وصناعية وتحليلية حيث تستخدم مضادات للبكتريا والفطريات[22]ومستحضرات التجميل والاغذية و الاصباغ والبلاستك والكشف وتعيين العديد من الايونات الفلزية في مجال الكيمياء التحليلية [23] وفي دراسة حديثة العهد [24] استخدمت مركبات الازو غير متجانسة الحلقة في تثبيط التآكل وفي صناعة الاصباغ لأنَّ اصباغ الازو تملك ألوان براقة وتندرج ألوانها من الأصفر الى الأزرق اعتمادا" على تعاقب اصرة باي حيث ان زيادة التعاقب تؤدي الى زيادة الاطوال الموجية الظاهرة في المنطقة المرئية من الطيف مما يعطي طيفا واضحا.

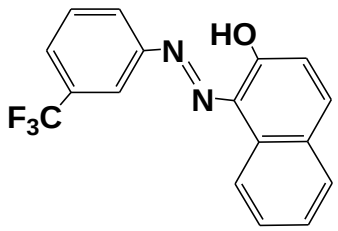
وتصنف مركبات الازو الاروماتية الى صنفين رئيسين وهما :–

1-2-1:-مركبات الازو متجانسة الحلقة:- Homocyclic azo compounds

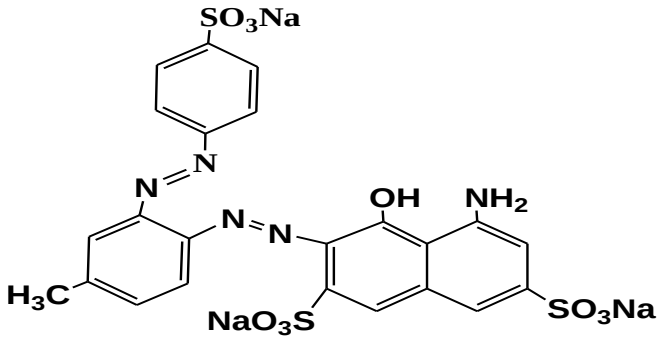
وهي المركبات التي ترتبط حلقاتها الاروماتية المتجانسة على طرفي مجموعة الازو الجسرية ومن امثلتها مركب الازو بنزين[25] المبين صيغته في ادناه : -



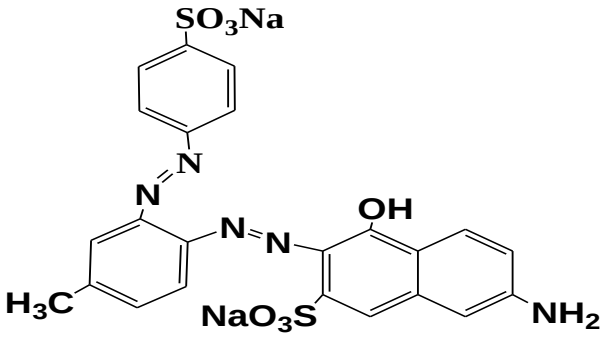
وقد تحتوي إحدى الحلقات المتجانسة أو كلاهما على معوضات تختلف في السلوك الكيميائي من ناحية الصفة الحامضية والقاعدية او المتعادلة او قد تكون احدى الحلقات او كليهما مدغمة بحلقة بنزين ومن الامثلة البسيطة لهكذا نوع من المركبات هوالمركب1-[(3-ثلاثي فلورو مثيل فنيل)ازو] -2- نفثول الذي حضر من تفاعل ثلاثي مثيل فنيل ديازونيوم كلورايد مع 2-نفثول في وسط قاعدي [26] وكما مبين صيغته التركيبية ادناه:-



إنَّ المركبات المذكورة في اعلاه تحتوي على مجموعة ازوجسرية واحدة في تركيبها حيث هناك الكثير من المركبات تحتوي على أكثر من مجموعة ازوجسرية واحدة حيث استطاع Miladinova وجماعته[27] من تحضير المركب3 - (−4ازو بنزين كبريتات الصوديوم)-4-(8-هايدروكسي-6,3-ثنائي كبريتات الصوديوم—7-ازو نفثالين امين)-تلوين والمبينة صيغته التركيبية في ادناه:-

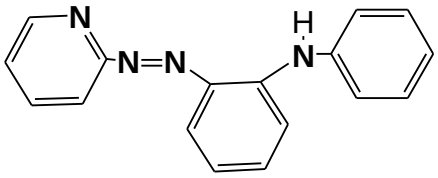


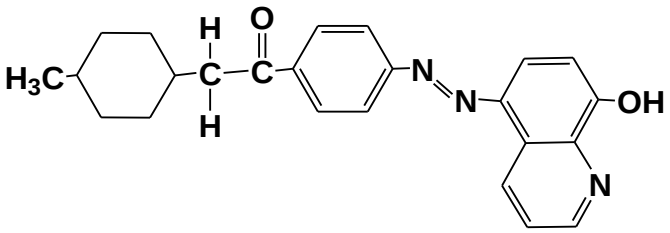
والمركب 3 - (−4ازو بنزين كبريتات الصوديوم)-4-(8-هايدروكسي-3 – امين -6-ثنائي كبريتات الصوديوم ازو نفثالين)-تلوين وكما مبينة صيغته التركيبية في ادناه:-



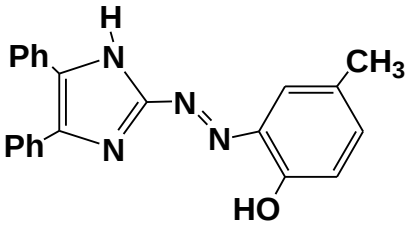
1-2-2:- مركبات الازو غير متجانسة الحلقة:- Heterocyclic azo compounds

حضى هذا النوع من مركبات الازو على اهمية كبيرة من ناحية الاستعمال بسبب احتواء احدى الحلقات او كليهما على طرفي مجموعة الازو الجسرية على ذرة مغايرة [29,28] و قد تحتوي الحلقة على ذرة نيتروجين واحدة كما في الحلقة السداسية لكل من الكونيلين والبريدين وعندئذ تسمى تلك المركبات الكونيلين ازو[30] والبريدين ازو[31] وكما موضح في المركبين 2-[(فنيل امينو)فنيل ازو] بيريدين و 1-(4-((8-هايدروكسي كونيلين -5- يل)دايزنل) فنيل)—2(4-مثيل -بايبيرزين -1-يل) ايثانون **(APEHQ)** في ادناه:-

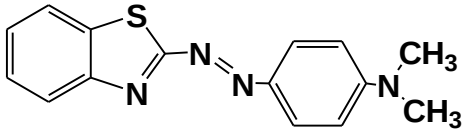




اما النوع الاخر من مركبات الازو ذو الحلقة الخماسية غير المتجانسة والحاوية على ذرتي نيتروجين وهي حلقة الاميدازول الخماسية ومشتقاتها ومن امثلتها مركب الازو2-[1-(2-هايدروكسي-5-مثيل فنيل)ازو-5,4-]ثنائي فنيل اميدازول [32]المبينة صيغته التركيبية في ادناه:-



وقد تحتوي الحلقة الخماسية على ذرتيين مغايرتين(النيتروجين والكبريت) وهي جزيئة الثيازول ومشتقاتها ويسمى المركب الحاوي على الحلقة اعلاه بمركب الثيازوليل ازو[33] ومن امثلته المركب 4-[3,1--بنزو ثيازول -2-ثنائي زنيل] -N,N-ثنائي مثيل انيلين المبين في الصيغة التركيبية في ادناه:-



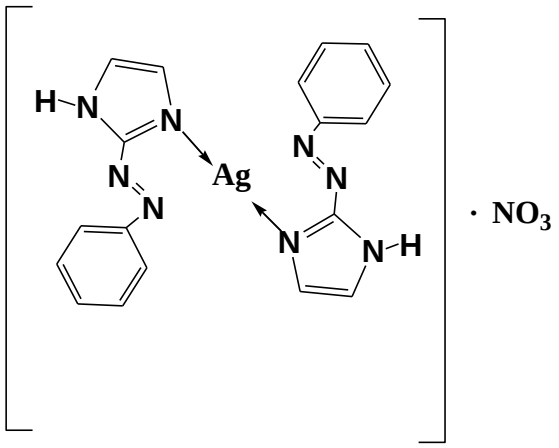
1–3:–طرائق تناسق ليكاندات الازو اميدازول والاميدازوليل ازو

Coordination method of azo imidazole ligands and imidazolyl azo

تفسرعملية التناسق أنَها تفاعل حامض – قاعدة حيث ان الايون الفلزي هو حامض لويس لأنهُ يعاني نقص الكتروني لوجود اوربيتالات فارغة لها القابلية على استيعاب الشحنة السالبة من الذرة الواهبة من الليكاند[34]ومن العوامل التي يعتمد عليها التناسق طبيعة الايون الفلزي والشحنة ونصف القطر وموقع الايون الفلزي في الجدول الدوري وكذلك طبيعة الليكاند من حيث تركيب الجزيئة وطبيعة الذرة المانحة وعددها وقابليتها على تكوين الحلقة الكليتية[35] وهناك تاثير اخر هو تركيز ايون الهيدروجين المعروف بالدالة الحامضية حيث ينافس البروتون الايون الفلزي للحصول على المزدوج الالكتروني غير المشارك للذرة المانحة وتكوين اصرة تناسقية وكذلك يمكن الاخذ بنظر الحسبان النسب المولية فلز:ليكاند [L:M] لما لها الاثر الكبير في استقرار المعقد المتكون حيث يتناسق هذا النوع من الليكاندات باساليب متعددة تبعا لتغير ظروف التفاعل وبناء" على ما تم التطرق إليه سابقا" يمكن تصنيف تناسق هذه المركبات الى أربعة أنواع:–

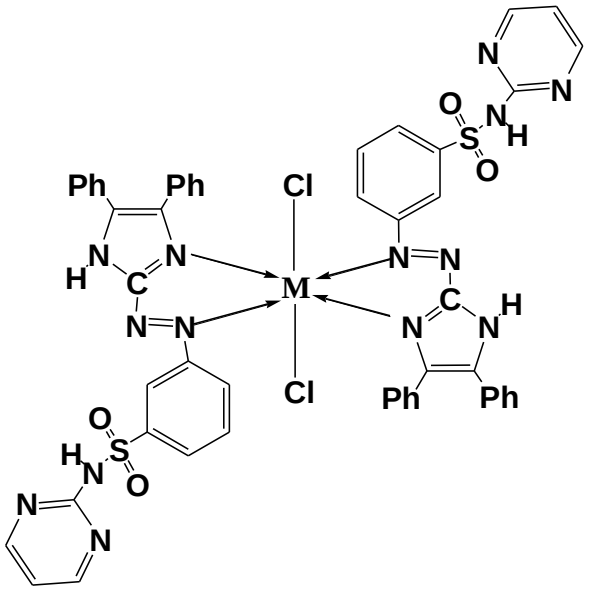
1-3-1:-ليكاندات احادية المخلب ومعقداتها Monodentate ligands and their complexes

وهي الليكاندات التي تكون فيها عملية التناسق بتكوين اصرة تناسقية واحدة بين الايون الفلزي والليكاند من خلال ذرة نيتروجين حلقة الاميدازول والحاوية على مزدوج الكتروني غير مشارك وعدم التناسق من خلال احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية حيث بينت الدراسة[36] ناتج تفاعل أيون الفضة أحادي الشحنة الموجبة مع الليكاند 2- (فنيل آزو) إميدازول هو المركب نترات ثنائي (2- فنيل آزو) إميدازول الفضة(I) والمبينة صيغته في ادناه:-



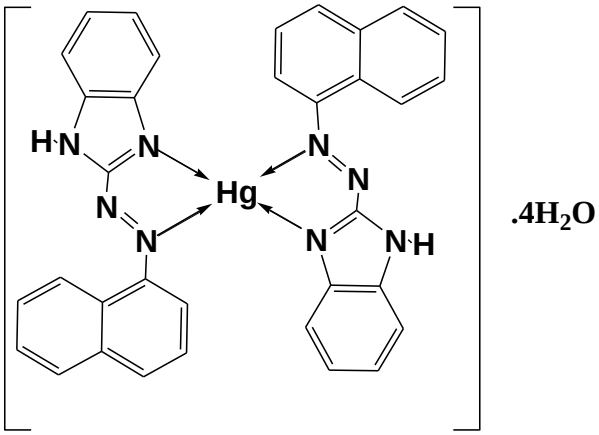
2-3-1:-ليكاندات ثنائية المخلب ومعقداتها:- **Bidentate ligands and their complexes** يتم التناسق في هذه الليكاندات بارتباط الايونات الفلزية مع ذرة النيتروجين لحلقة الاميدازول واحدى ذرتي نيتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة وبذلك تؤدي إلى

تكوين حلقة خماسية مستقرة. وفي دراسة حديثة[37] تم تحضير سلسلة من المعقدات الكليتية لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس والخارصين والكادميوم والزئبق ثنائية التكافؤ باستخدام الليكاند 2-[بارا-(2-بريمدين سلفاميل) فنيل ازو]-5,4-ثنائي فنيل اميدازول(PSPAI) والموضحة صيغتها التركيبية في ادناه:-



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

وفي دراسة حديثة أخرى[38] حضر معقد الزئبق ثنائي التكافؤ مع الليكاند 1H -2 –(نفثيل الفا-ازو)بنزاميدازول (α-NaBENZ.)والمبينة صيغته التركيبية في ادناه:-

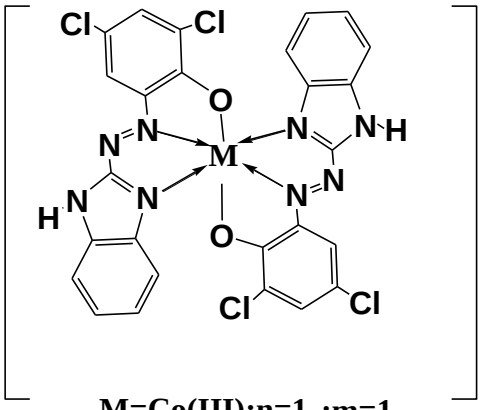


.4H_2O

3-3-1:-ليكاندات ثلاثية المخلب ومعقداتها:- Tridentate ligands and their complexes

يحتوي هذا النوع من الليكاندات على ثلاثة مواقع للتناسق مع الايون الفلزي ليكون المعقد الكليتي حيث ان

الموقع الثالث تكون ذرة مانحة مرتبطة بالحلقة المتجانسة او غير المتجانسة المرتبطة بمجموعة الازو الجسرية مثال ذلك مجاميع الامين والهيدروكسيل والكاربوكسيل,فمثلا عند ارتباط الايون الفلزي بذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدانها البروتون فضلا عن التناسق الآخر عن طريق ذرة النيتروجين لحلقة الاميدازول الحاوية على زوج الكتروني غير مشارك وذرة نيتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن حلقة الاميدازول مما يؤدي الى تكوين حلقتين فلزيتين خماسيتين معطية استقرارية عالية إلى المعقد التناسقي المتكون. وفي دراسة حديثة جرت في مختبرنا [39] حضر الليكاند 2-[6-(بنزاميدازوليل)ازو] -4,2-ثنائي كلورو فينول (BIADCP) حيث يرتبط هذا الليكاند بثلاثة مواقع للتناسق بعد فقدان بروتون مجموعة الهيدروكسيل لتكوين حلقتين خماسيتين فلزتين مدغمتين مع ايونات كل من الكوبلت والنيكل والخارصين والكادميوم والزئبق ثنائية التكافؤ وان الشكل الفراغي المتوقع لهذه المعقدات التناسقية هو ثمانية السطوح وبنسبة مولية فلز :ليكاند[2:1] وكما مبين ادناه:-

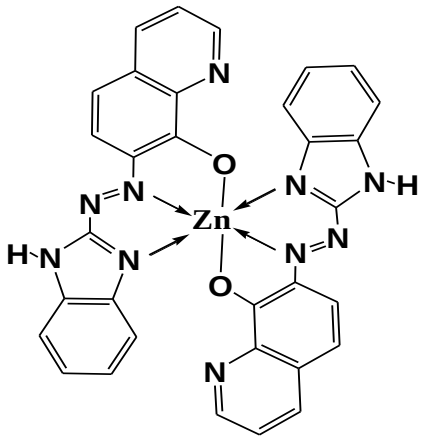


$nCl.mH_2O$

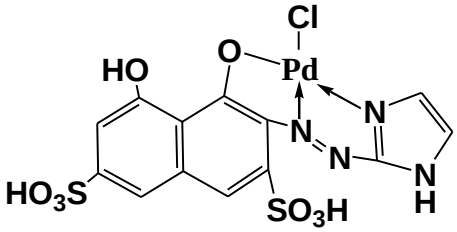
M=Co(III);n=1 ;m=1

M=Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II) and Hg(II);n=0 ;m=1

وفي دراسة اخرى حضر معقد الخارصين ثنائي التكافؤ مع الليكاند7- [2-(بنزاميدازوليل) ازو] - 8- هيدروكسي كوينولين (BIAHQ) [40] وبنسبة مولية فلز :ليكاند[2:1] والشكل الفراغي المقترح لهذا المعقد هو ثمانية السطوح المنتظم وكما موضح في الشكل الفراغي الآتي:-

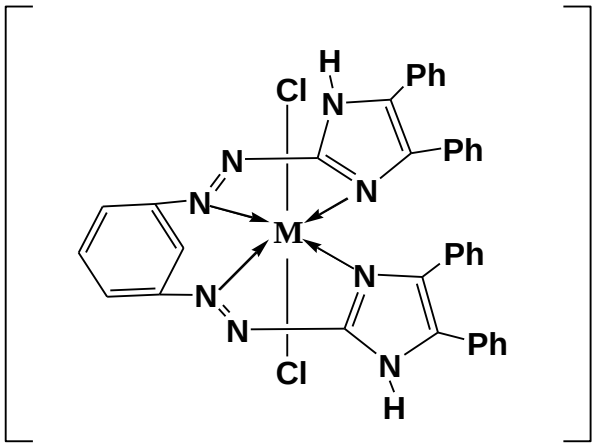


كما حضر معقد البلاديوم ثنائي التكافؤ مع الليكاند2-[(2-إميدازوليل)ازو]-1-8-ثنائي هيدروكسي نفثالين -3-6-ثنائي حامض السلفونيك [41] وقد كان الشكل الفراغي المقترح هو مربع مستوي وكما مبين ادناه:-



4-3-1:-ليكاندات رباعية المخلب ومعقداتها Quaddentate ligands and their complexes من خلال البحث عن ليكاندات الازو اميدازول والاميدازوليل ازو ومشتقاتها العضوية لم نجد ليكاند رباعي المخلب

الا في الدراسة التي تضمنت تحضير معقدات كليتية من تفاعل الليكاند 3,1 ثنائي- (5,4-ثنائي فنيل اميدازوليل ازو)بنزين (BABI) مع ايونات الكوبلت والنيكل والنحاس والزئبق والخارصين ثنائية التكافؤ [42] وكان الشكل الفراغي المقترح هو ثمانية السطوح حيث كان التناسق من خلال اربع ذرات نيتروجين وتكوين قاعدة مربعة وان ايوني الكلوريد يكونان في الأعلى والأسفل وكما مبين في الشكل الفراغي ادناه:-

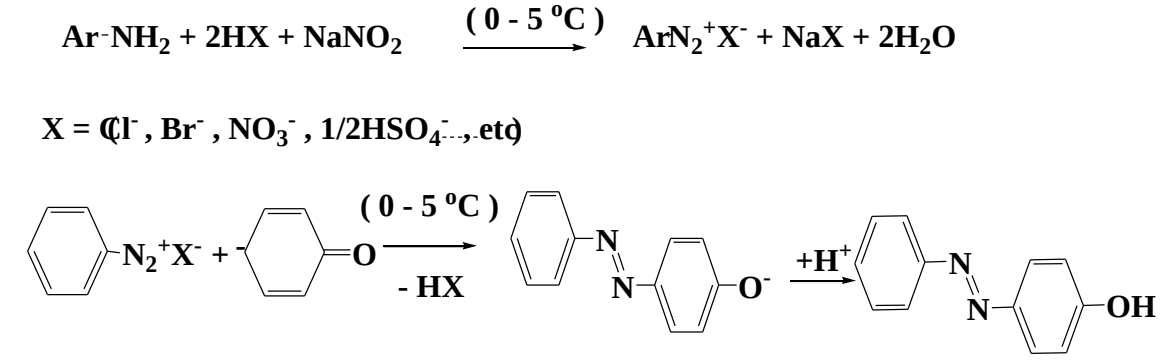


M=Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II) and Hg(II)

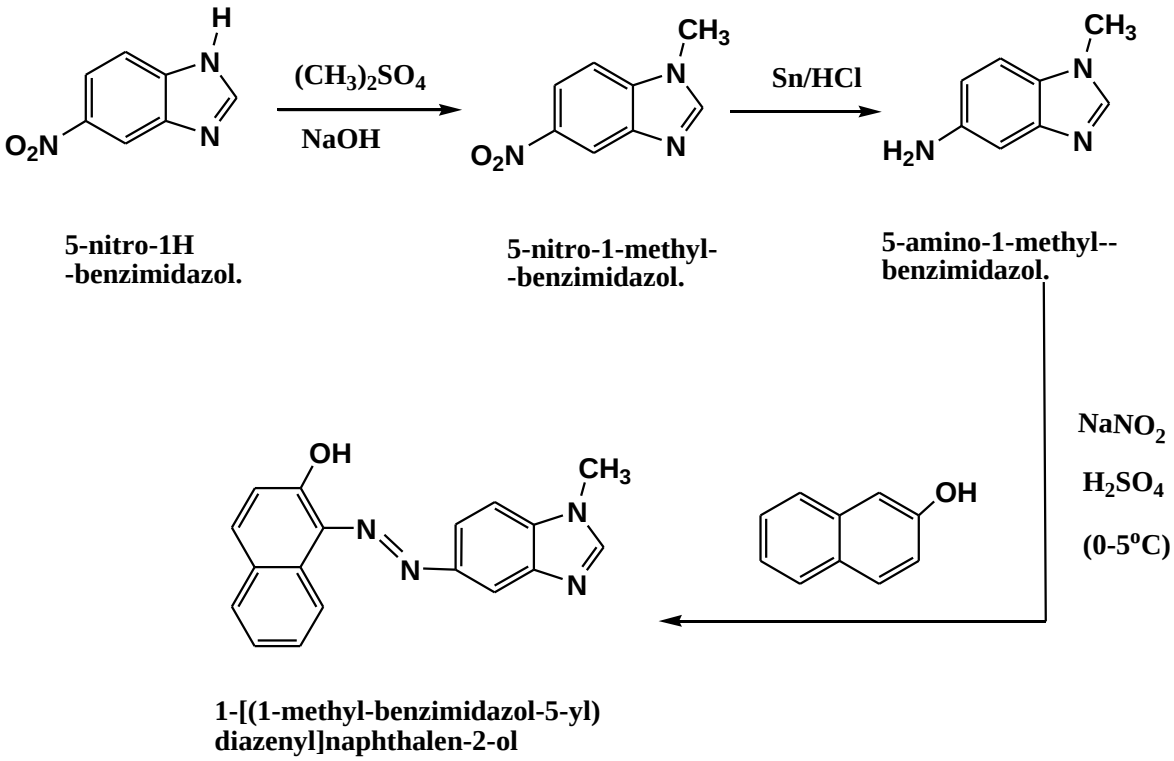
4-1:-تحضير مركبات الازو وبعض استخداماتها:-

Preparation of azo compounds and some of their uses: -

اهتم الباحثون كثيرا" بتحضير هكذا نوع من المركبات وفي ضوء البحث تبين ان هناك العديد من طرائق التحضير اهمها والأكثر شيوعا" واستعمالا" وهي طريقة التحضير التقليدية[43] لملح الديازونيوم الناتج من ازوتة الامين الاولي الاروماتي بوجود نتريت الصوديوم في وسط حامضي يعقبها ازواج الملح الناتج مع مكونة الازدواج والمتمثلة بحلقة الفينول او الامين الاروماتي او مشتقاتهما المختلفة حيث يجرى التحضير بدرجة حرارية واطئة (0-5)م^0 وتبين المعادلات الآتية إزواج ملح الديازونيوم للأنلين مع الفينول :-



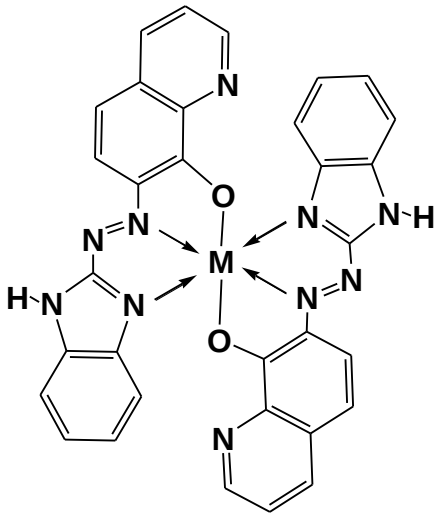
ومن الامثلة البسيطة على تحضير هكذا نوع من المركبات العضوية باتباع الطريقة المذكورة اعلاه التي بينت في الدراسة الحديثة[44]وفي ادناه المعادلات التي توضح الخطوات المتبعة للتحضير :-



مخطط(1-1)طريقة تحضير مركبات الازو

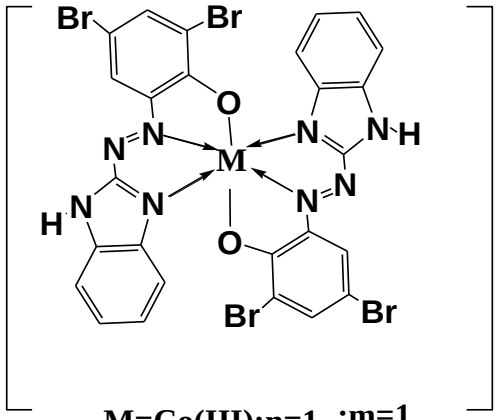
إنَّ مواصفات هذا النوع من الليكاندات امتلاكه الوان غامقة وانه شحيح الذوبان في الماء وان مركباته الحاوية على مجاميع حامضية ومثالها المجاميع الكاربوكسيلية والسلفونيل التي تزيد من ذوبان الليكاندات في

الماء عند وجودها فيه.استخدمت مركبات الازو على نطاق واسع حيث استغلت صفة اللون السائدة فيها ولمعقداتها مع الايونات الفلزية في محاليلها العضوية والمائية في الكشف عن العديد من الايونات الفلزية فمثلا استخدمت في تقدير الايونات الفلزية مثل الكوبلت والنيكل والنحاس والخارصين ثنائية التكافؤ باستخدام الليكاند 7-[2-(بنزإميدازوليل آزو)]-8- هيدروكسي كوينولين(BIAHQ) [45],والموضحة صيغته الفراغية في ادناه:-



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

وفي دراسة أخرى تم استعمال الليكاند2 -['2-(بنزاميدإزوليل)ازو]- 6,4-ثنائي برومو فينول لتقدير ايونات الكوبلت والنيكل والنحاس والخارصين والكادميوم والزئبق ثنائية التكافؤ [46] حيث تم دراسة التأثير الحيوي لهذا الليكاند ومعقداته الفلزية في تثبيط أنواع مختلفة من البكتريا وكما مبين صيغته التركيبية الآتية:-

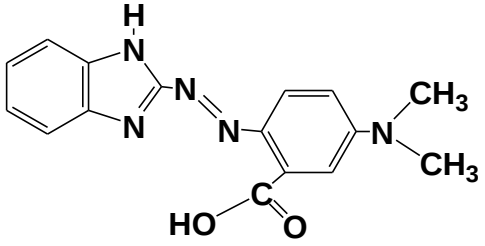


nCl.mH$_2$O

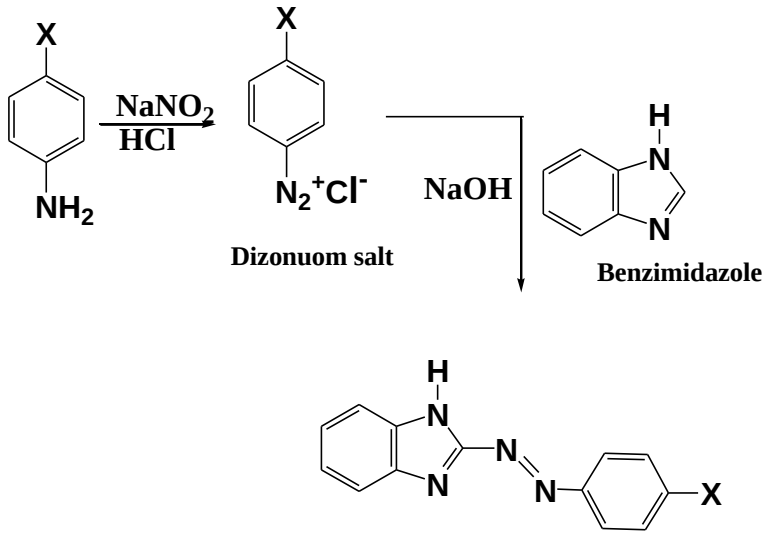
M=Co(III);n=1 ;m=1

M=Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II) and Hg(II);n=0 ;m=1

وفي دراسة حديثة أخرى[47] تضمنت قابلية الليكاند 2- [(2-بنزوإميدازوليل آزو)]-5- ثنائي مثيل أمينو حامض البنزويك (BIAMB) في تثبيط أنواع مختلفة من البكتريا ونبين في أدناه الصيغة التركيبية لهذا الليكاند:-



كذلك تمكن كل من Malar وReji [48] من تحضير مركبات ازو جديدة والمشتقة من البنزاميدازول وبينت فعاليتها البايولوجية ضد بكتريا مختارة وقد ظهرت فعالية هذه المعقدات تجاه هذه الاحياء المجهرية ونرد في ادناه الصيغ التركيبية لهذه الليكاندات المبينة في معادلة التحضير الاتية:-

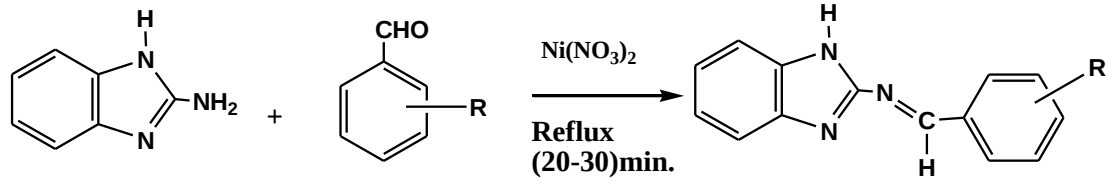


X =H 2-[phenylazo]-benzimidazole (PAB),
X =CH_3 2-[4-methylphenylazo]-benzimidazole(MPAB),
X =NO_2 2-[4-nitro phenylazo]-benzimidazole (NPAB),
X =Cl 2-[4-chloro phenylazo]-benzimidazole (CPAB)
X =OCH 2-[4-methoxy phenylazo]-benzimidazole (MyPAB)

1-5:-.قواعد شف Schiff bases

اكتشفت قواعد شف من العالم هيوجو شف الذي كان له الفضل في تحضير المركب الأول الحاوي في تركيبه على مجموعة الازوميثين (C=N-) من خلال تكثيف الامينات الاولية مع بعض الالديهايدات والكيتونات بوجود مذيبات لها الدور في سحب جزيئة الماء[49] . استخدمت قواعد شف عواملا" كليتية جيدة للفلزات الانتقالية وغير الانتقالية وكانت ذات فعالية حيوية جيدة [51,50] كما استخدمت كعامل مساعد في التفاعلات[52]حيث ان ليكاندات قواعد شف لها اهمية كبيرة في الكيمياء خاصة في تطوير معقدات قواعد شف لان لها القابلية على تكوين معقدات ثابتة مع الايونات الفلزية[53].بينت الدراسات ذات العلاقة إنَّ الجزيئة الحاوية على قاعدة شف وحلقة غير متجانسة مثل البنزاميدازول تمتلك اثرا" حيويا" كبيرا" حيث قام الباحث

Mobinikhaledi وجماعته[54] بتحضير المركب (N–بنزلدين–H1–بنزو[d] اميدازول–2–امين) من تفاعل الديهايد اروماتي مع 2– امينوبنزاميدازول باستخدام عامل مساعد ثنائي نايترو نيكل (II) [$Ni(NO_3)_2$] في احدى المذيبات العضوية وفي درجة حرارة المختبر وقد درست الفعالية الحيوية للمركب المحضر وفيما يأتي طريقة التحضير في المعادلة الآتية:–



2-amino benzimidazole

R=H , N-benzylidene-1H-benzo[d]imidazol-2-amine

R=2-Cl, N-(2-chlorobenzylidene-1H- benzo[d]imidazol-2-amine

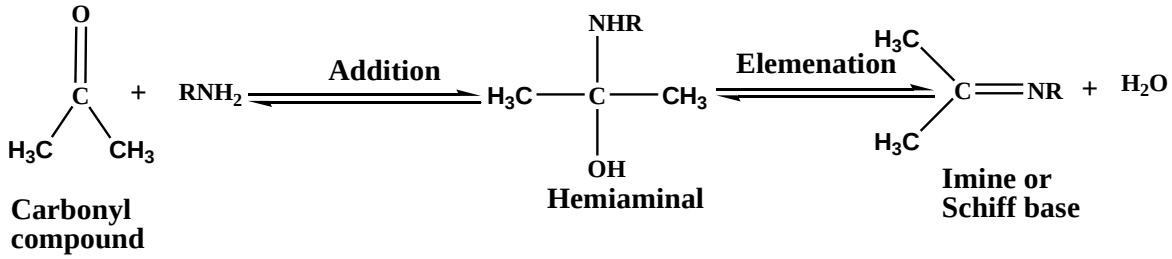
R=3-Cl, N-(3-chlorobenzylidene-1H- benzo[d]imidazol-2-amine

وفي دراسة اخرى[55] استخدمت قواعد شف كمثبطات للتاكل حيث ان كفائة التثبيط للمركبات الحلقية غير المتجانسة تكمن بتكوين اصرة تناسقية بين الذرات الغيرمتجانسة للمركبات العضوية والحاوية على زوج الكتروني غير مشارك مع ذرات الفلزات الحاوية على اوربيتال d فارغ فتكون غطاء على سطح الفلز.

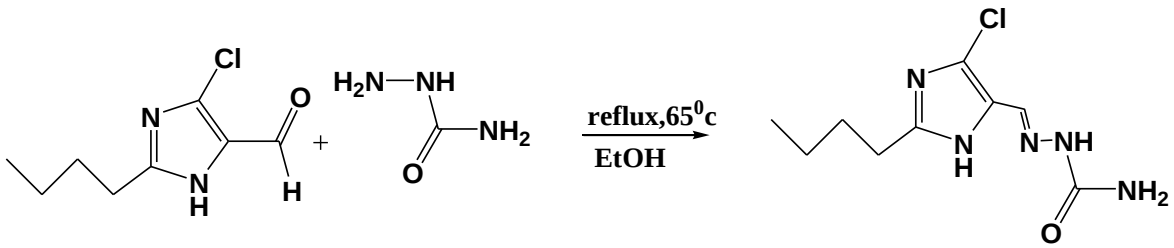
1–6:–بعض طرائق تحضير قواعد شف :- Some Praparation methods of schiff bases

طرائق تحضير قواعد شف كثيرة تبعا لكل من المواد الاولية والمذيبات المستخدمة فيما إذا كان العمل بالطور السائل وكذلك ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة وعامل مساعد لما لهم من دور كبير في اعطاء منتوج اوفر واكثر نقاوة وادناه بعض هذه الطرائق :–

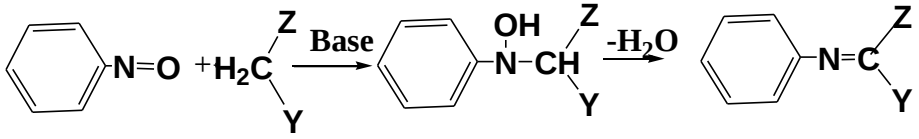
1–الطريقة الأكثر شيوعا" وهو التكاثف الارجاعي لكميات مولية متكافئة من الامينات والامونيا او الاحماض الامينية مع مركبات حاوية على مجموعة الالديهايد او الكيتونات بوجود مذيب مناسب مثل الايثانول او البنزين وغيرها مع اضافة قطرات حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد[56-57]



ومثال على هذا النوع من التحضير بهذه الطريقة هوتحضير قاعدة شف جديدة [58]والمبينة صيغتها التركيبية في ادناه: –

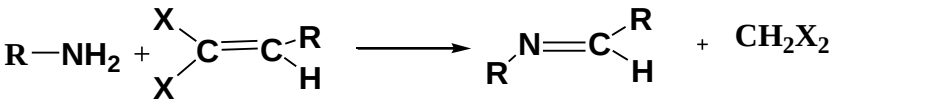


2–من تكاثف مركبات النتروز الاروماتية مع مركبات تحتوي على مجموعة المثيلين مثل حامض المالونك وبيتا ثنائي الكيتون حيث يعود الفضل في اكتشافه الى العالم Ehrlich–sacks من خلال حذف جزيئة ماء من مشتقات الهيدروكسيل امين الوسطية في وسط قاعدي وقد استعمل هيدروكسيد الصوديوم او كاربوناته او البريدين لهذا الغرض وكما موضح في المعادلة ادناه[59]:–



Z و **Y** =مجاميع ساحبة للالكترونات

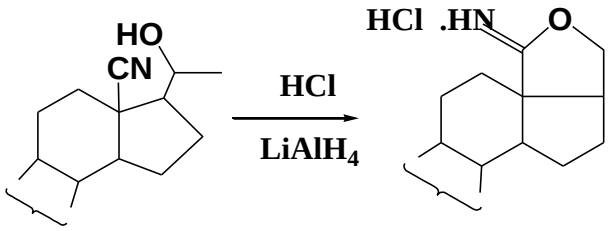
3–من تفاعل الالكينات ثنائية الهاليد التوأمية مع الامين الاولي [60] وكما مبين ادناه:–



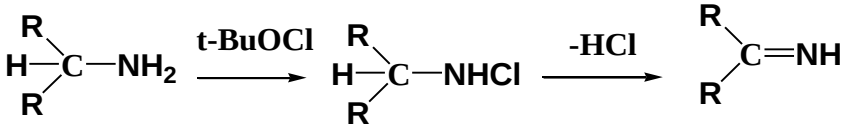
Amine **1,1-Dihaloalkene** **Schiff base** **Dihalomethane**

R= مجموعة اليفاتية او اروماتية او هيدروجين

4-.من اضافة غاز النيتروجين بشكل مسيطر عليه من اجل اختزال النتريلات باستعمال رباعي هيدريدو الومينات(III) الليثيوم$Li[AlH_4]$ [61] وتوضح المعادلة الآتية سير التفاعل:-



5:–اكسدة الامينات الاولية او الثانوية بوساطة ايون الهيبوكلورات [63,62]وتوضح المعادلة الآتية عملية الحصول على قاعدة شف المراد تحضيرها:–



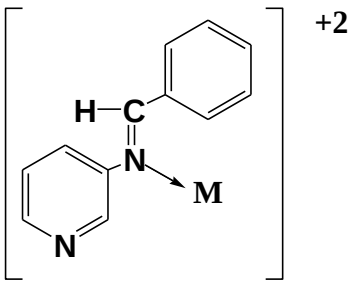
R= مجموعة اليفاتية او اروماتية او هيدروجين

1-7:-معقدات شف تبعا للمواقع المانحة:- Schiff base **complexes depending on the donor sites**

يعتمد تصنيف قواعد شف على نوع الليكاند الداخل في تركيب المعقد تبعا لقابليته على تكوين الاواصر التناسقية مع الايونات الفلزية والتي تكون فيها ذرات النيتروجين والاوكسجين والكبريت ذرات مانحة, وتصنف ليكاندات قاعدة شف كما يأتي:-

1-7-1:-معقدات قواعد شف احادية المخلب:- Monodentate schiffbase complexes

وهي المعقدات الذي يرتبط فيها الليكاند من خلال ذرة نيتروجين مجموعة الازو ميثين التي تكون من ضمن الجزيئة, وتكون هذه الليكاندات ذات استقرار واطئ وربما يعود السبب الى الصفة القاعدية لذرة النيتروجين التابعة لمجموعة الازوميثين[64] يعد الليكاند المحضر من تفاعل البنزلديهايد و 2 او 3 امينو بريدين [65] مع أيونات كل من البلاديوم والبلاتين ثنائية الشحنة الموجبة مثال على هذا النوع من المعقدات والموضحة صيغته التركيبية في الآتي:-

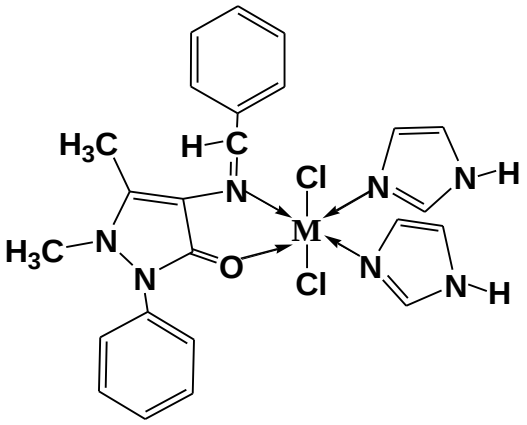


M=Pt(II) and Pd(II)

1-7-2:-معقدات قواعد شف ثنائية المخلب:- Bidentate Schiff base complexes

يصنف هذا النوع من الليكاندات اعتمادا على نوع الذرات المانحة في جزيئة الليكاند كأن تكون (N,S)أو (N,N)او (N,O) ففي دراسة حديثة [66] تم تحضير معقدات الايونات الفلزية الخارصين والنيكل والكوبلت ثنائية

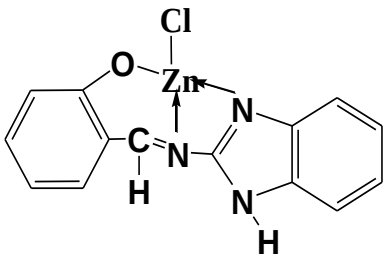
التكافؤ مع مزيج الليكاند الاميدازول مع بنزلدين-4- امينو انتيبايرين كمثال على احتواء هذه الليكاندات على جزيئة الاميدازول وتوضح الصيغة التركيبية الآتية معقدات هذا الليكاند:-



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

1-7-3:-معقدات قواعد شف ثلاثية المخلب:- **Tridentate schiff base complexes**

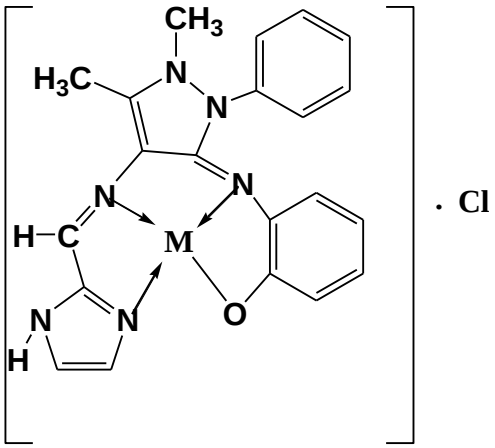
تكون الذرات المانحة المكونة لجزيئة الليكاند هي من النوع (N,O,O) او (N,N,N) و(N,S,O) ومن أمثلتها معقد الخارصين ثنائي التكافؤ مع الليكاند 2- [(H1-بنزو[d] اميدازول-2- يل امينو)مثيل]فينول المحضر في الدراسة الحديثة [67] والمبينة صيغته الفراغية في ادناه:-



1-7-4:-معقدات قواعد شف رباعية المخلب:- **Bidentate schiffbase complexes**

وهي المعقدات التي يكون فيها الايون الفلزي مرتبط بالليكاند باربع ذرات مانحة مما يضيف لهذا النوع من

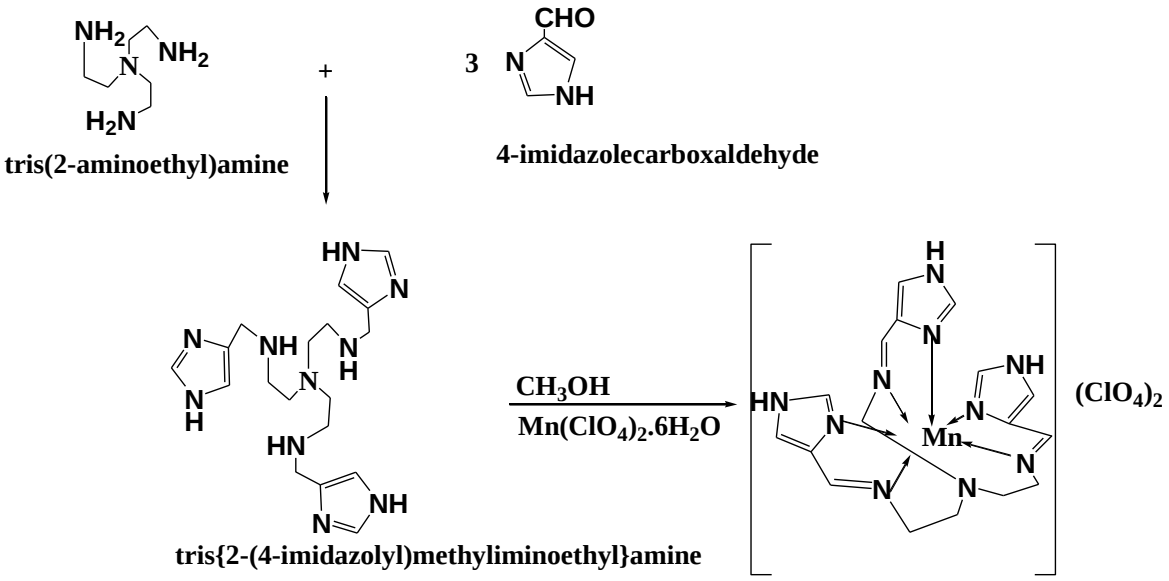
الليكاندات نوع من الاستقرارية وتكون مواقع التناسق هي (N_2,O_2) او (N_4)او (N_3,O)او (N_2,S,O) ومن الامثلة على هذا النوع من الليكاندات هو الليكاند(اميدازول ثنائي امين-4-امينو انتيبايرين-2-انتيبايرين)(Imal-4-AAP-2-AP) ومعقداته الفلزية مع ايونات الكوبلت والنحاس والخارصين والكادميوم ثنائية التكافؤ المبينة في الدراسة التي قام بها الباحث Pearl وجماعته [68] والموضحة صيغتها التركيبية في ادناه:-



M=Co(II),Ni(II),Cu(II)andCd(II)

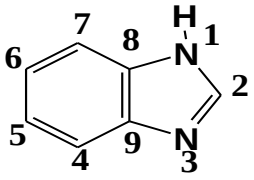
5-7-1:- معقدات قواعد شف متعددة المخالب:- Polydentate Schiff base complexes

يكون الارتباط في هذا النوع من الليكاندات مع الايونات الفلزية باكثر من اربعة اواصر تناسقية ومن الامثلة على هذا النوع من الليكاندات هو ثلاثي2-[(اميدازول)مثيل امينو اثيل]امين [69] حيث توضح المعادلات الآتية إحدى طرائق تحضير هذا النوع من الليكاندات :-



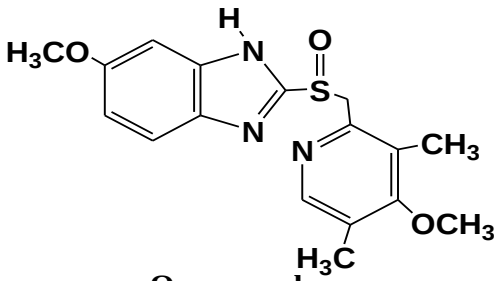
1-8:-البنزإميدازول[71,70] Benzimidazole

هو أحد المركبات العضوية الاروماتية ذات الحلقة غير المتجانسة وتم إنتاجه بصفة تجارية كمبيد للطفيليات. يحضر هذا المركب من اتحاد او انصهار حلقة البنزين الاروماتية مع حلقة الاميدازول ويدعى

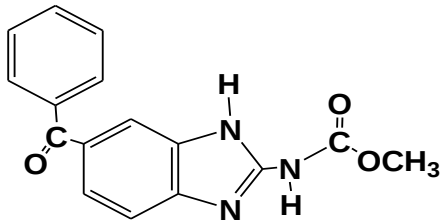


البنزاميدزول ايضا 3,1 بنزاميدازول وكما موضح في الصيغة التركيبيةالآتية:-

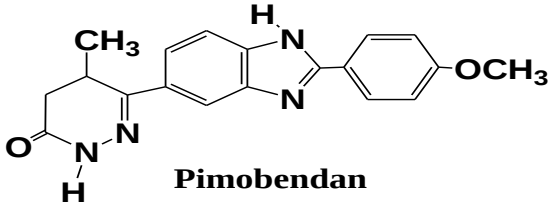
مجموعة الامين(NH)في البنزاميدازول هي مجموعة حامضية قوية وقاعدية ضعيفة ولها القابلية على تكوين الاملاح وان الصيغة البنائية للبنزاميدازول جعلت له اهمية كبيرة من حيث الفعالية البايولوجية حيث ان الكثير من مشتقاته تستخدم في خفض الضغط ومضادات للفيروسات ومضادات للسرطان وكذلك تدخل في تركيب الكثير من الأدوية ألاخرى و كما مبين في أدناه :-



Omeprazole



Mebandazole



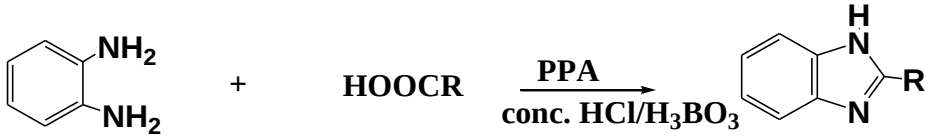
Pimobendan

1-9:-بعض طرائق تحضير البنزاميدازول وبعض مشتقاته [72,71]

Some prapration methods of benzimidazole And some drivitives

يتم تحضير البنزاميدازول باستخدام الطرائق الآتية:-

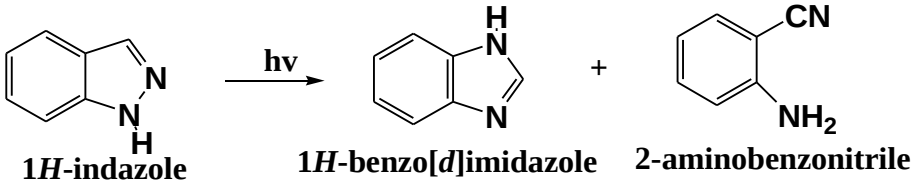
1- من تفاعل 2,1- ثنائي امينو بنزين مع مركب يحتوي على مجموعة الكاربونيل مثل حامض كاربوكسيلي اوالديهايد اوكيتون بوجود حامض قوي مثل حامض بولي فسفورك اوحامض الهيدروكلوريك او حامض البوريك وهي الطريقة الاكثر شيوعا و كما موضح في المعادلة الآتية: -



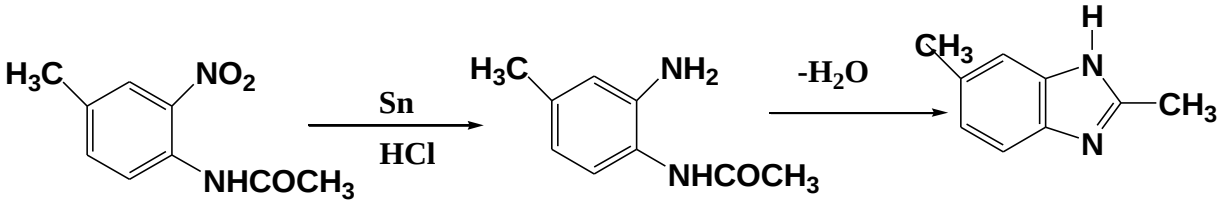
Ortho-phenylen diamine **Crboxylic acid** **Benzimidazole**

R= مجموعة اليفاتية او اروماتية او هيدروجين

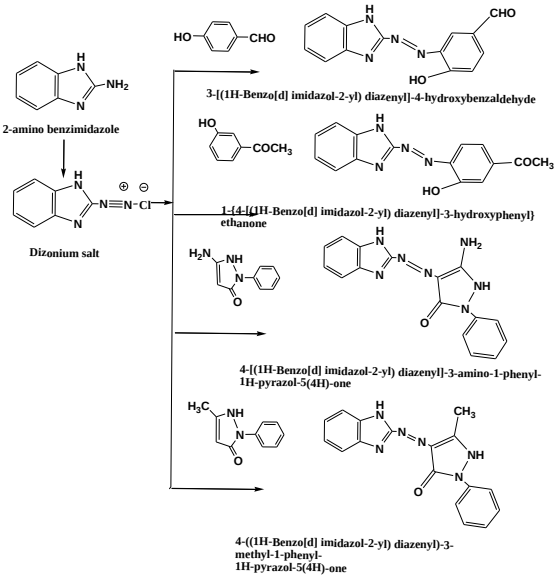
2- من التشعيع الضوئي الى الاندازول من الحلقة الاروماتية الخماسية غير المتجانسة وكما في المعادلة ادناه:-



3- من اختزال المركب 2-نايترو-4-مثيل استنلايد حيث حضر المركب 6,2-ثنائي مثيل بنزاميدازول وكما موضح في المعادلة الآتية :-

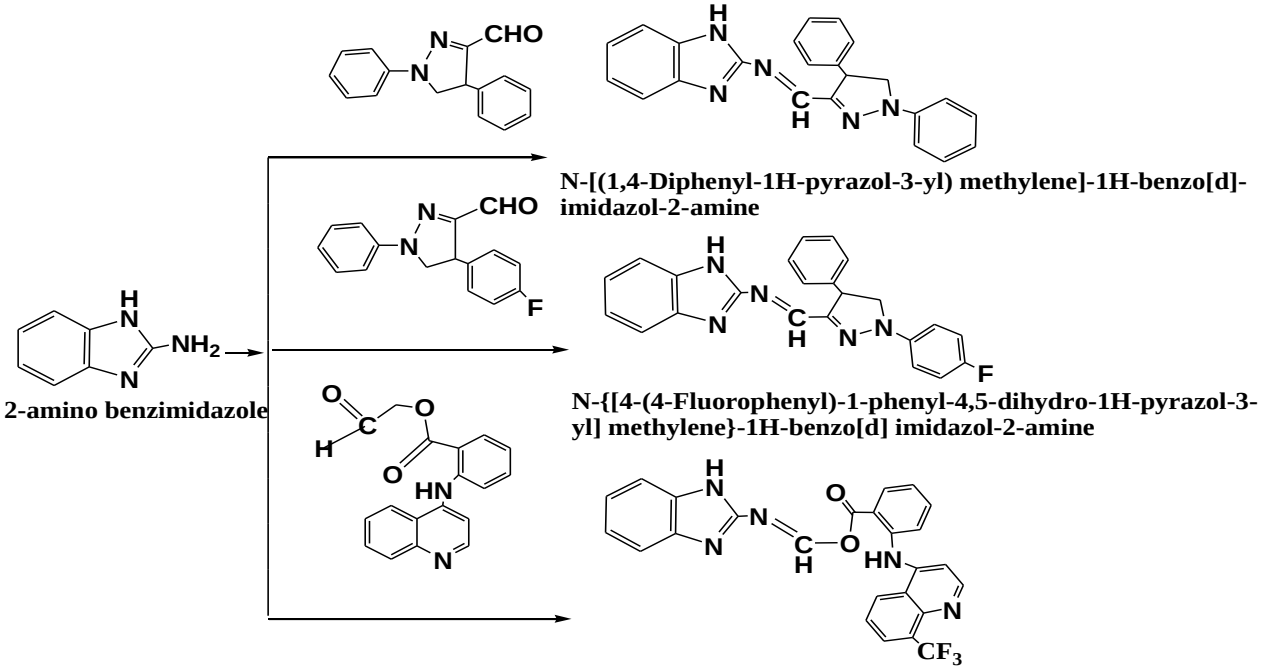


ان المركب2-امينو بنزاميدازول يستخدم كليكاند لتقدير الكثير من الايونات الفلزية ونظرا للأهمية البايولوجية لمعقداته الفلزية[73]فقد حضرت العديد من المعقدات الفلزية لأيونات معقدات الايونات الفلزية مثل الكوبلت والنيكل والنحاس والخارصين ثنائية الشحنة والفضة احادي الشحنة التي كان لها الاثر الحيوي الكبير أيضا" على العديد من البكتريا وتوالت البحوث لتحضير ازو أو قاعدة شف لمشتقات البنزاميدازول باستخدامها مضادات للفطريات والبكتريا حيث تم تحضيرمركبات الازو في الدراسة الحديثة [74] والمشتقة من 2-امينو بنزاميدازول والمعادلات ادناه تبين طرق التحضير لهذه المركبات :-



مخطط(1-2) تحضيرمركبات الازومشتقة من 2-امينو بنزاميدازول

كما تطرقت الدراسة نفسها تحضير مركبات ازو ميثين والمشتقة من 2–امينو بنزاميدازول وتوضح المعادلات الاتية طرق تحضير هذا النوع من المركبات:–



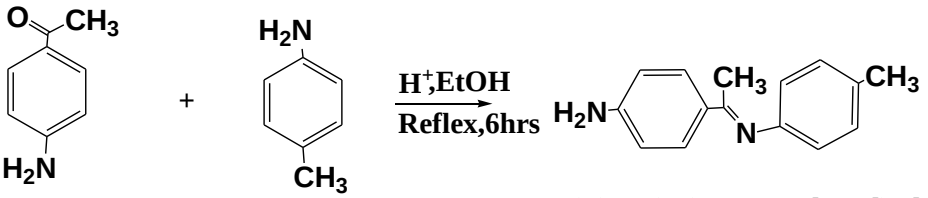
مخطط(1–3) تحضيرقواعد شف مشتقة من 2–امينو بنزاميدازول

1-10:- ليكاندات الازو –قاعدة شف وطرائق تحضيرها

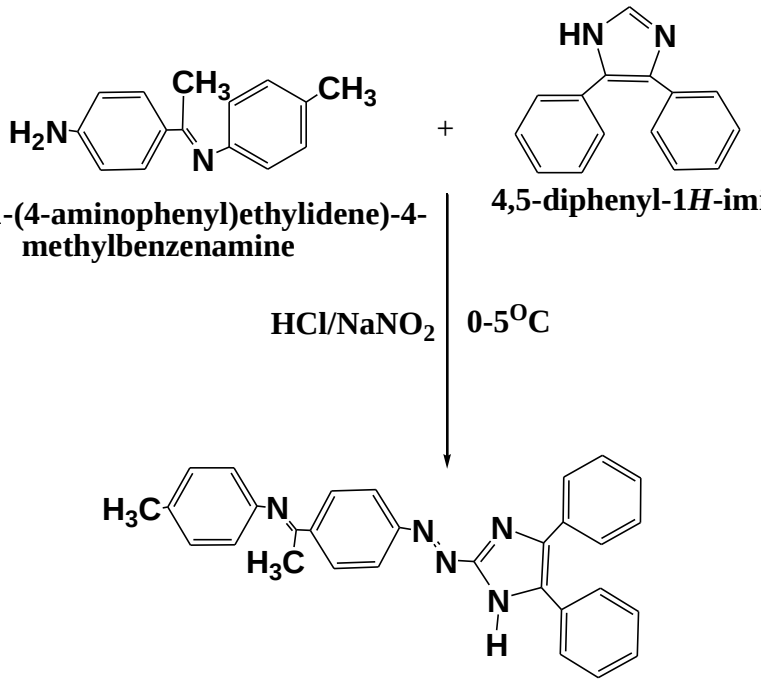
Azo-schiff base ligands and prapration methods

حاز هذا النوع من الليكاندات على مساحة واسعة من ناحية الاستخدام مقارنة بغيرها من الأنواع الأخرى من الليكاندات لأنها تضم في تركيبها على مجموعة الازو الجسرية فضلا عن مجموعة الازوميثين باهميتها الكبيرة لاحتواء هاتين المجموعتين على زوج الكتروني غير مشارك على ذرة النيتروجين يمكنها بذلك تكوين اواصر تناسقية مع الايون الفلزي وذلك من خلال منحها الزوج الالكتروني[76,75] وسنتطرق بشيء من التفصيل الى طرائق تحضير هذا النوع من المركبات لتعلقه بموضوع رسالتنا:-

1- تحضير قاعدة شف اولا من خلال تفاعل تكثيفي لمجموعتي الكاربونيل والامين الاولي ثم تحول قاعدة شف المحضرة الى ملح الديازونيوم ويضاف الى قاعدة ازدواج المهيئة في ظروف مناسبة من مذيب ودالة حامضية ملائمة للحصول على المركب المراد تحضيره. تم اتباع هذه الطريقة لتحضير العديد من ليكاندات الازو- ازوميثين [77] ونوضح في ادناه الخطوات المتبعة لتحضيرهذا النوع من المركبات :-



1-4-aminophenyl ethanone | ***p*-toluidine** | **(*E*)-*N*-(1-(4-aminophenyl)ethylidene)-4-methylbenzenamine**



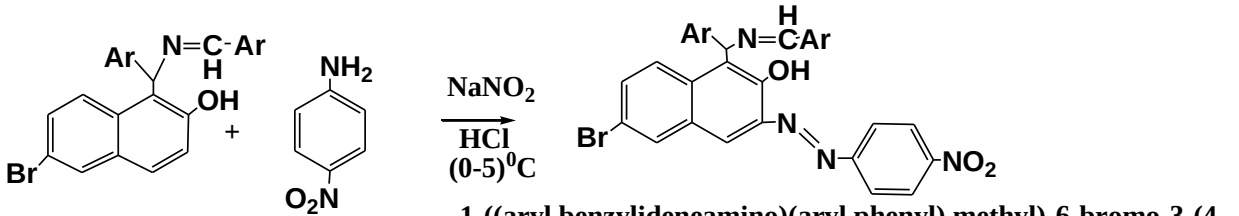
(*E*)-*N*-(1-(4-aminophenyl)ethylidene)-4-methylbenzenamine

4,5-diphenyl-1*H*-imidazole

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

مخطط (1-4)تحضير ليكاند ازو-ازو ميثين طريقة(1)

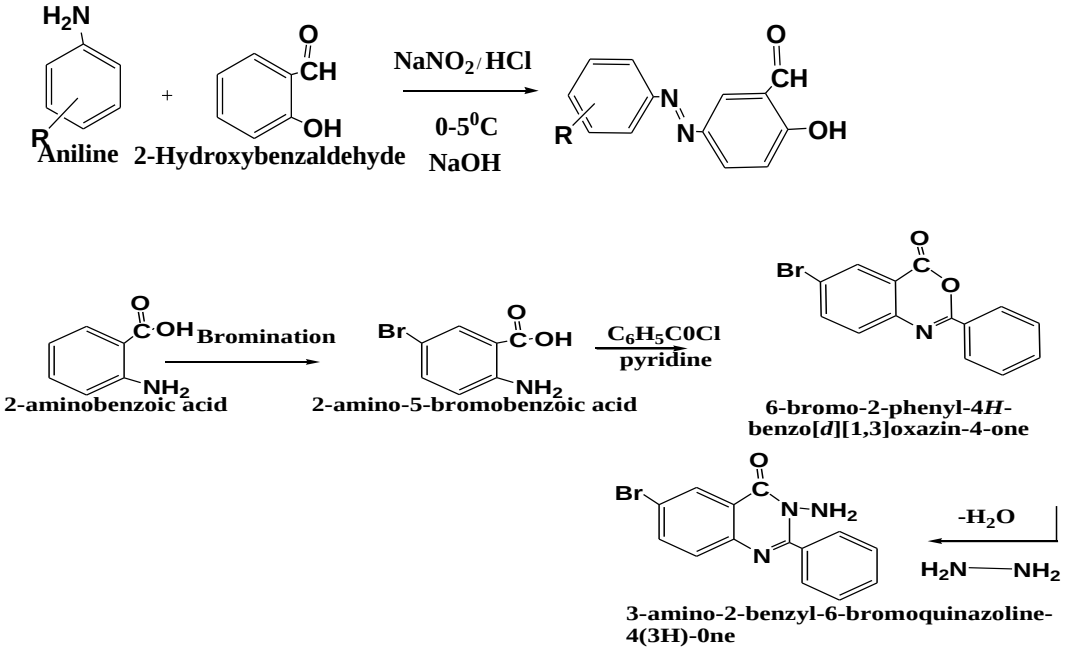
وفي دراسة حديثة [78] تم تحضير ليكاند ازو– ازوميثين بعكس الطريقة السابقة حيث كان قاعدة شف هي مكونة الازدواج وندرج في أدناه المعادلات الكيميائية التي توضح الخطوات التي من خلالها تحضير هذا النوع من المركبات :–

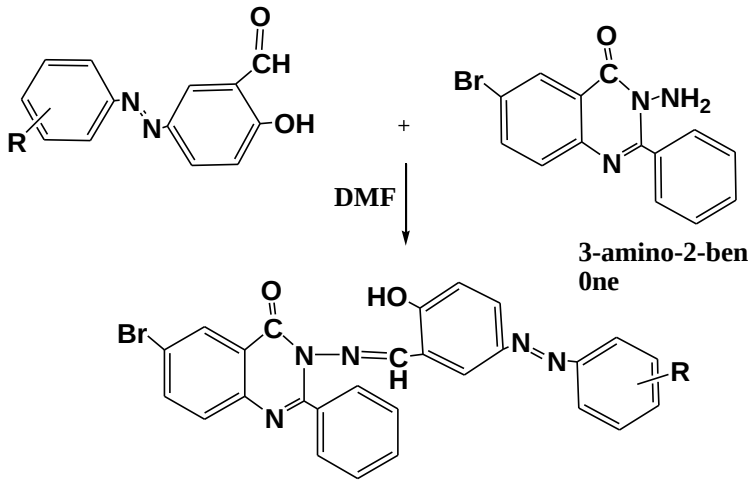


4-nitrobenzenamine

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

2- في هذ النوع من المركبات تتم تهيئة مركب الازو للمركب الحلقي المتجانس او غير المتجانس خطوة" اولى بعدها يتم ازدواج هذا المركب مع احدى المكونتين اللازمة لتحضير قاعدة شف كأن تكون مجموعة كاربونيل او امين ومن الامثلة البسيطة على تحضير هكذا نوع من المركبات العضوية باتباع الطريقة المذكورة آنفا هو ماقام به الباحث shweta tiwari وجماعته[79]وفي ادناه المعادلة التي توضح الخطوات المتبعة للتحضير:-





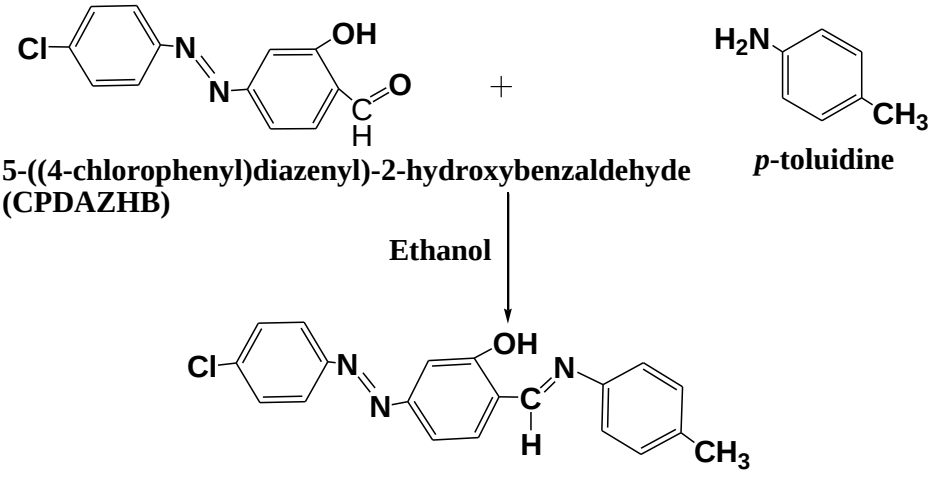
3-amino-2-benzyl-6-bromoquinazoline-4(3H)-0ne

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

R=H, OCH_3,. Cl, NO_2

مخطط (1-5)تحضير ليكاند ازو-ازو ميثين طريقة(2)

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من المركبات فقد حضر المركب 4-[(4-كلوروفينول)ثنائي زينل]-2-((بارا تولي امينو)مثيل)فينول[80] (CDTMP)والمبينة ادناه طريقة تحضيره:-



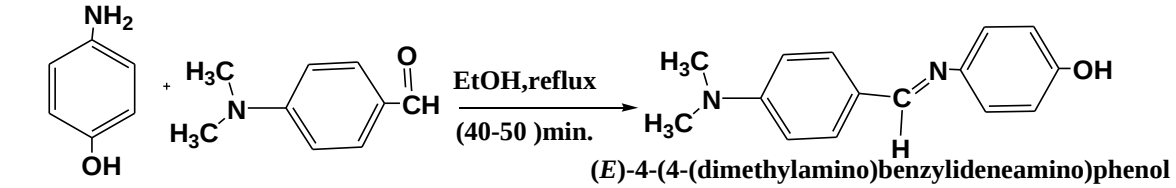
5-((4-chlorophenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzaldehyde (CPDAZHB)

***p*-toluidine**

4-((4-chlorophenyl)diazenyl)-2-((p-tolylimino)methyl)phenol (CDTMP)

مخطط (1-6) مثال تحضير ليكاند ازو-ازو ميثين طريقة(2)

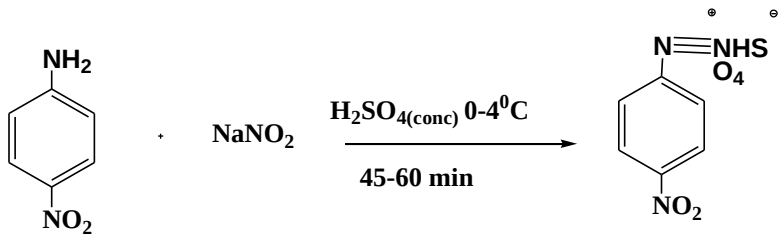
3-تتضمن هذه الطريقة تحضير قاعدة شف ومركب الازو ومن ثم ربط هاتين المركبين العضوين للحصول على مركب الازو-ازو ميثين وقد تم اتباع هذه الطريقة في تحضير المركب 1-[(4- نايترو فينول ازو)] فينوكسي ,4-(ثنائي مثيل امين)بنزلدين امينوفينوكسي بيوتان [81] والموضح في ادناه خطوات التفاعل للحصول على ذلك المركب:-



4-aminophenol

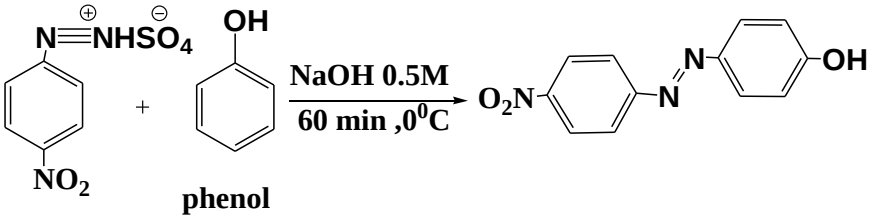
4-(dimethylamino)benzaldehyde

(*E*)-4-(4-(dimethylamino)benzylideneamino)phenol



4-nitrobenzenamine

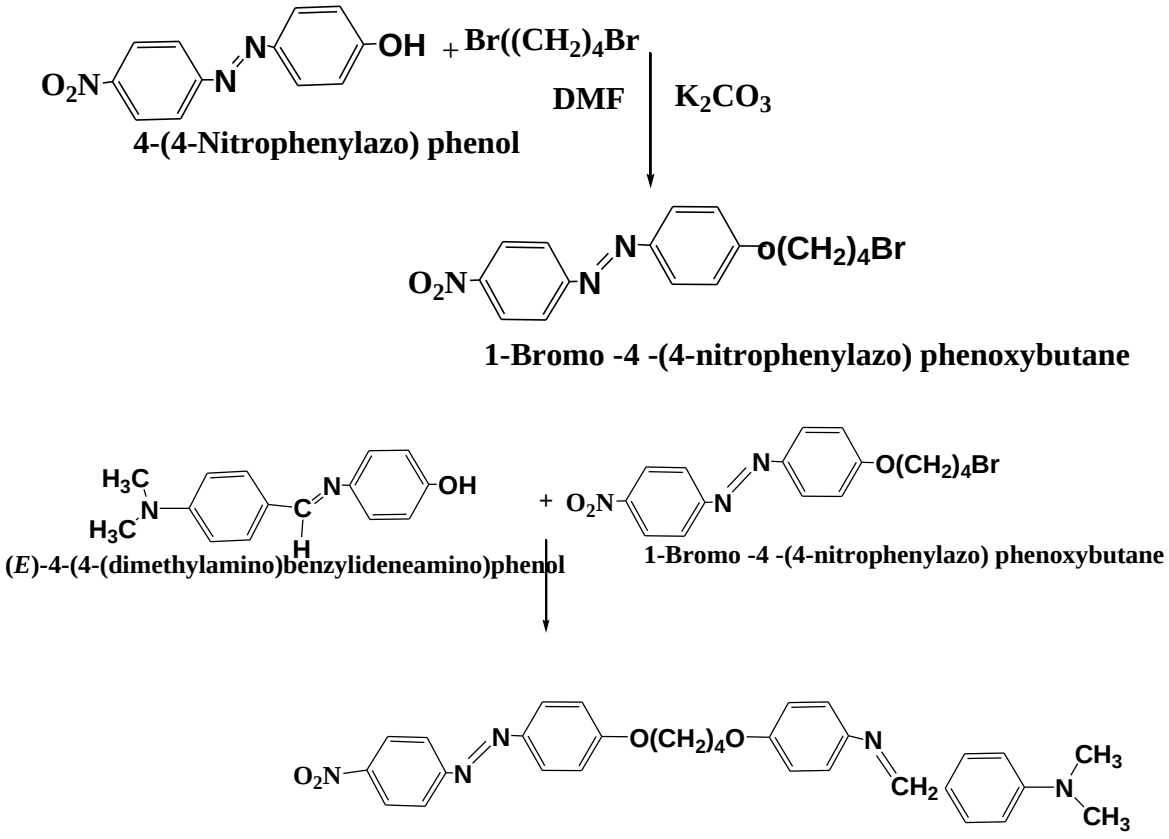
Dizonium salt



Dizonium salt

phenol

4-[(4-Nitrophenylazo)] phenol



مخطط (1-7) تحضير ليكاند ازو-ازو ميثين طريقة(3)

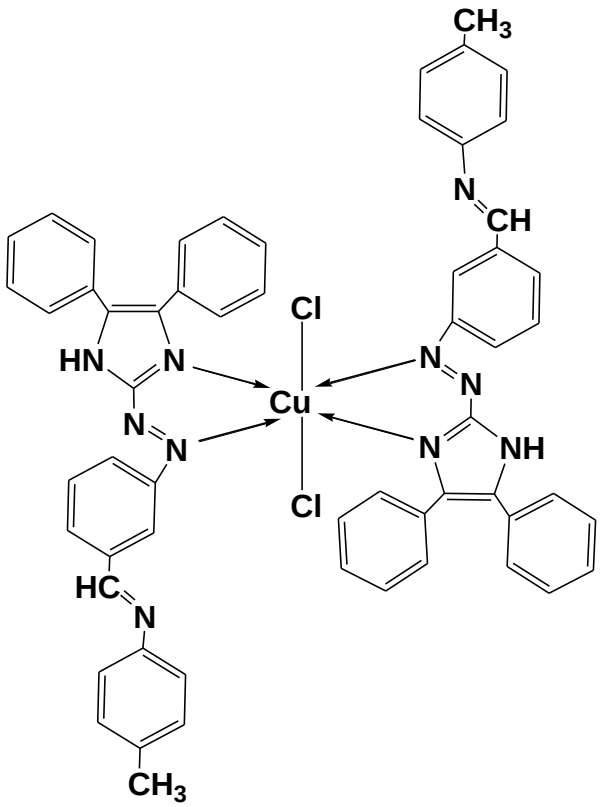
1-11:-طرائق تناسق ليكاندات الازو-ازو ميثين:-

Coordintion methods of azo-azomethine ligands

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

1-11-1:-التناسق عن طريق مجموعة الازو الجسرية Coordination by azo group

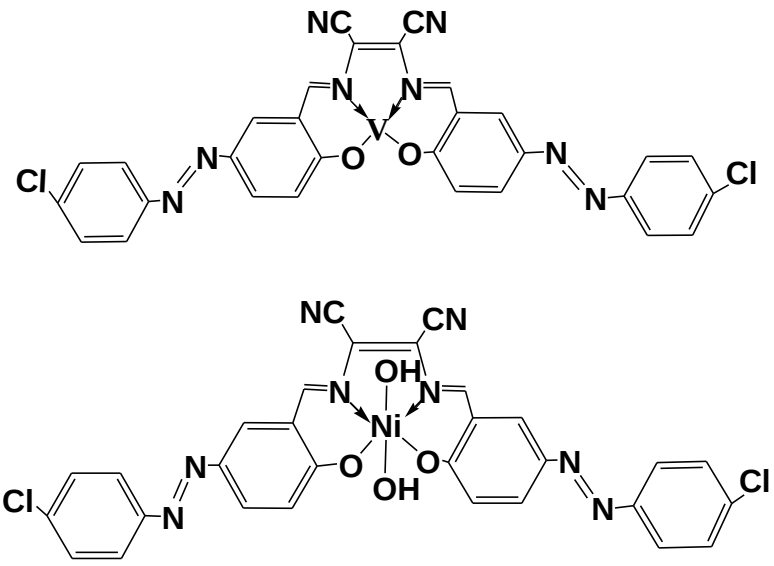
يتم هذا التناسق من خلال احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية وذرة مانحة اخرى في جزيئة الليكاند التي لها القابلية على التناسق وتكوين حلقة فلزية كليتية ومثال على تلك الدراسة [82] المتضمنة تحضير الليكاند اريل ازو-4,5-ثنائي فنيل اميدازول والمحتوي على قاعدة شف والناتجة من تفاعل 4- امينو بنزلديهايد مع البارا توليدين وشملت هذه الدراسة تحضير معقد النحاس (II) وان الشكل التركيبي المقترح لهذا المعقد هو ثمانية السطوح كما موضح في ادناه :-



1-11-2:-التناسق عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الازوميثين

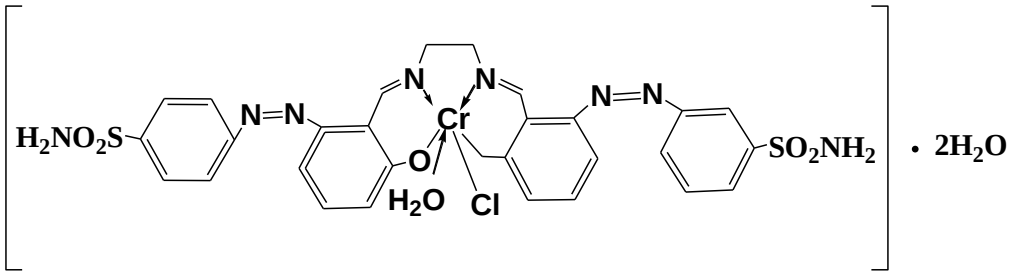
Coordination by nitrogen atom of azomethine group

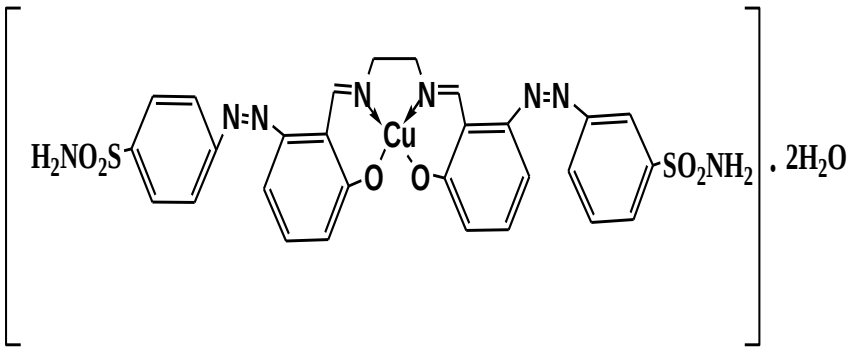
يكون التناسق بين الليكاند والايون الفلزي عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الازوميثين مضافا إلى ذلك الذرة المانحة لمجموعة فعالة اخرى وتكون في الغالب في الموقع اورثو نسبة إلى مجموعة الازوميثين ومن امثلتها معقدات الايونات الفلزية الخارصين والنحاس والنيكل والكوبلت والمنغنيز والفناديوم ثنائية الشحنة مع الليكاند 3,2- ثنائي[(5-(4-كلورو فنيل)ثنائي زنيل)]-2-هايدروكسي بنزيلدين امينو)ملينايترايل(CDHBDMN) [83]وان الصيغة الفراغية المقترحة لهذا النوع من المعقدات موضحة في ادناه:-

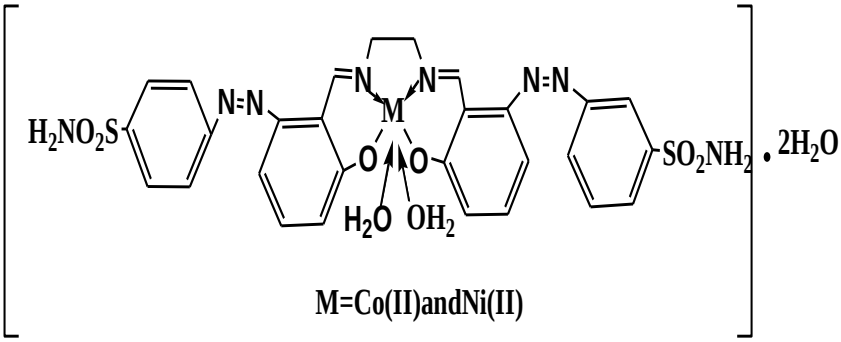


`

كما حضرت مجموعة اخرى من معقدات بعض عناصر السلسلة الانتقالية الاولى مع الليكاند (N,N-ثنائي)-5-[(سولفانيل اميدو فنيل ازو-سالسلدين)]-اثيلين ثنائي امين [84] وكما مبين في الصيغ التركيبية التالية:-







M=Co(II)andNi(II)