



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية - كلية العلوم
قسم الكيمياء

التحضير والتشخيص الطيفي لبعض المعقدات الفلزية مع ليكاندي صبغة الازوجديدين والمشتقة من
مشتقات الاميدازول ودراسة أمكانية استخدامها في المجال الصيدلاني كمواد مضادة للسرطان والأكسدة

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم / جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

تقدمت بها الطالبة

حنين كامل عبد دواس

بكالوريوس علوم كيمياء (2019)

جامعة القادسية / كلية التربية

بإشراف

أ.م.د. حيدر محمد حسون

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا ۖ إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ﴾

صَلَّى
الْعِظِيمُ

الآية (32) من سورة البقرة

اقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن اعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة بـ (التحضير والتشخيص الطيفي لبعض المعقدات الفلزية مع ليكاندي صبغة الازو الجديدين والمشتقة من مشتقات الاميدازول ودراسة أمكانية استخدامها في المجال الصيدلاني كمواد مضادة للسرطان والاكسدة) وناقشنا الطالبة (حنين كامل عبد دواس) في محتوياتها بتاريخ 2024/ 8 / 31

وهي جديرة بالقبول لنيل شهادة ماجستير في علوم الكيمياء وبدرجة (امتياز)

عضو اللجنة :

التوقيع:

الاسم:

اللقب:

العنوان:

التاريخ:

رئيس اللجنة :

التوقيع:

الاسم:

اللقب:

العنوان:

التاريخ:

عضو اللجنة (المشرف) :

التوقيع:

الاسم: ا.م.د حيدر محمد حسون

اللقب: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية / كلية العلوم

التاريخ:

عضو اللجنة :

التوقيع:

الاسم:

اللقب:

العنوان:

التاريخ:

اقرار مجلس الكلية

اجتمع مجلس كلية العلوم بجلسته المنعقدة في وقرر منحه شهادة ماجستير في علوم الكيمياء.

مصادقة عمادة كلية العلوم – جامعة القادسية

التوقيع :

الاسم: ا.د. محمد عبد الوهاب العسكري

اللقب العلمي : أستاذ

العنوان : جامعة القادسية / كلية العلوم

التاريخ :

اقرار المقوم اللغوي

اشهد ان رسالة الماجستير الموسومة (التحضير والتشخيص الطيفي لبعض المعقدات الفلزية مع ليكاندي صبغة الازو الجديدين والمشتقة من مشتقات الاميدازول ودراسة أمكانية استخدامها في المجال الصيدلاني كمواد مضادة للسرطان والاكسدة) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من اخطاء لغوية وأصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة

التوقيع :

الاسم :

المرتبة العلمية:

التاريخ :

اقرار المقوم العلمي

اشهد ان رسالة الماجستير الموسومة (التحضير والتشخيص الطيفي لبعض المعقدات الفلزية مع ليكاندي صبغة الازو الجديدين والمشتقة من مشتقات الاميدازول ودراسة أمكانية استخدامها في المجال الصيدلاني كمواد مضادة للسرطان والاكسدة) قد قومت علميا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

التوقيع :

الاسم :

المرتبة العلمية:

التاريخ :

اقرار المقوم العلمي

اشهد ان رسالة الماجستير الموسومة (التحضير والتشخيص الطيفي لبعض المعقدات الفلزية مع ليكاندي صبغة الازو الجديدين والمشتقة من مشتقات الاميدازول ودراسة أمكانية استخدامها في المجال الصيدلاني كمواد مضادة للسرطان والاكسدة) قد قومت علميا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

التوقيع :

الاسم :

المرتبة العلمية:

التاريخ :

اقرار المشرف

اشهد ان اعداد هذه الرسالة الموسومة ب (التحضير والتشخيص الطيفي لبعض المعقدات الفلزية مع ليكاندي صبغة الازو الجديدين والمشتقة من مشتقات الاميدازول ودراسة أمكانية استخدامها في المجال الصيدلاني كمواد مضادة للسرطان والاكسدة) قد جرى تحت اشرافي في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة القادسية وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع :

الاسم : ا.م.د حيدر محمد حسون

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية / كلية العلوم / قسم الكيمياء

التاريخ : / / 2024

توصية السيد رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات المتوفرة اشرح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع :

الاسم : ا.د حسن شمران محمد

العنوان : جامعة القادسية / كلية العلوم / قسم الكيمياء

التاريخ : / / 2024

الأهداء

الذي علمني معنى الحياة.. منارَ شامخ يهديني حيثما اضل ويرسم النور لوركي لطريقي .

والدي اعزرة الله

التي صنعت من الأمها امالاً... ومن معاناتها احلاماً... ومن أحزانها افراحاً مرفاً الرحمة وينبوع الحنان تعجز
الكلمات عن وصفها...

والدتي ادامها الله

الشموع حياتي ومراتي وضلالي وسندي وكحل عيوني ...

أخوتي محمد وامير وحيدر

وأخواتي ايناس وهند وحوراء وأبنائهم

أهدي لهم جهدي المتواضع هذا وفاءً وعرفاناً....

شكر وتقدير

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

من حق النعمة الذكر واقل جزاء للمعروف الشكر....

فبعد شكر المولى عز وجل المتفضل بجليل النعم وعظيم الجزاء..

اتقدم ببالغ التقدير والامتنان الى كل من وجهني وعلمني واخذ بيدي في سبيل انجاز هذا البحث.. واخص بالذكر مشرفي الاستاذ المساعد: **الدكتور حيدر محمد حسون** المحترم الذي اقترح موضوع البحث وصوبه بحسن ارشادة طوال هذه المرحلة العلمية فكان النور الساطع الذي انار دربي نحو التميز في مجال الكيمياء وبكل فخر واعتزاز اقول انكم استاذي وقودوتي في عالم العلم والمعرفة.

واتقدم ببالغ الشكر والامتنان الى رئاسة قسم الكيمياء- كلية العلوم متمثلاً برئيس القسم والاساتذة والعاملين فيه جميعاً على مساعدتهم ودعمهم لي في انجاز هذا البحث.

واتقدم بالشكر والتقدير الى زملائي من طلبة الدراسات العليا في جامعة القادسية واخص بالذكر غفران محمد التي رافقتني في هذا المشوار وحسام محمد وكانوا عوناً وسند.

والشكر والتقدير لكل من اسهم في اخراج البحث بالمستوى العلمي المنشود .

واخيرا كلمة تقدير وامتنان اهديها الى سندي والدي والى نبع الحنان والدتي واخوتي واخواتي ..

والحمد لله رب العالمين

الخلاصة:

اشتمل البحث على عدة مراحل. المرحلة الأولى كانت في تخليق اثنين من ليكاندات الأزو العضوية الحلقة غير المتجانسة الجديدة المشتقة من مشتقات الاميدازول وتحديدًا 2-امينو بنزاميدازول وهم

(E)-2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)diazenyl)-5-methyl-4-nitrophenol

(BIDAMeNP) L_1H و

(E)-2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)diazenyl)-4-chloro-5-nitrophenol (BIADCNP)

L_2H

وتم التشخيص باستخدام تقنيات مختلفة مثل التحليل الطيفي لبروتون الرنين النووي المغناطيسي ^1H -NMR والتحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي للكربون ^{13}C -NMR وقياس الطيف الكتلي Mass Spectrum والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية Uv-Visible وقياس التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR والتحليل الحراري الوزني TGA وحيود الأشعة السينية XRD وتحليل أطياف المجهر الإلكتروني الماسح في المجال المنبعث FESEM وتحليل العناصر الدقيق C.H.N.

في المرحلة الثانية من هذا البحث تم تحضير سلسلة من المعقدات الفلزية الصلبة لليكاندي الاميدازوليل أزو مع ايونات فلزية مثل $Co(III)$ و $Ni(II)$ و $Cu(II)$ و $Zn(II)$ و $Ag(I)$ و $Au(III)$ و $Pd(II)$. حيث خضعت جميع المعقدات الفلزية الصلبة للتشخيص من خلال التقنيات المستخدمة اعلاه باستثناء التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي ^1HNMR و $^{13}CNMR$ والتحليل الطيفي الكتلي والمسح المجري الإلكتروني في المجال المنبعث لكلا الليكاندين وبعض المعقدات الفلزية الصلبة التي هي قيد الدراسة. علاوة على ذلك تم اجراء فحص لاستقرارية المعقدات الفلزية التي تم تحضيرها وتم تحديد ثوابت الاستقرارية طيفياً لهذه المعقدات باستخدام التحليل الطيفي Uv-visible كما تم استخدام اطياف الامتصاص الذري اللهيبي لحساب النسبة المئوية لايونات الفلزية في المعقدات التي تم تحضيرها. كما تم فحص الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية للمعقدات الفلزية الذائبة في DMSO وبتركيز 1×10^{-3} مولاري عند درجة حرارة المختبر المحيطة.

تم دراسة الخصائص السطحية لليكاندين L_1H و L_2H والبعض من معقداتهم الفلزية مع التركيز على هيئة السطح وابعاد الجسيمات النانوية، بالإضافة الى ترتيب البلورات والتجمعات باستخدام الفحص المجري الإلكتروني في المجال المنبعث FESEM. تضمن التحليل دراسة التراكيب البلورية وخصائصها التركيبية كالطور البلوري والحجم كذلك حساب التباعد بين البلورات ومعقداتهم الفلزية من تقنية الأشعة السينية (XRD). وبناءً على النتائج التي تم الحصول عليها تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات التي تم تحضيرها. مما يشير الى ان ليكاندات الأزو L_1H و L_2H تظهر سلوك تناسق ثلاثي السن بينما النسبة المولية لايونات الفلزية كالكوبلت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) التي قيد هي الدراسة في معقداتها التناسقية ولكلا الليكاندين L_1H و

L₂H₂ تكون [1:2] [فلز:ليكاند] وبالتالي فان الاشكال الفضائية المتوقعة والمقترحة لهذه المعقدات هي ثماني السطوح بينما بالنسبة للايونات الفلزية التي تكون النسبة المئوية [1:1] [فلز: ليكاند] الخارصين(II) والفضة(I) يكون الشكل المقترح لهذه المعقدات هو رباعي السطوح والذهب(III) والبلاديوم(II) الشكل الفضائي المقترح والمتوقع لهذه المعقدات هو مربع مستوي .

وفي المرحلة الثالثة من البحث تم دراسة التأثيرات البيولوجية للمركبات التي تم تحضيرها تم تحضير الليكاندين L₁H و L₂H بعناية لتقدير فعاليتها الحيوية كمواد مضادة للأكسدة ومكافحة السرطان, وقد تم تكوين معقدات مختلفة مع الفلزات مثل Co(III) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) و Ag(I) و Au(III) و Pd(II)، لتقييم تطبيقاتها الطبية المحتملة، وتضمنت هذه المرحلة تقييم النشاط المضاد للميكروبات للمركبات ضد نوعين من البكتيريا المسببة للأمراض – واحدة إيجابية الكرام *Staphylococcus* والاخرى سالبة الكرام

Escherichia coli –بالاضافة الى نوعين من الفطريات *Aspergillus niger* و *Candida* التي من المعروف ان جميعها مسببات لأمراض شائعة مختلفة.

تم اجراء فحوصات السمية على مركبات مختارة من الدراسة لتقييم إمكاناتها للتطبيقات الطبية والصيدلانية كعلاجات جديدة لسرطان الثدي MCF7. على وجه التحديد تم دراسة تأثيرات الليكاند L₁H ومعقد الذهب [Au(L₁)Cl]Cl.H₂O على تكاثر خطوط خلايا سرطان الثدي البشرية. هدفت هذه التجارب الى تحديد فعالية المركبات السامة للخلايا ضد الخلايا السرطانية وتقييم إمكاناتها كعوامل علاجية لعلاج الخط السرطاني لسرطان الثدي MCF7.

من النتائج التي تم الحصول عليها يتضح ان معقد الذهب [Au(L₁)Cl]Cl.H₂O الذي هو قيد الدراسة اظهر انتقائية عالية في قتل الخلايا. مما يتطلب 89.09 µg.mL⁻¹ للقضاء بشكل فعال على خمسين بالمائة من خلايا سرطان الثدي MCF7 والتي يشار اليها عادة برمز IC₅₀ وبالتالي فان معقد الذهب(III) المطور من الممكن اقتراحة كنهج علاجي جديد لمعالجة سرطان الثدي MCF7 بشكل انتقائي وفعال. كما اظهر ليكاند الأزو L₁H التي تم تحضيره انتقائية عالية في قتل الخلايا حيث تطلب الامر 188.2 µg.mL⁻¹ خمسين بالمائة لقتل خلايا سرطان الثدي MCF7 . وهذه النتيجة واعدة بشكل خاص مما يشير الى احتمالية استخدام المركب في علاج سرطان الثدي MCF7

المحتويات

تسلسل	عنوان	صفحة
	الخلاصة	I
	فهرس المحتويات	IV
	فهرس الجداول	IX
	فهرس الأشكال	XII
	فهرس المخططات	XVII
	الرموز والمختصرات	XVIII
الفصل الأول/ المقدمة		
1	المقدمة	2
1-1	المقدمة العامة	2
2-1	مركبات الأزو	3
1-2-1	تصنيفات مركبات الازو	3
1-1-2-1	مركبات الأزو متجانسة الحلقة	3
2-1-2-1	مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة	4
3-1	الاميدازول والبنزاميدازول	4
4-1	مصادر البنزاميدازول	7
5-1	ليكاندات الأزو اميدازول والاميدازوليل ازو مشتقاتها	8
6-1	التطبيقات والمشتقات لليكاندات الاميدازوليل ازو والازو اميدازول	11
1-6-1	تطبيقات تحليلية وصناعية	11
2-6-1	التطبيقات الحيوية	16
3-6-1	التطبيقات الطبية	18
7-1	الورم السرطاني	20
8-1	سرطان الثدي	21
9-1	اهداف البحث	26

الفصل الثاني/ الجزء العملي		
29	الجزء العملي	2
29	الاجهزة المستخدمة	1-2
31	المواد المستخدمة	2-2
32	تحضير الليكاندات	3-2
32	تحضير الليكاند الاول L_1H	1-3-2
33	تحضير الليكاند الثاني L_2H	2-3-2
34	تحضير المحاليل المنظمة	4-2
34	تحضير محاليل املاح الفلزات	5-2
35	تحضير محاليل الليكاند L_1H و L_2H	6-2
35	تحضير محاليل القياس الطيفي	7-2
35	النسب المولية	8-2
35	تعيين التراكيز الافضل	9-2
36	تحضير المعقدات الفلزية	10-2
36	تحضير معقدات الليكاند الأول (BIDAMeNP)	1-10-2
36	تحضير معقدات الليكاند الثاني (BIDACNP)	2-10-2
38	الدراسات الطيفية للمعقدات	11-2
38	قياسات التوصيلية المولارية	12-2
38	قياسات الحساسية المغناطيسية	13-2
39	الفعالية الحيوية	14-2
39	تحضير المحاليل	1-14-2
39	تجهيز الوسط الزراعي للبكتريا وحساب منطقة التثبيط	2-14-2
40	تجهيز الوسط الزراعي للفطريات وحساب منطقة التثبيط	3-14-2
40	فحوصات سمية الخلايا	15-2
40	خطوط الخلايا	1-15-2

40	تنمية خط الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7	2-15-2
41	اختبار صبغة MTT لفحص حيوية الخلايا	3-15-2
الفصل الثالث/ النتائج والمناقشة		
44	المسح الطيفي لليكاندات ومعقداتهم الفلزية	1-3
45	تحديد الظروف المثلى	1-1-3
45	اختبار الاملاح الفلزية	1-1-1-3
45	تحديد التراكيز الفضلى	2-1-1-3
45	تعين منحنيات المعايرة القياسية	3-1-1-3
49	تعين التراكيب المحتملة للمعقدات	4-1-1-3
53	حساب ثوابت الاستقرار	2-3
55	قياس التوصيلية الكهربائية المولارية	3-3
56	قياسات الحساسية المغناطيسية	4-3
58	معقد الكوبلت(III)	1-4-3
58	معقد النيكل (II)	2-4-3
58	معقد النحاس (II)	3-4-3
58	معقدات الخارصين(II) والفضة(I) والذهب(III)	4-4-3
59	معقد البلاديوم(II)	5-4-3
59	الاطياف الالكترونية	5-3
59	الاطياف الالكترونية لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية	1-5-3
59	طيف الليكاند L_1H	1-1-5-3
59	طيف معقد الكوبلت (III)	1-1-1-5-3
59	طيف معقد النيكل (II)	2-1-1-5-3
60	طيف معقد النحاس (II)	3-1-1-5-3
60	طيف معقد الذهب (III)	4-1-1-5-3
60	طيف معقدي الخارصين (II) والفضة(I)	5-1-1-5-3
61	طيف معقد البلاديوم (II)	6-1-1-5-3

64	الاطياف الالكترونية لليكاند L_2H ومعداتة الفلزية	2-5-3
64	طيف الليكاند L_2H	1-2-5-3
64	طيف معقد الكوبلت (III)	1-1-2-5-3
64	طيف معقد النيكل (II)	2-1-2-5-3
64	طيف معقد النحاس (II)	3-1-2-5-3
65	طيف معقدي الخارصين (II) والفضة (I)	4-1-2-5-3
65	طيف معقد البلاديوم (II)	5-1-2-5-3
68	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ^1H -NMR	6-3
68	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L_1H	1-6-3
69	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الذهب [Au(L_1)CL]CL. H_2O	1-1-6-3
71	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاديوم [Pd(L_1H)CL]	2-1-6-3
73	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L_2H	2-6-3
74	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الفضة [Ag(L_2) H_2O]. H_2O	1-2-6-3
76	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاديوم [Pd(L_2)CL]	2-2-6-3
77	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C -NMR	7-3
77	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L_1H	1-7-3
78	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الذهب [Au(L_1)CL]CL. H_2O	1-1-7-3
79	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاديوم [Pd(L_1)CL]	2-1-7-3
80	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L_2H	2-7-3
81	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الفضة [Ag(L_2) H_2O]. H_2O	1-2-7-3

82	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتيوم $[Pd(L_2)CL]$	2-2-7-3
83	تحاليل طيف الكتلة	8-3
83	طيف الكتلة لليكاند L_1H ومعقد البلاتيوم (II)	1-8-3
88	طيف الكتلة لليكاند L_2H ومعقد البلاتيوم (II)	2-8-3
92	التحليل الحراري	9-3
96	التحليل الدقيق للعناصر	10-3
96	التحليل لليكاند L_1H ومعقدات الفلزات	1-10-3
97	التحليل لليكاند L_2H ومعقدات الفلزات	2-10-3
98	مطيافية الأشعة تحت الحمراء	11-3
98	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_1H ومعقدات	1-11-3
99	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_2H ومعقدات	2-11-3
110	تحاليل حيود الأشعة السينية	12-3
115	تحليل المجهر الإلكتروني الماسح في المجال المنبعث FESEM	13-3
122	الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات والشكل الفراغي الأكثر استقراراً	14-3
الفصل الرابع / الفعالية الحيوية		
127	الفعالية الحيوية	1-4
136	اختبار فحوصات السمية – الخلوية باستعمال طريقة MTT	2-4
136	تأثير الليكاند L_1H على عملية النمو لخط الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7	1-2-4
137	تأثير معقد الذهب $[Au(L_1)CL]CL.H_2O$ على عملية النمو لخط الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7	2-2-4
138	اختبار نتائج DPPH للجذور الحرة	3-4

فهرس الجداول

تسلسل	عنوان الجدول	صفحة
1-2	الجهاز المستخدم وموقع استخدامة	29
2-2	المواد الكيميائية التي تم استخدامها	31
3-2	بعض الخصائص الفيزيائية للليكاندين (L_2H , L_1H) ومعقداتهما الفلزية والنسب المولية المضافة من الليكاند والفلز.	37
1-3	قيم الامتصاصية والطول الموجي الاكظم λ_{max} الاعلى امتصاصية والتركيز الامثل مع قيم الامتصاصية المولارية لكل من الليكاندات L_1H و L_2H ومعقداتهم الفلزية قيد الدراسة	44
2-3	الامتصاصية عند الطول الموجي الاكظم للتركيز التي تم اختيارها لمحاليل تفاعل أيونات العناصر التي تم تحضيرها مع الليكاند L_1H	46
3-3	الامتصاصية عند الطول الموجي الاكظم للتركيز التي تم اختيارها لمحاليل تفاعل أيونات العناصر التي تم تحضيرها مع الليكاند L_2H	46
4-3	قيم الامتصاصية لمحاليل المعقدات الفلزية عند الطول الموجي الاكظم المقابلة للنسبة المولية [فلز: لليكاند] والتركيز الافضل لكل من الايون الفلزي والليكاند L_1H	49
5-3	قيم الامتصاصية لمحاليل المعقدات الفلزية عند الطول الموجي الاكظم المقابلة للنسبة المولية [فلز: لليكاند] والتركيز الافضل لكل من الايون الفلزي والليكاند L_2H	50
6-3	ثابت الاستقرار للمعقدات الكلتيية للايونات الفلزية التي قيد الدراسة مع الليكاند L_1H عند افضل تركيز وعند درجة حرارة المختبر	54
7-3	ثابت الاستقرار للمعقدات الكلتيية للايونات الفلزية التي قيد الدراسة مع الليكاند L_2H عند افضل تركيز وعند درجة حرارة المختبر	54
8-3	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز (1×10^{-4}) مولاري لانواع لانواع متنوعة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة عند درجة حرارة ($25^\circ C$)	55
9-3	قيم التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند L_1H و L_2H في مذيب DMSO عند التراكيز (1×10^{-4}) ودرجة حرارة المختبر	56
10-3	اهم الانتقالات الالكترونية لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	62
11-3	اهم الانتقالات الالكترونية لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	66
12-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H -NMR لليكاند L_1H	68

70	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الذهب (III) مع الليكاند L_1H	13-3
72	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند L_1H	14-3
73	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للليكاند L_2H	15-3
75	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الفضة (I) مع الليكاند L_2H	16-3
76	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند L_2H	17-3
84	طيف الكتلة للليكاند L_1H	18-3
88	طيف الكتلة للليكاند L_2H	19-3
92	نتائج التحلل الحراري TGA و DTA للمعقدات الفلزية للليكاند L_1H قيد الدراسة	20-3
93	نتائج التحلل الحراري TGA و DTA للمعقدات الفلزية للليكاند L_2H قيد الدراسة	21-3
96	نتائج التحليل الكمي C.H.N للليكاند L_1H ومعقدات الفلزية قيد الدراسة ونسبة كل فلز من الايونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة	22-3
97	نتائج التحليل الكمي C.H.N للليكاند L_2H ومعقدات الفلزية قيد الدراسة ونسبة كل فلز من الايونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة	23-3
101	تردد اطياف الاشعة تحت Infrared spectra (سم $^{-1}$) للليكاند L_1H ومعقدات الفلزية	24-3
101	تردد اطياف الاشعة تحت Infrared spectra (سم $^{-1}$) للليكاند L_2H ومعقدات الفلزية	25-3
111	يبين زوايا الحيود 2θ وقيم d spacing والشدة النسبية للليكاند L_1H ومعقدات الفلزية قيد الدراسة .	26-3
113	يبين زوايا الحيود 2θ وقيم d spacing والشدة النسبية للليكاند L_2H ومعقدات الفلزية قيد الدراسة .	27-3
127	التأثير الحيوي للليكاند L_1H ومعقدات الفلزية قيد الدراسة الدائبة بمذيب DMSO على انواع البكتريا والفطريات	1-4

128	التأثير الحيوي لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة الدائبة بمذيب DMSO على انواع البكتريا والفطريات	2-4
136	تأثير الليكاند L_1H على الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7 من خلال مقايصة MTT عند $37^{\circ}C$ لمدة 24 ساعة	3-4
138	تأثير الليكاند L_1H على الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7 من خلال مقايصة MTT عند $37^{\circ}C$ لمدة 24 ساعة	4-4
139	فعالية الليكاندين L_1H و L_2H التي تم تحضيرهم وبعض معقداتهم الفلزية كمضادات للجنور الحرة	5-4

فهرس الأشكال

صفحة	عنوان الاشكال	تسلسل
47	العلاقة الخطية بين الامتصاصية وبين مدى التراكيز عند الطول الموجي الاعظم الي تم اختيارها لمحاليل مفاعلة ايونات العناصر التي تم تحضيرها مع الليكاند L_1H	1-3
48	العلاقة الخطية بين الامتصاصية وبين مدى التراكيز عند الطول الموجي الاعظم الي تم اختيارها لمحاليل مفاعلة ايونات العناصر التي تم تحضيرها مع الليكاند L_2H	2-3
51	منحنيات النسبة المولية $[M:L]$ عند الطول الموجي الاعظم لكل من المعقدات $Cu(II)$ و $Ni(II)$ و $Co(III)$ مع الليكاند L_1H	3-3
51	منحنيات النسبة المولية $[M:L]$ عند الطول الموجي الاعظم لكل من المعقدات $Zn(II)$ و $Ag(I)$ و $Pd(II)$ و $Au(III)$ مع الليكاند L_1H	4-3
52	منحنيات النسبة المولية $[M:L]$ عند الطول الموجي الاعظم لكل من المعقدات $Cu(II)$ و $Ni(II)$ و $Co(III)$ مع الليكاند L_2H	5-3
52	منحنيات النسبة المولية $[M:L]$ عند الطول الموجي الاعظم لكل من المعقدات $Zn(II)$ و $Ag(I)$ و $Pd(II)$ مع الليكاند L_2H	6-3
60	الانتقالات الالكترونية لمعقدات (d^9) ثمانية السطوح المشوهة	7-3
63	طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية	8-3
67	طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية	9-3
69	طيف ^1H-NMR لليكاند L_1H	10-3
71	طيف ^1H-NMR لمعقد الذهب $[Au(L_1)Cl]Cl \cdot H_2O$ مع الليكاند L_1H	11-3

72	طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد البلاديوم $[\text{Pd}(\text{L}_1)\text{Cl}]$ مع الليكاند L_1H	12-3
74	طيف $^1\text{H-NMR}$ للليكاند L_2H	13-3
75	طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الفضة $[\text{Ag}(\text{L}_1)\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ مع الليكاند L_2H	14-3
77	طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد البلاديوم $[\text{Pd}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ مع الليكاند L_2H	15-3
78	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي للليكاند L_1H	16-3
79	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الذهب (III) مع الليكاند L_1H	17-3
80	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند L_1H	18-3
81	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي للليكاند L_2H	19-3
82	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الفضة (I) مع الليكاند L_2H	20-3
83	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند L_2H	21-3
87	طيف الكتلة للليكاند L_1H	22-3
87	طيف الكتلة لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند L_1H	23-3
91	طيف الكتلة للليكاند L_2H	24-3
91	طيف الكتلة لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند L_2H	25-3
94	نتائج التحلل الحراري TGA و DTA للمعقدات الفلزية لليكاند L_1H قيد الدراسة	26-3
95	نتائج التحلل الحراري TGA و DTA للمعقدات الفلزية لليكاند L_2H قيد الدراسة	27-3
102	طيف الأشعة تحت الحمراء بصلب KBr لليكاند L_1H	28-3

103	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Co}(\text{L}_1)_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	29-3
103	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	30-3
104	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2] \text{H}_2\text{O}$	31-3
104	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Zn}(\text{L}_1)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	32-3
105	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Ag}(\text{L}_1)\text{H}_2\text{O}] \text{H}_2\text{O}$	33-3
105	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Au}(\text{L}_1)\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	34-3
106	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Pd}(\text{L}_1)\text{Cl}]$	35-3
106	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لليكاند L_2H	36-3
107	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Co}(\text{L}_2)_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	37-3
107	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	38-3
108	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2] \text{H}_2\text{O}$	39-3
108	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	40-3
109	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Ag}(\text{L}_2)\text{H}_2\text{O}] \text{H}_2\text{O}$	41-3
109	طيف الاشعة تحت الحمراء بصلب KBr لـ $[\text{Pd}(\text{L}_2)\text{Cl}]$	42-3
112	اطياف حيود الاشعة السينية لليكاند L_1H ومعقدات الفلزية المحضرة	43-3

114	اطياف حيود الاشعة السينية لليكاند L_2H ومعداته الفلزية المحضرة	44-3
116	صورة FESEM لليكاند L_1H	45-3
117	صورة FESEM لمعد الذهب (III) مع الليكاند L_1H	46-3
118	صورة FESEM لمعد البلاديوم (II) مع الليكاند L_1H	47-3
119	صورة FESEM لليكاند L_2H	48-3
120	صورة FESEM لمعد الفضة (I) مع الليكاند L_2H	49-3
121	صورة FESEM لمعد البلاديوم (II) مع الليكاند L_2H	50-3
123	الشكل الفراغي المقترح لمعدات الكوبلت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) مع الليكاند L_1H	51-3
123	الشكل الفراغي المقترح لمعد الخارصين (II) مع الليكاند L_1H	52-3
123	الشكل الفراغي المقترح لمعد الفضة (I) مع الليكاند L_1H	53-3
124	الشكل الفراغي المقترح لمعد الذهب (III) مع الليكاند L_1H	54-3
124	الشكل الفراغي المقترح لمعد البلاديوم (II) مع الليكاند L_1H	55-3
124	الشكل الفراغي المقترح لمعدات الكوبلت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) مع الليكاند L_2H	56-3
125	الشكل الفراغي المقترح لمعد الخارصين (II) مع الليكاند L_2H	57-3
125	الشكل الفراغي المقترح لمعد الفضة (I) مع الليكاند L_2H	58-3
125	الشكل الفراغي المقترح لمعد البلاديوم (II) مع الليكاند L_2H	59-3

128	التأثير الحيوي للليكاند L_1H ومعقدات الفلزات المراد دراسة مع العناصر بتركيز 1×10^{-4} مولارية مع صنفين من بكتريا Staphylococcus و Escherichia coli وصنفين من فطريات Aspergillus Niger و Candida	1-4
129	التأثير الحيوي للليكاند L_2H ومعقدات الفلزات المراد دراسة مع العناصر بتركيز 1×10^{-4} مولارية مع صنفين من بكتريا Staphylococcus و Escherichia coli وصنفين من فطريات Aspergillus Niger و Candida	2-4
130	تأثير الليكاندين L_1H ومعقداتهم L_2H و $Pd(II)$ و $Au(III)$ و $Ag(I)$ و $Zn(II)$ و $Cu(II)$ و $Ni(II)$ و $Co(III)$ (التي تم تحضيرها على البكتريا Staphylococcus و Escherichia coli)	3-4
131	تأثير الليكاند L_2H ومعقداته $Au(III)$ و $Pd(II)$ و $Ag(I)$ و $Zn(II)$ و $Cu(II)$ و $Ni(II)$ و $Co(III)$ (التي تم تحضيرها على البكتريا Staphylococcus و Escherichia coli)	4-4
132	تأثير الليكاند L_1H ومعقدات المحضرة على الفطريات نوع Aspergillus Niger	5-4
133	تأثير الليكاند L_2H ومعقدات المحضرة على الفطريات نوع Aspergillus Niger	6-4
134	تأثير الليكاند L_1H ومعقدات المحضرة على الفطريات نوع Candida	7-4
135	تأثير الليكاند L_2H ومعقدات المحضرة على الفطريات نوع Candida	8-4
137	نسبة الخلايا المثبطة عند التراكيز المختلفة لخلايا الخط الخلوي لسرطان الثدي MCF7 للليكاند L_1H	9-4
138	نسبة الخلايا المثبطة عند التراكيز المختلفة لخلايا الخط الخلوي لسرطان الثدي MCF7 لمعقد $Au(III)$	10-4

فهرس المخططات

صفحة	عنوان مخطط	تسلسل
10	تحضير مركبات الأزو المشتقة من 2-امينو بنزاميدازول	1-1
33	تحضير ليكاند L_1H (BIDAMeNP)	1-2
34	تحضير ليكاند L_2H (BIDACNP)	2-2
85	مسالك التجزئ الكتلي المقترحة لليكاند L_1H	1-3
86	مسالك التجزئ الكتلي المقترحة لمعقد البالاديوم (II) مع الليكاند L_1H	2-3
89	مسالك التجزئ الكتلي المقترحة لليكاند L_2H	3-3
90	مسالك التجزئ الكتلي المقترحة لمعقد البالاديوم (II) مع الليكاند L_2H	4-3

الرموز والمختصرات

رمز	تعريف
λ_{max}	الطول الموجي الاعظم
Abs.	الامتصاصية
μ_{eff}	العزم المغناطيسي المؤثر
Am	الامتصاصية المولارية عند وجود زيادة من الليكاند في المحلول
As	الامتصاصية المولارية عند النسبة المولية المختارة للمعقد
C.H.N	التحليل الكمي الدقيق للعناصر
B.M	بور. مغناطون ءوهي وحدة قياس العزم المغناطيسي
D	معامل التصحيح
DMF	ثنائي مثيل فورم اميد
DDW	الماء اللايوني
DTG	التحليل الحراري التفاضلي
DMSO	ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت
TGA	التحليل الحراري الوزني
FWHM	عرض القمم عند منتصف الشدة
FT-IR	طيف الاشعة تحت الحمراء
$^1\text{H-NMR}$	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي
$^{13}\text{C-NMR}$	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي
L:M	نسبة الفلز : الليكاند
K_c	الثابت العملي لقانون كولوراش لحساب التوصيلية المولارية
m	حزمة امتصاص متوسطة
n	النسبة المولية (عدد الليكاندات المرتبطة بالايون الفلزي)
M-N	ارتباط فلز – نتروجين
M-O	ارتباط فلز – اوكسجين
M.P°C	درجة انصهار

حزمة امتصاص قوية	S
حزمة امتصاص ضعيفة	m
حزمة امتصاص عريضة	Sh
درجة الحرارة المطلقة = 298 كلفن	T
طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية	UV-visble
تحليل الاشعة السينية	XRD
المجهر الالكتروني الماسح في المجال المنبعث	FESEM
رباعي مثيل السيليكون مرجع لقياسات طيف الرنين النووي المغناطيسي	TMS
الحساسية الذرية	X_A
الحساسية الغرامية	X_g
حزمة امتصاص ضعيفة	w
الحساسية المولارية	X_M
ثابت الاستقرار للمعقدات الفلزية	β
ثابت التفكك للمعقدات الفلزية	α
الامتصاصية المولارية	ε
(E)-2-((1H-benzo[d]imidazole-2-yl)diazenyl)-5-methyl-4-nitrophenol	BIDAMeNP
(E)-2-((1H-benzo[d]imidazole-2-yl)diazenyl)-4-chloro-5-nitrophenol	BIDACNP
خط الخلايا السرطانية لسرطان الثدي	MCF7
التركيز المثبط النصف	IC₅₀
3-(4,5-dimethylthiazole-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide	MTT

الفصل الأول

المقدمة

Chapter one

Introduction

1- المقدمة:

Introduction

1-1 مقدمة عامة

General introduction

كانت بداية الكيمياء التناسقية بسيطة للغاية حتى منتصف القرن التاسع عشر الميلادي حيث أصبحت مجالاً متطوراً للبحوث العلمية وتخصصاً مستقلاً في الكيمياء حيث أن أبحاث العالم الكيميائي السويسري (Alfred werner) عام 1893, كانت حاسمة لتأسيس الكيمياء التناسقية كمجال بحث مستقل^[1].

ومن ثم ازداد اهتمام العلماء بالمركبات التناسقية نظراً لأهميتها الكبيرة في مجالات متنوعة مثل الطب^[2] والصناعة^[3].

حيث تتكون المركبات التناسقية Coordination Compounds من فلز مركزي محاط بعدد من الذرات تسمى الليكاندات (Ligands) ممكن أن تكون جزيئات متعادلة أو أيونات سالبة الشحنة أو أيونات موجبة الشحنة . وتوضح الكيمياء التناسقية أن الاصرة التناسقية تتكون بين أي أيون فلزي أو ذرة قادرة على قبول زوج من الإلكترونات . يمكن للفلز أو الذرة أن يتقبل زوجاً من الإلكترونات من أي مركب يحتوي على أيون أو ذرة محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات التي تحمل مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأصر^[4].

في الكيمياء التناسقية ، يتم تصنيف الليكاندات الى نوعين رئيسيين هما الليكاندات العضوية وغير العضوية ، الأمثلة المشهورة على الأيونات السالبة للهالوجينات مثل أيونات الثايوسياناتو [SCN- و أيونات السيانييد [CN-] من أكثر الأمثلة وضوحاً عن الليكاندات غير العضوية، بينما الليكاندات العضوية هي الأوسع انتشاراً وتنوعاً في الكيمياء التناسقية^[5] . كما تعد الليكاندات على الرغم من اختلاف شحنتها كذلك تختلف من حيث عدد المزدوجات الالكترونية التي يمكن أن تتبرعها للمعدن المركزي فقد تكون أحادية السن [monodentate]، ثنائية السن ، [bidentate] أو متعددة السن [polydentate]^[6]

في المعقدات التناسقية، يكون الفلز بمثابة حامض لويس التي يستقبل زوج من الإلكترونات . بينما تكون الذرة الواهبة لزوج الإلكترونات بمثابة قاعدة لويس. تتكون الروابط التناسقية – التساهمية نتيجة تفاعل العناصر، ويعزى تكوين المعقد التناسقي الى ميل الذرة الفلزية أو أيونها الموجب نحوه ملئاً وربطالاتها الفارغة لتغرض تحقيق الترتيب الالكتروني الكامل ، الذي يشبه الترتيب الالكتروني للغاز النبيل^[7].

تعد مركبات الازو ومشتقاتها من المركبات الأكثر شيوعاً حيث حظيت مركبات الازو بالكثير من الاهتمام بفضل خصائصها المميزة وتنوع تطبيقاتها الطبية وفاقها المستقبلية يعزى ذلك جزئياً الى قدرتها على التفاعل بسهولة مع مجموعة متنوعة من المركبات الكيميائية. مما يوسع نطاق استخدامها في الصناعات المختلفة وكعوامل مضادة للبكتريا والفطريات والميكروبات^[8].

يعد البنزيميدازول هو مركب عضوي مشهور يدخل تطبيقاً بشكل واسع في تطوير الأدوية لمكافحة ارتفاع ضغط الدم والأدوية المضادة للفايروسات. يُصنف على أنه مركب عطري حلقي غير متجانس، يحتل مكانة متميزة في الكيمياء الطبية وذلك نتيجة لمجموعة متنوعة من الفوائد العلاجية [9]. كما أثبتت مشتقات البنزيميدازول فعاليتها ضد العديد من الأمراض المختلفة بما في ذلك ارتفاع ضغط الدم [10]، والسرطانات والالتهابات الميكروبية والأمراض الفايروسية [11].

2-1: مركبات الأزو Azo compounds

تعد مركبات الأزو (Azo) واحدة من أصناف المركبات العضوية، التي تتكون من ذرتي نتروجين وتمتاز بوجود رابطة الأزو المزدوجة $N=N$ [12]. أن العالم الكيميائي الألماني Johann Perter Griess (1829-1888)، يعتبر أول من طور تفاعل أزوتة الأمينات اروماتية، (التفاعل الرئيسي في تكوين أصباغ الأزو)، ومنذ ذلك الحين حظيت مركبات الأزو بالكثير من الاهتمام وبدأت دراستها بشكل أوضح وفي مجالات متنوعة [13]. يمكن لأصباغ الأزو أن ترتبط بمجاميع الأليفاتية أو الأروماتية، وعندما ترتبط بمجاميع الأليفاتية، تُسمى هذه الأصباغ "أصباغ الأزو الأليفاتية" وهذا النوع يكون أقل انتشاراً واستخداماً بسبب سهولة تفككها إلى نتروجين وهيدروكربون [14]. بينما تُسمى "أصباغ الأزو الأروماتية" عندما ترتبط بمجاميع أروماتية، وتعتبر هذا النوع من الأصباغ الأوسع انتشاراً وأكثر استخداماً بسبب استقرارها العالي [15].

صبغات مركبات الأزو تتميز بقدرتها على توفير ألوانٍ براقة وعالية الشدة، كما تتغير ألوانها من الأصفر إلى الأزرق بناءً على طول نظام باي المتعاقب، وهذا يعني عندما يزداد التعاقب في الجزيئة، يزداد امتصاصها لاطوال الموجة المرئية الأطول [16]، حيث عندما تختلف تركيبات صبغات الأزو وطبيعة المجموعات المعوضة عليها، يتغير لونها، حيث أن زيادة عدد المجموعات الكروموفورية (التي تؤثر في لون الصبغة) أو زيادة الوزن الجزيئي تزيد من شدة اللون، بينما تؤثر المجموعات الأكسوكرومية (التي تؤثر في تطور اللون) المعوضة على حلقة البنزين التي تحمل المجموعة الكروموفورية على شدة اللون وهي مجموعات دافعة للألكترونات ويكون ترتيبها حسب قوة تأثيرها [17].

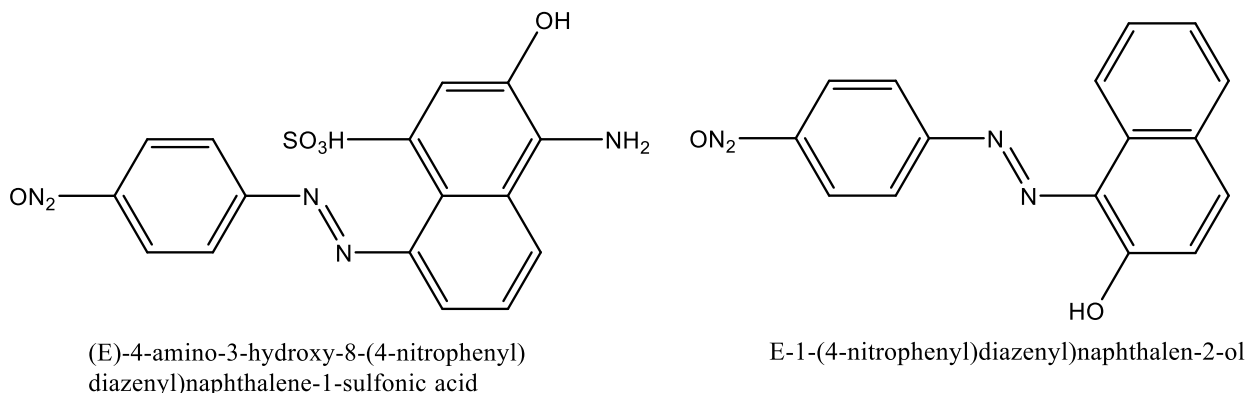
1-2-1: - تصنيفات مركبات الأزو Classifications of azo compounds

تصنف مركبات الأزو وفقاً لنوع الحلقات المرتبطة بجانب مجموعة الأزو ($N=N$) إلى صنفين من المركبات نبين قليلاً من هاذان النوعان :

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

تحتوي هذه المركبات على حلقات أروماتية تكون خالية من الذرات الهجينة هما الأوكسجين، الكبريت، النتروجين (N,S,O) داخل الحلقة. ومع ذلك، قد تحتوي هذه المركبات على مجموعات

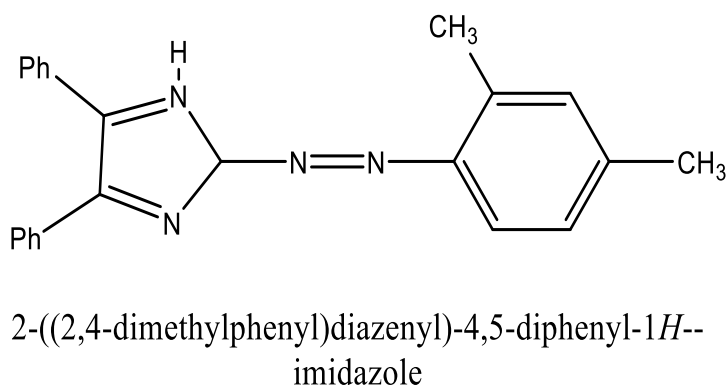
معوضة فعالة ترتبط من الخارج في الحلقة مثل [-COOH, -SH, -OH, -NH₂], وهذا النوع من المركبات يمتاز بأنها ليكاندات ضعيفة ذات فعالية منخفضة وذلك لان مجموعة الأزو تتميز بانها هي المكان الوحيد الذي يتناسق مع الأيونات الفلزية. ومن الأمثلة البسيطة لهذا النوع من الليكاندات [18][19] له الشكل المبين ادناه:



Heterocyclic azo compounds

2-1-2-1: مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة

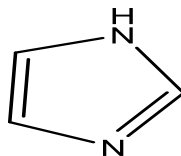
وفي حالة مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة, فقد تحتوي هذه المركبات على حلقات غير متجانسة توجد على أحد جانبي مجموعة الأزو الجسرية أو في كلا الطرفين. تحتوي هذه الحلقات على ذرات هجينة, وهي الكبريت والنيروجين والأكسجين. وقد أدى إدراج هذه الذرات إلى تعزيز فعالية هذه المركبات لأنها تمتلك مواقع متعددة للتنسيق مع أيونات المعادن، مما أدى إلى تكوين معقدات مخلبية [20][21], كما في مثال ادناه:



Imidazole and benzimidazole

3-1: الاميدازول والبنزايמידازول:

الإيميدازول هو مركب يمكن اكتشافه في كل من الأنظمة الكيميائية والبيولوجية, إنه جزيء يتكون من حلقة خماسية كيميائية تحتوي على ثلاث ذرات كربون وذرتين من النيتروجين، مع وجود ذرات النيتروجين كما هو موضح في الصيغة الهيكلية التالية:



1H-imidazole

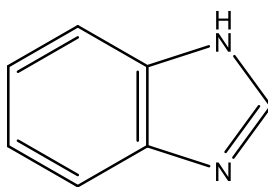
يشبه سلوك جزيء الإيميدازول (imidazole Molecule) سلوك الجزيء الاورماتي المتصل بنظام مكون من ستة إلكترونات ، لكل ذرة يوجد الكربون داخل الحلقة، ويحتوي على اوربتال من نوع ألفا وبيتا عمودياً على الحلقة، كما أنه يمتلك ثلاثة أزواج من الإلكترونات تحتوي السحابة الإلكترونية نوع باي (π) ، حيث ان الازدواج الإلكتروني على ذرة النيتروجين في الموقع (3) انه جزء من السحابة الالكترونية ، مع كون التهجين هو sp^2 بالإضافة إلى المدارات عمودية، وبالتالي، فإنه يوفر نقطة هجوم لكل من البروتونات والإلكترونات، بالإضافة إلى ذلك، يؤدي وجود ذرتين من النيتروجين في الحلقة إلى انخفاض مستوى الطاقة في المدار، مقارنة بحلقة البنزين والبيريدين. علاوة على ذلك، فإنه يجعل هجوم الإلكترونات أكثر صعوبة على الكربون، مقارنة في حلقة البيروول و الفيوران [22]

تتمثل إحدى خصائص الإيميدازول (imidazole) في قابلية ذوبانه الكبيرة في الماء ، حيث يمكن اعتبارها مؤشراً على وجود الرابطة الهيدروجينية وهنا تجدر الإشارة إلى أن المذيب يلعب دوراً في الاندماج مع الهيدروجين ، نظراً لنقطة الغليان العالية التي تبلغ حوالي 250 درجة مئوية وبالتالي يمكن استنتاج أن الرابطة المتكونة مع المذيب هي الرابطة الهيدروجينية البينية [23]. تُعرف التسمية النظامية لجزيء الإيميدازول بأنه 1 و 3 ثنائي ازول. حيث ترتبط ذرة نايتروجين واحدة ارتباطاً مباشراً بذرة هايدروجين. كما يمتلك خاصية الذوبان في الماء والمذيبات القطبية بالإضافة إلى ذلك فإنه يسلك سلوك امفوتيري نتيجة وجود مزدوج إلكتروني على النيتروجين ، وانه بذلك يظهر صفات قاعدية ، حيث يمتلك المركب نفسه بروتوناً وحيداً ، يمكن فقدانه بسهولة وبالتالي إظهار صفات حامضية حيث تبلغ قيمة pK_a 14.5 . في حين أنها أقل حامضية من الأحماض الكربوكسيلية والأميدات إلا أنها أكثر حامضية من الكحول. [24]

اما البنزاييميدازول (benzimidazole) حيث يدرس العلماء باستمرار كيميائ البنزيميديازول ومشتقاته وقد تم تطوير استراتيجيات تركيبية مختلفة لإعدادها مع التركيز على طرق جديدة وأكثر مراعاة للبيئة وأكثر اقتصاداً. [10] ان التركيب الكيميائي للبنزاييميدازول معروف على نطاق واسع ويستخدم بشكل أوسع في مجال الكيمياء العضوية، وقد اكتسب هذا المركب اهتماماً كبيراً نتيجة لدوره الهام في تطوير وإنشاء العديد من الأدوية ، بما في ذلك الأدوية الخافضة للضغط والمضاد للفطريات والإضافة إلى تلك المستخدمة كمضاد للسرطان. [9] يمكن استخدام مشتقات الليكاندات ذات العضوية في مجال الكيمياء التحليلية، للكشف عن العديد

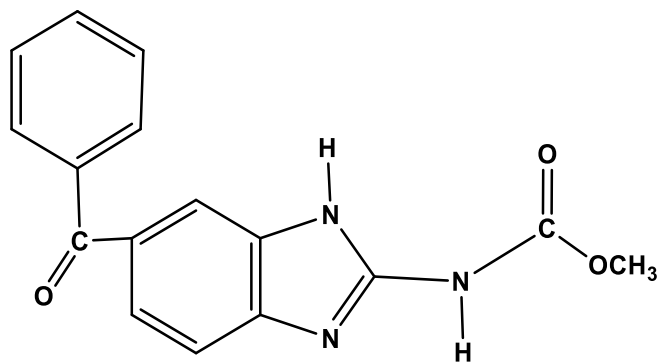
من العناصر الانتقالية وغير الانتقالية. [25] كما يمكن استخدامها ككواشف عضوية للكشف عن الأيونات الفلزية، سواء كانت الانتقالية أو غير الانتقالية. وتعتبر هذه المشتقات كواشف استخلاصية جيدة لبعض أيونات العناصر الانتقالية من المحاليل المائية. [26]

ان البنزاميدازول هو مركب عضوي ينتمي إلى الأروماتية غير المتجانسة، ويتم إنتاجه تجارياً كمبيد للطفيليات ، يتم تحضير البنزاميدازول عن طريق اتحاد حلقة البنزين الأروماتية او انصهارها مع حلقة الأيميدازول، ويُعرف أيضًا البنزاميدازول باسم 1،3-بنزاميدازول ,كما هو موضح في الصيغة التركيبية التالية :

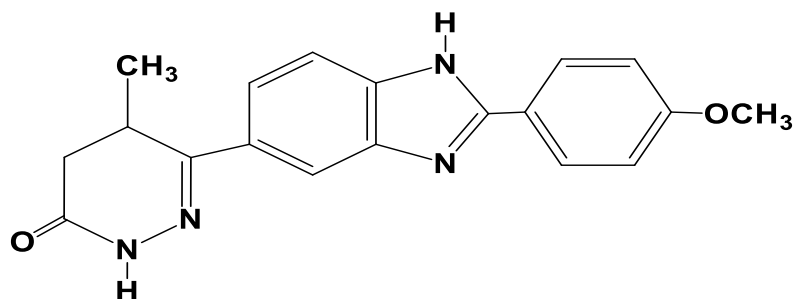


1H-benzo[d]imidazole

حيث ان مجموعة الأمين الموجودة في البنزاميدازول هي حامض قوي ولكنها مجموعة قاعدية ضعيفة، كما انه يمتلك القدرة على إنتاج الاملاح وقد جعلت الصيغة التركيبية للبنزاميدازول مهماً للغاية بما في ذلك يتضمن الفعالية البيولوجية للبنزاميدازول والعديد من مشتقاته في استخدامها كمضادات لارتفاع ضغط الدم ومضادات حيوية وكذلك في كفاءتها ضد الالتهابات الفيروسية وعلاج السرطان بالاضافة تدخل ضمن تركيب العديد من ادوية الامراض. [27][28]



Mebandazole

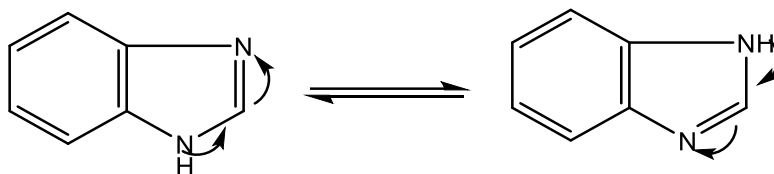


Pimobendan

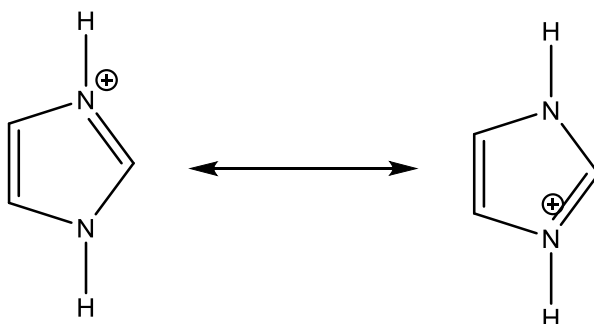
Benzimidazole Sources

4-1 :- مصادر البنزاميدازول

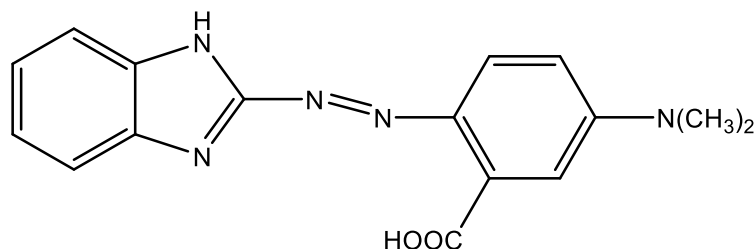
منذ ان تم التعرف عليه في عام 1827, فسر العالم Hoebrecker اكتشاف المركب المعروف بأسم (5.6-ثنائي مثيل البنزاميدازول) الذي يعتبر جزء من تخليق فيتامين B12 ، حيث يشمل جزء البنزاميدازول على ذرة هايدروجين متصله بذرة نايتروجين بالموقع (1) التي تعاني من عمليات التوتومرية, كما هو موضح ادناه.[29]



وهي مختلفة عن ما هي في الاميدازول، كما هو سيوضح ادناه [30]



حيث ان هذا النوع من المركبات عديدة ومن هذه المركبات [31] هو المركب المستخدم في تثبيط نوع من الفطريات المعروف باسم Eunmycota وادناه صيغة التركيبية .

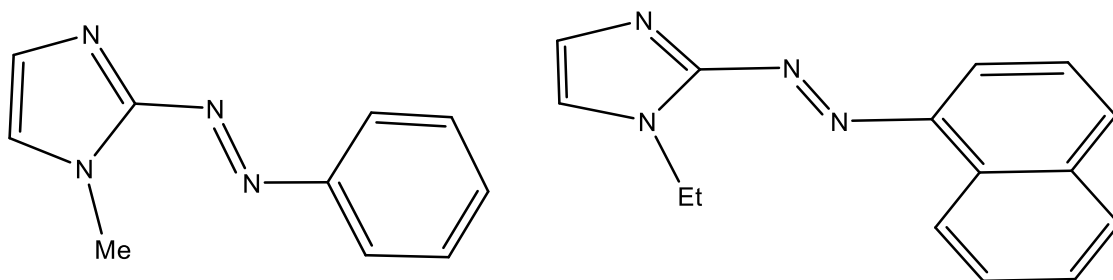


(*E*)-2-((1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)diazenyl)-5-(dimethylamino)benzoic acid

5-1: ليكاندات الأزو اميدازول والاميدازوليل أزو مشتقاتها

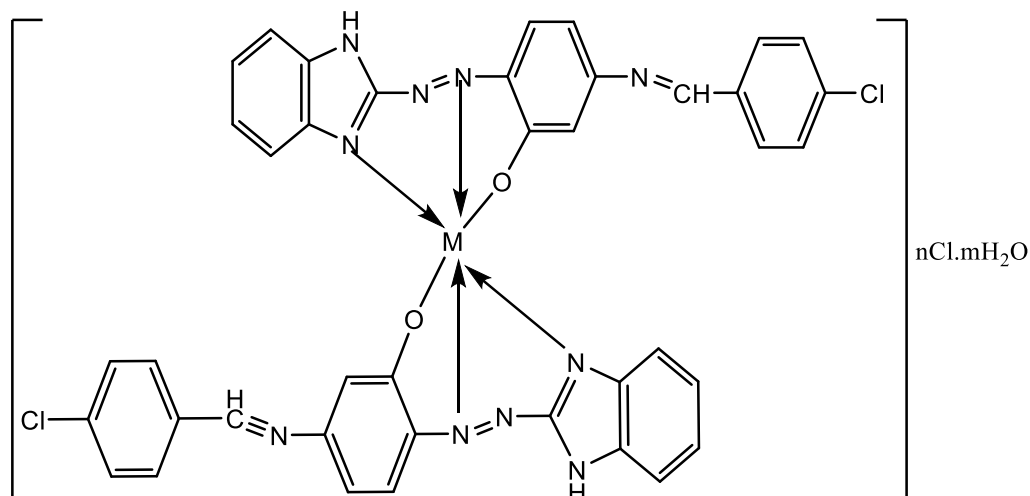
Imidazolyl azo ligands, azo imidazole and their derivatives

لقد حضرت العديد من مركبات أزو اميدازول من خلال مزج ملح الدايزونيوم لأمين اورماتي متجانس او غير متجانس مع جزئ اميدازول او معوضاتها عند الموقعين 4، 5 في مجاميع مختلفة [32] بالإضافة لذلك يجب أن يحدث هجوم الكتروفيلى عند الموقعين 2، 4 ونادراً ما يتم التفاعل الازدواج للاميدازول بمحلول قلوي مع محلول الدايزونيوم في الموقع (2) لانتاج اصباغ حمراء زاهية [33] كما حضرت ليكاندات الأزو اميدازول من خلال اقتران ملح الدايزونيوم وحلقة اميدازول غير متجانسة في الخطوه الاولى يتبعها في الخطوة التالية مفاعلة ليكاند أزو مع هاليدات الكيل او اريل بمذيب خامل وغالباً ما يُستخدم رباعي هايدروفيوران (THF) بوجود NaOH . من امثلة هذه الليكاندات هو المركب 1-مethyl-2- (فنيل أزو) اميدازول (HaaiMe) [34] , والمركب 1-اethyl-2-(الفا نفتايل أزو) اميدازول (α-) [35] ونبين الصيغتين التركيبيتين للمركبين المذكورين



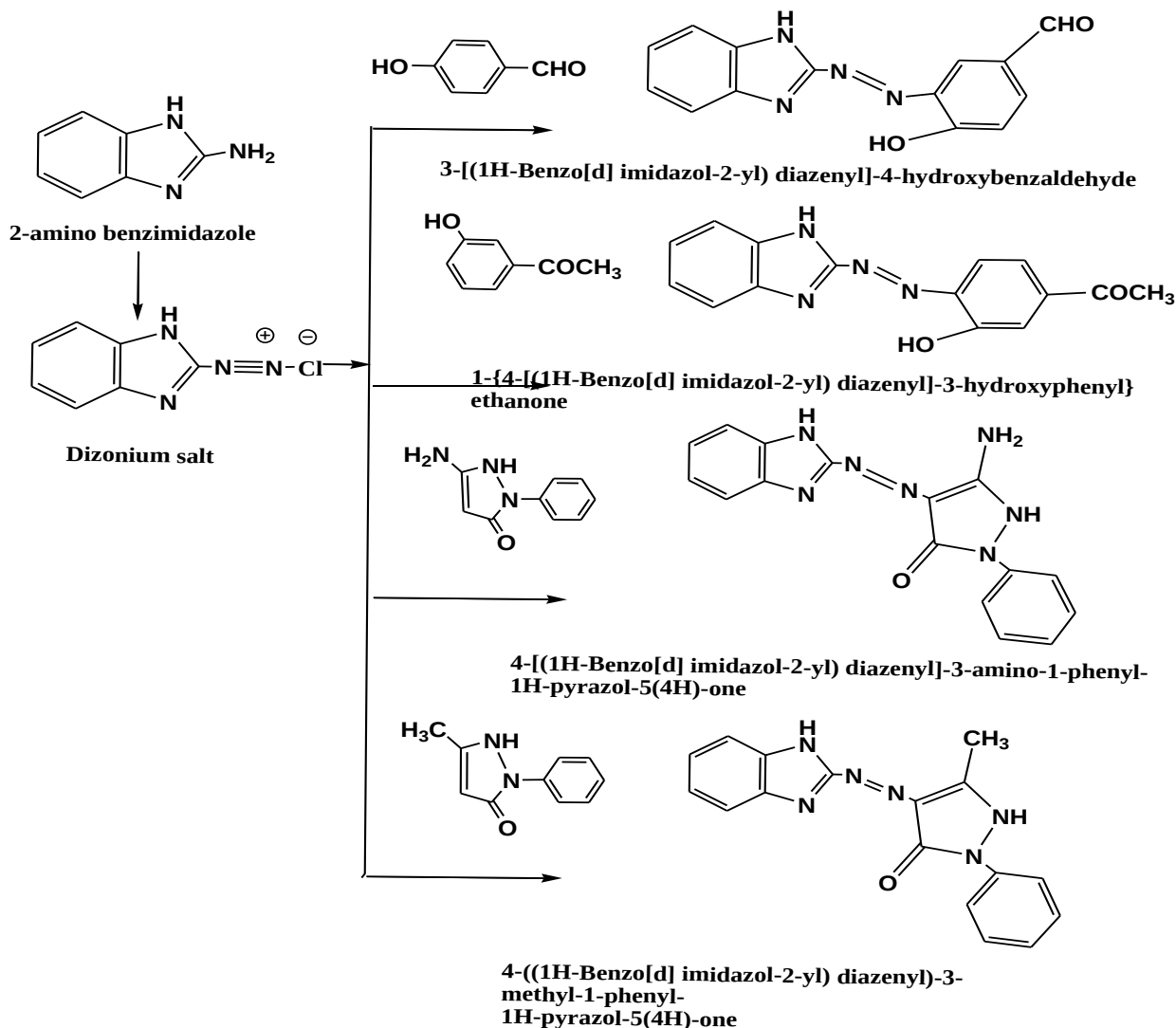
1-Methyl-2- (phenyl azo)imidazole 1-Ethyl-2-(alpha-naphthyl azo)imidazole

في دراسة حديثة نجح العادلي (Kalid J.AL.Adilee) [36] وجماعته في تحضير العديد من ليكاندات الأزو لمختلف مشتقات الأميدازول من خلال تطبيق منهجية متسقة الى جانب العديد من التحسينات، كما موضح في الصيغة التركيبية الاتية:



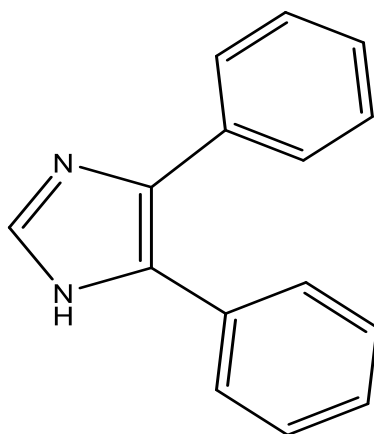
(BIACMebP)

خُصرت مجموعة متنوعة من المعقدات الفلزية لايونات المعقدات الفلزية المختلفة، بما في ذلك الكوبالت، والنيكل، والنحاس، والزنك، (ثنائية الشحنة) والفضة (أحادية الشحنة) وقد أثبتت هذه المعقدات أهميتها الكبيرة في التأثير على العديد من البكتيريا بالإضافة لذلك . تم إجراء العديد من البحوث في تحضير اليكاندات لمشتقات بنزاميدازول، بهدف استخدامها كعوامل مضادة للفطريات والبكتيريا. حيث ان في الدراسة الحديثة، تم تخليق مركبات الأزو. [37] المشتقة من 2-أمينو بنزاميدازول يوضح المخطط الاتي طرق تحضير هذه المركبات:

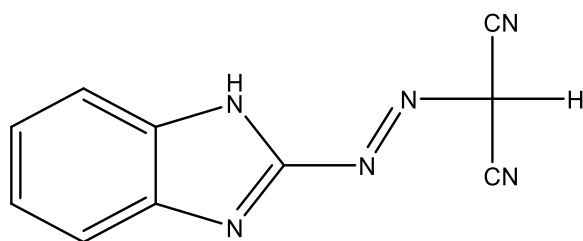


مخطط (1-1) تحضير مركبات الأزو المشتقة من 2-امينو بنزاميدازول.

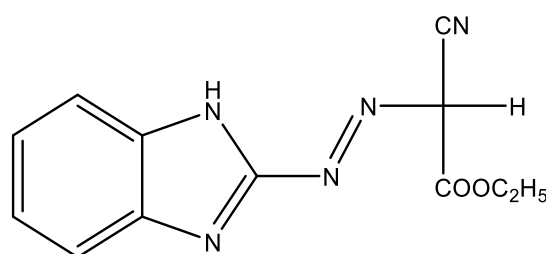
استطاع (Shibata) وزملاؤه من تخليق عدد من ليكاندات الأزو لمشتقات اميدازول [38] لقد نجحوا في تحضير مجموعة متنوعة من ليكاندات الأزو لمشتق اميدازول, أي المركب 4,5-ثنائي فينيل ايميدازول باستخدام منهجية مماثلة لتلك التي استخدمها Timmis وكان ذلك مع بعض التحسينات. كما مبين في الصيغة التركيبية الاتية:



4,5-Diphenylimidazole



[1H-Benzoimidazol-2-yl]diazene-2,2-dicyanopropane (II)



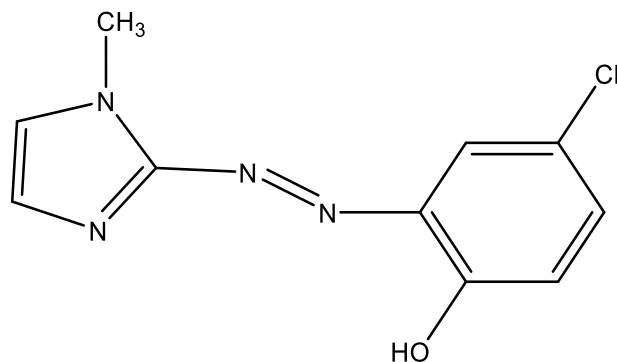
Ethyl[1H-benzimidazol-2-yl]diazene-2,2-dicyanoacetate

6-1: التطبيقات والمشتقات لليكاندات الاميدازوليل ازو والأزو اميدازول :

Applications and derivatives of imidazolyl azo ligands and azo imidazole

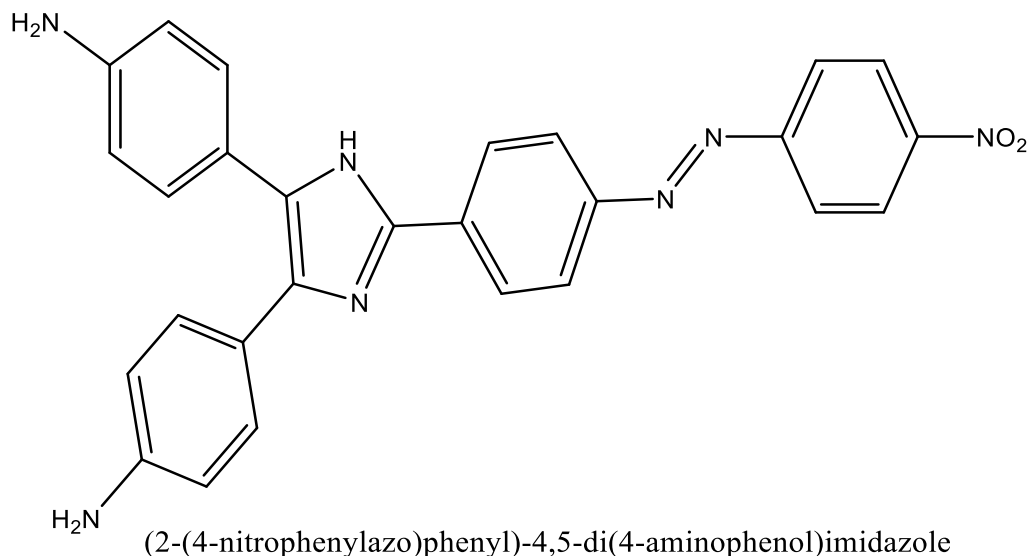
1-6-1: تطبيقات تحليلية وصناعية : Analytical and industrial applications

تلعب بعض مشتقات الإيميدازول دوراً مهماً في مجال الحفاظ على البيئة في معالجة التلوث. تعتبر المياه, التي تنشأ نتيجةً للمعادن الثقيلة مثل التنكستن والموليبدنوم, نفايات صلبة. يمكن التخلص منها من خلال عملية يشار إليها باسم طريقة التفكك الضوئي, والتي تتضمن تفكك الضوء. تمتلك مشتقات الأميدازول القدرة على تكوين معقدات بهذه العناصر, والتي يمكن تفكيكها ضوئياً. بالإضافة إلى ذلك, يمكن إجراء هذه العملية من خلال استخدام مزيج من الكلوروفورم المشبع بالأكسجين عند درجة حرارة 25 درجة مئوية [39]. تُستخدم مركبات الأزو إيميدازول في مجالات عديدة, حيث تلعب دوراً هاماً في العلوم والتكنولوجيا. وتتميز هذه المركبات بحساسيتها وانتقائيتها العاليتين اتجاه أيونات العناصر الانتقالية, مما يجعلها مهمة في مجال التعيين الطيفي لمعرفة كمية هذه العناصر بشكل دقيق [36] [40] مثال عن ذلك هو الليكاند :



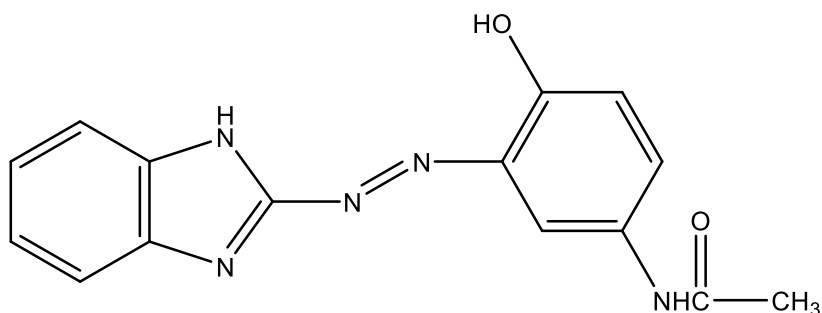
(*E*)-4-chloro-2-((1-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)azo)phenol

كذلك استعملت بعض من مركبات الأزو اميدازول في مجال البصريات الفيزيائية [41] اذ كان لها دور كبير بعدها كواشف ملونة في هذا المجال ومثال عن ذلك الليكاند الموضحة صيغته ادناه:



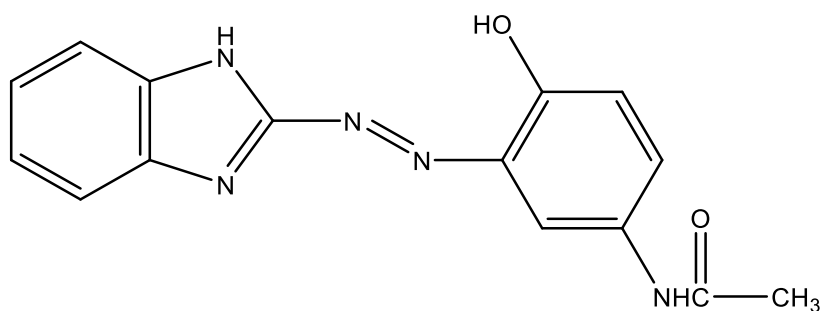
(2-(4-nitrophenylazo)phenyl)-4,5-di(4-aminophenyl)imidazole

اما في عملية الاستخلاص بالمذيب فقد استعمل الليكاند [42] (BAI) في استخلاص وتقدير أيونات عناصر المجموعة (IIB) في مذيب 1,2-ثنائي كلوروايثان. وقد استعملت الليكاند نفسها [43] لتقدير أيونات النحاس الثنائية عند دالة حامضية تراوحت بين (PH=8-10) وقد اظهر المعقد قمة امتصاص عظمى عند (520 nm) وبلغت الامتصاصية المولارية ($5.2 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$) واستعملت الليكاند 2-(5-مethyl-4-اميدازوليل ازو)-5-ثنائي ميثيل امينوفينول (DIP) [44]. في تسحيح أيون الخارصين ثنائي التكافؤ بطريقة مباشرة واعتمدت نقطة نهاية التسحيح على تغير لون الليكاند في محاليل مختلفة من الدالة الحامضية تراوحت بين (PH=5-10) ونوضح ادناه صيغة الليكاند:



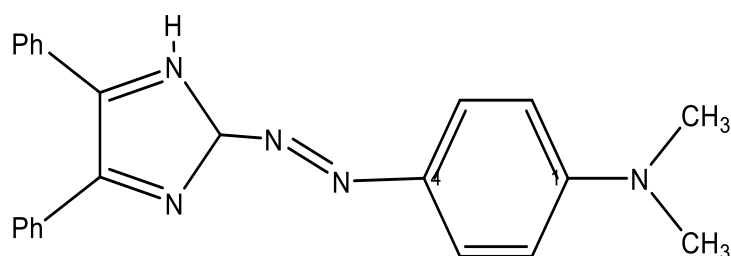
BIAAP

وقد تناولت دراسة حديثة [45] تحضير الليكاند 2-(2-بنزاميدازوليل أزو)-4-اسيتاميدو فينول (BIAAP) وأشارت هذه الدراسة الى امكانية استعمال الليكاند في تقدير أيون الخارصين الثنائي بوجود أيونات ثنائية اخرى كالنحاس والنيكل وغيرها ونوضح في ادناه صيغة المركب:



(BIAAP)

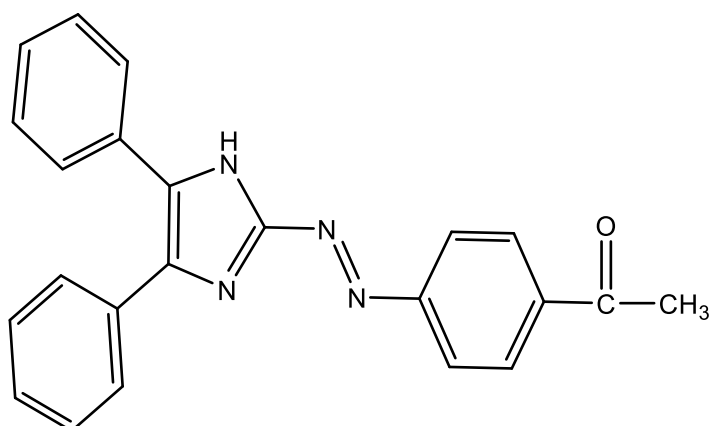
ليكاندات الازو من هذا النوع تحتوي احد حلقاتها التي تكون غير متجانسة على ذرتين نايتروجين مغايرتين الذي تكون اما خماسية وهي بذلك تسمى مركبات الاميدازول كما في [46][47]



(E)-4-((4,5-diphenyl-2H-1λ⁴-imidazol-2-yl)diazenyl)-N,N-dimethylaniline

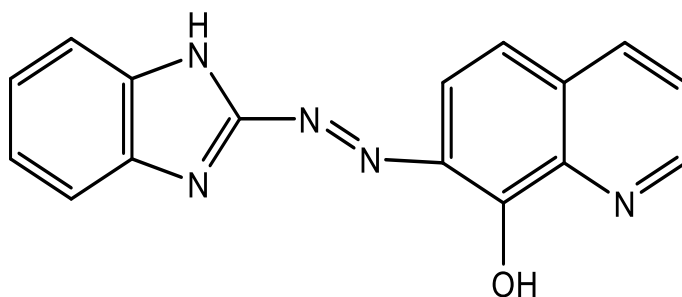
تُستخدم المركبات الأزوية الأروماتية كمؤشرات حامضية او قاعدية على سبيل المثال المثيل الأحمر وايضاً المثيل البرتقالي. وحُضرت اغلبية هذه الليكاندات بشكل كواشف كلابية (مخلبية) كما ان التحليل الطيفي تمت دراسة مقدار العناصر مثل المركب 2-(4-كاربوكسي مثيل فنيل أزو)-5,4 - ثنائي فنيل اميدازول

وإدناه موضحة الصيغة التركيبية [48]



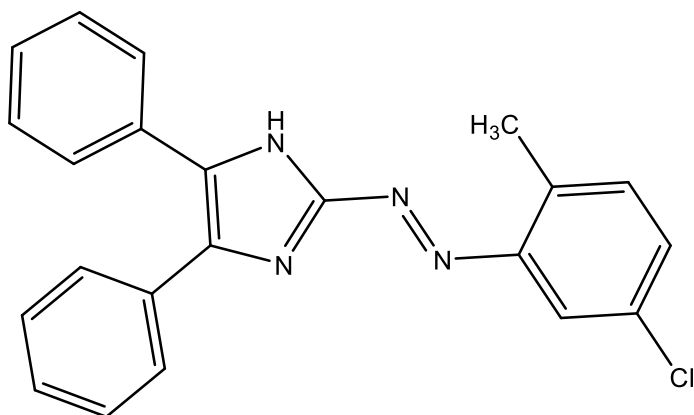
2-(4-Carboxy methyl phenyl azo)-4,5-diphenyl imidazole

وفي دراسة بحثية أخرى [49] أُخضر الليكاند 7-(2-بنزاميدازوليل) أزو)-8-هيدروكسي كوينولين (BIAHQ) إدناه يوضح الصيغة التالية:



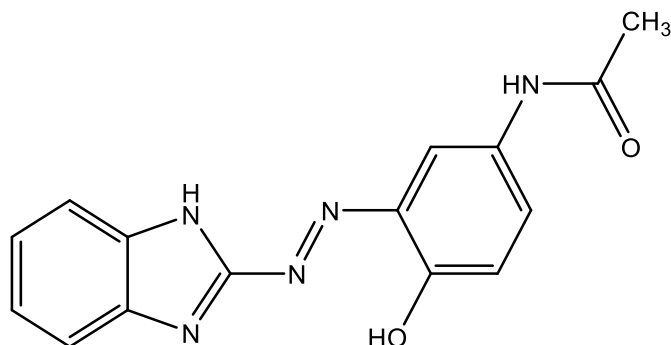
7- [2-(Benzimidazolyl) azo] 8- hydroxyl Quinoline

وفي دراسة بحثية أخرى [50] توضح الحساسية المرتفعة لليكاند 2-((5-كلورو -2- ميثيل فنييل) أزو)-5,4-ثنائي فنييل اميدازول (CIMBAI) باستخلاص أيون النحاس (II) من خلال طريقة سائل – صلب عند استخدام النفثالين كمادة سائدة جديدة صلبة. إدناه الصيغة الفراغية للكاشف المستخدم:



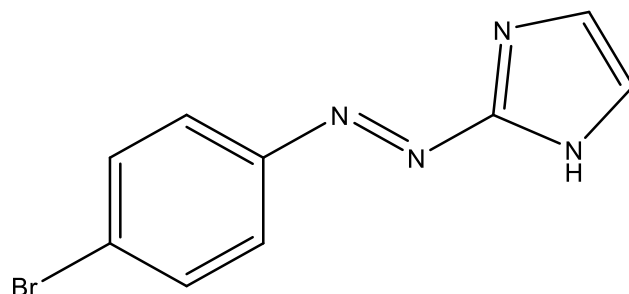
2-[(5-chloro-2-methyl phenyl)azo]-4,5-di phenyl imidazole

وأيضاً لقد حُضر الليكند 2-(2-بنزو اميدازوليل ازو)-4-اسيتاميدو فينول (BIAAP) [51] حيث ان هذا الليكند استُخدم في التقدير لايون الخارصين (II) بمحلوله المائي وفي وجود أيونات النحاس (II), والكاديوم , والنيكل ذات التكافؤ الثنائي , لهذا الليكند الصيغة التركيبية:



2-(2-benzo imidazolyl azo)-4-acetamido phenol

كذلك وضحت دراسة حديثة [52] تمتاز مجموعة من أصباغ الأزو إمدازول بكفاءتها في صباغة الألياف القطنية, وتتضمن بعضها النيكل والنحاس والبلاتين ذوي التكافؤ الثنائي, والفضة ذات التكافؤ الأحادي, والذهب ذو التكافؤ الثلاثي . ومن بين هذه الأصباغ يمكن ذكر الليكند ذو الصيغة التركيبية التالية:

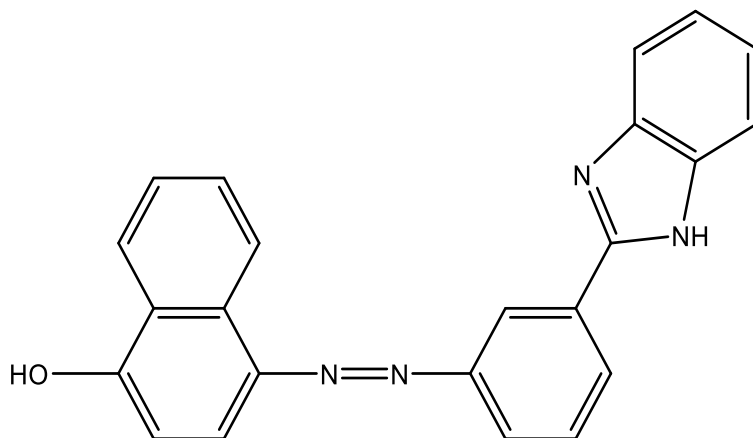


2-(4-bromo phenyl azo)imidazole

تُشير الدراسات [53] إلى إمكانية استخدام مركبات الأزيدازول ومعقداتها في تقنيات متعددة بالإضافة إلى استخداماتها المعروفة ككاشف عضوي يولد الصبغة. ويمكن (Konstantin) من استخدام الكاشف.

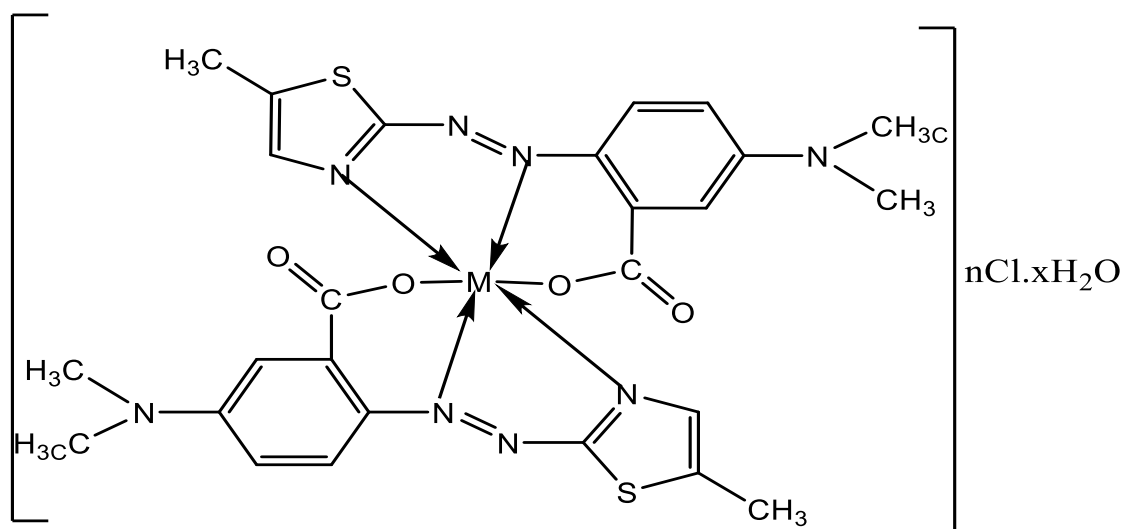
2-6-1- التطبيقات الحيوية: Biological applications

مركبات الإيميدازول ومشتقاتها يستعمل في مجموعة مختلفة من المجالات, وإيضاً تستعمل في الأدوية لأنها تمتلك خصائص مضادة للبكتيريا والفطريات. [54] أوضحت دراسة بحثية [55] [56] قدرة الليكاند - (3NQ)5(1بنزويמידازول-2-يل)-فينيل أزو-كينولين-8-أول بتثبيط مختلف الأنواع من البكتيريا والفطريات ونبين لهذا الليكاند الصيغة التركيبية الآتية :-



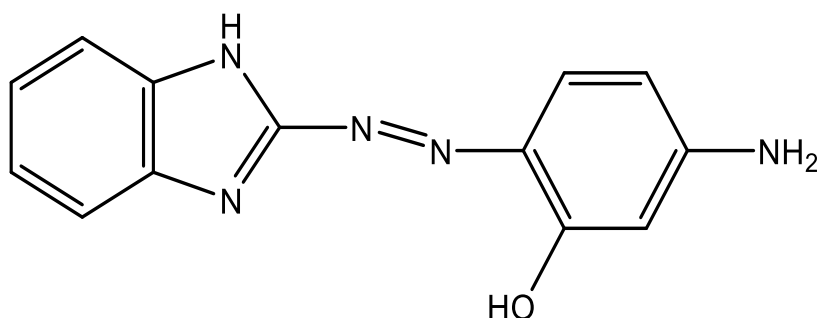
(3NQ)5-(H1-Benzoimidazol-2-yl)-phenylazo-quinolin-8-ol

كذلك تم إجراء دراسة بحثية [57] لتحضير معقدات فلزية مثل الكوبالت, والنيكل, والنحاس والخاصين للليكاند المشتق من بنزايמידازول وهو (E)-5-(ثنائي ميثيل أمينو)-2-((5-ميثيل ثيازول-2-يل) ديازينيل) حمض البنزويك, حيث أثبتت بانها معقدات مضادة اتجاه البكتيريا السالبة والموجبة وادناه توضح الصيغة التركيبية للمركب:



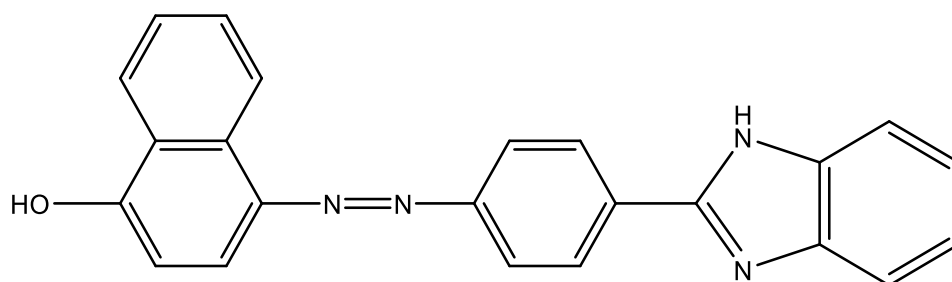
M=Ni(II), Cu(II) and Zn(II): $x=0$, $n=1$; M=Co(III) $x=1$, $n=1$

كذلك تم اجراء دراسة بحثية [58] لليكاند المشتق من بنزايميدازول وهو 2-(2-بنزاميدازوليل)أزو-5-امينو فينول حيث اثبتت بانه مضاد اتجاه البكتريا السالبة والموجبة وادناه توضح الصيغة التركيبية للمركب ادناه:



(E)-2-((2-benzoimidazolyl)azo)-5-aminophenol

حيث استخدم في تثبيط البكتريا الليكاند (5NQ) 5-(4-H1-بنزويميذازول-2-يل)-فينيل أزو-كينولين-8-أول (BIAPAQOI) [55][59] ادناه تبين الصيغة التركيبية الاتية:



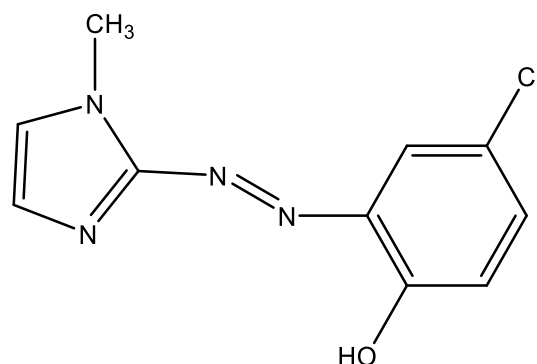
(5NQ)5-(4-(1H-benzimidazol-2-yl)-phenylazo)-quinolin-8-ol

3-6-1- التطبيقات الطبية :

Medical applications

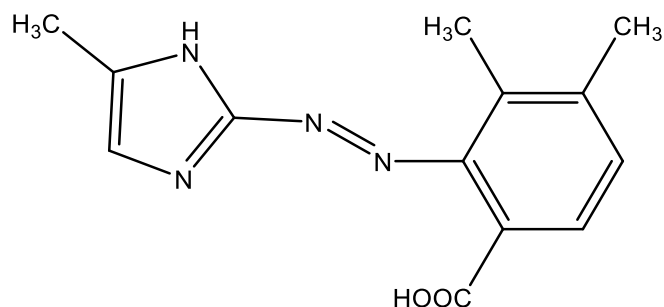
يعد الإמידازول نوع مهم من المركبات الحلقية الأروماتية غير المتجانسة التي تدخل في كل من المجالين الكيميائي والبيولوجي , حيث إن إضافة جزيئة الإמידازول في تحضير المركبات لها أهمية كبيرة في مجال الأدوية الصيدلانية. ومنذ العقد الماضي, حققت مشتقات الأميدازول مكانة مميزة في المجال الكيميائي الطبي [60], حيث تتمتع بمجموعة واسعة من الفعاليات الحيوية مثل المسكنات , ومضادات الالتهابات , ومثبطات تراكم الصفائح الدموية , وكواشف مضادة للصرع وان مركبات الايميدازول شديدة النشاط ليس فقط في مجال المركبات النشطة بيولوجياً, ولكن أيضاً كمضادات للتآكل [54], يمكن العثور على الإמידازول في تراكيب العديد من الأدوية الأخرى مثل Flumazenil و Cimetidine و Dacarbazine .

اعتمدت بطريقة طيفية على اكسدة احدى ليكاندات الأزو ايميدازول, نتيجة لفعل الايون المذكور , حيث شخص هذا المركب 4-كلورو-2-((1-مethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)azo)phenol (أزو) فينول كناتج لعملية الاكسدة, لقد أظهرت القمة الامتصاصية عند طول موجي اعظم 540 نانوميتر بالوسط الحامضي PH=3 وادناه توضيح لنواتج الاكسدة الصيغة التركيبية [36]



(E)-4-chloro-2-((1-methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)azo)phenol

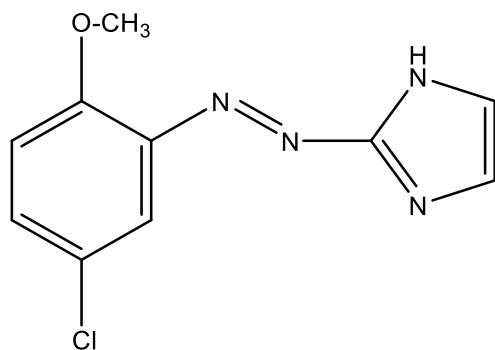
وضحت دراسة بحثية حديثة 2-[2-(3,4-ثنائي ميثيل كربوكسي فينيل)أزو]-5-ميثيل إيميدازول مضادات للأورام ضد سرطان الثدي [61]. كما مبين بالصيغة ادناه:



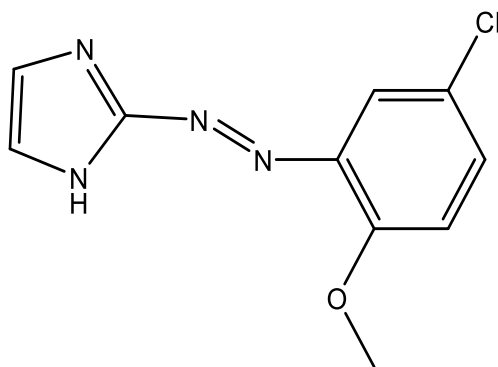
2-[2-(3,4-dimethyl carboxy phenyl)azo]-5-methyl imidazol

استُخدمت مركبات الأيميدازول كمحفزات مناعية داخل الجسم لمكافحة الإصابة بطفيلي اللشمانيا [62]

كما درس مجموعة من الباحثين المركب 1H-2-((5-Chloro -2- methoxy phenyl)azo)) -imidazole وتأثيره بالغدة الكظرية والشريان المساريقي الكلابي وايضاً درس تأثير مركب اخر وهو 2-((2-Methoxy- 5- chlorobenz azo) – imidazole حيث يتميز بخصائصه الدوائية ، وتأثيره الرفع لضغط الدم وينتج هذا التأثير بسبب التحفيز المباشر ،لغدة الأدرينالين بالإضافة لاستجابته الدوائية تقريباً (83.4%) مقارنةً مع اعلى استجابة الى Noradrenaline [63] كما مبين ادناه

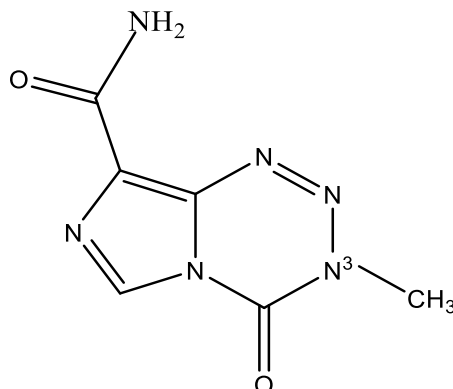


(E)-2-((5-chloro-2-methoxyphenyl)azo)-1H-imidazole



(E)-2-((5-chloro-2-methoxyphenyl)diazenyl)-1H-imidazole

يدخل الایمیدازول في تركيب العديد من العقاقير الطبية [64], بالإضافة لذلك المركب Antitumor imidazo tetrazine temozolomide الذي هما من الادوية المستخدمة ,في علاج اورام الدماغ , التي تتأثر في PH الجسم , ويكون اكثرأ ثباتاً بالظروف الحامضية [65]



Antitumor imidazo tetrazine temozolomide

تستخدم معقدات الأميدازول مع بعض الأيونات الفلزية ،كعلاج لبعض أنواع الأورام السرطانية مثل أورام المعدة ،والأمعاء، وسرطان الغدة اللمفاوية. حيث تعمل هذه المعقدات على تثبيت نشاط الخلايا السرطانية داخل الجسم وتثبيط تكاثرها [66]

7-1:- الورم السرطاني : Cancerous tumor

السرطان هو مرض معقد يمكن أن يؤثر على أي جزء في الجسم, واحد من سماته الرئيسية هي الإنتاج السريع للخلايا غير الطبيعية التي تنمو خارج حدودها المعتادة, وتستطيع غزو الأجزاء المجاورة والانتشار إلى أعضاء أخرى. تكون عملية الأورام الخبيثة هي السبب الرئيسي للوفاة بالسرطان, وتعتبر العوامل البيئية مساهمة كبيرة في بداية, تطور هذا المرض. كذلك العوامل البيئية تساهم بشكل كبير في نشوء السرطان. [67] يعتمد نمو الخلايا البشرية وتكاثرها عادةً على عملية, تسمى انقسام الخلايا Cell division . وذلك لتكوين خلايا جديدة , يحتاجها الجسم لاستبدال الخلايا الميتة. ومع ذلك, في بعض الأحيان, تنقسم هذه الخلايا بشكل غير طبيعي لتشكل أوراماً, تتكون هذه الأورام من كتل من الأنسجة, ويمكن أن تكون سرطانية أو غير سرطانية تعرف باسم الحميدة [68]

لا تنتشر الأورام الحميدة في الأنسجة القريبة, وعند ازالتها لا تنمو عادة مره اخرى, على العكس من الأورام السرطانية الخبيثة, التي ما غالبا تنمو مره اخرى عند ازالتها [69].

يعود تحول الخلايا السليمة, الى خلايا سرطانية الى حدوث تغيرات في المادة الجينية الموروثة [70]. قد

تكون العوامل الخارجية المسببة لهذه التغييرات مسرطنة, مثل التدخين [71], الأشعاع [72], المواد الكيميائية, أو الأمراض المعدية مثل الإصابة بالفيروسات [73] [74]

ايضاً هنالك عوامل محفزة اخرى تساهم في حدوث السرطان, كحدوث طفرة بنسخة الحمض النووي (DNA) اثناء انقسام الخلية, او نتيجة لورثة هذه الطفرة من الخلية الأم [75]. حيث تحصل الطفرات الجينية بنوعين من الجينات :

النوع الأول من الجينات الورمية هو الجينات السرطانية Oncogene: هذه الجينات تلعب دوراً فاعلاً في تحويل الخلايا السليمة الى خلايا سرطانية, تساهم هذه الجينات في اكتساب الخلايا السرطانية لخصائص جديدة مثل النمو المفرط, وكثرة الانقسام, كذلك توفر الحماية ضد الاستماتة, أي الموت الخلوي المبرمج, Apoptosis, ايضاً تساعد الخلايا السرطانية, على النمو بالظروف غير العادية [76].

اما النوع الثاني من الجينات الورمية هو الجينات المثبطة للورم Anti_Oncogene او Tumor suppressor genes : تلعب الجينات المثبطة للورم دوراً فاعلاً في تخليق بروتينات التي تنظم انقسام ونسخ الخلايا داخل جسم الكائن الحي حيث تساهم هذه الجينات في الحفاظ على سيطرة انقسام الخلايا وجعلها تحت السيطرة. اذا فقدت هذه الجينات الكابتة للورم او حدثت بها طفرة تؤدي لفقدان نشاطها يمكن للخلية ان تبدأ بعد ذلك في الانقسام بشكل لايمكن السيطرة عليه وهذا يساهم في تطوير السرطان [77].

تصنف انواع السرطان حسب النسيج الذي يتكون منه , ويوجد اكثر من 200 نوع من السرطانات. ومن بين هذه الانواع الشائعة والاكثر انتشاراً هو سرطان الجلد وسرطان الثدي وسرطان الرئة وسرطان البروستات وسرطان القولون, وسرطان المستقيم [78].

Breast cancer

1-8 - سرطان الثدي

يعد سرطان الثدي من الاسباب الرئيسية للوفيات بين النساء في جميع انحاء العالم وبشكل اقل لدى الرجال [79]. فانه تكاثر خبيث للخلايا الظهارية التي تبطن قنوات او فصيصات الثدي وهو السبب الاكثر شيوعاً للسرطان لدى النساء (باستثناء سرطان الجلد), حيث يمثل حوالي ثلث جميع انواع السرطان لدى النساء . مع وجود مليون حالة جديدة في العالم كل عام , يعد سرطان الثدي احد اكثر الأورام الخبيثة شيوعاً لدى النساء ويشكل 18% من جميع سرطانات الاناث. سرطان الثدي هو ثاني اكثر انواع السرطان انتشاراً بين النساء , والأول هو سرطان عنق الرحم . بين النساء ما يقارب من ثلث (32%) من جميع انواع السرطان التي تم تشخيصها هو سرطان الثدي. [80]

مع الإصابة به في جميع انحاء العالم في عام 2020 كان سرطان الثدي هو السرطان الاكثر تشخيصاً والسبب الرئيسي للوفاة لدى الاناث مع ما يقدر بنحو 2.3% مليون حالة جديدة و 685000 حالة وفاة

بالسرطان [81]

يشتمل سرطان الثدي على العديد من الأنواع المختلفة التي تختلف في سماتها المرضية وأهميتها السريرية. هذه الأنواع الفرعية المتميزة ذات الخصائص النسيجية والبيولوجية المختلفة هي المسؤولة عن الاستجابات المتنوعة للعلاجات وبالتالي تتطلب استراتيجيات علاجية مختلفة لذلك لاتخاذ القرار العلاجي والعلاج الشخصي. يُصنف سرطان الثدي إلى أنواع محددة ، هنالك خمس أنواع فرعية من سرطان الثدي الذي يمكن تمييزها مثل Luminal A و Luminal B و HER2 overexpression و basal- و normal-like tumors. يتميز النوعان Luminal A و Luminal B عن الأنواع الأخرى بأنها معروفة بالتعبير عن عمليتين بيولوجيتين رئيسيتين: الانتشار - دورة الخلية و مسارات الانسجة الضامة - الهرمونية. كما يتميز النوع HER2 enriched بتعبيرة عن جينات وبروتينات مرتبطة ب HER2 والمتعلقة بالانتشار مثل نوع like - basal. كما توجد أنواع أخرى هامة من سرطان الثدي مثل سرطان الثدي الثلاثي السلبي (TNBC) والذي يُعرف بأنه الأكثر عدوانية وفتكاً، والمميز بعدم وجود ثلاثة مستقبلات هرمونية (ER, PR, and HER2). يتم تصنيف TNBC إلى ستة أنواع فرعية متميزة: basal-like 1 (BL-1), basal-like 2 (BL-2), mesenchymal (M), mesenchymal stem-like (MSL), immunomodulatory (IM), and luminal androgen receptor (LAR). [82]

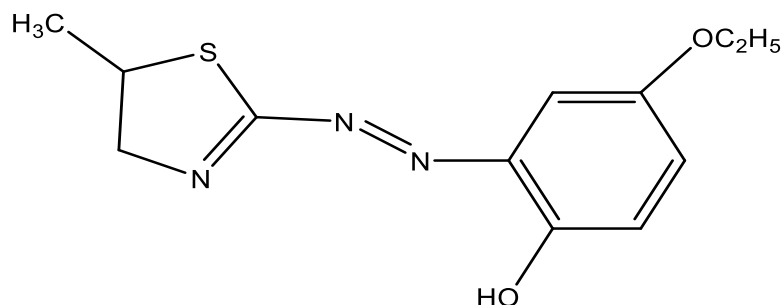
كما تعد الوراثة والشيخوخة والسمنة وتعاطي الكحول والتدخين والتعرض للإشعاع والعلاج بالهرمونات البديلة هي الأسباب الشائعة لسرطان الثدي بين النساء. [83][84]

حتى الآن، لا يوجد علاج شامل للسرطان ، نظراً لأسباب عديدة منها ان السرطان ليس مرضاً واحداً بل يشمل على العديد من الأمراض المختلفة بطبيعتها وبسبب هذا التنوع تختلف طرق علاج السرطان حسب نوعه ومرحلته. [85] تتغير وتتكيف الخلايا السرطانية بسرعة مع العلاجات المختلفة. وقد تتطور بعض الخلايا السرطانية، لتصبح مقاومة للعلاج وتنمو بشكل أكبر وهذا يجعل من الصعب تطوير علاج فعال يعمل على السيطرة على جميع أنواع السرطانات. [86] مع ذلك هناك العديد من العلاجات الحالية الذي تستهدف مكافحة السرطان وتحسين نتائج العلاج وجودة الحياة للمرضى المصابين به مثل الجراحة والعلاج الكيميائي والإشعاعي والعلاج المناعي والهرموني والعلاج الموجه. [78] [87]

بالإضافة لذلك ، يجب أن تكون العلاجات الموجهة للسرطان أكثر فعالية وأقل ضرراً للخلايا الطبيعية من العلاجات الأخرى. حيث تعمل هذه العلاجات على إيقاف نمو الخلايا السرطانية، عن طريق التداخل مع الجزء المستهدف الضروري لنمو الورم السرطاني، بدلاً من التداخل البسيط مع الخلايا السريعة الانقسام، كما يحدث في العلاج المعتاد الكيميائي. [88]

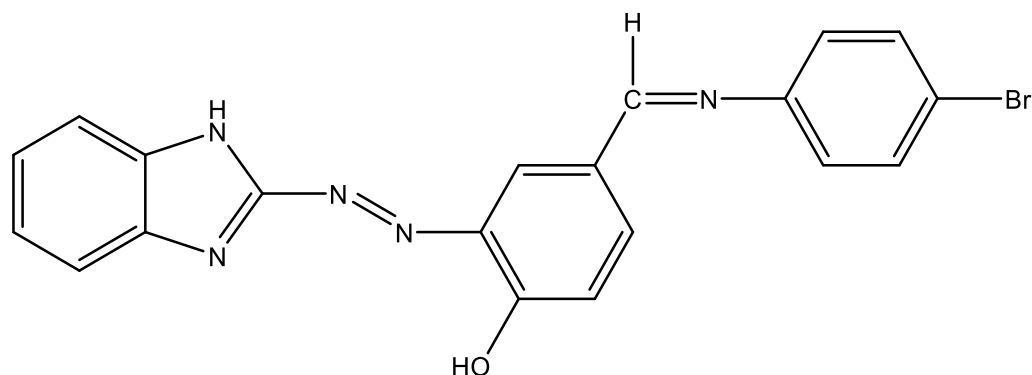
أظهرت الكثير من مركبات الأزو ومعداتها فاعلية ضد الخلايا السرطانية حيث اثبت المركب

Sulfasalazine المعروف باستخدامه كمضاد للالتهاب فاعلية ضد سرطان الثدي.^[89] كما تم تسجيل فعالية ممتازة للمركب 2-[2-(5-methylthiozoly)azo]-4-Ethoxy phenol ضد الخلايا السرطانية لسرطان الثدي, وتم اقتراح الصيغة الكيميائية التالية كما يعمل هذا المركب, بتنشيط البروتين الذي يلعب دوراً حاسماً, في عملية انقسام الخلايا السرطانية^{[90] [91] [92]}



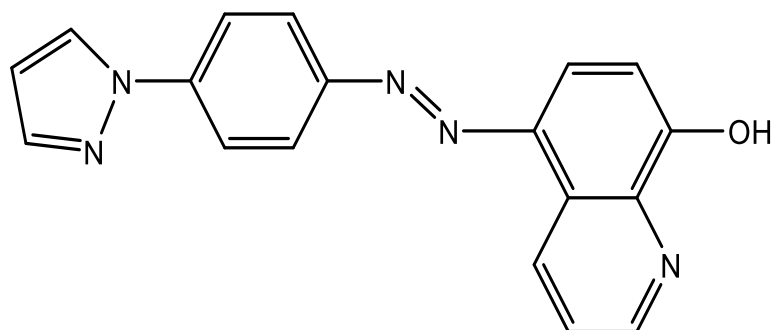
2-[2-(5-methylthiozoly)azo]-4-Ethoxy phenol

كما اظهر دراسة بحثية حديثة^[93] فعاليته المركب العالية ضد سرطان الثدي, كما مبين بالصيغة التركيبية الاتية:



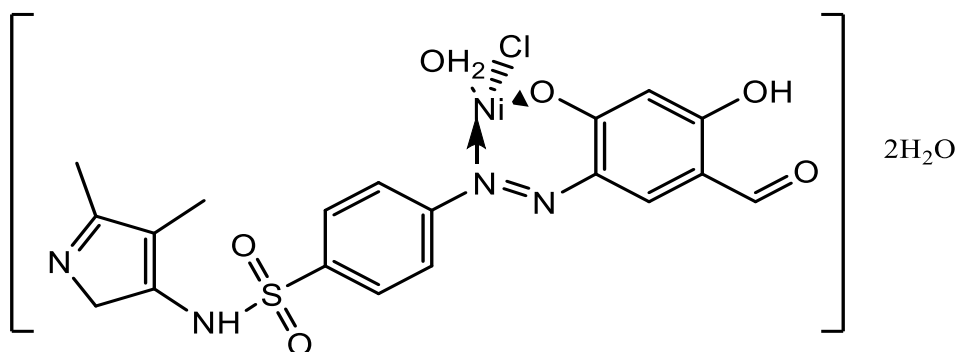
2-((E)-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)diazenyl)-4-(((4-bromophenyl)imino)methyl)phenol

اظهرت دراسة بحثية جديدة فعالية مركب الأزو ضد سرطان الثدي, حيث وصل التركيز المثبط النصفى له الى 16.5µg/ml صيغته المقترحة الاتية.^[94]



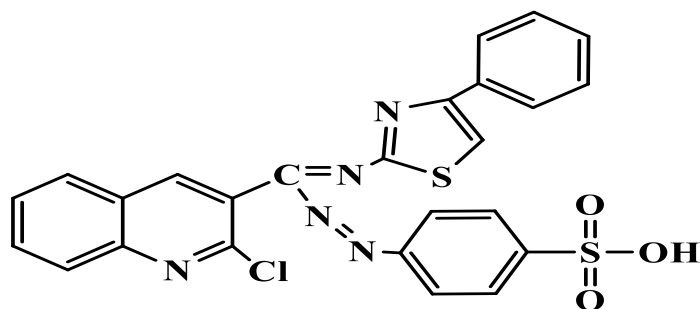
(*E*)-5-((4-(1*H*-pyrazol-1-yl)phenyl)diazenyl)quinolin-8-ol

اظهرت دراسة جديدة ان معقد النيكل ثنائي التكافؤ ,المحتوي على ليكاند الأزو، يمتلك فعالية كبيرة ضد خلايا سرطان الثدي، حيث وصل التركيز المثبط النصفي الى $6.99 \mu\text{g/mL}$ الشكل ادناه يبين الصيغة التركيبية للمعقد. [95][96]

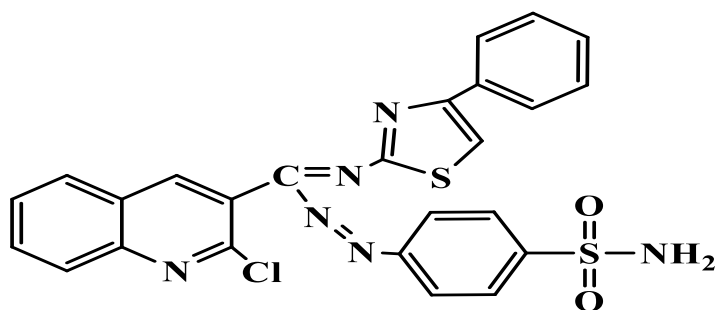


((4-((3 - formyl- 4-hydroxyphenyl) diazenyl)phenyl) sulfonyl) benzamide

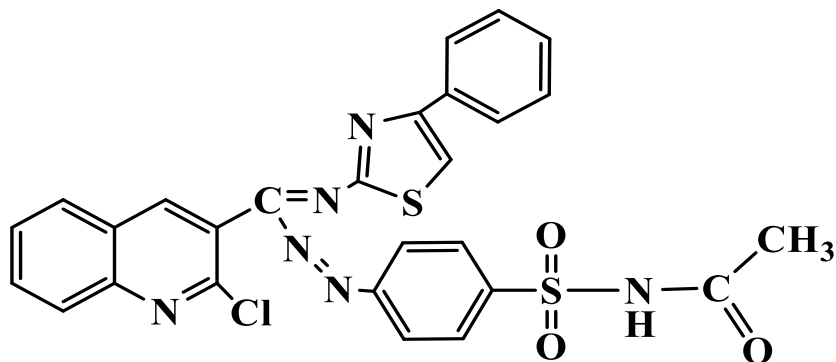
كما تم تحضير العديد من مركبات الأزو [97] المبينة فعاليتها الجيدة كمركبات مضادة لسرطان الثدي MCF7 كما موضح في الصيغ ادناه:



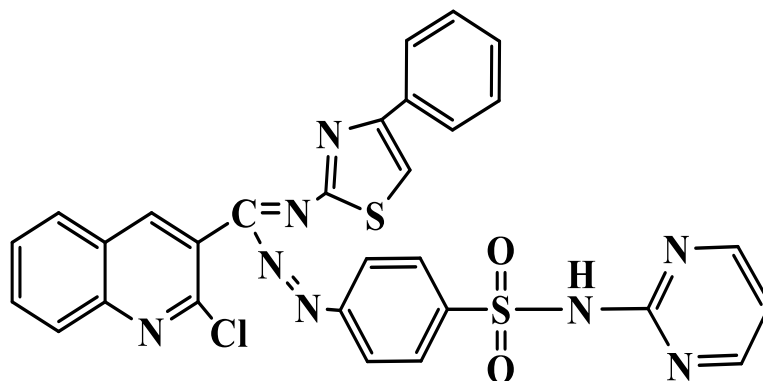
4-(((Z)-((E)-(2-chloroquinolin-3-yl)((4-phenylthiazol-2-yl)imino)methyl)diazenyl)benzenesulfonic acid



4-(((Z)-((E)-(2-chloroquinolin-3-yl)((4-phenylthiazol-2-yl)imino)methyl)diazenyl)benzenesulfonamide



N-(((4-(((Z)-((E)-(2-chloroquinolin-3-yl)((4-phenylthiazol-2-yl)imino)methyl)diazenyl)phenyl)sulfonyl)acetamide



4-((Z)-((E)-(2-chloroquinolin-3-yl)((4-phenylthiazol-2-yl)imino)methyl)diaz-enyl)-N-(pyrimidin-2-yl)benzenesulfonamide

Research objectives

9-1- أهداف البحث :

لقد تبين لنا الأهمية الكبيرة لمركبات الأزو في مختلف المجالات لذا نتلخص أهداف البحث بالآتي:-

1. تحضير ليكاندين أزو جديدين مشتقين من البنزاميدازول مع عدد من المعقدات التناسقية الناتجة عن تفاعل بعض من الايونات الانتقالية التي تم اختيارها مثل ايونات الكوبلت (III), والنيكل (II), والنحاس (II), والخاصين (II), والفضة (I), والذهب (III), والبلاديوم (II) ، وعزل وتنقية هذه المعقدات وثبتت بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لها.
2. تم استخدام معظم الطرق التحليلية والطيفية المتاحة لنا لغرض تشخيص المركبات قيد الدراسة من خلال التقنيات المختلفة مثل حساب نسبة الفلز بالمعقد الذي تم تحضيره وقياس مطيافية الكتلة ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية Uv-vis وقياس اطياف الأشعة تحت الحمراء FT- IR ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكربون والبروتون وتحليل العناصر C.H. N وحيود الأشعة السينية والتحليل الحراري الوزني TGA واطياف المسح الالكتروني المنبعث FESEM بالإضافة الى نتائج الحساسية المغناطيسية والتوصيل الكهربائي المولاري التي تساهم في معرفة واقتراح الاشكال التركيبية والفراغية للمعقدات قيد الدراسة.
3. دراسة الخصائص السطحية لليكاندين والمعقدات الفلزية وتحليل الشكل البلوري باستعمال تقنيات مثل حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح الالكتروني المنبعث FESEM .
4. دراسة الثباتية الحرارية لليكاند الذي تم تحضيره والمعقدات التي تم تحضيرها بواسطة استخدام التحلل الحراري الوزني TGA.
5. دراسة تأثير المركبات الي تم تحضيرها ومدى امكانية استخدامها في الجانب الطبي على نوعين من

البكتريا المرضية مثل *Staphylococcus* و *Escherichia coil* وكذلك نوعين من الفطريات

المرضية مثل *Aspergillus* و *Candida* المسببة للعديد من الامراض .

6. دراسة سمية بعض المركبات المحضرة ضد خلايا بشرية لاختبار امكانية استخدامها كأدوية علاجية لمرض سرطان الثدي MCF7 ومقارنتها بالخلايا السليمة مما يتيح استخدامها في المجالين الطبي والصيدلاني.

الفصل الثاني

الجزء العملي

Chapter Two
practical part

2:- الجزء العملي : practical part

تم اتباع الخطوات الأساسية في تحضير الأدوات الزجاجية وغسلها بالايثانول والماء المقطر لنقاوة الناتج ثم تم تجفيفها في الفرن الحراري عند الدرجة الحرارية 70 مئوية ثم تم تجهيز التجارب بدقة عالية وتحضير المحاليل بعناية .

1-2:- الاجهزة المستخدمة Used devices

استخدمت الأجهزة المتنوعة التالية الموضحة في الجدول ادناه (1-2) لأجراء القياسات التحليلية والطيفية والفيزيائية والفعالية الحيوية للكاندات المحضرة حديثاً ومعقداتها الفلزية.

الجدول (1-2) يبين الأجهزة المستخدمة ومواقع استخدامه

ت	نوع القياس	الأجهزة المستخدمة	مواقع استخدامها
1	طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية UVVIS	SHIMDZU UV 1650PCSpectrophotometers	جامعة القادسية/ كلية العلوم قسم الكيمياء
2	طيف الاشعة تحت الحمراء FTIR	SHIMADZU FTIR 8400	الجمهورية الإسلامية الإيرانية / جامعة طهران / كلية العلوم قسم الكيمياء
3	درجة الانصهار	ELECTROTHERMAL 9300 M.P	جامعة القادسية/ العلوم الكيمياء
4	الحساسية المغناطيسية	BALANCE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY MODEL M.S.B AUTO	الجمهورية الإسلامية الإيرانية / جامعة طهران / كلية العلوم قسم الكيمياء
5	دقة الاوزان العالية باستعمال الميزان الكهربائي	الميزان ذات المراتب العشرية، لنوع للشركة الألمانية GMBH SARTORIUS	جامعة القادسية/ كلية العلوم قسم الكيمياء
6	مطيافية الرنين النووي – ^1H و ^{13}C NMR	BROKER 500 MHz SPECTROPHOTOMETER	الجمهورية الإسلامية الإيرانية / جامعة طهران / كلية العلوم /قسم الكيمياء
7	MASS SPECTRA طيف الكتلة	SHIMADZU AGILENT TECHNOLOGIES 5973C	الجمهورية الإسلامية الإيرانية / جامعة طهران / كلية العلوم /قسم الكيمياء

8	التحليل الدقيق للعناصر N.H.C	LECO 923 USA	الجمهورية الإسلامية الإيرانية / جامعة طهران / كلية العلوم / قسم الكيمياء
9	الحاضنة	هولندية المنشأ في وحدة الأبحاث العلمية INCUBATOR	جامعة القادسية/ كلية العلوم قسم الكيمياء
10	أجهزة المحرك المغناطيسي والمسخن الكهربائي	LAB TECh STIRRER الكوري المنشأ	جامعة القادسية/ كلية العلوم قسم الكيمياء
11	استخدام أجهزة التجفيف في الفرن الكهربائي	الفرن الكهربائي الكوري المنشأ	جامعة القادسية/ كلية العلوم قسم الكيمياء
12	التحليل الحراري STA	STA 800 TGA PL TG إنكليزي المنشأ	الجمهورية الإسلامية الإيرانية / جامعة طهران / كلية العلوم / قسم الكيمياء
13	جهاز المسح الإلكتروني FESEM	TESCAN BRNO Mira3 LMU فرنسي المنشأ	الجمهورية الإسلامية الإيرانية / جامعة طهران / كلية العلوم / قسم الكيمياء
14	الجهاز المستخدم لقياس الحيود في الاشعة السينية X-Ray	diffraction RAY X	الجمهورية الإسلامية الإيرانية / جامعة طهران / كلية العلوم / قسم الكيمياء
15	جهاز التعقيم	AUTOCLAVE إنكليزية المنشأ	جامعة القادسية/ كلية العلوم قسم الكيمياء
16	الحاضنة المستخدمة لنمو البكتريا	INCUBATOR لشركة هولندية المنشأ بوحدة الأبحاث العلمية	جامعة القادسية/ كلية العلوم قسم الكيمياء

Materials used

2-2- المواد المستخدمة:

الجدول (2-2) يبين المواد الكيميائية المستخدمة

NO	SUBSTANCE	FORMULA	COMPANY	% PURITY
1	2- amino benzimidazole	$C_7 H_7 N_3$	Sigma -Aldrich	98
2	Hydrochloric Acid	H Cl	B. D. H	97
3	Distilled water	H_2O	B. D. H	99.9
4	Sodium Nitrite	Na NO ₂	B. D. H	99
5	3- methyl-4-nitrophenol	$C_7 H_7 NO_3$	B. D. H	99.9
6	Sodium Hydroxide	Na OH	B. D. H	99
7	Ethanol Absolute	$C_2 H_5 OH$	G C C	99.5
8	4- chloro-2- nitrophenol	$C_6 H_4 Cl NO_3$	B. D. H	99.8
9	Ammonium Acetate	$CH_3 CO_2 NH_4$	FLUKA	99.9
10	Cobalt (II) chloride hexahydrate	$CoCl_2 . 6 H_2 O$	RIDEL DEHAEN	99.9
11	Nickel (II) chloride hex hydrate	$NiCl_2 . 6 H_2 O$	M ERCK	99.8
12	Copper (II) chloride di hydrate	$CuCl_2 . 2 H_2 O$	M erck	99.8
13	Zinc (II) chlorid	$Zn Cl_2$	M ERCK	99.9
14	Silver Nitrate	Ag NO ₃	B. D. H	99.9
15	Hydrogen tetrachloro Aurum (III) tri hydrate	$H (AuCl_4) . 3 H_2 O$	B. D. H	99.9
16	Palladium) II) chloride	$Pd Cl_2$	Sigma -Aldrich	99
17	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	$C_2 H_6 SO$	B. D. H	99

Preparation of ligands

2-3: - تحضير الليكاندات:

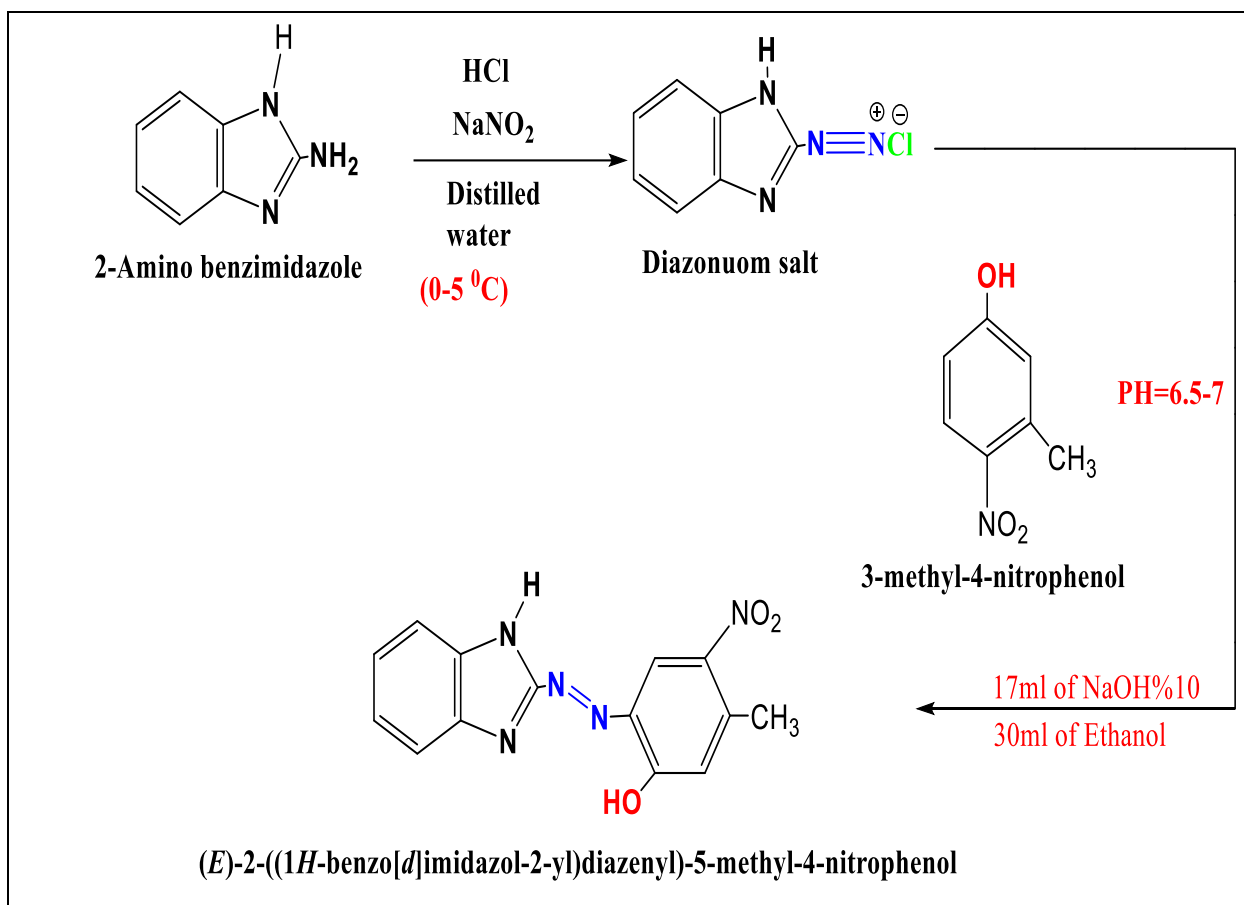
تم تحضير الليكاندين (L_1H - L_2H) بالطريقة الموضحة ادناه :

2-3-1: - تحضير الليكاند L_1H :

تم تحضير الليكاند L_1H اعتماداً على طريقة العمل المقترحة من قبل العادلي وجماعته [98] اذيب 1.38 غرام (0.01 مول) من (2-أمينو بنزاميدازول) في مزيج مكون من 5 مل من حامض الهيدروكلوريك (37 %) و (40ml) مل من الماء المقطر خالي الايون , حيث تم بعد ذلك خضوع المزيج لعملية تبريد ليصل الى درجات حرارة اقل من (5- 0) مئوية . ثم اُضيف اليه محلول مكون من 0.69 غرام (0.01 مول) من نترات الصوديوم $NaNO_2$ المذاب في 25 مل من الماء المقطر بقطرات بطيئة جداً بالإضافة للتحريك مستمر , مع دقة الملاحظة بعدم ارتفاع درجات الحرارة اكثر من 5 درجات مئوية . تم ترك المحلول لمدة (15 دقيقة) ليستقر لانجاز عملية الازوتة بالكامل , يضاف محلول الديازونيوم بشكل تدريجي قطرة فقطرة مع تحريك المستمر الى محلول مكون من 1.7 غرام (0.01 مول) من

(3-مثيل-4-نايتروفينول) والتي تم اذابتة في مزيج مكون من [17مل) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (10%) و 30مل من الايثانول]. لوحظ تكون المحلول بلون اصفر , ثم تم ترشيح هذه الرواسب وغسله عدة مرات بالماء المقطر (اللايوني) وتجفيفها بالهواء ثم تم اعادة بلورة هذا الليكاند L_1H بالايثانول المطلق والنقي للحصول على هذا الليكاند بالشكل النقي .

حيث يوضح المخطط ادناه عملية الازوتة والازدواج لتكوين ليكاند L_1H .



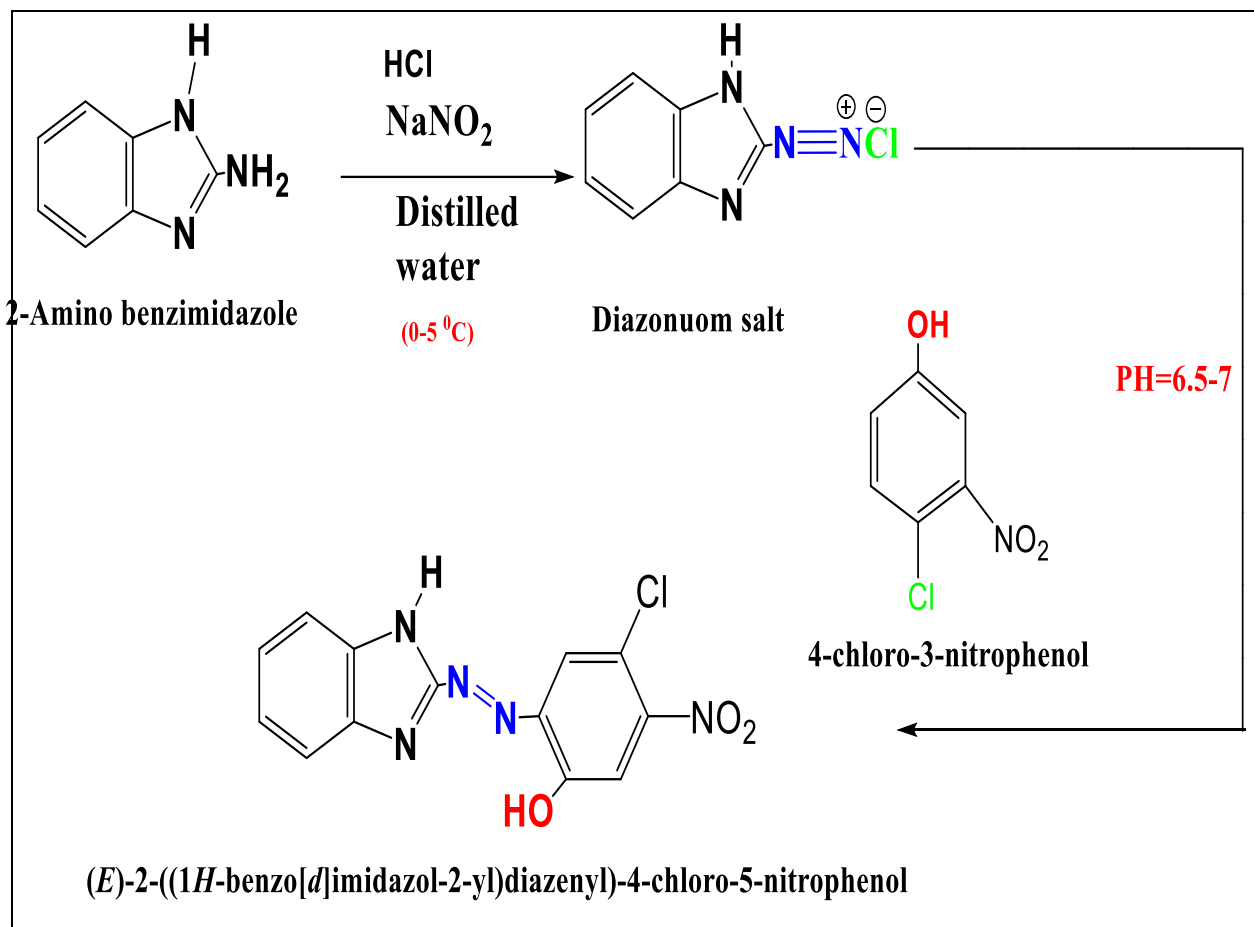
مخطط (1-2) تحضير ليكاند L1H (BIDAMeNP)

2-3-2:- تحضير الليكاند L₂H :

تم تحضير الليكاند L₂H اعتماداً على طريقة العمل المقترحة من قبل العادلي وجماعته [98] اذيب 1.38 غرام (0.01 مول) من (2-أمينو بنزاميدازول) في مزيج مكون من 5 مل من حامض الهيدروكلوريك (37 %) و (40ml) مل من الماء المقطر اللانيوني , حيث تم بعد ذلك خضوع المزيج لعملية تبريد ليصل الى درجات حرارة اقل من (0-5) مئوية . ثم اُضيف اليه محلول مكون من 0.69 غرام (0.01 مول) من نترتيت الصوديوم NaNO₂ المذاب في 25 مل من الماء المقطر بقطرات بطيئة جداً بالإضافة للتحريك مستمر , مع دقة الملاحظة بعدم ارتفاع درجات الحرارة اكثر من 5 درجات مئوية . تم ترك المحلول لمدة أقصاها (15 دقيقة) ليستقر لانجاز عملية الازوتة بالكامل.

يضاف محلول الديازونيوم بشكل تدريجي قطرة قطرة مع تحريك مستمر الى محلول مكون من 1.7 غرام (1 مول) من (4-كلورو-2-نايتروفينول) والتي تم اذابته في مزيج مكون من [17مل) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (10%) و 30مل من الايثانول. لوحظ تكون المحلول بلون احمر، ثم تم ترشيح هذا الرواسب وغسله عدة مرات بالماء المقطر (اللايوني) وتجفيفها بالهواء ثم تم اعادة بلورة هذا الليكاند L₂H

بالإيثانول المطلق والنقي للحصول على هذا الليكاند بالشكل النقي . كما موضح في المخطط ادناه عملية الازوتة والازدواج لتكوين ليكاند L_2H .



المخطط (2-2) تحضير الليكاند L_2H (BIDACNP)

4-2:- تحضير المحاليل المنظمة :

حضرت هذه المحاليل بتركيز 0.01 مولاري بأذابة 0.7709 غرام من (CH_3COONH_4) خلات الامونيوم مع (1 لتر) من الماء المقطر DDW وبذلك تم الحصول على الدالة الحامضية المفضلة.

5-2:- تحضير محاليل املاح الفلزات :

تم تحضير المحاليل لاملاح كلوريدات بعض الفلزات للكوبلت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) والارصين (II) والذهب (III) والفضة (I) والبلاديوم (II) وذلك من خلال اذابة الوزن اللازم من كل ملح فلزي بالمحاليل المنظمة ما عدا البلاديوم (II) في الميثانول، والتي تم تحضيرها في الفقرة السابقة (2-4) بتركيز قدره (10^{-6} - 10^{-2}) مولاري ثم تم اختيار افضل التراكيز من هذه المحاليل .

2-6:- تحضير محاليل الليكاند

$L_1H - L_2H$ Preparation of ligand solutions

حضرت محاليل الليكاندين (L_1H-L_2H) من خلال اذابة الاوزان المطلوبة من الليكاندي المحضرين في الفقرة (3) في الايثانول بتركيز مماثل لتركيز الاملاح المحضرة في الفقرة (2-5).

2-7:- تحضير محاليل القياس الطيفي:

Preparing spectrophotometric solutions

لأجل انجاز القياس الطيفي لمحاليل أاليونات الفلزية مع الليكاندين التي هم قيد الدراسة باستخدام الليكاندين، تم دمج محلول الملح لكل فلز مع الحجم والتركيز الأفضل لمحاليل الليكاندي المذابة بالإيثانول المطلق عند الدرجة الدالة الحامضية $pH=7$ والتركيز الموضحين في الفقرات السابقة (2-5) , (2-6) من هذا الجزء .

Molar ratios

2-8:- النسب المولية:

لقد تم حساب نسب فلز : ليكاند $[L : M]$ من خلال الاعتماد على قياس النسبة المولية [99] إذا تم قياس الامتصاص المولاري عند التركيز الافضل لمجموعة من المحاليل ، فقد تم مزج الفلز والليكاندين L_1H و L_2H المحضرين، حيث تضمنت هذه المحاليل كمية محددة من احد المكونين (محلول ملح الفلز) وكميات متفاوتة من المكونة ألتانية (محلول الليكاند) من أحد المكونين (تركيبية محلول الملح المعدني) بكميات متفاوتة من المكون الثاني (تكوين محلول الليكاند)، تم دمج مول واحد من كل محلول فلز بتركيز معين ، وافضل دالة حامضية مع احجام متفاوتة من محلول الليكاند تتراوح من (0.25 - 3) مل من نفس تركيز محلول الليكاندي بفارق 0.25 مل بين كل محلول ومحلول اخر .

من خلال رسم الرسوم البيانية التي تبين العلاقة بين النسبة المولية [الفلز : الليكاند] على الأحداث السينية والامتصاص المولاري على الاحداثي الصادي ، تم الحصول على النسبة المولية في المحاليل المعقدة . سنتطرق بشي من التفصيل الى ذلك لاحقا.

Determine the optimal concentrations

2-9:- تعيين التراكيز الفضلى :

لقد حضرت تراكيز عديدة لليكاندين المحضرين التي هم قيد الدراسة وايونات الفلز تراوحت ما بين- (1×10^{-6} - 1×10^{-4}) مولارية . أجريت تجارب أولية لتحديد افضل التركيز الذي يلتزم بمبادئ قانون Beer- Lambert. [100] وبالتالي تبين من ذلك ان افضل التراكيز لليكاندي الأول والثانية هي (1×10^{-4} - 3×10^{-4}) مولارية لأنها تنتج محاليل واضحة بامتصاص مقبول. وبالتالي، يمكننا الاعتماد بثقة على هذه التركيزات أثناء عملية القياس.

10-2:- تحضير المعقدات الفلزية : Preparation of metal complexes

1-10-2:- تحضير معقدات الليكاند L_1H

اعتمادًا على الظروف الفضلى من التراكيز والنسبة المولية التي تمت مناقشتها في الفقرات السابقة اعلاه، تم تحضير سبعة معقدات فلزية مع (الليكاند الاول) المحضر باستعمال طريقة مماثلة في التحضير تقريبا . في البداية تم باضافة كل من ايونات الكوبلت (III)، والنيكل (II)، والنحاس (II)، بنسبة مولية $[M:L] [1:2]$ ، والخاصين (II) ونترات الفضة (I)، والبلاديوم (II) والذهب (III) بنسبة مولية $[M:L] [1:1]$ في 20 مل من خلات الامونيوم (المحلول المنظم) الى الليكاند الاول L_1H التي تم اذابته في 40 مل من الايثانول المطلق والنقي عدا البلاديوم (II) في الميثانول، ثم سخن المزيج باستعمال Reflux التصعيد العكسي مع التحريك المستمر وعند درجة حرارة 60مئوي و استمرت لمدة 35دقيقة لمعقد الكوبلت ومعقد النيكل ومعقد النحاس ومعقد الخاصين ولمدة ساعتين لمعقد الذهب، ومعقد الفضة، ولمدة أربعة ساعات لمعقد البلاديوم . بعد ذلك تُركت المحاليل لمدة 24 ساعة لتستقر للحصول على الرواسب المطلوبة وبعد عملية التبريد لاحظ ظهور رواسب ذات اللون براق. ثم تم ترشيح هذه الرواسب وغسلها عدة مرات بالماء المقطر (اللايوني) وتجفيفها بالهواء ثم تم اعادة بلورة هذه لمعقدات بالايثانول المطلق والنقي للحصول على هذه المعقدات بالشكل النقي. في الجدول (2-3) تم تسجيل النتائج وبعض خصائص المعقدات الفيزيائية.

2-10-2:- تحضير معقدات الليكاند L_2H

اعتمادًا على الظروف الامثل من التراكيز والنسبة المولارية التي تمت مناقشتها في الفقرات السابقة اعلاه، تم تحضير ستة معقدات فلزية مع (الليكاند الثاني) المحضر باستعمال طريقة مماثلة في التحضير تقريبا . في البداية تم باضافة كل من ايونات الكوبلت (III)، والنيكل (II)، والنحاس (II)، بنسبة مولية $[M:L] [1:2]$ ، والخاصين (II) ونترات الفضة (I)، والبلاديوم (II) بنسبة مولية $[M:L] [1:1]$ في 20 مل من خلات الامونيوم (المحلول المنظم) الى الليكاند الثاني L_2H التي تم اذابته في 40 مل من الايثانول المطلق والنقي عدا البلاديوم (II) في الميثانول، ثم سخن المزيج باستعمال Reflux التصعيد العكسي مع التحريك المستمر وعند درجة حرارة 60 مئوي و استمرت لمدة 35دقيقة لمعقد الكوبلت ومعقد النيكل ومعقد النحاس ومعقد الخاصين ولمدة ساعتين لمعقد الفضة ولمدة أربعة ساعات لمعقد البلاديوم . بعد ذلك تُركت المحاليل لمدة 24 ساعة لتستقر للحصول على الرواسب المطلوبة وبعد عملية التبريد لوحظ ظهور رواسب ذات اللون براق. ثم تم ترشيح هذه الرواسب وغسلها عدة مرات بالماء المقطر (اللايوني) وتجفيفها بالهواء ثم تم اعادة بلورة هذه لمعقدات بالايثانول المطلق والنقي للحصول على هذه المعقدات بالشكل النقي . في الجدول (2-3) تم تسجيل النتائج وبعض خصائص المعقدات الفيزيائية .

جدول (3-2) بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندين (L_2H , L_1H) ومعدقاتهما الفلزية والنسب المولية المضافة من الليكاند والفلز.

رمز	نسب الفلز : الليكاند	مقدار الليكاند (g)	مقدار الملح (g)	اللون	Melting point °C	Reaction time minute	%
L_1H				أصفر	133	60	81
$[Co(L_1)_2]Cl.H_2O$	1:2	0.528g- 0.002mol	0.10g- 0.001mol	اخضر مزرقي	184	35	79
$[Ni(L_1)_2].H_2O$	1:2	0.598g- 0.002mol	0.25g- 0.001mol	اخضر مصفّر	185	35	75
$[Cu(L_1)_2].H_2O$	1:2	0.555g- 0.002mol	0.31g- 0.001mol	ازرق مخضر	179	35	78
$[Zn(L_1)Cl] H_2O$	1:1	0.599g- 0.001mol	0.165g- 0.001mol	برتقالي محمّر	140	35	75
$[Ag(L_1)H_2O].H_2O$	1:1	0.287g- 0.001mol	0.177g- 0.001mol	ارجواني	138	120	79
$[Au(L_1)Cl]Cl.H_2O$	1:1	0.296g- 0.001mol	0.161g- 0.001mol	برتقالي محمّر	237	120	70
$[Pd(L_1)Cl]$	1:1	0.298g- 0.001mol	0.136g- 0.001mol	ارجواني	223	240	67
L_2H				احمر	157	90	81
$[Co(L_2)_2]Cl.H_2O$	1:2	0.568g- 0.002mol	0.10g- 0.001mol	ازرق	216	35	76
$[Ni(L_2)_2] H_2O$	1:2	0.584g- 0.002mol	0.25g- 0.001mol	برتقالي محمّر	183	35	79
$[Cu(L_2)_2].H_2O$	1:2	0.542g- 0.002mol	0.31g- 0.001mol	ازرق مخضر	171	35	68
$[Zn(L_2)Cl] H_2O$	1:1	0.563g- 0.001mol	0.165g- 0.001mol	اخضر مصفّر	189	35	77
$[Ag(L_2)H_2O].H_2O$	1:1	0.257g- 0.001mol	0.177g- 0.001mol	اخضر	182	120	73
$[Pd(L_2)Cl]$	1:1	0.20g- 0.001mol	0.136g- 0.001mol	ارجواني	312	240	69

11-2: الدراسات الطيفية للمعقدات : Spectral studies of complexes

تم تشخيص الليكاندي L_1H و L_2H ومعقداتهم الفلزية التي تم إعدادها بواسطة أجهزة قياس الطيف الإلكتروني بما فيها الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية UV-Vis , بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR , تم توثيق طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات على شكل أقراص صلبة من بروميد البوتاسيوم في نطاق $(400-4000) \text{ cm}^{-1}$. علاوة على ذلك، تم إجراء قياسات الأشعة فوق البنفسجية المرئية (Uv-Vis) , على محاليل الليكاندي والمعقدات التي تم تحضيرها وتذويبها في مذيب DMSO بتركيزات مختلفة تتراوح $(1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-4})$ مولارية. تم استخدام خلايا الكوارتز بطول مسار 1 سم لهذه القياسات، تم إجراء القياسات بأعظم طول موجي λ_{Max} .

كما تم إجراء الرنين المغناطيسي النووي للبروتونات ($^1\text{H-NMR}$) على الليكاندين بالإضافة إلى بعض من المعقدات الفلزية ، كما تمت دراسة الرنين النووي المغناطيسي للكربون $^{13}\text{C-NMR}$ على الليكاندين وبعض معقداتهم واستخدام TMS كمرجع ، وتمت تحديد النسبة المئوية للعناصر CHNS الموجودة على الليكاندين كذلك، كما تم إجراء تحاليل المجهر الإلكتروني الماسح في المجال المنبعث FESEM. تم أيضا تسجيل مطيافية الكتلة Mass spectra على الليكاندين التي تم تحضيرهم وبعض معقداتهم الفلزية .

بالإضافة لذلك تمت قياسات التحليلية الحرارية TGA لجميع المعقدات وكذلك التحليل الحراري التفاضلي DTA التي تمت على جميع المعقدات . كما تم تسجيل XRD أنماط الأشعة السينية .

12-2: قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية

Molar electrical conductivity measurements

تم قياس التوصيلية المولية للمعقدات الفلزية قيد الدراسة في وجود المذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO , عند تركيز 1×10^{-3} مولارية عند درجة حرارة المختبر لكل محلول .

13-2: قياس الحساسية المغناطيسية :

Measurement of magnetic susceptibility

تم استخدام درجة حرارة 25 مئوية لقياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية الصلبة, باستخدام النموذج المراد قياس قابلية الحساسية المغناطيسية له (طريقة فاراداي)^[101] , حيث يوضع في أنبوب زجاجي حراري (بايركس) صغير معلق من كفة ميزان حساس ويوضع بين قطبي مغناطيسي. كما تم الحصول على الحساسية (g) وتم تحويل قيمة الحساسية (Xg) الى حساسية ذرية (XM) بواسطة تيار قوي للحصول على قيمة حساسية الوزن مولارية (XA) , باستخدام طرق بهذا الموضوع ل يتم حساب قيمة العزم المغناطيسي موثر (μ_{eff})

تم حسابها وفقا للمعادلة التالية :

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A T} \text{ B.M}$$

حيث ان :

T= الدرجة الحرارية المطلقة

B.M= وحدة العزم المغناطيسي المؤثر

Bioactivity

14-2:- الفعالية الحيوية

تم دراسة الفعالية الحيوية لليكاندات ومعقداتهم الفلزية التي تم تحضيرها قيد الدراسة، والذي تضمنت استخدام نوعين من البكتريا المرضية، التي تم عزلها وتشخيصها مختبرياً باستخدام الاختبارات المجهرية و الكيمياء الحيوية، هما (Staphylococcus)، و (Escherichia coli) المسببة للعديد من الامراض الشائعة، التي تم الحصول على هذه البكتريا من وحدة ابحاث البيئة بجامعة القادسية – كلية العلوم . ونوعين من الفطريات المرضية هما (Aspergillus)، (Candida) المسببة للعديد من الامراض التي تم الحصول على هذه الفطريات من وحدة ابحاث البيئة بجامعة القادسية - كلية العلوم .

Preparing solutions

1-14-2:- تحضير المحاليل:

تم تحضير محلول الليكاند ومعقداته الفلزية عن طريق اذابة (0.01) غرام من المركب الذي تم تحضيره لكل من الليكاند ومعقداته في (5) مل من المذيب DMSO وتم اختبارها.

2-14-2:- تجهيز الوسط الزراعي للبكتريا وحساب منطقة التثبيط:

Preparing the culture medium for bacteria and calculating the zone of inhibition

حُضر الوسط الزراعي وفق تعليمات الشركة المجهزة نوع مولر هنتون، تم اضافة 38 غرام من الوسط الزراعي التي تم تحضيره في 1 لتر من الماء المقطر المغلي في دورق مخروطي ، وتم رجه جيداً لتتم عملية الذوبان بشكل كامل، ثم تم وضع الوسط في جهاز Autoclave ، وتعرضة لدرجة حرارة 121 درجة مئوية وضغط 15 باوند/انج² لمدة 15 دقيقة، بعد ذلك، تم صب الوسط في اطباق بتري معقمة وتركها تبرد لزراعة البكتريا باستخدام Loop معقم داخل جهاز Hood، تم استخدام Cork-borer لحفر ثقوب في الاطباق ووضع المحاليل في هذه الثقوب باستخدام ماصة Micropipette بمقدار 0.1 مل، مع اتخاذ الاحتياطات اللازمة لتجنب التداخل بين مناطق التثبيط، ووضعت الاطباق في الحاضنة لمدة اربعة وعشرون ساعة عند درجة حرارة 37 مئوية، حيث بعد ذلك قيست لتلك المركبات التي هي قيد الدراسة مقدار التثبيط Inhibition Zone باستخدام مسطرة ملمترية.

3-14-2: تحضير الوسط الزراعي للفطريات وحساب منطقة التثبيط :

Preparing the culture medium for fungi and calculating the inhibition zone

حُضِر الوسط الغذائي باستخدام الطرق المحددة على العبوة لنمو الفطريات، باستخدام وسط زرعى Acar من النوع Sabouraud من خلال اذابة 62 غراماً منه في لتر واحد من الماء المقطر موضوع في دورق زجاجي، وتم تعقيمه باستخدام جهاز Autoclave ، تم بعد ذلك صبها في اطباق بتري و اضافة المواد الكيميائية قيد الدراسة المراد قياس مقدار تثبيطها Inhibition Zone على الفطريات وترك هذه الاطباق لتبرد مما سهل زراعة الفطريات على الوسط. ووضعت الاطباق في الحاضنة لمدة 7 أيام في درجة حرارية 37 درجة مئوية بعدها بواسطة مسطرة قيس قطر مستعمرة النمو.

2-15-15: فحوصات سمية الخلايا:

Cell toxicity tests

Cell Lines

2-15-1: خطوط الخلايا

في هذه الدراسة تم استخدام خط خلايا سرطان الثدي (MCF7) من جامعة طهران – الجمهورية الإسلامية الإيرانية. تم اجراء زراعة وتطوير هذه الخلايا السرطانية، وكذلك اجراء جميع الفحوصات الاساسية، في داخل الجامعة وفقاً للأجراءات المتبعة.

2-15-2: تنمية خط الخلايا السرطانية لسرطان الثدي (MCF7)

Breast cancer cell line development (MCF7)

لتنمية خطوط خلايا سرطان الثدي (MCF7) تم استخدام طريقة Freshney ، من خلال اذابة الخلايا السرطانية في حمام مائي عند 37 درجة مئوية. تم وضع الخلايا السرطانية قيد الدراسة في حاوية زراعة الخلايا الحيوانية بقطر 25 سم² والتي تحتوي على الوسط الزراعي (RBMI- 1640) وعلى 10% من مصل العجل البقري. بعد ذلك، تم وضع هذه الاوعية التي تحتوي على كل من الوسط الزراعي والمعلق الخلوي ، في حاضنة ثاني اوكسيد الكربون 5% عند 37 درجة مئوية لمدة 24 ساعة. بعد مرور يوم من الحضانة، وليتم التأكد من النمو في هذه المزرعة المعقمة تم اجراء مزارع ثانوية اخرى لها. تم فحص جميع عينات الخلايا بدقة تحت مجهر مقلوب (Inverted microscope) للتحقق من حيويتها، وضمان عدم وجود الملوثات وتقييم جودة النمو وتأكد الوصول الى تركيز الخلية المطلوب الذي يبلغ حوالي 500-800 الف خلية/ مل، ثم تم نقل الخلايا التي تم تحضيرها الى كابينة النمو لمزيد من المعالجة بما في ذلك ازالة وسط الزرع المستهلك. بعد ذلك خضعت الخلايا للغسل بمحلول ملحي فسيولوجي (Physiological Saline Solution) وتم التخلص منها . تم تكرار عملية الغسيل هذه مرتين في كل مره لمدة عشر دقائق.

تم اضافة كمية مناسبة من انزيم التربسين الى هذه الخلايا. كانت فترة الحضانة ما بين 30-60 ثانية

عند درجة حرارة 37 درجة مئوية، واستمرت الملاحظة المستمرة حتى حدوث الانتقال من طبقة احادية الخلايا الى خلايا مفردة. وبعد ذلك، تم ايقاف النشاط الانزيمي باضافة وسط زرع جديد يحتوي على مصل البقر، ثم تم جمع الخلايا في انابيب جهاز الطرد المركزي وتعريضها لجهاز الطرد المركزي بسرعة 2000 دورة/ دقيقة لمدة عشر دقائق في درجة الحرارة المحيطة، مما يسهل استقرار الخلايا وازالة الترسبات والوسط الزرع المستخدم. بعد ذلك، تم التخلص من الراشح وتعلقت الخلايا في وسط زرع جديد يحتوي على 10% من مصل دم البقر. بعد ذلك تم فحص عددها من الخلايا عن طريق سحب حجم دقيق من معلق الخلية ودمجها مع كمية متساوية من صبغة Trypan Blue لتحديد اجمالي عدد الخلايا الكلي والنسبة الحيوية باستخدام شريحة Hemactometer كما في المعادلة ادناه:

$$C = N \times 10^4 \times F / ml$$

حيث يمثل

C = العدد الموجود من الخلايا في حجم واحد

N = العدد الموجود على الشريحة من الخلايا

F = عامل التخفيف ، 10^4 ابعاد الشريحة

لقد حُسبت النسبة الحيوية للخلايا في العينة باستخدام شريحة Hemactometer وفق المعادلة الموضحة ادناه، تم توزيع المعلق الخلوي التي تم تحضيره في اوعية جديدة ثم اخضاعها للحضانة في بيئة عند 37 درجة مئوية و 5% من ثاني اوكسيد الكربون لمدة 24 ساعة.

الخلايا الحية

$$\text{النسبة الحيوية للخلايا الحية} = 100 \times \frac{\text{الخلايا الحية}}{\text{الخلايا الميتة}}$$

الخلايا الميتة

2-15-3: اختبار صبغة MTT لفحص حيوية الخلايا MTT Cell Viability Assay

خُضرت خلايا الخطوط السرطانية وفقاً للاجرات المحددة في الفقره اعلاه 2، بعد ذلك تم توزيع المعلق الخلوي في صفيحة حاوية على 96 حفرة تتميز بقاع مسطح تليها فترة حضانة تدوم يوماً كاملاً ، ما يعادل 24 ساعة، عند درجة حرارة تبلغ 37 درجة مئوية وتركيز يبلغ 5% ، بعد هذه الحضانة تم اضافة 100 مايكروليتر من المعلق الخلوي في كل حفرة. ثم تم اضافة تركيزات مختلفة محضرة سابقاً من المركبات المختلفة الى ثلاث حفر لكل $\mu g / ml$ وشملت هذه التركيزات 0 و 20 و 40 و 80 و 160 و 320 مايكروغرام /مل، الموضوعه تحت الدراسة وبالتالي تم اخضاع الصفيحة لحضانة اخرى لمدة يوم كامل عند درجة الحرارة البالغة 37 درجة مئوية . تم غرس محلول اختبار صبغة MTT بتركيز 0.45 ملغم /مل في كل حفرة والسماح له بالاحتضان

لمدة 4 ساعات عند 37 درجة مئوية مما يسهل تكوين بلورات (Formazan) في النهاية تم تقييم الامتصاص الطيفي للمحلول الناتج باستخدام جهاز ELASIS بطول موجي يبلغ 570 نانومتر من استخدام 100 مايكروليتر من المذيب (Solubilization)

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Chapter three

results and discussion

3-1: - المسح الطيفي لليكاندات ومعقداتها الفلزية:

Spectral scanning of ligands and their metal complexes

تم اجراء عملية المسح الطيفي لليكاندات التي هم قيد الدراسة ومعقداتها الفلزية مع بعض من الايونات الفلزية، مثل الكوبلت (III) , والنيكل (II) , والنحاس (II) , والارصين (II) , والفضة (I) , والبلاديوم (II) , والذهب (III). تم اذابة هذه المعقدات في محلول الايثانول المطلق، حيث تم اجراء المسح الطيفي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية _ المرئية، وفي تراكيز مخففة تراوحت بين 3×10^{-4} _ 1×10^{-4} مولاري ليتم معرفة الطول الموجي الاعظم λ_{max} كما اظهرت المعقدات الوأناً مميزة وبراقة وملاحظة تغير في اللون وحدوث انحراف عن طيف الليكاند الأصلي كما اظهرت حزم جديدة في الطيف تشير الى حدوث عملية التناسق بين الليكاندات ومعقداتها الفلزية [102] الجدول (3- 1) يوضح قيم الامتصاصية و الطول الموجي الاعظم لاعلى امتصاصية والتركيز الامثل مع قيم الامتصاصية المولارية لكل من الليكاندات ومعقداتها الفلزية .

الجدول (3- 1) قيم الامتصاصية و الطول الموجي الاعظم λ_{max} الاعلى امتصاصية والتركيز الافضل مع قيم الامتصاصية المولارية لكل من الليكاندات L_1H, L_2H ومعقداتها الفلزية القيد دراسه.

Ligand and its complexes				
Compound	λ_{max} (nm)	Molar absorptivity (ϵ) $\times 10^4$ (L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)	Abs	Optimal Conc $\times 10^{-4}$ m
L₁ H	335	9.280	1.160	1.25
[Co(L ₁) ₂]Cl.H ₂ O	614	7.310	0.731	1
[Ni(L ₁) ₂] H ₂ O	663	1.320	0.165	1.25
[Cu(L ₁) ₂] H ₂ O	589	1.520	0.19	1.25
[Zn(L ₁)Cl] H ₂ O	618	1.550	0.155	1
[Ag(L ₁)H ₂ O].H ₂ O	551	6.320	0.632	1
[Au(L ₁)Cl]Cl.H ₂ O	481	40.00	4.000	1
[Pd(L ₁)Cl]	552	24.04	3.003	1.25
L₂H	416	8.600	1.075	1. 25
[Co(L ₂) ₂]Cl.H ₂ O	617	10.69	1.069	1
[Ni(L ₂) ₂] H ₂ O	544	1.440	0.18	1.25
[Cu(L ₂) ₂] H ₂ O	642	19.37	2.422	1.25

[Zn(L ₂)Cl] H ₂ O	621	1.008	0.126	1.25
[Ag(L ₂)H ₂ O].H ₂ O	552	28.56	2.856	1
[Pd(L ₂)Cl]	553	0.072	0.072	1

1-1-3:- تحديد الظروف المثلى : Determine the optimal conditions

تم دراسة الظروف المثلى لتتناسق ليكاندات البنزاميدازول مع الايونات الفلزية التي هي قيد الدراسة ، من خلال اتباع التالي:

1-1-1-3:- اختيار الاملاح الفلزية : Selection of metallic salts

تم اختيار جميع املاح الأيونات الفلزية للدراسة بدرجة نقاوه عالية لتحضير محاليل معقداتها، بالإضافة لذلك ، تم التأكد من فراغ هذه المحاليل من الرواسب الدقائق العالقة، التي قد تؤثر على انعكاس الضوء ، او تشتتته، او امتصاصاً أثناء اجراء القياسات الضوئية.[103] [104]

2-1-1-3:- تحديد التراكيز الفضلى: Determine the optimal concentrations

تتم دراسة اهمية اختيار التراكيز الفضلى لليكاندات ومعقداتها الفلزية ، في اظهار الوانها بوضوح، كما تم دراسة تطبيق قانون لامبرت _ بير على هذه التراكيز. تتراوح التراكيز التي تم اختيارها ما بين 1×10^{-6} - 2×10^{-2} مولاري ولجميع الايونات الفلزية التي هي قيد الدراسة. حيث تم استبعاد التراكيز العالية بين 2×10^{-2} - 9×10^{-2} مولارية وذلك بسبب إعطائها عند المزج راسب للمعقدات الفلزية عند مزجها مما يسبب عرقلة لعملية القياس الطيفي تبين المحاليل الذي يكون تركيزها بين $(10^{-5} - 10^{-6})$ مولارية تم استبعادها بسبب ضعف قيم الامتصاص وعدم كفايتها للدراسة بشكل كامل ، تم الاستنتاج ان التراكيز الواقعة بين 1×10^{-4} - 3×10^{-4} مولارية هي الانسب لدراسة المعقدات الفلزية. كما تبين ايضاً ان هذه التراكيز تتوافق مع قانون لامبرت- بير وتعتبر مناسبة لدراسة محاليل الليكاندات والأيونات الفلزية.

3-1-1-3:- تعيين منحنيات المعايرة القياسية:

Determine standard calibration curves

تم تحضير مجموعة من المحاليل تراكيزها تتراوح ما بين 1×10^{-4} - 3×10^{-4} مولارية ، لكل من الليكاندات و الايونات الفلزية التي هي قيد الدراسة. بعد ان تم اعطاء امتصاص طيفي مناسب لهذه المحاليل، عند طول موجي اعظم λ_{max} محدد لكل معقد على حدة . بعد ذلك، تم رسم العلاقة بين هذه التراكيز (المحور السيني) مقابل الامتصاصية المقابلة (المحور الصادي) . حيث تبين ان التراكيز المختاره تتبع قانون لامبرت_بير، وان العلاقة بينها خطية. ويوضح الجدول (2-3) و (3-3) التراكيز المفضلة المختاره المعمول بها والامتصاصية عند طول موجي أعظم λ_{max} عند كل أيون فلز. كما تبين الاشكال من (1-3) و (2-3)

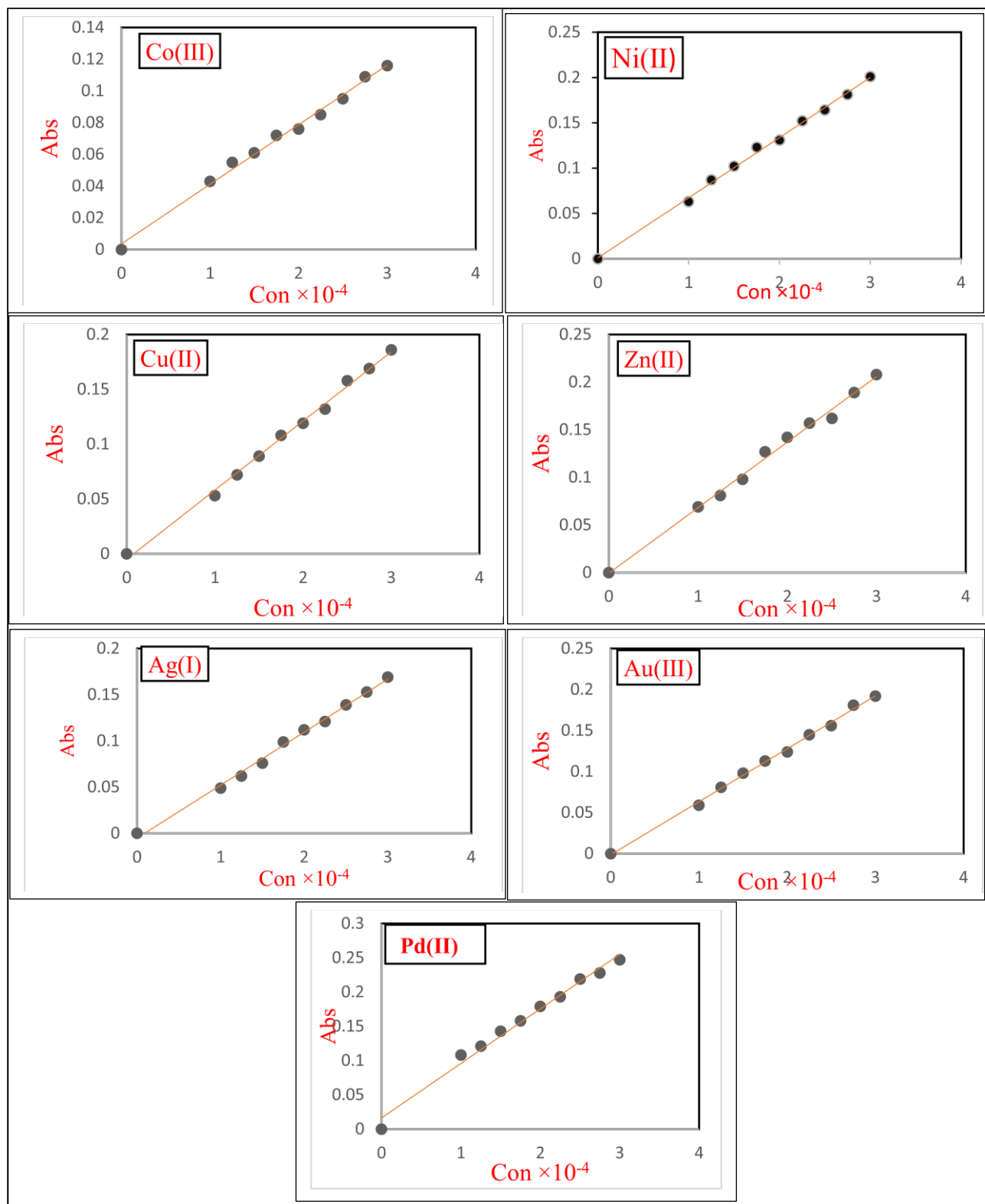
التالية العلاقة الخطية لمنحنيات المعايرة الى محاليل مزج الايونات الفلزية التي هي قيد الدراسة مع ليكاندات الأميدازول أزو عند التراكيز التي تم اختيارها.

جدول (2-3) الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم للتراكيز التي تم اختيارها لمحاليل تفاعل أيونات العناصر التي تم تحضيرها مع الليكاند (L₁H).

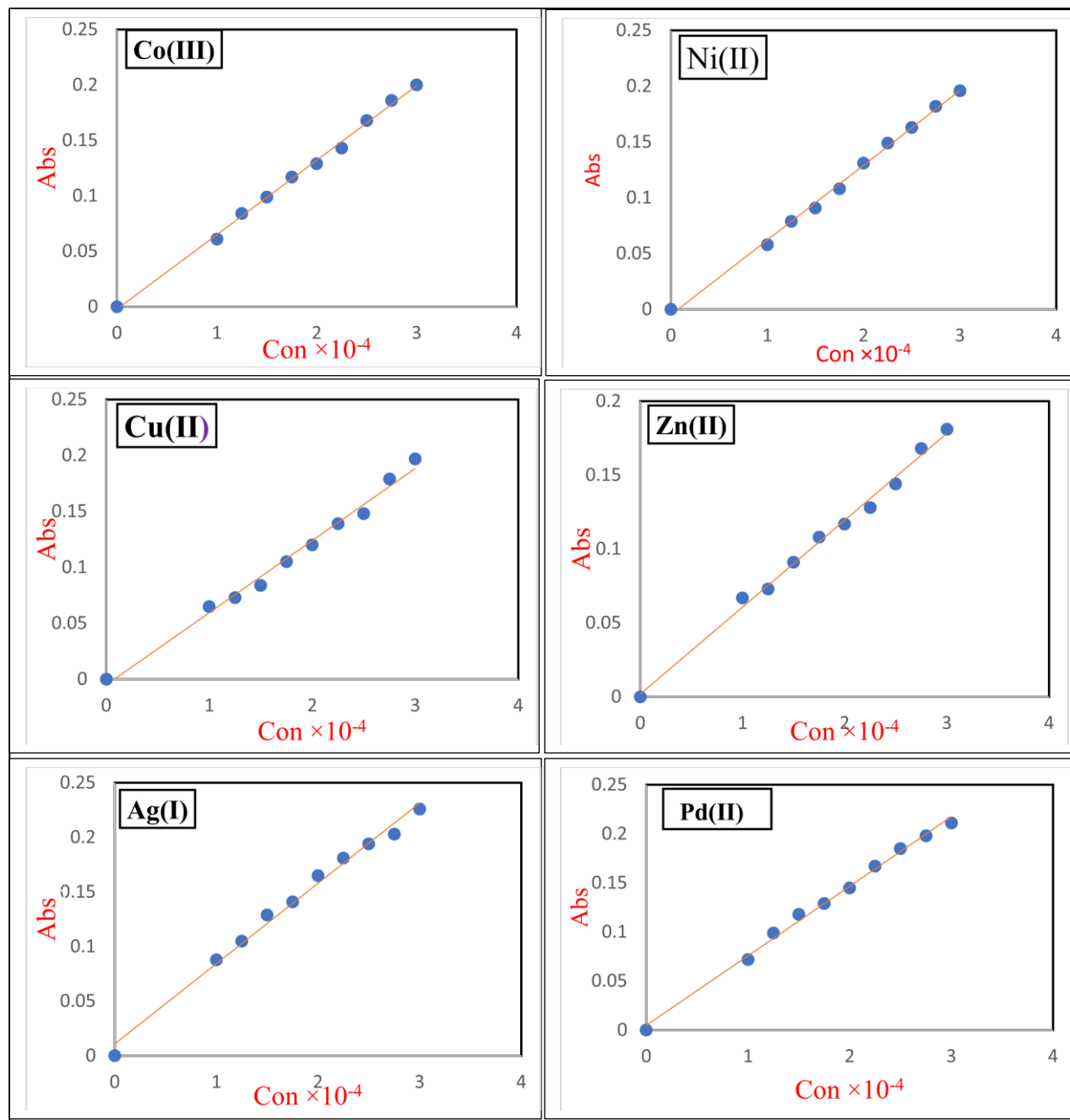
Con×10 ⁻⁴	L ₁ H Complexs						
	CO(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ag (I)	Au(III)	Pd(II)
1	0.043	0.063	0.053	0.069	0.049	0.059	0.108
1.25	0.055	0.087	0.072	0.081	0.062	0.081	0.121
1.5	0.061	0.102	0.089	0.098	0.076	0.098	0.143
1.75	0.072	0.123	0.108	0.127	0.099	0.113	0.158
2	0.076	0.131	0.119	0.142	0.112	0.124	0.179
2.25	0.085	0.152	0.132	0.157	0.121	0.145	0.193
2.5	0.095	0.164	0.158	0.162	0.139	0.156	0.219
2.75	0.109	0.181	0.169	0.189	0.153	0.181	0.228
3	0.116	0.201	0.186	0.208	0.169	0.192	0.247

جدول (3-3) الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم للتراكيز التي تم اختيارها لمحاليل تفاعل أيونات العناصر التي تم تحضيرها مع الليكاند (L₂H).

Con ×10 ⁻⁴	L ₂ H Complexs					
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zu(II)	Ag(I)	Pd(II)
1	0.061	0.058	0.065	0.067	0.088	0.072
1.25	0.084	0.079	0.073	0.073	0.105	0.099
1.5	0.099	0.091	0.084	0.091	0.129	0.118
1.75	0.117	0.108	0.105	0.107	0.141	0.129
2	0.129	0.131	0.121	0.117	0.165	0.145
2.25	0.143	0.149	0.139	0.128	0.181	0.167
2.5	0.168	0.163	0.148	0.144	0.194	0.185
2.75	0.186	0.182	0.179	0.168	0.203	0.198
3	0.20	0.196	0.197	0.181	0.226	0.211



شكل (1-3) العلاقة الخطية بين الامتصاصية وبين مدى التراكيز عند الطول الموجي الاعظم التي تم اختيارها لمحاليل مفاعلة أيونات العناصر التي تم تحضيرها مع الليكاند (L_1H)



شكل (2-3) العلاقة الخطية بين الامتصاصية وبين مدى التراكيز عند الطول الموجي الاعظم التي تم اختيارها لمحاليل مفاعلة أيونات العناصر التي تم تحضيرها مع الليكاند (L_2H)

4-1-1-3:- تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات:

Determination of possible structures of complexes

تلعب التقنيات الطيفية دوراً مهماً للباحثين في تحديد الصيغ الهيكلية المحتملة للمعقدات, ولتحقيق هذا الهدف, تم استعمال طيف الأشعة فوق البنفسجية (Uv-vis), فكشفت عن قمم امتصاص متميزة لمحاليل المعقدات.

تتضمن الطرق المستخدمة لتحديد نسبة الفلز في المعقدات اثنين من الطرق الرئيسية:

الطريقة الأولى هي طريقة النسب المولية^[105] والطريقة الثانية هي طريقة التغيرات المستمرة. [106] تعتبر طريقة النسب المولية الطريقة السائدة والفعالة بتحديد صيغ المعقدات بمحاليها. تتمثل هذه الطريقة في قياس الامتصاصية المولارية لسلسلة من محاليل المعقدات الفلزية الحيوية، باستخدام كميات متزايدة من تركيز الليكاند مع الحفاظ على تركيز الايون الفلزي ثابتاً عند الطول الموجي λ_{max} معين سابقاً، حيث يلاحظ عدم وجود امتصاص في هذه المنطقة لكل من المكونتين. تم رسم العلاقة بين الامتصاص المولاري ونسبة تركيز الفلز: الليكاند للمحاليل الممتزجة. يمكن على هذه العلاقة رسم خطوط مستقيمة، وبين هذه الخطوط نقطة التقاطع تمثل النسبة المولية المطلوبة لكل أيون فلزي بالمعقد. تظهر محاليل المعقدات الواناً متزايدة الشدة واقتراب نقاط التقاطع التي تدل على نسبة الفلز: الليكاند, عند تجاوز هذه النقطة الالوان تبقى ثابتة، مما يدل على استقرار المركب في المحلول. لقد تم رسم المنحنيات البيانية لمحاليل أيونات الكوبالت (Co(III), والنيكل (Ni(II), والنحاس (Cu(II), والخاصين (Zn(II), والفضة (Ag(I), والذهب (Au(III), والبلاديوم (Pd(II) بالترتيب. واستخدام الليكاندين (L_1H , L_2H) قيد الدراسة، حيث اظهرت هذه المنحنيات اختلاف النسبة المولية وصيغ المعقدات بين [1:2] [M:L] لمعقدات (Co(III) و (Ni(II) و (Cu(II) و [1:1] [M:L] لمعقد (Zn(II) و (Ag(I) و (Au(III) و (Pd(II) اعتماداً على نوع الفلز والليكاند المستعمل.

جدول (4-3) قيم الامتصاصية لمحاليل المعقدات الفلزية عند الطول الموجي الاعظم المقابلة للنسبة المولية

[الفلز: الليكاند] والتركيز الافضل لكل من الايون الفلزي والليكاند L_1H

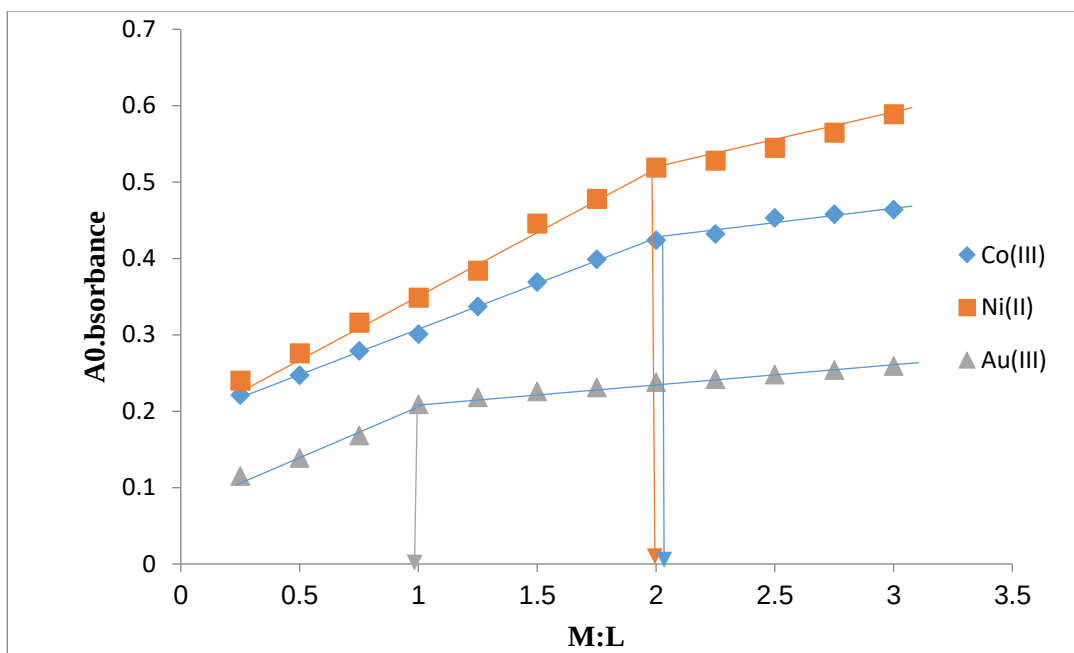
[M:L]	Absorbance Of Complexes						
	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ag(I)	Au(III)	Pd(II)
1: 0.25	0.221	0.240	0.264	0.146	0.138	0.115	0.163
1: 0.5	0.247	0.276	0.308	0.181	0.163	0.139	0.219
1: 0.75	0.279	0.316	0.335	0.216	0.197	0.168	0.274
1:1	0.301	0.349	0.389	0.266	0.241	0.209	0.311

1: 1.25	0.337	0.384	0.438	0.275	0.253	0.218	0.324
1:1.5	0.369	0.446	0.477	0.279	0.262	0.226	0.332
1: 1.75	0.399	0.478	0.529	0.286	0.269	0.231	0.348
1:2	0.424	0.519	0.58	0.289	0.272	0.238	0.353
1:2.25	0.432	0.528	0.621	0.297	0.278	0.242	0.359
1:2.5	0.453	0.545	0.629	0.304	0.283	0.254	0.368
1: 2.75	0.458	0.565	0.632	0.311	0.287	0.259	0.372
1: 3	0.464	0.589	0.637	0.321	0.29	0.263	0.378

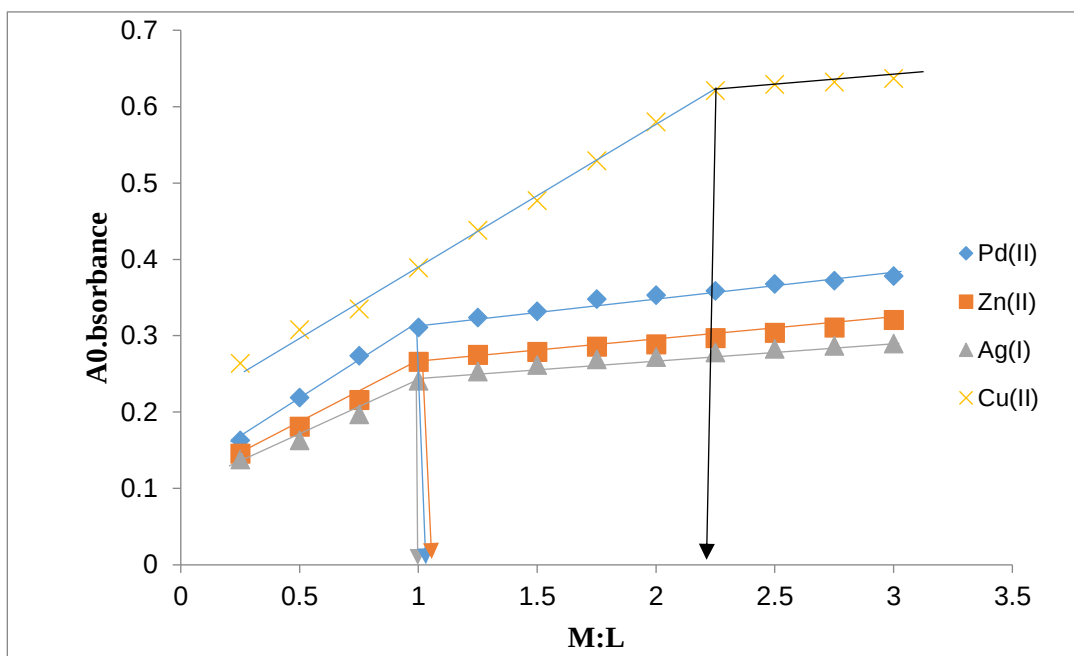
جدول (5-3) قيم الامتصاصية لمحاليل المعقدات الفلزية عند الطول الموجي الاعظم المقابلة للنسبة المولية

[الفلز: الليكاند] والتركيز الافضل لكل من الايون الفلزي والليكاند L_2H

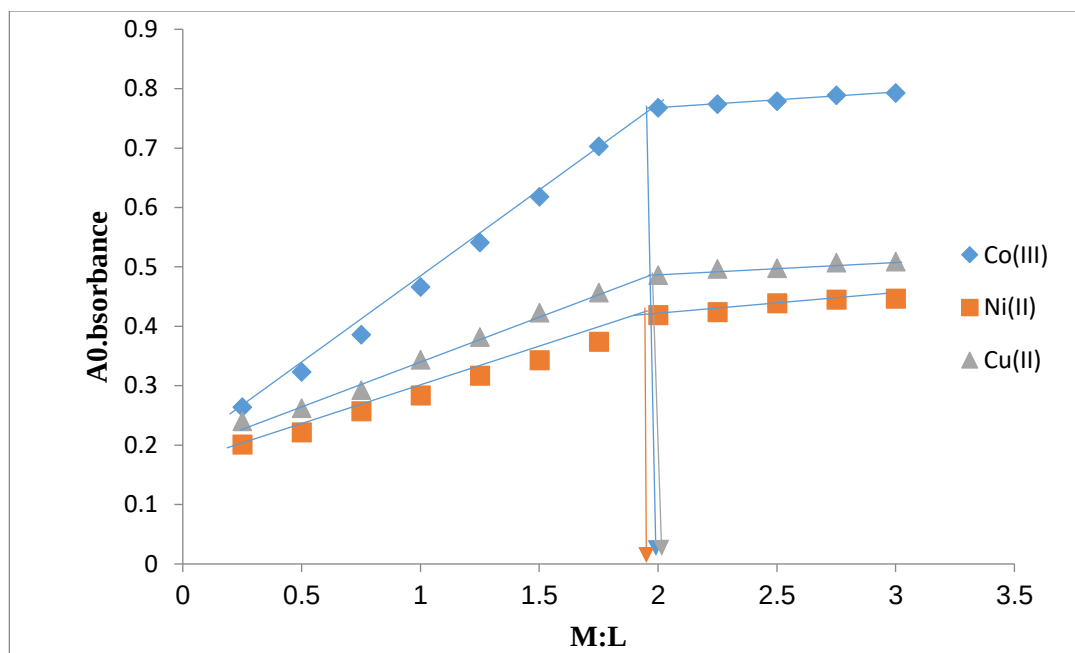
[M:L]	Absorbance Of Complexes					
	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ag(I)	Pd(II)
1: 0.25	0.264	0.201	0.240	0.154	0.129	0.169
1: 0.5	0.323	0.222	0.262	0.197	0.158	0.251
1: 0.75	0.386	0.257	0.293	0.268	0.187	0.309
1:1	0.466	0.284	0.344	0.361	0.228	0.397
1: 1.25	0.541	0.317	0.382	0.367	0.239	0.404
1:1.5	0.618	0.343	0.423	0.371	0.243	0.416
1: 1.75	0.703	0.374	0.457	0.376	0.255	0.421
1:2	0.768	0.419	0.486	0.379	0.262	0.426
1:2.25	0.774	0.424	0.497	0.382	0.268	0.429
1:2.5	0.779	0.439	0.498	0.388	0.273	0.432
1: 2.75	0.789	0.445	0.507	0.393	0.282	0.435
1: 3	0.793	0.447	0.509	0.397	0.287	0.439



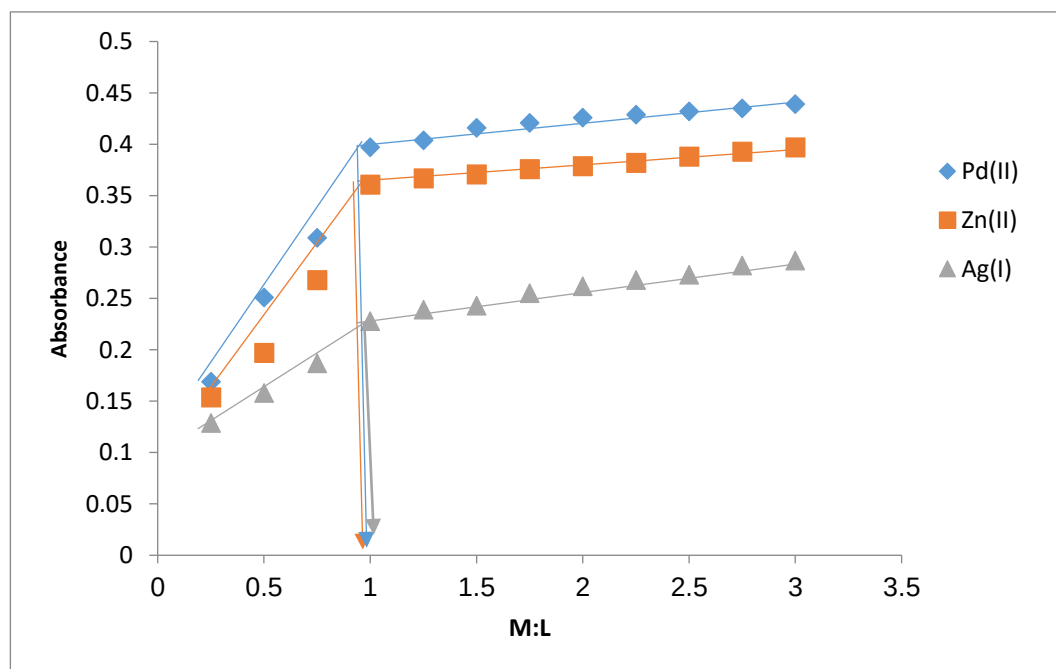
شكل (3-3) منحنيات النسبة المولية [M:L] عند الطول الموجي الاعظم لكل من معقدات Co(III), Ni(II), Au(III) مع الليكاند L_1H



شكل (4-3) منحنيات النسبة المولية [M:L] عند الطول الموجي الاعظم لكل من معقدات Zn(II), Ag(I), Pd(II), Au(III) مع الليكاند L_1H



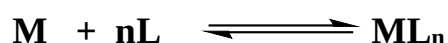
شكل (3-5) منحنيات النسبة المولية [M:L] عند الطول الموجي الاعظم لكل من معقدات Co(III), Ni(II), Cu(II) مع الليكاند L_2H



شكل (3-6) منحنيات النسبة المولية [M:L] عند الطول الموجي الاعظم لكل من معقدات Zn(II), Ag(I), Pd(II) مع الليكاند L_2H

2-3:- حساب ثوابت الاستقرار : Calculating stability constants

تهدف دراسة النسبة المولية للمعقدات الفلزية التي هي قيد الدراسة كما تم ذكرها في الفقره (3-1-1-4) في هذا الفصل ، الى حساب ثوابت الاستقرار من خلال قياس قيم الامتصاص المستحصلة من مزج محلول الليكاند والايون الفلزي التي هو قيد الدراسة، يتم استخدام المعادلات [108][107] الاتية (102) ليتم حساب ثابت الاستقرار لهذه المعقدات.



$$\beta = \frac{(1 - \alpha)c}{[M][L]^n} \quad \text{.....(2 - 3)}$$

حيث ان $M =$ الايون الفلزي

$n =$ النسبة المولية [عدد الليكاندات المتناسقة مع الايون الفلزي]

عندما ($n=1$) اذا القيمة ل β هي :

$$\beta = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} \quad \text{.....(3 - 3)}$$

بينما عند $n= 2$ ان قيمة ل β هي :

$$\beta = \frac{1 - \alpha}{4\alpha^3 c^2} \quad \text{..... (4- 3)}$$

تم حساب قيمة β ثابت الاستقرار للمعقدات الفلزية المراد دراستها من المعادلة (4) بعد ان حُسبت قيمة α يمثل ثابت التفكك من المعادلة (5):

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad \text{..... (5 - 3)}$$

ان: $C =$ تركيز المعقد التناسقي الفلزي يخضع للدراسة المكافئ لتركيز الملح المستخدم من الايون الفلزي التي تم تحضيره (التركيز الامثل للأيون الفلزي المستخدم).
 $As =$ قيم الامتصاص عند النسبة المولية المحددة للمعقد قيد الدراسة.
 $Am =$ قيم الامتصاص في وجود الزيادة من الليكاند التي قيد الدراسة بالمحلول.
 لقد تم ادراج قيم As و Am و α و β و $\log \beta$ للمعقدات الفلزية لليكاندين L_1 و L_2 قيد الدراسة في الجدولين (6-3) و (7-3)

جدول (6-3): ثوابت الاستقرار للمعقدات الكيليتية للايونات الفلزية التي قيد الدراسة مع الليكاند L_1 عند افضل تركيز وعنده درجة حرارة المختبر

Metal ion Complex (λ_{max})nm	As	Am	α	Stability constant(L^2 mol^{-2}) β	Log β
Co (III)(614)	0.424	0.464	0.086	35.92×10^6	7.55
Ni (II) (663)	0.519	0.589	0.118	85.88×10^5	8.58
Cu (II) (589)	0.621	0.637	0.025	9.040×10^6	6.95
Zn (II) (618)	0.266	0.321	0.171	28.35×10^5	6.45
Ag (I) (551)	0.241	0.290	0.168	29.47×10^4	5.46
Au (III) (481)	0.209	0.263	0.167	29.86×10^5	6.47
Pd (II) (552)	0.311	0.378	0.177	21.01×10^4	5.32

جدول (7-3): ثوابت الاستقرار للمعقدات الكيليتية للايونات الفلزية التي قيد الدراسة مع الليكاند L_2H عند افضل تركيز وعنده درجة حرارة المختبر.

Metal ion Complex (λ_{max})nm	As	Am	α	Stability constant(L^2 mol^{-2}) β	Log β
Co (III) (617)	0.768	0.793	0.031	81.31×10^4	5.91
Ni (II) (544)	0.419	0.447	0.062	62.97×10^4	5.79
Cu (II) (642)	0.486	0.509	0.045	16.76×10^6	7.22
Zn (II) (621)	0.361	0.397	0.090	71.90×10^5	6.85
Ag (I) (552)	0.228	0.287	0.205	18.91×10^5	6.27
Pd (II) (553)	0.397	0.439	0.095	10.07×10^5	6.003

3-3- قياس التوصيلية الكهربائية المولارية:

Measurement of molar electrical conductivity

تعتبر دراسة التقنيات مهمة للحصول على الصيغ الأيونية للمعقدات الفلزية التي هي قيد الدراسة بمحاليل. تم تأكيد وجود علاقة تناسب طردي بين الفصائل المشحونة الموجودة في المحلول ودرجة التوصيلية الكهربائية. وبالتالي في الحالات التي يفترق فيها المعقد إلى الصفة الأيونية داخل المحلول، تميل قيم التوصيلية الكهربائية إلى الاقتراب من الصفر.^{[110][109]} يتم استخدام مذيبات مختلفة، بما في ذلك الإيثانول و DMSO, DMF وغيرها، في التجارب العلمية. يكمن الأساس المنطقي لاختيار هذه المذيبات في ثوابت العزل المرتفعة والحد الأدنى من اللزوجة والجدير بالذكر أن الماء غالباً ما يتم حذفه كمذيب بسبب تحلل معقدات التناسق الخاصة به في ظل ظروف معينة وأحياناً بسبب الصعوبات المرتبطة بإذابة المعقدات الفلزية فيه^{[111][112][113]}.

يتضمن الجدول (3-8) ادناه قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لمجموعة مختلفة من الألكتروليتات في مختلف المذيبات المذكورة.

جدول (3-8) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز (1×10^{-4}) مولاري لأنواع متنوعة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة عند درجة حرارة (25°C).

Solvent	Non Electrolyte	Electrolyte Type			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Water	0-0	120	240	360	480
DMSO	0-20	30-40	70-80	--	--
Ethanol	0-20	35- 45	70 – 90	120	160
DMF	0-30	65 - 90	130 - 170	200 - 240	300
Nitro Methane	0-20	75 - 95	150 - 180	220 - 260	290 - 330
Methyl Cyanide	0-30	120 - 160	220 - 300	340 - 420	500

تم تقييم التوصيلية المولارية للمعقدات الفلزية قيد الدراسة عند درجة حرارة المختبر القياسية باستخدام مذيب DMSO. تم توضيح النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (3-9). وقد تبين في النتائج أن قياسات التوصيلية المولارية لجميع المعقدات الفلزية قيد الدراسة، باستثناء معقد الكوبالت (III) والذهب (III) أظهرت

قيماً أقل، مما يشير إلى انعدام الصفات الأيونية. تم مقارنة تلك النتائج مع المعلومات المحددة في الأدبيات الموجودة [114][115][116][117]. وظهرت القيم لهذه المعقدات مقارنة للقيم المستحصلة للعديد من المعقدات الفلزية غير الأيونية ومن جهة أخرى تزداد قيم التوصيلية المولارية لمعقد الكوبالت (III) والذهب (III) وبهذا يكون دليلاً على وجود الصفة الأيونية فيها اعتماداً على وجود أيون الكلوريد الموجود خارج كرة التناسق كأيون مرافق، وقد تم إضافة محلولاً مائياً من نترات الفضة (AgNO_3) إلى محلول معقد الكوبالت (III) والذهب (III)، ف لوحظ تكون راسباً أبيض هذا يبين لنا وجود أيونات الكلوريد واقعة خارج كرة التناسق، أما بقية محاليل المعقدات الفلزية الأخرى فإنها لم تعطي أي راسب أبيض أو تعكيرية دلالة لعدم وجود أي أيون مرافق خارج كرة التناسق [118] وهذا متفق مع النتائج المتوقعة في اقتراح الأشكال الفضائية التركيبية للمعقدات الفلزية قيد الدراسة.

جدول (3-9) قيم التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة لليكاند، L_1H , L_2H في مذيب DMSO عند التركيز (1×10^{-3}) ودرجة حرارة المختبر

L_1H		L_2H	
Metal ion	Molar conductivity ($\text{Scm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$)(L)	Metal ion	Molar conductivity ($\text{Scm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$)(L)
Co(III)	37.87	Co(III)	37.28
Ni(II)	13.74	Ni(II)	14.35
Cu(II)	14.94	Cu(II)	11.98
Zn(II)	9.93	Zn(II)	11.72
Ag(I)	14.61	Ag(I)	15.03
Au(III)	37.28		
Pd(II)	15.02	Pd(II)	14.54

3-4:- قياسات الحساسية المغناطيسية

Magnetic susceptibility measurements:

قياس الحساسية المغناطيسية هو تقنية متخصصة تتعلق بالإلكترونات الفردية. وتمثل وسيلة فعالة وتكميلية للوسائل التشخيصية الأخرى في تحديد الأشكال الفراغية للمعقدات [119]. في حالة المعقدات التناسقية التي تحتوي على الكترولونات منفردة في ذرتها المركزية تظهر خواصاً بارامغناطيسية. بالمقابل عندما لا تحتوي ذرة المعقد التناسقي المركزية على الكترولونات منفردة تظهر خواصاً ديامغناطيسية [120].

هذه القياسات تساهم بشكل كبير في فهم تكوين هذه المعقدات وسلوكها في مجال الكيمياء التناسقية, تحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات الفلزية نتيجة الحركة البرمية والحركة الأوربيتالية حيث يمكن حساب العزم المغناطيسي النظري لأيونات فلزات السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة بحسب العلاقة التالية [121][122]:

$$\mu_{s+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \cdot B.M \text{ -----}$$

أذ إن:

S = تمثل مجموع البرم الكلي

L = يمثل العدد الكلي لكم الزخم الزاوي الأوربيتالي

وأن القيمة للعزم المغناطيسي مقتصرة فقط على حركة البرم في حال عدم وجود مساهمة أوربيتالية للسلسلة الانتقالية الأولى أي انه قيمة ($L=0$) وبذلك تكون العلاقة أعلاه مختصرة فقط على صيغة البرم (Spin-: only formula)

$$\mu_s = \sqrt{4S(S+1)} \cdot B.M \text{}$$

عندما $S=n/2$ العلاقة تكتب :

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \cdot B.M \text{}$$

حيث ان n تمثل عدد الألكترونات المنفردة الموجودة في ذرة الفلز. تم حساب الحساسية المغناطيسية لكل المعقدات التناسقية الفلزية المحضرة عند درجة (298K) وتم استعمال ثوابت باسكال من أجل تصحيح الدايمغناطيسية لجميع الذرات الموجودة في الجزيئات العضوية والجذور اللاعضوية وكذلك الايونات الفلزية قيد الدراسة وتم حساب القيم للعزم المغناطيسي μ_{eff} على وفق المعادلات الاتية:

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{X_A T} \cdot B.M$$

$$X_A = X_m - D$$

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

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة } 289$$

$$X_A = \text{الحساسية الذرية.}$$

$$X_m = \text{الحساسية المولارية.}$$

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

D = معامل التصحيح الدايا مغناطيسي.

μ_{eff} = العزم المغناطيسي الفعال.

M.wt = الوزن الجزيئي الغرامي.

B.M = وحدة العزم المغناطيسي (بور مغناتون).

أدرجت نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند عند درجة حرارة 25°C والتي اعطت تأكيداً واضحاً لصحة الصيغ الفراغية المقترحة للمعقدات قيد الدراسة قد تبين الاتي:

1-4-3:- معقد الكوبلت (III) : Co(III) complex

ان القياسات لمعقد الكوبالت (III) مع كلا الليكاندين (L_1H, L_2H) قيد الدراسة أعطت صفات دايا مغناطيسية ($t_2g^6 eg^0$) حيث تبين أن البرم واطى والشكل المقترح للمعقدات المحضرة ثماني السطوح المنتظم ذي تهجين d^2sp^3 للذرة المركزية وهو يعد من معقدات الأوربيبتال الداخلي [121][122][123].

2-4-3:- معقد النيكل (II) : Ni(II) complex

أن قيمة العزم المغناطيسي المؤثر لمعقد النيكل (II) مع كلا الليكاندين L_1H, L_2H قيد الدراسة كانت 2.78 (B.M) , 2.881 (B.M) على التوالي مما يدل على وجود صفة بارامغناطيسية نتيجة وجود الكترونين منفردين لمعقد ثماني السطوح المنتظم ($t_2g^6 eg^2$) حيث ان تهجين الذرة المركزية هو sp^3d^2 أي انها من معقدات الاوربيبتال الخارجي وهو متفق على ماورد من الادبيات [124][125][126].

3-4-3:- معقد النحاس (II) : Cu(II) complex

أن قيمة العزم المغناطيسي المؤثر لمعقد النيكل (II) مع كلا الليكاندين L_1H, L_2H قيد الدراسة، اعطت صفة بارامغناطيسية لليكاند قيد الدراسة كانت 1.830 (B.M) ، 1.74 (B.M) والسبب في ذلك هو وجود الكترون واحد منفرد وان الشكل المقترح لتلك المعقدات هي ثماني السطوح المشوه قد يكون (Z-in او Z- out) ذات الترتيب ($t_2g^6 eg^3$) وتهجين sp^3d^2 [127][128][129]. وهو معقد اوربيبتال خارجي.

4-4-3:- معقدات الخارصين (II) والفضة (I) والذهب (III)

Zn(II), Ag(I) and Au(III) complexes

ان قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقدات الخارصين (II)، الفضة (I)، والذهب (III) لليكاندات قيد التحضير اعطت قيم عزوم مغناطيسية اقل من الواحد وهي بذلك تحمل صفات دايا مغناطيسية وان الشكل الهندسي المقترح لها هو رباعي السطوح لمعقد الفضة (I) ولمعقد الخارصين (II) [127][128][129][130][131][132] وان تهجينه sp^3 في حين ان الشكل الهندسي المتوقع لمعقد الذهب (III) هو مربع مستوي ذو تهجين dsp^2 [133][134] مع الليكاندين .

5-4-3:- معقد البلاتينيوم (II) : Pd(II) complex

ان قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقد البلاتينيوم (II) اعطت قيم عزوم مغناطيسية اقل من الواحد وهي ذات صفات دايا مغناطيسية حيث كان لمعقد البلاتينيوم ثنائي التكافؤ والذي يمتلك الترتيب الالكتروني $4d^8(t_2g^6e_g^2)$ ذو برم واطيء بسبب كبر حجم الاوربيتال وان الشكل الهندسي المقترح لهذا المعقد هو مربع مستوي ذو التهجين dsp^2 [135].

5-3:- الاطياف الالكترونية: Electronic spectra

1-5-3:- الاطياف الالكترونية لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية

Electronic spectra of L_1H ligand and its metal complexes

1-1-5-3:- طيف الليكاند L_1H :

Electronic transition spectrum of the ligand(L_1H)

اظهر طيف الليكاند ثلاث قمم الاولى عند 335 نانومتر (32154 cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) العائدة الى المجموعة ($N=N$) والقمة الثانية عند 285 نانومتر (35087 cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) العائدة الى المجموعة ($C=C$) اما القمة الثالثة عند الطول الموجي 237 نانومتر (42194 cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للاصرة $C=C$ داخل حلقة الاميدازول والحلقة الاورماتية [136] [137].

1-1-1-5-3:- طيف معقد الكوبلت(III)

: Electronic transition spectrum of the Co(III) complex

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف الكوبلت قمتين امتصاص، القمة الاولى عند 614 نانومتر (16286 cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g(v1)}$) والقمة الثانية عند 345 نانومتر (289855 cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g(v2)}$) اما القمة الثالثة عند 309 نانومتر (32362 cm^{-1}) العائدة الى انتقالات داخل الليكاند Ligand centered [138][139].

2-1-1-5-3:- طيف معقد النيكل(II):

Electronic transition spectrum of the Ni(II) complex

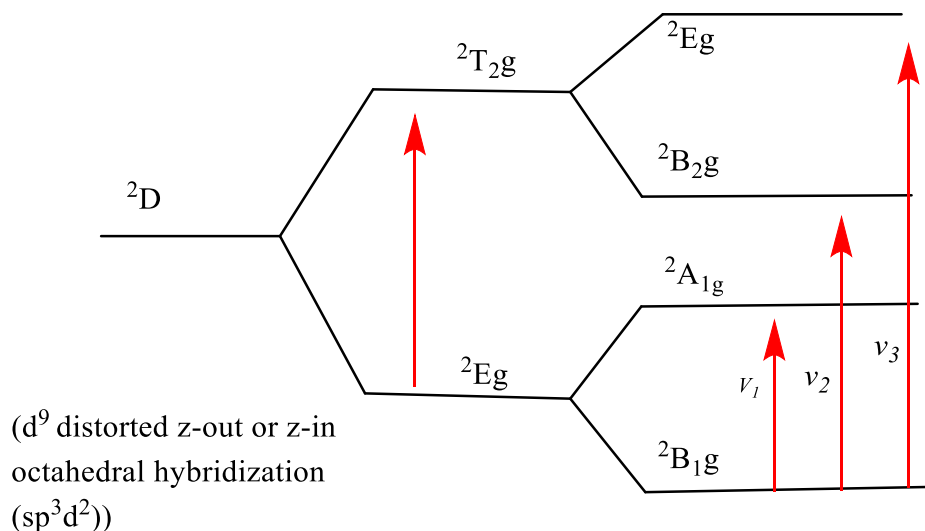
اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف النيكل اربع قمم ، القمة الاولى عند 663 نانومتر (15083 cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g(f(v1))}$) والقمة الثانية عند 625 نانومتر (16 cm^{-1}) العائدة الى الانتقال الالكتروني ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(f(v2))}$) ، اما القمة الثالثة عند 574 نانومتر (174216 cm^{-1}) العائدة الى الانتقال الالكتروني ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(p(v3))}$) واخيراً القمة الرابعة عند 297 نانومتر العائدة للانتقالات الالكترونية داخل الليكاند Ligand centered [140][141].

3-1-1-5-3: طيف معقد النحاس (II):

Electronic transition spectrum of the Cu(II) complex

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف النحاس قمة واحدة عريضة متوسطة الشدة عند 589 نانومتر (169779cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($^2\text{Eg} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$) , والسبب في عرض القمة دلالة على حدوث ثلاثة من الانتقالات الالكترونية هي :

$^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ (ν_1) , $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{B}_{2g}$ (ν_2) و $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{Eg}$ (ν_3) والمتشابهة في الطاقة معطية حزمة امتصاص واحدة عريضة عائدة للانتقال الالكتروني $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{Eg}$ وسبب عرض القمة تعود الى تأثير جون-تيلر. النتائج التي تم الحصول عليها بينت ان الشكل الهندسي المقترح والمتوقع هو شكل ثماني السطوح المشوه مضغوط Z-in او مجرور Z-out [141][142][143][144]. كما موضح بالشكل (7-3).



شكل (7-3) الانتقالات الالكترونية لمعقدات (d^9) ثمانية السطوح المشوهة

3-1-1-5-4: طيف معقد الذهب (III):

Electronic transition spectrum of the Au(III) complex

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف الامتصاص لمعقد الذهب حزمة واحدة عند 481 نانومتر (2079cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$) وهذا يؤكد ان المعقد هو مربع مستوي [145].

3-1-1-5-5: طيف معقدي الخارصين (II) والفضة (I):

Spectrum of Zn (II) and Ag (I) complexes:

هذه الايونات معقداتها تتميز بخلوها من الانتقالات الالكترونية لكونهما يمتلكان غلافاً الكترونياً مشبعاً

d^{10} وتقتصر أطيف هذه المعقدات على قمم انتقال الشحنة التي لا يمكن الاعتماد عليها في اقتراح الاشكال الفراغية لهذه المعقدات لذا يشار الى استعمال تقنيات اخرى كقياسات الاشعة تحت الحمراء والتوصيلية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر وحساب نسبة الفلز في معقده ليتم تحديد الاشكال الفراغية والصيغ التركيبية . وبالاتفاق مع مما سبق اظهر معقد الخارصين (II) مع الليكاند L_1H اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف معقد الخارصين (II) مع الليكاند اربع قمم ، قمتين لطيف انتقال الشحنة ($M \rightarrow L, CT$) عند 618 نانومتر (161812cm^{-1}) و 394 نانومتر (253807cm^{-1}) كما اظهر المعقد قمتين اخرى عند الطول الموجي 338 نانومتر (295858cm^{-1}) و عند 293 نانومتر (341297cm^{-1}) تعودان الى الانتقالات داخل الليكاند $Ligand\ centered^{[146]}$.

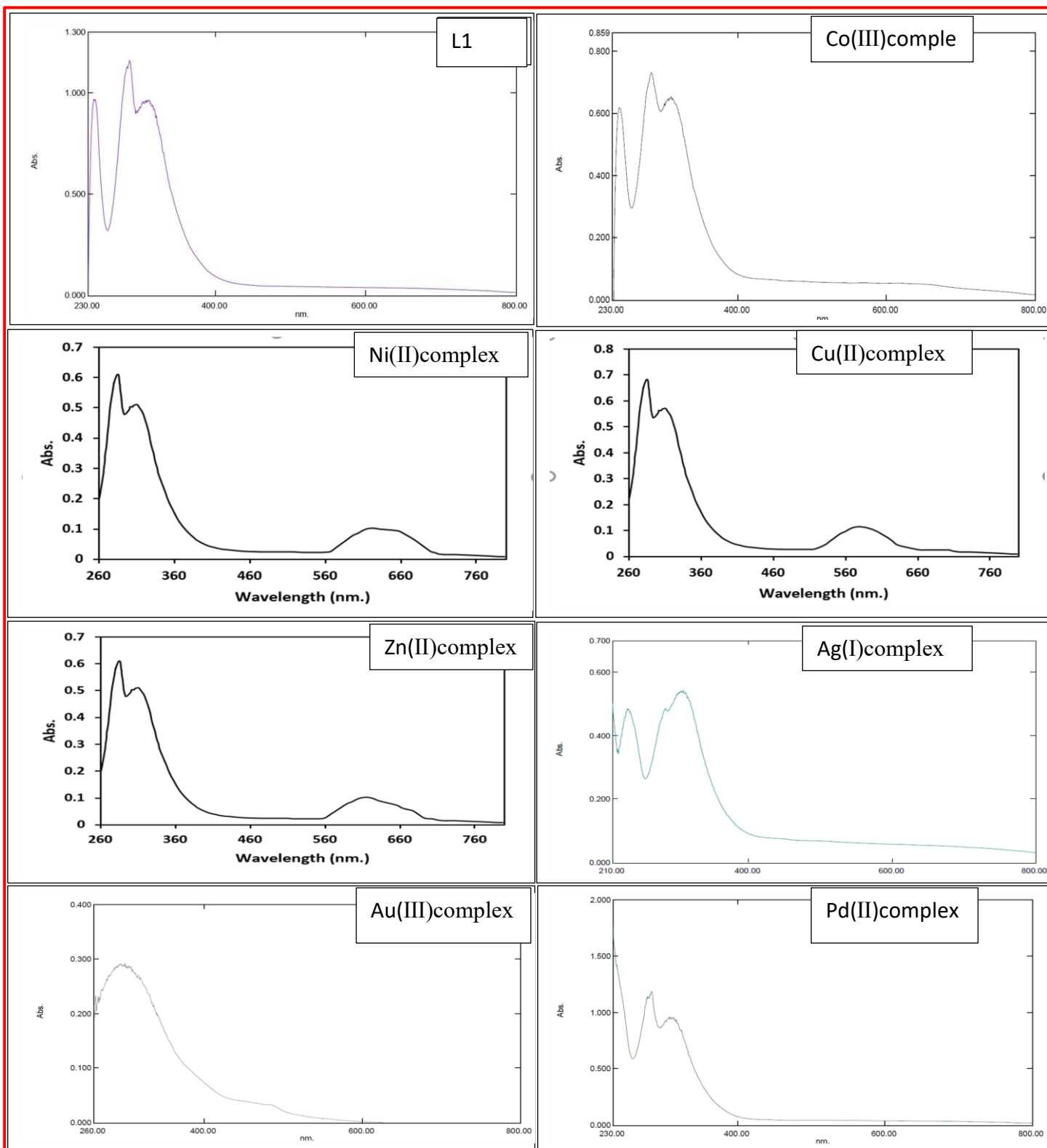
اما معقد الفضة (I) ظهرت ثلاث قمم الاولى عند 551 نانومتر (181488cm^{-1}) العائدة لانتقالات الشحنة ($M \rightarrow L, CT$) $^{[147][148]}$. اما القمة الثانية عند 312 نانومتر (32051cm^{-1}) والثالثة عند 284 نانومتر (35211cm^{-1}) تعودان للانتقالات داخل الليكاند $Ligand\ centered$.
3-5-1-1-6:- طيف معقد البلاديوم (II):

Electronic transition spectrum of the Pd(II) complex

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف البلاديوم (II) ثلاث قمم ، القمة الاولى عند 552 نانومتر (18115cm^{-1}) للانتقال الالكتروني ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$) اما القمة الثانية عند 312 نانومتر (32051cm^{-1}) و القمة الثالثة عند 282 نانومتر (35461cm^{-1}) العائدات الى الانتقالات داخل الليكاند $Ligand\ centered^{[149]}$.

الجدول (10-3) اهم الانتقالات الالكترونية لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة.

Compound	λ nm	Absorpt ion Bands (cm^{-1})	Transitions	Meff B.M	Geometry	Hybridization
$L_1 H$	335	32154	$n \rightarrow \pi^*$	---	----	---
	285	35087	$\pi \rightarrow \pi^*$		---	----
	237	42194	$\pi \rightarrow \pi^*$		---	----
$[Co(L_1)_2]Cl.H_2O$	614	16286	$1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g(F)(v1)}$	Dia	Octahedral (Regular)	d^2sp^3 (Low spin)
	345	289855	$1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g(F)(v2)}$			
	309	32362	Ligand centered			
$[Ni(L_1)_2] H_2O$	663	15083	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g(F)(v1)}$	2.78	Octahedral (Regular)	sp^3d^2
	625	16	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(F)(v2)}$			
	574	174216	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(P)(v3)}$			
	297	3367	Ligand centered			
$[Cu(L_1)_2] H_2O$	589	169779	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$	1.830	Octahedral (distorted) Z-in,Z-out	sp^3d^2
$[Zn(L_1)Cl] H_2O$	618	161812	$M \rightarrow L, CT$	Dia	Tetrahedral	sp^3
	394	253807	$M \rightarrow L, CT$			
	338	295858	Ligand centered			
	293	341297	Ligand centered			
$[Ag(L_1)H_2O].H_2O$	551	18148	$M \rightarrow L, CT$	Dia	Tetrahedral	sp^3
	312	32051	Ligand. centered			
	284	35211	Ligand. centered			
$[Au(L_1)Cl]Cl.H_2O$	481	2079	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	Dia	Square planer	dsp^2
$[Pd(L_1)Cl]$	552	18115	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	Dia	Square planer	dsp^2
	312	32051	Ligand. centered			
	282	35461	Ligand. centered			



شكل (8-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية

2-5-3:- أطياف الألكترونية لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية

Electronic spectra of L_2H ligand and its metal complexes

1-2-5-3:- طيف الليكاند L_2H :

Electronic transition spectrum of the ligand(L_2H)

اظهر طيف الليكاند ثلاث قمم الأولى عند 416 نانومتر (24038 cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) والقيمة الثانية عند 365 نانومتر (27397 cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) العائدة الى المجموعة ($N=N$) اما القيمة الثالثة عند الطول الموجي 338 نانومتر (29585 cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للاصرة $C=C$ داخل حلقة الاميدازول والحلقة الاورماتية [136][137].

1-1-2-5-3:- طيف معقد الكوبلت(III):

Electronic transition spectrum of the Co(III) complex

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف الكوبلت خمسة قمم ، القيمة الأولى عند 617 نانومتر (16207 cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g(v1)}$) والقيمة الثانية عند 551 نانومتر (18148 cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g(v2)}$)، اما القيمة الثالثة عند 449 نانومتر (22271 cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g(v3)}$) ، اما القيمة الرابعة عند 276 نانومتر (362319 cm^{-1}) والاخيرة عند 210 نانومتر (47619 cm^{-1}) العائدات الى انتقالات داخل الليكاند [138][139].

2-1-2-5-3:- طيف معقد النيكل(II)

Electronic transition spectrum of the Ni(II) complex

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف النيكل أربعة قمم ، القيمة الأولى عند 544 نانومتر (183824 cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g(fv1)}$) والقيمة الثانية عند 514 نانومتر (194553 cm^{-1}) العائدة للانتقال الإلكتروني ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(fv2)}$) اما القيمة الثالثة عند 486 نانومتر (205761 cm^{-1}) العائدة للانتقال الإلكتروني ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g(pv3)}$) اما القيمة الرابعة عند 299 نانومتر (334448 cm^{-1}) العائدة الى الانتقالات داخل الليكاند Ligand centered [140][141].

3-1-2-5-3:- طيف معقد النحاس(II):

Electronic transition spectrum of the Cu(II) complex

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف النحاس قمة واحدة عريضة متوسطة الشدة عند 642 نانومتر (15576 cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني ($^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$)، والسبب في عرض القمة $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g(v1)}$ ، $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g(v2)}$ و $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g(v3)$ والمتشابهة في الطاقة معطية حزمة امتصاص واحدة

عريضة عائدة للانتقال الإلكتروني ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ وسبب عرض القمة تعود الى تأثير جان-تيلر. النتائج التي تم الحصول عليها بينت ان الشكل الهندسي المقترح والمتوقع هو شكل ثماني السطوح المشوه مضغوط Z-in او مجرور Z-out [141][142][143][144]. كما موضح بالشكل (7-3).

3-5-2-4-1-: طيف معقدي الخارصين (II) والفضة (I) :

Spectrum of Zn (II) and Ag (I) complexes:

هذه الايونات معقداتها تتميز بخلوها من الانتقالات الالكترونية لكونهما يمتلكان غلافاً إلكترونياً مشبعاً d^{10} وتقتصر اطياف هذه المعقدات على قمم انتقال الشحنة التي لا يمكن الاعتماد عليها في اقتراح الاشكال الفراغية لهذه المعقدات لذا يشار الى استعمال تقنيات اخرى كقياسات الاشعة تحت الحمراء والتوصيلية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر وحساب نسبة الفلز في معقده ليتم تحديد الاشكال الفراغية والصيغ التركيبية. وبالاتفاق مع مما سبق اظهر معقد الخارصين (II) مع الليكاند L_2H اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف معقد الخارصين (II) مع الليكاند ثلاث قمم ، قمتين لطيف انتقال الشحنة ($M \rightarrow L, CT$) عند 621 نانومتر (161031cm^{-1}) و 595 نانومتر (168067cm^{-1}) كما اظهر المعقد قمة اخرى عند الطول الموجي 321 نانومتر (311526cm^{-1}) العائدة الى الانتقالات داخل الليكاند Ligand centered [146].

اما معقد الفضة (I) ظهرت ثلاث قمم الأولى عند 552 نانومتر (18115cm^{-1}) العائدة لانتقالات الشحنة ($M \rightarrow L, CT$) [147][148]. اما الثانية عند 308 نانومتر (32467cm^{-1}) و الاخيرة عند 287 نانومتر (34843cm^{-1}) تعودان للانتقالات داخل الليكاند Ligand centered .

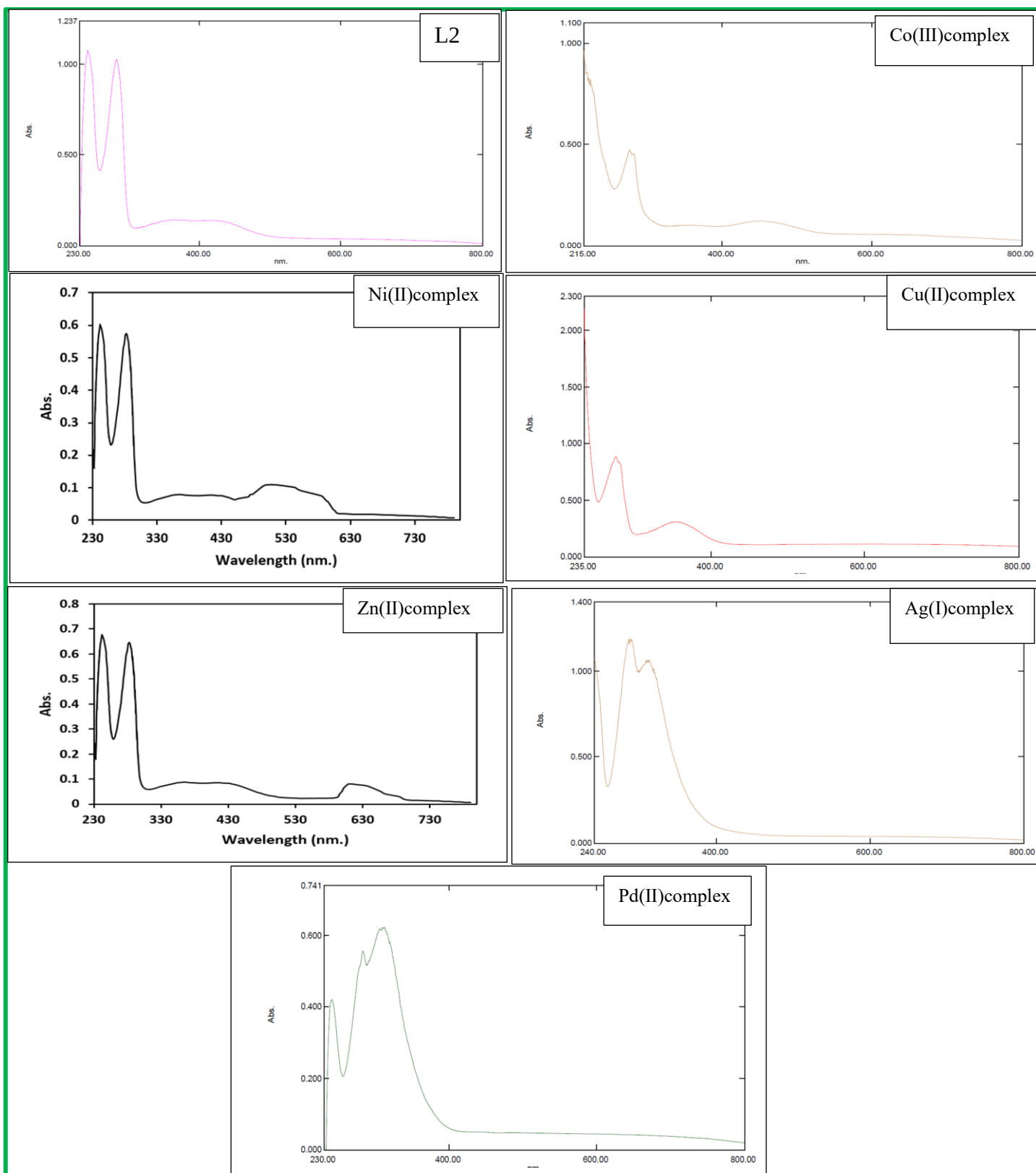
3-5-2-5-1-: طيف معقد البلاديوم (II) :

Electronic transition spectrum of the Pd(II) complex

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لطيف البلاديوم (II) ثلاث قمم ، القمة الأولى عند 553 نانومتر (18083cm^{-1}) للانتقال الإلكتروني (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$) اما القمة الثانية عند 312 نانومتر (32051cm^{-1}) و القمة الثالثة عند 305 نانومتر (32786cm^{-1}) العائدات الى الانتقالات داخل الليكاند Ligand centered [149].

الجدول (11-3) اهم الانتقالات الالكترونية لليكاند L_2H ومعقدات الفلزية قيد الدراسة.

Comp	λ nm	Absorpt ion Bands (cm^{-1})	Transitions	Meff B.M	Geometry	Hybridization
L_2H	416	24038	$n \rightarrow \pi^*$	---	---	---
	365	27397	$n \rightarrow \pi^*$			
	338	29585	$\pi \rightarrow \pi^*$			
$[Co(L_2)_2]Cl.H_2O$	617	16207	$1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g(F)(v1)}$	Dia	Octahedral (Regular)	d^2sp^3 (Low spin)
	551	18148	$1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g(F)(v2)}$			
	449	22271	$1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g(p)(v3)}$			
	276	362319	Ligand centered			
	210	47619	Ligand centered			
$[Ni(L_2)_2] H_2O$	544	183824	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g(p)(v1)}$	2.881	Octahedral (Regular)	sp^3d^2
	514	194553	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(p)(v2)}$			
	486	205761	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g(p)(v3)}$			
	299	334448	Ligand centered			
$[Cu(L_2)_2] H_2O$	642	15576	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$	1.7	Octahedral (distorted) Z-in,Z-out	sp^3d^2
$[Zn(L_2)Cl] H_2O$	621	161031	$M \rightarrow L, CT$	Dia	Tetrahedral	sp^3
	595	168067	$M \rightarrow L, CT$			
	321	311526	Ligand centered			
$[Ag(L_2)(H_2O)] H_2O$	552	18115	$M \rightarrow L, CT$	Dia	Tetrahedral	sp^3
	308	32467	Ligand centered			
	287	34843	Ligand centered			
$[Pd(L_2)Cl]$	553	18083	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	Dia	Square planer	dsp^2
	312	32051	Ligand.Field			
	305	32786	Ligand.Field			



شكل (9-3) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند L_2H ومعدنات الفلزية

3-6:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي : ^1H - NMR spectroscopy

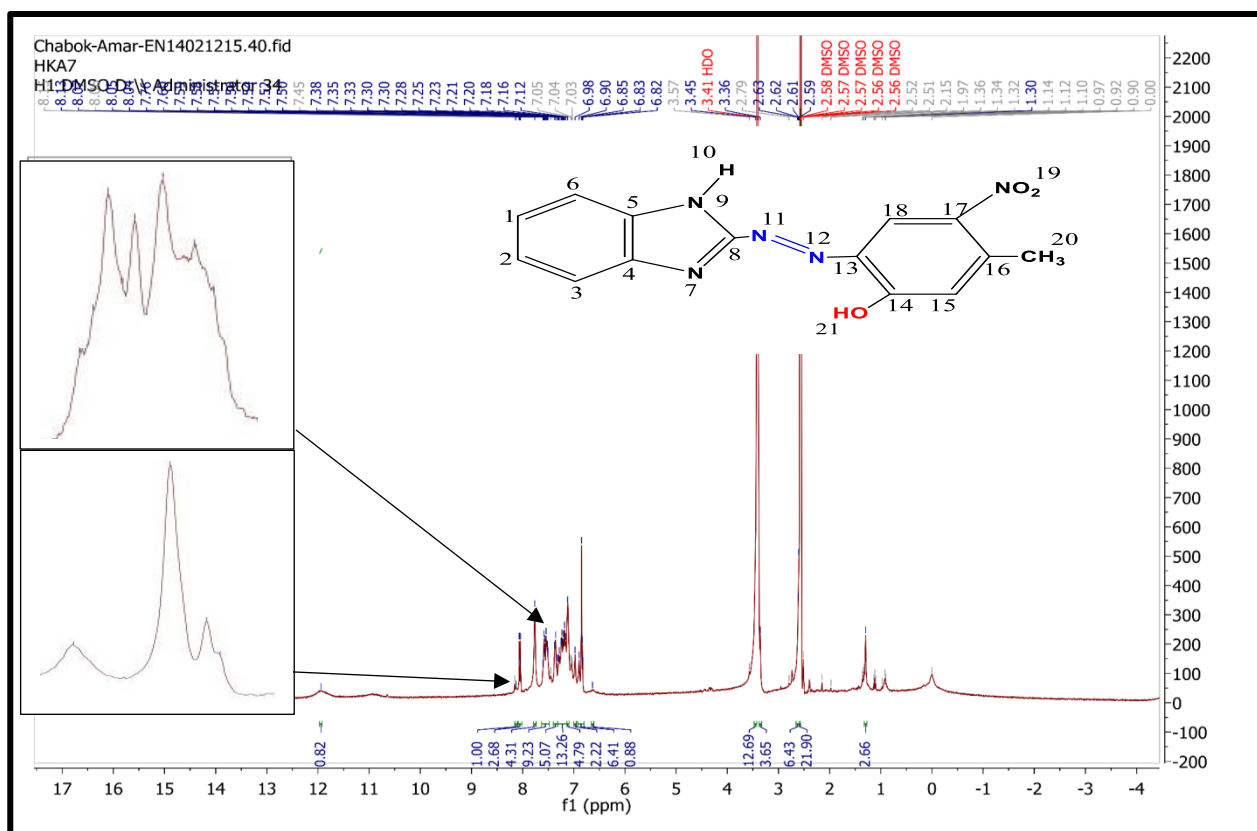
3-6-1:- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للليكاند L_1H :

H- NMR Spectroscopy of ligand L_1H

تم دراسة طيف ^1H -NMR للليكاند الاميدازول آزو L_1H الذي يستخدم DMSO-d_6 كمذيب، و TMS كمرجع في المقارنة مع ما تم ذكره في الادبيات [151][150][152] حيث اعطى طيف ^1H -NMR للليكاند L_1H اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 11.92\text{ppm}$ العائدة الى بروتونات مجموعة OH في الموقع (21). في حين تعود الاشارة الاحادية عند الازاحة الكيميائية و $\delta = 7.76\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (18) , بينما تعود الاشارتان الثنائيتان عند الازاحة الكيميائية $7.57-7.58\text{ppm}$ و $7.59-7.60\text{ppm}$ العائدات الى الحلقة الاروماتية في الموقع (3) و (6) ، و $7.20-7.23$ و $\delta = 7.25-7.30\text{ppm}$ في الموقع (1) ، (2) كما اظهر طيف ^1H -NMR اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 6.83\text{ppm}$ العائدة لجزيئة البروتون في الموقع (15) . في حين اظهرت اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 6.85\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (10) . كما اظهر اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 2.60\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (21) . بينما اظهر الطيف اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $2.56-2.58\text{ppm}$ $\delta =$ العائدة الى المذيب DMSO-d_6 .

الجدول (3-12) طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H - NMR للليكاند L_1H

Ligand L_1H , δ , ppm , (H atoms , Peak , assignment)
$\delta = 2.56-2.58\text{ppm}(\text{DMSO-d}_6)$
$\delta = 2.63\text{ppm}(3\text{H}, \text{Singlet}, 20)$
$\delta = 6.83\text{ppm}(\text{H}, \text{Singlet}, 15)$
$\delta = 6.85\text{ppm}(\text{H}, \text{Singlet}, 10)$
$\delta = 7.20-7.23, 7.25-7.30\text{ppm} (3\text{H}, \text{Trplet}, 1, 2)$
$\delta = 7.57-7.58, 7.59-7.60\text{ppm}(2\text{H}, \text{doublet}, 3, 6)$
$\delta = 7.76\text{ppm}(\text{H}, \text{Singlet}, 18)$
$\delta = 11.92\text{ppm}(\text{H}, \text{Singlet}, 21)$



شكل (10-3) طيف $^1\text{H-NMR}$ للليكاند L_1H

3-1-6-1: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الذهب $[\text{Au}(\text{L}_1)\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Proton NMR spectrum of gold complex $[\text{Au}(\text{L}_1)\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

تم دراسة طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الذهب ثلاثي التكافؤ مع الليكاند الاميدازول L_1H الذي يستخدم المذيب DMSO-d_6 ، و TMS كمرجع . [153] [154] [155] لقد تم ملاحظة تغير في موقع وشدة الحزم المرتبطة بطيف معقد الذهب عند مقارنتها مع طيف الليكاند L_1H حيث لوحظ طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الذهب (III) عدم ظهور إشارة في الموقع (21) وهذا يدل على مشاركتها بالتناسق يتم ذلك عن طريق فقدان بروتوناتها وبعد ذلك تكوين المعقد التي هو قيد الدراسة . [156] [157] بينما اظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ حزمة إشارة عند الأزاحة الكيميائية $\delta=8.02\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتونات في الموقع (18) . في حين اظهر الطيف إشارة احادية عند الأزاحة الكيميائية $\delta=6.44\text{ppm}$ العائدة الى البروتونات في الموقع (10) . بينما اظهر الطيف اشارتان ثنائية عند الأزاحة الكيميائية $7.97-7.98\text{ppm}$ و $7.99-8.00\text{ppm}$ و العائدات الى الحلقة الاروماتية في الموقع (6) و (3) .

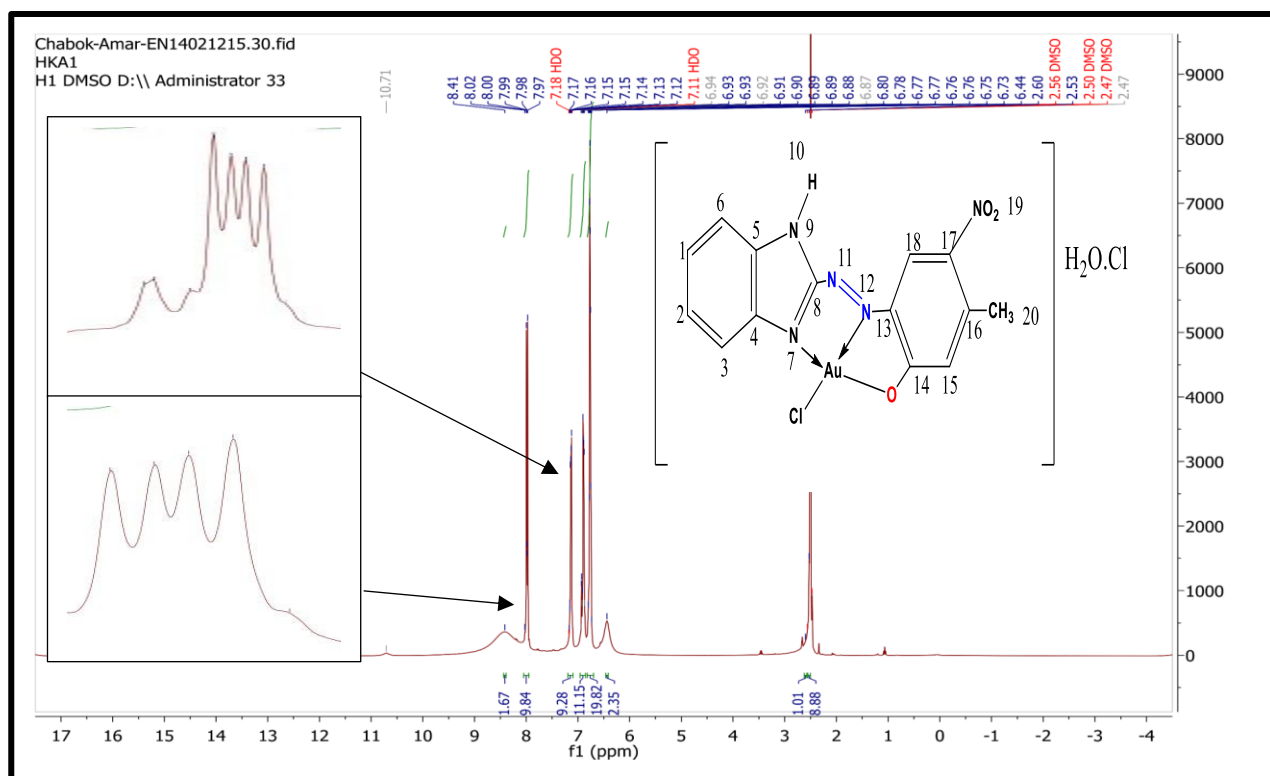
بينما اظهر الطيف اشارتان ثلاثية عند الأزاحة الكيميائية $7.12-7.14\text{ppm}$ و $7.15-7.16\text{ppm}$

δ في الموقع (1) و (2) . كما اظهر الطيف اشارة احادية عند الأراحة الكيميائية $\delta = 6.93\text{ppm}$ العائده لجزيئة البروتون في الموقع (15).

في حين اظهر الطيف اشارة احادية عند الأراحة الكيميائية $\delta = 2.53\text{ppm}$ العائده لجزيئة بروتون ماء التبلور. بينما اظهر الطيف اشارة احادية عند الاراحة الكيميائية $\delta = 2.60\text{ppm}$ العائده الى البروتون في الموقع (20) . بينما اظهر الطيف اشارة احادية عند الاراحة الكيميائية $\delta = 2.47-2.50-2.56\text{ppm}$ العائده الى المذيب DMSO-d_6 . والشكل (3-11) يوضح طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الذهب مع اليكاند L_1H .

الجدول (3-13) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الذهب (III) مع اليكاند L_1H .

[Au (L ₁ H)Cl]Cl.H ₂ O , δ , ppm , (H atoms , Peak , assignment)
$\delta = 2.47-2.50-2.56\text{ppm}$ (DMSO-d ₆)
$\delta = 2.53\text{ppm}$ (2H, Singlet, H ₂ O)
$\delta = 2.60\text{ppm}$ (3H, Singlet, 20)
$\delta = 6.44\text{ppm}$ (H, Singlet, 10)
$\delta = 6.93\text{ppm}$ (H, Singlet, 15)
$\delta = 7.12-7.14, 7.15-7.16\text{ppm}$ (3H, Triplet, 1, 2)
$\delta = 7.97-7.98, 7.99-8.00\text{ppm}$ (2H, Doublet, 3, 6)
$\delta = 8.02\text{ppm}$ (H, Singlet, 18)



شكل (11-3) طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الذهب $[\text{Au}(\text{L}_1)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$

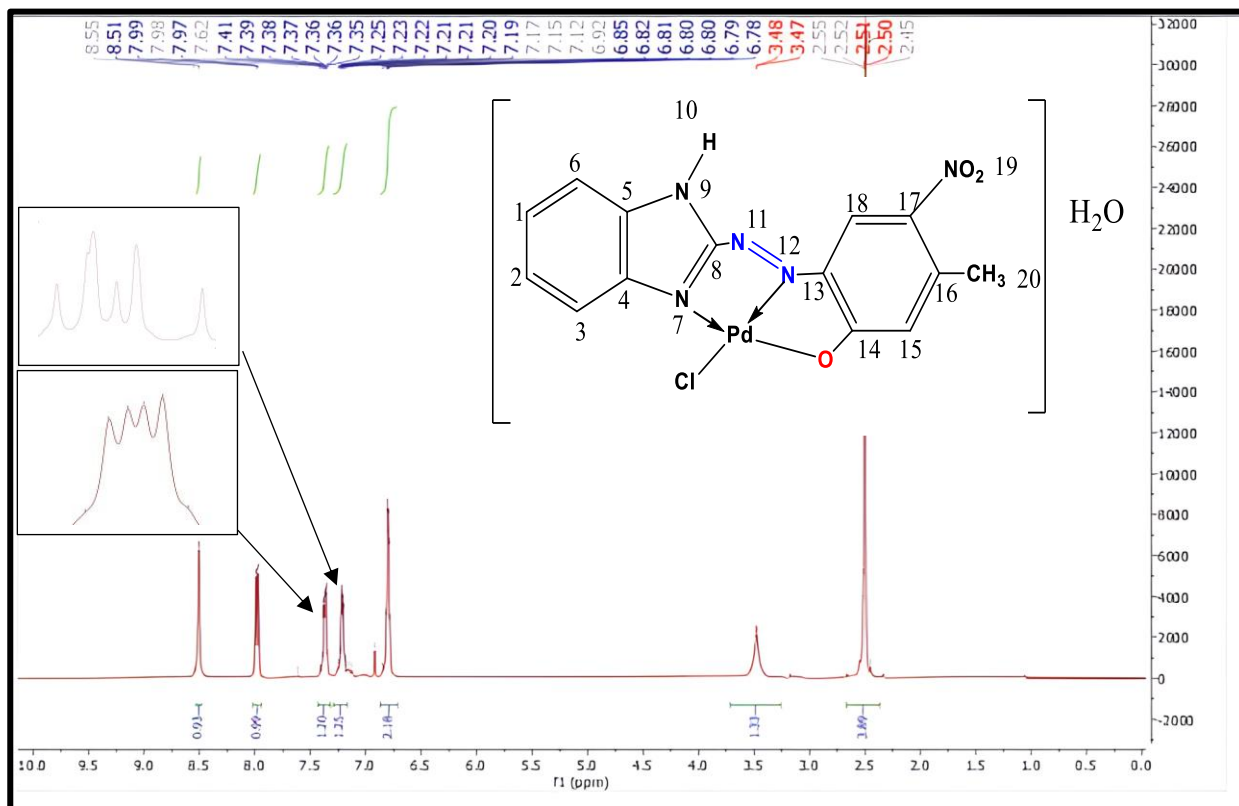
2-1-6-3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتيوم $[\text{Pd}(\text{L}_1)\text{Cl}]$

Proton NMR spectrum of gold complex $[\text{Pd}(\text{L}_1)\text{Cl}]$

تم دراسة طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد البلاتيوم ثنائي التكافؤ مع الليكاند الاميدازول L_1H الذي يستخدم المذيب DMSO-d_6 ، و TMS كمرجع. [158] [159] لقد تم ملاحظة تغير في موقع وشدة الحزم المرتبطة بطيف معقد البلاتيوم عند مقارنتها مع طيف الليكاند L_1H , حيث لوحظ طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الذهب (III) عدم ظهور اشارة في الموقع (21) وهذا يدل على مشاركتها بالتناسق يتم ذلك عن طريق فقدان بروتوناتا وبعد ذلك تكوين المعقد قيد الدراسة [156] [157] . في حين اظهر اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 7.97\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (18). بينما اظهر الطيف اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 6.78\text{ppm}$ العائدة لجزيئة البروتون في الموقع (10). كما اظهر الطيف اشارتان ثنائيتان عند الازاحة الكيميائية $\delta = 7.37-7.38\text{ppm}$ و $\delta = 7.39-7.41\text{ppm}$ في الموقع (3) و (6) ، كما اظهر الطيف اشارتان ثلاثيتان عند الازاحة الكيميائية $\delta = 7.21-7.23\text{ppm}$ و $\delta = 7.25-7.36\text{ppm}$ في الموقع (1) و (2) العائدات الى الحلقة الاروماتية. في حين اظهر الطيف اشارة احادية عند الازاحة $\delta = 6.85\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (15) . في حين اظهر الطيف اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 2.50\text{ppm}$ العائدة الى DMSO-d_6 . كما اظهر اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta = 2.51\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتون

في الموقع (20). والشكل (12-3) يوضح طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاديوم مع اليكاند L_1H . ويبين الجدول (14-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H - NMR لمعقد البلاديوم مع اليكاند L_1H . الجدول (14-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H - NMR لمعقد البلاديوم (II) مع اليكاند L_1H .

[Pd (L_1H) Cl] , δ , ppm , (H atoms , Peak , assignment)
$\delta=2.50$ ppm(DMSO-d6)
$\delta=2.51$ ppm(3H, Singlet, 20)
$\delta=6.78$ ppm(2H , Singlet, 10)
$\delta=6.85$ ppm (2H , Singlet, 15)
$\delta=7.21-7.23, 7.25-7.36$ ppm(3H, Trplet,1,2)
$\delta=7.37-7.38, 7.39-7.41$ ppm(2H, doublet,3,6)
$\delta=7.97$ ppm(H, Singlet,18)



شكل (12-3) طيف ^1H -NMR لمعقد البلاديوم [Pd (L_1) Cl]

3-6-2: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L_2H :

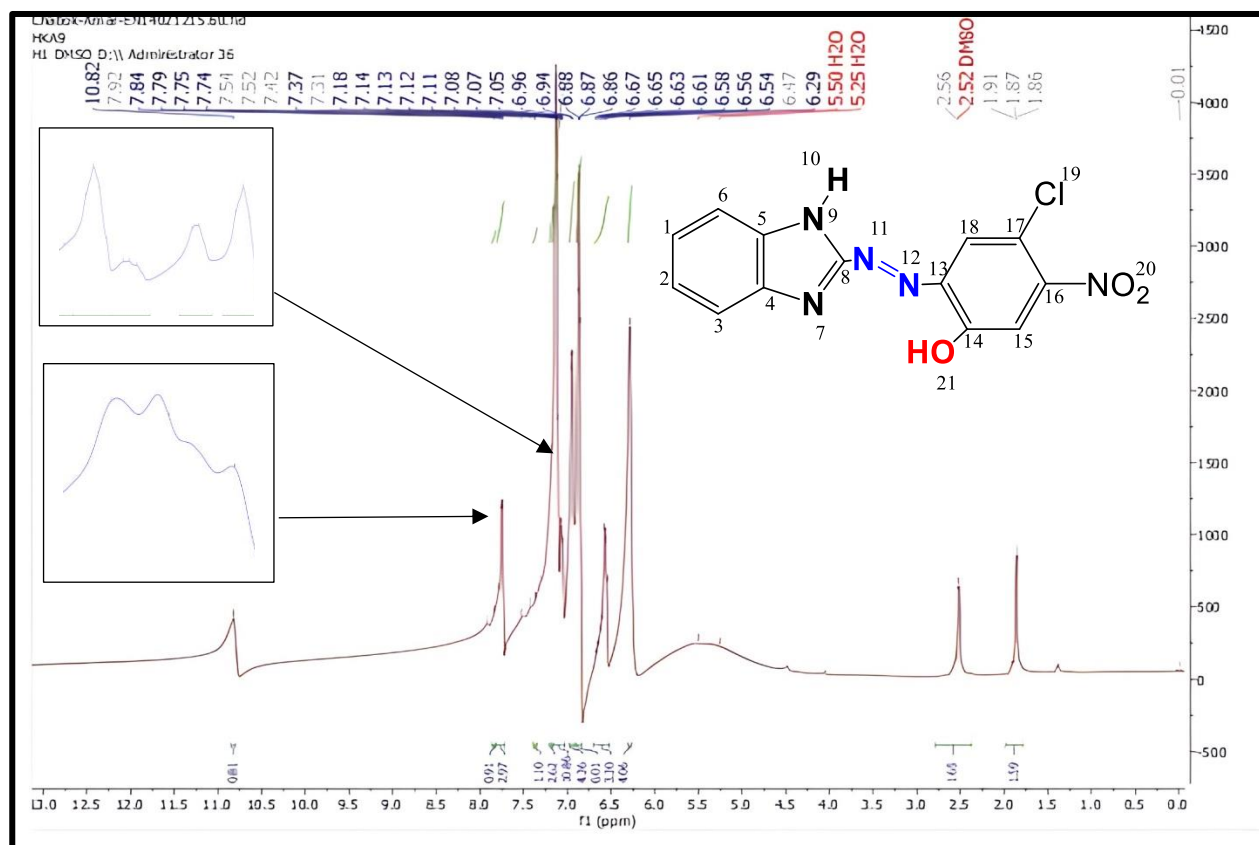
H^1 - NMR Spectroscopy of ligand L_2H

تم دراسة طيف H^1 -NMR لليكاند الاميدازول L_2H الذي يستخدم $DMSO-d_6$ كمذيب، و TMS كمرجع في المقارنة مع ما تم ذكره في الادبيات [150][151] [152]. حيث اظهرت اشارة أحادية عند الازاحة الكيميائية $\delta=10.82\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة بروتون مجموعة OH في الموقع (21). في حين ظهور اشارة احادية عند الأزاحة الكيميائية $\delta=7.37\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتونات في الموقع (18). بينما ظهر الطيف اشارتان ثنائية عند الأزاحة الكيميائية $\delta=7.74-7.75-7.79\text{ppm}$, 7.84ppm في الموقع (3) و (6) العائدات الى الحلقة الاروماتية، بينما $\delta=7.13-7.18\text{ppm}$, $7.08-7.12\text{ppm}$ في الموقع (1) و(2).

كما ظهر الطيف اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta=6.56\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (10). في اظهر الطيف اشارة أحادية عند الأزاحة الكيميائية $\delta=6.29\text{ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (15). كما اظهر الطيف اشارة احادية عند الأزاحة الكيميائية $\delta=2.52\text{ppm}$ العائدة الى المذيب $DMSO-d_6$. والشكل (3-13) يوضح طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L_2H .

الجدول (3-15) طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1 - NMR لليكاند L_2H

Ligand L_2H , δ , ppm, (H atoms, Peak, assignment)
$\delta=2.52\text{ppm}$ ($DMSO-d_6$)
$\delta=6.29\text{ppm}$ (H, Singlet, 15)
$\delta=6.56\text{ppm}$ (H, Singlet, 10)
$\delta=7.08-7.12, 7.13-7.18\text{ppm}$ (2H, Trplet, 1, 2)
$\delta=7.37\text{ppm}$ (H, Singlet, 18)
$\delta=7.74-7.75, 7.79-7.84\text{ppm}$ (2H, Doublelet, 3, 6)
$\delta=10.82\text{ppm}$ (H, Singlet, 21)



شكل (13-3) طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند L_2H

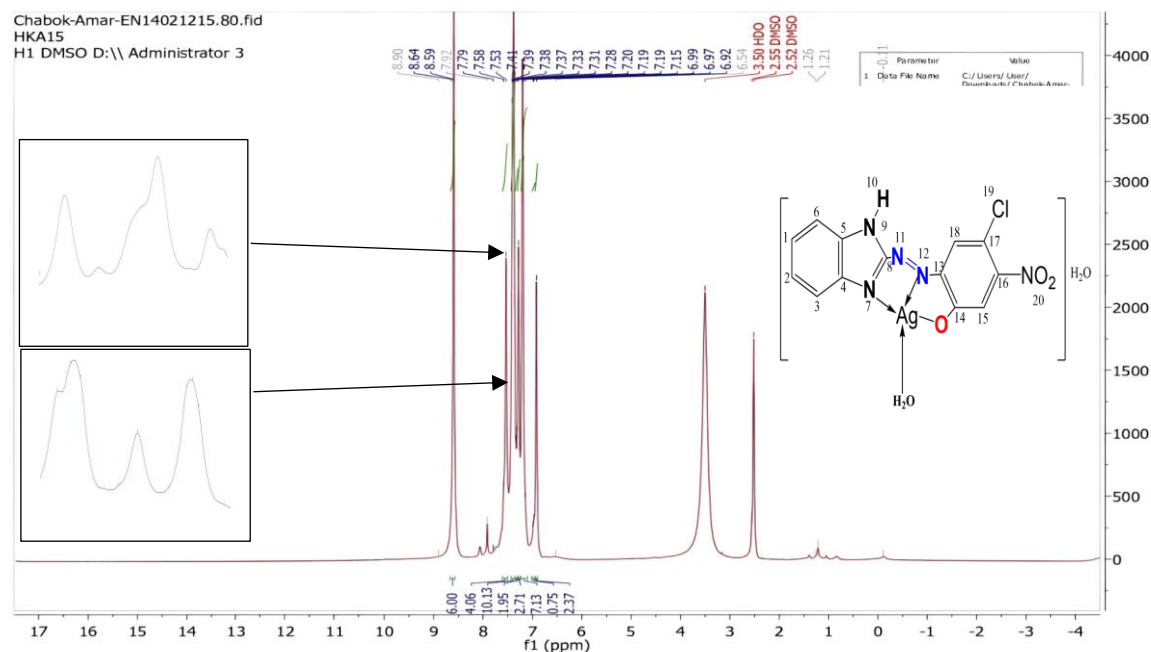
1-2-6-3: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الفضة

[Ag (L₂)H₂O]H₂O Proton NMR spectrum of gold complex [Ag (L₂)H₂O]H₂O

تم دراسة طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الفضة مع ليكاند الاميدازول آزو L_2H الذي يستخدم DMSO-d_6 كمذيب، و TMS كمرجع في المقارنة مع ما تم ذكره في الادبيات [160] [132] [161] لقد تم ملاحظة تغير في موقع وشدة الحزم المرتبطة بطيف معقد الذهب عند مقارنتها مع طيف الليكاند L_2H حيث لوحظ طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الفضة (I) عدم ظهور اشارة في الموقع (21) وهذا يدل على مشاركتها بالتناسق يتم ذلك عن طريق فقدان بروتوناتها وبعد ذلك تكوين المعقد التي هو قيد الدراسة [156]. في حين أظهر الطيف اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta=7.15 \text{ ppm}$ العائدة الى جزيئة البروتونات في الموقع (15). بينما اظهر الطيف اشارة احادية عند الازاحة الكيميائية $\delta=7.79 \text{ ppm}$ العائدة الى البروتون في الموقع (18). في حين اظهر اشارتان ثلاثية عند الازاحة الكيميائية $7.38-7.39 \text{ ppm}$ و $7.41-7.53 \text{ ppm}$ العائدة الى بروتونات الحلقة الاورماتية في الموقع (3) و (6). بينما اظهر اشارتان ثنائية عند الازاحة الكيميائية $7.19-7.28 \text{ ppm}$ و $7.31-7.37 \text{ ppm}$ في الموقع (1) و (2) على التوالي. كما اظهر الطيف اشارة أحادية عند الازاحة

الكيميائية $\delta=6.92$ ppm العائدة الى بروتونات الموقع (10) . في حين اظهر الطيف اشارتان احادية عند الأزاحة الكيميائية $\delta=2.52$ ppm و $\delta=2.55$ ppm العائدة الى المذيب DMSO-d₆ . والشكل (14-3) يوضح طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الفضة أحادية التكافؤ مع الليكاند L₂H. ويبين الجدول (16-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H- NMR لمعقد الفضة أحادية التكافؤ مع الليكاند L₂H. جدول (16-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H- NMR لمعقد الفضة أحادية التكافؤ مع الليكاند L₂H

[Ag (L ₂ H)H ₂ O]H ₂ O , δ , ppm , (H atoms , Peak , assignment)
$\delta=2.52, 2.55$ ppm(DMSO-d ₆)
$\delta=6.92$ ppm (H , Singlet, 10)
$\delta=7.15$ ppm (H , Singlet, 15)
$\delta=7.19-7.28, 7.31-7.37$ ppm (3H ,Trplet, 1 , 2)
$\delta=7.38-7.39, 7.41-7.53$ ppm(2H,Doublelet, 3 , 6)
$\delta=7.79$ ppm(H , Singlet, 18)



شكل (14-3) طيف ¹H-NMR لمعقد الفضة [Ag (L₂)H₂O]H₂O

3-2-2-6-2: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتينوم [Pd (L₂) Cl]

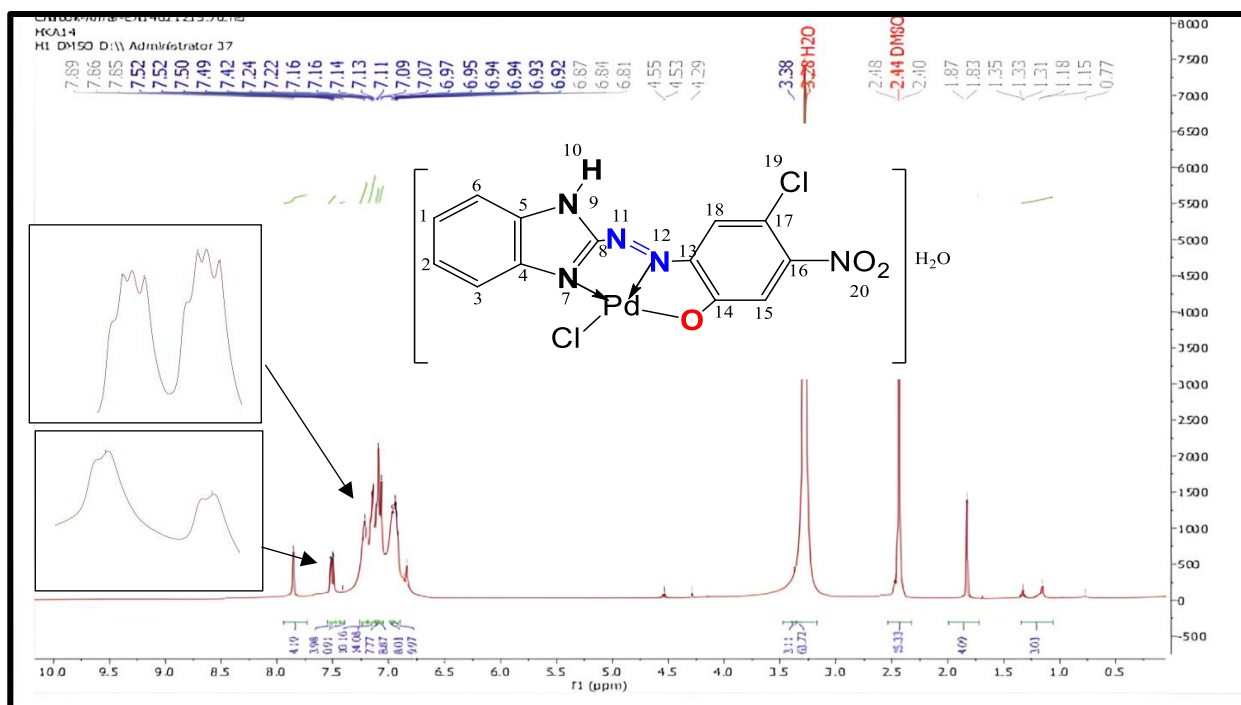
Proton NMR spectrum of gold complex [Pd (L₂) Cl]

تم دراسة طيف ¹H-NMR لمعقد البلاتينوم ثنائي التكافؤ مع الليكاند الاميدازول آزو L₂H الذي يستخدم المذيب DMSO-d₆ ، و TMS كمرجع [158] [159]. لقد تم ملاحظة تغير في موقع وشدة الحزم المرتبطة بطيف معقد البلاتينوم عند مقارنتها مع طيف الليكاند L₂H ، حيث لوحظ طيف ¹H-NMR لمعقد الذهب (III) عدم ظهور إشارة في الموقع (21) وهذا يدل على مشاركتها بالتناسق يتم ذلك عن طريق فقدان بروتوناتها وبعد ذلك تكوين المعقد قيد الدراسة [156] [157]، حيث أظهر الطيف ¹H-NMR إشارة أحادية عند الأزاحة الكيميائية δ = 6.92ppm العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (15). في حين ظهر الطيف إشارة ثلاثية عند الأزاحة الكيميائية δ = 7.11-7.14, 7.16- 7.22ppm العائدات الى الحلقة الأروماتية في الموقع (1) و (2)، بينما في حين ظهر الطيف إشارة ثنائية عند الأزاحة الكيميائية δ = 7.42- 7.49, 7.50-7.52ppm في الموقع (3) و (6) على التوالي.

كما أظهر الطيف إشارة أحادية عند الأزاحة الكيميائية δ = 6.94 ppm العائدة الى جزيئة البروتونات في الموقع (10). بينما أظهر الطيف إشارة أحادية عند الأزاحة الكيميائية δ = 7.24ppm العائدة الى جزيئة البروتون في الموقع (18). في حين أظهر الطيف اشارتان أحادية عند الأزاحة الكيميائية δ = 2.52ppm العائدات الى المذيب DMSO-d₆ . والشكل (3-15) يوضح طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتينوم مع الليكاند L₂H.

جدول (3-17) طيف الرنين النووي المغناطيسي H¹- NMR لمعقد البلاتينوم مع الليكاند L₂H

[Pd (L ₂ H)Cl], δ , ppm , (H atoms , Peak , assignment)
δ = 2.52ppm(DMSO-d ₆)
δ = 6.92ppm(H , Singlet, 15)
δ = 6.94 ppm(H , Singlet, 10)
δ = 7.11-7.14, 7.16- 7.22ppm (3H, Trplet, 1, 2)
δ = 7.24ppm(H , Singlet, 18)
δ = 7.42- 7.49, 7.50-7.52ppm(2H , Doublelet, 3 , 6)



شكل (15-3) طيف ^1H -NMR لمعقد البلاتينيوم $[\text{Pd}(\text{L}_2)\text{Cl}]$

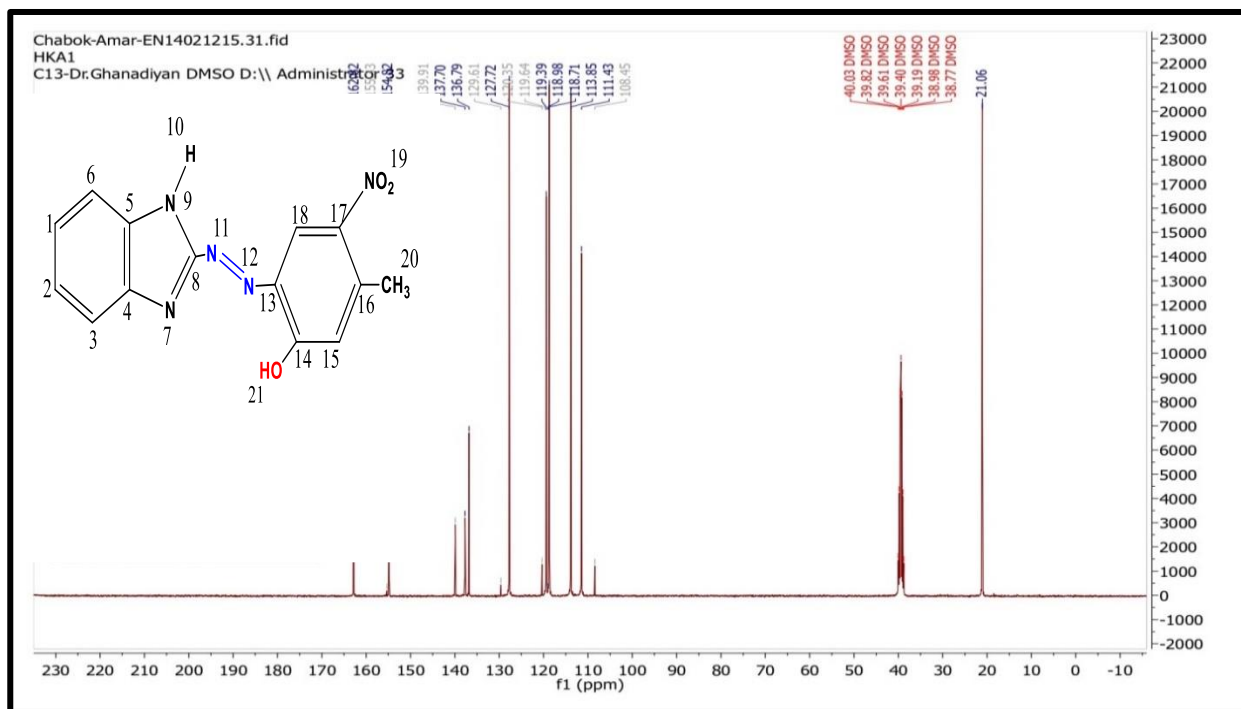
7-3:- طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي : ^{13}C - NMR spectroscopy

1-7-3:- طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (L_1H) :

Of the ligand (L_1H) ^{13}C - NMR spectroscopy

تم استخدام تحليل الرنين النووي المغناطيسي للكربون النووي كأداة تحليلية في غاية الأهمية في هذا التحقيق في تكوين تركيب وهياكل الليكاند L_1H ومعقداته الفلزية المراد دراسته، حيث يعتبر التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي للكربون النووي ^{13}C -NMR بمثابة تقنية فعالة في مجال الكيمياء التحليلية، حيث يقدم رؤى مهمة حول توزيع ذرات الكربون والترتيب الكيميائي داخل الجزيئات التي تم فحصها، هذا يساعد التحليل في تحديد التركيبات الكيميائية والتأكد بدقة من تكوين المركبات، لذلك يلعب دوراً في غاية الأهمية في تفسير النتائج ومعرفة الخصائص الكيميائية للمواد قيد الدراسة [162] [163]

باستخدام قياس طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (L_1H) لقد أظهر احدى عشر إشارة العائدة الى احدى عشر ذرة كاربون عند الأزاحات الكيميائية [(137.70) , (154.82) , (162.82) , (136.79) , (127.72) , (119.39) , (118.98) , (118.71) , (113.85) , (111.43) , (21.06)] ppm العائدات الى المواقع [(16) , (13) , (3,6) , (15) , (1,2) , (18) , (5,4) , (16) , (8) , (17) , (14)] كما مبينة بالشكل (16-3).



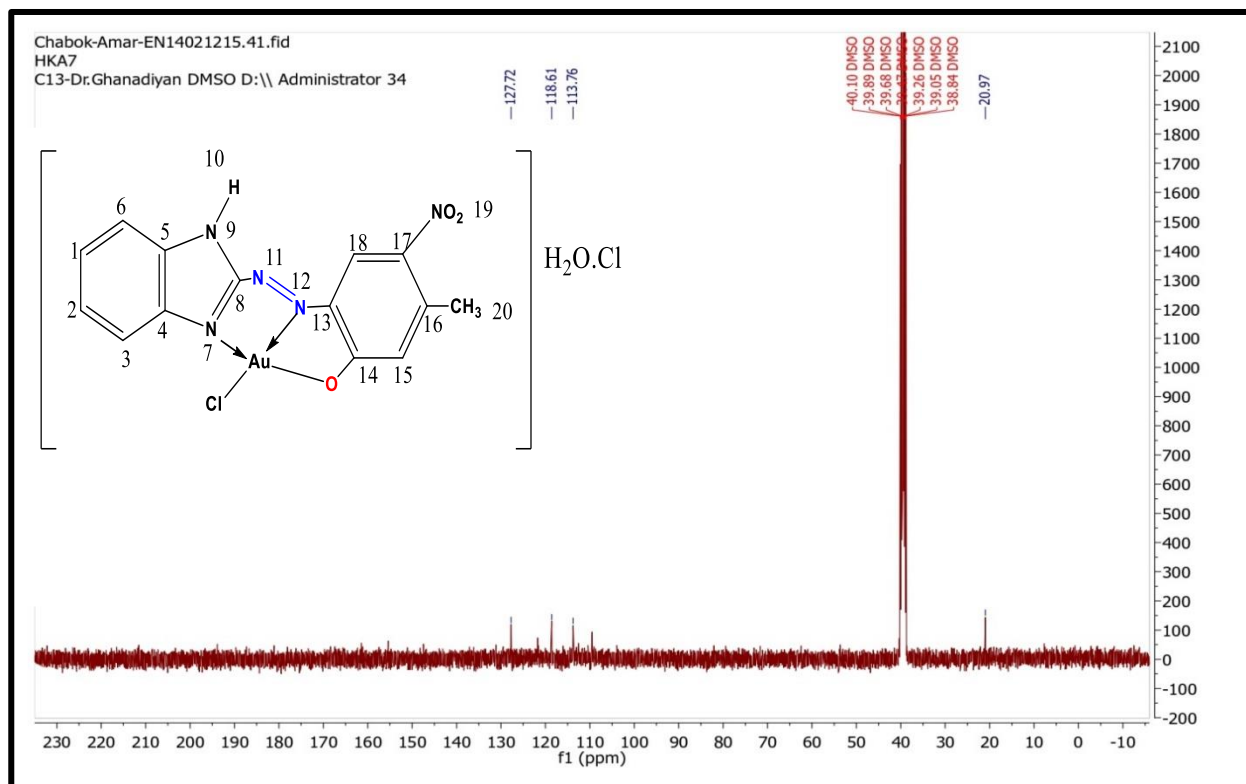
شكل (16-3): طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L1H

1-1-7-3:- طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الذهب



^{13}C - NMR spectrum of gold complex with ligand L₁H:

باستخدام قياس طيف الكربون ^{133}C , ظهرت خمسة إشارات من الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الذهب (III) , وهو ما يعادل خمسة ذرات كربون عند الأزاحات الكيميائية [(127.72) , (118.61)] , (113.76) (110.01) , (20.97) [عند المواقع ppm (20) , (15) , (3,6) , (1,2) , (18)]. كما في الشكل (17-3).

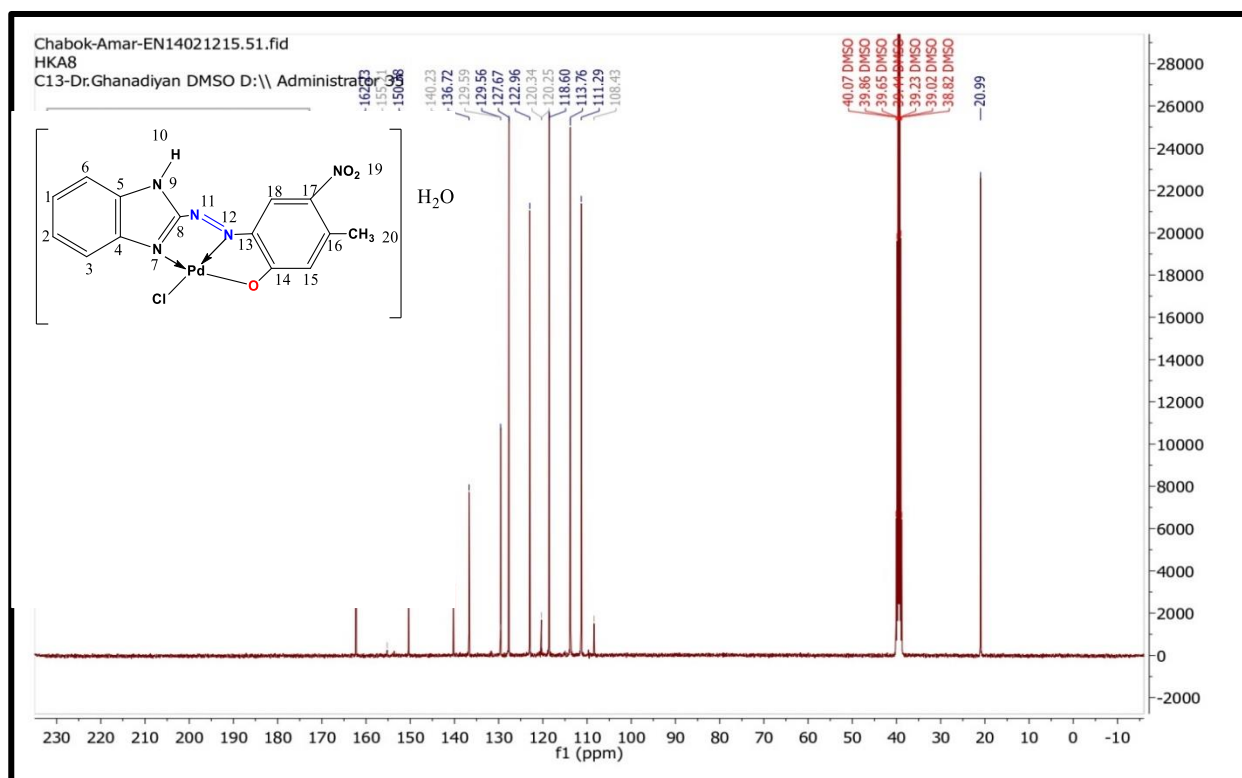


شكل (3-17) طيف كربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الذهب [Au (L₁)Cl]·H₂O

3-7-1-2:- طيف كربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتينيوم [Pd (L₁) Cl]

Carbon NMR spectrum of palladium complex [Pd (L₁) Cl]

باستخدام قياس طيف الكربون [164] [165] ، ظهرت إحدى عشر إشارة من الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتينيوم ، وهو ما يعادل إحدى عشر ذرة كربون عند الأزاحات الكيميائية [(162.23) ، (150.38) ، (140.23) ، (136.72) ، (129.56) ، (127.67) ، (122.96) ، (118.60) ، (113.76) ، (111.29) ، (20.99)] ppm العائدة الى المواقع [(14) ، (17) ، (8) ، (16) ، (5,4) ، (18) ، (1,2) ، (3,6) ، (15) ، (13) ، (20)] كما مبين بالشكل (3-18) .



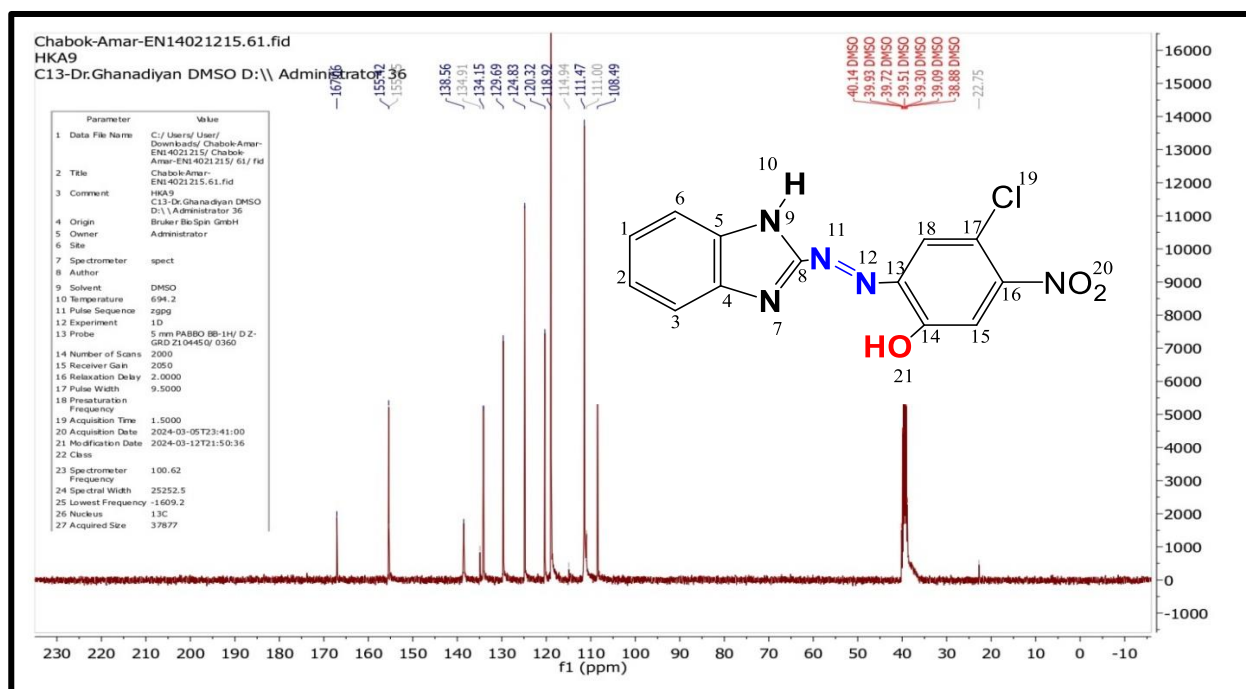
شكل (18-3): طيف كربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتينيوم [Pd (L1) Cl]

2-7-3:- طيف كربون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L_2H :

Of the ligand (L_2H) C - NMR spectroscopy¹³

تم استخدام تحليل الرنين النووي المغناطيسي للكربون النووي كأداة تحليلية في غاية الأهمية في هذا التحقيق في تكوين تركيب وهياكل الليكاند L_2H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة ، حيث يعتبر التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي للكربون النووي ^{13}C -NMR بمثابة تقنية فعالة في مجال الكيمياء التحليلية ، حيث يقدم رؤى مهمة حول توزيع ذرات الكربون والترتيب الكيميائي داخل الجزيئات التي تم فحصها ، هذا يساعد التحليل في تحديد التركيبات الكيميائية والتأكد بدقة من تكوين المركبات ، لذلك يلعب دوراً في غاية الأهمية في تفسير النتائج ومعرفة الخصائص الكيميائية للمواد قيد الدراسة [162] [163]

خلال قياس طيف كربون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند (L_2H) لقد اظهر عشرة أشارات العائدة الى إحدى عشر ذرة كربون عند الأزاحات الكيميائية [(167.06) , (155.42) , (138.56) , (134.15) , (129.69) , (124.83) , (120.32) , (118.92) , (111.47) , (108.49)] ppm العائدة الى المواقع [(14) , (16) , (8) , (18) , (4,5) , (1,2) , (17) , (15) , (3,6) , (13)] ، كما مبين في الشكل (19-3)



شكل (319-): طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي للليكاند L_2H

3-7-2-1:- طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الفضة $[Ag (L_2)H_2O]H_2O$

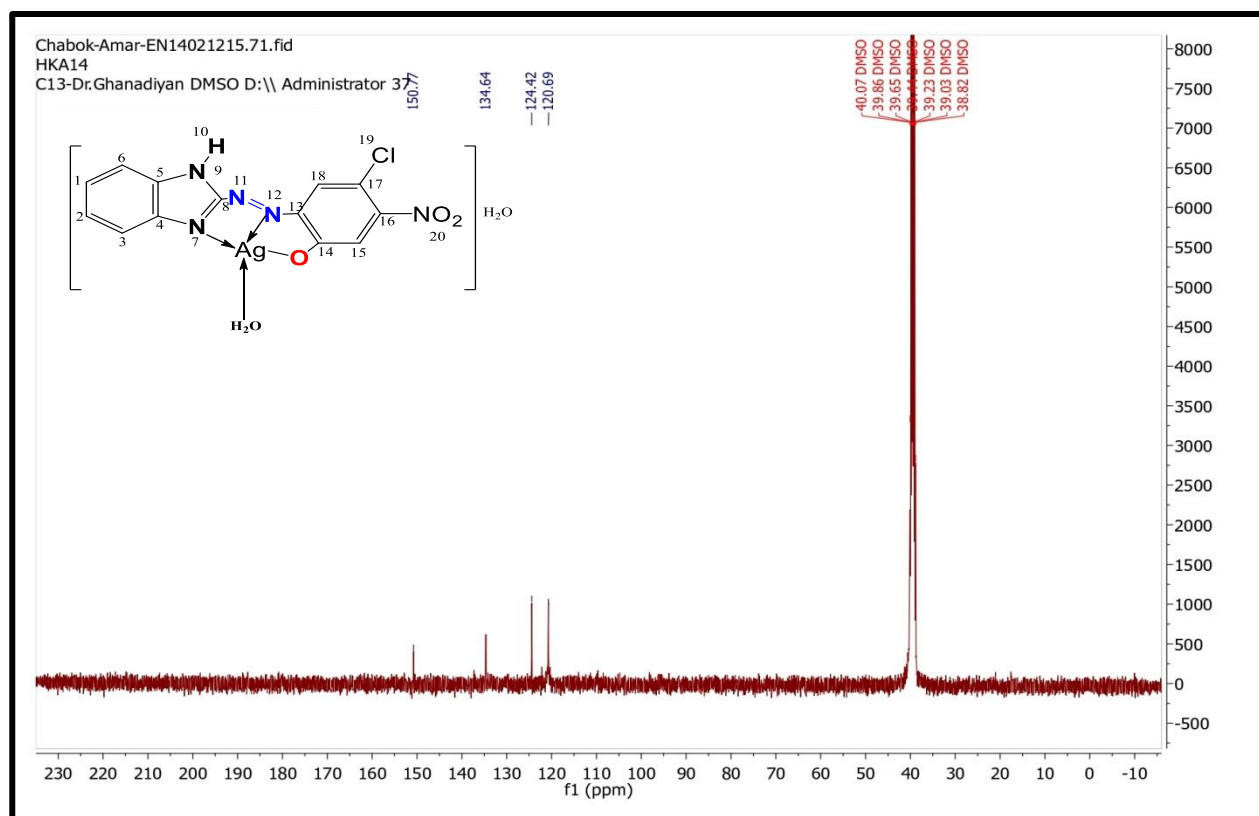
Carbon NMR spectrum of the silver complex $[Ag (L_2) H_2O]H_2O$

باستخدام قياس طيف الكربون لمعقد الفضة $[166]$, ظهرت اربعة اشارات من الرنين النووي المغناطيسي

لمعقد الفضة , وهو ما يعادل اربعة ذرات كربون عند الازاحات الكيميائية]

[ppm (150.77),(134.64),(124.42),(120.69)] العائده الى الموقع [(14),(1,2),(4,5),(3,6)] كما

مبين في الشكل (20-3).



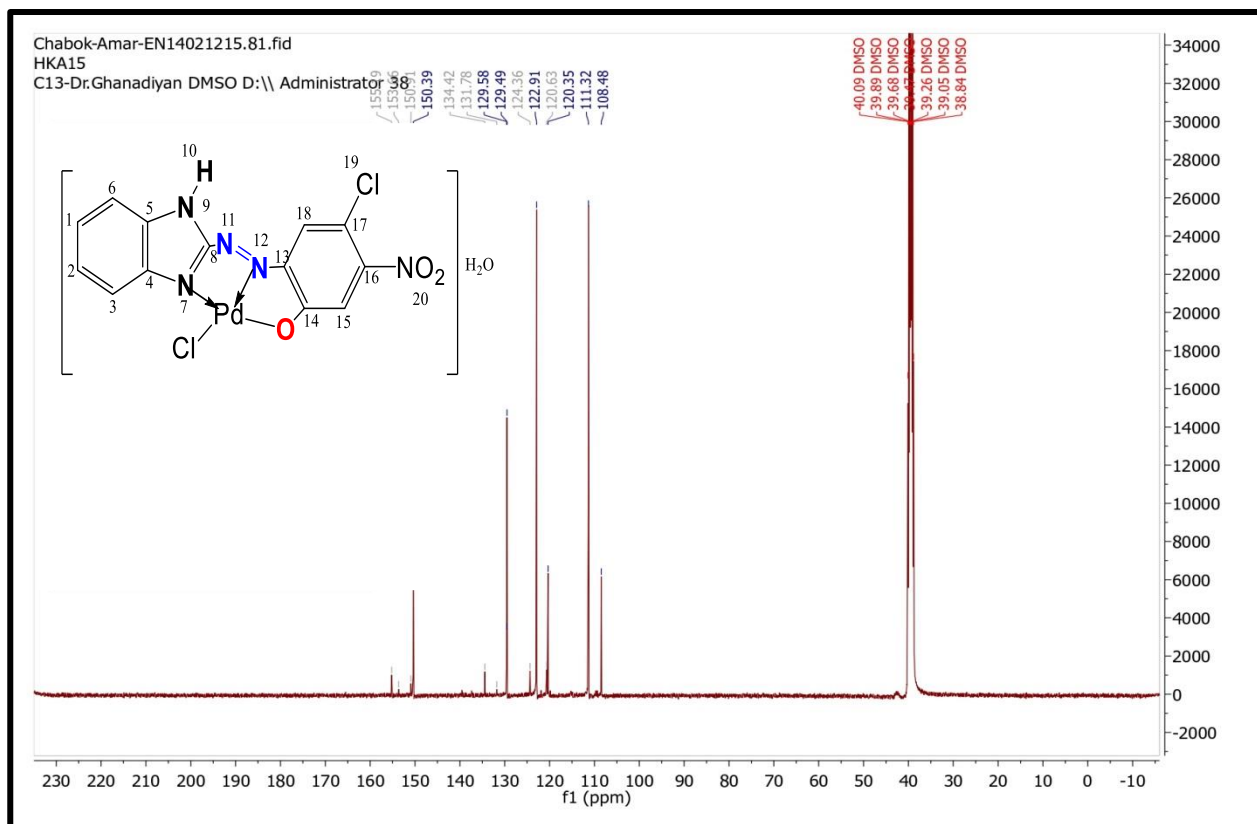
شكل (20-3) طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الفضة $[Ag(L_2)H_2O]H_2O$

3-2-7-2: طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتينوم $[Pd(L_2)Cl]$

Carbon NMR spectrum of palladium complex $[Pd(L_2)Cl]^{13}$

باستخدام قياس طيف الكربون $[164]$ $[165]$, ظهرت إحدى عشر إشارة من الرنين النووي المغناطيسي

لمعقد البلاتينوم, وهو ما يعادل عشرة إشارات ذرة كربون عند الأزاحات الكيميائية $[155.19)$, (150.39) , (134.42) , (131.78) , (129.58) , (129.49) , (122.91) , (120.35) , (111.32) , (108.48) , $[13)$, (14) , (16) , (8) , (18) , $(4,5)$, $(1,2)$, (17) , (15) , $(3,6)$, (13) ppm العائدات الى المواقع [(21-3)].



شكل (3-21): طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد البلاتيوم [Pd (L₂) Cl]

8-3:- تحاليل طيف الكتلة: Mass spectrum analyses

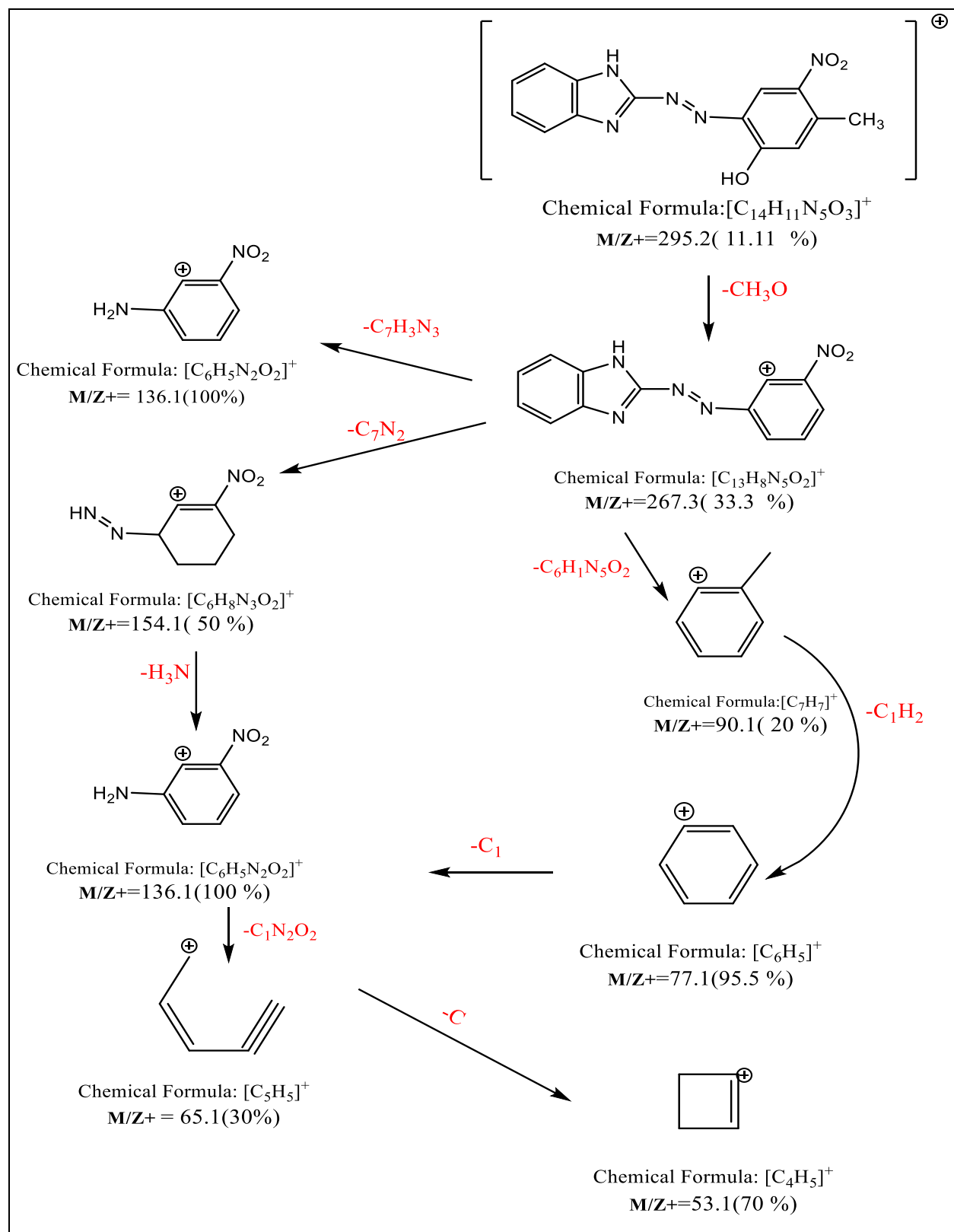
1-8-3: طيف الكتلة لليكاند L₁H ومعقد البلاتيوم (II) :

Mass spectrum of ligand L₁H and its metal complexes palladium.

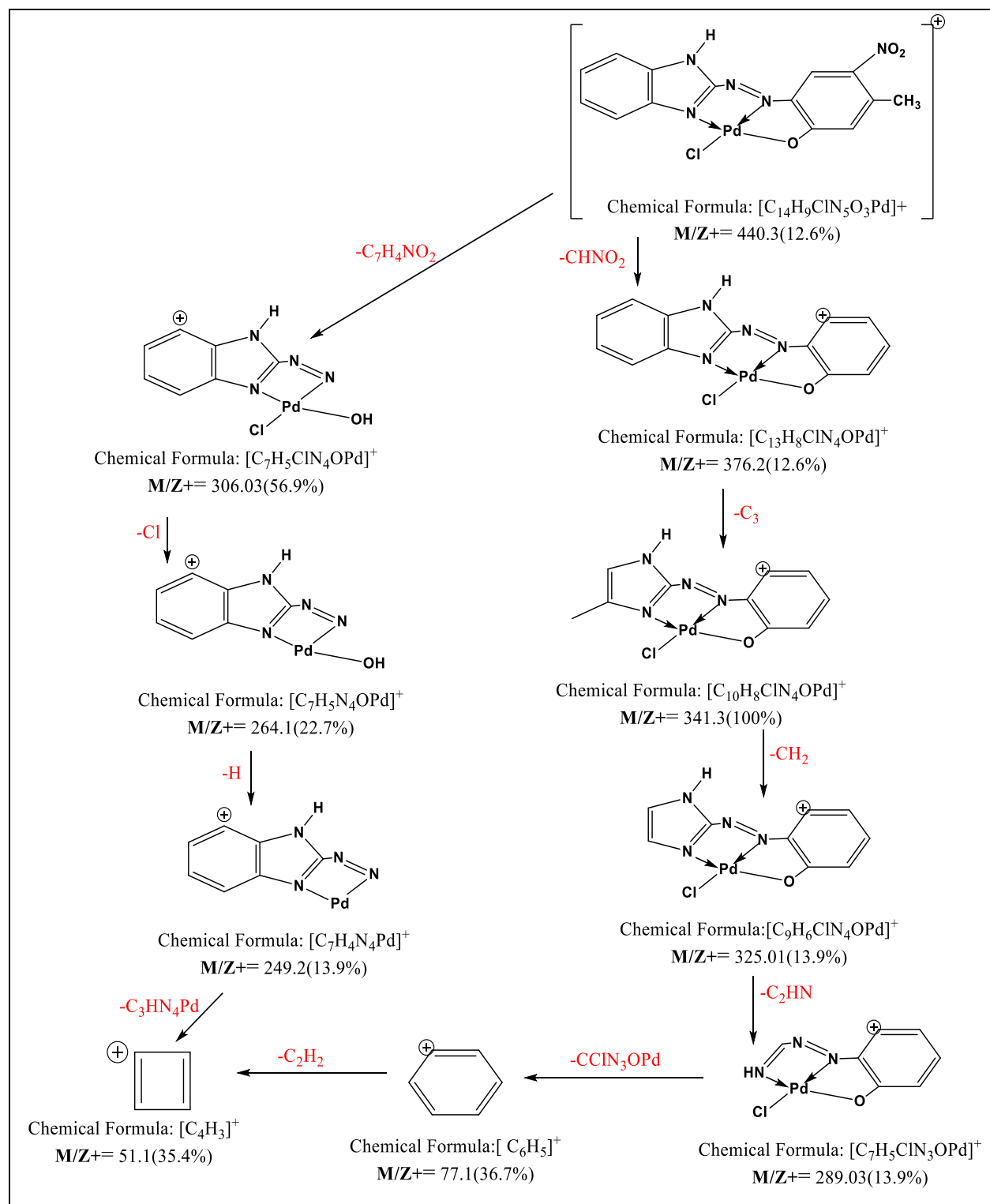
تم تسجيل طيف الكتلة لليكاند الأزو L₁H ولمعقد البلاتيوم (II) وقد اظهرت الأطياف مجموعة من الذروات وتم توضيح التجزؤات الكتلية المقترحة لليكاند L₁H ومعقداته الفلزية التي هو قيد الدراسة، في جدول (3-18). والاشكال (3-22) و (3-23) والمخططات من (3-1) الى (3-2). [167] [168]

جدول (18-3) طيف الكتلة لليكاند L_1H

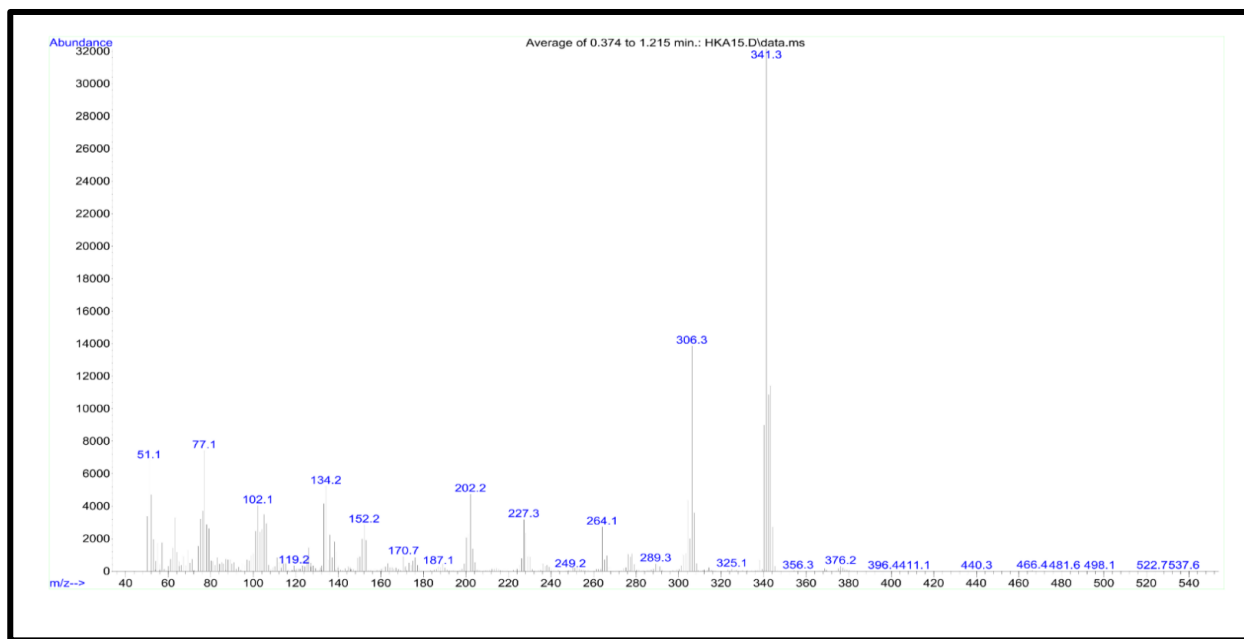
L_1H Ligand			Pd(II) Complex		
Chemical Formula	M/ Z ⁺	Relative Abundance(%)	Chemical Formula	M/ Z ⁺	Relative Abundance(%)
$C_{14}H_{10}N_5O_3^+$	295.2	11.11	$C_{14}H_9ClN_5O_3Pd^+$	440.3	12.6
$C_{13}H_8N_5O_2^+$	267.3	33.3	$C_{13}H_8ClN_4Opd^+$	376.2	12.6
$C_7H_3N_3^+$	136.1	100	$C_{10}H_8ClN_4Opd^+$	341.3	100
$C_6H_8N_3O_2^+$	154.1	50	$C_9H_6ClN_4Opd^+$	325.1	13.9
$C_7H_7^+$	90.1	20	$C_7H_5ClN_4Opd^+$	306.03	56.9
$C_6H_5^+$	77.1	95.5	$C_7H_5ClN_3Opd^+$	289.3	13.9
$C_5H_5^+$	65.1	30	$C_7H_5N_4Opd^+$	264.1	22.7
$C_4H_5^+$	53.1	70	$C_6H_5^+$	77.1	36.7
			$C_4H_3^+$	51.1	35.4



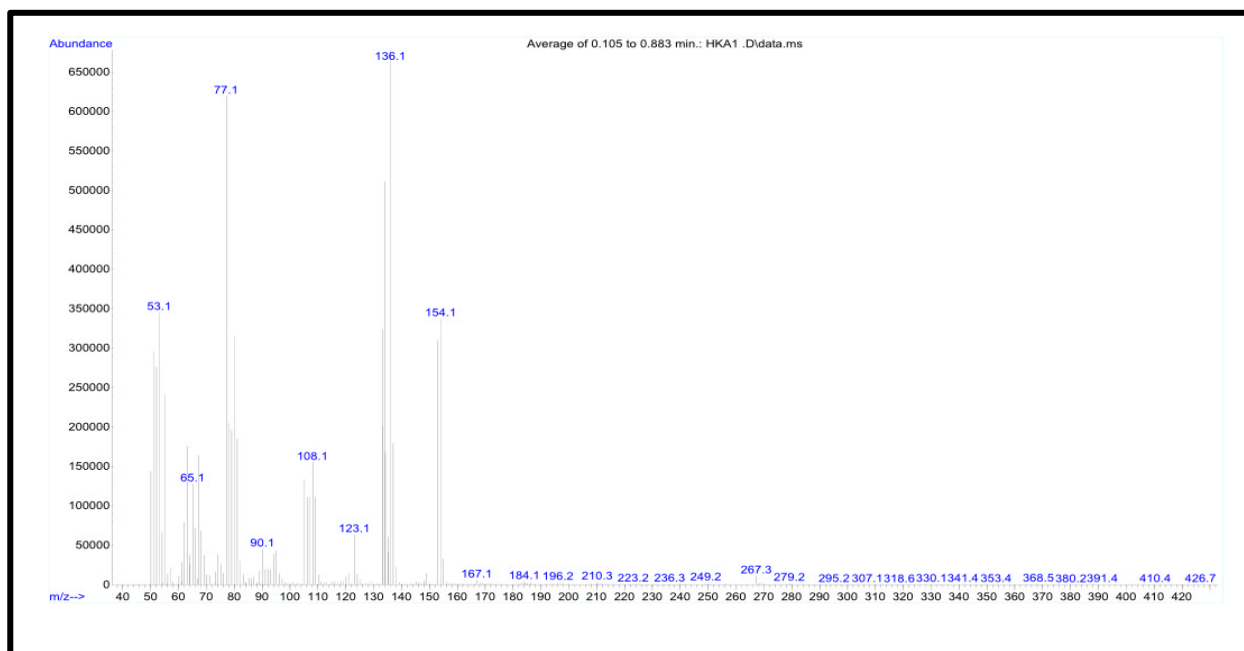
مخطط (1-3) مسالك التجزئ الكتلي المقترحة لليكاند L_1H



مخطط (2-3) مسالك التجزئ الكتلي المقترحة لمعقد الباديوم (II) مع الليكاند L_1H



شكل (22-3) طيف الكتلة لليكاند L1H



شكل (23-3) طيف الكتلة لمعقد البلاديوم (II) لليكاند L1H

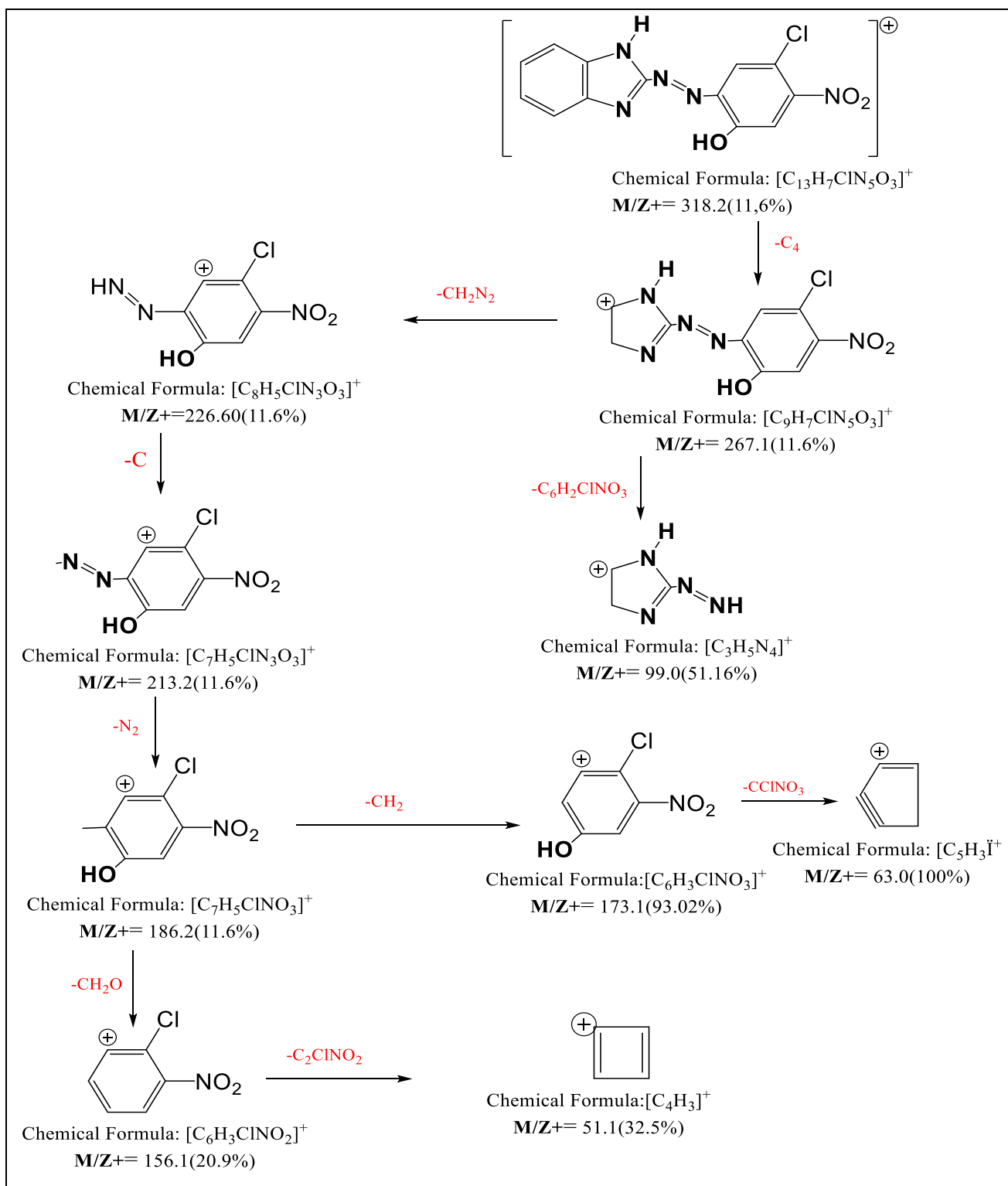
2-8-3: طيف الكتلة لليكاند L₂H ومعقد البلاديوم :

Mass spectrum of ligand L₂H and its metal complexes palladium.

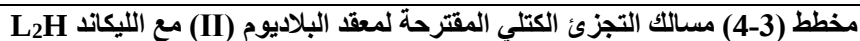
تم تسجيل طيف الكتلة لليكاند الأزو L₂H ولمعقد البلاديوم (II)، وقد اظهرت الأطياف مجموعة من الذروات وتم توضيح التجزؤات الكتلية المقترحة لليكاند L₂H ومعقداته الفلزية التي هو قيد الدراسة، في جدول (19-3) الاشكال (24-3) و (25-3) والمخططات من (2-3) و(3-3). [167] [168]

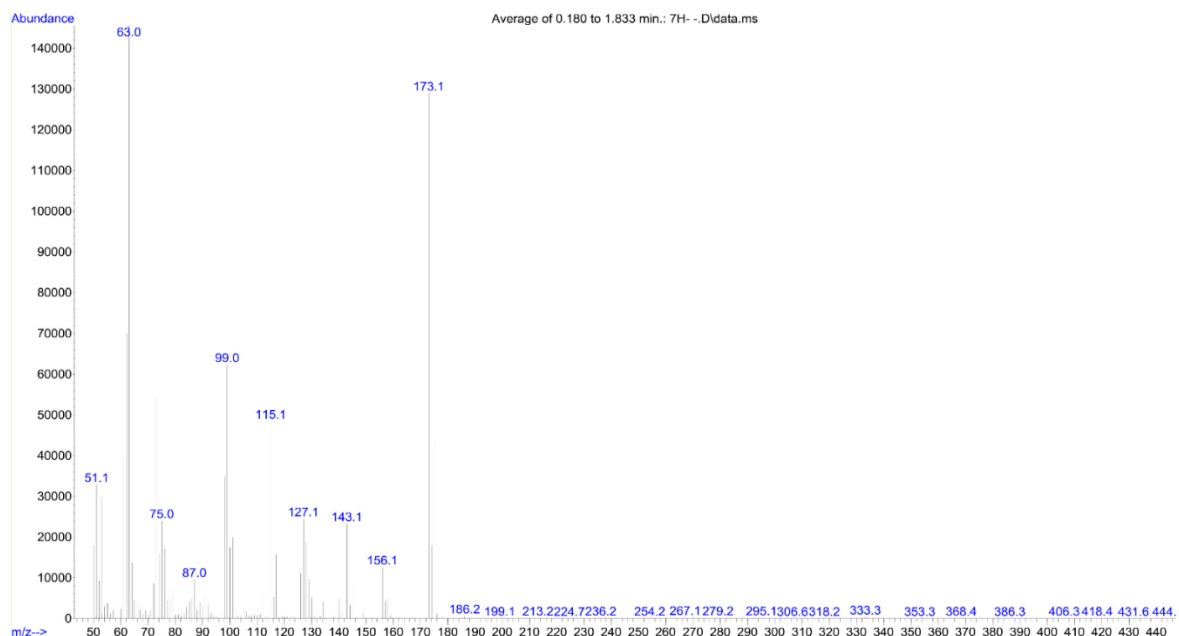
جدول (19-3) طيف الكتلة لليكاند L₂H

L ₂ H Ligand			Pd (II)Complex		
Chemical Formula	M/ Z ⁺	Relative Abundance(%)	Chemical Formula	M/ Z ⁺	Relative Abundance(%)
C ₁₃ H ₇ ClN ₅ O ₃ ⁺	318.2	11.6	C ₁₃ H ₆ Cl ₂ N ₅ O ₃ Pd ⁺	459.4	11.1
C ₉ H ₇ ClN ₅ O ₃ ⁺	267.1	11.6	C ₈ H ₆ Cl ₂ N ₅ O ₃ Pd ⁺	396.2	11.1
C ₈ H ₅ ClN ₃ O ₃ ⁺	226.60	11.6	C ₇ H ₃ Cl ₂ N ₄ O ₃ Pd ⁺	368.5	11.1
C ₇ H ₅ ClN ₃ O ₃ ⁺	213.2	11.6	C ₅ H ₄ ClN ₄ OPd ⁺	279.3	11.1
C ₆ H ₃ ClNO ₃ ⁺	173.1	93.2	C ₃ H ₃ ClN ₃ OPd ⁺	236.3	11.1
C ₃ H ₅ N ₄ ⁺	99.0	51.16	C ₉ H ₉ N ₄ ⁺	173.1	3.33
C ₅ H ₃ ⁺	63.0	100	C ₇ H ₆ N ₃ ⁺	133.2	100
C ₄ H ₃ ⁺	51.1	32.5	C ₃ H ₆ N ₃ ⁺	84.10	15.5
C ₇ H ₅ ClNO ₃ ⁺	186.2	11.6	C ₇ H ₆ NO ₃ ⁺	152.1	14.4
C ₆ H ₃ ClNO ₂ ⁺	156.1	20.9	C ₆ H ₅ ⁺	79.1	35.5
			C ₅ H ₅ ⁺	65.1	24.4
			C ₄ H ₃ ⁺	52.1	31.1

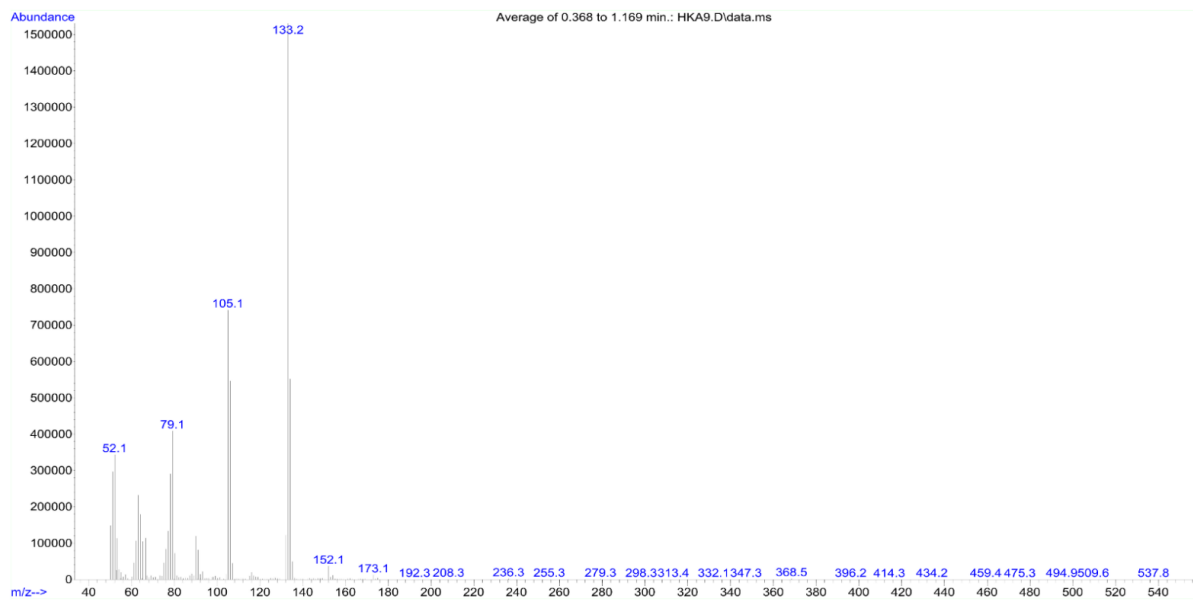


مخطط (3-3) مسالك التجزئ الكتلي المقترحة لليكاند L_2H





شكل (24-3) طيف الكتلة لليكاند L₂H



شكل (25-3) طيف الكتلة لمعقد البلاديوم (II) لليكاند L₂H

Thermal analyses

9-3:- التحاليل الحرارية

يشير الثبات الحراري الى درجة الحرارة الدقيقة التي يبدأ عندها المركب الكيميائي في التحلل , بالتزامن مع تحرير المركبات الطاردة للحرارة. وبدلاً من ذلك يمكن وصفه بأنه الحد الأعلى لدرجة الحرارة التي يمكن للمركب ان يتحمل التعرض لها دون تغييرات كبيرة في شكله الكيميائي او تركيبه في بيئة من النايتروجين او الاوكسجين [169][170].

تم فحص السلوك الحراري لليكاندين L_1H , L_2H ومعداتهم الفلزية في هذه الدراسة من خلال استخدام طرق التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري التفاضلي التي يمتد من 0 درجة مئوية الى 700 درجة مئوية داخل جو نايتروجين خامل. بعد الانتهاء من التحليل الحراري الوزني تعرضت العينات للتسخين بمعدل 20 درجة مئوية في الدقيقة. تم اجراء تحقيق حول التكوين المحتمل لذرات المعادن من المواد المتبقية، أوضحت النتائج تاثير درجة الحرارة على مراحل التفكك المختلفة لليكاندين ومعداتهم الفلزية قيد الدراسة.كم توصلت النتائج ان الماء خارج كرة التناسق لمعدد البلاديوم (III) مع الليكاندين L_1H و L_2H

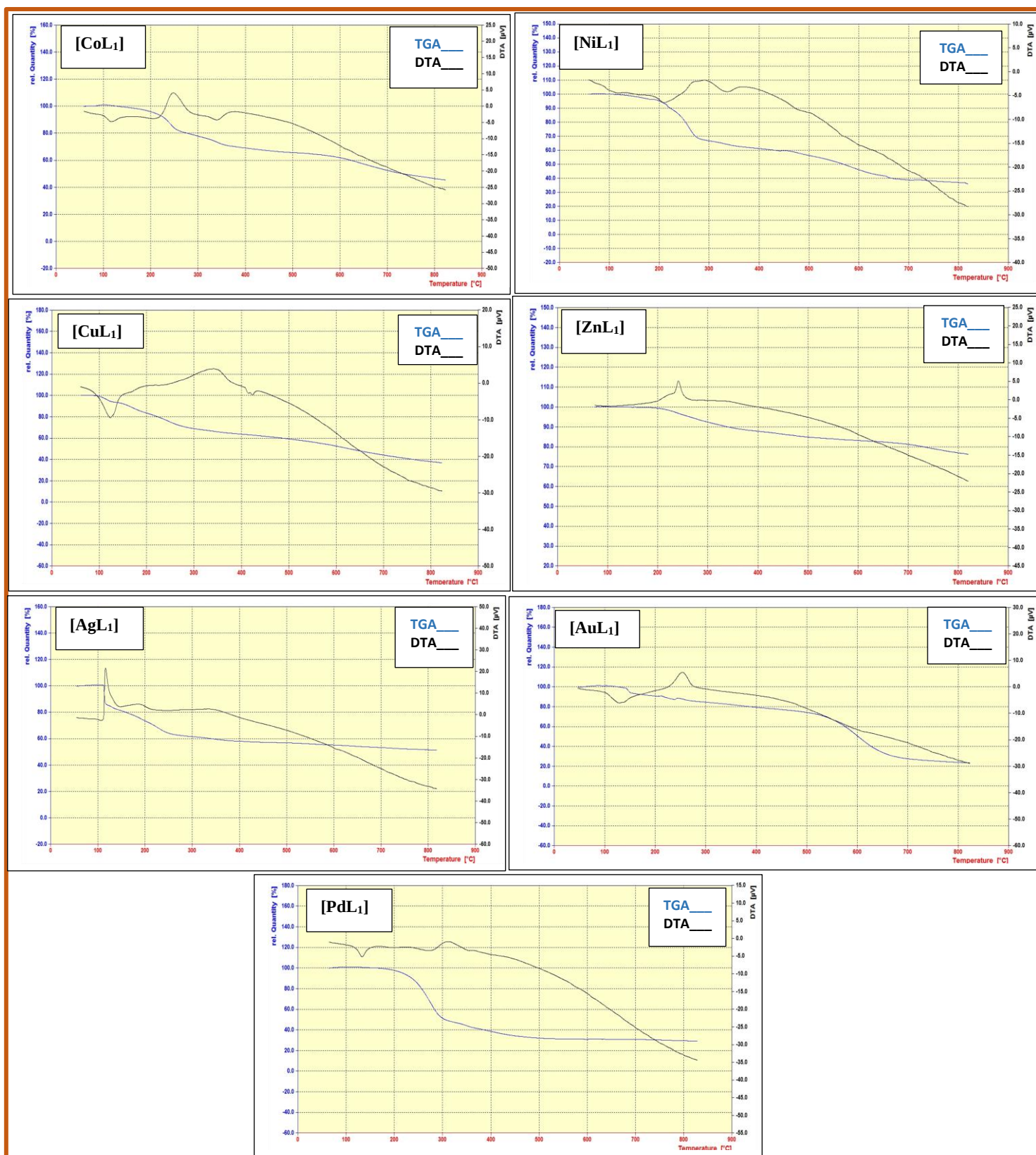
جدول (20-3) نتائج التحلل الحراري TGA و DTA للمعدتات الفلزية لليكاند L_1H (قيد الدراسة)

compound	Decomposition	TGA Range °C	Mass% loss	Total mass loss %	DTA °C		Metallic Residue
					T _{max}	Nature of peaks	
Co(III).complex	1 st	150-380					
	2 nd	600-820	20%	35%	120	+	Co ₂ O ₃
	Residue	>820	15%		250		
Ni(II).complex	1 st	210-420			209		
	2 nd	480-819	34%	56%	297	+	NiO
	3 rd	>819	22%		346		
Cu(II).complex	1 st	100-300			136		
	2 nd	530-824\	30%	50%	350	+	CuO
	3 rd		20%		415		
Zn(II).complex	4 th				420		
	Residue	>824					
Zn(II).complex	1 st	200-400					
	2 nd	650-820	12%	17%	245	+	ZnO
	Residue	>820	5%				

Ag(I).complex	1 st 2 nd Residue	115-410 >410	42%	42%	125 190	-	Ag₂O
Au(III).complex	1 st 2 nd 3 rd Residue	150-220 220-247 530-820 >820	10% 2% 55%	67%	130 252	-	1/2Au₂O₃
Pd(II).complex	1 st 2 nd Residue	185-510 >510	67%	67%	145 320	+	PdO

جدول (21-3) نتائج التحلل الحراري TGA و DTA للمعقدات الفلزية لليكاند L₂H (قيد الدراسة)

compound	Decomposition	TGA Range °C	Mass % loss	Total mass loss %	DTA °C		Metallic Residue
					T _{max}	Nature of peaks	
Co(III).complex	1 st 2 nd Residue	100-370 380-825 >825	20% 30%	50%	125 420	+	Co₂O₃
Ni(II).complex	1 st 2 nd 3 rd Residue	125-250 280-820 >820	30% 25%	55%	215 345 582	+	NiO
Cu(II).complex	1 st 2 nd 3 rd Residue	130-360 420-830 >830	42% 22%	64%	248 300 425	+	CuO
Zn(II).complex	1 st 2 nd Residue	180-250 727-821 >821	20% 16%	36%	195	+	ZnO
Ag(I).complex	1 st 2 nd Residue	195-390 >390	35%	35%	250 300	-	Ag₂O
Pd(II).complex	1 st 2 nd 3 rd 4 th Residue	190-560 >560	40%	40%	250 290 450 820	+	PdO



شكل (26-3) يوضح نتائج التحلل الحراري TGA و DTA للمعقدات الفلزية لليكاند L_1H (قيد الدراسة)



شكل (27-3) نتائج التحلل الحراري TGA وDTA للمعقدات الفلزية لليكاند L₂H (قيد الدراسة)

10-3:- التحليل الدقيق للعناصر : Accurate analysis of the elements

1-10-3:- التحليل الدقيق لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية :

Accurate analysis of L_1H ligand and its metal complexes

تم استخدام المنهجية المذكورة أعلاه لغرض تشخيص الليكاند L_1H ومعقداته الفلزية الصلبة المقابلة له. وقد تم توثيق نتائج هذه التقييمات في شكل جدول (3-22). من خلال مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها عملياً مع القيم المحسوبة نظرياً، لوحظ تقارب نسبي، وبالتالي تأكيد وإثبات صحة النسب المتضمنة [الفلز: الليكاند] المدمجة، وبالتالي إثبات صحة الصيغ المتوقعة والمقترحة للمعقدات الفلزية التي تم تحضيرها.

جدول (3-22) نتائج التحليل الدقيق (C.H.N) لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة و نسبة كل فلز من الايونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة.

المركبات	نسبة المنتج	الصيغة الجزيئية (الوزن الجزيئي)	العملي) النظري %			
			C	H	N	M
L_1H	79	$C_{14}H_{11}N_5O_3$	56.51 (56.57)	3.65 (3.73)	23.48 (23.56)	---
$[Co(L_1)_2]Cl.H_2O$	76	$C_{28}H_{20}CoN_9No_2O_4$	28.72 (29.49)	1.77 (1.86)	10.85 (11.0)	5.11 (5.17)
$[Ni(L_1)_2] H_2O$	68	$C_{28}H_{20}N_9 Ni No_2O_4$	28.96 (29.47)	1.75 (1.94)	11.02 (11.06)	4.98 (5.14)
$[Cu(L_1)_2].H_2O$	71	$C_{29}H_{22}CuN_{10}O_6$	29.13 (29.34)	1.63 (1.93)	10.89 (11.00)	5.52 (5.54)
$[Zn(L_1)Cl] H_2O$	65	$C_{14}H_{10}ClN_4No_2OZn$	40.27 (40.51)	2.89 (2.91)	16.82 (16.87)	15.66 (15.75)
$[Ag(L_1)(H_2O)]H_2O$	75	$C_{15}H_{12}AgClN_5O_3$	38.57 (38.20)	3.17 (3.21)	15.85 (15.91)	24.38 (24.51)
$[Au(L_1)(Cl)]Cl.H_2O$	64	$C_{15}H_{11}AgCl_2N_5 O_3$	28.84 (28.89)	1.95 (2.08)	12.11 (12.03)	33.72 (33.83)
$[Pd (L_1) Cl]$	69	$C_{15}H_{12}ClN_5 O_3 Pd$	39.68 (39.85)	2.59 (2.68)	15.46 (15.49)	23.43 (23.54)

3-10-2: التحليل الدقيق لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية :

Accurate analysis of L_2H ligand and its metal complexes

تم استخدام المنهجية المذكورة أعلاه لغرض تشخيص الليكاند L_1H ومعقداته الفلزية الصلبة المقابلة له. وقد تم توثيق نتائج هذه التقييمات في شكل جدول (3-23) من خلال مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها عملياً مع القيم المحسوبة نظرياً، لوحظ تقارب نسبي، وبالتالي تأكيد وإثبات صحة النسب المتضمنة [الفلز: الليكاند] المدمجة، وبالتالي إثبات صحة الصيغ المتوقعة والمقترحة للمعقدات الفلزية التي تم تحضيرها.

جدول (3-23) نتائج التحليل الدقيق (C.H.N) لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة و نسبة كل فلز من الايونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة

المركبات	نسبة المنتج	الصيغة الجزيئية (الوزن الجزيئي)	العملي) النظري %			
			C	H	N	M
L_2H	76	$C_{13}H_8ClN_5O_3$	49.15 (49.84)	2.54 (2.74)	22.05 (22.96)	---
$[Co(L_2)_2]Cl.H_2O$	81	$C_{26}H_{14}Cl_2CoN_{10}O_6$	41.87 (41.98)	2.16 (2.90)	18.78 (18.73)	7.90 (7.93)
$[Ni(L_2)_2] H_2O$	74	$C_{26}H_{14}Cl_2N_{10}NiO_6$	45.12 (41.99)	2.04 (2.88)	20.24 (20.66)	8.48 (8.91)
$[Cu(L_2)_2] H_2O$	78	$C_{26}H_{14}Cl_2CuN_{10}O_6$	44.81 (41.68)	2.02 (2.83)	20.10 (20.81)	9.12 (9.93)
$[Zn(L_2)Cl]H_2O$	70	$C_{26}H_{13}Cl_2N_{10}O_6Zn$	35.85 (35.67)	2.08 (2.53)	16.08 (16.68)	15.01 (15.23)
$[Ag(L_2)(H_2O)]H_2O$	73	$C_{14}H_{10}AgN_5O_3Cl$	33.90 (33.83)	2.41 (2.71)	15.21 (15.28)	23.42 (23.67)
$[Pd (L_2)Cl]$	68	$C_{13}H_7Cl_2N_5O_3Pd$	34.05 (34.18)	1.54 (1.60)	15.27 (15.37)	23.21 (23.28)

11-3:- مطيافية الاشعة تحت الحمراء : Infrared spectra

لقد تم تشخيص الموقع للحزم في اطياف الليكاند L_1H و L_2H والمعدقات الفلزية التي قيد الدراسة، من حيث مواقع كل من مجاميع الآزو الجسرية $(-N=N-)$ ، وحزم حلقة الاميدازول، وتم ملاحظة التغير الحاصل لتلك الحزم بالشدة، والشكل، والموقع عند حدوث التآصر للليكاند مع الايونات الفلزية من اجل تكوين المعدقات الفلزية التي قيد الدراسة، وقد وجد تشابه نسبي في اطياف المعدقات الفلزية التي تم تحضيرها، ولكنها اختلفت عن اطياف الليكاند، يعود هذا التشابه الى وجود نفس التأثير في اهتزازات الليكاند. بالاضافة لذلك، لوحظ اختلاف في شدة الحزم في اطياف المعدقات الفلزية مقارنة بالحزم في الليكاند، وحدثت ازدحامات متباينة للكثير من هذه الحزم، وتشير هذه التغيرات الى حدوث عملية التناسق لتكوين المعدقات.

تم تقسيم دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء (Infrared spectra) لليكاندين الآزو ومعدقاتهم الفلزية التي قيد الدراسة الى منطقتين طيفيتين، هما المنطقة التي تتراوح بين (1700 – 4000) سم⁻¹ والمنطقة التي تتراوح بين (1700- 400) سم⁻¹.

1-11-3:- طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند L_1H ومعدقاته.

1- منطقة الطيف التي تتراوح بين 4000 -1700 سم⁻¹

لقد اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند حزمة امتطاط متوسطة الشدة عند ترددات تبلغ 3401 سم⁻¹، وان هذه الحزمة تُعزى الى الاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الهيدروكسيل OH حيث اختلفت هذه الحزمة لكل اطياف المعدقات الفلزية لليكاند هذا يدل على حدوث تأصر من خلال مجموعة الهيدروكسيل OH، بعد حذف البروتون (O – H). [171] [172]

2- منطقة الطيف التي تتراوح بين 1700 – 400 سم⁻¹

تعتبر هذه المنطقة استثنائية بسبب احتوائها العديد من حزم الامتصاص العائده للمجاميع الفعالة في اطياف الليكاند L_1H ومعدقاته الفلزية، ومن هذه المجاميع هي (C=N) و (C=C-) و (N=N) وغيرها من المجاميع الفعالة الأخرى، بالاضافة الى ذلك، الاهتزازات العائده للرابطة (M-N) Metal- nitrogen، والرابطة (M-O) Metal-oxygen، وبمقارنة اطياف المعدقات الفلزية التي هي قيد الدراسة في هذه المنطقة مع الاطياف الحرة لليكاند، لوحظ حدوث اراحة في الحزم سواء كان نحو الترددات الاقل او الاعلى، بالاضافة الى ظهور حزم جديدة غير موجودة في اطياف الليكاند التي قيد الدراسة مما يشير الى حدوث تأصر. اظهرت طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند حزم امتصاص شدتها منخفضة عند ترددات 1682 سم⁻¹ تعود للمجموعة C=N لليكاند في حلقة الاميدازول حيث ان اطياف الاشعة تحت الحمراء تظهر تغيراً ملحوظاً في موقع وشدة الحزم، ويعود هذا السبب للاختلاف لمشاركة المزدوج الالكتروني غير التآصري لذرة النايتروجين المتواجدة

في حلقة الاميدازول في عملية التناسق مع الايونات الفلزية المراد دراسته [47] اثبتت دراسة اطياف الليكاند المراد دراسته عن وجود العديد من حزم الامتصاص التي تتراوح بين المدى 1600 – 1680 سم⁻¹ الراجعة لاهتزازات المط للاصرة C=C و C-C ، كما لوحظ تغير في شكل وموقع وشدة هذه الحزم في اطياف المعقدات، يُرجع سبب الازاحة الحمراء لهذه الحزم الى التناسق بين الايون الفلزي وذرة الناييتروجين التابعة لمجموعة الأزو ، حيث تمنحها المزدوج الالكتروني الحر ، هذه النتائج مدعومة بالعديد من الدراسات السابقة. [173] [174] كما عند التردد 1483 سم⁻¹ اظهرت اطياف الليكاند L₁H حزمة امتطاط تشير الى تردد الاهتزاز الخاص بالاصرة -N=N- لليكاند L₁H [98] [155]

حيث تعرضت هذه الحزمة لتغير ملحوظ بالشكل والشدة والموقع باطياف المعقدات الفلزية ، هذا يشير الى اشراك المزدوج الالكتروني المرتبط بذرة نتروجين في مجموعة الأزو الجسرية، في عملية التناسق مع الايونات الفلزية المراد دراستها لتكوين المعقدات. [175] كشف طيف المعقدات الفلزية عن ترددات حزم اضافية كانت غائبة في طيف الليكاندات الحرة، حيث ظهرت حزم ضعيفة او متوسطة الشدة بتردد (516 – 627) سم⁻¹ ، ترجع لترددات الاواصر (فلز - ناييتروجين) و (418-528) سم⁻¹ ترجع لترددات الاواصر (فلز - اوكسجين). [176] [177] لليكاند L₁H وبذلك يشير طيف الاشعة تحت الحمراء الى ان الليكاند يسلك سلوك كليكاند ثلاثي السن بواسطة عملية التناسق، يتم التناسق عن طريق ذرة الناييتروجين في حلقة الاميدازول مع ذرة الناييتروجين المرتبطة بمجموعة الأزو الجسرية التي تبعد عن حلقة الاميدازول، وذرة الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل تفقد بروتونها لتشكل حلقتين مخليبتين، احدهم سداسية والآخرى خماسية، مما يزيد من استقرارية المعقدات الفلزية. ان العديد من التغيرات التي ذكرت والمبينة بالجدول (3-24) والشكل من (3-28) الى (3-35) تعتبر دليلاً إضافياً الى الادلة السابقة على حدوث عملية التناسق بين الليكاند وبين الايونات الفلزية المكونه للمعقدات الفلزية المراد دراستها.

3-11-2:- طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند L₂H ومعقداته.

1- منطقة الطيف التي تتراوح بين 1700- 4000 سم⁻¹ :

لقد اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند حُزمة امتطاط متوسطة الشدة عند ترددات تبلغ 3384 سم⁻¹ ، وان هذه الحزمة تُعزى الى الاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الهيدروكسيل OH حيث اختفت هذه الحزمة لكل اطياف المعقدات الفلزية لليكاند هذا يدل على حدوث تأصر من خلال مجموعة الهيدروكسيل OH، بعد حذف البروتون (O – H). [171] [172]

2- منطقة الطيف التي تتراوح بين 400 – 1700 سم⁻¹ :

تعتبر هذه المنطقة استثنائية بسبب احتوائها العديد من حزم الامتصاص العائده للمجاميع الفعالة باطياف

الليكاند ومعقداتها الفلزية، ومن هذه المجاميع هي و (C=N)، (C=C-)، و (N=N) وغيرها من المجاميع الفعالة الأخرى، بالإضافة الى ذلك، الاهتزازات العائدة للرابطة (M-N) Metal- nitrogen، والرابطة (M-O) Metal-oxygen، وبمقارنة اطياف المعقدات الفلزية التي هي قيد الدراسة في هذه المنطقة مع الاطياف الحرة لليكاند L_2H لوحظ حدوث ازاحة في الحزم سواء كان نحو الترددات الاقل او الاعلى، بالإضافة الى ظهور حزم جديدة غير موجودة في اطياف الليكاند التي قيد الدراسة مما يشير الى حدوث تأصر. وسنقوم بشرح مفصل لحزم الليكاند المتأثره بالتناسق مع الايونات الفلزية المراد دراستها، اظهرت طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند حزم امتصاص شدتها منخفضة عند ترددات 1637 سم⁻¹ تعود للمجموعة C=N لليكاند في حلقة الاميدازول حيث ان اطياف الاشعة تحت الحمراء تظهر تغيراً ملحوظاً في موقع وشدة الحزم، ويعود هذا السبب للاختلاف لمشاركة المزدوج الالكتروني غير التصري لذرة النايتروجين المتواجدة في حلقة الاميدازول في عملية التناسق مع الايونات الفلزية المراد دراسته. [47] اثبتت دراسة اطياف الليكاند المراد دراسته عن وجود العديد من حزم الامتصاص التي تتراوح بين المدى 1600 – 1680 سم⁻¹ الراجعة لاهتزازات المط للصورة C=C و C-C، كما لوحظ تغير في شكل وموقع وشدة هذه الحزم في اطياف المعقدات، يُرجع سبب الازاحة الحمراء لهذه الحزم الى التناسق بين الايون الفلزي وذرة النايتروجين التابعه لمجموعة الأزو، حيث تمنحها المزدوج الالكتروني الحر، هذه النتائج مدعومة بالعديد من الدراسات السابقة. [173] [174] كما عند التردد 1483 سم⁻¹ اظهرت اطياف الليكاند L_2H حزمة امتطاط تشير الى تردد الاهتزاز الخاص بالاصره -N=N- لليكاند L_2H . [98] [155]

حيث تعرضت هذه الحزمة لتغير ملحوظ بالشكل والشدة والموقع باطياف المعقدات الفلزية، هذا يشير الى اشراك المزدوج الالكتروني المرتبط بذرة نتروجين في مجموعة الأزو الجسرية، في عملية التناسق مع الايونات الفلزية المراد دراستها لتكوين المعقدات. [175] كشف طيف المعقدات الفلزية عن ترددات حزم اضافية كانت غير موجودة في طيف الليكاند الحر، حيث ظهرت حزم ضعيفة او متوسطة الشدة بتردد (502-621) سم⁻¹، ترجع لترددات الاواصر (فلز- نايتروجين) و (420-583) سم⁻¹ (فلز- اوكسجين). [176] [177] وبذلك يشير طيف الاشعة تحت الحمراء الى ان الليكاند يسلك سلوك ليكاند ثلاثي السن بواسطة عملية التناسق، يتم التناسق عن طريق ذرة النايتروجين في حلقة الاميدازول مع ذرة النايتروجين المرتبطة بمجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الاميدازول، وذرة الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل تفقد بروتونها لتشكل حلقتين مخليبتين، احدهم سداسية والاخرى خماسية، مما يزيد من استقرارية المعقدات الفلزية. ان العديد من التغيرات التي ذكرت والمبينة بالجدول (3-25) والشكل من (3-36) الى (3-42) تعتبر دليلاً إضافياً الى الادلة السابقة على حدوث عملية التناسق بين الليكاند وبين الايونات الفلزية المكونه للمعقدات الفلزية المحضرة.

جدول (24-3) تردد اطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectra (سم-1) لليكاند L1H ومعقداته الفلزية.

Group	Ligand	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ag(I)	Au(III)	Pd(II)
ν -(OH)	3401m.br	3550 s*	3376m.br*	3443s*	3499m.br*	3420m.br**	3433m.br*	-----
ν -(N-H) benzyl cycle	3341w	3350s	3310w	3480w	3382w	3398w	3492w	3305m.br
ν -(C-H)	3221w	3310m.br	---	3336s	3176m.br	2309w	2920w	2360w
ν -(C=N)	1682s	1681s	1683s	1589s	1621w	1689w	1641w	1668s
ν -(C=C)	1512s	1608m.br	1606w	1508s	1596w	1609w	1584w	1589s
ν -(N=N)	1483s	1476s	1402s	1422w	1402s	1508s	1468s	1476s
ν -(C-N)	1078s	1077s	1077s	1077s	1079s	1077s	1071w	1077w
ν -(M-N)	-----	520w	626m.br	518m.br	533s	516w	520	627
ν -(M-O)	-----	438 s	478w	447w	450w	418m.br	436	528

* هذه الحزمة تعود الى جزيئة الماء خارج كرة التناسق

** هذه الحزمة تعود الى جزيئة الماء خارج كرة التناسق وجزيئة الماء المتناسق، s=قوية، m=متوسطة، w=ضعيفة

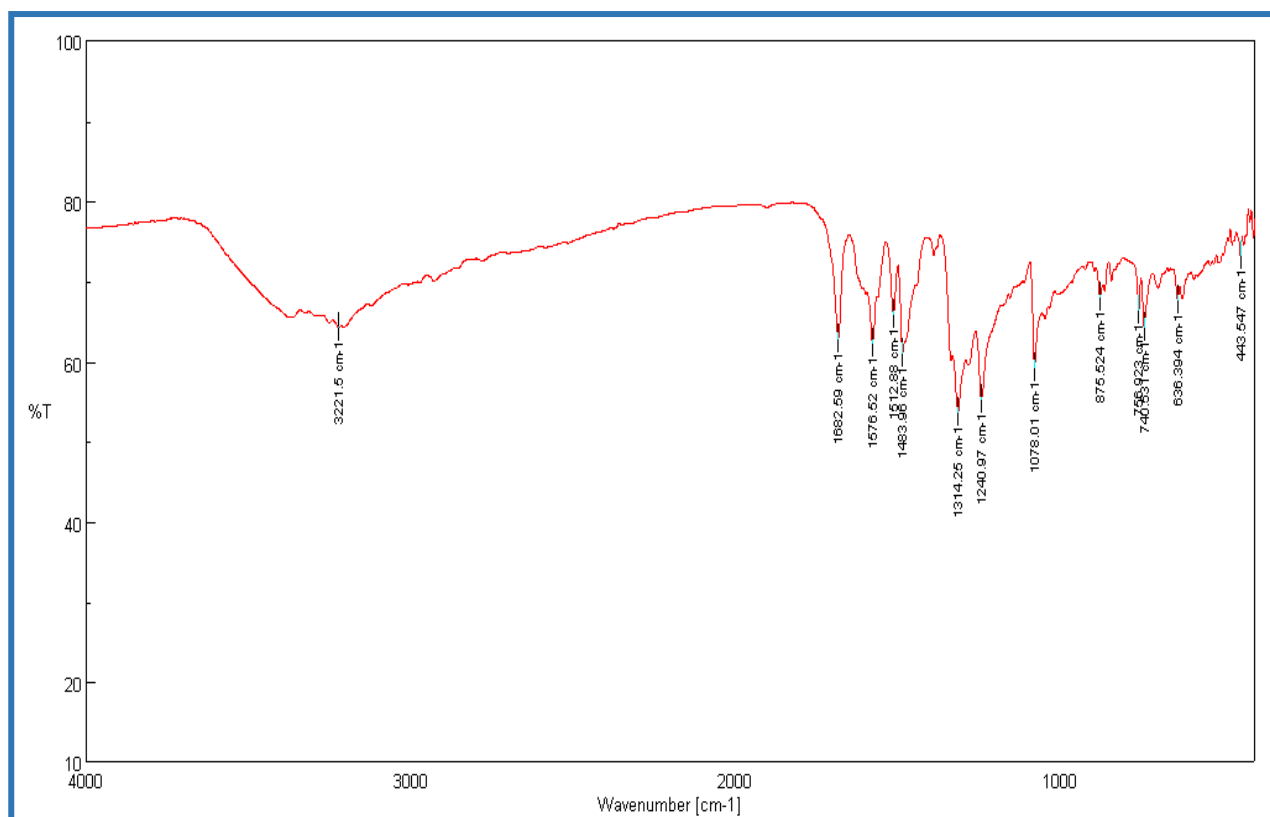
جدول (25-3) تردد اطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectra (سم-1) لليكاند L2H ومعقداته الفلزية.

Group	Ligand	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ag(I)	Pd(II)
ν -(OH)	3384s	3550s*	3396m.br*	3355w*	3450s*	3425s**	---
ν -(N-H) benzyl cycle	3497m.br	3375m.br	3603w	3445s	3490w	3527w	3307s
ν -(C-H)	3028w	3157m.br	3159m.br	3146m.br	3221w	2281w	3153m.br
ν -(C=N)	1637w	1641w	1680w	1699s	1640s	1636m.br	1667s

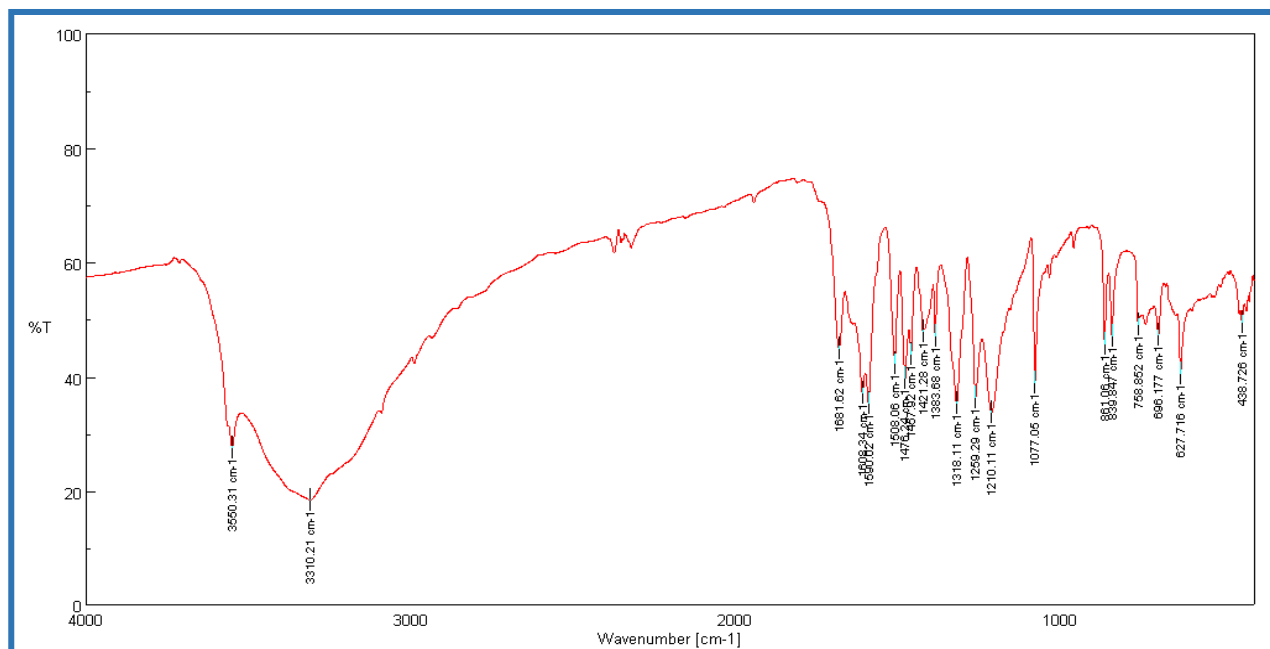
ν -(C=C)	1535s	1535w	1630w	1635w	1520w	1534w	1524w
ν -(N=N)	1483s	1484w	1402s	1384s	1500m.br	1502w	1476s
ν -(C-N)	1027s	1137s	1020w	1041w	1051w	1129m.br	1039w
ν -(M-N)	----	512w	691w	594w	502w	535w	601s
ν -(M-O)	----	426s	583w	515w	420w	447w	522w

* هذه الحزمة تعود الى جزيئة الماء خارج كرة التناسق

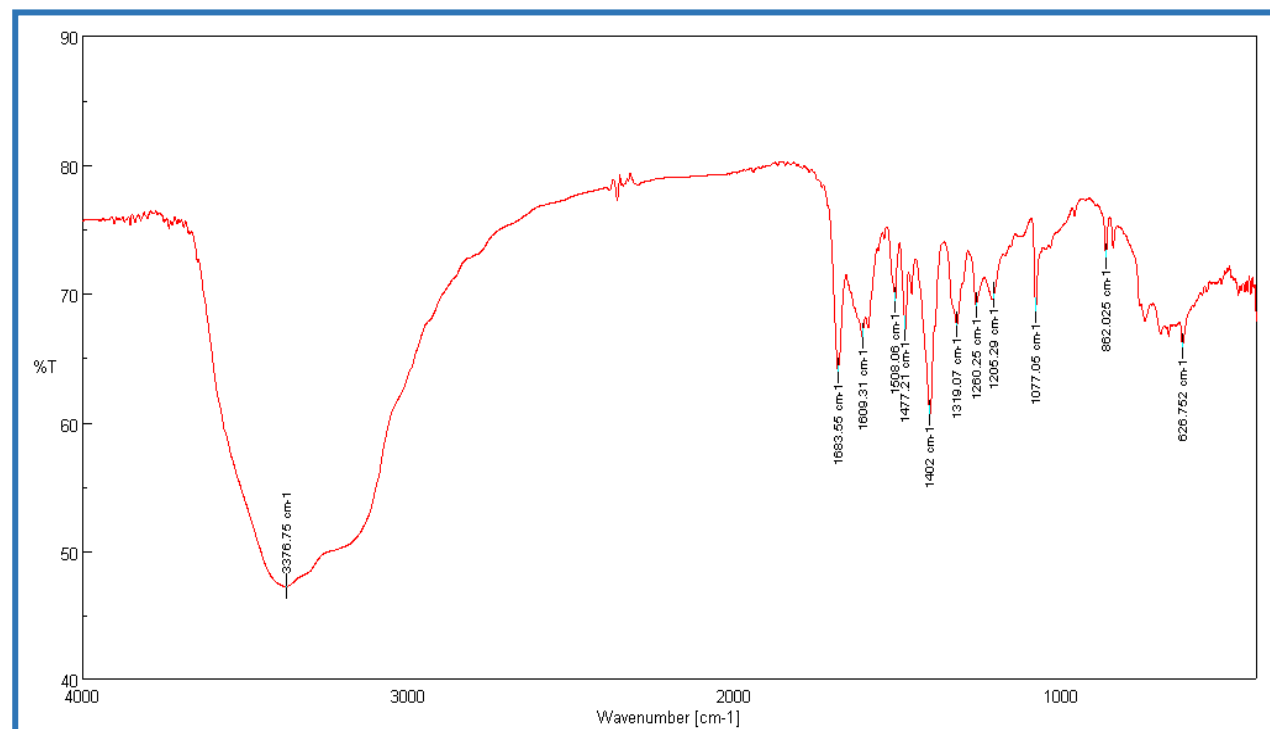
** هذه الحزمة تعود الى جزيئة الماء خارج كرة التناسق وجزيئة الماء المتناسق قوية s، متوسطة m، ضعيفة w



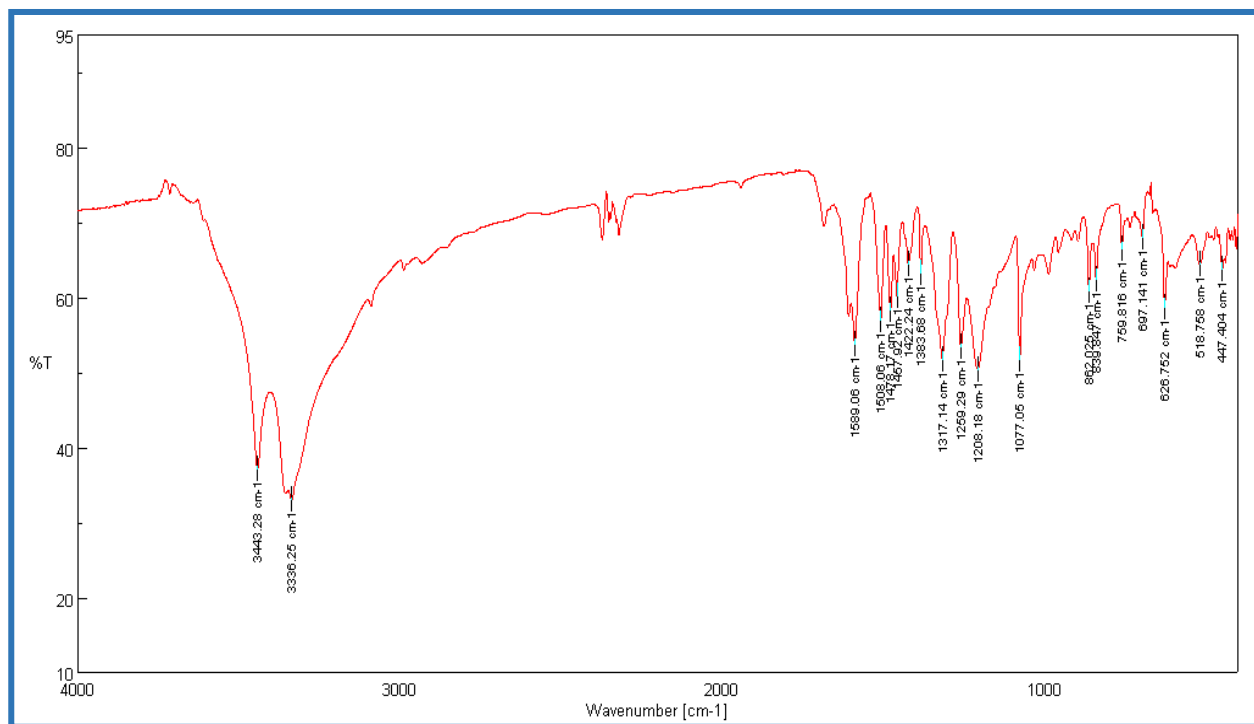
شكل (28-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr لليكاند L_1H



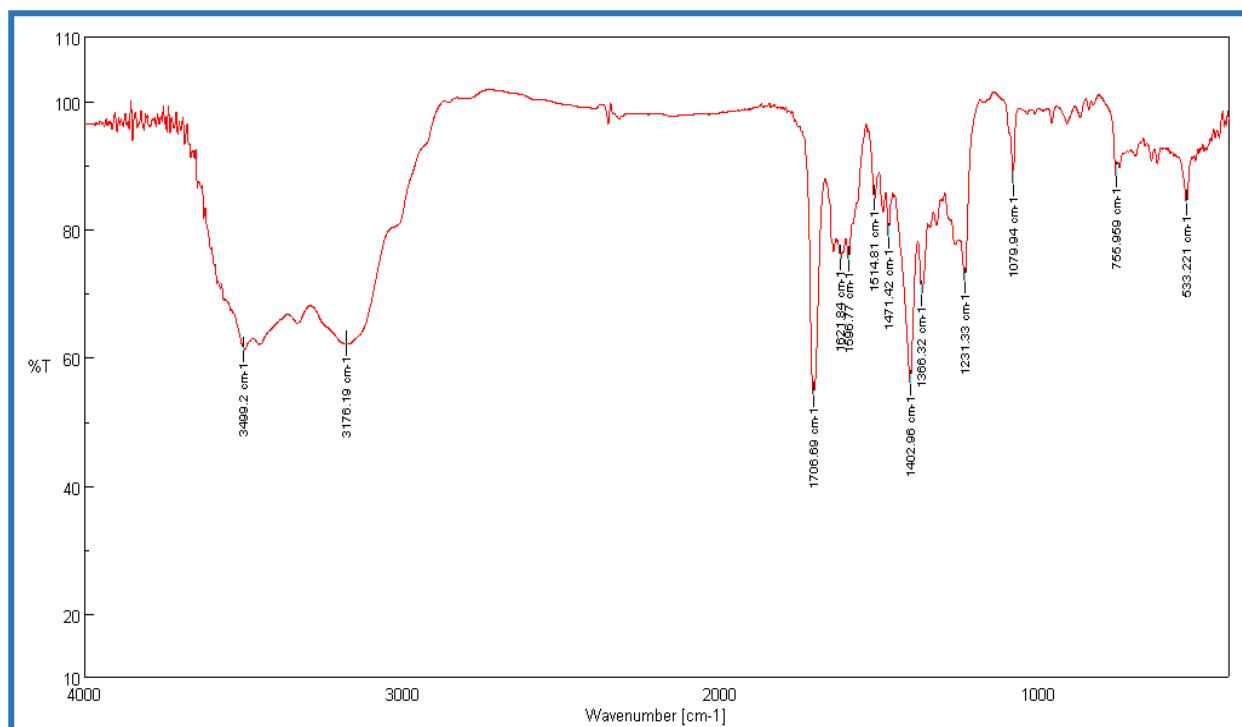
شكل (29-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr ل $[CoL_1]Cl.H_2O$



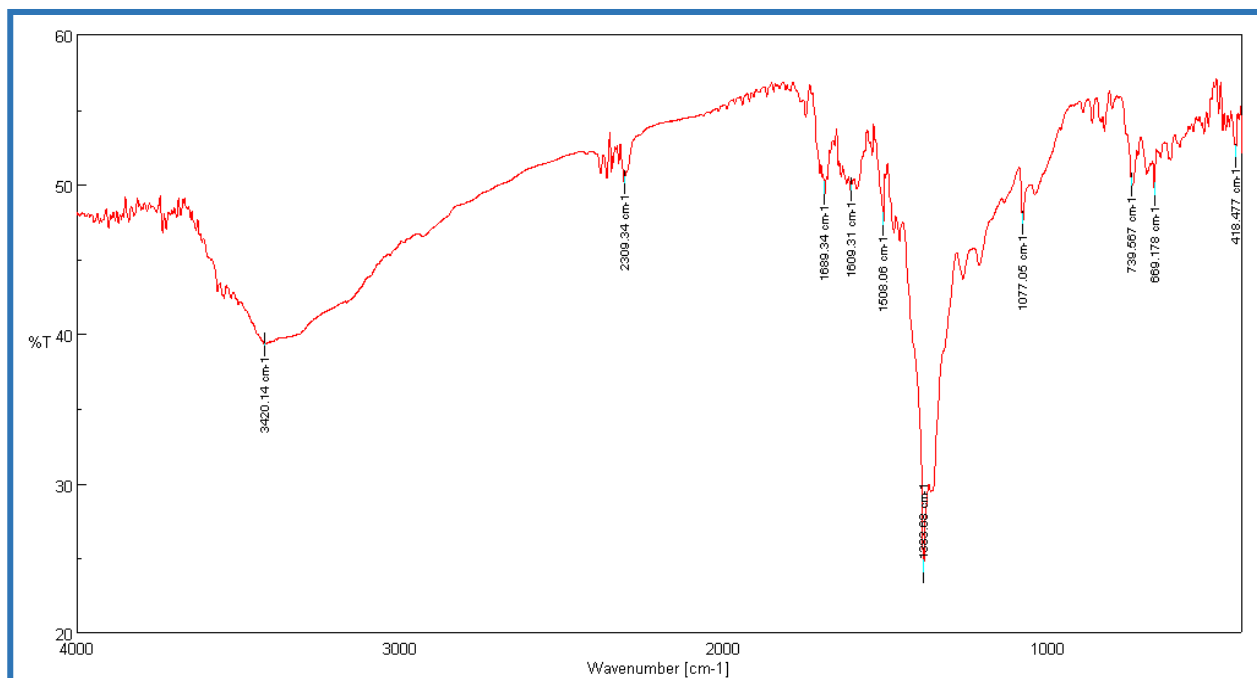
شكل (30-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr ل $[Ni(L_1)_2] H_2O$



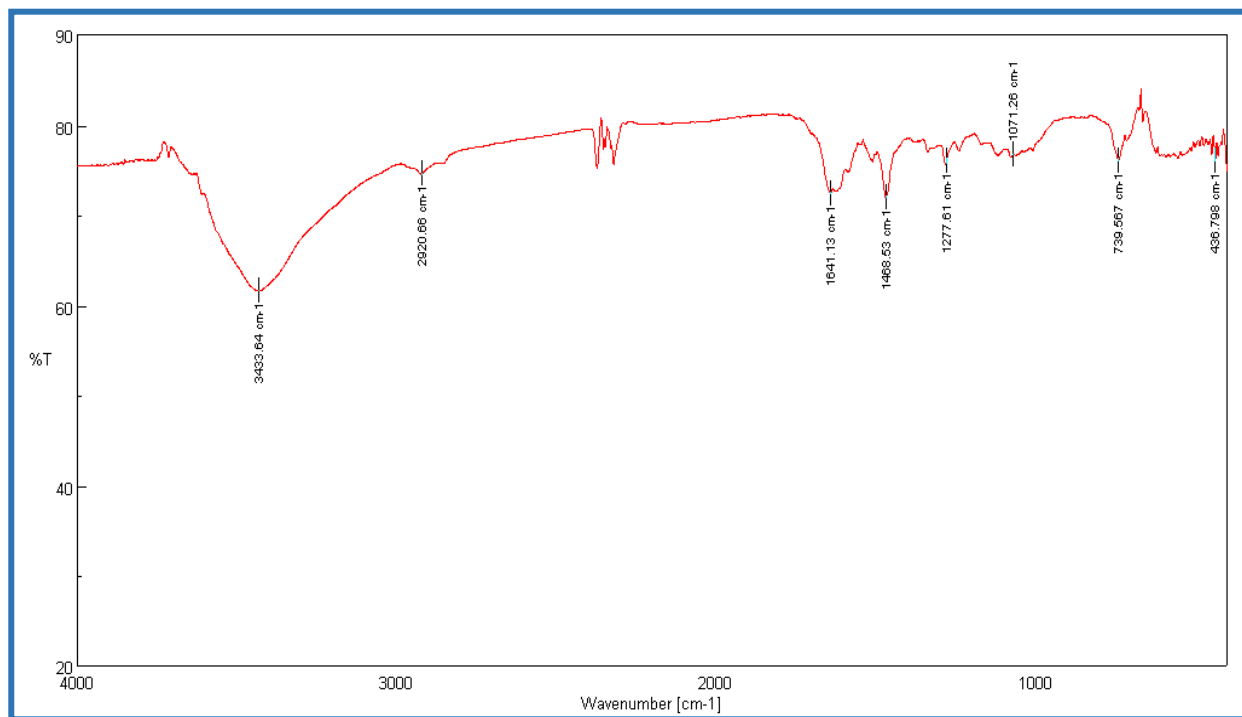
شكل (31-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr ل $[Cu(L_1)_2]H_2O$



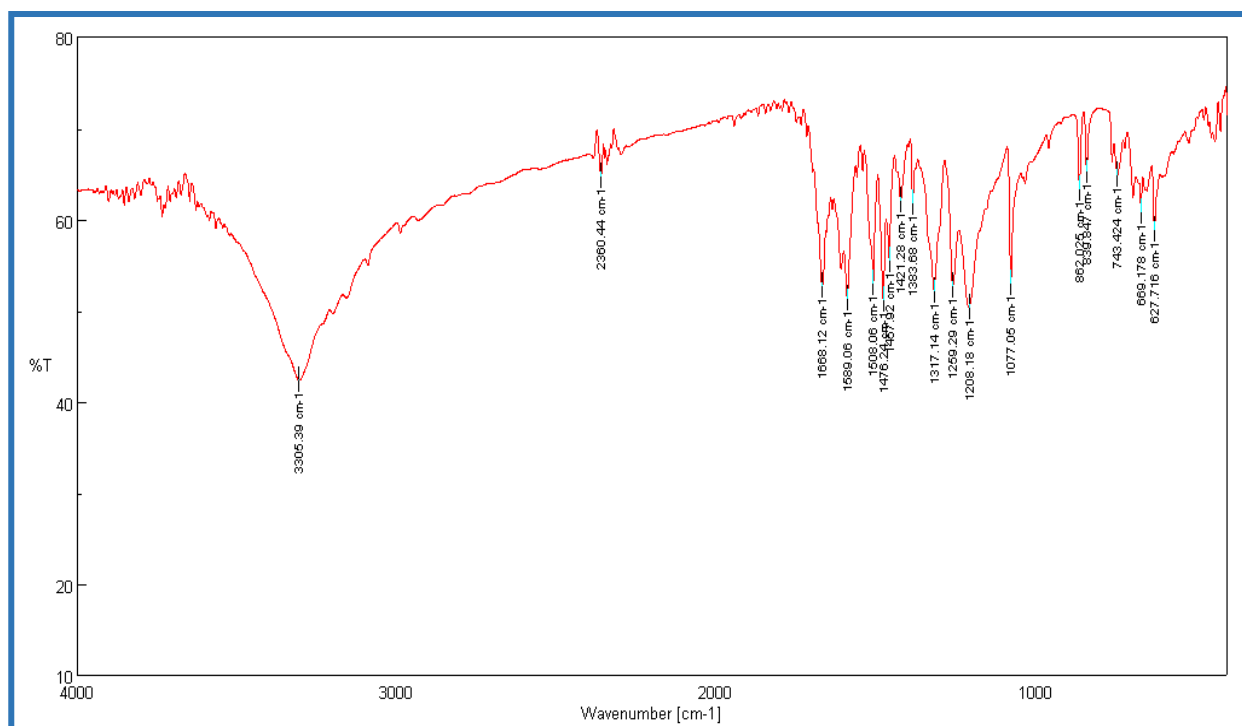
شكل (32-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr ل $[Zn(L_1)Cl]H_2O$



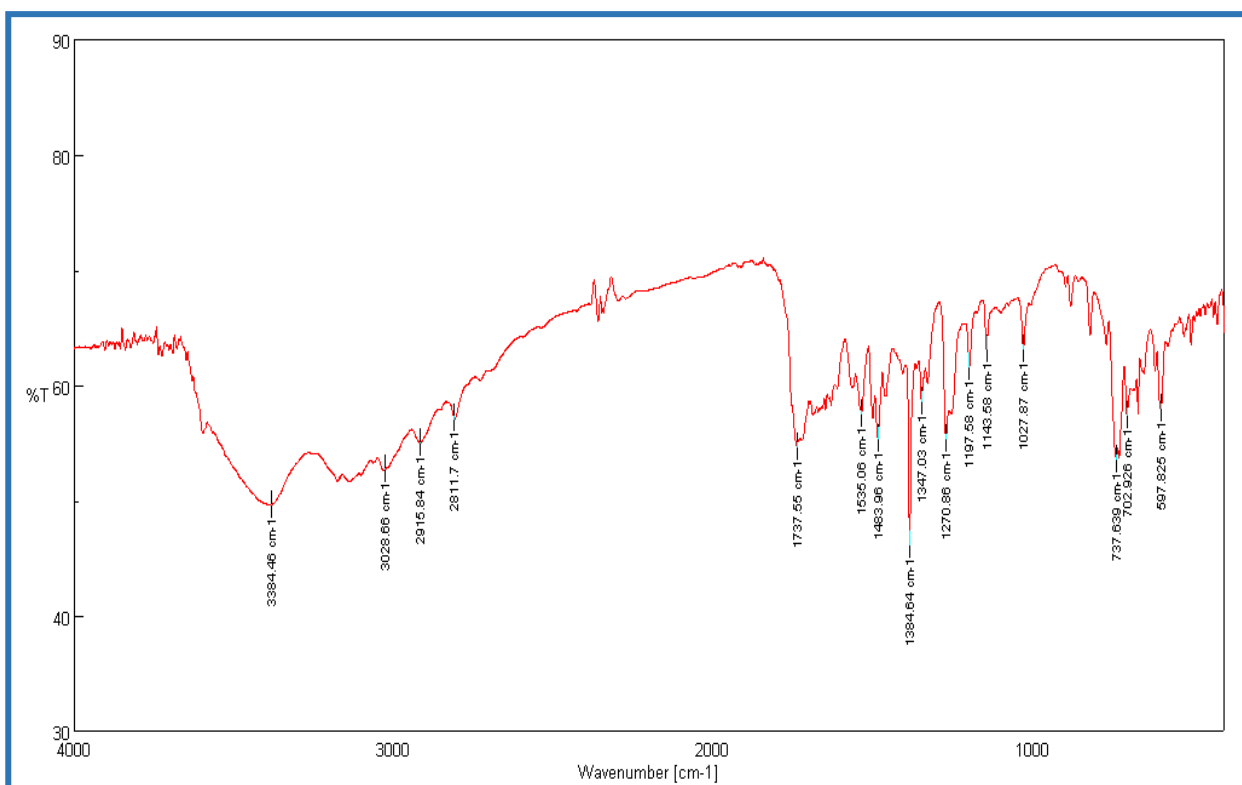
شكل (33-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr ل $[Ag(L_1)(H_2O)]$



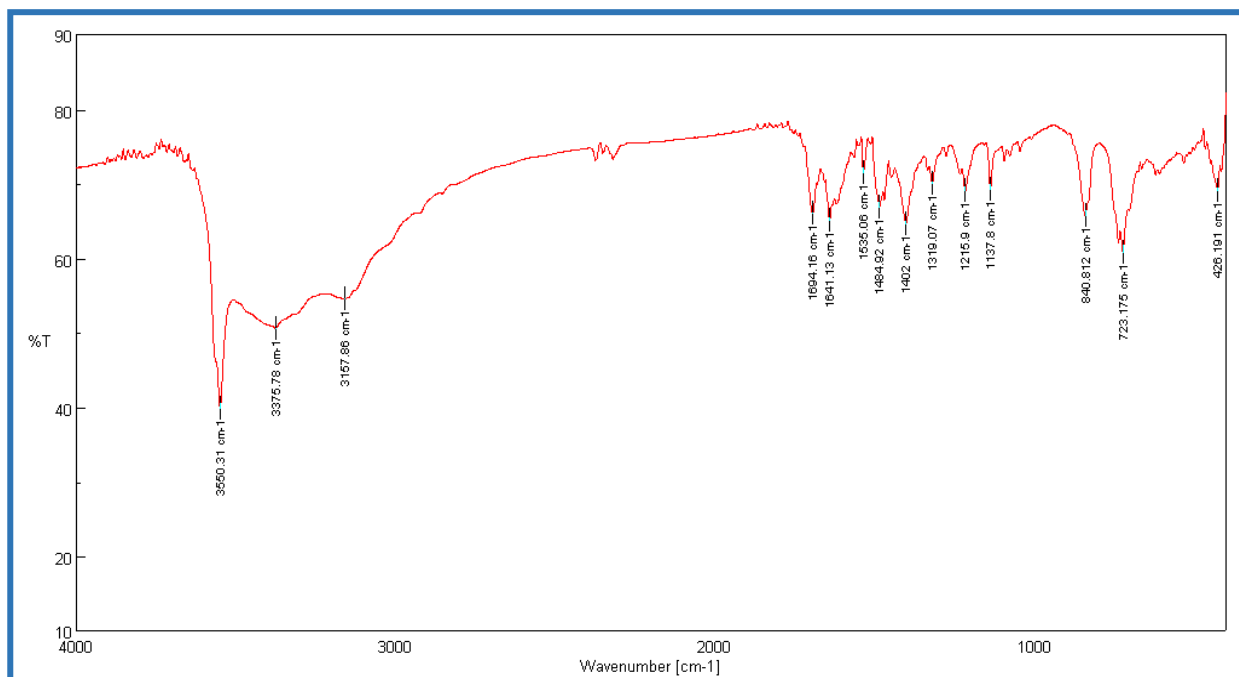
شكل (34-3) طيف الاشعة تحت الحمراء في صلب KBr ل $[Au(L_1)(Cl)]ClH_2O$



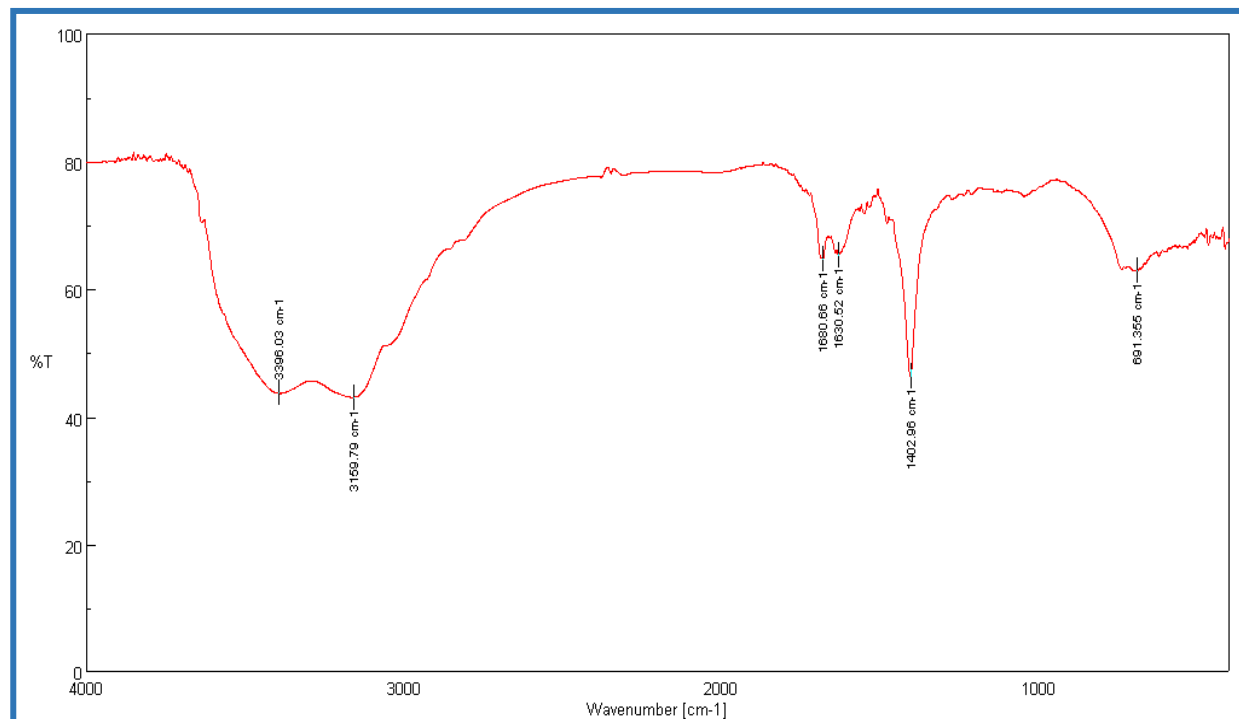
شكل (35-3) طيف الاشعة تحت الحمراء-في صلب KBr ل $[Pd (L_1)Cl]$



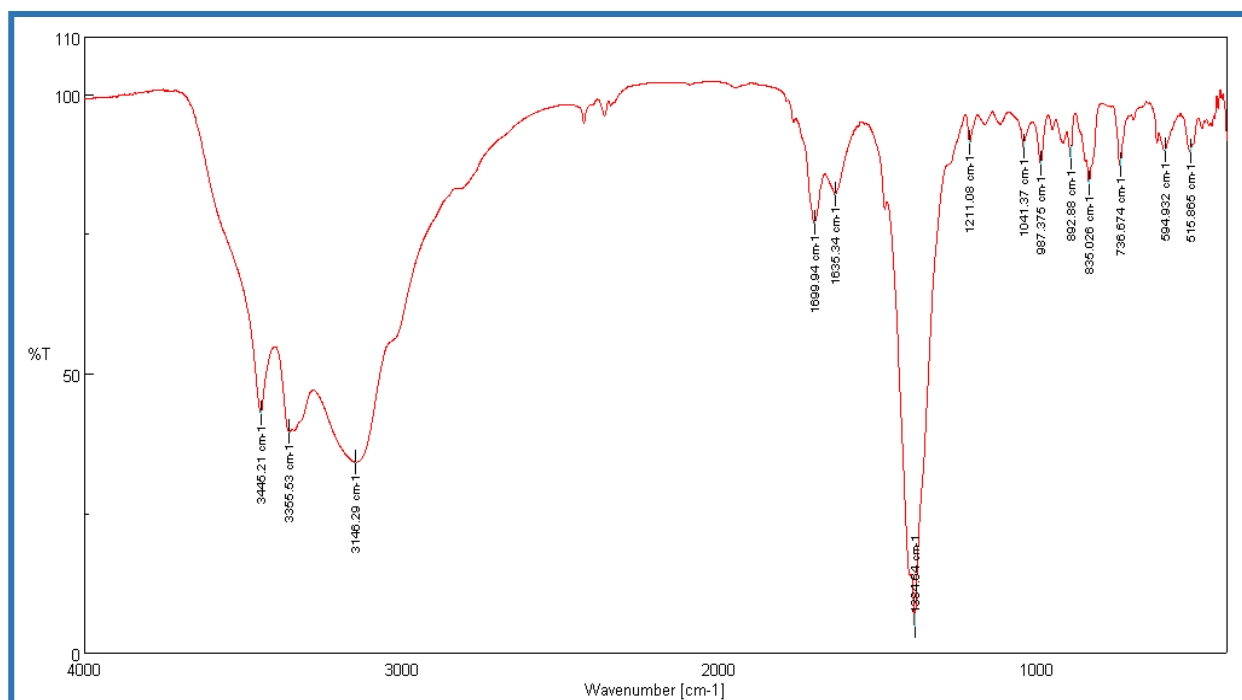
شكل (36-3) طيف الاشعة تحت الحمراء- في صلب KBr لليكاند L2H



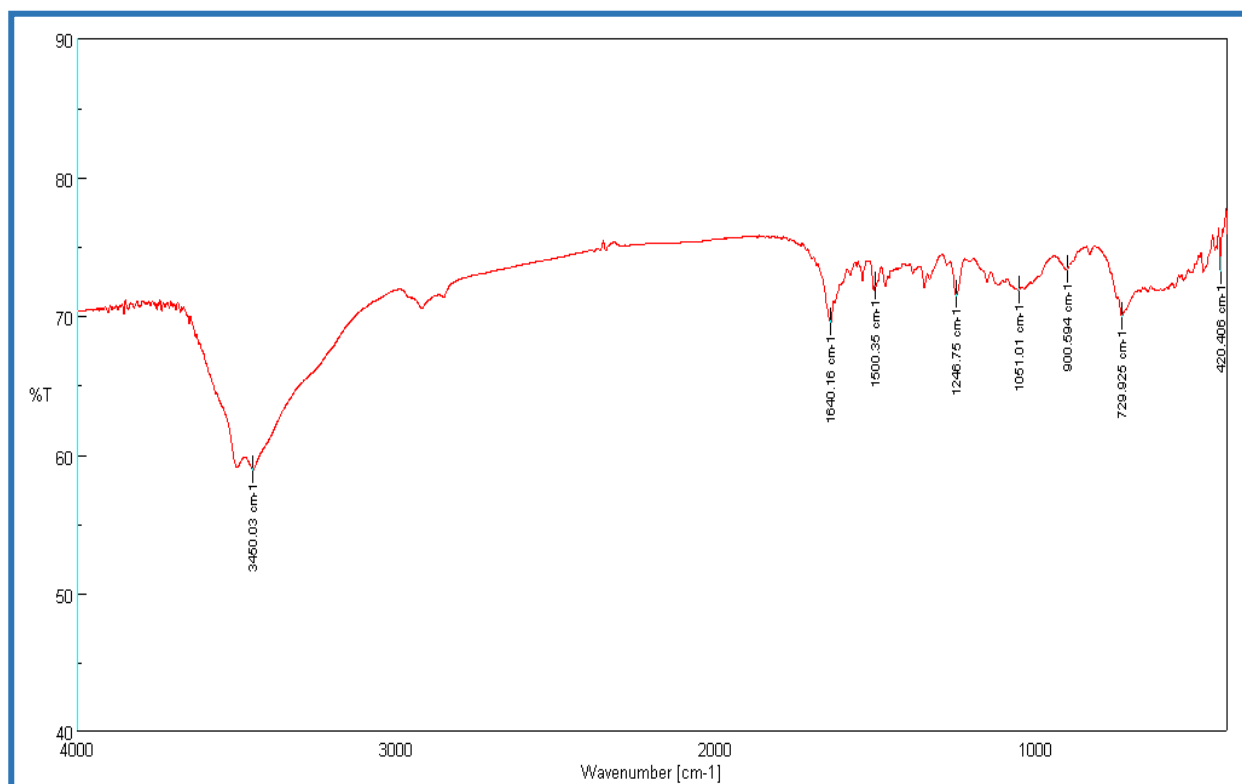
شكل (37-3) طيف الاشعة تحت الحمراء- في صلب KBr ل $[\text{Co}(\text{L}_2)_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$



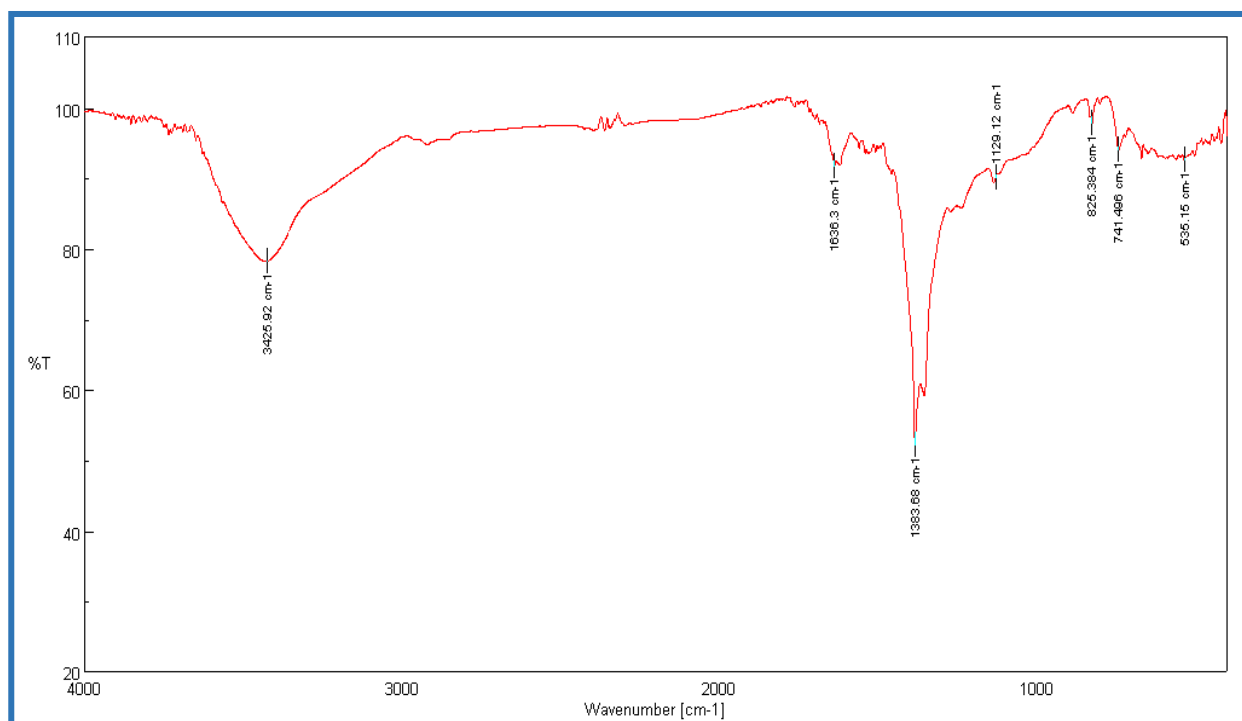
شكل (38-3) طيف الاشعة تحت الحمراء- في صلب KBr ل $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \text{H}_2\text{O}$



شكل (39-3) طيف الاشعة تحت الحمراء- في صلب KBr ل $[Cu(L_2)_2] H_2O$



شكل (40-3) طيف الاشعة تحت الحمراء- في صلب KBr ل $[Zn(L_2)Cl]H_2O$



شكل (3-41) طيف الاشعة تحت الحمراء-في صلب KBr ل $[Ag(L_2)(H_2O)]$



شكل (3-42) طيف الاشعة تحت الحمراء-في صلب KBr ل $[Pd(L_2)Cl]$

12-3:- تحاليل حيود الاشعة السينية : X-ray diffraction analysis

تم دراسة هياكل الليكاندين (L_1H , L_2H) ومعقداتهم الفلزية المقابلة له من خلال تحليل حيود الأشعة السينية في المرحلة الصلبة، والتي تكون ضمن نطاقاً من الزوايا من 10° الى 80° θ . الهدف الأساسي من هذه الدراسة هو فهم للخصائص الهيكلية المختلفة للمواد الصلبة، بما في ذلك البنية البلورية والحجم البلوري وتقييم مستوى نقائها [178]. يكشف فحص قمم حيود الاشعة السينية XRD عن استجابة مع العديد من العوامل الأساسية لليكاندين L_1H و L_2H ومعقداتهم الفلزية قيد الدراسة، يمكن توضيح هذه الاستجابة بانها ناتجة عن الشد الدقيق داخل البنية البلورية والتشوهات في البلورة الناتجة عن التهشم البلوري، وتوزيع حجم المجال، وحجم البلورة تحت تأثير المجال [179].

من خلال ملاحظة عدم وجود قمم مميزة داخل طيف الاشعة السينية، يمكن ان تستنتج ان عدم التكوين الكامل للشبكة البلورية يعود الى وجود شد دقيق وتصدع داخل البنية البلورية، بعبارة اخرى، تشير القمم العريضة المحددة في طيف الاشعة السينية الى التكوين غير البلورية، بينما تشير القمم الحادة الى وجود تركيب بلوري او شبه بلوري، وتتوقف درجة الحدة التي تظهرها هذه القمم على عوامل مثل درجة التنظيم البلوري، وسمات الشبكة البلورية، ومستويات التبلور.

يعمل قانون براغ Braggs [180]. المستخدم لتحديد المسافات بين المستويات البلورية من خلال اطوال موجات الاشعة السينية λ وزوايا الانحراف θ ، كأداة قيمة في تحليل تكوين المعقدات، والتأكد من الابعاد البلورية للمواد الصلبة المختلفة.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin \theta}$$

اذ يمثل :

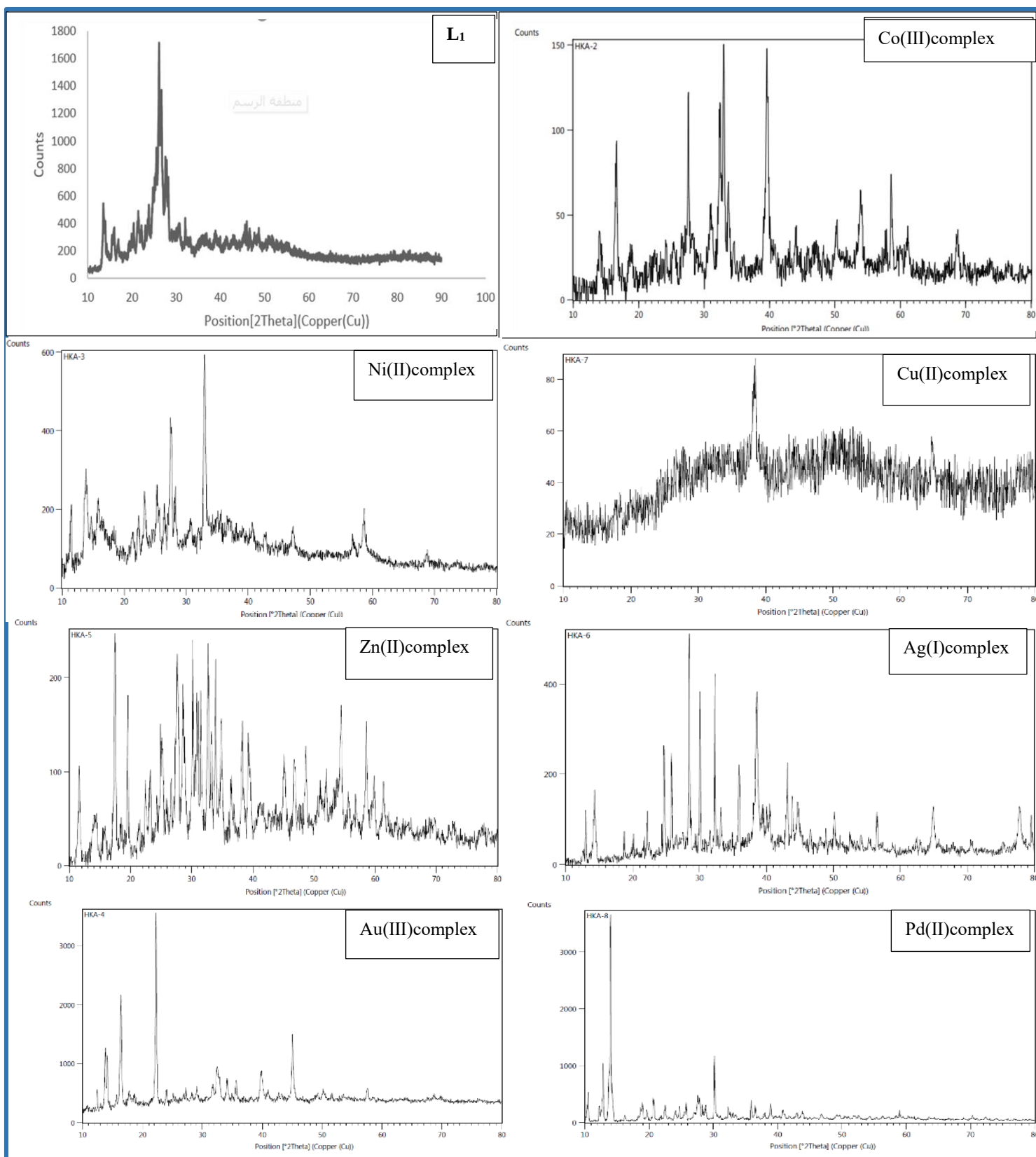
d = المسافة بين المستويات ، n = عدد صحيح (1,2,3,...)

λ = الطول الموجي للاشعة السينية XRD ذات القيمة 0.1540598 nm , $1.540598 \text{ \AA}$ $\text{CuK}\alpha$
 θ = زوايا الانحراف

وفقاً لنتائج تحليل حيود الاشعة السينية وحجم البلورات المحددة في الجدولين (26-3) و (27-3)، فيمكننا تفسير ان هذه المركبات قد تمتلك صفات نانوية، عادتاً ما تظهر حجم البلورات على المقياس النانوي حجماً اقل من 100 نانومتر. يشير هذا الى ان البلورات التي تشكل هذه المركبات ذات حجم صغير ليتم تصنيفها على انها مواد نانوية [181][182].

جدول (26-3) زوايا الحيود 2θ وقيم d spacing والشدة النسبية للبيكاند L1H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة .

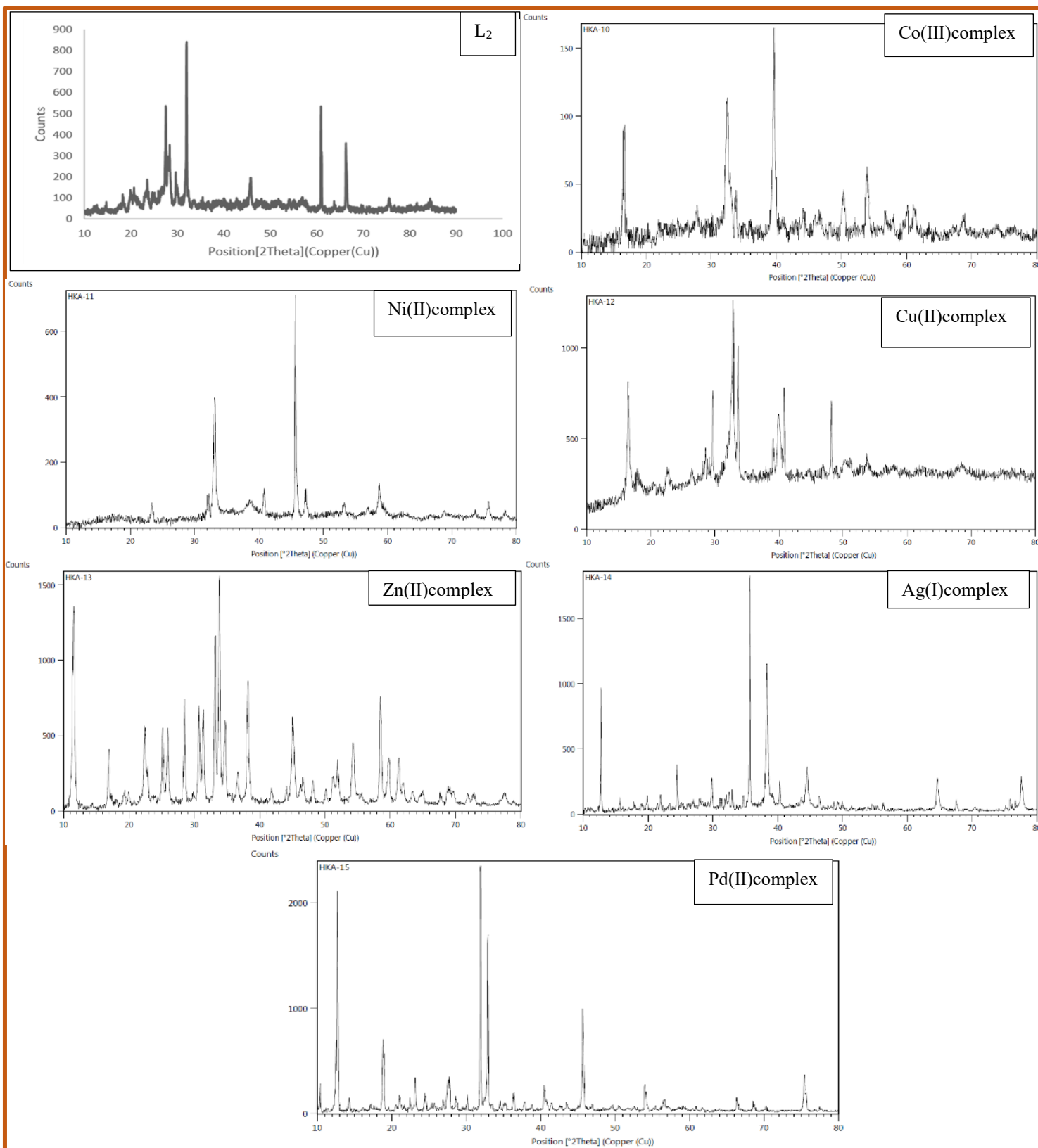
Compound	Pos. [°2 θ]	FWHM	d- spacing	Height [cts]	Rel. Int. [%]	Crystallite Size(nm)	avg (nm)	Lattice Strain
L ₁ H	26.022	0.23	3.42141	203	100.0	37.04	39.73	0.0043
	26.54	0.78	3.35589	671	85.75	10.93		0.0144
	27.537	0.12	3.23655	515	65.85	71.22		0.0021
[Co(L ₁) ₂]Cl.H ₂ O	32.9868	0.246	2.71547	136.34	100.00	35.19	50.9	0.0036
	39.5537	0.1476	2.27847	128.73	94.42	59.76		0.0018
	27.5843	0.1476	3.23379	103.34	75.79	57.91		0.0026
[Ni(L ₁) ₂] H ₂ O	32.9555	0.2952	2.71799	460.22	100.00	29.32	23.71	0.0044
	27.6632	0.3444	3.22475	288.98	62.79	24.82		0.0061
	13.7386	0.492	6.44571	197.84	42.99	16.99		0.0178
[Cu(L ₁) ₂] H ₂ O	38.2909	0.72	2.34871	31.83	100.00	12.2	46.08	0.0090
	64.8658	0.09	1.43629	10.94	34.38	109.2		0.0006
	30.54	0.51	2.92516	131	16.74	16.86		0.0082
[Zn(L ₁)Cl]. H ₂ O	17.4315	0.246	5.08759	236.16	100.00	34.14	45.27	0.0070
	30.181	0.1476	2.96122	217.75	92.2	58.25		0.0024
	27.6599	0.1968	3.22513	200.05	84.71	43.44		0.0035
[Ag(L ₁)H ₂ O]H ₂ O	28.436	0.1968	3.13943	492.88	100.00	43.51	55.69	0.0034
	32.2746	0.0984	2.77375	405.57	82.29	87.82		0.0015
	38.5345	0.246	2.33635	357.31	72.49	35.75		0.0031
[Au(L ₁)Cl]Cl.H ₂ O	22.2298	0.1968	3.99912	3312.85	100.0	42.98	40.90	0.0044
	16.4064	0.246	5.40309	1866.8	56.35	34.08		0.0074
	45.0413	0.1968	2.0128	1127.72	34.04	45.66		0.0021
[Pd(L ₁) Cl]	13.9909	0.1476	6.33001	3774.92	100.00	56.66	52.50	0.0052
	30.1593	0.1476	2.9633	1155.75	30.62	58.4		0.00239
	12.8258	0.1968	6.90233	1040.88	27.57	42.45		0.0076



شكل (3-43): اطياف حيود الاشعة السينية للبيكاند (L_1H) ومعقداته الفلزية المحضرة

جدول (27-3) يبين زوايا الحيود θ وقيم d spacing والشدة النسبية لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة .

Compound	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	d- spacing	Height [cts]	Rel. Int. [%]	Crystallite Size(nm)	avg (nm)	Lattice Strain
L_2H	31.93	0.178	2.80037	533	100.00	48.51	30.33	0.0027
	60.919	0.086	1.51954	506	95.06	11.96		0.0006
	27.46	0.28	3.24546	312	58.57	30.52		0.0050
$[Co(L_2)_2]Cl.H_2O$	39.6155	0.246	2.27505	116.98	100.00	35.87	37.88	0.0030
	32.4397	0.246	2.76001	94.52	80.8	35.14		0.0037
	16.5659	0.1968	5.35143	76.37	65.29	42.63		0.0059
$[Ni(L_2)_2] H_2O$	45.6491	0.1476	1.98741	637.64	100.0	61.02	43.02	0.0015
	33.1125	0.2952	2.70545	358.34	56.2	29.33		0.0043
	58.6905	0.246	1.57311	82.38	12.92	38.71		0.0019
$[Cu(L_2)_2] H_2O$	32.8388	0.1476	2.72737	982.19	100.0	58.62	50.49	0.0022
	33.6082	0.1476	2.66667	742.44	75.59	58.75		0.0021
	16.47	0.246	5.38236	557.6	56.77	34.1		0.0074
$[Zn(L_2)Cl]. H_2O$	33.8661	0.246	2.64696	1553.44	100.0	35.26	35.84	0.0035
	11.5626	0.2952	7.65339	1353.85	87.15	28.26		0.0127
	33.19	0.1968	2.69932	1143.67	73.62	44.01		0.0029
$[Ag(L_2)H_2O]H_2O$	35.6775	0.1968	2.51661	1802.44	100.0	44.31	45.54	0.0027
	38.3463	0.246	2.34738	1140.07	63.25	35.73		0.0031
	12.725	0.1476	6.95674	964.35	53.50	56.58		0.0058
$[Pd(L_2) Cl]$	31.9151	0.1476	2.80417	2454.12	100.0	58.48	67.33	0.0023
	12.7307	0.0984	6.95367	2091.96	85.24	84.89		0.0039
	32.9249	0.1476	2.72044	1704.38	69.45	58.64		0.0022



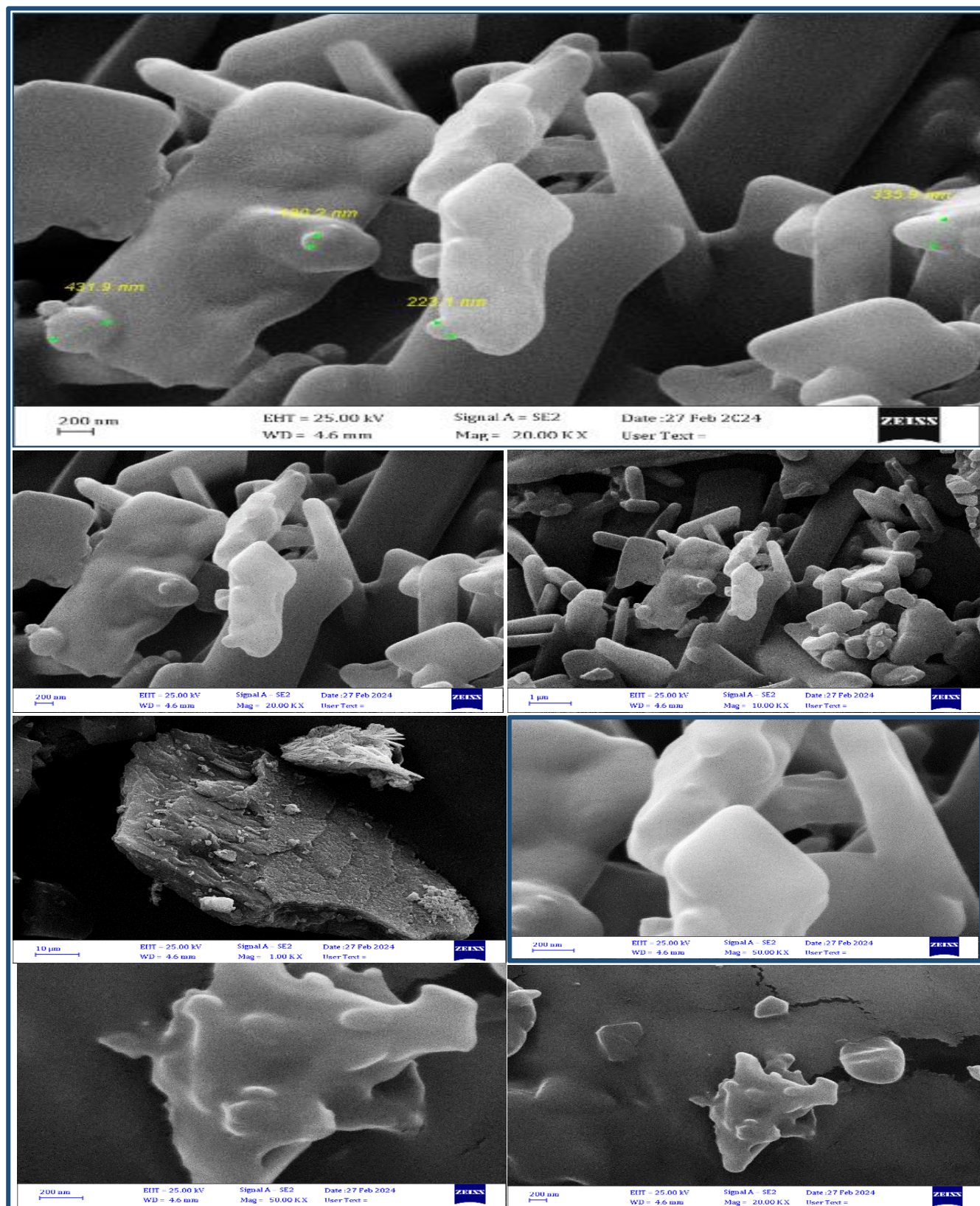
شكل(3-44): اطياف حيود الاشعة السينية لليكاند (L₂H) ومعقداته الفلزية المحضرة

13-3:- تحليل المجهر الإلكتروني الماسح في المجال المنبعث: FESEM

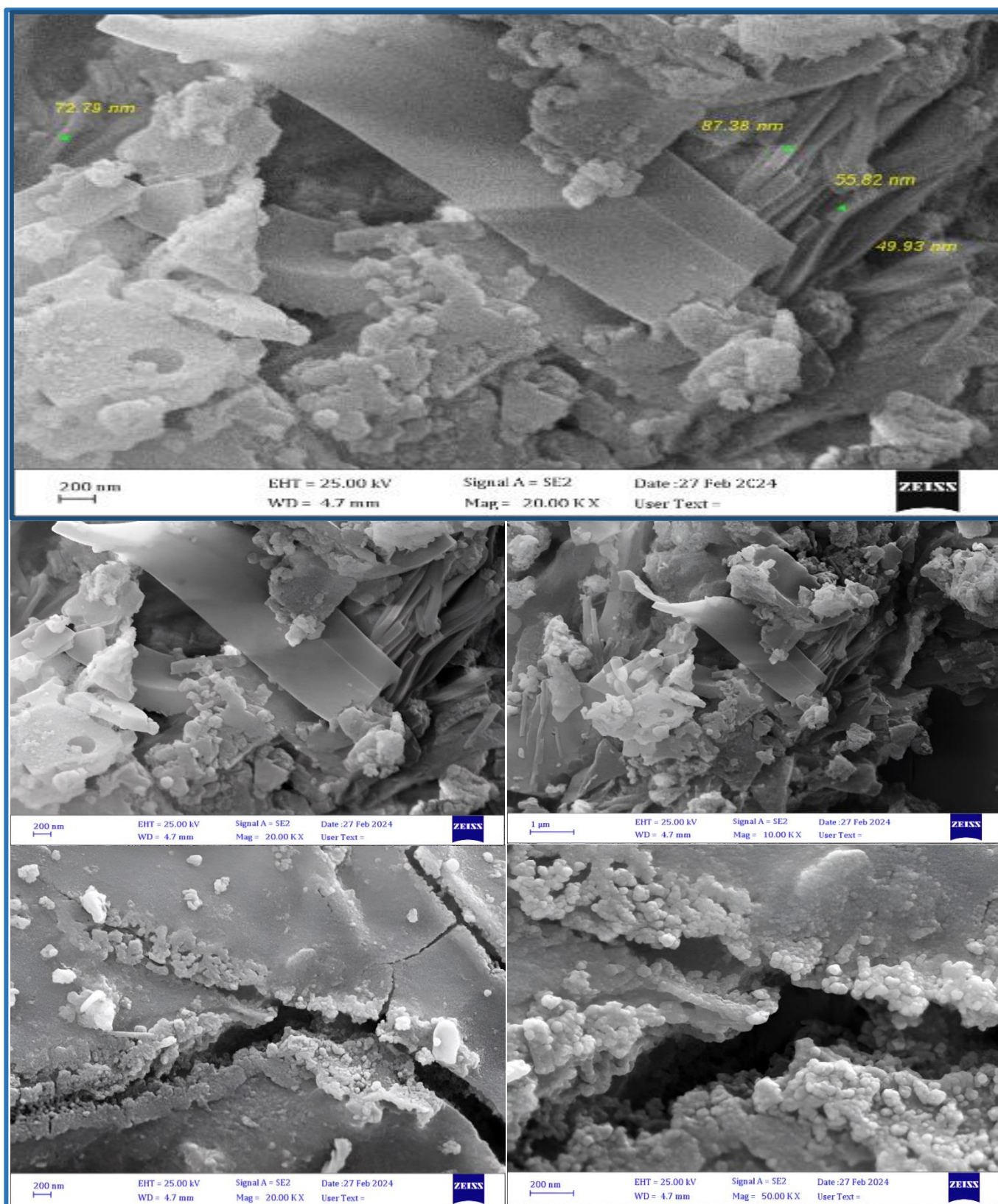
(Field- emission scanning electron microscope analysis)

تم دراسة خصائص سطح جسيمات الليكاند L_1H ومعداته الفلزية مع بعض من العناصر الانتقالية وهي الذهب (III) و البلاديوم (II)، بما في ذلك شكل وحجم الجسيمات والتجمعات، بالإضافة لتوزيع تلك الجسيمات باستخدام تقنية مجهر المسح الإلكتروني في مسافة المقطع العرضي $1.44 \mu m$ وفي قوة تكبير KX 100. Mag=100.

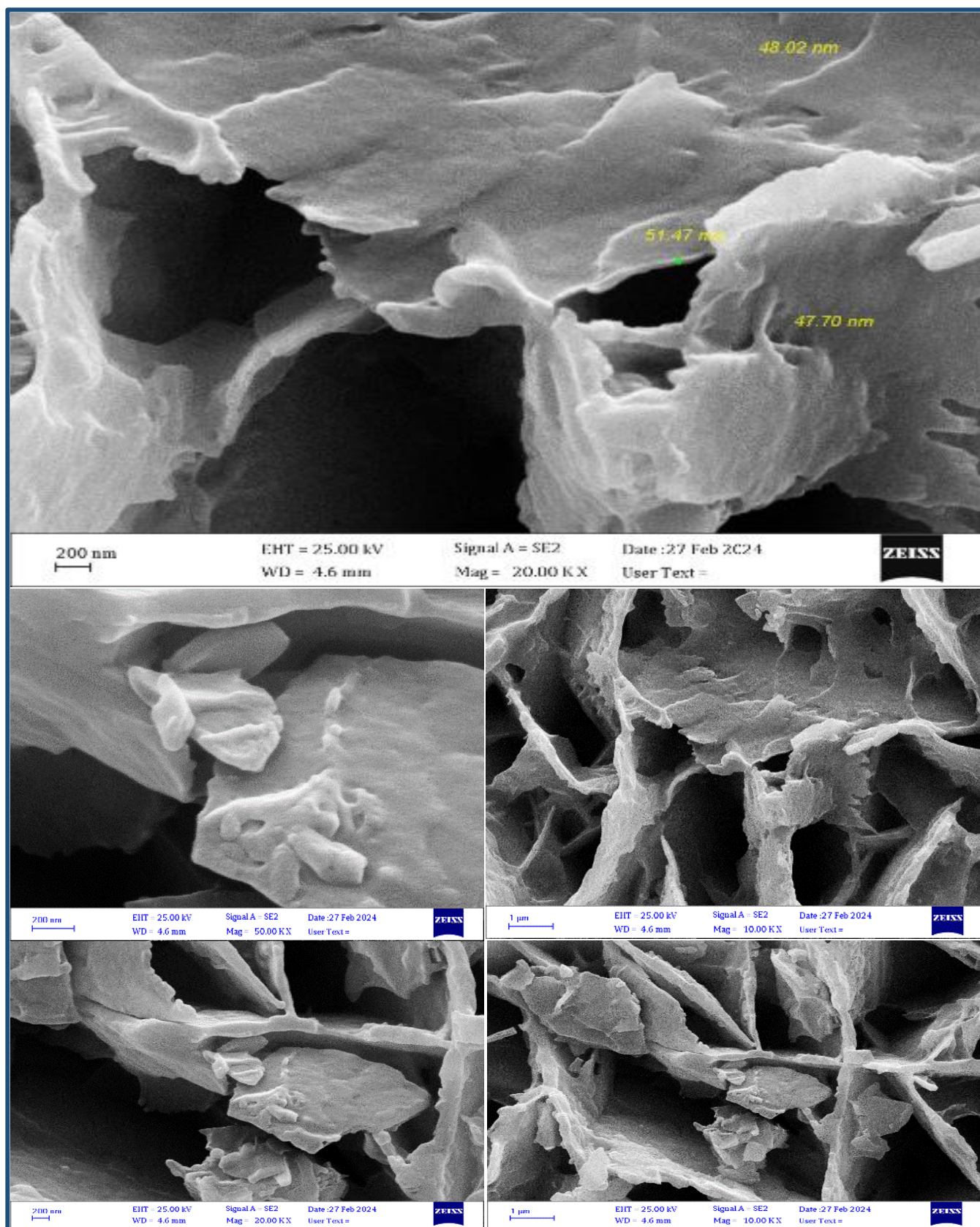
تُوضح صورة تحليل المجهر الإلكتروني الماسح في المجال المنبعث (FESEM) لليكاند (L_1H) الشكل (3-45) فانه يمتلك شكل ذات جسيمات بلورية غير متجانسة الشكل حيث يبلغ معدل حجم الجسيمات 292.7 نانومتر. إما صورة توضح تحليل (FESEM) لمعد الذهب (III)، شكل (3-46) فانه يمتلك شكل جسيمات بلورية غير متجانسة السطح ويبلغ معدل حجم الجسيمات 66.48 نانومتر. في حين توضح صورة تحليل (FESEM) لمعد البلاديوم (II)، شكل (3-47) فانه يظهر بشكل صفائح غير منتظمة بمعدل حجم جسيمات يبلغ 49.063 نانومتر. كما تم دراسة خصائص سطح جسيمات الليكاند L_2H ، ومعداته الفلزية مع بعض من العناصر الانتقالية وهي الفضة (I)، و البلاديوم (II). تُوضح صورة تحليل المجهر الإلكتروني الماسح في المجال المنبعث (FESEM) لليكاند (L_2H) الشكل (3-48) فانه يمتلك شكل جسيمات خيطية متكتله ويبلغ حجم الجسيمات بمعدل 53.75 نانومتر. بسبب عملية التكتل، مما يجعل من الصعب التخلص منها، بسبب استخدام درجات حرارية عالية لاكمال عملية نمو بلورات الليكاند ومعداته الفلزية التي تخضع للدراسة. [108] [109] إما الصورة توضح تحليل (FESEM) لمعد الفضة (I)، شكل (3-49) فانه يمتلك شكل جسيمات بلورية غير متجانسة بمعدل حجم جسيمات يبلغ 61.408 نانومتر. بينما توضح صورة تحليل (FESEM) لمعد البلاديوم (II)، شكل (3-50) يمتلك شكل جسيمات بلورية غير متجانسة السطح بمعدل حجم جسيمات يبلغ 23.67 نانومتر. وبذلك يتزايد السطح الفعال والذي يؤثر كميًا (Quanteitative effect) في انشاء مستويات طاقة جديدة لتحريك الإلكترونات. وهذه الميزة موجودة في الليكاند الثاني L_2H قيد للدراسة، وقد سمحت لنا بدراسة الليكاند L_1H والذهب (III) في مجال الطب، ومدى قدرة هذه المركبات على محاربة انواع مختلفة من السرطانات مثل سرطان الثدي MCF7. وسنوضح لاحقاً في دراستنا الحالية كيف يمكن استخدامها كدواء مضاد للسرطان.



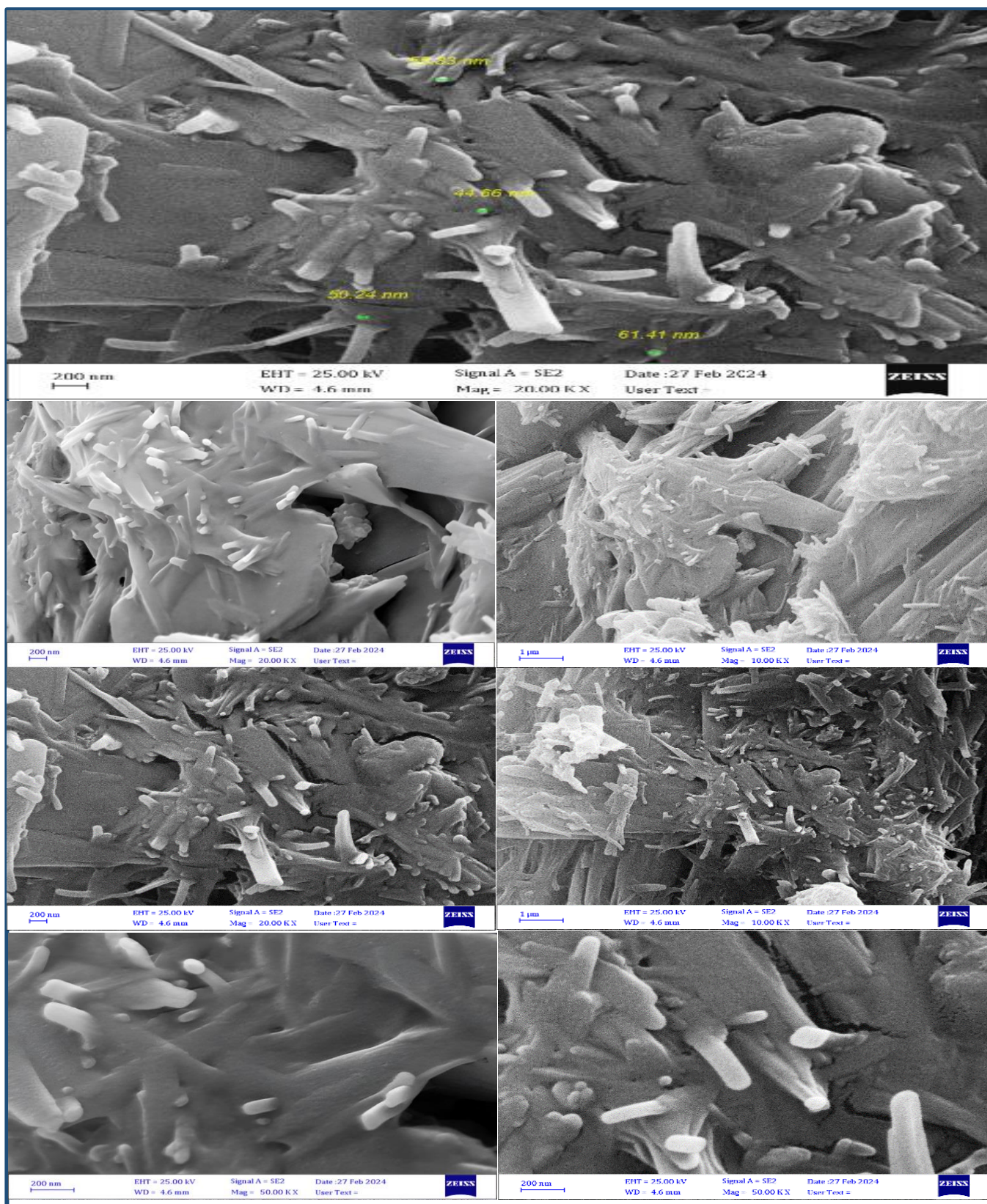
شكل (45-3) صورة FESEM لليكاند L_{1H}



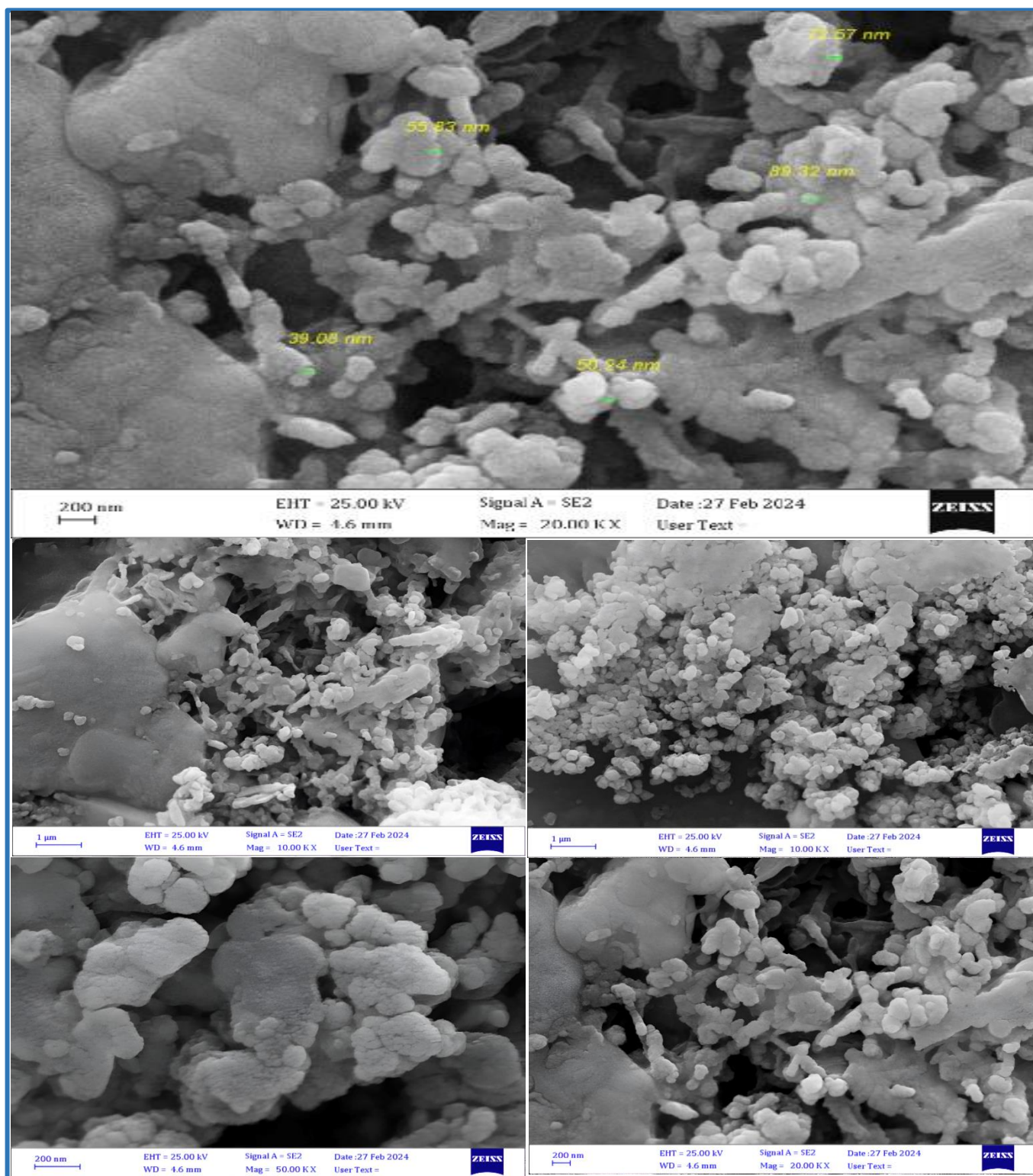
شكل (46-3) صورة FESEM لمعقد الذهب (III) مع الليكاند L_1H



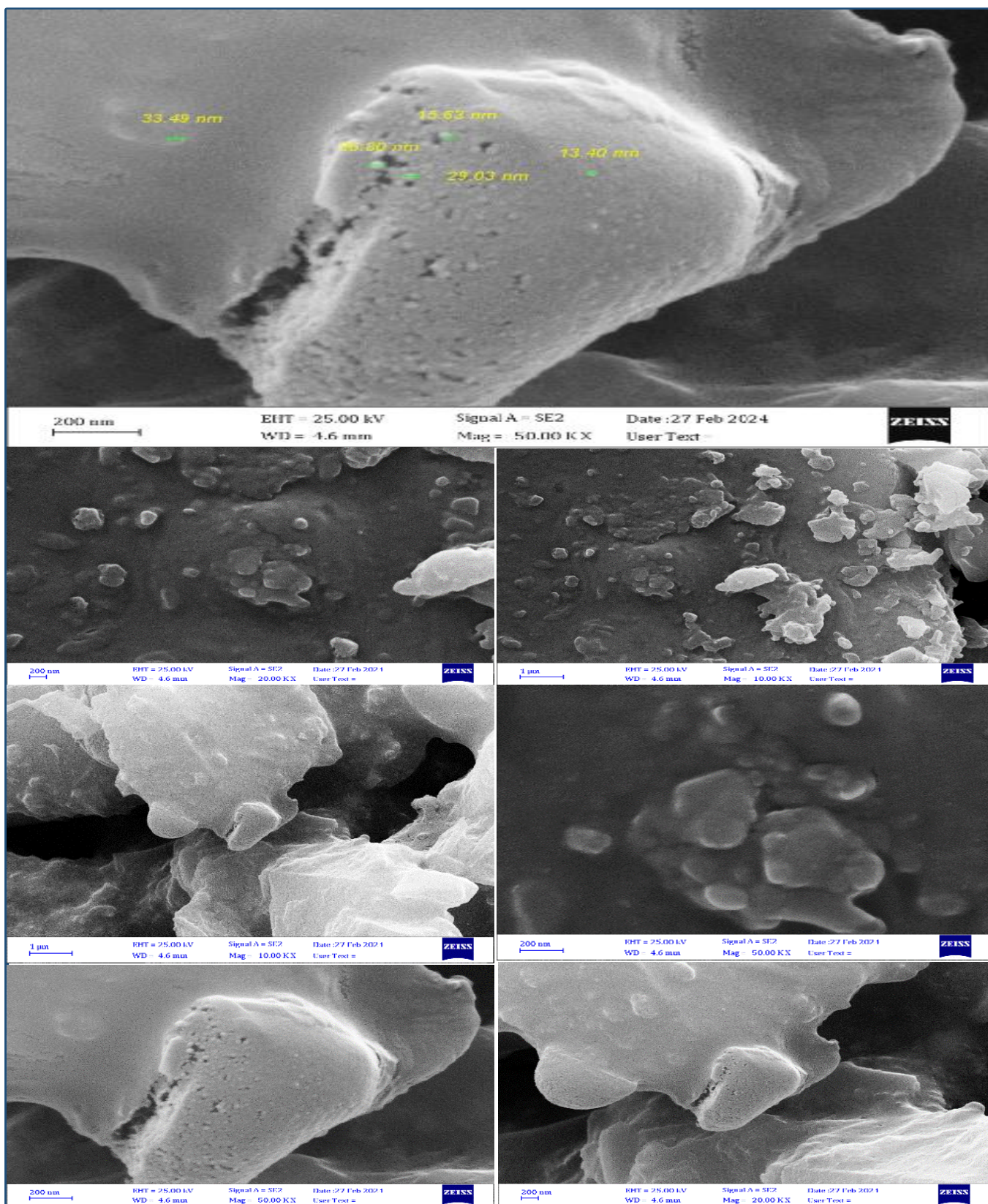
شكل (47-3) صورة FESEM لمعقد البلاديوم (II) مع الليكاند L_1H



شكل (48-3) صورة FESEM للبيكاند L_2H



شكل (3-49) صورة FESEM لمعقد الفضة (I) مع الليكاند L_2H



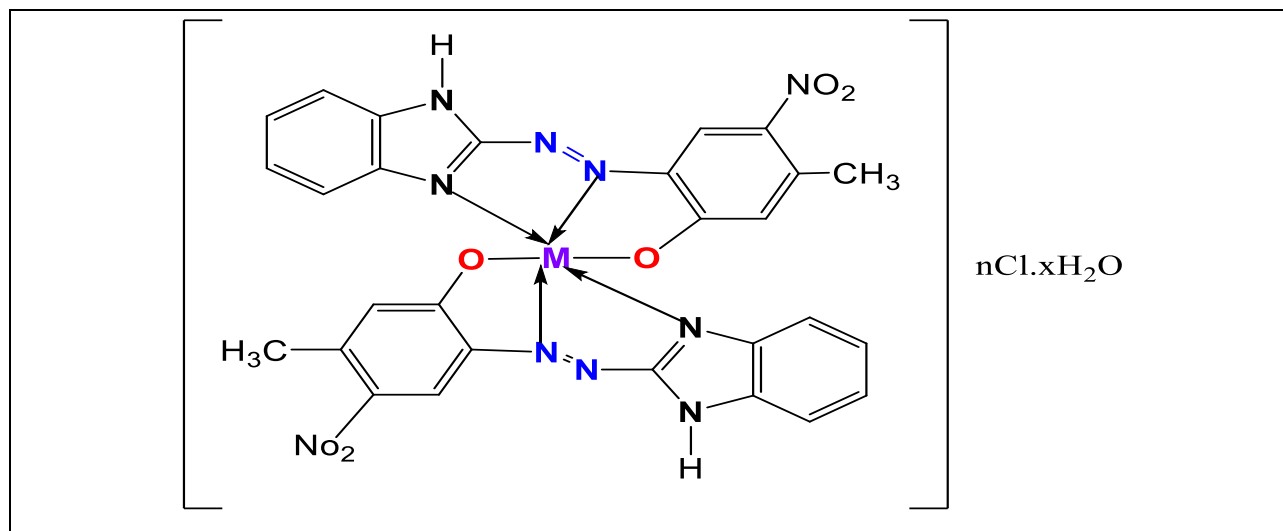
شكل (50-3) صورة FESEM لمعدن البلاديوم (II) مع الليكاند L₂H

14-3:- الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات والشكل الفراغي الأكثر استقراراً

Proposed Structural Formul of Complexes and the most stable geometric Shape

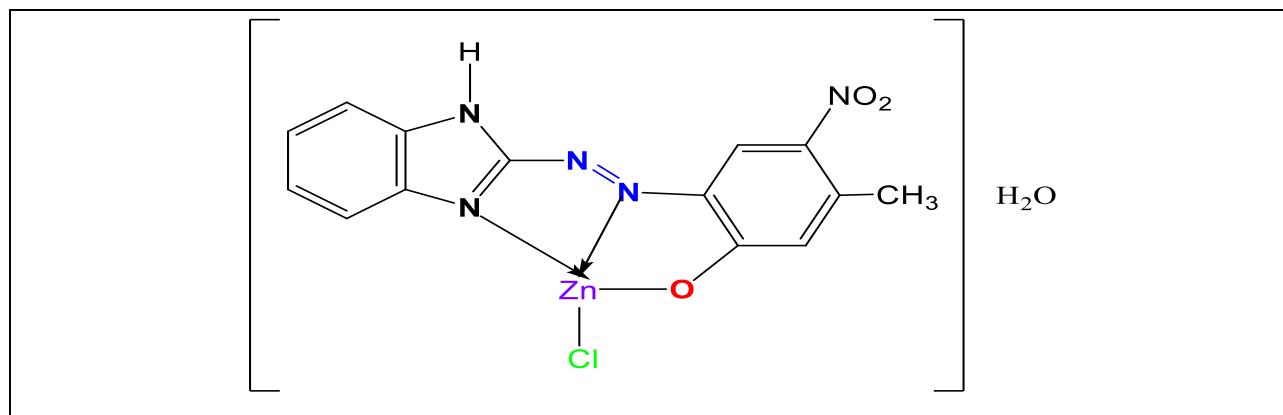
من خلال تحليل القياسات التشخيصية التي تم الحصول عليها من النسب المولية، وقياسات المغناطيسية، وقياسات المغناطيسية، وقياسات التوصيلية الكهربائية المولارية و قياسات اطياف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$, وقياسات الطيف الكتلي والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية ونتائج التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وكذلك التحليل الوزني الحراري (DTG, TGA) يمكن استنتاج ان ليكاندي الأزو (L_1H , L_2H) تظهر سلوكاً ثلاثي السن اثناء عملية التناسق. يتضمن التفاعل ذرة النتروجين في حلقة الأزو وذرة النتروجين لمجموعة جسر الأزو البعيدة عن حلقة الأزو ،جنباً الى جنب مع ذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل التي تشكل حلقتين مخلبتين بعد فقدان البروتون، مما يعزز استقرار المعقدات الفلزية المتكونة.

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في بحثنا هذا كما موضح في الجداول (2-3) و (3-3) و (3-3-22) و (23-3) فانها تشير الى ان العدد التناسقي للأيونات الفلزية الكوبالت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) التي تمت دراستها في معقداتها التناسقية للليكاندين (L_1H) و (L_2H) هو (6) وبذلك يكون الشكل الفضائي المقترح لهذا المعقدات ثماني السطوح. والعدد التناسقي لأيون الخارصين (II) وأيون الفضة (I) مساوٍ الى (4) للليكاندين (L_1H) و (L_2H) وبذلك يكون الشكل الفضائي المقترح لتلك المعقدات رباعي السطوح، وكان العدد التناسقي لأيون الذهب (III) هو (4) للليكاند (L_1H) والشكل الفراغي المقترح هو مربع مستوي واخيراً العدد التناسقي لأيون البلاديوم (II) هو (4) للليكاندين (L_2H), (L_1H) والشكل الفراغي المقترح هو مربع مستوي. الاشكال من (3-51) الى (3-59) الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات الفلزية التي تم دراستها

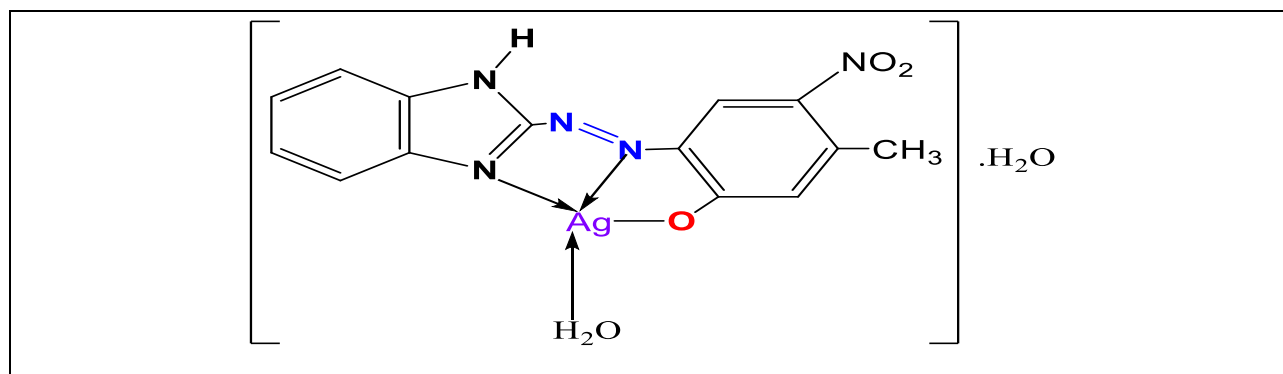


شكل (51-3) الشكل الفراغي المقترح لمعقدات الكوبالت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) مع الليكاند L_1H حيث ان

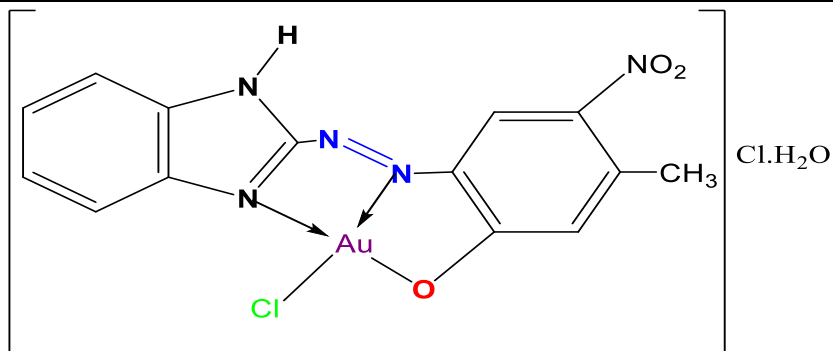
$\text{M}=\text{Co(III)}, n=1, \dots, x=1$, $\text{M}=\text{Ni(II)}, n=0, \dots, x=1$, $\text{M}=\text{Cu(II)}, n=0, \dots, x=1$



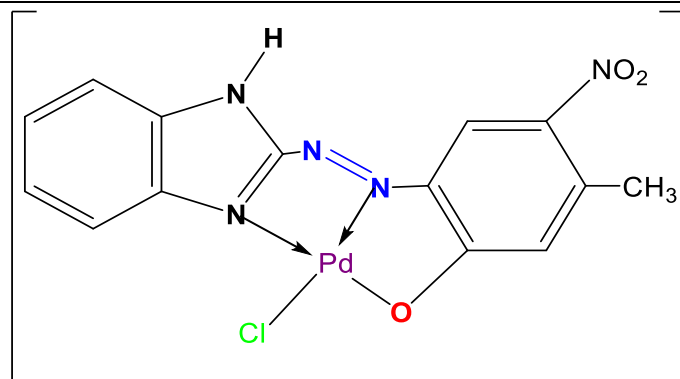
شكل (52-3) الشكل الفراغي المقترح لمعقد الخارصين (II) مع ليكاند L_1H



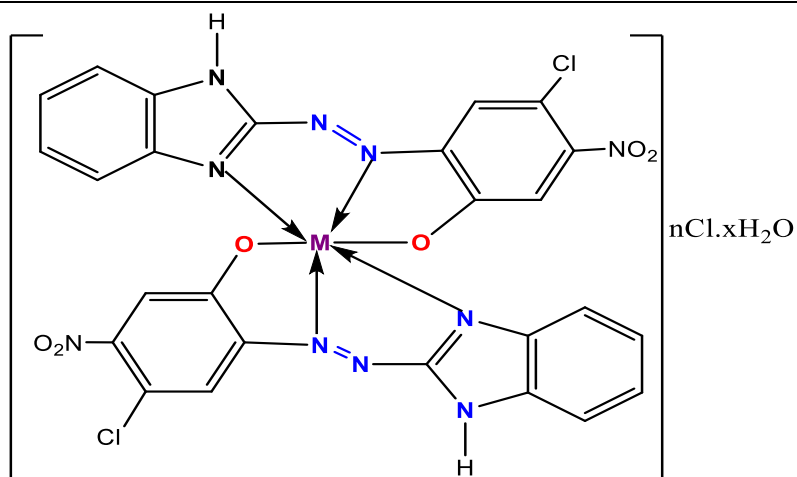
شكل (53-3) الشكل الفراغي المقترح لمعقد الفضة (I) مع ليكاند L_1H



شكل (3-54) الشكل الفراغي المقترح لمعقد الذهب (III) مع ليكاند L_1H

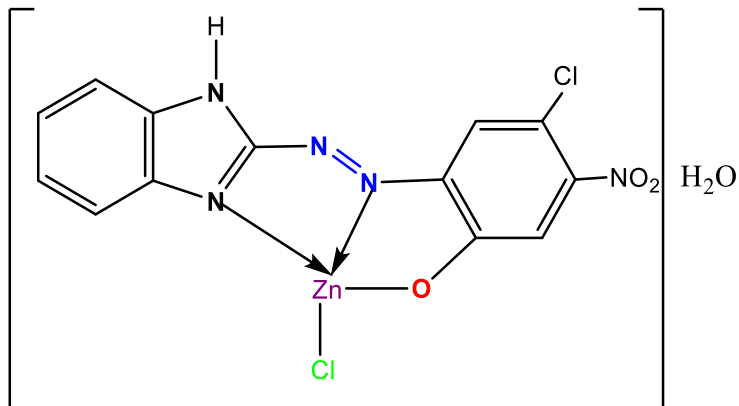


شكل (3-55) الشكل الفراغي المقترح لمعقد البلاتينيوم (II) مع ليكاند L_1H

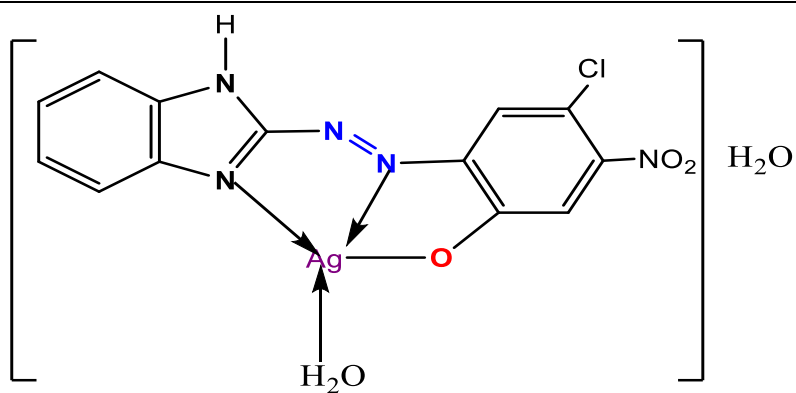


شكل (3-56) الشكل الفراغي المقترح لمعقدات الكوبالت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) مع الليكاند L_2H حيث ان

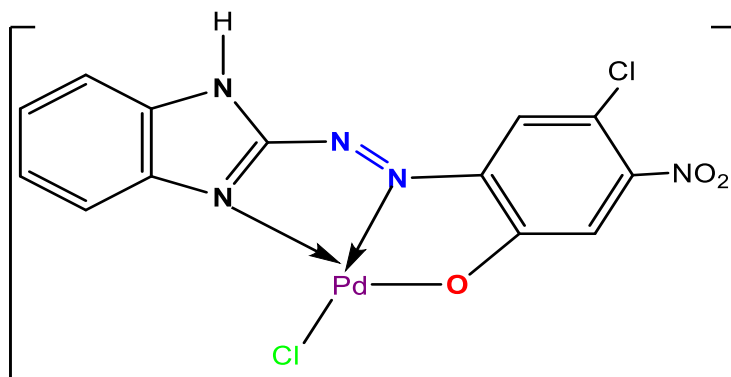
$M=Co(III), n=1, \dots, x=1$, $M=Ni(II), n=0, \dots, x=1$, $M=Cu(II), n=0 \dots x=1$:



شكل (57-3) الشكل الفراغي المقترح لمعقد الخارصين (II) مع ليكاند L_2H



شكل (58-3) الشكل الفراغي المقترح لمعقد الفضة (I) مع ليكاند L_2H



شكل (59-3) الشكل الفراغي المقترح لمعقد البالاديوم (II) مع ليكاند L_2H

الفصل الرابع

الفعالية الحيوية

chapter Four

Biological activity

1-4:- الفعالية الحيوية:

Bioactivity

تمت دراسة فعالية الليكاند (L_1H) الي تم تحضيره ومعقداته الفلزية مع أيونات الكوبلت ثلاثي التكافؤ والنيكل ثنائي التكافؤ والنحاس ثنائي التكافؤ والخاصين ثنائي التكافؤ و الفضة أحادية التكافؤ والذهب ثلاثي التكافؤ والبلاديوم ثنائي التكافؤ . كذلك تمت دراسة فعالية الليكاند (L_2H) الي تم تحضيره ومعقداته الفلزية مع أيونات الكوبلت ثلاثي التكافؤ والنيكل ثنائي التكافؤ والنحاس ثنائي التكافؤ والخاصين ثنائي التكافؤ و الفضة أحادي التكافؤ والبلاديوم ثنائي التكافؤ. تضمنت الدراسة اسخدام نوعين من البكتريا المرضية النوع الأول هو **Staphylococcus** تمثل بكتريا موجبة صبغة كرام Gram positive Bacteria ، والنوع الثاني هو **Escherichia coli** هذه تمثل بكتريا سالبة صبغة كرام Gram Negative Bacteria .

وإستخدام نوعين من الفطريات المرضية ، النوع الاول هو **Aspergillus Niger** والنوع الثاني **Candida** لمعرفة التأثير التثبيطي لهذه المركبات على نمو هذه الأحياء.

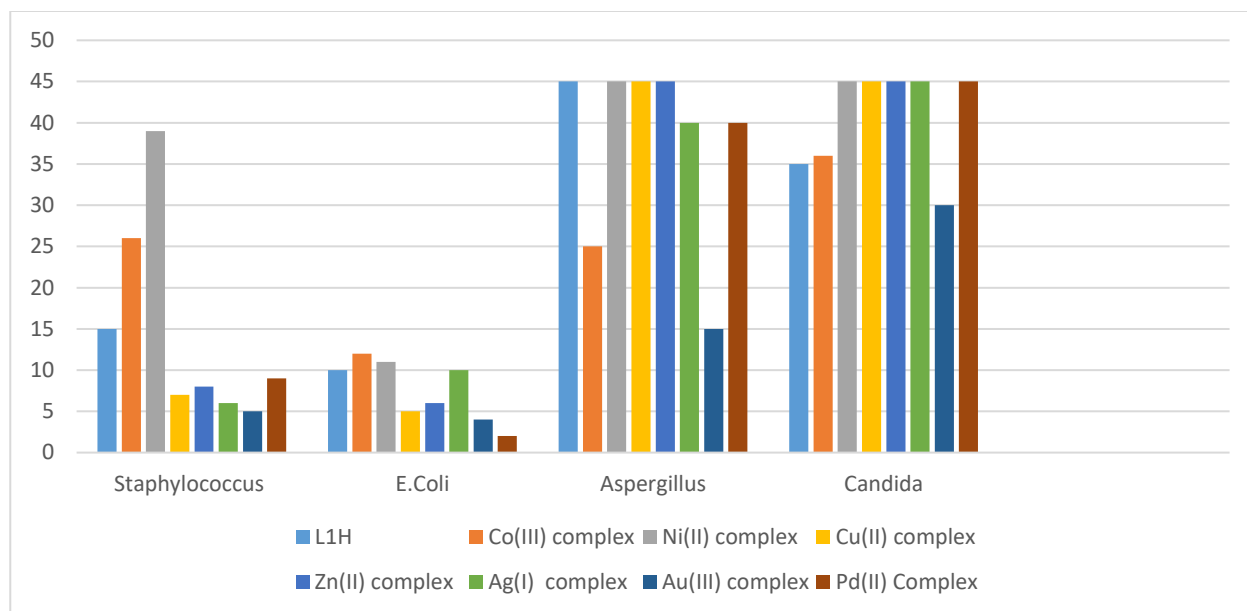
وضحت النتائج المدرجة في الجدول (1-4) والمبينة في الأشكال (1-4) و (3-4) و (5-4) و (7-4) التأثير الحيوي لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية الذائبة بمذيب DMSO على أنواع البكتريا والفطريات . كما اوضحت النتائج المدرجة في الجدول (2-4) والمبينة في الأشكال (2-4) و (4-4) و (6-4) و (8-4) التأثير الحيوي لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية الذائبة بمذيب DMSO على أنواع البكتريا والفطريات .

جدول (1-4) التأثير الحيوي لليكاند L_1H ومعقداته الفلزية قيد الدراسة الذائبة بمذيب DMSO على انواع البكتريا والفطريات .

Anti- fungal activity			Anti- bacterial activity	
Compound	Candida	Aspergillus	E.Coli	Staphylococcus
L_1H	+++	+++	++	+++
Co(III) complex	+++	+++	+++	+++
Ni(II) complex	+++	+++	++	+++
Cu(II) complex	+++	+++	+	+
Zn(II)complex	+++	+++	+	+
Ag(I)complex	+++	+++	++	+
Au(III)complex	+++	+++	+	+
Pd(II)Complex	+++	+++	+	++

(منطقة التثبيط) < 12 ملم - نشط عالي (+++), (منطقة- التثبيط)= 9-12 ملم- نشط متوسط (++), (منطقة- التثبيط)

= 6-9 ملم نشط قليلاً (+), غير نشط (-).



شكل (1-4) التأثير الحيوي لليكاند L_1H ومعقدات الفلزات المراد دراسته مع العناصر بتركيز 1×10^{-4} مولارية مع صنفين من بكتريا *Staphylococcus* و *Escherichia coli* وصنفين من فطريات

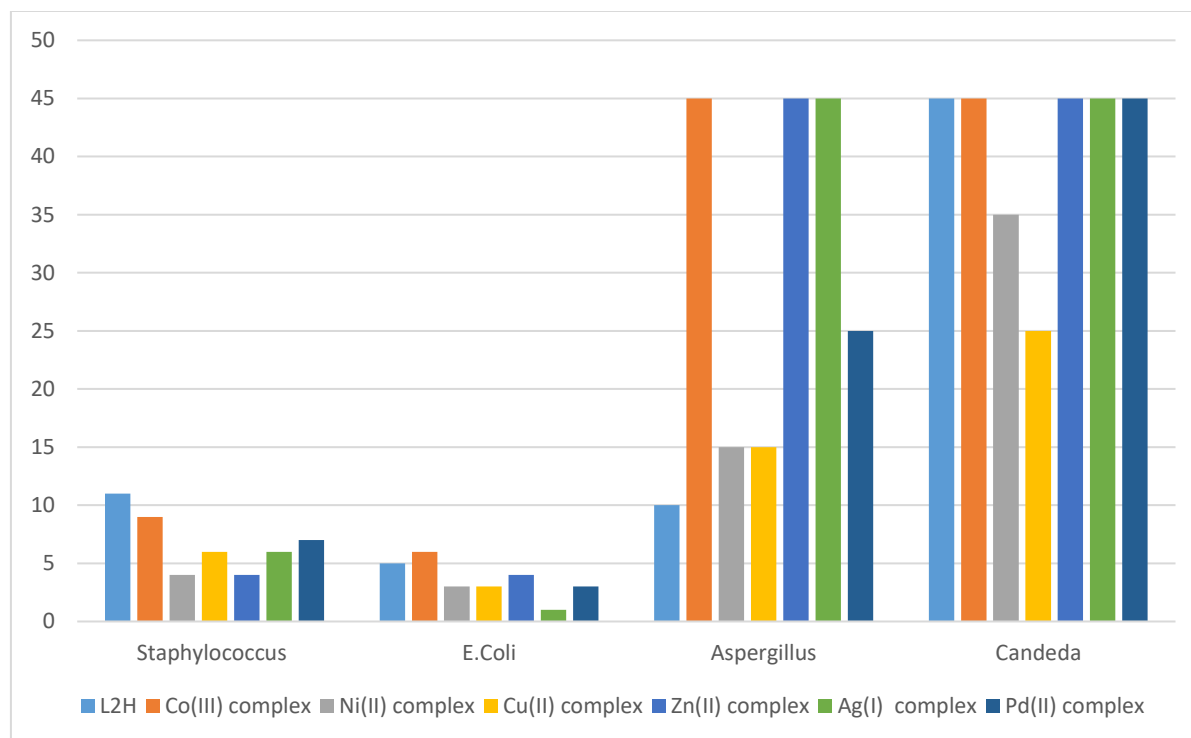
Candida و *spergillus Niger*.

جدول (2-4) التأثير الحيوي لليكاند L_2H ومعقدات الفلزات قيد الدراسة الذائبة بمذيب DMSO على نوعين من البكتريا ونوعين من الفطريات .

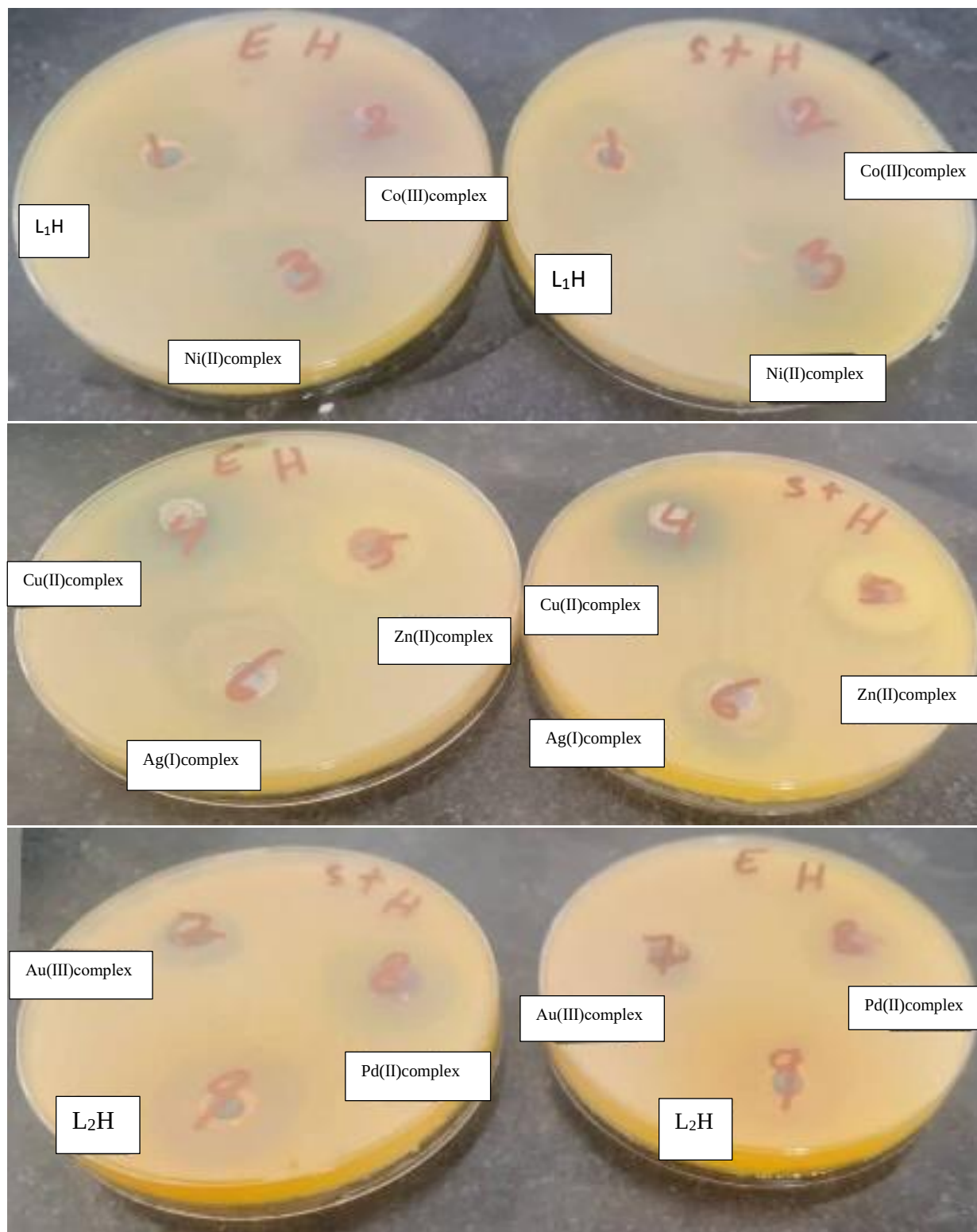
Anti- fungal activity			Anti- bacterial activity	
Compound	Candeda	Aspergillus	E.Coli	Streptococcus
L_2H	+++	+++	+	++
Co(III)complex	+++	+++	+	+
Ni(II) complex	+++	+++	+	+
Cu(II) complex	+++	+++	+	+
Zn(II)complex	+++	+++	+	+
Ag(I)complex	+++	+++	+	+
Pd(II)complex	+++	+++	+	+

(منطقة التثبيط) < 12 ملم – نشط عالي (+++), (منطقة التثبيط) = 9-12 ملم نشط متوسط (++), (منطقة التثبيط)

= 6-9 ملم نشط قليلاً (+), غير نشط (-).

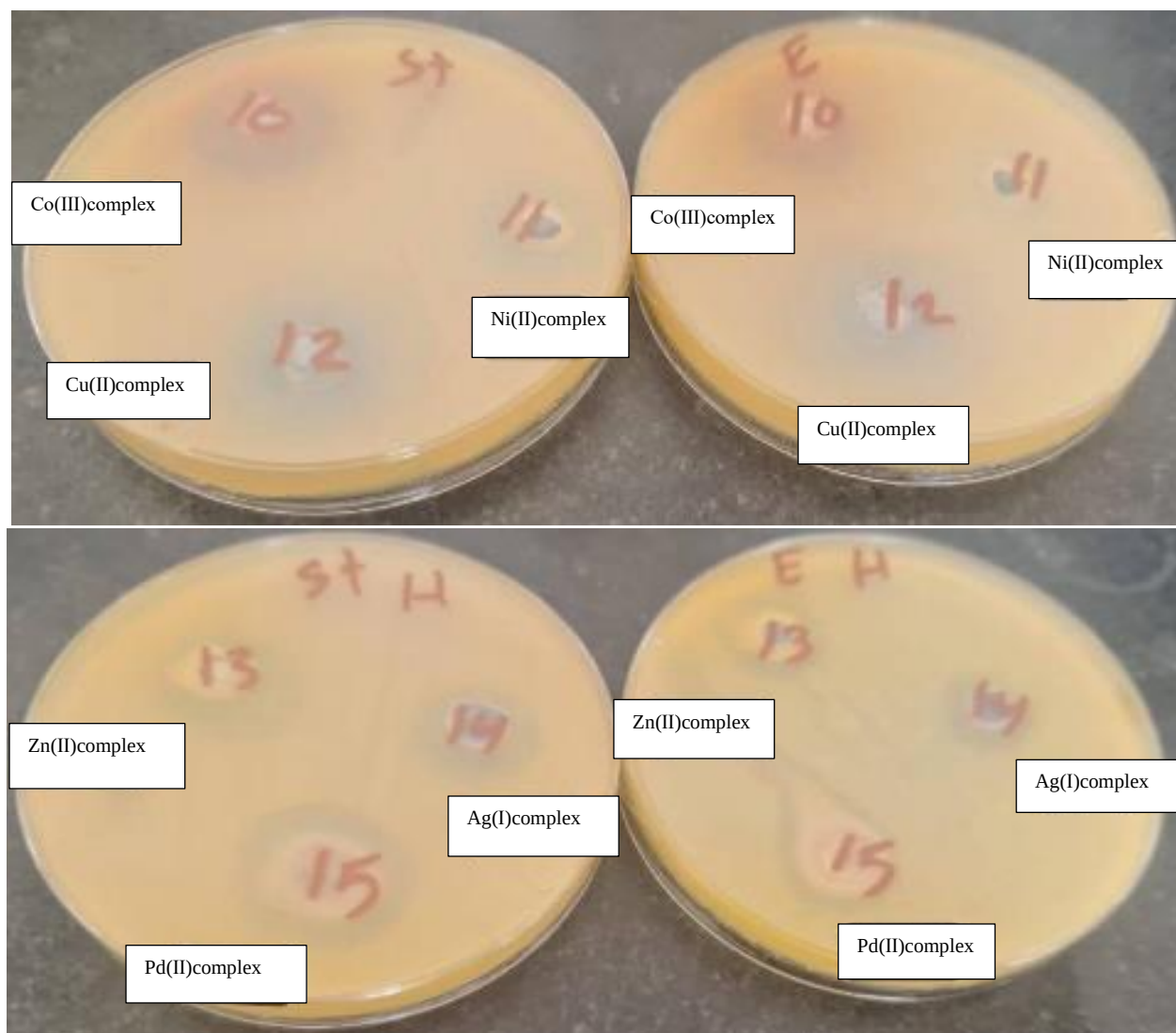


شكل (2-4) التأثير الحيوي لليكاند L_2H ومعقداته الفلزية المراد دراسته مع العناصر بتركيز 1×10^{-4} مولارية مع صنفين من بكتريا *Staphylococcus* و *Escherichia coli* وصنفين من فطريات *Aspergillus Niger* و *Candida*.

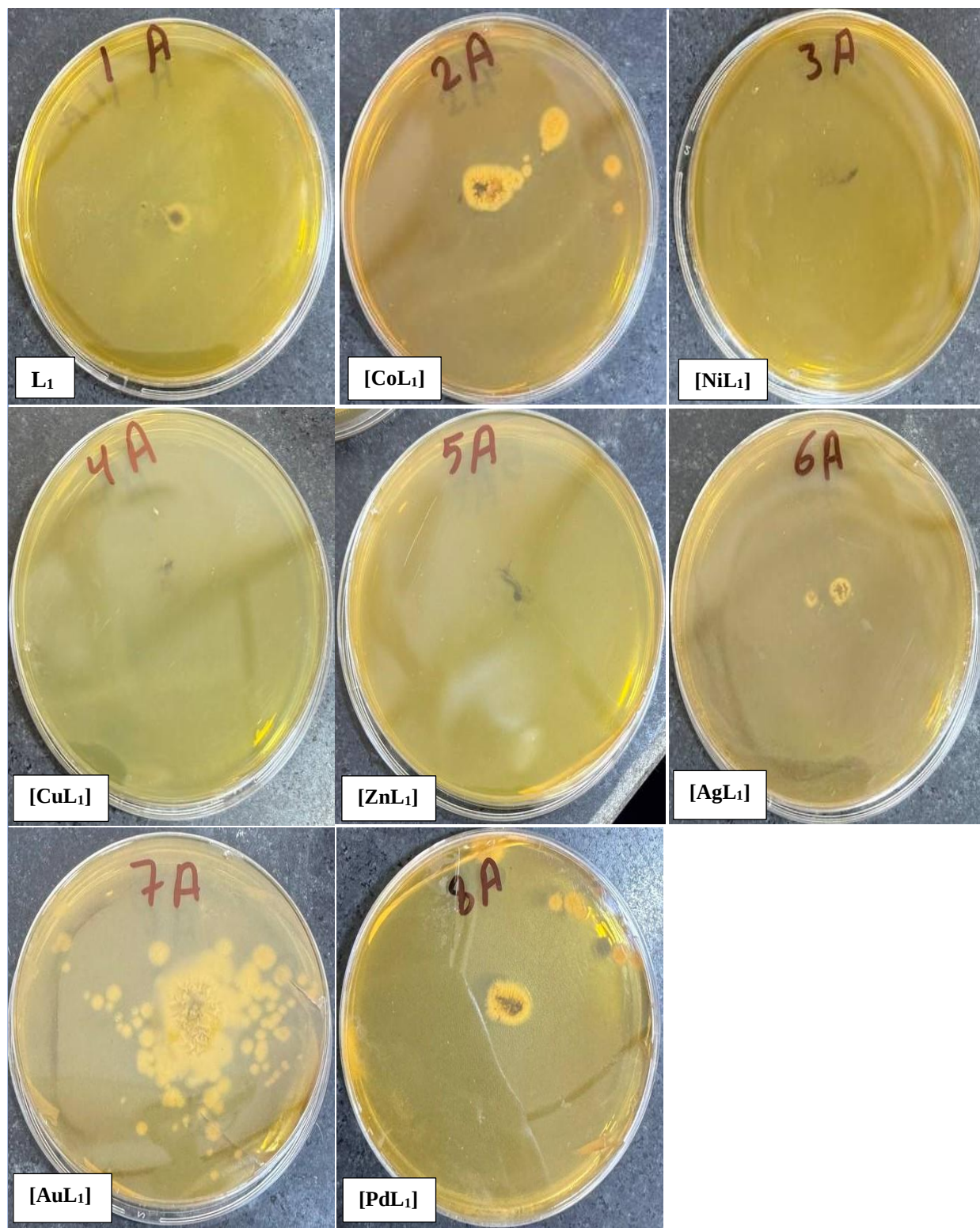


شكل (3-4) تأثير الليكاندين L_1H , L_2H ومعقداتهم $Co(III)$ و $Ni(II)$ و $Cu(II)$ و $Zn(II)$ و $Ag(I)$ و $Au(III)$ و $Pd(II)$

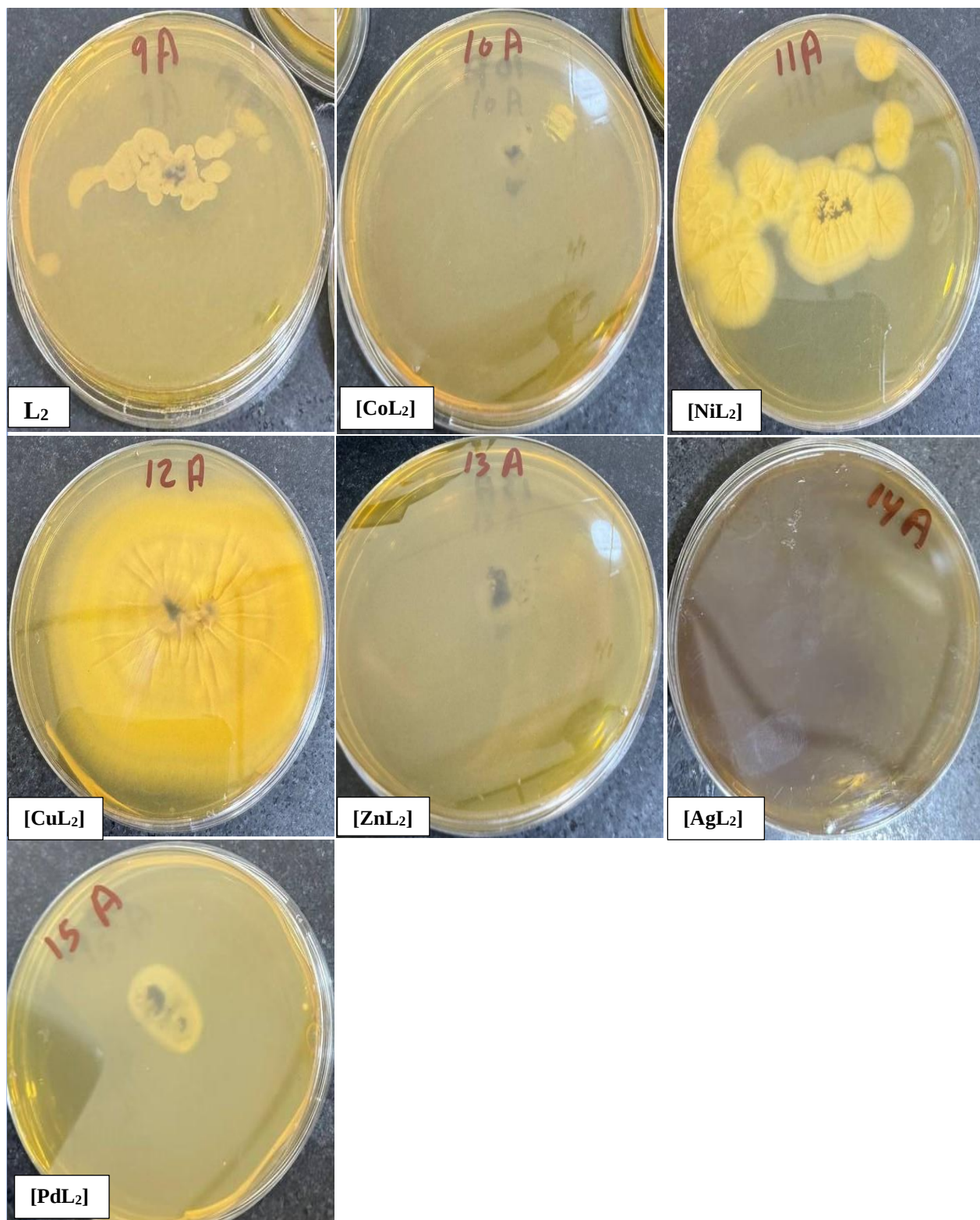
التي تم تحضيرها على البكتريا *Escherichia coli* و *Staphylococcus*



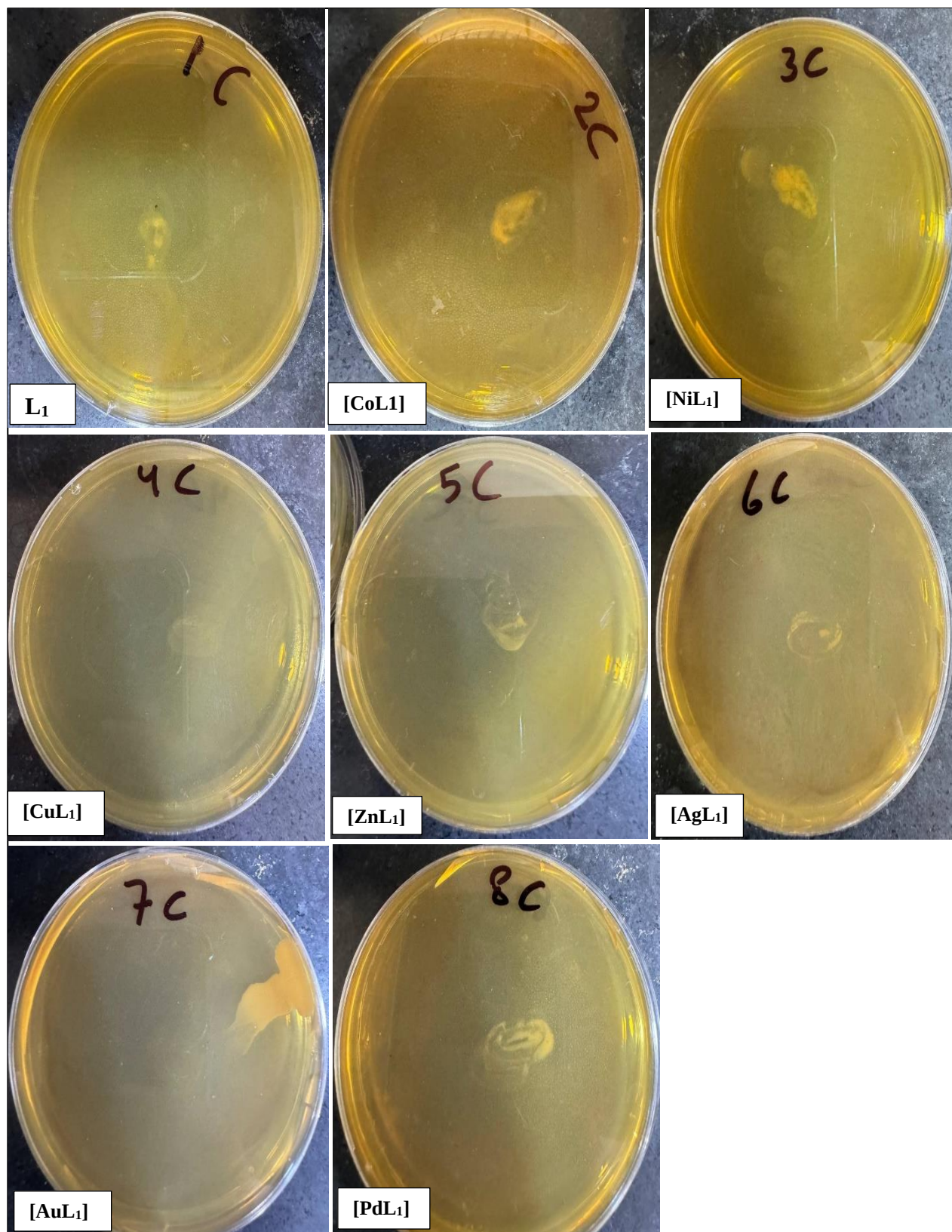
شكل (4-4) تأثير الليكاند L_2H ومعقداته هم $Co(III)$ و $Ni(II)$ و $Cu(II)$ و $Zn(II)$ و $Ag(I)$ و $Pd(II)$ التي تم تحضيرها على البكتريا *Escherichia coli* و *Staphylococcus*



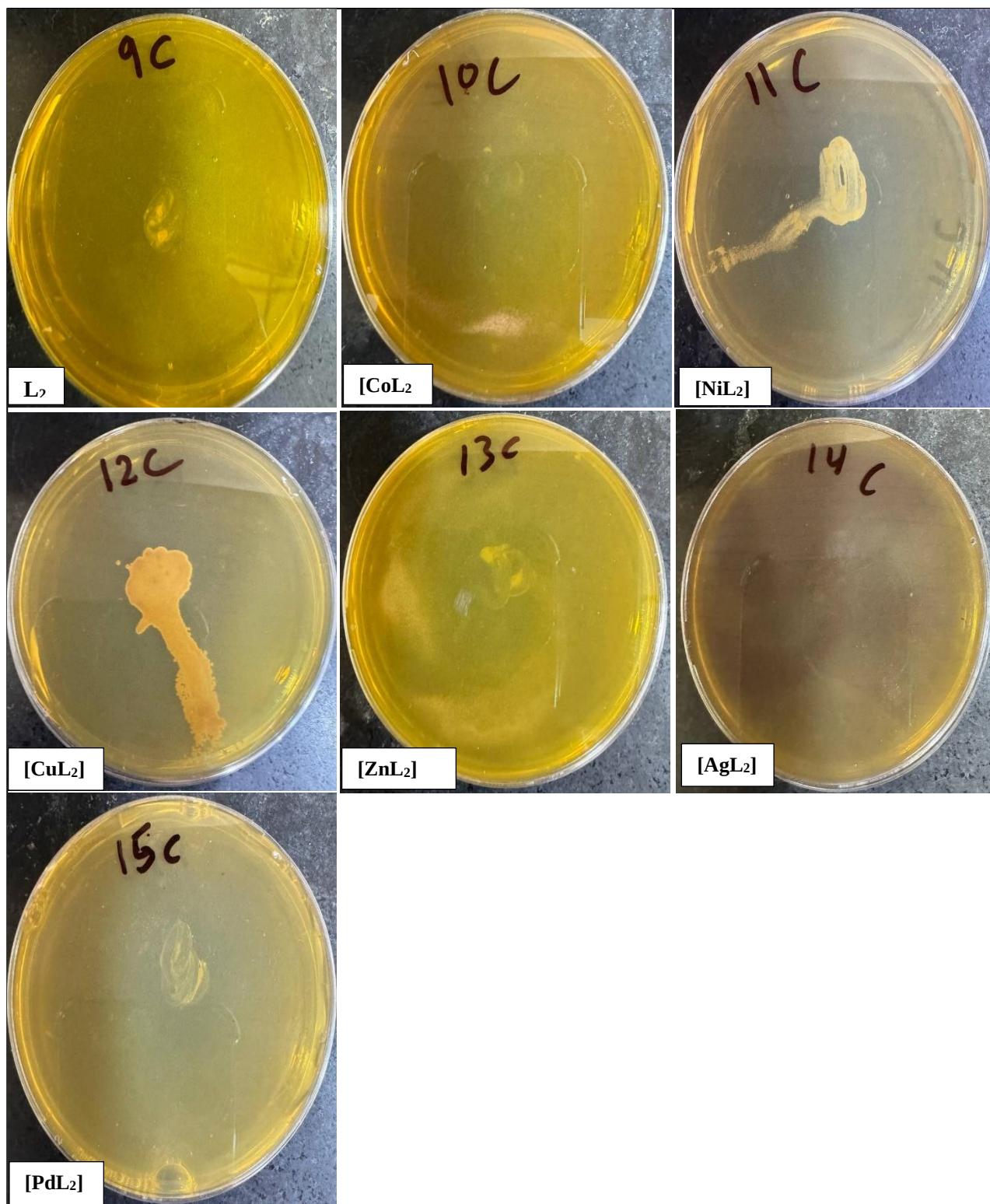
شكل (4-5) تأثير الليكاند L_1H ومعقداته المحضره على الفطريات نوع *Aspergillus Niger*



شكل (6-4) تأثير الليكاند L_2H ومعقداته المحضره على الفطريات نوع *Aspergillus Niger*



شكل (7-4) تأثير الليكاند L₁H ومعقداته المحضره على الفطريات نوع *Candida*



شكل (8-4) تأثير الليكاند L₂H ومعقداته المحضره على الفطريات نوع *Candida*

2-4:- اختبار فحوصات السمية-الخلوية باستعمال طريقة MTT

Testing cytotoxicity tests using the MTT method

في هذه الدراسة, تم استخدام خط الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF-7، سيتم اجراء تحليل متعمق فيما يتعلق بتأثير بعض المواد المحضرة التي يتم تقييمها على الخلايا السرطانية ، تضمن الاختبار MTT تقييم الحيوية الخلوية. حيث كشفت النتائج ان طبيعة وفعالية المركب المحضر BIDAMeNP يلعبان دوراً في تحديد معدل تثبيط الخلايا , والذي يتأثر في الغالب بالتركيزات والمتغيرات الأخرى . يشار الى هذه الظاهرة عادةً بالاعتماد على الجرعة (Dose dependent)، وهو ما اتفق عليه الكثير من الباحثين [183] [185] [184].

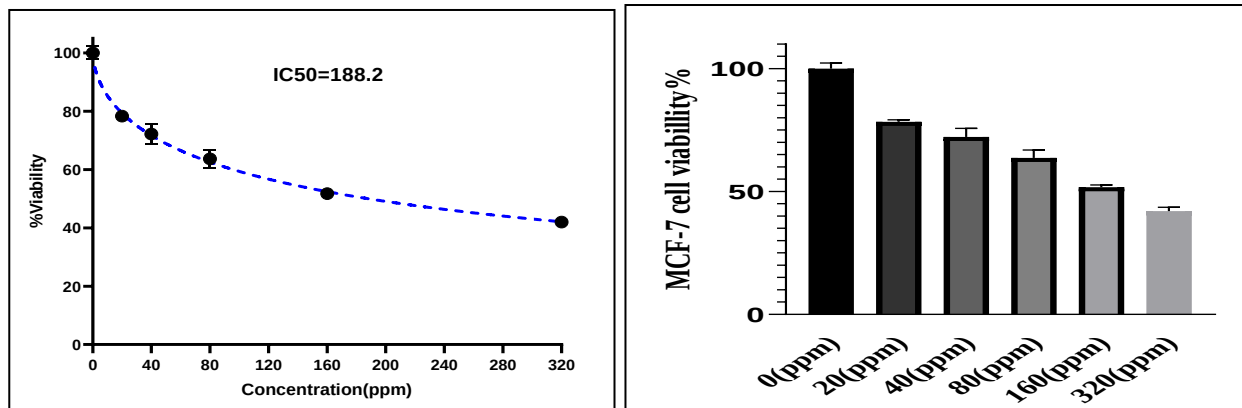
1-2-4:- تأثير الليكاند L₁H على علمية النمو لخط الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7

يوضح الجدول (3-4) والشكل (4-9) تأثير الليكاند L₁H على عملية انتشار خطوط خلايا سرطان الثدي MCF7. حيث اظهر الفحص ان افضل نسبة للتثبيط هي عند التركيز $320 \mu\text{g.mL}^{-1}$ حيث بلغت نسبة المتبقي من الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7 هو $41.98392 \mu\text{g/ml}$.

الجدول (3-4) تأثير الليكاند L₁H على الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7 من خلال مقايصة

MTT عند 37°C لمدة 24 ساعة

Cons. ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	L ₁ H (BIDAMeNP)	
	Mean %	Std error
0	100	2.21834
20	78.3312	0.84428
40	72.2026	3.44701
80	63.6977	3.14269
160	51.7428	0.91345
320	41.9839	1.57685
IC ₅₀ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	188.2	



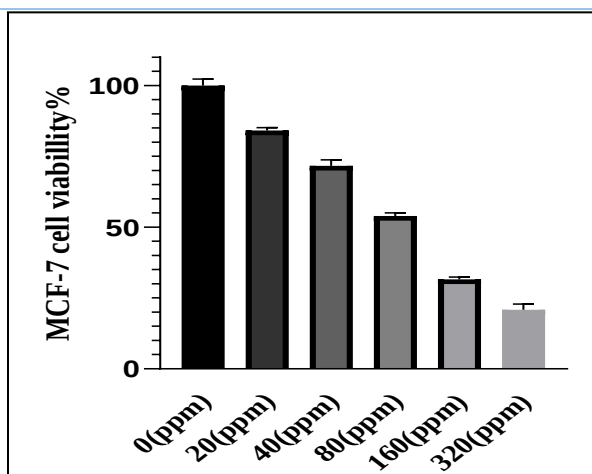
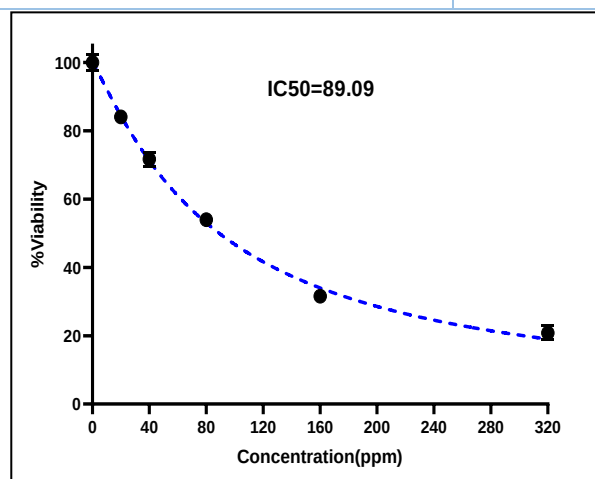
شكل (4-9) نسبة الخلايا المثبطة عند التراكيز المختلفة لخلايا الخط الخلوي لسرطان الثديي MCF7 لليكاند L_1H من خلال النتائج التي تم الحصول عليها حيث بلغ التركيز المثبط النصفى (Inhibition Concentration Fifty) IC50 ضمن هذا التركيز يتم قتل ما يقارب 50% من الخلايا السرطانية [186] أي نصف الخلايا السرطانية بسبب تفاعل الليكاند L_1H مع خط خلايا سرطان الثديي MCF7 هو 188.2 $\mu g.mL^{-1}$.

2-2-4- تأثير Au(III) -complex على علمية النمو لخط الخلايا السرطانية لسرطان الثديي MCF7

يوضح الجدول (4-4) والشكل (4-10) تأثير Au(III) -complex على عملية انتشار خطوط خلايا سرطان الثديي MCF7 باستخدام اختبار MTT، من خلال النتائج التي تم الحصول عليها، حيث أظهر المركب نتائج واعدة بشكل خاص. تم تحديد قيم التركيز النصف المثبط (Inhibition Concentration Fifty) IC50 على أنها 89.09ppm، مما يشير إلى فعاليته في تثبيط تكاثر الخلايا السرطانية. على وجه الخصوص، أظهر المركب التثبيط الأكثر أهمية، مع أعلى نسبة تثبيط ملحوظة عند أعلى تركيز تم اختباره 320 $\mu g.mL^{-1}$ ، مما أدى إلى أن نسبة المتبقي من الخلايا السرطانية لسرطان الثديي قدره 20.81029%. تؤكد هذه النتائج على إمكانات معقد Au(III) كعامل قوي مضاد للسرطان. الأهم من ذلك، أن الفعالية القوية لمعقد Au(III) كما يتضح من تثبيطه الملحوظ لنمو خلايا سرطان الثديي MCF7، تسلط الضوء على المعقد قيد الدراسة بمزيد من الاستكشاف في علاج سرطان الثديي MCF7. تساهم هذه النتائج في مجموعة الأبحاث المتزايدة حول المركبات الطبيعية كعوامل محتملة مضادة للسرطان وتؤكد على أهمية دراسة آليات عملها وإمكاناتها العلاجية. هناك ما يبرر إجراء مزيد من الدراسات بما في ذلك التجارب على الجسم الحي والتجارب السريرية للتحقق من صحة هذه النتائج وتحديد الأهمية السريرية لمعقد Au(III) في علاج سرطان الثديي.

الجدول (4-4) تأثير لمعقد Au(III) على الخلايا السرطانية لسرطان الثدي MCF7 من خلال مقايسة MTT عند 37°C لمدة 24 ساعة.

Cons. ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Au(III) complex	
	Mean %	Std error
0	100	2.21834
20	84.09	1.02779
40	71.672	2.03674
80	53.9743	1.07747
160	31.5531	0.8248
320	20.8103	2.06794
IC ₅₀ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	89.09	



شكل (4-10) نسبة الخلايا المثبطة عند التراكيز المختلفة لخلايا الخط الخلوي لسرطان الثدي MCF7 لمعقد Au(III)

4-3:- اختبار نتائج DPPH للجذور الحرة

Testing DPPH results for free radicals

اشارة نتائج تقييم النشاط المضاد للأكسدة الى ان بعض المركبات المحضرة تظهر خصائص مضادة للاكسدة مقارنة بمضادات الاكسدة القياسية مثل (حامض الاسكوربيك) فيتامين C والتي تستخدم كنقطة مرجعية بحثية لامكاناتها المضادة للاكسدة من خلال تقنية الجذور الحرة المستقرة ، لاثبات فعالية هذه المركبات كمضادات للاكسدة , تم استخدام تركيزات مختلفة تتراوح $50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ - $400 \mu\text{g.mL}^{-1}$ كما موضح في الجدول (4-5).

جدول (4-5) فعالية الليكاندين L1H و L2H التي تم تحضيرهم وبعض معقداتهم الفلزية كمضادات للجذور الحرة (DPPH).

Compund	IC50	Inhibition%							
		50 µg/ml	100 µg/ml	150 µg/ml	200 µg/ml	250 µg/ml	300 µg/ml	350 µg/ml	400 µg/ml
L ₁ H	3.86	1.085	0.956	0.937	0.928	0.903	0.85	0.838	0.831
[Au(L ₁)Cl]Cl.H ₂ O	1.31	3.257	2.264	2.191	2.123	2.066	1.899	1.626	1.356
[Pd(L ₁)Cl]	1.99	1.207	0.928	0.932	0.902	0.871	0.798	0.729	0.664
L ₂ H	3.75	0.89	0.885	0.874	0.855	0.857	0.85	0.845	0.84
[Ag(L ₂)H ₂ O] H ₂ O	3.2	1.342	1.298	1.292	1.282	1.264	1.232	1.187	1.127
[Pd(L ₂)Cl]	1.9	0.946	0.849	0.826	0.783	0.701	0.648	0.518	0.45
Ascorbic acid	0.377715	1.059	0.101	0.101	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

الاستنتاجات

والنوصيات

*Conclusions and
recommendations*

الاستنتاجات:

Conclusions

من خلال دراستنا لليكاندي الأزو (L_1H) و (L_2H) ومعداتها الفلزية مع الايونات الفلزية قيد الدراسة توصلنا للنقاط التالية:

1- بلغت النسبة المولية (ايون: ليكاند) (2:1) لكل من معقدات الكوبلت (III) والنيكل (II) والنحاس (II) بينما النسبة المولية (فلز : ليكاند) بلغت (1:1) للخارصين (II) والفضة (I) والذهب (III) و البلاديوم (II) مع كل من ليكاندي الأزو L_1H و L_2H حيث امتلكت المعقدات التي تم تحضيرها قيد الدراسة صفات غير أيونية ما عدا معقدات الذهب (III) و النحاس (II) التي امتلكت صفات أيونية وهي مطابقة للنتائج المستحصلة من دراسة المعقدات في الحالة الصلبة.

2- تشير النتائج الى ان الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات الفلزية التي هي قيد الدراسة، سلوك ليكاندات الأزو L_1H و L_2H بصيغة ليكاندات ثلاثية السن عند حدوث عملية التناسق بينها وبينت الايونات الفلزية مما يؤدي الى تكوين حلقتين خماسية و سداسية وبالتالي تعزيز استقرار المعقدات الفلزية التي تم تحضيرها. 3- اظهرت المعقدات الفلزية الصلبة التي تم تحضيرها قيد الدراسة في هذا البحث لليكاندين الأزو L_1H و L_2H مقاومة استثنائية للعوامل البيئية مثل الرطوبة والضوء والحرارة الى جانب اظهار درجات انصهار مرتفعة. تشير هذه الخصائص الى مستوى ملحوظ من الاستقرار كيميائياً وحرارياً كما تؤكد نتائجه الانحلال الحراري الحراري الوزني TGA .

4- من خلال استخدام تحليل حيود الاشعة السينية تم تحديد ان ليكاندي الأزو L_1H و L_2H مع معقداتها الفلزية التي تم تحضيرها قيد الدراسة، و L_2H اظهرت انظمة بلورية متميزة تتميز بنسب بلورية متفاوتة، بالإضافة لذلك ان ليكاندي الأزو L_1H و L_2H مع معقداتها الفلزية تمتلك حجم حبيبات اقل من 100 نانومتر، تضعهم هذه النتيجة ضمن المدى النانوي فحسب بل تساهم ايضاً في تطوير تقييمات المسح ضمن عالم النانو وحسب نتائج دراسة FESEM المجهر الالكتروني السابقة التي اجريت في المجهر الالكتروني الماسح بالمجال المنبعث .

5- صورة FESEM المجهر الالكتروني الماسح في المجال المنبعث بينت توحيد اسطح بعض ليكاندي الأزو L_1H و L_2H مع معقداتهم الفلزية التي تم تحضيرها قيد الدراسة . علاوة عن ذلك، اظهر ليكاندي الأزو ومعقداتهم الفلزية حجم حبيبي اقل من 100 نانومتر، مما يشير الى وجودهما ضمن المديات النانوية، تعزز هذه السمة الخاصة اهمية تطبيقها في كل من المجال الطبي والمجال الصناعي.

6- اتضح من خلال دراسة الفحوصات السمية لليكاند الأزو L_1H ومعقد الذهب (III) $[Au(L_1)Cl]Cl \cdot H_2O$ على خلايا بشرية مصابة بسرطان الثدي MCF7. وجود انتقائية عالية نسبياً يقتل الخلايا السرطانية حيث

- كان التركيز المثبط النصفى IC_{50} لليكاند L_1H يساوي $188.2\mu g/ml$ مما يشير الى نقص بالاختيارية من ناحية اخرى معقد الذهب (III) $[Au(L_1)Cl]Cl.H_2O$ كان التركيز المثبط النصفى IC_{50} له يساوي $89.09\mu g/ml$ وقد فعالية افضل في تثبيط نمو الخلايا السرطانية MCF7 مما يشير الى امكانية استخدام معقد الذهب (III) $[Au(L_1)Cl]Cl.H_2O$ كمرشح لعلاج سرطان الثدي MCF7 بشكل واعد.
- 7- اظهرت الدراسة فعالية ليكاندي الأزو L_1H و L_2H ومعقداتهم الفلزية قيد الدراسة على نوعين من البكتريا المرضية احدهما Staphylococcus (الموجبة لصبغة الكرام) والاخرى Escherichia (السالبة لصبغة الكرام) بالاضافة الى نوعين من الفطريات احدهما Aspergillus Niger والاخرى Candida المسببة للأمراض الشائعة، مستويات متفاوتة من الفعالية تعزى ذلك الى انعكاس تأثير ادخال الفلز في اختلاف الفعالية لليكاندات الأزو قيد الدراسة.
- 8- اظهرت المعقدات $[Au(L_1)Cl]Cl.H_2O$ و $[Ag(L_1)H_2O] H_2O$ فعالية جيدة ضد الجذور الحرة حيث سجلت معدلات تثبيط قدرها $1.356\% \mu g/ml$ و $1.127\% \mu g/ml$ على التوالي وكانت لهما قيمة التركيز المثبط النصفى قريبة من التركيز المثبط النصفى لحامض الاسكوربيك.

التوصيات

Recommendations

بالاعتماد على ما تقدم من الاستنتاجات يمكن اقتراح التوصيات التالية:-

- 1- إمكانية إجراء دراسة هذين الليكاندين L_1H و L_2H في مجال الكيمياء التحليلية لغرض التحديد الطيفي أو لعزل الأيونات التي تنتمي إلى العناصر قيد الدراسة والأيونات الفلزية الأخرى بشرط أن تمتلك القدرة على إنشاء معقدات مذبذبة ملونة مع ليكاندي الأزو L_1H و L_2H قيد الدراسة.
- 2- إجراء فحص دقيق وشامل لهذه الليكاندات ومعقداتهم الفلزية على خطوط الخلايا الأورام السرطانية الأخرى مع التركيز بشكل خاص على الليكاند L_1H ومعقد الذهب (III) نظراً لدورهم المهم في تثبيط الخلايا السرطانية كما موثق في الأدبيات حول هذا الموضوع.
- 3- نظراً للنشاط الحيوي الذي أظهرته هذه الليكاندات ومعقداتهم الفلزية قيد الدراسة، ينصح بالخوض في تحليل شامل للنشاط الحيوي الذي تظهره المركبات التي تم تحضيرها تجاه أنواع مختلفة من البكتيريا المرضية والفطريات المرضية. يعتبر هذا الاستكشاف ضرورياً بسبب التطبيق المحتمل لهذا المركبات في المجال الصيدلاني.
- 4- بناءً على النتائج الواعدة يُنصح بات تركيز الدراسات القادمة على تعزيز المركبات $[Au(L_1)C]Cl.H_2O$ و $[Ag(L_1)H_2O]H_2O$ كمضادات للأكسدة لتعزيز فعاليتها وقدرتها يمكن أن تتضمن هذه المساعي تغيير التراكيب الكيميائي لهذه المركبات على مكافحة الجذور الحرة بشكل أكثر فعالية وتعزيز فعاليتها والتأكد من الجرعات المناسبة للاستخدام الآمن.
- 5- دراسة التأثير الصبغي للمركبات المحضرة على أنواع مختلفة من الأصباغ ومدى ثباتيتها عليها.

المصادر

REFERENCES

REFERENCE

- [1] E. Constable, "What's in a Name?—A Short History of Coordination Chemistry from Then to Now," *Chemistry (Easton)*, vol. 1, no. 1, pp. 126–163, Aug. 2019, doi: 10.3390/chemistry1010010.
- [2] I. Kostova, "Therapeutic and Diagnostic Agents based on Bioactive Endogenous and Exogenous Coordination Compounds," *Curr. Med. Chem.*, vol. 31, no. 3, pp. 358–386, Jan. 2024, doi: 10.2174/0929867330666230321110018.
- [3] J. Malinowski, D. Zych, D. Jacewicz, B. Gawdzik, and J. Drzeżdżon, "Application of Coordination Compounds with Transition Metal Ions in the Chemical Industry—A Review," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, no. 15, p. 5443, Jul. 2020, doi: 10.3390/ijms21155443.
- [4] F. Cimpoesu and M. Ferbinteanu, "Coordination Bonding: Electronic Structure and Properties," in *Structural Chemistry*, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 503–612. doi: 10.1007/978-3-319-55875-2_6.
- [5] G. Ambrosi *et al.*, "A family of polyamino phenolic macrocyclic ligands. Acid–base and coordination properties towards Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 362, no. 10, pp. 3709–3714, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.ica.2009.04.027.
- [6] S. Rampino, "Application: donation and backdonation in coordination chemistry," in *Chemistry at the Frontier with Physics and Computer Science*, Elsevier, 2022, pp. 175–189. doi: 10.1016/B978-0-32-390865-8.00026-X.
- [7] G. A. Lawrance, *Introduction to coordination chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [8] Y. Ali, S. A. Hamid, and U. Rashid, "Biomedical Applications of Aromatic Azo Compounds," *Mini-Reviews Med. Chem.*, vol. 18, no. 18, pp. 1548–1558, Oct. 2018, doi: 10.2174/1389557518666180524113111.

- [9] J. H. -, A. A. -, S. K. -, A. P. S. -, and A. K. -, “Study on Benzimidazole: A Comprehensive Review,” *Int. J. Multidiscip. Res.*, vol. 5, no. 2, Apr. 2023, doi: 10.36948/ijfmr.2023.v05i02.1931.
- [10] S. Sharma, M. Gupta, M. Gupta, and J. K. Sahu, “Significance of Benzimidazole analogues for the creation of novel molecules in drug discovery,” *Curr. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 27–44, 2023, doi: 10.5267/j.ccl.2022.9.008.
- [11] A. S. Kazachenko *et al.*, “A Comprehensive Study of N-Butyl-1H-Benzimidazole,” *Molecules*, vol. 27, no. 22, p. 7864, Nov. 2022, doi: 10.3390/molecules27227864.
- [12] C. Luo *et al.*, “Azo compounds as a family of organic electrode materials for alkali-ion batteries,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, no. 9, pp. 2004–2009, Feb. 2018, doi: 10.1073/pnas.1717892115.
- [13] E. Yates and A. Yates, “Johann Peter Griess FRS (1829–88): Victorian brewer and synthetic dye chemist,” *Notes Rec. R. Soc. J. Hist. Sci.*, vol. 70, no. 1, pp. 65–81, Mar. 2016, doi: 10.1098/rsnr.2015.0020.
- [14] S. Benkhaya, S. M’rabet, and A. El Harfi, “A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, p. 107891, May 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [15] A. Bafana, S. S. Devi, and T. Chakrabarti, “Azo dyes: past, present and the future,” *Environ. Rev.*, vol. 19, no. NA, pp. 350–371, Dec. 2011, doi: 10.1139/a11-018.
- [16] K. Nassau, “The physics and chemistry of color: The 15 mechanisms,” *Sci. Color*, pp. 247–280, 2003.
- [17] P. F. Gordon, P. Gregory, P. F. Gordon, and P. Gregory, “Classification and synthesis of dyes,” *Org. Chem. Colour*, pp. 23–94, 1987.
- [18] J. A. Taylor, K. Pasha, and D. A. . Phillips, “The dyeing of cotton with hetero

- bi-functional reactive dyes containing both a monochlorotriazinyl and a chloroacetyl amino reactive group,” *Dye. Pigment.*, vol. 51, no. 2–3, pp. 145–152, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0143-7208(01)00065-1.
- [19] L. A.-A. R. Al-Rubaie and R. J. Mhessn, “Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives,” *J. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 465–470, 2012.
- [20] S. Prakash *et al.*, “Synthesis and characterization of novel bioactive azo compounds fused with benzothiazole and their versatile biological applications,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1224, p. 129016, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129016.
- [21] D. Das, B. G. Chand, J. S. Wu, T.-H. Lu, and C. Sinha, “Manganese (II)-azido/thiocyanato complexes of naphthylazoimidazoles: X-ray structures of Mn (β -NaiEt) 2 (X) 2 (β -NaiEt= 1-ethyl-2-(naphthyl- β -azo) imidazole; X= N3⁻, NCS⁻),” *J. Mol. Struct.*, vol. 842, no. 1–3, pp. 17–23, 2007.
- [22] J. Soni, A. Sethiya, N. Sahiba, D. K. Agarwal, and S. Agarwal, “Contemporary Progress in the Synthetic Strategies of Imidazole and its Biological Activities,” *Curr. Org. Synth.*, vol. 16, no. 8, pp. 1078–1104, Jan. 2020, doi: 10.2174/1570179416666191007092548.
- [23] A. Bharti and S. N. Pandeya, “ChemInform Abstract: Various Approaches for the Synthesis of Imidazole Derivatives,” *ChemInform*, vol. 43, no. 9, Feb. 2012, doi: 10.1002/chin.201209260.
- [24] A. Siwach and P. K. Verma, “Synthesis and therapeutic potential of imidazole containing compounds,” *BMC Chem.*, vol. 15, no. 1, p. 12, Dec. 2021, doi: 10.1186/s13065-020-00730-1.
- [25] R. A. Ahmadi and S. Amani, “Synthesis, spectroscopy, thermal analysis, magnetic properties and biological activity studies of Cu (II) and Co (II) complexes with Schiff base dye ligands,” *Molecules*, vol. 17, no. 6, pp. 6434–

6448, 2012.

- [26] H. H. Eissa, "INTERNATIONAL JOURNAL OF CURRENT RESEARCH IN CHEMISTRY AND PHARMACEUTICAL SCIENCES," *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharma. Sci*, vol. 2, no. 1, pp. 84–94, 2015.
- [27] K. Kapuriya, A. PALL, and A. GANURE, "Diazoles: Promising and Versatile Class to Design Anti-Microbial Agents," *Int. J. PharmTech Res.*, vol. 5, no. 2, pp. 568–576, 2013.
- [28] M. D. H R Patel, "HETEROCYCLIC CHEMISTRY OF BENZIMIDAZOLES AND POTENTIAL ACTIVITIES OF DERIVATIVES," 2011. [Online]. Available: <http://www.ijdr.com/>
- [29] J. B. Wright, "The Chemistry of the Benzimidazoles.," *Chem. Rev.*, vol. 48, no. 3, pp. 397–541, Jun. 1951, doi: 10.1021/cr60151a002.
- [30] A. Albert, "This Week's Citation Classic~_____ Albert A & Serjeant E P. Ionization constants of acids and bases: a laboratory manual."
- [31] J. Krijgsveld *et al.*, "Thrombocidins, microbicidal proteins from human blood platelets, are C-terminal deletion products of CXC chemokines," *J. Biol. Chem.*, vol. 275, no. 27, pp. 20374–20381, 2000.
- [32] H. P. Patel and J. M. Tedder, "872. Heterocyclic diazo-compounds. Part III. 4-diazopyrazoles prepared by the direct introduction of the diazonium group into the pyrazole nucleus," *J. Chem. Soc.*, pp. 4589–4592, 1963.
- [33] J. D. Vaughan, D. G. Lambert, and V. L. Vaughan, "Kinetics and mechanism of iodination of pyrazole. Comparative reactivities of pyrazole and imidazole," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 14, pp. 2857–2861, 1964.
- [34] S. Pal, T. K. Misra, C. Sinha, A. M. Z. Slawin, and J. D. Woollins, "Ruthenium (II) complexes of α -diimines: synthesis, spectral characterisation, electrochemical properties and single-crystal X-ray structure of bis (2, 2'-bipyridine){1-benzyl-2-(p-tolylazo) imidazole} ruthenium (II) perchlorate,"

- Polyhedron*, vol. 19, no. 16–17, pp. 1925–1933, 2000.
- [35] Y.-T. Ao, Y.-C. Chen, and W.-H. Ding, “Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted emulsification microextraction for the rapid determination of benzotriazole and benzothiazole derivatives in surface water samples,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 401, p. 123383, 2021.
- [36] D. Y. Fnfoon and K. J. Al-Adilee, “Synthesis and spectral characterization of some metal complexes with new heterocyclic azo imidazole dye ligand and study biological activity as anticancer,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1271, p. 134089, 2023.
- [37] A. T. Taher, N. A. Khalil, E. M. Ahmed, and Y. M. Ragab, “Synthesis of certain 2-substituted-1H-benzimidazole derivatives as antimicrobial and cytotoxic agents,” *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 60, no. 6, pp. 778–784, 2012.
- [38] S. Shibata, M. Furukawa, and R. Nakashima, “Syntheses of azo dyes containing 4, 5-diphenylimidazole and their evaluation as analytical reagents,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 81, no. 1, pp. 131–141, 1976.
- [39] S. A. Naman, A. H. Jassim, and M. F. Alias, “Photodecomposition of molybdenum(II) and tungsten(II) carbonyl complexes with triazole, benzimidazole, and oxadiazole acetylinic derivatives,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 150, no. 1–3, pp. 41–48, Jul. 2002, doi: 10.1016/S1010-6030(02)00033-3.
- [40] H. A. Habeeb, K. J. Al-Adilee, and S. A. Jaber, “Synthesis, Characterization, Thermal and Kinetic Photo Chemical Decomposition Study of New Azo Dye 7-[2-(BenzImidazolyl)Azo]-8-Hydroxy Quinoline and its Znic (II) Complex”, [Online]. Available: www.iiste.org
- [41] J. N. Chakraborty, “13-Metal-complex dyes, Editor (s): M. Clark,” *Woodhead Publ. Ser. Text. Handb. Text. Ind. Dye. Woodhead Publ.*, vol. 1, pp. 446–465,

- 2011.
- [42] A. Von Zelewsky, *Stereochemistry of coordination compounds*, vol. 3. John Wiley & Sons, 1996.
- [43] N. Maldonado and P. Amo-Ochoa, "The role of coordination compounds in virus research. Different approaches and trends," *Dalt. Trans.*, vol. 50, no. 7, pp. 2310–2323, 2021.
- [44] N. Hoffmann, "Homogeneous photocatalytic reactions with organometallic and coordination compounds—Perspectives for sustainable chemistry," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 2, pp. 352–371, 2012.
- [45] A. A. Isab and M. I. M. Wazeer, "A ^{13}C NMR study of the interactions of Ag ^{13}CN and Ag (CN) $^{2-}$ with thiomalic acid, L-methionine and DL-selenomethionine," *Spectroscopy*, vol. 19, no. 5–6, pp. 275–281, 2005.
- [46] K. J. Al-Adely,, H. K. Dakhil, and F. F. Karam, "Preparation And Spectral Characterization of New Azo imidazole Ligand 2-[1-(2,4-Dichoro phenyl)Azo]- α -Amino-1H-imidazole-4-Propionic Acid And Its Complexes With Co(π), Ni(π), Cu(π) ,Pd(II) And Ag(I) Ions," 2011.
- [47] Israa N. Witwit, Husham M. Mubark, Hutham Mahmood Yousif Al-Labban, and Ahmed Abdul jabbar jaloob Aljanaby, "synthesis and characterization of new imidazole azo ligand with some of transition metal ions, and their biological effect on two pathogenic bacteria of burn patients.," *Int. J. Res. Pharm. Sci.*, vol. 10, no. 3, Jul. 2019, doi: 10.26452/ijrps.v10i3.1382.
- [48] S. Kadhim Jawad, E. kadhun kareem, and I. Raheem Ali, "Synthesis and Spectral Studies of Co(II),Ni(II),Zn(II) and Cd(II) Complexes with Ligand 2-[4-Carboxy methyl phenyl azo]-4,5-diphenyl imidazole (4CMeI)."
- [49] A. A. O. Younes, "Synthesis, biological evaluation and molecular docking studies of novel mixed-ligand Schiff base/8-hydroxyquinoline metal complexes," *Mater. Express*, vol. 13, no. 12, pp. 2110–2127, 2023.

- [50] A. M. Allah Ali, M. S. Mohammad, and H. N. Kudhair, "Synthesis and Structural Studies of Some Transition Metal Complexes Using 2-[(5'-Chloro-2'-methyl phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole (CIMPAl) as New Ligand."
- [51] G. G. Mohamed, N. E. A. El-Gamel, and F. Teixidor, "Complexes of 2-(2-benzimidazolylazo)-4-acetamidophenol, a phenoldiazenyl-containing ligand. Could this be a moiety suitable for Zn and Cd extraction?," *Polyhedron*, vol. 20, no. 21, pp. 2689–2696, Sep. 2001, doi: 10.1016/S0277-5387(01)00867-1.
- [52] K. J. Al-Adely and H. K. Dakhil, "Preparation And Spectral Characterization Of Some Transition Metal Complexes With New Azo Imidazole Ligand And Study Some Industrial Application," 2011.
- [53] S. Pal and C. Sinha, "Studies on the reactivity of cis-RuCl₂ fragment in Ru(PPh₃)₂(TaiMe)Cl₂ with N,N-chelators (TaiMe = 1-methyl-2-(p-tolylazo)imidazole). Spectral and electrochemical characterisation of the products," 2001.
- [54] A. B. Kaldybayeva, V. K. Yu, A. E. Malmakova, K. D. Praliyev, and A. Sergazy, "POTENTIAL OF IMIDAZOLE-CONTAINING DERIVATIVES FOR PRACTICAL APPLICATION (Review)," *Chem. J. Kazakhstan*, no. 2, pp. 58–78, Jun. 2023, doi: 10.51580/2023-2.2710-1185.14.
- [55] K. Pakeeraiah, S. K. Mohanty, K. Eswar, and K. Raju, "Azo benzimidazole - A biologically active scaffold," *Int. J. PharmTech Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 159–171, 2020, doi: 10.20902/IJPTR.2019.130305.
- [56] L. Wang *et al.*, "Specific molecular recognition of mixed nucleic acid sequences: an aromatic dication that binds in the DNA minor groove as a dimer," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 97, no. 1, pp. 12–16, 2000.
- [57] M. Sunitha and C. Gyanakumari, "Synthesis, structural characterization, molecular modelling and antimicrobial studies of transition metal complexes of schiff base ligand derived from 5-chlorosalicylaldehyde

- and 2-(2-aminophenyl) 1H-benzimidazole,” *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 2012, no. 3, pp. 1553–1561.
- [58] K. J. Al-Adilee and H. Hesson, “Synthesis, identification, structural, studies and biological activity of some transition metal complexes with novel heterocyclic azo-Schiff base ligand derived from benzimidazole,” *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 8, pp. 89–103, 2015.
- [59] K. J. Al-Adilee and H. M. Hessoon, “Synthesis, identification, structural, studies and biological activity of some transition metal complexes with novel heterocyclic azo-schiff base ligand derived from benzimidazole,” *Available online www.jocpr.com J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 8, pp. 89–103, 2015, [Online]. Available: www.jocpr.com
- [60] N. Rani, R. Singh, and P. Kumar, “Imidazole and Derivatives Drugs Synthesis: A Review,” *Curr. Org. Synth.*, vol. 20, no. 6, pp. 630–662, Sep. 2023, doi: 10.2174/1570179420666221118100525.
- [61] K. J. Al-Adilee, S. H. Jawad, H. A. K. Kyhoiesh, and H. M. Hassan, “Synthesis, characterization, biological applications, and molecular docking studies of some transition metal complexes with azo dye ligand derived from 5-methyl imidazole,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1295, p. 136695, 2024.
- [62] K. Kelleci, “Determination of Immunostimulatory Ecacy of Benzimidazole Derivatives Against *Leishmania infantum*,” 2022, doi: 10.21203/rs.3.rs-1827207/v1.
- [63] M. Sato, I. Muramatsu, and M. Fujiwara, “Effects of 2-[(5-Chloro-2-methoxyphenyl)azo]-1H-imidazole (M6434), a New α -Adrenoceptor Agonist, on Pre- and Postsynaptic α -Adrenoceptors in Canine Mesenteric Artery,” *J. Vasc. Res.*, vol. 21, no. 5, pp. 246–251, 1984, doi: 10.1159/000158517.
- [64] D. Serdaliyeva, T. Nurgozhin, E. Satbayeva, M. Khayitova, A. Seitaliyeva, and L. Ananyeva, “Review of pharmacological effects of imidazole derivatives,” *J.*

- Clin. Med. Kazakhstan*, vol. 19, no. 3, pp. 11–15, Jun. 2022, doi: 10.23950/jcmk/12117.
- [65] J. Arrowsmith, S. A. Jennings, D. A. F. Langnel, R. T. Wheelhouse, and M. F. G. Stevens, “Antitumour imidazotetrazines. Part 39. Synthesis of bis(imidazotetrazine)s with saturated spacer groups,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, no. 24, pp. 4432–4438, Jan. 2000, doi: 10.1039/B005652I.
- [66] C. Paper, “Preparation and characterization of a new azoimidazole Ligand and its complex with NI(II) ,CU(II),Zn(II),Cd(II),Pd(II) and Ag(I) Ions,” no. January, 2017.
- [67] P. Bisoyi, “Malignant tumors – as cancer,” in *Understanding Cancer*, Elsevier, 2022, pp. 21–36. doi: 10.1016/B978-0-323-99883-3.00011-1.
- [68] D. C. Hinshaw and L. A. Shevde, “The tumor microenvironment innately modulates cancer progression,” *Cancer Res.*, vol. 79, no. 18, pp. 4557–4566, 2019.
- [69] T. Sinha, “Tumors: benign and malignant,” *Cancer Ther. Oncol. Int. J.*, vol. 10, no. 3, pp. 52–54, 2018.
- [70] Z. Sondka, S. Bamford, C. G. Cole, S. A. Ward, I. Dunham, and S. A. Forbes, “The COSMIC Cancer Gene Census: describing genetic dysfunction across all human cancers,” *Nat. Rev. Cancer*, vol. 18, no. 11, pp. 696–705, 2018.
- [71] L. M. O’Keeffe, G. Taylor, R. R. Huxley, P. Mitchell, M. Woodward, and S. A. E. Peters, “Smoking as a risk factor for lung cancer in women and men: a systematic review and meta-analysis,” *BMJ Open*, vol. 8, no. 10, p. e021611, 2018.
- [72] J. Wang, H. Wang, and H. Qian, “Biological effects of radiation on cancer cells,” *Mil. Med. Res.*, vol. 5, pp. 1–10, 2018.
- [73] J. Connor, “Alcohol consumption as a cause of cancer,” *Addiction*, vol. 112, no. 2, pp. 222–228, 2017.

- [74] D. L. Heyman, “Control of communicable diseases manual,” *Washington, DC Am. Public Heal. Assoc.*, pp. 113–122, 2004.
- [75] P. Paul, A. K. Malakar, and S. Chakraborty, “The significance of gene mutations across eight major cancer types,” *Mutat. Res. Mutat. Res.*, vol. 781, pp. 88–99, 2019.
- [76] E. N. Kontomanolis *et al.*, “Role of oncogenes and tumor-suppressor genes in carcinogenesis: a review,” *Anticancer Res.*, vol. 40, no. 11, pp. 6009–6015, 2020.
- [77] L. Chen, S. Liu, and Y. Tao, “Regulating tumor suppressor genes: post-translational modifications,” *Signal Transduct. Target. Ther.*, vol. 5, no. 1, p. 90, 2020.
- [78] A. R. Yadav and S. K. Mohite, “Cancer-A silent killer: An overview,” *Asian J. Pharm. Res.*, vol. 10, no. 3, pp. 213–216, 2020.
- [79] G. Liu and X. Li, “Breast cancer,” in *Cases in Laboratory Genetics and Genomics (LGG) Practice*, Elsevier, 2023, pp. 413–420. doi: 10.1016/B978-0-323-99622-8.00024-1.
- [80] S. Rai, D. Chaitra, D. N. Pai, and N. M. Honnalli, “Breast Cancer- An Overview of the Disease,” in *Current Innovations in Medicine and Medical Science Vol. 8*, B P International (a part of SCIENCEDOMAIN International), 2022, pp. 118–128. doi: 10.9734/bpi/cimms/v8/4241E.
- [81] E. T. Sedeta, B. Jobre, and B. Avezbakiyev, “Breast cancer: Global patterns of incidence, mortality, and trends.,” *J. Clin. Oncol.*, vol. 41, no. 16_suppl, pp. 10528–10528, Jun. 2023, doi: 10.1200/JCO.2023.41.16_suppl.10528.
- [82] M. A. Mir and H. Qayoom, “Introduction to Breast Cancer,” in *Therapeutic potential of Cell Cycle Kinases in Breast Cancer*, Singapore: Springer Nature Singapore, 2023, pp. 1–22. doi: 10.1007/978-981-19-8911-7_1.
- [83] M. Roman Al Ala Durrani, M. Imran Khan, S. Yawer Ali Shah, M. Jamil, A.

- Khan, and M. Zafar Iqbal Butt, "Causes and Precaution of Breast Cancer Among Women," *Pakistan J. Heal. Sci.*, Dec. 2022, doi: 10.54393/pjhs.v3i07.363.
- [84] C. Admoun and H. N. Mayrovitz, "The Etiology of Breast Cancer," in *Breast Cancer*, Exon Publications, 2022, pp. 21–30. doi: 10.36255/exon-publications-breast-cancer-etiology.
- [85] S. Damle, "Cancer: Forbidden cures?," *Contemp. Clin. Dent.*, vol. 6, no. 1, p. 3, 2015, doi: 10.4103/0976-237X.149282.
- [86] F. Di Nicolantonio *et al.*, "Cancer cell adaptation to chemotherapy," *BMC Cancer*, vol. 5, pp. 1–16, 2005.
- [87] M. R. Tariq *et al.*, "Radiation Therapies in Cancer," 2023, pp. 59–77. doi: 10.1007/978-3-031-27156-4_4.
- [88] Y.-H. Xie, Y.-X. Chen, and J.-Y. Fang, "Comprehensive review of targeted therapy for colorectal cancer," *Signal Transduct. Target. Ther.*, vol. 5, no. 1, p. 22, 2020.
- [89] H. Sontheimer and R. J. Bridges, "Sulfasalazine for brain cancer fits," *Expert Opin. Investig. Drugs*, vol. 21, no. 5, pp. 575–578, 2012.
- [90] K. J. Al-Adilee and H. M. Hessoon, "Synthesis, spectral properties and anticancer studies of novel hetrocyclic azo dye ligand derived from 2-amino-5-methyl thiazole with some transition metal complexes," in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2019, p. 12094.
- [91] S.-Y. Lee, C. Jang, and K.-A. Lee, "Polo-like kinases (plks), a key regulator of cell cycle and new potential target for cancer therapy," *Dev. Reprod.*, vol. 18, no. 1, p. 65, 2014.
- [92] N. O. Mahmoodi, A. Ahmadi, H. Y. Nyaki, H. T. Nahzomi, and E. P. Kokhdan, "Efficient synthesis of new azo-sulfonamide derivatives and investigation of their molecular docking and cytotoxicity results," *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no.

- 12, p. 104383, 2022.
- [93] F. Karam, "Synthesis, identification, biological activity and anti-cancer activity Studies of Hetrocyclic Ligand Azo-schiff Base with Au (III) Complex," *Egypt. J. Chem.*, vol. 65, no. 1, pp. 327–334, 2022.
- [94] Z. Ghasemi, S. Azizi, R. Salehi, and H. S. Kafil, "Synthesis of azo dyes possessing N-heterocycles and evaluation of their anticancer and antibacterial properties," *Monatshefte für Chemie-Chemical Mon.*, vol. 149, pp. 149–157, 2018.
- [95] U. K. Singha, S. Pradhan, D. K. Mishra, P. Gurung, A. Chettri, and B. Sinha, "Synthesis, physicochemical characterisation and DNA binding study of a novel azo Schiff base Ni(II) complex," *Eur. J. Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 280–286, Jun. 2023, doi: 10.5155/eurjchem.14.2.280-286.2375.
- [96] F. I. Abouzayed, S. A. Abouel-Enein, and A. M. Hammad, "Synthesis of Some Novel Nanosized Chelates of Anchoring Bisazo Dye 5-[5-(4, 6-Dioxo-2-thioxo-hexahydro-pyrimidin-5-ylazo)-naphthalen-1-ylazo]-2-mercapto-1 H-pyrimidine-4, 6-dione and Their Applications as Antioxidant and Antitumor Agents," *ACS omega*, vol. 6, no. 42, pp. 27737–27754, 2021.
- [97] P. K. N. Sarangi, J. Sahoo, S. Behera, S. K. Paidesetty, and G. P. Mohanta, "Cytotoxic investigation of some newly synthesized quinoline-thiazole based azo compounds," 2017.
- [98] K. J. AL-Adilee, A. K. Abass, and A. M. Taher, "Synthesis of some transition metal complexes with new heterocyclic thiazolyl azo dye and their uses as sensitizers in photo reactions," *J. Mol. Struct.*, vol. 1108, pp. 378–397, 2016.
- [99] Z. Nan and H. Chun-Xiang, "Improved mole ratio method by dual-wavelength spectrophotometry," *Analyst*, vol. 118, no. 8, p. 1077, 1993, doi: 10.1039/an9931801077.
- [100] I. Oshina and J. Spigulis, "Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics:

- current state of the art and the main limitations,” *J. Biomed. Opt.*, vol. 26, no. 10, Oct. 2021, doi: 10.1117/1.JBO.26.10.100901.
- [101] D. Blosser, L. Facheris, and A. Zheludev, “Miniature capacitive Faraday force magnetometer for magnetization measurements at low temperatures and high magnetic fields,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 91, no. 7, Jul. 2020, doi: 10.1063/5.0005850.
- [102] S. Demir, A. Güder, T. K. Yazıcılar, S. Çağlar, and O. Büyükgüngör, “Syntheses, crystallographic, mass-spectroscopic determination and antioxidant studies of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of a new imidazol based Schiff base,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 150, pp. 821–828, 2015.
- [103] Y. Vashpanov and T. Podousova, “Optical Measurements of Surface Topography for Materials with Scattering Light Reflection by Images Processing using Origin Lab,” *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, vol. 12, no. 10, pp. 57–66, Oct. 2022, doi: 10.46338/ijetae1022_07.
- [104] F. Lamelas and S. Swaminathan, “Optical absorption, scattering, and multiple scattering: Experimental measurements using food coloring, India ink, and milk,” *Am. J. Phys.*, vol. 88, no. 2, pp. 137–140, Feb. 2020, doi: 10.1119/10.0000280.
- [105] Y. Marcus, “On the Use of the Molar Ratio Method for Determining Association Stoichiometry,” *Isr. J. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 143–149, Jan. 1967, doi: 10.1002/ijch.196700028.
- [106] W. R. Furlong, M. A. Rubinski, and R. Indralingam, “The Method of Continuous Variation: A Laboratory Investigation of the Formula of a Precipitate,” *J. Chem. Educ.*, vol. 90, no. 7, pp. 937–940, Jul. 2013, doi: 10.1021/ed3004337.
- [107] A. T. Hutton and P. W. Linder, “Stability Constants & Their

- DeterminationBased in part on the article Stability Constants & Their Determination by Harry M. N. H. Irving which appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition* .,” in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, 2005. doi: 10.1002/9781119951438.eibc0210.
- [108]K. Majlesi, S. Rezaieenjad, D. Sarabi, M. Fahmi, and F. Tahamtan, “Calculation of the stability constants for the complex formation of dioxovanadium (V) with methyliminodiacetic acid in various H₂O + CH₃OH solutions using kamlet-abboud-taft equation,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, no. 10, pp. 1547–1559, 2013, doi: 10.2298/JSC130317072M.
- [109]R. Fu and D. C. Prieve, “Electrical Charges in Nonaqueous Solutions I: Acetone–Water Mixtures as Model Polar Solvents,” *Langmuir*, vol. 23, no. 15, pp. 8048–8052, Jul. 2007, doi: 10.1021/la070189t.
- [110]P. C. Ho and D. A. Palmer, “Electrical conductivity measurements of aqueous electrolyte solutions at high temperatures and high pressures,” Oak Ridge National Lab., 1995.
- [111]N. G. Anderson, “Solvent Selection,” in *Practical Process Research & Development*, Elsevier, 2000, pp. 81–111. doi: 10.1016/B978-012059475-7/50007-7.
- [112]L. Cseri, M. Razali, P. Pogany, and G. Szekely, “Organic solvents in sustainable synthesis and engineering,” in *Green chemistry*, Elsevier, 2018, pp. 513–553.
- [113]V. D. N. Yadavalli and J. R. Vaidya, “Applications of Ionic Liquids in Chemical Reactions,” 2020, pp. 311–352. doi: 10.1007/978-3-030-44995-7_15.
- [114]S. M. Morgan, N. A. El-Ghamaz, and M. A. Diab, “Effect of the type of metal on the electrical conductivity and thermal properties of metal complexes: The relation between ionic radius of metal complexes and electrical conductivity,”

- J. Mol. Struct.*, vol. 1160, pp. 227–241, May 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.01.079.
- [115] G. Mukherjee, S. N. Poddar, K. Choudhury, and K. Dey, “NS and NSO-Donor ligands and their metal complexes. Synthesis and characterisation of a new low-spin iron(III) complex with 1,2-di(o-aminophenylthio)ethane and iron(III), cobalt(III) and manganese(III) complexes of 1,2-di(o-salicylaldiminophenylthio)ethane,” *Transit. Met. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 58–63, Feb. 1988, doi: 10.1007/BF01041501.
- [116] A. Zahra *et al.*, “Synthesis, Characterization and Magnetic Studies of Cobalt (II), Manganese (II) and Copper (II) Complexes containing Nitrogen-Oxygen Donor Ligands,” *Rev. Chim.*, vol. 69, no. 7, pp. 1722–1727, Aug. 2018, doi: 10.37358/RC.18.7.6404.
- [117] A. H. Ahmed and M. G. Moustafa, “Spectroscopic, morphology and electrical conductivity studies on Co(II), Ni(II), Cu(II) and Mn(II)-oxaloyldihydrazone complexes,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 24, no. 5, pp. 381–392, May 2020, doi: 10.1016/j.jscs.2020.02.003.
- [118] J. Bouaziz, F. S. Mendes Guimarães, and S. Lounis, “A new view on the origin of zero-bias anomalies of Co atoms atop noble metal surfaces,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 6112, Nov. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19746-1.
- [119] D. A. Velikanov, “High-Sensitivity Measurements of the Magnetic Properties of Materials at Cryogenic Temperatures,” *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 801–808, Jul. 2020, doi: 10.1134/S2075113320040413.
- [120] L.-J. Han, Y.-J. Kong, and M.-M. Huang, “Magnetic properties and crystal structures of two copper coordination compounds with pentafluorobenzoate ligand,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 514, p. 120019, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ica.2020.120019.
- [121] G. Valora, C. Bonaccorso, A. Cesaretti, C. G. Fortuna, A. Spalletti, and F.

- Elisei, "Metal complexes with sterically demanding phenanthroline ligands: A combined spectroscopic study," *Dye. Pigment.*, vol. 187, p. 109150, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109150.
- [122] T. Wu, Y.-Q. Zhai, Y.-F. Deng, W.-P. Chen, T. Zhang, and Y.-Z. Zheng, "Correlating magnetic anisotropy with the subtle coordination geometry variation of a series of cobalt(Co^{II})-sulfonamide complexes," *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 41, pp. 15419–15426, 2019, doi: 10.1039/C9DT01296F.
- [123] R. Al-Saadon, T. Shiozaki, and G. Knizia, "Visualizing Complex-Valued Molecular Orbitals," *J. Phys. Chem. A*, vol. 123, no. 14, pp. 3223–3228, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpca.9b01134.
- [124] E. G. Sağlam, A. Ebinç, C. T. Zeyrek, H. Ünver, and T. Hökelek, "Structural studies on some dithiophosphonato complexes of Ni(II), Cd(II), Hg(II) and theoretical studies on a dithiophosphonato Ni(II) complex using density functional theory," *J. Mol. Struct.*, vol. 1099, pp. 490–501, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.06.087.
- [125] K. Benhamed, L. Boukli-Hacene, and Y. Harek, "Crystal Structure and DFT Calculation Studies of Ni (II) Cinnamaldehyde Thiosemicarbazone Complex," *Mediterr. J. Chem.*, vol. 4, no. 5, pp. 209–218, 2015.
- [126] Y. Zhao, S. Cui, B. Li, J. Zhang, and Q. Liu, "Structural and magnetic property of one-dimensional polymeric Ni(II) complex," *J. Mol. Struct.*, vol. 873, no. 1–3, pp. 191–194, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.molstruc.2007.07.009.
- [127] M. Guerrero, T. Calvet, M. Font-Bardia, and J. Pons, "Synthesis and characterization of Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I) and Cu(II) complexes with N,O-hybrid pyrazole ligand," *Polyhedron*, vol. 119, pp. 555–562, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.poly.2016.09.004.
- [128] Q. Mo *et al.*, "Mixed-ligand Cu(II) hydrazone complexes designed to enhance anticancer activity," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 156, pp. 368–380, Aug. 2018,

- doi: 10.1016/j.ejmech.2018.07.022.
- [129] L. Hou *et al.*, “Aroylhydrazone Cu(II) complexes: Syntheses, crystal structures, and anticancer properties,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1239, p. 130469, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130469.
- [130] X.-H. Zhu, X.-C. Cheng, D.-H. Li, and Y.-H. Qian, “Synthesis, structural characterization, and properties of Ag(I) complexes with N-donor ligands,” *Zeitschrift für Naturforsch. B*, vol. 73, no. 6, pp. 423–428, Jun. 2018, doi: 10.1515/znb-2018-0071.
- [131] S. D. Oladipo, G. F. Tolufashe, C. Mocktar, and B. Omondi, “Ag(I) symmetrical N,N'-diarylformamidine dithiocarbamate PPh₃ complexes: Synthesis, structural characterization, quantum chemical calculations and in vitro biological studies,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 520, p. 120316, May 2021, doi: 10.1016/j.ica.2021.120316.
- [132] A. P. Zhdanov *et al.*, “Complex [Ag(PPh₃)₄][2-B10H₉NH₃ · 2DMF]: Synthesis and Structure,” *Russ. J. Coord. Chem.*, vol. 45, no. 8, pp. 563–568, Aug. 2019, doi: 10.1134/S1070328419080098.
- [133] A. G. Tskhovrebov *et al.*, “Azoimidazole gold(III) complexes: Synthesis, structural characterization and self-assembly in the solid state,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 522, p. 120373, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ica.2021.120373.
- [134] K. Choroba *et al.*, “Square planar Au(III), Pt(II) and Cu(II) complexes with quinoline-substituted 2,2':6',2"-terpyridine ligands: From in vitro to in vivo biological properties,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 218, p. 113404, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ejmech.2021.113404.
- [135] H. A. Mohamad, K. O. Ali, T. A. Gerber, and E. C. Hosten, “Novel palladium(II) complex derived from mixed ligands of dithizone and triphenylphosphine synthesis, characterization, crystal structure, and DFT study,” *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 36, no. 3, pp. 617–626, Jul. 2022, doi:

- 10.4314/bcse.v36i3.11.
- [136] A. I. Ahmed and E. I. Yousif, "New Metal Complexes with AZO ligand; Synthesis, Spectral Characterisation and Biological Evaluation," *Pakistan J. Med. Heal. Sci.*, vol. 16, no. 7, pp. 550–553, Jul. 2022, doi: 10.53350/pjmhs22167550.
- [137] K. J. Al-Adilee and S. A. Atyha, "Synthesis, Spectral, Thermal and Biological Studies of Some Metal Complexes Derived from Heterocyclic Mono Azo Dye Ligand 2'[(2'-Hydroxy-4-methyl phenyl)azo]imidazole," *Asian J. Chem.*, vol. 30, no. 2, pp. 280–292, 2018, doi: 10.14233/ajchem.2018.20889.
- [138] S. Dinda, S. Roy, S. C. Patra, S. Bhandary, K. Pramanik, and S. Ganguly, "Polyaromatic hydrocarbon derivatized azo-oximes of cobalt(Co^{III}) for the ligand-redox controlled electrocatalytic oxygen reduction reaction," *New J. Chem.*, vol. 44, no. 9, pp. 3737–3747, 2020, doi: 10.1039/C9NJ05527D.
- [139] S. Luňák, T. Aysha, A. Lyčka, O. Machalický, and R. Hrdina, "Structure and absorption of Co(III) azo complex dyes based on pyrrolinone esters: DFT and TD DFT study," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 608, pp. 213–218, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.cplett.2014.06.004.
- [140] R. Arabahmadi, "Synthesis, spectral characterization, thermal analysis and electrochemistry properties of Ni(II) complexes derived from azo dyes," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 123, no. 1, pp. 595–605, Jan. 2016, doi: 10.1007/s10973-015-4859-7.
- [141] A. S. Waheeb, "Spectroscopic, characterization and bioactivity studies of new Ni (II), Cu (II) and Ag (I) complexes with didentate (N,N) donar azo dye ligand," *J. Mol. Struct.*, vol. 1276, p. 134729, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134729.
- [142] A. Z. El-Sonbati, M. A. Diab, A. A. El-Bindary, A. F. Shoair, M. A. Hussein, and R. A. El-Boz, "Spectroscopic, thermal, catalytic and biological studies of

- Cu(II) azo dye complexes,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1141, pp. 186–203, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.03.082.
- [143] M. Roy and K. S. Singh, “Synthesis, Spectral Characterization and Electrolytic Nature of Cu (II) Complexes of Azo-Carboxylate Ligands,” *J. Adv. Chem. Sci.*, pp. 506–509, 2017.
- [144] A. Alkurdi, M. AlJahdali, and A. Alshehri, “Study of Synthesis, Characterization, DFT, and In Vitro Biological Activity of Cu(II), Co(II), and Fe(II) Metal Complexes Based on Heterocyclic Azo Pyrazole Dye Ligand,” *J. Chem.*, vol. 2022, pp. 1–15, Dec. 2022, doi: 10.1155/2022/3476954.
- [145] N. A. Kryuchkova, I. V. Mironov, and V. A. Afanas’eva, “The effect of ligand modification on the structure and electronic spectra of tetraazamacrocyclic complexes Au(III),” *J. Mol. Struct.*, vol. 1224, p. 129162, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129162.
- [146] A. Mahmoud, A. A. Al-Fanharawi, and I. Al-Tae, “Assessment of Primary Parameters in Sawa Lake and Their Impact on Productivity,” *Asian J. Water, Environ. Pollut.*, vol. 19, no. 6, pp. 59–65, 2022.
- [147] H. S. Mandour, S. A. Abouel-Enein, R. M. M. Morsi, and L. A. Khorshed, “Azo ligand as new corrosion inhibitor for copper metal: Spectral, thermal studies and electrical conductivity of its novel transition metal complexes,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1225, p. 129159, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129159.
- [148] shaimaa adnan, K. J- Al-Adilee, and K. A-Abedalrazaq, “Synthesis , Spectral Characterization And Anticancer Studies of Novel Azo Schiff Base And its Complexes with Ag(I),Au(III) And Pt(IV) ions,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 0, no. 0, pp. 0–0, May 2020, doi: 10.21608/ejchem.2020.23312.2438.
- [149] A. Shanmugapriya, F. Dallemer, and R. Prabhakaran, “Synthesis, characterisation, crystal structures and biological studies of palladium(

- <ii>) complexes containing 5-(2-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-2,4-dihydro[1,2,4]triazole-3-thione derivatives,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 23, pp. 18850–18864, 2018, doi: 10.1039/C8NJ03714K.
- [150] H. M. Hessoon, H. K. Dakheel, and F. F. Karam, “Synthesis and Characterization along with Spectral, Anticancer and Biological Activity Studies of Azo Thiazol Ligand Derived from 2-Amino-5-methylthiazol and its Complex with Ag (I) Ion,” *Int. J. Drug Deliv. Technol.*, vol. 12, p. 355, 2022.
- [151] M. Elyashberg, “Identification and structure elucidation by NMR spectroscopy,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 69, pp. 88–97, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.trac.2015.02.014.
- [152] S. Wang, L. Gao, A. Hou, K. Xie, and X. Song, “Design, synthesis of novel bisazo disperse dyes: Structure analysis and dyeing performance on PET,” *Dye. Pigment.*, vol. 196, p. 109761, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109761.
- [153] E. B. Bauer *et al.*, “Synthesis, characterization, and biological studies of multidentate gold(*i*) and gold(*iii*) NHC complexes,” *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 44, pp. 16615–16625, 2019, doi: 10.1039/C9DT03183A.
- [154] K. J. Al-Adilee and S. A. Jaber, “Synthesis, characterization and biological activities of some metal complexes derived from azo dye ligand 2-[2’-(5-methyl thiazolyl) azo]-5-dimethylamino benzoic acid,” *Asian J. Chem.*, vol. 30, no. 7, pp. 1537–1545, 2018.
- [155] K. J. Al-Adilee and H. M. Hessoon, “Synthesis, Spectral Identification, Thermal and Anticancer Studies of Co (III), Cu (II) and Au (III) Complexes With New ThiazolylAzo Ligand,” *Eur. J. Anal. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 159–173, 2018.
- [156] V. M. Camacho, A. N. Carlson, and S. Bondoc, “Addressing Phantom Pain Through Occupational Participation: A Qualitative Study of Support Group

- Participants,” *OTJR Occup. Particip. Heal.*, vol. 41, no. 2, pp. 116–123, Apr. 2021, doi: 10.1177/1539449220973950.
- [157] R. M. Balabai, O. O. Bondarenko, and M. V. Yatsiuta, “Complex formation of 1D-coordination poly-mers based on arendiyl-bisphosphinic acid,” *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 26, no. 1, pp. 036–040, Mar. 2023, doi: 10.15407/spqeo26.01.036.
- [158] S. K. N. *et al.*, “Synthesis, characterization and tumor inhibitory activity of a novel Pd($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$) complex derived from methanethiol-bridged (2-((1 *H* -benzo[*d*]imidazol-2-yl)methylthio)-1 *H* -benzo[*d*]imidazol-6-yl)(phenyl)methanone,” *New J. Chem.*, vol. 43, no. 2, pp. 790–806, 2019, doi: 10.1039/C8NJ03057J.
- [159] S. H. Jawad and K. J. Al-Adilee, “Synthesis and characterization of a new 1-methyl imidazole derived ligand with its ionic complexes Pd(II) and Pt(IV) and study of biological activity as anticancer and antioxidant,” *Results Chem.*, vol. 4, p. 100573, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.rechem.2022.100573.
- [160] D. R. Patel, A. L. Patel, and K. C. Patel, “Colorimetric studies of some newly synthesized bisazo reactive dyes,” *Arab. J. Chem.*, vol. 9, pp. S161–S169, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.02.026.
- [161] T. Dairaku *et al.*, “Structure Determination of an Ag^{I} -Mediated Cytosine–Cytosine Base Pair within DNA Duplex in Solution with $^1\text{H}/^{15}\text{N}/^{109}\text{Ag}$ NMR Spectroscopy,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 22, no. 37, pp. 13028–13031, Sep. 2016, doi: 10.1002/chem.201603048.
- [162] S. M. Pugh and A. C. Forse, “Nuclear magnetic resonance studies of carbon dioxide capture,” *J. Magn. Reson.*, vol. 346, p. 107343, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jmr.2022.107343.
- [163] H. Goenaga Infante *et al.*, “Glossary of methods and terms used in analytical spectroscopy (IUPAC Recommendations 2019),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 93,

- no. 6, pp. 647–776, Jun. 2021, doi: 10.1515/pac-2019-0203.
- [164] K. M. K. Jackman, G. Liang, P. D. Boyle, P. M. Zimmerman, and J. M. Blacquiere, “Changes in ligand coordination mode induce bimetallic C–C coupling pathways,” *Dalt. Trans.*, vol. 51, no. 10, pp. 3977–3991, 2022, doi: 10.1039/D2DT00322H.
- [165] B. PRITHWIRA, “Palladium(II)-dppe-arylazoimidazole Complexes: Synthesis and Spectroscopic Charecterization,” *Chinese J. Chem.*, vol. 26, no. 11, pp. 2035–2038, Nov. 2008, doi: 10.1002/cjoc.200890363.
- [166] M. M. Hasson, “Synthesis and Characterization of New Silver (I) N-Heterocyclic Ccarbene Ccomplex Dderived from Imidazol-2-ylidene salt,” *Al-Mustansiriyah J. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 55–63, Apr. 2018, doi: 10.23851/mjs.v28i2.500.
- [167] P. Ferranti and G. Picariello, “Mass Spectrometry: Applications,” in *Encyclopedia of Food and Health*, Elsevier, 2016, pp. 654–660. doi: 10.1016/B978-0-12-384947-2.00448-7.
- [168] D. C. Muddiman, “Jürgen H. Gross: Mass spectrometry: a textbook, 3rd ed.,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 410, no. 8, pp. 2051–2052, Mar. 2018, doi: 10.1007/s00216-018-0870-8.
- [169] J. Szeftel, N. Sandeau, M. A. Ghantous, and M. El-Saba, “Thermal Stability of Superconductors,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 34, no. 1, pp. 37–42, Jan. 2021, doi: 10.1007/s10948-020-05743-4.
- [170] M. J. Uddin and M. M. Rahman, “Thermal Instability Analysis for Natural Convective Heat Transport within a Horizontal Layer Filled with Nanoparticles Using Non-Homogeneous Dynamic Model,” *J. Eng. Thermophys.*, vol. 30, no. 3, pp. 476–493, Jul. 2021, doi: 10.1134/S1810232821030115.
- [171] A. V. Koroleva, V. K. Matveev, L. A. Koroleva, and Y. A. Pentin, “Changes in the IR Spectra of Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides during

- Crystallization,” *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 92, no. 2, pp. 310–314, Feb. 2018, doi: 10.1134/S0036024418020139.
- [172] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, V. Ivanovski, and J. Popp, “Dispersion related coupling effects in IR spectra on the example of water and Amide I bands,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 288, p. 122115, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.saa.2022.122115.
- [173] K. J. Al-Adely, “PREPARATION AND SPECTRAL CHARACTERIZATION OF NEW THIAZOLYLAZO LIGAND WITH SOME TRANSITION METAL COMPLEXES,” 2008.
- [174] I. Fleming and D. Williams, “Infrared and Raman Spectra,” in *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 85–121. doi: 10.1007/978-3-030-18252-6_3.
- [175] A. M. Ali, “Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes with New Thiazolylazo Ligand,” *Iraqi Natl. J. Chem.*, vol. 6, no. 23, pp. 335–343, 2006.
- [176] K. Al-Adilee and H. Dakheel, “Synthesis, Spectral and Biological Studies of Ni(II), Pd(II), and Pt(IV) Complexes with New Heterocyclic ligand Derived from Azo-Schiff Bases Dye,” *Eurasian J. Anal. Chem.*, vol. 13, no. 6, Oct. 2018, doi: 10.29333/ejac/97267.
- [177] J. E. House, “Spectroscopy of Metal Complexes,” in *Fundamentals of Quantum Mechanics*, Elsevier, 2018, pp. 297–314. doi: 10.1016/B978-0-12-809242-2.00012-7.
- [178] E. T. Bergslien, “X-ray diffraction (XRD) evaluation of questioned cremains,” *Forensic Sci. Int.*, vol. 332, p. 111171, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.forsciint.2022.111171.
- [179] D. Kiani, “X-Ray Diffraction (XRD),” in *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*, Springer, 2023, pp. 519–539.

- [180] M. Usman, J. Akbar, R. Khan, and B. Amin Bacha, “Two-dimensional atom localization and formation of waveguide channels using Bragg diffraction law,” *Phys. Scr.*, vol. 97, no. 8, p. 085102, Aug. 2022, doi: 10.1088/1402-4896/ac7f63.
- [181] R. Vajtai, “Science and Engineering of Nanomaterials,” in *Springer Handbook of Nanomaterials*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 1–36. doi: 10.1007/978-3-642-20595-8_1.
- [182] T. A. Saleh and V. K. Gupta, “Synthesis, Classification, and Properties of Nanomaterials,” in *Nanomaterial and Polymer Membranes*, Elsevier, 2016, pp. 83–133. doi: 10.1016/B978-0-12-804703-3.00004-8.
- [183] D. Li, Y. Shi, F. Gao, L. Yang, S. Li, and L. Xiao, “Understanding the current plummeting phenomenon in microbial fuel cells (MFCs),” *J. Water Process Eng.*, vol. 40, p. 101984, 2021.
- [184] E. Jaisankar, R. S. Azarudeen, and M. Thirumarimurugan, “A Study on the Effect of Nanoscale MgO and Hydrogen Bonding in Nanofiber Mats for the Controlled Drug Release along with *In Vitro* Breast Cancer Cell Line and Antimicrobial Studies,” *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 4327–4341, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsabm.2c00519.
- [185] H. A. Fetouh, H. Abdel-Hamid, A. A. H. Zaghloul, A. E. Ghadban, and A. M. Ismail, “Formulation of promising antibacterial, anticancer, biocompatible and bioactive biomaterial as therapeutic drug delivery system for biologically active compound loaded on clay polymer,” *Polym. Bull.*, vol. 80, no. 9, pp. 9989–10013, Sep. 2023, doi: 10.1007/s00289-022-04526-2.
- [186] M. Le Berre, J. Q. Gerlach, I. Dziembała, and M. Kilcoyne, “Calculating Half Maximal Inhibitory Concentration (IC₅₀) Values from Glycomics Microarray Data Using GraphPad Prism,” 2022, pp. 89–111. doi: 10.1007/978-1-0716-2148-6_6.

Abstract:

The research included several stages. The first was synthesis of two new heterocyclic organic azo ligands derived from imidazole derivatives, specifically 2-aminobenzimidazole, which are

(E)-2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)diazenyl)-5-methyl-4-nitrophenol (BIDAMeNP)
L₁H and

(E)-2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)diazenyl)-4-chloro-5-nitrophenol (BIADCNP)
L₂H

Diagnosis was done using various techniques, such as ¹H-NMR spectroscopy, ¹³C-NMR spectroscopy, mass spectrometry and x-ray spectroscopy Ultraviolet-Visible measurement by FT-IR spectroscopy and thermal analysis Gravimetric TGA, X-ray diffraction scanning electron microscope in the emission field (FESEM), and precise element analysis C.H.N.

Second stage of this research, was synthesized a series of solid metal complexes with Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), and Pd. (II). All solid metallic complexes were subjected to diagnosis through the technique used above, with the exception of ¹HNMR and ¹³CNMR spectroscopy, mass spectrometry, and scanning electron microscopy in the upstream field. The for both and some solid metal complexes that are being studied. In addition, the stability of the prepared metal complexes was examined, and the stability constants were determined spectroscopically for these complexes using UV-visible spectroscopy, and flame atomic absorption spectra were used to calculate the percentage of Metallic ions in the complexes that were prepared. The magnetic susceptibility and molar conductivity of metal complexes dissolved in DMSO at a concentration of 1×10⁻³ M were examined at ambient laboratory temperature.

The surface properties of ligandins L₁H and L₂H and some of their metal complexes were studied, focusing on the surface structure and dimensions of the

nanoparticles, in addition to the arrangement of the crystals and aggregates using FESEM . The analysis included studying the crystal structures and their structural properties, such as crystal phase and size, as well as calculating the spacing between the crystals, and their metallic complexes using X-ray technology (XRD).

Based on the results obtained, synthetic formulas for the complexes that were prepared and proposed, which indicates that the azo ligands L_1H and L_2H show three-coordination behavior, while the molar ratio of metal ions such as cobalt (III), nickel (II), and copper (II) that is under study is in their coordination complexes and for both ligands n L_1H and L_2H to be [1:2] Metal:Ligand] Therefore, the expected and proposed space shapes for these complexes are octahedral, while for the metal ions the percentage is [1:1] [metal:ligand] for pure (II) and silver (I) there is uncertainty The proposed model for these complexes is tetrahedron and gold (III) and palladium (II). The proposed and expected space shape for these complexes is a planar square.

In the third stage of the research, the biological effects of the prepared compounds were carefully synthesized, to estimate their biological effectiveness as antioxidants and anti-cancer There are various complexes with metals such as Co(III), Ni(II), and Cu(II) And Zn(II), Ag(I), Au(III), and Pd(II), the biological effects of the prepared compounds were studied to evaluate their potential medical applications. This phase included evaluating the antimicrobial activity of the compounds against two types of disease-causing bacteria - one One is Gram-positive *Staphylococcus* and the other is Gram-negative *Escherichia coli* - in addition to two types of fungi *Aspergillus niger* and *Candida*. All of which are known to cause different common diseases.

Toxicity tests were conducted on selected compounds from the study to evaluate their potential for medical and pharmaceutical applications as new treatments for MCF7 breast cancer. Specifically, the effects of the ligand L_1H and its

gold complex $[\text{Au}(\text{L}_1)\text{Cl}]\text{Cl}.\text{H}_2\text{O}$ on the proliferation of human breast cancer cell lines were studied. These experiments aimed to determine the effectiveness of cytotoxic compounds against cancer cells line and evaluate their potential as therapeutic agents for the treatment of MCF7 breast cancer.

From the results obtained, it is clear that the gold complex $[\text{Au}(\text{L}_1)\text{Cl}]\text{Cl}.\text{H}_2\text{O}$ which is being studied showed high selectivity in cells killing, which requires $89.09\ \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ to effectively eliminate fifty percent of MCF7 breast cancer cells, often referred to as IC_{50} . Therefore, the developed gold complex (III) holds promise as a new therapeutic approach to treat breast cancer De-MCF7 selectively and effectively. The prepared azo ligand L1H also showed high selectivity in killing cells, as it took $188.2\ \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ fifty percent to kill MCF7 breast cancer cells. This result is particularly promising, which indicates the possibility of using the compound in the treatment of MCF7 breast cancer.

*Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University of Al-Qadisiyah
College of Sciences
Department of Chemistry*



Preparation and spectroscopic characterization of some metal complexes with new azo dye ligands derived from imidazole derivatives and studying the possibility of using them in the pharmaceutical field as anti-cancer and anti-oxidant substances.

A Thesis

Submitted to the College of Sciences

of the University of Al-Qadisiyah University in Partical

Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry

By

Haneen Kamil Abed Dawas

B.Sc. (in Chemistry 2019 Al-Qadisiyah University)

Supervised by

Dr. Haider M.Hessoon