الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة مقدمة لنيل شهادة

مـــــاســـــتر أكـــــاديمـــــي

ميدان: علوم وتكنولوجيا

شعبة: هندسة طرائق

التخصص: هندسة كيميائية

إعداد الطالبات

أمنية بن قانه

بديعة قصة

مريم وصيف البشير

الموضوع

دراسة نظرية لمعقدات الكوبالت والنحاس المرتبطة بسند الباراسيتامول وحمض الفالين

تمت مناقشة المذكرة في: 2022/06/13 أمام اللجنة المكونة من:

د/- هادية همامي	أستاذ محاضر أ	جامعة الوادي	رئيسا
د/- حشاني صلاح الدين	أستاذ مساعد ب	جامعة الوادي	مناقشا
أ/- بن عمر محمد العربي	أستاذ مساعد أ	جامعة الوادي	مؤطرا

السنة الجامعية: 2022/2021

بسم الله الرحمن الرحيم

الآية القرآنية:

قال تعالى:"يَٰٓأَيُّهَا ٱلذِينَ ءَامَنُوٓاْ إِذَا قِيلَ لَكُمْ تَفَسَّحُواْ فِے ٱلْمَجْلِسِ فَافْسَحُواْ يَفْسَحِ ٱللَّهُ لَكُمْۖ وَإِذَا قِيلَ ٱنشُزُواْ فَانشُزُواْ يَرْفَعِ ٱللَّهُ ٱلذِينَ ءَامَنُواْ مِنكُمْ وَالذِينَ أُوتُواْ ٱلْعِلْمَ دَرَجَٰتٍۚ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌۖ." {المجادلة:11}.

صدق الله العظيم

الإهداء

اللهم صل وسلم وبارك على سيدنا محمد أما بعد:

أهدي هذا العمل المميز أولا لأمي القوية وأبي السند لأخوتي

(ياسر، جهاد، عتيق، غفران، إمام)

ثانيا لصديقتي في المذكرة بديعة قصة ومريم وصيف البشير.

ثالثا لكل من ساندني في دراستي لكل

من وقف بجانبي لكل أحبتي لكل أصدقائي،

بالأخص صديقتي ريان قادري وويصال قبوري

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى

أعز الناس في حياتي إلى من كانا سببا في نجاحي،

إلى من كان دعائهم سر نجاحي، وحنانهم بلسم جراحي،

إلى من وهبا فلذة كبدهما كل العطاء، والحنان أمي وأبي

إلى كل من ضحى بالعمر وتجرع كأس الشقاء والعناء،

أطال الله في عمرك ومتعك بالصحة والعافية

وجزاك عنا كل خير وجعلك رفق دربي ونور فؤادي.

إلى من وهبتني كل ما تملك حتى أحقق أمالها وأمالي

إلى روح أخي الطاهرة طيب الله ثراه

إلى الغزيز الغالي محمد سليمان بن هلال حفظه الله

وإلى عائلتي كل فرد باسمه خاصة

شعيب وإلى من ساعدني في عملي هذا

أصدقائي داخل وخارج الجامعة وزملائي

في العمل وإلى زميلتي وصيف البشير مريم وبن قانه أمنية،

وإلى من وسعه قلبي ولم يذكره ولم تسعه أسطري إليكم جميعا

أهدى عملي.

إلى عبادك

أهدي هذا البحث إلى من قال الحق تعالى فيهما

« وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا » صدق الله العظيم .

إلى من أبصرت بهم طريق حياتي واستمديت منهم

قوتي واعتزازي بذاتي إلى الكفاح الذي لا يتوقف,

إلى اللذان علماني معنى الإصرار وأن

لا شيء مستحيل في الحياة مع قوة الإيمان والتخطيط السليم,

إلى ينابيع العطاء المتفاني مدى عمري إلى

والداي الغاليين أطال الله في عمرهما وجزاهم كل خير ,

إلى أختي الكريمة إلى أجدادي رحمهم الله إلى جداتي شفاهم الله,

إلى من ساندني وخطى معي خطواتي

زوجي الكريم إلى ابني حبيبي الذي اقتطعت

من وقته الكثير ولطالما قصرت إتجاهه لأجل

إتمام دراستي إلى صديقاتي وزميلاتي الوفيات وإلى أساتذتنا الكرام .

إلى العلم ورواده وطلابه .....

..... إليكم جميعا أهدي ثمرة جهدي

الملخـــــص

لقد تمت دراسة تفاعل كل من أيون النحاس Cu^{++} وأيون الكوبالت Co^{++} مع البراسيتامول (Para) و حمض الفالين (A–Vali) لتكوين أربعة معقدات فلزية ثنائية في شكل رواسب مختلفة الألوان بعد تحديد نسبة الفلز :ليكاند لهاته المعقدات بواسطة طريقة النسب المولية وشخصت هذه المعقدات باستخدام الطرق الطيفية كطيف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية، والأشعة فوق الحمراء، حيث أظهرت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء تغيرات عديدة في الحزم من حيث الشكل والشدة مع ظهور حزم جديدة لم تكن موجود من قبل عائذ هذا إلى فقدان بروتون الليكاند (Para) و(A–Vali)عند تناسقها مع الفلزات، ونتائج طيف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية بينت الأشكال الهندسية المتوقعة للمعقدات الأربعة المحضرة التي هي قيد دراسة كما عززت هذه النتيجة بقياسات الحساسية المغناطيسية، وقياس درجة الانصهار، والتوصيلية المولارية باستخدام ثنائي ميثايل سلفوكسيد والميثانول بوصفها مذيبات المعقدات غير أيونية مع الحسابات النظرية DFT.

تمت دراسة ثوابت الاستقرار للمعقدات وبينت أنها تزداد بزيادة القوة الدافعة للمجاميع، وعند حساب الدوال الترموديناميكية الثلاثة وهي التغير في الأنثالبي (ΔH)، والانتروبي (ΔS)، والطاقة الحرة (ΔG) أن تفاعل التعقيد باعث للحرارة ويحدث بصورة تلقائية.

الكلمات المفتاحية: الباراسيتامول(Para) ، حمض الفالين(A–Vali)، أيون النحاس Cu^{++} و أيون الكوبالت Co^{++} .

Abstract :

The interactions of copper ion Cu^{++} and cobalt ion Co^{++} with (Para) and (A-Vali) have been studied to form four bilateral metals complexes in the form of precipitates of different colors after determining the metal: ligand ratio for these complexes by the method of molar ratios, and these complexes were diagnosed using spectroscopic methods such as ray spectroscopy, Ultraviolet-Visible, Infrared, it was found that the infrared specter showed many changes in the beams in terms of shape and intensity with the new beams that were not present before this is due to the loss of the ligand (Para) and (A-Vali) protons when they are combined with metals, the results of the UV-Visible spectrum showed the predicted geometric shapes of the four prepared complexes that are under study, and this result was reinforced by magnetic susceptibility and melting point measurements, and molar conductivity using dimethyl sulfoxide (DMSO) and methanol (Mt-OH) as solvents of non-ionic complexes with theoretical calculations (DFT).

The stability constants of complexes have been studied and shown that they increase with increasing driving force of the groups, and when calculating the

thermodynamic functions of enthalpies (ΔH), entropies (ΔS), and free enthalpy (ΔG) that the complex reaction is exothermic and occurs spontaneously.

Key words: Paracetamol (Para), valine (A-Vali), Copper (Cu^{+2}) and Cobalt (Co^{+2}) ions.

فهرس المحتويات

العنـــــــــــــــوان	الصفحة
الإهداء	أ
الإهداء	ب
الإهداء	ت
الشكر والتقدير	ث
الملخص	ج
فهرس المحتويات	خ
قائمة الرموز الاختصارات	س
قائمة المعادلات	ش
قائمة الأشكال و الجداول	ص
مقدمة عامة	01
القسم النظري	
الفصل الأول:علاقة وارتباط العناصر الانتقالية بحمض الفالين والباراسيتامول	
1: مقدمة الفصل	05
2: الكيمياء التناسقية	05
3: الفلزات الانتقالية	06
3-1: تعريفها	06
3-2: الشكل الالكتروني للعناصر الانتقالية	07
3-3: كيمياء العناصر الانتقالية	08
3-4:المميزات العامة للعناصر الانتقالية	09
4: المعادن	10
4-1: معدن الكوبالت	10
4-2: معدن النحاس	11
4-3: أهمية النحاس في جسم الإنسان	13
5: حالات التأكسد	14
6: الأحماض الأمينية	15
6-1: أقسام الأحماض الأمينية	16
6-2: أنواع الأحماض الأمينية	17

فهرس المحتويات

3-6: معقدات العناصر الانتقالية مع الأحماض الأمنية	18
7: المرتبطات	18
8: الأحماض	19
8-1: الحمض الأميني الفالين	19
8-2: خصائص حمض الفالين	20
8-3: أهمية الفالين ودوره في الجسم	21
9: مسكنات الآلام	21
10: الباراسيتامول	22
10-1: خواص الباراسيتامول	22
10-2: آلية عمل الباراسيتامول	22
10-3: الآثار الجانبية	23
خاتمة الفصل الأول	24
قائمة المصادر والمراجع للفصل الأول	27-26
الفصل الثاني : مفاهيم عامة حول المعقدات الكيميائية	
1: مقدمة	29
2: المعقدات الكيميائية	29
2-1: مفهوم المعقد الكيميائي	29
2-2: أنواع المعقدات الكيميائية	29
2-3: تسمية المعقدات الكيميائية	30
2-4: تسمية الليكاندات في الكرة التناسقية	31
3: ترتيب الليكاندات التناسقية	31
4: مكونات المعقد الكيميائي	32
4-1: تعريف السندات	32
4-2: أنواع السندات	32
5: استقرارية المعقدات	33
5-1: طرق حساب ثوابت الإستقرار	34
5-2: العوامل المؤثرة على إستقرارية المعقدات الفلزية	36
5-3: علاقة ثوابت الإستقرار بالعوامل الترموديناميكية	36

فهرس المحتويات

6: طرق التشخيص	37
6-1: الطريقة الظيفية	37
6-2: تقنيات التحليل	40
7: الدراسات السابقة	44
خاتمة الفصل	45
قائمة المصادر والمراجع	47-46
القسم العملي	
الفصل الثالث : تحضير المعقدات الفلزية الصلبة وتعيين بعض الخواص الفيزيائية لهـــا	
1: مقدمة	50
2: المواد الكيميائية المستعملة	50
3: الأدوات والأجهزة المستعملة	54
4: طريقة التحضير بالترسيب في درجة الحرارة	57
5: تحضير محاليل المعقدات الفلزية	59
5-1 :الآلية العامة لتحضير محاليل أملاح الفلزات	59
5-2 :الآلية العامة لتحضير ليكاند (Para) ومعقداتها الفلزية	59
5-3: الكشف عن أيون الكلور داخل كرة التساند	61
5-4: الخصائص الفيزيائية لمعقدات الفلزات وليكاند(Para)	62
5-5: الآلية العامة لتحضير ليكاند (A-Vali) ومعقداتها الفلزية	62
5-6 :الكشف عن أيون الكلور خارج كرة التساند	64
5-7: الخصائص الفيزيائية لمعقدات الفلزات وليكاند (A-Vali)	64
6: نسبة المولية	65
7: طريقة حساب ثابت الاستقرار	65
8: قياسات التوصيلية المولارية	66
9: حساب الدوال الترموديناميكية	66
10: القياسات المغناطيسية للمعقدات	66
11: القياسات الطيفية للمعقدات	67
12:طول الموجة الأعظمي(λ_{max})	67

فهرس المحتويات

13: دراسة المعقدات نظريا بطريقة دالة الكثافة الالكترونية DFT	68
خاتمة الفصل	69
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة	
1: المقدمة	72
2: تحضير المعقدات الصلبة	72
3: تحديد أفضل الظروف لتشخيص المعقدات الفلزية الصلبة	73
4: درجة الانصهار	75
5:التوصيلية الكهربائية المولارية	75
6: قياسات الحساسية المغناطيسية	78
7:دراسة استقرارية محاليل المعقدات	78
8: تشخيص بنية (Para) ومعقداتها الفلزية	79
أولا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء لليكاند(Para) المحضرة	79
ثانيا: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية -المرئية للمرتبطة (Para)	81
أولا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمعقد [$Cu(Para)(H_2O)_3Cl$]	81
ثانيا: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية لمعقد [$Cu(Para)(H_2O)_3Cl$]	82
أولا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمعقد [$Co(Para)(H_2O_2)_3Cl$]	83
ثانيا: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لمعقد [$Co(Para)(H_2O_2)_3Cl$]	84
9: تشخيص بنية (A–Vali) ومعقداتها الفلزية	85
أولا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضرة (A–Vali)	86
9–2: طيف الأشعة تحت الحمراء (A–Vali)	86
9–3: دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الفلزية مع ليكاند (A–Vali)	88
10:الحسابات النظرية(DFT)	90
10–1:الحسابات النظرية(DFT) في حالة لليكاند (Para)	90
10–2:الأشكال المقترحة لمعقدات الفلزية مع لليكاند (Para)	91
10–3:الحسابات النظرية(DFT) في حالة لليكاند (A–Vali)	93

فهرس المحتويات

10-4: الأشكال المقترحة للمعقدات الفلزية مع ليكاند (A-Vali)	95
11:تسمية المعقدات الفلزية المحضرة	96
خاتمة الفصل الرابع	97
قائمة المصادر والمراجع للفصل الرابع	98-99
خاتمة عامة	100
التوصيات	101

قائمة الرموز والاختصارات

الرمز	التسمية
A-Vali	حمض الفالين
Co	الكوبالت
Cu	النحاس
D	معامل التصحيح
effu	العزم المغناطيسي
E_{HOMO}	طاقة المدرات الرابطة
IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
International Union of pure And Applied Chemistry(IUPAC)	الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة، والتطبيقية
K	ثابت الاستقرار
L	الليكاند (المرتبطة)
E_{LUMO}	طاقة المدرات الغير رابطة
M	المعدن (الفلز)
MB	العزم المغناطيسي
Para	الباراسيتامول
PH	الدالة الحامضية
RX	الأشعة السينية
T	درجة الحرارة
TDF	طريقة دالة الكثافة الالكترونية
UV-Vis	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية
λ max	طول الموجة الاعظم

رقم المعادلة	عنوان المعادلة	رقم الصفحة
(01-3)	معادلة تحضير معقد النحاس مع ليكاند (Para)	56-88
(02-3)	معادلة تحضير معقد الكوبالت مع ليكاند (Para)	57
(03-3)	معادلة تحضير النحاس مع ليكاند(A-Val)	59
(04-3)	معادلة تحضير معقد الكوبالت مع ليكاند (A-Val)	60

قائمة الأشكال والجداول

الرقـــم	عنـــــوان الجـــــدول	الصفحـــة
01-1	جدول التوزيع الإلكتروني للفلزات الانتقالية للسلسلة الأولى	06
02-1	جدول الخصائص معدن النحاس	12
03-1	جدول حالات التأكسد المختلفة	13
04-1	بعض الخصائص حمض الفالين	19
01-2	أمثلة عن المعقدات الكاتونية والمعقدات الأيونية	28
02-2	تسمية بعض الليكاندات في الكرة التناسقية السالبة	29
03-2	السبقات المضافة بحسب عدد الرابطات المتماثلة	30
01-3	المواد الكيميائية الفلزية المستعملة على شكل أملاح كلوريدات	47
02-3	المواد الكيميائية الليكاندات	48
03-3	المذيبات المستعملة القطبية وغير القطبية في تحضير ودراسة المعقدات الفليزية والليكاند	59
04-3	الأجهزة المستخدمة لتحضير وتشخيص المعقدات والليكاندات	53
05-3	الخصائص الفيزيائية لمعقدات النحاس والكوبالت الثنائية مع الليكاند (Para)	58
06-3	الخصائص الفيزيائية للمعقدات الفلزية مع ليكاند الفالين	60
07-4	قيم قمة امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبعض المجاميع الوظيفية لكل من Para و$Cu(Para)(H_2O)_3Cl]$	79
08-4	قيم قمة امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبعض المجاميع الوظيفية لكل من لليكاندPara ومعقد$[Para)Co)(H_2O_2)_3Cl]$	81
09-4	نتائج قياسات الأطياف الالكترونية لمعقد $[Para)Co)(H_2O_2)_3Cl]$ ولليكاند (Para	82
10-4	حزم طيف الأشعة تحت الحمراء للحمص الفالين ومعقداته	83
11-4	قيم الطاقة للمدرات المحسوبة للمعقدات الفلزية مع ليكاند (Para)	87
12-4	قيم طاقة الترابط وطاقة المدرات LUMO و HOMO لمعقدات الكوبالت مع (Para)المقترحة	89
13-4	قيم الطاقة للمدرات المحسوبة للمعقدات الفلزية مع لليكاند(A-Vali)	91

قائمة الأشكال والجداول

الرقـــــم	عنـــــوان الشكـــــــــــل	الصفحـــــة
01-1	الجدول الدوري للعناصر الانتقالية	04
02-1	التوزيع الالكتروني للعناصر الانتقالية	05
03-1	الجدول الدوري للعناصر	07
04-1	المحاليل المائية لأيونات بعض العناصر الانتقالية	08
05-1	الكوبالت في الطبيعة	09
06-1	شكل النحاس في الطبيعة	11
07-1	الصيغة العامة للأحماض الأمنية	14
08-1	أنواع الأحماض الأمنية و تقسيماتها	15
09-1	الصيغة الكيميائية 4,4' *ثنائي بيبريدين	17
10-1	الصيغة الكيميائية للأسيتانيليد	18
11-1	الصيغة الكيميائية لحمض الفالين	19
12-1	الصيغة الكيميائية للباراسيتامول	21
13-1	الطرق المختلفة لطرح الباراسيتامول	22
01-2	العلاقة الخطية بين Lnk مقابل1/T	35
02-2	نطاق الأشعة فوق البنفسجية –المرئية	36
03-2	مخطط جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء	38
04-2	جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء بجامعة قسنطينة 01	39
01-3	رسم تخطيطي لعملية تحضير المعقدات الفلزية وتشخيصها	54
02-3	الطريقة النظرية المتبعة في إجراء الحسابات دالة الكثافة الالكترونية	64

لا تزال الكيمياء العضوية و الفلزية مجالًا للتحقيق حتى يومنا هذا كبيرة ، سواء في سياق البحوث الأساسية أو التطبيقات الصناعية .في كلتا الحالتين ، المعلومة التي نسعى إلى التحكم فيها وفهمها هو التفاعل بين المرتبطات ومركز المعدن .يتم التحكم في هذا التفاعل بواسطة عدة عوامل ، من أهمها الخصائص الإلكترونية والفراغية المرتبط .من خلال تعديل هذه الخصائص ، وفقًا للمركز المعدني المدروس ، يمكن للكيميائيين أن يتوقعوا ويتحكموا في بنى الحالة الصلبة الناتجة عن هذه الأبنية المركبات وسلوكها في الحل .حيث حازت أيضا الكيمياء التناسقية في النصف الثاني من القرن العشرين على مساحة كبيرة في مجال الكيمياء ، لتطورها السريع في الجانب العملي المتمثل في تحضير المعقدات التناسقية و قد أدت هذه المعقدات دورا مهما و متزايد في مجالات مختلفة كالصناعة و الزراعة والطب .[1,2]عند تكوين المعقدات الفلزية لوحظ في ايونات العناصر الانتقالية توفر مدارات فارغة عند ارتباطها مع المرتبط سواء كان ايونا أو جزيئه عضوية أو لا عضوية و التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأصر مع الأيون الفلزي .من بين العدد الكبير من المرتبطات (Ligand) تعد الأحماض الأمينية واحدة من أهم المرتبطات العضوية الداخلة في تكوين الكثير من المعقدات التناسقية عن طريق منحها الالكترونات إلى المعادن الانتقالية .[3] للأحماض الأمينية أهمية كبيرة بين المواد الكيميائية '' لبنات البناء '' النظم الحية .بالإضافة إلى ذلك ، وجدوا التطبيق في العديد من المجالات (الصناعة) بما في ذلك الأطعمة و المكملات العلفية الحيوانية ، و إنتاج الأدوية و السوائل البيولوجية حيث توجد أيونات معدنية بكميات ضئيلة ، تظهر بعض المرتبطات ميلا واضحا للتنافس على الأيونات المعدنية.

كما أدت من جهة أخرى الأهمية المتزايدة للمعقدات التناسقية في تصميم و اكتشاف ناقلات الأدوية ، إلى زيادة اهتمام العديد من العلماء بدراسة المعقدات الدوائية المعدنية كمركبات رئيسية[1]. مسكنات الآلام من بين العدد الكبير من المرتبطات أيضا واحدة من أهم المرتبطات العضوية الداخلة في تكوين الكثير من المعقدات التناسقية عن طريق منحها الالكترونات إلى المعادن الانتقالية[2] . أحد أكثر المسكنات

استخداما على نطاق واسع هو البراسيتامول (الأسيتامينوفين) .يتم استخدامه لتخفيف الألم و الحمى و الصداع، و أوجاع طفيفة أخرى). و هو مكون رئيسي في العديد من علاجات البرد و الأنفلونزا [3]. لذا كان من الضروري دراسة معقدات جديدة من المسكنات، من خلال تشكيل معقدات الأدوية.

الهدف من الدراسة :

1) تحضير معقدات للحمض الأميني الفالين مع بعض أملاح العناصر الانتقالية (النحاس و الكوبلت) .
2) دراسة الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة .
3) تشخيص المعقدات المحضرة باستخدام التقنيات المتاحة و هي تقنية التوصيل المولاري و طيف الأشعة تحت الحمراء (IR).
4) دراسة المعقدات المحضرة اعتمادا على نظرية دالة الكثافة النظرية و حساب طاقات المدارات الرابطة و غير الرابطة .
5) اقتراح الأشكال الهندسية للمعقدات المحضرة باستخدام الطرق الطيفية .

نتطرق في مذكرتنا إلى أربعة فصول فصلين في القسم النظري و فصلين في قسم الدراسات السابقة.

المذكرات الجامعة

1-/ زيدون هيثم حميدي العبيدي تحت إشراف حيدر محمد حسون، بعنوان المركبات التناسقية ووظيفتها داخل جسم الإنسان، جامعة القادسية (العراق)، كلية العلوم، قسم الكيمياء، عام 2017 .2018 ص 9 [1]،[2]،[3].

2-/ سدينة إدريس عبد الجواد، مريم محمد الحبيب، بعنوان تحضير وتشخيص المعقدات لبعض العناصر الانتقالية (Cu^{+2}, Co^{+2}) مع دواء الباراسيتامول، جامعة ليبيا كلية العلوم، قسم الكيمياء عام 2019/2018 ص4 [4]،[5].

المحاضرات

3-/ المحاضرة الأولى، الكيمياء التناسقية_الكيمياء التناسقية للمرحلة الثالثة_كيمياء، قسم العلوم _م.رحيم جعفر[6].

الفصـــــــــــــل الأول

علاقة وارتباط العناصر الإنتقالية بحمض الفالين والباراسيتامول

1:المقدمة

إن للمعقدات التناسقية تطبيقات متعددة وواسعة في الصناعات الصيدلانية والميدان الطبي والعلاجي كمضادات للأكسدة ومثبطات للبكتيريا، وكذا المساهمة في تقليل أثار الأورام السرطانية، تعتبر المعقدات (الفلزية) معقدات السلسة الأولى من الجدول الدوري ذات أهمية كبيرة، كونها تؤدي دورا فعالا في مجال العلوم الطبية والبيولوجية، حيث تتكون من معادن لها أهمية في جسم الإنسان ووظائفه الحيوية. ارتباط هذه الأخيرة مع أحماض كربوكسيلية يزيد من النشاط البيولوجي للمعقدات المتشكلة وفعاليتها [1]. حيث المعقدات التي سيتم دراستها في هذا العمل تتشكل من معدني النحاس والكوبالت بينما السند هو حمض الفالين ودواء الباراسيتامول[2].

2: الكيمياء التناسقية

الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية ومركباتها، حيث وجد أن مركبات العناصر الانتقالية تملك صفات مميزة تختلف عن صفات بقية مركبات العناصر مثل مركبات العناصر المماثلة (Respective Elements) [3] . حيث وجد أن هذا الاختلاف ينشأ بسبب احتواء العناصر الانتقالية على الأغلفة d غير المشبعة في الحالة الذرية أو لأحد حالات التأكسد، وهذا يقودنا إلى تعريف العنصر الانتقالي حيث يعرف أنه عنصر أو أيون يمتلك افلاك d غير مشبعة والتي تنتج مركبات ذات صفة خاصة تسمى المعقدات(Complex)[4]. إن تكوين المعقدات يشمل العناصر الانتقالية والعناصر المماثلة لكنها لوحظ خصوصا مع أيونات العناصر الانتقالية كونها توفر مدارات فارغة، كذلك تكون طاقة مداراتها أقل من طاقة مدارات ذرة اللافلز الداخلة في تركيب المعقد، حيث يتم التآصر مع المرتبطات التي تمتلك مزدوج إلكتروني غير مشارك أو أكثر مع الأيون الفلزي [5].

كما تعرف أنها هي كيمياء العناصر الانتقالية لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد الأيونات أو الجزيئات (الليكاندات)، وأيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عنصر الركن d أوF التي تكون ذات خصائص مغناطيسية وطيفية مختلفة لذلك سوف نهتم بشيء من التفصيل في دراسة خصائص الفلزات الانتقالية [6].

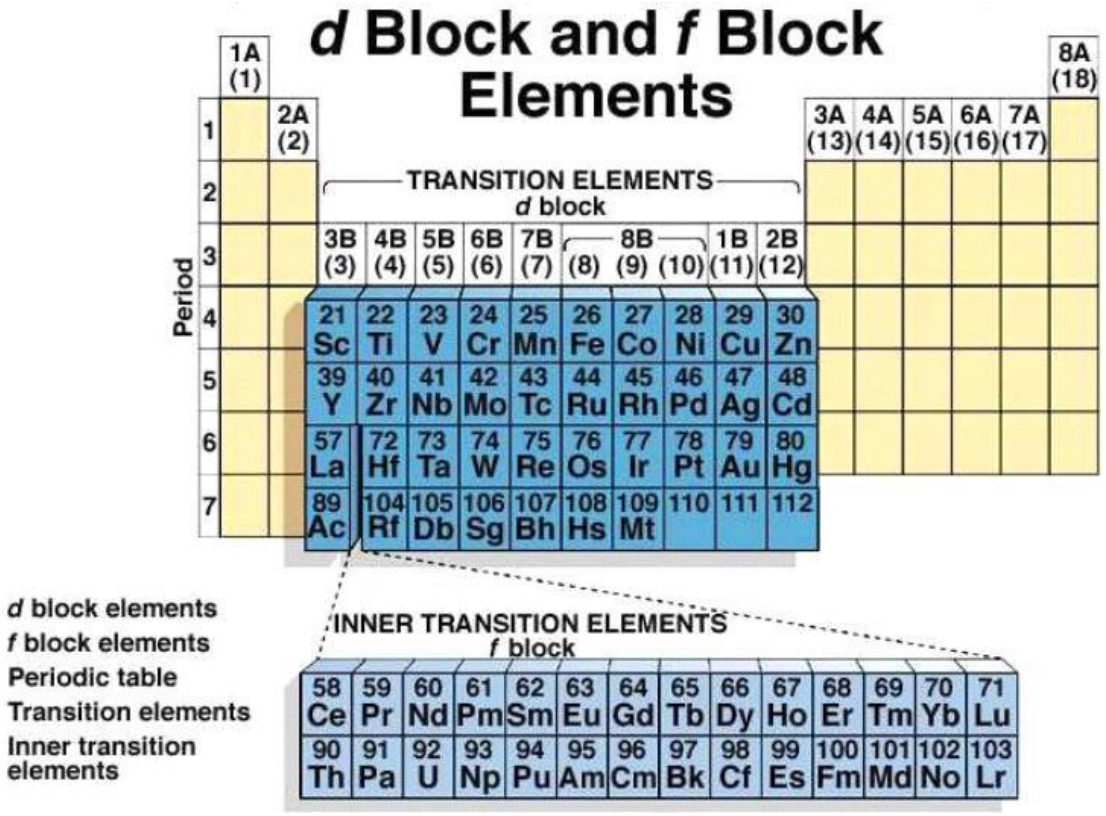
تهتم الكيمياء التناسقية بدراسة مركبات العناصر الفلزية. ويطلق عليها بالمعقدات الفلزية أو المركبات التناسقية أو المتراكبات Complexes، وهي عبارة عن تجمعات ذرية ذات تركيب معقد لا يتفق مع النظريات التقليدية في التكافؤ، ومن أكثر المعقدات أهمية تلك التي توجد في الطبيعة مثل الكلوروفيل وهو معقد المغنسيوم، ولها أهمية بالغة في عملية التمثيل الغذائي للنباتات، والهيموجلوبين الذي فيه معقد الحديد، وهو يعمل كحامل للأكسجين في الدم وتلعب المعقدات دورا حيويا في العمليات البيولوجية المختلفة الحيوانية، والنباتية على حد سواء، في الكيمياء التحليلية. ولقد أسهمت دراستها في فهم الروابط في الكيمياء الغير العضوية.

3: الفلزات الانتقالية

3-1: تعريفها

يتوسط الجدول الدوري بين الفصيلتين IIIA و IA عدد كبير من العناصر تصنف تحت اسم العناصر الانتقالية، وتعتبر فصائل هذه الزمر فصائل ثانوية عدد هذه الفصائل عشرة تبدأ في الدور الرابع بالسكانديوم، وتنتهي بالزنك وتسمى كل فصيلة باسم العنصر الأول الذي تبدأ به[7].

تشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتلات d الممتلئة جزئيا أي أنه ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسة الأولى بفلز السكاندوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسة الثانية بفلز يتريوم Yوتنتهي بالكادميوم Cd وتبدأ الثالثة بفلز لانثيوم La وتنتهي بفلز ب الزئبق Hg، [8] كما في الجدول الدوري الآتي:



الشكل رقم(1-01): الجدول الدوري للعناصر الانتقالية

3-2: الشكل الإلكتروني للعناصر الانتقالية

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الانتقالية لا يوجد لها الكترونات في المدار d، ولكن العناصر الانتقالية تحتوي على المدارين d و s ففي السلسة الانتقالية الأولى من Zn الى Sc، ويمتلئ المدار s أولا بإلكترونين، وبعدها يمتلئ المدار d لأن المدار s يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى فرعي d ، وهذا متبع لجميع عناصر السلسة ماعدا النحاس ،والكروم، فيتم ملئ المدار d أولا فيكون النحاس ($3d^{10}4s^1$) ،والكروم ($3d5\ 4s^1$) ، وذلك لأنها الحالة الأكثر ثباتا نظرا لكون الذرات بشكل عام تميل لأن تكون في أقل حالات الطاقة في الشكل الأتي :[8].

Table 23.1 Orbital Occupancy of the Period 4 Transition Metals

Element	Partial Orbital Diagram (4s / 3d / 4p)	Unpaired Electrons
Sc	↑↓ / ↑	1
Ti	↑↓ / ↑ ↑	2
V	↑↓ / ↑ ↑ ↑	3
Cr	↑ / ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	6
Mn	↑↓ / ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5
Fe	↑↓ / ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4
Co	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	3
Ni	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	2
Cu	↑ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	1
Zn	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0

الشكل رقم(1-02): التوزيع الالكتروني للعناصر الانتقالية

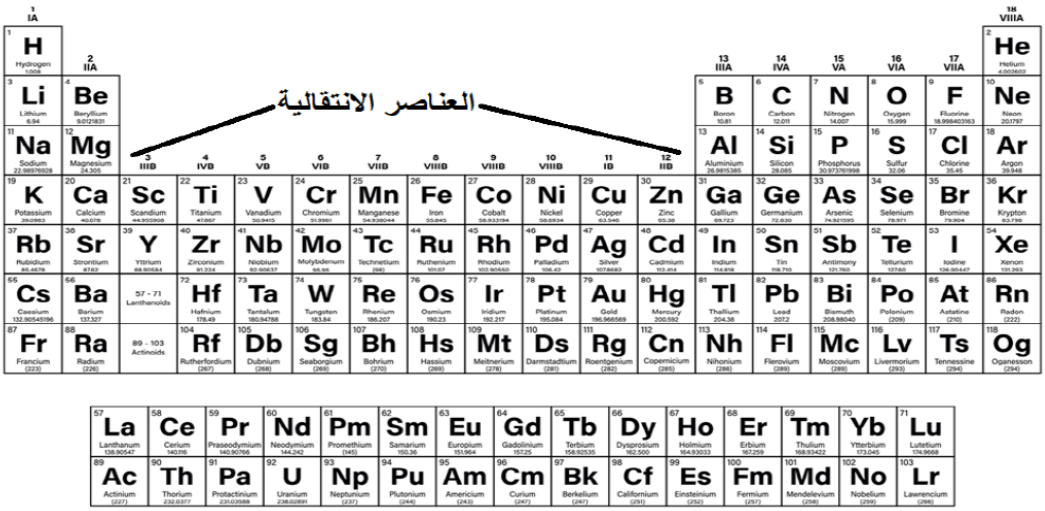
وبشكل آخر نوضح التوزيع الالكتروني للفلزات الانتقالية للسلسلة الأولى في الجدول الآتي:

العنصر / رمزه	العدد الذري	التوزيع الإلكتروني
الليثيوم Li	3	$1s^2\ 2s^1$
البور B	5	$1s^2\ 2s^2 2p^1$
النيون Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
الكلور Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
الحديد Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
التيتانيوم Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
الكروم Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
النحاس Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
الزنك Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4 s^2$

الجدول رقم(1-01): جدول التوزيع الإلكتروني للفلزات الانتقالية للسلسلة الأولى

3-3: كيمياء العناصر الانتقالية

غالبا تصنف عناصر B كعناصر انتقالية، ومع ذلك وبتعبير أكثر دقة، تعرف العناصر الانتقالية على أنها تلك العناصر المعدنية التي تملك مدارات غير ممتلئة بالكامل. يعد الحديد الذي توزيعه الإلكتروني $[Ar^2]\ 3d6\ 4s$ أحد الأمثلة عن ذلك، يملك الحديد مدار d^3 غير ممتلئ بالكامل، النحاس هو مثال آخر. على الرغم من أن عنصر النحاس الحر لديه التوزيع الإلكتروني التالي:$[Ar^2]\ 3d^6\ 4s$ نلاحظ أن مدار ممتلئ، إلا أن النحاس يشكل أيون النحاس، والذي توزيعه الإلكتروني$[Ar_9]\ 3d$: وفيه يكون مدار غير ممتلئ بالكامل، حيث تملك عناصر العائلة IIB الزنك، الكاديوم، والزئبق مدارات d ممتلئة في العنصر، وفي الأيونات المعروفة له، لذا وبدقة أكبر لا تعتبر معادن انتقالية على الرغم من أنها تصنف كذلك غالبا في بعض الأحيان يقوم الكيميائيون أيضا بتضمين الدورين الاثنين من العناصر الموجودين أسفل الجدول الدوري مع المعادن الانتقالية هذان الدوران الاثنان، غالبا ما ينسبان إلى العناصر الانتقالية الداخلية تملك هذه العناصر مدارات fمملوءة جزئيا في حالات الأكسدة المعروفة.[9] هي العناصر التي تحتوي ذراتها المتعادلة أو أي من حالات أكسدتها الشائعة على مدارات d ممتلئة جزئيا أو نصف ممتلئة، والعناصر الانتقالية تقع بين مجموعات IIA و IIIB في الجدول الدوري [10].



الشكل رقم(1-03): الجدول الدوري للعناصر

3-4:المميزات العامة للعناصر الانتقالية

تتميز العناصر الانتقالية بعدة صفات نذكر منها كالآتي:

- كل العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات نموذجية.
- طاقة تأين العناصر الانتقالية أعلى من طاقة تأين فلزات الكتلة **S** .
- العناصر الانتقالية تكون مركبات أيونيه وكذلك مركبات تساهمية.
- تتميز العناصر الانتقالية بأن لها درجات انصهار وغليان عالية.
- يتمتع العنصر الانتقالي بعدة تكافؤات في مجموعاته.
- تكون لمعظم العناصر الانتقالية أيونات ملونة.
- تتصف العناصر الانتقالية بخاصة رئيسية هي ميلها إلى تشكيل معقدات بسبب وجود المدارات d الشاغرة في بنيتها الإلكترونية.
- تكون حالات أكسدة العناصر الانتقالية متعددة [11].

إن لعناصر الكوبالت والنحاس التي تعتبر من عناصر السلسة الانتقالية الأولى القابلية على تكوين مركبات تكون فيها اوربيتلات d الخمسة مملوءة جزئيا في أغلب الأحيان ويكون الترتيب الإلكتروني له ($3d^7\ 4s^2$, $3d^7\ 4s^2$, $3d^{10}\ 4s^1$)على التوالي. أما بالنسبة لعنصر البلاديوم مثلا الموجود في السلسة الانتقالية الثانية يكون الترتيب الالكتروني له [Kr] $4d_9\ 5s_1$ حيث اوربيتلات d مملوءة جزئيا بالإلكترونات وفيما يخص البلاتين(Pt) الموجود في السلسلة الانتقالية الثالثة حيث الترتيب الإلكتروني له $4F^{14}\ 5d^9$ [Xe] $6s^1$ إذ تكون اوربيتلات f مملوءة بالإلكترونات وأوربيتلات d مملوءة جزئيا [12].

إن لاستقرار الأغلفة الخارجية المسؤولة بشكل أو بآخر عن ظهور الألوان المختلفة وعن الصفات البارا مغناطيسية التي تظهرها معظم مركبات العناصر الانتقالية، ويعد جهة التأين للفلز وطبيعة الليكاند المشترك ونصف قطر أيون الفلز وطبيعة المذيب بالإضافة للترتيب الإلكتروني لأيونات الفلز من العوامل المؤثرة على استقرارية معقدات العناصر الانتقالية.

الشكل رقم (1-04): المحاليل المائية لأيونات بعض العناصر الانتقالية

4: المعادن

4-1: معدن الكوبالت

الكوبالت هو عنصر كيميائي فلزي لونه أبيض فضي، يستخدم في صناعة السبائك. وللكوبالت كثير من خصائص الحديد والنيكل، والفلزات الثلاثة صلبة ومغناطيسية، وتتفاعل مع الأحماض العادية لتكوين الهيدروجين والرمز الكيميائي للكوبالت Co،عدده الذري 27، ووزنه الذري 58.93 g/mol، و كثافة 8.9 g/cm³ ، ودرجة انصهاره 1495C °، ودرجة غليانه 2870.C° تم اكتشاف الكوبالت عام 1737م على يد كيميائي سويدي هو جورج برانت بنيته الإلكترونية $3d^7\ 4S^2$ [Ar] حيث تدل [Ar] على البنية الإلكترونية للغاز الخامل ارجون 18 له تكافؤ آن 2+ و3+ ودرجة الأكسدة 2+أثبت في حالة المركبات البسيطة مثال على ذلك مركبات الكلور مع الكوبالت مثل $CoCl_2$ ذو اللون الزهري [13].

الشكل رقم (1-05): الكوبالت في الطبيعة

وله استخدامات كثيرة إذ استخدمت مركباته منذ قرون باعتباره مادة صبغية زرقاء اللون في الزجاج والخزف، إذ يعتبر عنصر واسع الانتشار [5]، وأما في الوقت الحاضر فإن أهم استخدام للكوبالت هو في صناعة الأصباغ الصناعية، وفي صناعة السيراميك، والأحبار، وحاليا تستخدم مركبات الكوبالت كعوامل مساعدة في مدى واسع من التفاعلات العضوية التي تدعى بال(oxo)- (hydroformylation) أما في تفاعلات (hydrogenation) و (dehydrogenation) فإنها تكون أكثر أهمية، ولعنصر الكوبالت حالات تأكسدية ثلاث، وهي حالة التأكسد(II) وحالة التأكسد(III) المستقرتين مع حالة التأكسد (I) الأقل شيوعا لقد درست الكثير من معقدات الكوبالت وبصورة مفصلة مع أنواع مختلفة من الليكاندات [14].

- **كلوريد الكوبالت**

مركب كيميائي له الصيغة $CoCl_2$ ويكون على شكل مسحوق بلوري ذي لون أزرق أو زهري, وبلوارت كلوريد الكوبالت الإمائية تنحل بشكل جيد في الماء، والإيثانول، والشكل المائي من كلوريد الكوبالت بلوراته لونها زهري تتسيل بتماسها مع الهواء تفقد الماء البلوري بدءا من حوالي 50 س تدريجيا إلى أن تفقده تماما عند 140 س ، وبالتالي يصبح لونه أزرق ويحضر الشكل الإمائي من كلوريد الكوبالت من تمرير غاز الكلور على مسحوق فلز الكوبالت [15].

4-2: معدن النحاس

كانت المعرفة الأولى لهذا المعدن في السبعينات بوصفه مكون طبيعي من مكونات الدم .النحاس معدن له دور مهم في عملية التمثيل الغذائي بجسم الإنسان حيث يسمح للعديد من الإنزيمات بأداء وظيفتها بكفاءة وعلى النحو السليم يتواجد النحاس بشكل قليل جدا في الجسم ويحتل المرتبة الثالثة بعد الحديد والزنك، والكم الإجمالي منه في جميع أنسجة الجسم يتراوح ما بين 100_ 75ملغم لكنه يخزن

بشكل أساسي في الكبد لذا فان تركيزه في هذا العضو عالي، بينما تقل نسبته في المخ والكلى والعضلات [16].

يعتبر النحاس من أشهر العناصر الكيميائية الموجودة في الطبيعة، ويمتاز بلونه الأصفر المائل إلى الحمرة، وهو عنصر فلزي حيث يدخل في تحضير العديد من السبائك، كما أنه يضاف إلى الذهب لمنحه الصلابة اللازمة لأن الذهب لين نوعا ما، ويتميز بالعديد من الخواص الكيميائية، ورمزه الكيميائي Cu أما ترتيبه في الجدول الدوري فإنه يقع في المجموعة الأولى الفرعية وفي الدورة الرابعة، ورقمه الذري 29 [17] وهو أحد عناصر السلسة الانتقالية الأولى، الترتيب الالكتروني له هو $[Ar]\ 4s_1\ 3d_{10}$ ورغم احتواء ذرة النحاس على إلكترون واحد من نوع خارج غلاف الممتلئ مما يبرر وضع النحاس في الزمرة الأولى إلا أن النحاس لا يشبه العناصر القلوية في صفاته ماعدا حالات التأكسد +1 ويكون ايون النحاسوز مع الليكاندات البسيطة مثل ايون الهاليد والأمينات معقدات الرباعي السطوح ومعظمها عديمة اللون ومغناطيسية كذلك نجد أن هناك مركبات ومعقدات ملونة للنحاس تكون أعداد التأكسد له فيها 2+ 3+ وهي خاصية من خواص العناصر الانتقالية وتعتبر حالة التأكسد + 2من أهم حالات التأكسد للنحاس ومن الملاحظ أن معظم مركبات النحاسوز تتأكسد بسهولة الى مركبات النحاسيك, ولكن الأخيرة لا تتأكسد تحت الظروف العادية إلى النحاس الثلاثي. والنحاس عنصر واسع الانتشار في الطبيعة في صورته الفلزية، وعلى هيئة كبريتيد, وزرنيخيد، وكلوريد، وكربونات.

الشكل رقم (1-06): النحاس في الطبيعة

خصائص النحاس(الموصلية الكهربائية العالية, ومقاومة للتآكل) تجعل هذا المعدن موردا طبيعيا يستخدم على نطاق واسع في الكهرباء والإلكترونيات، البناء، الهندسة المعمارية والمنتجات الاستهلاكية (أدوات المطبخ) وأيضا في عملات معدنية مثل اليورو، كما أنه معدن مثالي لدراسة تأثير الارتباط الالكتروني (Electronic correlation) على النسبة الالكترونية المعدنية بشكل عام.

- **كلوريد النحاس**

كلوريد النحاس الثنائي مركب كيميائي له الصيغة $CuCl_2$ ويكون على شكل بلورات بنية لها خاصية التميؤ كبيرة لذا يوجد غالبا على شكل ثنائي هيدرات، وبلوارته ذات لون أزرق مخضر وينحل كلوريد النحاس الثنائي في الماء بشكل جيد كما ينحل في الميثانول، والإيثانول بشكل جيد أيضا إلا إن انحلاليته في الأسيتون ضعيفة، ويحضر مركب كلوريد النحاس الثنائي من أثر حمض هيدروكلوريك على أكسيد النحاس الثنائي، ومن تفاعل متوازنة من محاليل كبريتات النخاس الثنائي مع كلوريد الباريوم حيث يترسب مركب كبريتات الباريوم، ويبقى كلوريد النحاس الثنائي في المحلول، ويستخدم مركب كلوريد النحاس الثنائي بكثرة كحافز في الاصطناع العضوي ويستعمل في معالجة نزع الكبريت من النفط [19].

- **خصائص النحاس**[18]

من بين الخصائص الفيزيائية لمعدن النحاس مدونة في الجدول التالي:

الرمز الكيميائي	Cu
العدد الذري	29
الكتلة الذرية	63,54غ/مول
الكثافة	8,94غ/سم^3 عند درجة حرارة 20 c°
الكهروسلبية مقياس باولينغ	1,90
درجة حرارة الانصهار	1084,62 c°
درجة حرارة الغليان	2562 c°
التوزيع الالكتروني	[Ar] $3d^{10}$ $4s^1$

جدول رقم(1-02):جدول الخصائص معدن النحاس

4-3: أهمية النحاس في جسم الإنسان

النحاس هو أحد العناصر المعدنية الضرورية لجسم الإنسان بمقادير ضئيلة ولا يستطيع الجسم إنتاجه حيث يتم الحصول عليه من الغذاء، ويعتبر النحاس العنصر الثالث في الترتيب بين العناصر الأكثر أهمية للجسم خلف الحديد, والزنك، فإذا لم يحصل الجسم على كمية كافية من النحاس يقل إنتاج الهيموغلوبين وينتج فقر الدم الناشئ على نقص النحاس [20]، كما تتجلى أهميته أيضا في ما يلي:

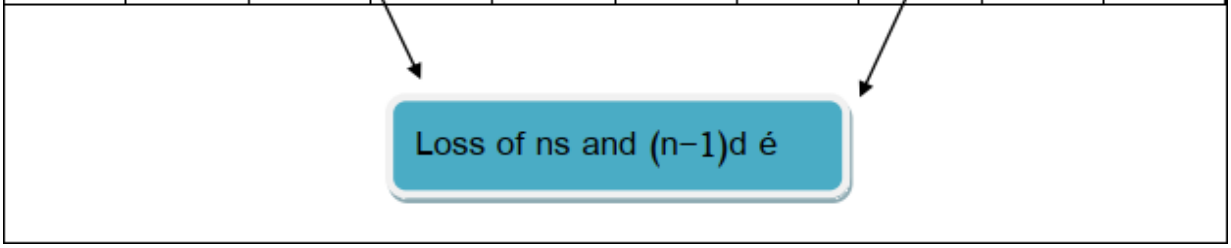
- إنتاج الملانين.
- العناية بالبشرة.
- علاج إلتهاب المفاصل.
- ضمان نمو الجسم السليم

5: حالات التأكسد [21]

يمكن للعناصر الانتقالية أن تكون مركبات بدرجات أكسدة مختلفة وذلك بسبب تقارب سويتي طاقة الطبقتين الفرعيتين السطحية, وتحت السطحية، إذا قام العنصر بتكوين شاردة ثنائية خسر إلكترونيين في المدار 4s أما إذا كان شاردة ثلاثية فيخسر إلكترونا واحدا إضافيا من الطبقة الفرعية 3d وهكذا تظهر هذه الخلاصة بشكل واضح في المغنيزيوم الذي يأخذ عدة درجات الأكسدة 7+ ،6+ ،4+ ،3+ ،2+ كما يلاحظ في المركبات التالية :، $MnCl_2$ ، $KMnO_4$ ، K_2MnO_4 ، MnO2 ، $MnCl_3$، و كذلك في الحالات 2+ ، 3+ ، 6+ : K_2CrO_4 ; $CrCl_3$; Cr(OH) .

كما تتصف العناصر الانتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة، وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات أفلاك d وns الأمر الذي يجعلها قادرة على المشاركة بعدد مختلف من الالكترونات في الترابط الكيميائي, ونوع الترابط، والكيمياء الفراغية، ويوضح الجدول الآتي حالات التأكسد المختلفة للعناصر الانتقالية [22] .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							+1	+1	
+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4		+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					



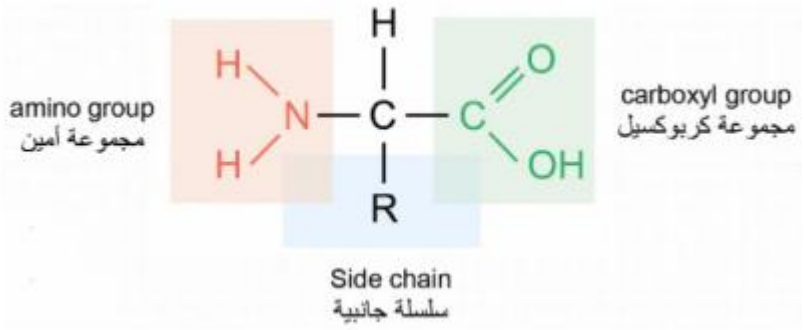
الجدول رقم (1−03): حالات التأكسد المختلفة

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الانتقالية:

- يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمنغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة والإلكترونات.
- كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الانتقالية خلال الدورة.
- تميل العناصر ذات حالات التأكسد العالية لتكون عوامل مؤكسدة جيدة بينما تميل العناصر ذات حالات التأكسد المنخفضة لأن تكون عوامل مؤكسد أكثر عند الانتقال خلال الدورة.
- الأيونات بحالة التأكسد الثنائية (+2) خلال الدورة تكون عوامل مختزلة قوية، وتصبح أكثر ثباتا عند الانتقال من عنصر لآخر.

6: الأحماض الأمينية

الأحماض الأمينية لها دور عظيم في مجال الكيمياء العضوية والكيمياء الحيوية وهي اللبنة الأساسية للبروتينات الأحماض الأمينية هي حمض كربوكسيلي حيث إرفاق α–carbon بالمجموعة الأمينية بالإضافة إلى أنها مرتبطة بمجموعةR– (ألكيل) أنظر الشكل تكون مجموعة الكربوكسيل متأينة، وحاملة لشحنة سالبة بينما تكون مجموعة الأمين حملة لشحنة موجبة [23].



الشكل رقم (1–07):الصيغة العامة للأحماض الأمينية

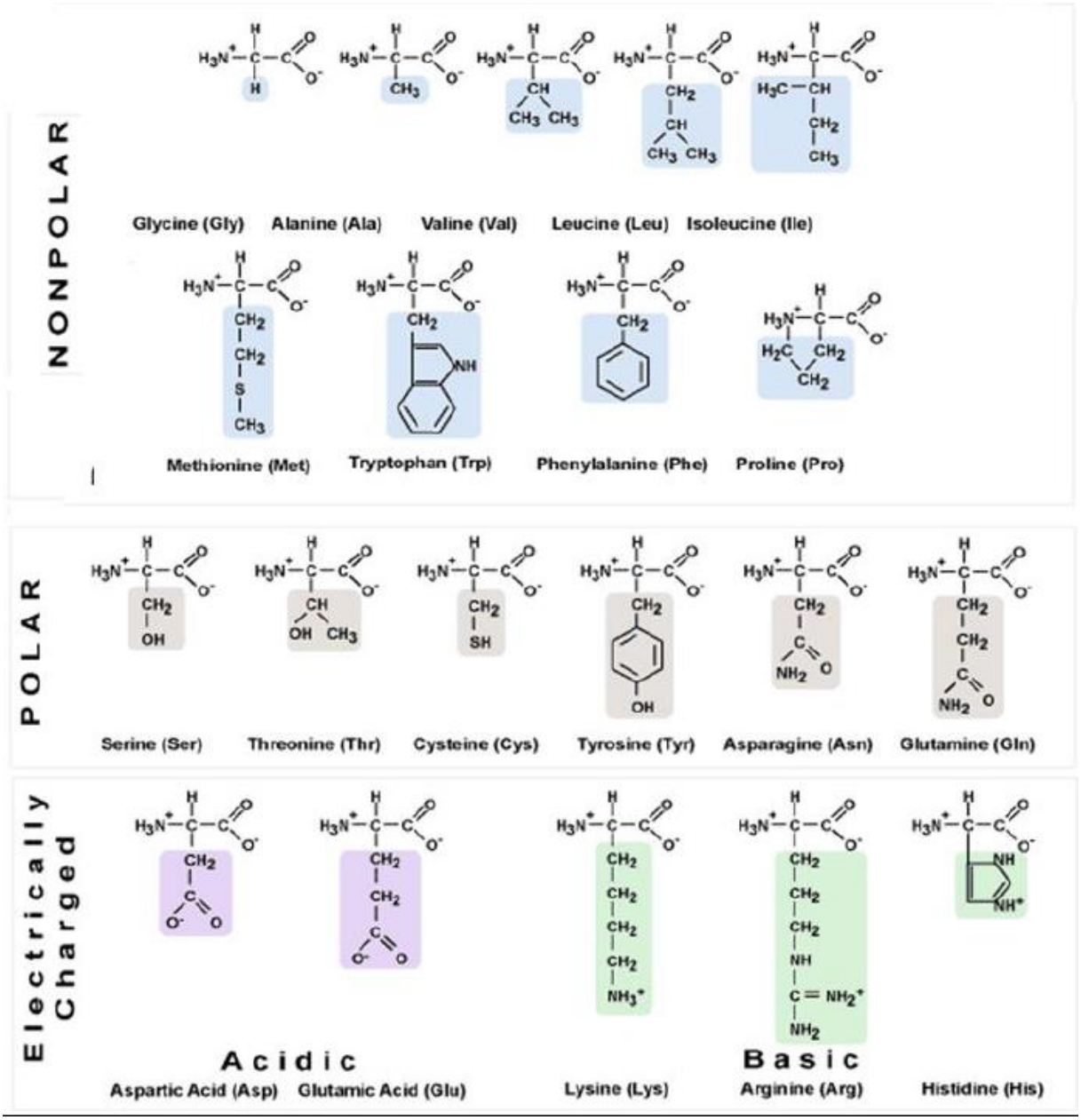
6–1: تقسيم الأحماض الأمينية [24]

هناك طرق لتقسيم الأحماض الأمنية أهمها تلك التي تعتمد على محتوى السلسلة الجانبية من مجموعات قاعدية أو حمضية، وتقسم الأحماض الأمينية تبعا إلى ثلاث أقسام أساسية:

- **أحماض أمينية قاعدية:** عددها ثلاث هي Lys , Arg , His . تحتوي هذه الأحماض على مجموعة من قاعدية في السلسلة الجانبية وتحمل شحنة موجبة عند pH المتعادل.
- **أحماض امينية حمضية** : عددها اثنان، وهي Asp , Glu، وتتميز هذه الأحماض باحتوائها على مجموعة حمضية في السلسلة الجانبية وتحمل بذلك شحنة موجبة عند pH المتعادل.
- **أحماض امينية متعادلة** : عددها 15، وتقسم هذه الأحماض الأمينية بدورها إلى أحماض امينية

أليفاتية، كحولية، كبريتية، عطرية أرومانية ... الخ.

قد تقسم الأحماض الأمينية حسب سلوكها في الماء إلى محبة للماء (Hydrophytes) ، وكارهة للماء (Hydrophobes) كما تختلف الأحماض الأمينية في درجة حبها أو كراهيتها للماء، فنجد الأحماض الأمينية الكارهة جدا مثل: Pro, Ile, Leu, Val , Phe والأقل كراهة للماء مثل: Cys Met , والمحبة للماء بدرجات مختلفة مثل Ser , Thr بالإضافة إلى الأحماض الأمينية القاعدية, والحمضية يعبر عن درجة الكراهة للماء عن طريق سلم رقمي بقيم موجبة (أحماض امينية كارهة للماء)، وسالبة (أحماض امينية محبة للماء) هذه الخصائص لها أهمية كبيرة في الحفاظ على استقرار بنية البروتينات كما سيأتي الإشارة إليه لاحقا.



الشكل رقم (1-08): أنواع الأحماض الأمينية وتقسمانها

6-2: أنواع الأحماض الأمينية

لكي يقوم الجسم بإنتاج ما يحتاجه من الأحماض الأمينية فإنه يقوم بهضم الطعام, وخاصة البروتينات حيث يقوم بتحليل البروتينات إلى أجزائها الأساسية, وهي الأحماض الأمينية, وتجدر الإشارة إلى أن هناك عشرون نوعا من الأحماض الأمينية الأولية لا يستطيع الجسم إنتاجها بل يحصل عليها عن طريق الطعام المتناول، وأما النوع غير الأساسي، والذي يستطيع الجسم إنتاجه بل يحصل عليها عن طريق الطعام المتناول, وأما النوع الثاني فهو النوع غير الأساسي, والذي يستطيع الجسم إنتاجه, وتعد أهم وظيفة للأحماض الأمينية في الجسم هي بناء أنسجة الجسم مثل العضلات, والأربطة, والأوتار, والغدد , والأظافر, وغيرها، وبالتالي فهي لا تستخدم أي مصدر من مصادر الطاقة في الجسم إلا عند الحاجة كعدم, وجود طاقة من الدهون والكربوهيدرات [25].

يوجد ثلاثة أنواع من الأحماض الأمينية وهي:

- **الأحماض الأساسية:** هذه لا يمكن للجسم إنتاجها لذلك على الإنسان تناولها من مصادرها الحيوانية والنباتية وهي ثمانية أحماض ; تريبتوفان – ليسين – ميثونين – ثريونين – فينيلالانين – ليوسين ايزوليوسين – فالين.
- **الأحماض الأمينية مشروطة:** يستطيع الجسم إنتاجها عند المرض أو التوتر لذلك سميت بالمشروطة وهي سبعة أنواع : ارجنين – تيروسين – جلوتامين – تاورين – هيستيدين – برولين – سيستين.
- **الأحماض غير الأساسية:** هذه الأحماض يستطيع الجسم إنتاجها بالكميات المطلوبة ولا داعي لتناولها من الغذاء وهي ستة أحماض ; جليسين– سيرين – اسبراتيك – واسباراجين – الانين – جلوتاميك.

6-3: معقدات العناصر الانتقالية مع الاحماض الآمنية [26]

تناولت العديد من الدراسات فصل ودراسة معقدات الأحماض الأمنية ومشتقاتها مع أيونات العناصر الفلزية, وذلك من خلال تآصرها مع مجموعة الكاربونيل **(NH_2, O)** الواهبة للالكترونات مع أملاح العناصر الفلزية. ففي عام 1981م تم تحضير ودراسة معقد النحاس الثنائي مع بعض الأحماض الأروماتية, والأليفاتية والحلقية غير المتجانسة وشخصت هذه المعقدات بوساطة القياسات المغناطيسية والأشعة تحت الحمراء وفي عام 1989م تم تحضير وتشخيص معقدات الروتينيوم الثنائي مع بعض الأحماض الأمينية ومشتقاتها.

7: الليكاندات [27]

الليكاندات هي الأيونات التي تحمل شحنة سالبة أو جزيء متعادل(NH_3,H_2O) أو جزيئات عضوية $C_4O_4^{-2}$ (squarte) التي تحيط بالذرة المركزية برابطة كيميائية بحيث ترص نفسها حول أيون

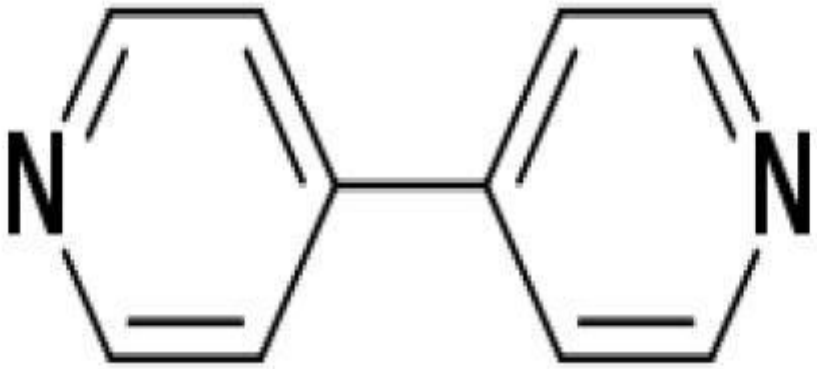
المعدن (الفلز) المركزي بشكل هندسي, وليس عشوائي تصنف الليكاندات بناءا على عدد الذرات المانحة للالكترونات أحادية المخلب ثنائية المخلب أو متعددة المخالب، ولقد تم استخدام ليكاندات ذات طبيعة حمضية، امينية، وأميدية، كما هو موضح فيما يأتي:

7-1: الأمينات

تعرف الأمينات على أنها مجموعة من مركبات النيتروجين العضوية والتي تعتبر من الأموني (NH_3) باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة أخرى.

7-2: 4,4'*ثنائي بيبريدين

له صيغة $C_{10}H_8N_2$يعتبر من الأمينات الحلقية غير المتجانسة يمتلك في كل من حلقاته المتصلة بجسر كربوني زوجا من الالكترونات الحرة على ذرة النيتروجين الجاهزة للتأصل مع مجموعات أخرى[25]



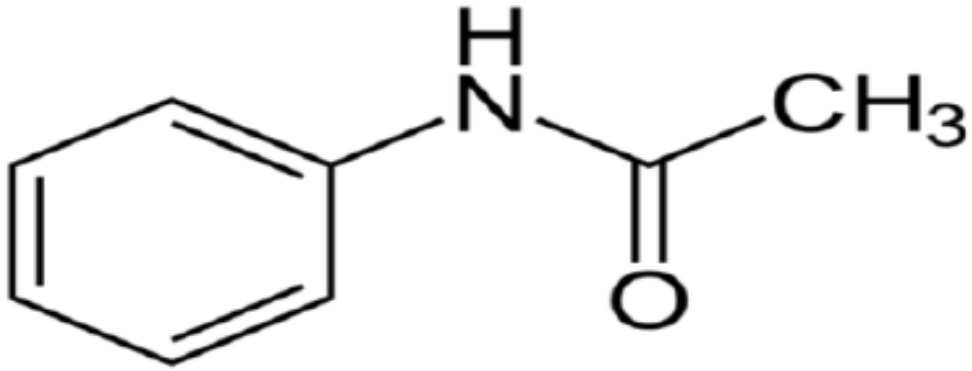
الشكل رقم (1-09): الصيغة الكيميائية 4,4' *ثنائي بيبريدين

7-3: الأميدات

الأميدات هي فئة من المركبات العضوية التي يمكن اعتبارها إما مشتقات الأحماض إما مشتقات الأمينات على سبيل المثال الأسيتاميد($CH_3-CO-NH_2$) والذي هو أميد أليفاتي بسيط مشتق من حمض الخليك بمعنى أن مجموعة(-OH) من حمض الأسيتيك يتم استبدالها بمجموعة (NH_2) وبالمقابل يمكن اعتبار الأسيتاميد مشتق من الأمونيا، عن طريق استبدال مجموعة أسيل بهيدروجين الأمونيا إجمالا يمكن استخدام مصطلح الأميدات للإشارة إلى الأميدات التي يتم فيها استبدال واحدا أو اثنين من الهيدروجين الذي يحمله النيتروجين بمجموعات أخرى.

7-4: الأسيتانيليد

المعروف أيضا باسم أستيلانيلين أو أسيتيل أمينوبنزين، وهو جزئ عضوي له الصيغة،C_8H_9NO يأتي على شكل بلورات بيضاء لامعة، ويدخل في تركيب العديد من الأدوية، والأصباغ حيث استخدامه في تصنيع الأدوية والمهدئات مثل الباراسيتامول.



الشكل رقم (1-10): الصيغة الكيميائية للأسيتانيليد

8: الأحماض

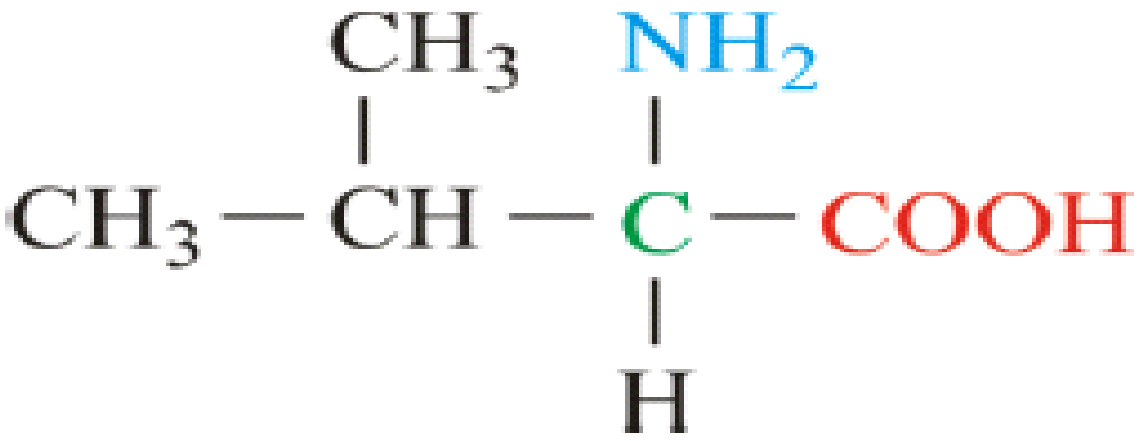
من أهم الأحماض العضوية هي الأحماض الكربوكسيلية تتميز هذه الأخيرة باحتوائها على مجموعة الكربوكسيل(مجموعة وظيفية COOH–).

8-1: الحمض الأميني الفالين

هو حمض ألفا أميني يحتوي على مجموعة α–amino ، و مجموعة α–carboxylic acid، ومجموعة جانبية من سلسلة isopropyl مما يجعله حمض أميني أليفاتي غير قطبي، وصيغته الكيميائية،$C_5H_{11}NO_2$ الكتلة المولية 117.151 lom/g ونقطة انصهار C298° وهو حمض أميني أساسي وله تأثير منشط ومنبه وهو ضروري لعمليات الايض بالعضلات وإصلاح الأنسجة التالفة والمحافظة على التوازن النيتروجيني السليم للجسم ويوجد الفالين بتركيزات عالية في النسيج العضلي[28].

إنه ضروري للإنسان، بمعنى أن الجسم لا يستطيع تصنيعه: يجب الحصول عليه من النظام الغذائي المصادر الغذائية البشرية هي الأطعمة التي تحتوي على البروتين، مثل اللحوم ومنتجات الألبان، ومنتجات الصويا ، والفول والخضروات يتم ترميزه بواسطة جميع الكودونات التي تبدأ بـ GU GUU وGUC وGUA وGUG.

مثل ليسين، وإيزولوسين فالين هو حمض أميني متفرع السلسلة في مرض الخلايا المتجلية يتم استبدال حمض جلوتاميك واحد في β–globin بالفالين نظًار لأن حمض الفالين كاره للماء في حين أن حمض الجلوتاميك محب للماء، فإن هذا التغيير يجعل الهيموجلوبين عرضة للتجمع غير الطبيعي.



الشكل رقم (1-11): الصيغة الكيميائية لحمض الفالين

8-2: خصائص حمض الفالين

ومن بين خصائص حمض الفالين:

الصيغة الكيمائية	$C_5H_{11}NO_2$
الوزن الجزيئي	117.148 g/mol
الكتلة المولية	117.45g/ mol
نقطة الانصهار	298 C°
الكثافة	1.316 Cm/g³

الجدول رقم (1-04): بعض الخصائص حمض الفالين

8-3: أهمية الفالين ودوره في الجسم

يعتبر الفالين واحد من الأحماض الأمينية المتفرعة السلسلة " يساعد في دعم الخلايا والعضلية ومنعها من الهدم في أوقات الضغط والأمراض الهدامة ينظم الطاقة في الجسم ويحسن من شفاء المجروح وله أهمية في كل من تنظيم نسب سكر الدم ونمو إصلاح أنسجة الجلد والعظام والعضلات فهو عنصر بنائي طبيعي.

تعمل الأحماض الأمينية بشكل مشترك فأفضل الفوائد تكون عند دمجهم، فاخذ كل عنصر لوحده بالكاد يظهر أي نتائج الجرعة المقترحة هي 16ملغم كغم يوميا موجود في معظم مصادر البروتين وأهمها اللحوم، والحبوب، والفطر، والصويا، والفول السوداني، يستخدم لعلاج الأمراض التي تنتج عن نقص البروتين كأوجاع الرأس والدوخة والاكتئاب والإرهاق .[28].

بدأ العلماء في السنوات الأخيرة بتحضير سلسة من المركبات المعقدة لمالها من أهمية تطبيقية في مختلف مجالات العلوم، وتبين للعلماء أن البلورات المعقدة الناتجة من تفاعل المعادن الانتقالية مع

مرتبطات عضوية تمتلك خصائص هندسية معينة لها تطبيقات في مجالات مختلفة مثل; مجال الكيمياء الحيوية، وفي الوساطة الكيميائية المركبات التناسقية (المعقدات) مواد متعددة الذرات تحتوي على ذرة أو أيون محاط بعدة ليكاندات إما أن تكون أيونات أو جزيئات متعادلة ذات شحنات معاكسة مرتبطة بالأيون المركزي ربطا تناسقيا، وهذا التناسق يتطلب وجود مزدوج الكتروني حي مصدره الليكاند وفلك فارغ عند الذرة المركزية، وعلى هذا الأساس يمكن أن ينظر إلى التناسق وتكوين الأيون المعقد على أنه تفاعل حامض لويس مع قاعدة لويس فالحامض هو الأيون أو الذرة المستقبلة للإلكترونات، والقاعدة هي الليكاند المانح للإلكترونات.

حمض السالساليك هو حمض كربوكسيلي اروماتي عديم اللون يستخلص طبيعيا من بعض النباتات كالصفصاف ويستخدم حمض السالساليك، ومشتقاته في مجال الصيدلة كدواء لصداع الرأس، ومسكن للآلام المسببة للاحمرار مثل سليسلات الميثيل حيث تستعمل كمرهم لتسكن ألم المفاصل، والعضلات، وساليسلات الكولين يستعمل لتسكين ألم القرحة، وهو مفيد في محاربة حب الشباب وهو المركب الرئيسي لعدة أدوية معروفة خاصة الأسبرين.

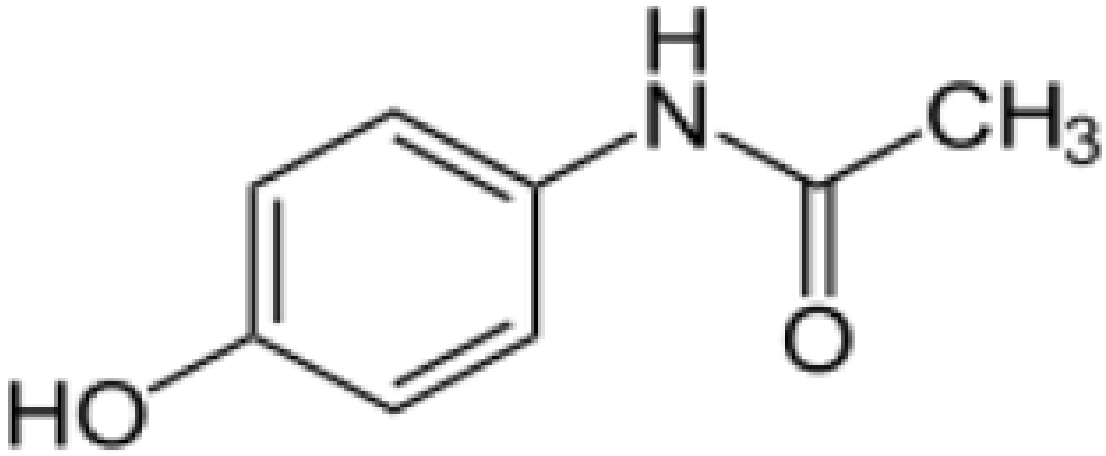
9: مسكنات الآلام

اسم المسكن الألم يطلق على أي نوع من أنواع الأدوية التي تستخدم لتخفيف حدة الشعور بالألم، حيث تعمل بطرق مختلفة على الأجهزة العصبية المحيطية، والمركزية، وتختلف مسكنات الألم عن الأدوية المخدرة التي تذهب الشعور كليا بشكل مؤقت. وتشمل مسكنات الألم الباراسيتامول .[29]

10: الباراسيتامول

يعد الباراسيتامول واحدا من أكثر المسكنات انتشارا في جميع أنحاء العالم بسبب كلفته الرخيصة وجودته العلاجية العالية، وأعراضه الجانبية البسيطة التي يمكن تلافيها بسهولة.

هذا الدواء هو مسكن خافض للحرارة فعال في الآلام الخفيفة إلى المعتدلة مثل الصداع الألم العصبي وآلام العضلات، وتكون فاعلية الباراسيتامول العلاجية كمسكن الآلام مكافئة لفاعلية الأسبرين ولكنه اقل في علاج الالتهابات، إضافة لكونه عديم السمية وسريع الامتصاص من قبل الدم.[29]



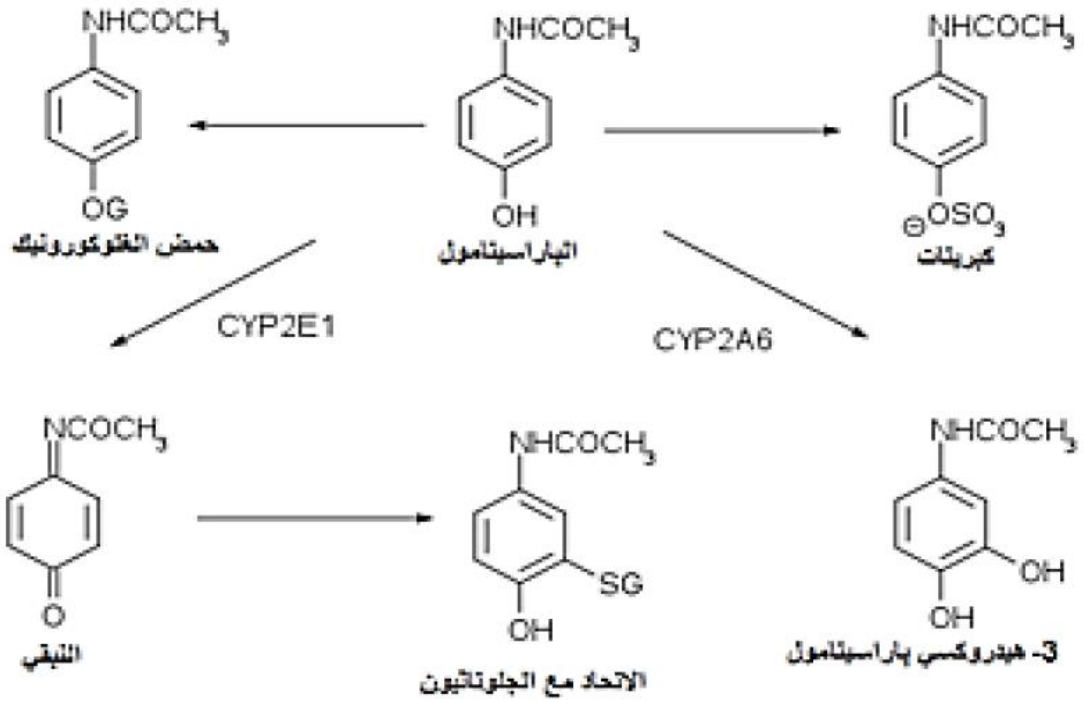
الشكل رقم (1-10): الصيغة الكيميائية للباراسيتامول

10-1: خواص الباراسيتامول

الباراسيتامول مادة بلورية بيضاء وزنها الجزئي.151.165 g/mol تنصهر عند 170C°مئوية، تنحل هذه المادة في الكحوليات بشكل جيد وكذلك في الماء المغلي، .31.293g/cm كما موضح في الشكل مثل ; الفينول له خواص حمضية ضعيفة، حيث أن قيمة الأس الهيدروجيني pH للمحلول منه تتراوح بين 5.5 -6.5.

10-2: آلية عمل الباراسيتامول

لاتزال الآلية التي يقلل بها الباراسيتامول الحمى والألم مثار الكثير من النقاش، وسبب هذا الجدل يرجع بصورة كبيرة إلى تشابه كلا من الباراسيتامول والأسبرين في منع إنتاج المركبات الكيماوية البروستاجلاندية المسببة للإلتهاب، ولكن على عكس الأسبرين فإن الباراسيتامول لا يمتلك الكثير من الصفات المضادة للالتهاب، أيضا يقوم بمنع المركبات الثرومبوكسانية التي تسبب الجلطة الدم، ويمتص الباراسيتامول بصورة سريعة، وكاملة عند تعاطيه بالفم، ويصل إلى أعلى مستوياته في خلال 15دقيقة (الأقراص الفوارة)، وخلال فترة ممتدة بين 30و 60دقيقة الأقراص أو المسحوق، وينتشر الباراسيتامول سريعا في جميع أنحاء الجسم يستقلب الباراسيتامول بصورة أساسية في الكبد، حيث تتضمن مستقلباته الأساسية مترافقات الكبريتات، والجلوكورونيد الخاملة التي تطرح كلويا، ولكن تبقى كمية صغيرة نسبيا تستقلب بنظام السيتوكروم الكبدي(الكبديw)، وينتج المستقلب الهامشي ن-أستيل-بارا-بنزو-كينون-إمين، ويختصر نبقي(NPQI) المسؤول عن التأثيرات السامة للباراسيتامول، و يقوم الحمض الأميني جلوتاثيون باختزال المتبقي ثم يخرج في البول بعد ترافقه مع السيستيئين، وحمض المركابتوبوريك كما هو في الشكل يطرح الباراسيتامول بصورة أساسية في البول[30].



الشكل رقم(1-09): الطرق المختلفة لطرح الباراسيتامول

10-3: الآثار الجانبية للباراسيتامول

عند تناول الباراسيتامول بالجرعات الموصى بها فإنه لا يهيج جدار المعدة أو يؤثر على تجلط الدم أو يؤثر على وظائف الكلية، ولكن أظهرت بعض الدراسات أن الجرعات العالية التي تزيد عن 2.00mg في اليوم يمكنها أن تزيد من احتمالية التعرض لمضعفات في الجهاز الهضمي.

خلال هذا الفصل تعرفنا بطريقة موجزة على معدني النحاس والكوبالت وخصائص كل منهما، وذكرنا أيضا أهم نقاط العناصر الكيميائية، والأحماض الأمينية والعلاقة بينهما.

تطرقنا كذلك إلى خواص الباراسيتامول وحمض الفالين وأهميتهما في جسم الإنسان وكيفية تأثيرهما عليه، إن التشابه الكبير بين مسكنات الآلام منع من إنتاج المركبات الكيميائية البروستاجلاندية المسببة للالتهاب على عكس الأسبرين فإن الباراسيتامول لا يمتلك الكثير من الصفات المضادة للالتهاب، وأيضا يقوم بمنع المركبات الثرومبوكسانية التي تسبب جلطة الدم.

يمتص الباراسيتامول بصورة سريعة وكاملة عند تعاطيه بالفم وذلك لسرعة انتشاره في الجسم.

في الفصل الموالي سنتطرق إلى مفاهيم عامة حول المعقدات الكيميائية.

قائمة المراجع :

[1]، [2]،[3]:إعداد الطالب زيدون هيثم حميدي العبيدي تحت إشراف حيدر محمد حسون ، بعنوان المركبات التناسقية و وظيفتها داخل جسم الإنسان ، جامعة القادسية (العراق)، كلية العلوم ، قسم الكيمياء ،عام 2017 2018. ص 9.

[4] ،[5]: إعداد الطالبتين سدينة إدريس عبد الجواد ، مريم محمد الحبيب ، بعنوان تحضير و تشخيص المعقدات لبعض العناصر الانتقالية (Cu^{+2}, Co^{+2}) مع دواء البراسيتامول ، جامعة ليبيا كلية العلوم ، قسم الكيمياء عام 2018. 2019 ص4 .

[6]: المحاضرة الأولى_ الكيمياء التناسقية_الكيمياء التناسقية للمرحلة الثالثة _كيمياء ،قسم العلوم _م.رحيم جعفر .

[7]: إعداد الطلبة حسينو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جيهان. بعنوان الدراسة النظرية لفعالية المعقدات المتشكلة بين معدني النحاس و الحديد مع سند الديفيروكسامين ،قسم الفيزياء ، جامعة المدرسة العليا للأساتذة (القبة القديمة) بالجزائر ص 9 ، 10 عام2021 .

[8]: نفس المرجع رقم [4] .

[9]: نفس المرجع رقم[1]ص9 .

[10]: إعداد الطالبتين حبصة إبراهيم آدم ، هناء النعاس نصر ، بعنوان تحضير و تشخيص لمعقدات بعض العناصر الانتقالية (Cu^{+2}, Co^{+2}) مع الحمض الأميني الفالين ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء ،جامعة سبها عام 2017. 2018 ص6 .

[11]: نفس المرجع رقم [8].

[12]: إعداد الطالبة شذى عبد الأمير جواد كاظم إلياس ،كلية العلوم ،جامعة كربلاء ، بعنوان تحضير ليكاندات حلقة كبيرة من نوع N_2S_2 و معقداتها الفلزية الجديدة مع دراسة بعض الثرموديناميكية للمعقدات عام 2002 . ص22.

[13]: نفس المرجع رقم [8]ص6.

[14]:نفس المرجع رقم [8]ص22.

[15]: نفس المرجع رقم[10]ص7.

[16]: نفس المرجع رقم[7]ص30.

[17]: نفس المرجع رقم[8]ص7.

[18]:إعداد الطالبتين الداوي إيمان ، بن طالب أحلام ،بعنوان تأثير امتلاء المدارات d و طبيعة المرتبط على هندسة المعقدات الثمانية $[M(II)(4,4'-bipyridine)(Sq(H2O)]_n$; تحضير ، توصيف و نمذجة جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،كلية الرياضيات و علوم المادة ، قسم الكيمياء ، عام 2020/2019 .

[19] نفس المرجع رقم[10]ص7.

[20] نفس المرجع رقم[19]ص5.

[21] نفس المرجع رقم[7]ص13.

[22] نفس المرجع رقم[9]ص3.

[23] نفس المرجع رقم[10]ص1.

[24]: نفس المرجع رقم[10]ص2.

[25]: نفس المرجع رقم[10]ص4.

[26]: نفس المرجع رقم[10]ص8.

[27]: نفس المرجع رقم[18]ص12.

[28]: نفس المرجع رقم[10]ص5.

[29]: نفس المرجع رقم[8]ص2.

[30]: نفس المرجع رقم[8]ص3.

الفصـــــل الثـــــــاني
مفـــــاهيم عـــــامة حـــول
المعقـــــــدات الكيميـــــائية

1: مقدمة

عرفت المعقدات قديما مع بدء علم الكيمياء، ولكن طبيعتها، وكيفية تكوينها لم تكن مفهومة على الإطلاق فهو الجزء الذي كان غامضا لديهم، فمثلا الأزرق البروسي، وكبريتات النحاس الثنائي كانت معروفة منذ القدم، لكن تكوينها، وكيفية تشكيلها بقي مجهولا.

إن أهم تقدم في هذا المجال كان عند اقتراح الفرد في سنة 1893 لنظريته حول المعقدات، فقد ساعدت نظريته على فهم الفرق بين التناسق والأيونية في المركبات وكذلك ساهمت في شرح العديد من المعقدات التي كانت عصية على التفسير.

إن التطور الذي شهده العلم الحديث سمح بظهور عدة نظريات خاصة بتفسير تكوين المعقدات، وكيفية ترابط عناصرها، ودراسة طبيعتها، وأنواعها، و... الخ هذه تفاصيل سنتناولها بدقة في هذا الفصل.

2: المعقدات الكيميائية

2-1: مفهوم المعقد الكيميائي

للمعقد الكيميائي عدة مفاهيم يمكن تلخيصها فيما يلي:

المعقد الكيميائي أو المركب التناسقي أو المعقد التساندي في الكيمياء عبارة عن بنية كيميائية تتألف من ذرة مركزية أو أيون غالبا أو أكثر، والتي عادة ما تكون عبارة عن فلز[1] متصلة بها مجموعة مانحة للإلكترون (جزيئات أو أيونات) تسمى السندات[1][2] ترتبط بالذرة المركزية بواسطة روابط كيميائية[1][3] اعتمادا على طبيعة وشحنة كل عنصر من مكونات المعقد يمكن أن يكون هذا الأخير متعادل الشحنة أو موجبا أو سالب[1][4].

يتكون المركب التناسقي من إتحاد ذرة أيون مركزي (M) مع واحد أو أكثر من الليكاندات، والتي تمتلك أزواج منفردة من الإلكترونات القادرة على وهبها الأوربتالات (المدارات) الفارغة لذرة الفلز أو الأيون، والتي تتحد مباشرة مع الأيون المركزي الموجب بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي لهذه الذرة (أي حالة الأكسدة لها) لتكون مجموعة من المعقدات إلخ تهب الليكاندات زوج من الإلكترونات إلى الفلز المركز ويحمل المعقد شحنة تتعين بمقدار شحنة الأيون الفلزي وشحنة الليكاندات المحيطة به قد يكون المعقد المتكون عبارة عن مركب متعادل كهربائيا أو يكون مشحونا بشحنة كهربائية [1][5].

2-2: أنواع المعقدات الكيميائية[1][6]

2-2-1: المعقدات التناسقية المتعادلة

وهي التي تكون الشحنة على نطاق التناسق صفر، وفي هذه المرحلة فإن كل المجموعات أو الأيونات تكون في المجال الداخلي للمعقد أي ضمن نطاق التناسق $[Cu^{+3}(NH3)_{30}(NO_2)^{-3}{}_3]$ ثلاثي نيترو ثلاثي أمين كوبلت (III).

2-2-2: المعقدات الأيونية

تنقسم المعقدات الأيونية إلى:

- **معقدات كاتونية (Cationic complexes)**

المعقدات الكاتونية التي تحمل الشحنة موجبة $[Ba(H_2O)_4]^{+2}SO_4^{-2}$ و $[Cu^{+2}(NH_3)_{40}]^{+2}SO_4^{-2}$ و $Co(NH_3)_6]^{+3}C$

- **معقدات أيونية (Anionic complexes)**

المعقدات الأيونية التي تحمل شحنة سالبة K2[Pt(CL6)]-2

$[Pt(NH_3)_2C_{12}]$	$[Pd(dipy)\ (\ NCS)_2]$
$[Ti(H_2O)_6]C_{13}$	$[Co(en)_3]C_{13}$
$K_3[CoF_6]$	$[Cr(H_2O)_4C_{12}]$
$[Pt(NH_3)_4(NO_2)C_1]$	$K_3[ZnC_{15}]$
$[Ni(CO)_4]$	$Na_3[Co(NO_2)_6]$
$Na[Co(CO)_4]$	$Hg[Co(SCN)_4$

جدول رقم (2-01): أمثلة عن معقدات كاتونية ومعقدات أيونية

2-3: تسمية المعقدات الكيميائية[1][7]

يمكن وصف النظام الذي من خلاله يمكن تسمية المعقدات طبقا لعدد من القواعد التي تم الاتفاق عليها من قبل الإتحاد الدولي $(IUPAC)$ للكيمياء النظرية، والتطبيقية[1][7].

- حينما تكتب صيغة المعقد يجب كتابة المعقد الأيوني بين قوسين مربعين [ ] حيث يكتب رمز الفلز أولا ثم ترتيب المجموعات التناسقية كما يلي:

الليكاندات المتعادلة ثم الليكاندات الموجبة تليها الليكاندات السالبة وعلى سبيل المثال:

$[Co(NH_3)_3(NO_2)(CN)(CL)]$ كلورو سيانو نايترو ثلاثي أمين كوبلت (III)

$[Co\ (NH_3)_4\ SO_4]$ نترات كبريتاتو رباعي أمين كوبلت (III)

- لتسمية المعقد يكتب اسم الأيون الموجب أولا ثم الأيون السالب، والعكس باللغة العربية كما هو في الأملاح البسيطة.

2-4: تسمية الليكاندات في الكرة التناسقية

الليكاندات السالبة تنتهي ب (و)، (o) بالإنجليزية، وتسمى الليكاندات السالبة حسب تسلسل الحروف الأبجدية، وكذلك الحال بالنسبة إلى الليكاندات المتعادلة، والموجبة.

مثلا:

الاسم	الاسم بالإنجليزي	الصيغة الكيميائية
كبريتاتو	Sulphato	SO_4^{-2}
هيدريدو	Hydrido	H^-
فلورو	Fluoro	F^-
كلورو	Chloro	Cl^-
هيدروكسو	Hydroxo	OH^-
أوكسالات	Oxalate	$C_2O_4^{-2}$
أسيتات	Acétate	CH_3COO^-
بيروكسو	Peroxo	O_2^{-2}
أوكسو	Oxo	O_2^-
نيترو	Nitro	NO_2^-
ثيوسيانو	Thiocyano	SCN
سيانو	Cyano	CN
نيتراتو	Nitrito	ONO_2

جدول رقم (2-02): تسمية بعض الليكاندات في الكرة التناسقية السالبة

3: ترتيب الليكاندات التناسقية

تسمى الليكاندات التناسقية حسب الترتيب التالي:

- الليكاندات السالبة
- الليكاندات المتعادلة
- الليكاندات الموجبة
- الأرقام البادئة كما في الجدول التالي:

ثنائي	ثلاثي	رباعي	خماسي	سداسي
Di	Tri	Tétra	Penta	Hexa

جدول رقم (2−03): السابقات المضافة بحسب عدد الربطيات المتماثلة.

وتضاف الأرقام البادئة قبل أسماء الليكاندات البسيطة كلكلورو− بروموـ اوكزالاتو، أما بس (bis) أثنين، وتريس− (tris)− وتتراكس −(tetrakis)− وبنتاكيس− (pentakis)− وهيكساكس−(hexakis)− فتستخدم قبل الأسماء الليكاندات المعقدة كلكبريتات كلوروبس (أثيلين ثنائي الأمين) كوبالت(III) $[Co(en)_2C_1]SO_4$.

4: مكونات المعقد الكيميائي

يتكون المعقد الكيميائي من ذرة مركزية محاطة بسندات، وفي المركب التناسقي تكون الذرة المركزية عبارة عن أيون فلزي موجب. نحن سنقوم بدراسة معقدات المعادن الانتقالية.

4−1: السندات[1][8]

4−1−1: تعريفها

السند هو أي جزيء أو ذرة (أيون) يحيط بالذرة المركزية، وهو مركب نكليوفيلي يحمل شحنة سالبة أو يكون متعادل يملك زوج إلكتروني حر، يرتبط بسهولة مع أيونات المعادن ذات الكثافة إلكترونية المنخفضة مثل أيونات المعادن الانتقالية.

4−1−2: أنواعها

- **السندات الأحادية السن (monodentate ligands)**

هي التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز.

- **السندات الثنائية السن (bidentate ligands)**

لها القدرة على الارتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي إذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي.

- **السندات متعددة السن (multidentate ligands)**

هي المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة من الذرات، وأحيانا أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي[9].

5: استقرارية المعقدات الفلزية الصلبة[2]

يعد الكوبلت والنيكل والنحاس من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى لإمتلاكها الترتيب الإلكتروني الخارجي $(3d^{10}4s^1\ ,3d^84s^2\ ,3d^74s^2)$ على التوالي.

إن لهذه العناصر القابلية على تكوين معقدا تتكون فيها أوربيتالات (d) الثانوية الخمسة مملوءة جزئيا في أغلب الأحيان.

ويلاحظ أن إستقرارية مثل هذه الأغلفة الخارجية مسؤولة بشكل أو بآخر عن الألوان المختلفة، وكذلك عن الصفات البارامغناطيسية التي يظهرها العديد من مركبات العناصر الإنتقالية.

إن طاقة أوربيتالات 4s, 3d لذرات فلزات السلسلة الإنتقالية الأولى تكون متقاربة، أما الحالة المستقرة تكون تابعة للترتيب $3d^n4s^2$ ، ولكن الحالة المستقرة للنحاس فتكون مشتقة من الترتيب $d^{10}s^1$ ، وذلك للإستقرار المميز لأغلفة (d) الممتلئة.

هناك العديد من العوامل المؤثرة في إستقرارية معقدات الفلزات الصلبة منها ما يأتي:

- جهد التأين لذرات الفلزات.
- إنصاف أقطار أيونات الفلزات.
- الترتيب الإلكتروني لأيونات الفلزات.
- طبيعة الليكاند.
- الكيمياء الفراغية للمعقد المدروس.
- طبيعة المذيب أو الأوساط الأخرى.

نظرا للمتغيرات الناتجة عن المذيبات المختلفة ودرجة الحرارة وظروف الحالة الصلبة للمعقد، فإن موضوع إستقرار المعقدات الفلزية يعد من المواضيع المهمة لذلك فإن الطريق الأمثل لدراسة إستقرارية معقد ما هو المحافظة قدر الإمكان على ثباتية المتغيرات [11].

وتعد الإستقرارية من الخصائص المهمة في كيمياء المركبات التناسقية لتعاملها مع سلوك هذه المركبات في المحلول.

فالمركب التناسقي في حالته الصلبة يمكن خزنه لمدة طويلة تحت ظروف مناسبة، أما إذا تمت إذابته في مذيب مناسب فإنه يستطيع العودة إلى مكوناته أو الخضوع إلى تفاعلات مختلفة، وفي بعض الاحيان يحصل استبدال من قبل المذيب مع بعض جزيئات الليكاند، وعند عدم حصول تغير في المركب التناسقي في المحلول فيقال عنه مستقر.

5-1: طرق حساب ثوابت الإستقرار

5-1-1: الطريقة الجهدية[3][1]

يعتبر قياس الجهد واحد من أكثر التقنيات المستخدمة ملائمة وناجحة لقياسات توازنات المعقدات، واستقلاليتها، ويمكن إستخدام القياسات الجهدية (potentiometric) في تحديد تركيز أيون الهيدروجين، وذلك لأن درجة تكوين المعقد تخضع للزيادة أو النقص مع تغير في الأس الهيدروجيني.

5-1-2: الطريقة بيرجوم (Bjerrum) لدراسة تكوين معقدات المعادن[3][2]

سننظرالآن في طريقة بيرجوم Bjerrum لدراسة تكوين المعقدات مع أيونات معدنية، عمل Bjerrum مهم لأنه إعتبر أن تكوين المعقدات المعدنية يكون على هيئة سلسلة من التفاعلات المتسلسلة وأيضا بين كيف يمكن الحصول على ثوابت التفاعلات الوسيطة، وكذلك الثابت الكلي للتفاعل. إذا تم تمثيل أيون المعدن كأيون المركزي M والمرتبط المتناسق مثل بالرمز A فإن التوازن المتسلسل لتكوين المعقد المعدني، MA_n، يتم إعطاؤه بواسطة المعادلات.

$$M + A \rightleftharpoons MA$$

$$MA + A \rightleftharpoons MA_2$$

$$\text{----------}$$

$$MA_{n-1} + A \rightleftharpoons MA_n$$

$$\text{----------}$$

$$MA_{N-1} + A \rightleftharpoons MA_N$$

طبقا لقانون فعل الكتلة فإن ثوابت الإتزان المقابلة لنظام Bjerrum تسمى بثوابت التكوين ويمكن التعبير عنها بمايلي:

في هذا البحث إستخدمنا قياس الأس الهيدروجيني في تحديد قيم n_A ; n_l ; p_l كما إستخدمنا طريقة

$$k_1 = \frac{[MA]}{[M]\,[A]}$$

$$k_2 = \frac{[MA_2]}{[MA]\,[A]}$$

$$\text{----------}$$

$$k_n = \frac{[MA_n]}{[MA_{n-1}]\,[A]}$$

$$\text{----------}$$

$$k_N = \frac{[MA_N]}{[MA_{N-1}]\,[A]}$$

إيرفنينغ وروسوتي في تحديد قيم log K [20 , 21].

تم حساب قيم متوسط عدد البروتونات المنزوعة من خلال إستخدام المعادلة التالية:

$$n_A = y + \frac{[(V_2 - V_1).(N + E^o)]}{[(V^o + V_1) \times T_L^o]} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 4$$

حيث أن:

n_A : متوسط عدد البروتونات المنزوعة.

Y : عدد البروتونات المساهمة من المرتبط .

V_1 : حجم قاعدة المستخدم من قبل الحمض .

V_2 : حجم القاعدة من قبل المرتبط .

V^o :الحجم الكلي .

E^o : تركيز الحمض (HCL).

T_L^o : تركيز

المرتبط .

N: تركيز القاعدة *NaOH* .

- كما تم حساب قيم ثابت متوسط تكوين المرتبط مع المعدن من خلال المعادلة الآتية :

$$n_L = y + \frac{[(V_3 - V_2).(N + E^o)]}{[(V^o + V_2).n_A.T_M^o]} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 5$$

حيث أن:

n_L : ثابت متوسط تكوين المرتبط مع المعدن .

T_L^o : تركيز المعدن .

V_2 : حجم المستخدم من قبل المرتبط .

V_3 : حجم القاعدة المستخدم من قبل المعدن والمرتبط .

كذلك حساب ثابت متوسط المرتبط المنفصل لكل معدن أيوني من المعادلة

$$P_L = log\frac{[(1+\beta_1(H^+)) + \beta_2(N H^+)^2)]}{(T_L^o - T_M^o.n_L)}.(V^o + V_3) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 6$$

حيث أن:

p_L = ثابت متوسط المرتبط المنفصل لكل معدن أيوني.

$= \beta \text{anti log } K_1$

$= (H^+)\text{anti log} - \text{PH}$

رسمت علاقة بين قيم PH، n_A (قيم متوسط عدد البروتونات المنزوعة) لإستخراج log K التي تم تعويض بها في معادلة (6).

5-2: العوامل المؤثرة على إستقرارية المعقدات الفلزية الصلبة[3]

- **المذيبات**

المذيب هو الوسط الذي يحدد التداخل الإلكتروستاتيكي بين الشحنة نتيجة إلى قيمة عزم ثنائية القطب.

- **درجة الحرارة**

لها تأثير على قيم ثوابت إستقرار المعقدات الناتجة من إتحاد الدواء مع الفلز والتي تعتمد على نوعية التفاعل (طارد أو ماص للحرارة).

- **طبيعة المرتبط**

إن المرتبطات قابلية على منح الزوج الإلكتروني للفلز وإن لطبيعة المرتبط تأثير كبير على إستقرارية المعقدات المتكونة [13].

3-5: علاقة ثوابت الاستقرار بالعوامل الترموديناميكية[4]

توسع الإهتمام بدراسة ثوابت الإستقرار بصورة كبيرة. إذ تناول عدد من الباحثين في هذا المجال مواضيع مختلفة، وقام باحثون بدراسة تأثير درجة الحرارة لبعض معقدات النحاس على قيم ثابت الإستقرار وحساب الدوال الترموديناميكية (ΔG , ΔH , ΔS) لها [14].

وبينت دراسة قام بها (Brown) [15] حساب ثوابت الإستقرار لبعض المركبات البيئية، ووجد أن نسبة (فلز : ليكاند) للمعقدات قيد الدراسة كانت (1:1) أو (2:1).

وعمليا تستنتج أن ثالبي التفاعلات المشتملة على الإضافة المتعاقبة لليكاندات إلى الأيون الفلزي المركزي من قياس ثوابت الإتزان لهذه العمليات والتي تسمى بالإتزانات الفردية أو ثوابت الإستقرار (التكوين) المتعاقبة (Stepwis formation constants) وناتج هذه الثوابت يمثل ثابت الإستقرار الكلي $(K_{stab})(overall\ formation\ constant)$[16]

$$Kn = K1 \cdot K2 \cdot K3 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots Kn \ldots\ldots\ldots (1)$$

وتمثل قيم (K) هنا (ثابت الإستقرار الديناميكي الحراري).

في بعض الأحيان يعبر عن المعقدات بدلالة ثابت التفكك (Dissociation constant)، وتمثل قيمة ثابت التفكك مقلوب قيمة ثابت التكوين (Formation constant) لأن الأخير يشير إلى مجمل التفاعلات الكلية لتكوين المعقد، وعادة ما يعبر عن قيم ثوابت الإستقرار بدلالة قيم لوغارتمياتها.

إن التغير في التركيز أو الضغط أو الحجم من الممكن أن يؤثر على موقع التوازن إلا أنه لا يؤثر على قيمة ثابت التوازن، لذا فالعامل الوحيد الذي يؤثر على (K) هو درجة الحرارة، وبذلك يتضح أن هذا الثابت لا يعتمد على التركيب في حالة التوازن[17]، ويرتبط بتغير الطاقة الحرة بالمعادلة التالية:

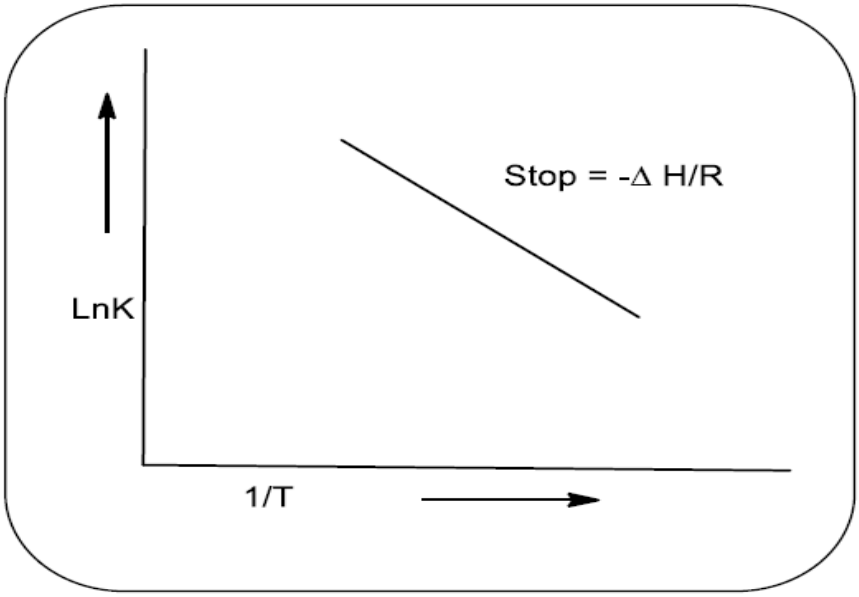
$$\Delta G = - R\ T\ Ln\ K \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$Ln\ K = - \Delta G / R\ T \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

إذ أن من الممكن تعيين قيمة ΔH من معرفة قيم ثوابت التوازن عند درجات حرارية مختلفة بالإعتماد على معادلة فانت – هوف (Vant) hoffs équation:

$$LnK = \Delta H / RT + Constant$$

وطبقا لهذه المعادلة فإنه من الممكن تقدير ΔH من ميل المنحني (Slop = − ΔH/R) الناتج من رسم LnK مقابل 1/T كما مبين في الشكل التالي:



الشكل رقم (2−01):العلاقة الخطية بين LnK مقابل 1/T

أما بالنسبة لقيمة ΔS فإنه يمكن تعيينها بالإعتماد على معادلة جبس للطاقة الحرة Gibbs free (energy)، والتي تجمع بين المتغيرات الترموديناميكية الثلاثة، وهي التغير في الأنتروبي ΔS ، والأنثالبي ΔH ، والطاقة الحرة ΔG[18]، وتعطى هذه المعادلة على النحو الآتي :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

6: طرق تشخيص المعقدات الفلزية

6−1: الطريق الطيفية

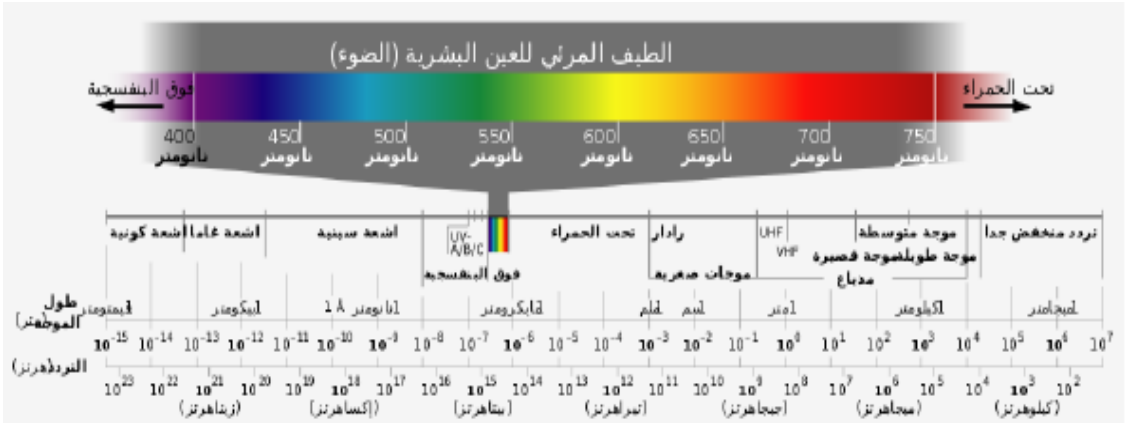
6−1−1:مطيافية الأشعة فوق البنفسجية−المرئية (موجة كهرومغناطيسية)[5]

كان اكتشافها متعلقا بمشاهدة علمية بأن أملاح الفضة تصبح داكنة أكثر بعد تعرضها لضوء الشمس، وفي عام 1801 لاحظ الفيزيائي الألماني جون فيلهلمريتر (Johann Wilhelm Ritter بألمانية) أن أشعة غير مرئية، طول موجتها أقصر من اللون البنفسجي التي هي نهاية الطيف المرئي، ناجحة بشكل خاص في زيادة دكانة لون ورق الفضة المشبع بالكلوريد فقام بتسميتها "الأشعة المؤكسدة" لتمييزها عن "الأشعة الحارة" التي هي بالطرف الآخر من الطيف، وبعد فترة أعتمد على الأشعة الكيميائية في القرن 19، في نهاية سقط التعبيران أشعة كيميائية والحارة واستعمل التعبيران الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء.

أولا: تعريف الأشعة فوق البنفسجية

الأشعة فوق البنفسجية هي موجة كهرومغناطيسية ذات طول موجي أقصر من الضوء المرئي لكنها أطول من الأشعة السينية سميت بفوق البنفسجية لأن طول موجة اللون البنفسجي هو الأقصر بين ألوان الطيف، وطول موجاتها يبدأ من 10 نانومتر إلى 400 نانومتر، وطاقتها تبدأ من 3 إلى 124 إلكترون فولت.

الشكل (2.1): نطاق الأشعة فوق البنفسجية-المرئية.



ثانيا: إيجابيات الأشعة فوق البنفسجية-المرئية

الأثر الإيجابي الرئيسي من التعرض للموجة المتوسطة من فوق البنفسجي (**UVB**) إنه يساعد على إنتاج فيتامين دي بالجلد. التقديرات تقول أن هناك عشرات الآلاف من الذين يموتون بالسرطان سنويا في الولايات المتحدة والسبب هو نقص فيتامين دي بالجسم. ويسبب هذا النقص مرض لين العظام (أو الكساح عند الكبار)، ويسبب بضعف العظام وسهولة كسرها، عموما للحصول على هذا الفيتامين يكون ضئيل عن طريق الأغذية أما بكميات جيدة عن طريق التعرض للشمس لفترات محددة لأن كثرتها تسبب سرطان الجلد, فنقص امداد من الموجة المتوسطة (**UVB**) يسبب نقص فيتامين دي.

ثالثا: سلبيات تأثير الأشعة فوق البنفسجية-المرئية:

التعرض لفترات طويلة للشمس وأشعتها فوق البنفسجية المتوسطة (**UVB**) قد يتسبب بحروق الشمس وبعض أشكال سرطان الجلد. بالنسبة للبشر، فإن التعرض لفترة طويلة لأشعة الشمس فوق البنفسجية قد يؤدي إلى تأثيرات صحية خطيرة ومزمنة بالجلد والعين والجهاز المناعي للجسم.

وأخطرهم ورم ميلامينا السرطاني والذي يتسبب بضرر غير مباشر للحمض النووي (جذور حرة وعامل الأكسدة)، ويمكن أن نرى ذلك من خلال غياب علامة التغير لأشعة فوق البنفسجية في 92% من ورم الميلامينا أما إشعاع **UVC** هو الأعلى طاقة من بين نظرائه من الأشعة فوق البنفسجية والأخطر

أيضا، لحسن الحظ أنه يصفى عند غلاف الأرض الجوي، ويستخدم لمعدات خاصة مثل وحدات تعقيم أحواض السباحة فيشكل خطورة إذا تم تشغيل المصباح خارج حوض الوحدة المقفلة.

ويستطيع إشعاع فوق البنفسجي الطويل **UVA**والمتوسط**UVB** والقصير **UVC** أن يدمر ألياف بروتين الكولاجين وبالتالي يسرع بشيخوخة الجلد. الأشعة الطويلة **UVA** والمتوسطة **UVB** يمكنهما تحطيم فيتامين أ الموجود بالجلد.

6-1-2: مطيافية الأشعة تحت الحمراء[6]

هي أشعة حرارية وتنبعث من كافة الأشياء من حولنا مثل الفرن أو المصباح الحراري أو من الإحتكاك أو من تسخين أي جسم وتنبعث كذلك من أجسامنا وهي الأشعة التي تصلنا من الشمس ويشعر الجلد بالدفء عند التعرض إلى أشعة الشمس، ولهذا تستخدم الأشعة تحت الحمراء في بعض الأحيان لتسخين الطعام أو الإبقاء عليه ساخنا.

يجب التأكد على نقطة هامة وهي أن الأشعة تحت الحمراء القريبة لا تعد ساخنة ولا يمكن الشعور بها وهي التي تستخدم في أجهزة الرموتكنترول للتحكم بالأجهزة عن بعد، العديد من الأشياء تصدر أشعة تحت الحمراء مثل جسم الإنسان والحيوان والنباتات وكذلك الكرة الأرضية والشمس والإجرام السماوية، هذه الأشعة لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة وباستخدام أجهزة خاصة تمكن الإنسان من الرؤية في الظلام الدامس باستخدام هذه الأشعة.

ومن تطبيقاتها في مجال الطب لمعالجة الأمراض الجلدية وكذلك في الصناعة تستخدم الأشعة في بعض الأفران الخاصة للطلاء الجاف وعند تصوير الأفلام في الظلام يتم توفير الأشعة المرئية.

أولا: المبدأ

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة إلكترونية (انتقال إلكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء.

ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:

- طول الرابطة الكيميائية.
- الزوايا بين هذه الروابط.

تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:

- نوع الذرات.
- طبيعة الزوايا الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء، وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية.

ولكن التعرف الكامل على عينة ما لا يمكن الوصول إليه إلا بمساندة طرق أخرى مثل طيف الكتلة وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي *RMN*[3] .

ثانيا: مناطق الأشعة تحت الحمراء

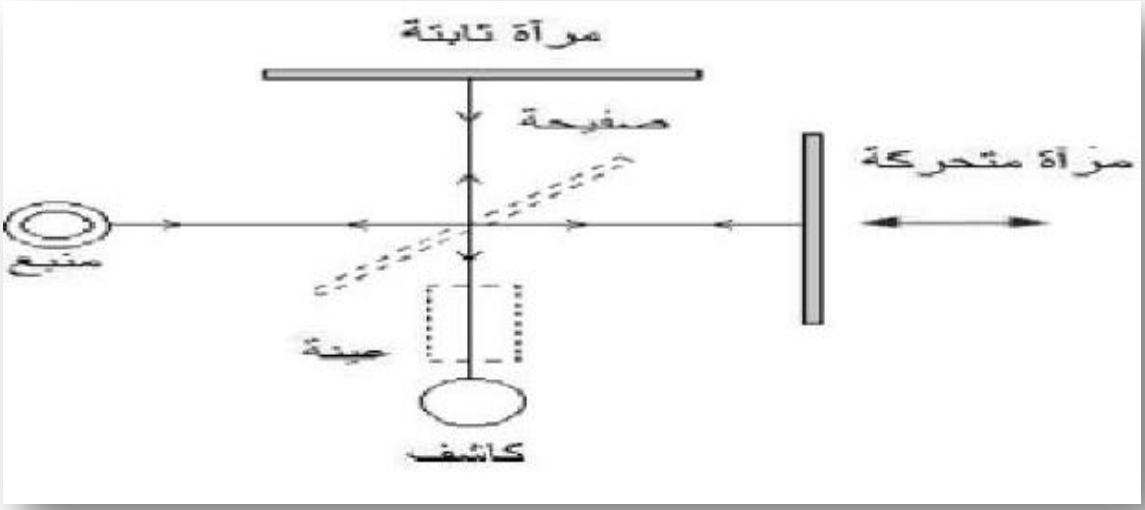
الأشعة تحت الحمراء تشمل المنطقة ($14000-20\ cm^{-1}$) ويقسم إلى ثلاث مناطق:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة $14000-4000\ cm^{-1}$.
- الأشعة تحت الحمراءالمتوسطة$4000-650\ cm^{-1}$.
- الأشعة تحت الحمراءالبعيدة$650-20\ cm^{-1}$.

تعتبر المنطقة الوسطى هي المنطقة المفيدة لأن الكيميائي يجد فيها كفايته من المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية.

ثالثا: الجهاز المستعمل في مطياف الأشعة تحت الحمراء

نستخدم مطياف بتحويل فوريه، للحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة. حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء لتسقط في ما بعد هذه الأشعة على الكاشف، ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فوريه للإشارة الملتقطة، نتحصل على طيف انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال) .



الشكل رقم (2-03): مخطط جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

ومنه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الممتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد الخاصية الكيميائية للمادة المدروسة.

الشكل رقم (2-04): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء بجامعة قسنطينة 1

رابعا: امتصاص الأشعة تحت الحمراء

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، فيحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة، وهذه الإثارة تكون في صورة اهتزاز لذرات هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي إلى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزيء، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات.

6-2: تقنيات التحليل

6-2-1: القياسات الموصلية [3]

كان العالم كولراوش *Kohlraush* أول من قام بتطوير الطريقة الدقيقة لقياس موصلية المحاليل المخففة عام (*1870 – 1900*)، تمتاز هذه الأخيرة بالحفاظ على الدقة المتناهية والعالية في قياسات المحاليل ومنها الخفة الأكثر خفة,إضافة إلى إستخدامهافي إختبار نظريات المحاليل الإلكتروليتية ووكذلك إستخدامها كتقنية عند إجراء أي بحث عام. فهي تزودنا بالمعلومات الملائمة في تعيين نقاط نهاية التحسسات (نقطة التعادل أو التكافؤ) في التفاعلات بين المحاليل الإلكتروليتية، كما سنتطرق إليه في دراستنا هذه في تحضير المعقدات لأن تفاعلات المعقدات هي تفاعلات ترسيب، وتعد هذه الطريقة ذات أهمية كبيرة سواء في المحاليل الملونة والمعكرة التي يصعب فيها ملاحظة تغيير لون الكاشف أو في المحاليل المخففة أو في المحاليل التي لا يتوافر لها كاشف مناسب . ويعبر عن الثبات الحراري أما بوصفه دالة لدرجة الحرارة، وعند ذلك يعرف بالثبات الحراري الديناميكي Dynamic، أو يعرف بثبوت درجة الحرارة، وكما يعرف بالثبات الحراري الايزوثيرمي Isothermal، أو بوصفه دالة على الزمن، ويعرف حينها بالثبات الحراري الستاتيكي Quasi –static.

6-2-2: الثبات الحراري[2]

يعرف الثبات الحراري بأنه الدرجة الحرارية المحددة التي يبدأ عندها الإنحلال الكيميائي للمركب بالتزامن مع تحرر نواتج متطايرة، أو أنه أقصى درجة حرارية يتعرض لها المركب من دون أن يحدث فيه تغيرات ملحوظة في جو من النيتروجين او الأكسجين.

ويعد الثبات الحراري من أهم الخصائص الحرارية التي من خلالها يمكن معرفة إمكانية إستخدام المعقدات في المجالات التطبيقية التي تتعرض فيها المادة إلى درجات حرارية مرتفعة، وتؤثر العديد من العوامل على الثبات الحراري للمعقدات مثل عوامل تركيبية ترتبط بالتركيب الكيميائي مثل المجاميع الجانبية والتفرع والمعوضات والوزن الجزيئي والصفة الأروماتية وغيرها، فضلا عن العوامل الألية من مثل معدل تسخين الفرن وحاملة النموذج، وحساسية أجهزة التسجيل وطبيعة تركيب حاملة النموذج، ولذلك تم إستخدام تقنية التحلل الحراري الوزنيThermo Gravimetrict Analysis (TGA). إذ يمكن بواسطة تقنية (TGA) الحصول على منحنى يعرف بالمنحنى الحراري الوزني يستخرج منه عدة دوال تخص الثبات الحراري مثل درجة حرارة التفكك Decomposition Temperature، ودرجة التفكك عند فقدان 50% من الوزن، ومعدل سرعة التفكك.

Decompositionof Rate.

6-2-3: الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية[1][9]

يمنح سبين الإلكترون له عزما مغناطيسيا، وهي خاصية تجعله كمغناطيس صغير في المركب الصلب الدايامغناطيسي (diamagnetic) والذي جميع إلكتروناته تكون متزاوجة.

إذا يلغي السبين، للأعلى، والسبين للأسفل بعضهما البعض. فتوصف المواد عموما على أنها غير مغناطيسية. عندما تكون هذه المواد واقعة ضمن مجال حقل مغناطيسي، حركات إلكتروناتها تتنافر بشكل ضعيف جدا بفعل المغناطيس، بالتالي هذه المواد غير المغناطيسية تظهر بعض الخصائص المغناطيسية الضعيفة.

تعد المادة بارامغناطيسية، (paramagnetic) إذا احتوت ذراتها أو أيوناتها على إلكترونات غير متزاوجة في المادة الصلبة البارا مغناطيسية، العزوم المغناطيسية على الذرات أو الأيونات تتجه بشكل عشوائي، إذ تميل إلى الترتب بشكل موازي لبعضها، مما ينتج تأثيرات جذب بينها وبين المغناطيس.

من السهل قياس البارا مغناطيسية في المختبر ويعبر عنها بدلالة العزم المغناطيسي المؤثر ووحدته البورماجنيتونBM.

قانون العزم المغناطيسي $\mu=:\sqrt{(n(n+2))}$

حيث:

n عدد الإلكترونات المنفردة.

لقد كثرت النظريات التي اعتمد عليها العلماء في محاولة فهم بنية وكيفية تشكيل المعقدات (نظرية التآصر، نظرية ألفريد ورنر، نظرية المجال البلوري ..) إلا أن الخواص المغناطيسية للمعقدات لعبت دورا مهما في تفسير هذه النظريات.

تكمن أهمية العزم المغناطيسي في أنه يعطي معلومات مهمة عن عدد الإلكترونات المنفردة في الذرات والمدارات المشغولة في الفلز المركزي، كما أنه أحيانا يوضح تركيب المعقدات ويحدد شكلها الهندسي.

العزم المغناطيسي للمعقدات الديامغناطيسية معدوم (لأنها لا تحتوي على إلكترونات مفردة) في حين العزم المغناطيسي للمعقدات البارا مغناطيسية له قيمة تتحدد بعدد الإلكترونات المفردة.

7: الدراسات السابقة [3][4]

توجد العديد من الدراسات على الباراسيتامول والفالين ومعقدات المعادن منها:

المادة	ملخص الدراسة	الخلاصة
الباراسيتامول	دراسة مقارنة ثوابت الإستقرار والديناميكا الحرارية • الأسبرين, الباراسيتامول • Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}.	أجريت هذه الدراسة بإستخدام تقنية PHmetric بإعتماد على معادلة Irving و Rossott لتحديد قيم K_f. تم حساب الدوال الديناميكية الحرارية ΔG و ΔS و ΔH, ويميل النظام إلى التقدم في إتجاه زيادة الأنثروبي.
	دراسات طيفية و درجة الحموضة المترية • الباراسيتامول, حامض الأسكوربيك . • Al^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, .	أجريت هذه الدراسة في قوة أيونية قدرها $0.15\ mol/dm^3$ ودرجة حرارة 0.2±37.0 درجة مئوية، تم تحديد ثوابت الإستقرار للمعقدات ثنائية بإستخدام بيانات المعايرة PH، كما تم تأكيد تفكك بروتون بروابط حرة وتكوين معقد نوعيا مع بيانات الأشعة فوق البنفسجية.
الفالين	الدوال الحرارية لحامض الفالين في مزيج الداي مثيل فورمامايد من قياس قياسات التوصيلية.	تم تعيين بعض الخواص الفيزيائية مثل الأنثالبي، والأنتروبي، والطاقة الحرة، والسعة الحرارية، وثابت التفكك للحامض الفالين pK_a في مذيب من داي مثيل فورماميد في مدى من درجات

		الحرارة (293.15-318.15)عن طريق قياسات التوصيلية مباشرة وعند كسر مولي للمذيب هو 0.141 من داي مثيل فورماميد ومن خلال النتائج لوحظ أن قيم ثابت التفكك لحامض الفالين تزداد بزيادة درجة الحرارة.
	دراسة التوصيلية لعملية الترابط بعض معقدات الأحماض الأمينية في الماء. • ألانين, الفالين, سيرين . • Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} .	يتلخص هذا البحث في قياس التوصيلية المولارية لمحاليل إلكتروليتية مخففة لكل من معقدات الأحماض الأمينية: Co(II)(alanine + Valine) , Ni(II)(Valine + Serine) , Ca(II)(alanine + serine) في الماء وفي درجات حرارية تتراوح بين (293.16-313.16) تم تقدير كل من التوصيلية المكافئ (Λ).
معقدات النحاس	دراسة ثوابت الإستقرار للمعقدات الثنائية . • فيناسترايد . • Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} .	تم دراسة ثوابت الإستقرار للعناصر الإنتقالية مع فيناسترايد وتحديد potentiometrically بإستخدام Irving-Rossotti وCalvin-Bjerrum وبدعم من التحليل الطيفي، كما تم حساب ثوابت التكوين لمعقدات وتم العثور على نطاقات PH من التعقيد.

جدول رقم (2- 04): دراسات سابقة حول الباراسيتامول وحمض الفالين مع معقداتها

إن دراسة المعمقة للمعقدات الفلزية الصلبة الكيميائية تسمح لنا بحسن استغلال المعلومات حولها في الجوانب العلمية والنظرية من حيث تفسير النتائج المحصل عليها وبعض الخواص الفيزيائية ولكيميائية، وتعين الأشكال الهندسية (البنية الفراغية) لهاته المعقدات الفلزية كما تساعد في وضع فرضيات، واحتمالات للقيام بحسابات واستنتاج النتائج في نهاية.

خلال هذا الفصل حاولنا بإيجاز تعريف المعقدات الكيميائية، وأنواعها، ومكوناتها، وقواعد تسميتها، والخواص المغناطيسية للمعقدات الفلزية الكيميائية وأهميتها في تحديد خصائصها وتعرفنا بشكل عام على الجزء الثاني المكون لهذه الأخيرة ألا وهو السند والعلاقة التي تربط بينهم لتمكن من تصنيع عدة مركبات أساسية في سميت بالمعقدات الفلزية (المعدنية).

في الفصل القادم سنتطرق إلى تحضير المعقدات الفلزية وتعين بعض الخواص الفيزيائية لها أولا ثم التعرف على طرق التشخيص منها الطيفية المتمثلة في الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية–المرئية، وتقنيات التحليل، والتعرف على طريقة الحسابات النظرية اعتمادا على الدراسات السابقة.

قائمـــــــة المصـــــادر والمراجـــــــع

المذكرات جامعية:

[1]/– حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، الدراسة النظرية لفعالية المعقدات المتشكلة بين معدني النحاس والحديد مع سند الديفيروكسامين المدرسة العليا للأساتذة القبة القديمة (الجزائر) قسم الفيزياء، جامعة الجزائر، 2021، ص 04.

[2]/– حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 4.

[3]/– حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 4.

[4]/– حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 4.

[5]– حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 5.

[6]/– حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 5.

[7]/– حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 6.

[8]/– حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 13.

[9]/– علي محمود طاهر, تحضير بعض المعقدات الفلزية غير متجانسة الحلقة الجديدة من ليكاند الثيازوليل ازو واستخدامها كمتحسسات في تفاعل التحطيم الضوئي المحفز لمركب البارانيترو أنيلين، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة القادسية، العراق، 2015، ص 13.

[10]/– علي محمود طاهر، المرجع السابق رقم [9]، ص 25.

[11]/– علي محمود طاهر، المرجع السابق رقم [9]، ص 26.

[12]/– علي محمود طاهر، المرجع السابق رقم [9]، ص 26.

[13]/– أية علي حسن، غادة حسن سالم، دراسة المعقدات الثنائية للباراسيتامول والفالين مع النحاس الثنائي، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة سبها، ليبيا، 2018، ص 12.

[14][15] [16] [17]– شذى عبد الأمير جواد كاظم إلياس تحضير ليكاندات حلقة كبيرة من نوع N_2S_2 ومعقداتها الفلزية الجديدة مع دراسة بعض الخصائص الترموديناميكية للمعقدات، كلية العلوم جامعة كربلاء، العراق، 2014، ص 32.

[18]/– شذى عبد الأمير جواد كاظم إلياس تحضير ليكاندات حلقة كبيرة من نوع N_2S_2 ومعقداتها الفلزية الجديدة مع دراسة بعض الخصائص الترموديناميكية للمعقدات، كلية العلوم جامعة كربلاء، العراق، 2014، ص 33.

[19]/– أية علي حسن، غادة حسن سالم، المرجع السابق رقم [13]، ص 12.

[20][21]/– أية علي حسن، غادة حسن سالم، المرجع السابق رقم [13]، ص 12.

[22]/– أية علي حسن، غادة حسن سالم، المرجع السابق رقم [13]، ص 14.

[23]/– أية علي حسن، غادة حسن سالم، المرجع السابق رقم [13]، ص 15.

[24]/- علي محمود طاهر، المرجع السابق رقم [9]، ص 16.
[25]/- علي محمود طاهر، المرجع السابق رقم [9]، ص 26.
[27]/- حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 9.
[28]/- حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 10.
[29]/- حسنيو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جهان، المرجع السابق رقم [1]، ص 11
[30]/- سماحي فايزة، شيحاني مريم، دراسة اهتزاز وتركيب الجزيء 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde باستعمال أشعة رامان والأشعة السينية DRX ومقارنتها مع النتائج النظرية DFT، قسم الفيزياء، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2019، ص3.
[31]/- سماحي فايزة، شيحاني مريم، المرجع السابق رقم [29]، ص 4.
[32]/- سماحي فايزة، شيحاني مريم، المرجع السابق رقم [29]، ص 5.
[33]/- سماحي فايزة، شيحاني مريم، المرجع السابق رقم [29]، ص 4،5.
[34]/- أية علي حسن،غادة حسن سالم، المرجع السابق رقم [13]، ص 16،17.

مواقع إلكترونية:

[26]- www.wikipedia.com

الفصـــــل الثـــــالث

تحضير المعقدات الفلزية الصلبة

وتعيين بعض الخواص الفيزيائية لها

1: المقدمة

يعتمد موضوع دراستنا على تحضير معقدات الفلزية انطلاقا من تفاعل الليكاندات (الباراسيتامول – Paracetamole وحمض الفالين– Acide Valien) مع أيونات النحاس الثنائية cu^{++} و الكوبالت الثنائية co^{++} ، لذا في هذا الفصل سنعرج على أهم النقاط المتعلقة بالتجارب المنجزة في أعمال سابقا بداية من مواد الكيميائية، والأدوات المخبرية المستعملة، والأجهزة وصولا إلى التفاعلات الكيميائية، وتقنيات التحليل المطبقة منها درجة الانصهار، والتوصيلة المولارية، والتعرف على الطرق الطيفية (الأشعة فوق البنفسجية– المرئية (UV–Vis)، و الأشعة تحت الحمراء(IR))، والحساسية المغناطيسية، وكذلك العوامل الترموديناميكية المؤثر على استقرار المعقدات الفلزية الصلبة في توصيف المركبات الناتجة، حيث أن هذه التقنيات مكنتنا من التعرف عليها كيفيا ونوعيا، وتحديد خصائصها الفيزيائية، وكيميائية اعتمادا من المنشورات العلمية المدروسة، ودراسات سابقة في عملنا هذا[1].

2: المواد الكيميائية المستعملة

من أجل انجاز التجارب العلمية تم استخدم في دراسات سابقا كل من المواد والمحاليل الكيميائية المدونة أدناه، و بدرجة عالية من النقاوة كما تم الحصول عليها من مصدرها التجاري.

2–1:أملاح الفلزات

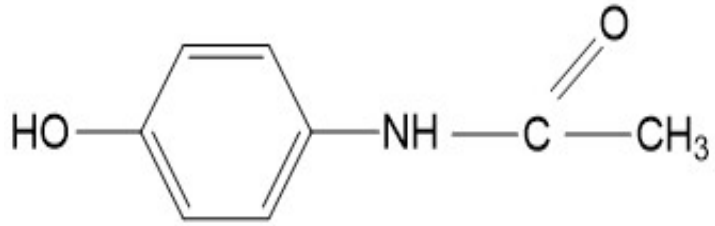
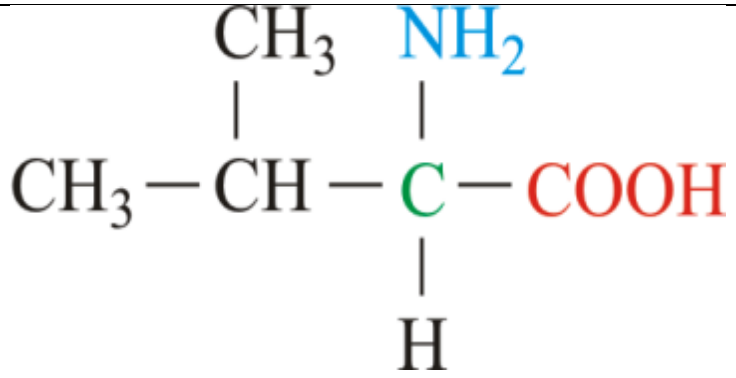
تم استعمال الفلزات اللازمة لتحضير المعقدات الفلزية الصلبة على شكل أملاح كلوريدات، وكان مصدرها التجاري (MERCK) وهي:

المادة الكيميائية	كتلة المولية [g /mol]	درجة النقاوة%	الصيغة الكيمائية الجزيئية
كلوريد النحاس المائي	170.48	99%	$CuCl_2–6H_2O$
كلوريد الكوبالت المائي	237.93	98%	$CoCl_2–6H_2O$

الجدول رقم (3–01): مواد الكيميائية الفلزية المستعملة على شكل أملاح كلوريدات (المتفاعلات)

2–2: الليكاندات (المرتبطات)

المواد الأولية والأساسية المستعملة لتحضير المعقدات الفلزية الصلبة تمثلت في دواء الباراسيتامول (Para)، وحمض الفالين(A–Vali) [2] المدونين في الجدول رقم (3–02) التالي مع بعض الخصائص لهما.

المادة	الكتلة المولية [Imo/g]	درجة النقاوة %	الصيغة الكيميائية الجزيئية	الشكل الكيميائي
الباراسيتامول Paracetamole (Para)	151.17	99.9%	$C_8H_9NO_2$	
حمض الفالين Acide Valine (A–Vali)	117.15	99.9%	$C_5H_{11}NO_2$	

الجدول رقم (3–02): المواد الكيميائية الليكاندات

المذيبات / الخصائص	الماء المقطر	الميثانول Methanol	الايثانول Ethanol	الأسيتون Acetone	الكلورفورم Chloroform	ثنائي كلور ميثان Dichloromethane	ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) Dimethyl-formamide	ثنائي ميثايل سلفوكسيد (DMSO) Dimethyl-sulfoxide
الصيغة الكيميائية	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	C_2H_6O	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	C_2H_7NO	C_2H_6OS
الكتلة المولية g/mol	18	32	46	46.07	119.38	84.93	73.09	78.13
درجة الغليان C°	100	64.7	78	56	61	39.7	153	189
الكثافة Kg/m³ 25C°	99	0.78	0.805	0.791	1.48	1.3266	0.94	1.1004

الجدول رقم(3-03): المذيبات المستعملة القطبية وغير القطبية في تحضير ودراسة المعقد الفلزية والليكاند

2-3: المذيبات المستعملة

لدراسة قابلية ذوبان الليكاند(Para) و(A-Vali)، والمعقدات التي سنقوم بتحضيرها تم اختبارها في بعض المذيبات القطبية، وغير قطبية لمعرفة تأثير تغير الوسط على الليكاند عند تركيز 10^{-3}M في درجة حرارة المخبر وهذا بإذابة وزن معين من الليكاند (Para) و(A-Vali) كل واحد على حدا في المذيب المختار، ثم استعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، وهذا لمعرفة التغير في الامتصاص المولاري عند طول الموجة الأعظمي (λmax) [3]، والمصدر التجاري لهذه المذيبات التجاري (BDH) ومن بين المذيبات المستعملة المدونة في الجدول رقم (3-03) أعلاه مع بعض خصائصها الكيميائية، والفيزيائية.

2-4: المحاليل المنظمة

- (NaOH) هيدروكسيد الصوديوم: يستعمل من أجل المحافظة على الدالة الحامضية في حدود [9-10] وقد أثبتتا الكثير من الدراسات أن دالة الحامضية للمحلول المراد دراسته لها تأثير كبير على النسبة المولية في تحضير المعقدات الفلزية فقد وجد أن الليكاند يشكل معقدات مخلبية بنسب مولية متباينة ففي المحاليل الحامضية كانت النسبة المولية [فلز:ليكاند] (1:1) فيما ارتفعت النسبة المولية إلى(2:1) في المحاليل القاعدية، وقد تزداد النسبة المولية إلى (3:1) في الليكاند التي عرفت بأنها ثلاثية السن.
- محلول خلات اللأيثايل: تم اختياره لكونه من المحاليل الجيدة في إذابة الأيونات كونه يوفر نسبة استخلاص عالية للمعقدات بالمقارنة مع المحاليل المنظمة الأخرى مثل خلات الصوديوم والسترات.
- محلول نترات الفضة ($AgNO_3$): يستعمل لتأكد من أيون الكلور داخل كرة التساند فيشكل راسب أبيض$AgCl$ أو خارج كرة التساند فيتشكل لنا محلول رائق أبيض.
- محلول حمض الأزوت (HNO_3): يستعمل لتفكيك المعقدات الفلزية الصلبة [2].

3: الأدوات والأجهزة المستعملة

3-1: الأدوات والزجاجيات المستعملة

استخدمت الأدوات الآتية في دراسات سابقة، وتم تنظيفها بالماء المقطر، والميثانول لانجاز هذا العمل التطبيقي وهي كالتالي:

- أنابيب اختبار
- حامل أنابيب
- قمع زجاجي
- دوارق زجاجية ذات عنق واحد
- زجاجة ساعة (جفنة)
- ملعقة مخبرية

- ماصة
- إجاصة مص
- أوراق الترشيح
- قضيب مغناطيسي

3-2: الأجهزة المستعملة

تم استعمال الأجهزة التالية في دراسات سابقة من أجل انجاز قياسات التجارب، وإجراء التحليلات التقنيات المطلوبة، وتشخيص الطيفي لتحديد بعض خواص الفيزيائية للمعقدات الفلزية التي سنقوم بتحضيرها في هذا الفصل لإثبات مدى فعالية هذه المعقدات كمتحسسات ضوئية [4] كما هو مبين في الجدول التالي:

الرقم	الجهاز	استعمالاته ونوعه
01	الميزان لكهربائي Electric Balance	تم استخدمه من أجل قياس الأوزان المطلوبة من المواد المستعملة في تحضير المركبات بواسطة ميزان كهربائي حساس ذي المراتب العشرية الثلاثة . من نوع KERN ABS-type ABS220-4 بقسم الكيمياء -كلية العلوم- جامعة سبها.
02	مسخن كهربائي دو محرك مغناطيسي Hot plate stirrer	تم استعماله في تحضير المعقدات الفلزية الصلبة وهو من نوع Lab techكوري المنشأ. الكيمياء- كلية العلوم- جامعة سبها .
03	المجفف كهربائي	هذا الجهاز تم استعماله لتجفيف (الرواسب) المعقدات الفلزية الصلبة النوعtech المتحصل عليه من Lab قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة سبها .
04	الجهاز قياس درجة الانصهار Measurement Apparatus	تم تعين درجة الانصهار لكل من الليكاندات والمعقدات الفلزية الصلبة المتحصل عليها في كل حالة باستخدام Melting point apparatus smp3-Modale-Elèctrohermal قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة سبها .
05	جهاز قياس الموصلية الكهربائية المولارية	وتم استخدامه في قياس الموصلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة و المذابة في ثنائي مثيل فورم أمايد(DMF) باستعمال

	Molar Conductivity	MolareasurementsM Cond .WTW) 720) Ceonductanc كوري المنشأ قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة سبها .
06	جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer	تم أخد طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات و معقداتهم وكذلك عند مزجها مع برميد البوتاسيوم على شكل أقراص باستخدام جهاز Infrared Spectra–Modale:(NICROLET 380 FT–IR) قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة سبها .
07	جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية– المرئية (UV–Visible) Spectrophotometer	تم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمحاليل المرتبطات ومعقداته الفلزية باستعمال الجهاز Spectrophotometer j–7310 jenway– PG– وأستعمل جهاز Spectrophotometer –T80 لقياس الامتصاصية وتعين النسب المولية وقانون لامبرت . قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة سبها .
08	جهاز عملية التصعيد	تم استخدام هذا الجهاز أثناء تحضير المعقدات مكون من مكثف ترددي زجاجي ودورق كوروي ويوضع فوق مسحن كهربائي قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة سبها .
09	جهاز مجهر المسح الالكتروني SEM	يستخدم الجهاز (SEM) لأخذ صورة مكبرة للعينة المدروسة، وهذا باستخدام حزمة الكترونية مسلطة على سطح المادة قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة سبها . KYKY EM3200 أمريكي المنشأ
10	جهاز قياس PH meter	هذا الجهاز يستعمل من أجل قياس الدالة الحامضية للعينات أثناء تحضير المعقدات الفلزية. قسم الكيمياء–كلية العلوم –جامعة سبها منشأ كوري .

11	جهاز التحليل الحراري الوزني	تم استعمال هذا الجهاز في قسم الكيمياء من أجل معرفة مدى استقرار هذه المعقدات المحضرة بدرجات حرارية عالية نسبيا بمدى (735- 20) باعتماد على خاصية الفقدان الحراري ألوزني و كذلك يوضح سرعة الفقدان ألوزني بدلالة الزمن باستعمال الجهاز °م RheometricScintific TGA-1000 قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة سبها.
12	جهاز حيودة الأشعة السينية	أستعمل لمعرفة الطبيعة البلورية لمعقدات المعدنية المحضرة فان تقنية الانحراف للأشعة السينية بزوايا محددة تتيح معرفة خواصها وأشكالها البلورية الهندسية والمسافات بين الذرات وكذلك قياس حجم البلوري وتم القياس باستعمال جهاز Aluminum Bestic Germany قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة سبها. ألماني المنشأ
13	جهاز الحساسية المغناطيسية	قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية الصلبة في درجة حرارة المخبر باستعمال الجهاز touA: ModelSusceptibilityMagneticBalance قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة سبها.

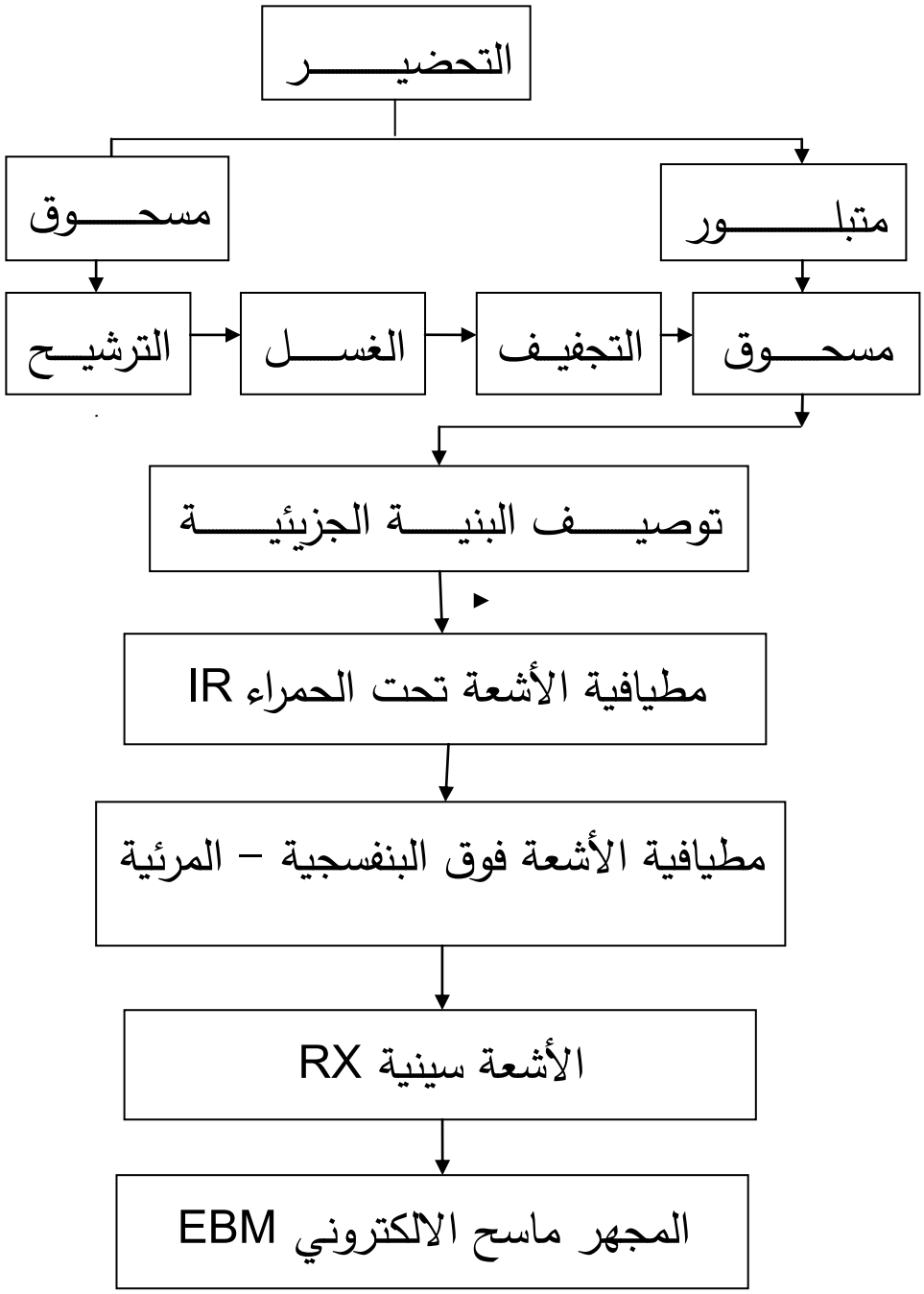
جدول رقم(3-04): الأجهزة المستخدمة لتحضير وتشخيص المعقدات والليكاندات

4: طريقة التحضير بالترسيب في درجة الحرارة

تعتمد طريقة التحضير على تكون المادة المراد الحصول عليها في درجة حرارة المخبر ، وهذا بعد إذابة المتفاعلات بشكل منفصل في المذيب المناسب (الماء, والايثانول) عندها يتشكل خليطا متجانسا وللمحافظة على الدالة الحامضية في عملية التشخيص الطيفي يتم إضافة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتحريك المستمر، يسخن الخليط لمدة ساعة كاملا بالتصعيد من أجل تبخر نصف كمية الماء.

تتشكل رواسب على الفور أو على مدى دقائق أو حتى ساعات كي يتم بعدها إزاحة الشوائب عن طريق عملية ترشيح الخليط ثم الغسل وبعدها التجفيف للحصول في النهاية على مواد مبلورة أو على شكل مسحوق يكون نقي أو غير نقي [5].

في عملنا هذا تم تحضير عدة عينات لمواد مهجنة عن طريق تفاعلات بتقنية الكيمياء اللينة في درجة حرارة تصل إلى $100C°$ درجة مئوية وهذا انطلاقا من مواد الكيميائية المذكورة أعلاه، وبعدها تمت عملية التشخيص وتحديد بنية المعقدات الفلزية الصلبة (المركبات الناتجة) بواسطة عدة أجهزة وهي جهاز قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية ،والأشعة تحت الحمراء بإضافة إلي استخدام مجهر الماسح الالكترونيEBM ، وجهاز حيودة الأشعة سينية RX [6] وفق المخطط المبين في الشكل التالي:



الشكل رقم (3–01): رسم تخطيطي لعملية تحضير المعقدات الفلزية وتشخيصها

سمح لنا هذا البروتوكول التجريبي من تحضير معقدات المراد دراستها حسب طبيعة المتفاعلات الداخلة في تفاعل من ليكاندات وأملاح المعادن إلا أنه لم يتم التطبيق ودلك بسبب الوضع الصحي الاستثنائي الذي يشهده العالم جراء انتشار فيروس كورونا(كوفيد19).

في ظل هذا الوضع، ارتأينا أن نستكمل عملنا هذا بانتقاء المعلومات من المنشورات العلمية المدروسة سابقا.

5: تحضير محاليل المعقدات الفلزية

5-1: الآلية العامة لتحضير محاليل أملاح الفلزات

لتحضير محاليل معقدات الأيونات الفلزية مع المرتبطات فقد تم اختيار أملاح الفلزات على درجة عالية من النقاوة مع اختيار الايون السالب ودلك لمنع حدوث التدخلات الطيفية[1] ، وقد تم اختيار الكلوريدات دون غيرها من الأيونات السالبة الأخرى كالنترات والكبريتات والبروميدات، ولوحظ بأن هذه المحاليل خالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تؤدي إلى انعكاس الضوء أو امتصاصه أو تشتته أثناء القياس الطيفي[7].

5-1-1: تحضير محلول ملح كلوريد النحاس ($CuCl_2-6H_2O$)

كلوريد النحاس الثنائي مركب كيميائي له الصيغة المجملة CuCl2 و يكون على شكل بلورات بنية لها خاصية المائية كبيرة جدا لذا يوجد غالبا على شكل ثنائي هيدرات، وبلوراته ذات لون أزرق مخضر ، وينحل كلوريد النحاس الثنائي في الماء بشكل جيد كما ينحل في الميثانول، والايثانول بشكل جيد أيضا إلا أن انحلاله في الأسيتون ضعيفا جدا. ويحضر مركب كلوريد النحاس الثنائي من أثر حمض هيدروكلوريك على أكسيد النحاس الثنائي، ومن تفاعل كميات متوازنة من محاليل كبريتات النحاس الثنائي مع كلوريد الباريوم حيث يترسب مركب كبريتات الباريوم والمتبقي هو كلوريد النحاس الثنائي في المحلول ويستخدم مركب كلوريد النحاس الثنائي بكثرة كحافز في الاصطناع العضوي ويستعمل في معالجة نزع الكبريت من النفط.

لتحضير محلول ملح كلوريد النحاس 0.1M تم وزن 02mmol من $CuCl_2-6H_2O$ وتوضع في أنبوب مدرج ويضاف إليها حجم يقدر ب20 ml من الماء المقطر[4].

5-1-2: تحضير محلول ملح كلوريد الكوبالت ($CoCl_2-6H_2O$)

مركب كيميائي له الصيغة المجملة $CoCl_2$، ويكون على شكل مسحوق بلوري له اللون أزرق أو لون الزهري وبلورات كلوريد الكوبالت المائية تنحل بسرعة في الماء المقطر، والايثانول والميثانول والشكل اللامائي من كلوريد الكوبالت بلوراته تأخذ لونه الزهري ولكن تفقد لونها وهذا بالتماسها للهواء تدرجيا ويصبح لونه أزرق، ويحضر كلوريد الكوبالت من تمرير غاز الكلور علي مسحوق فلز الكوبالت[8].

لتحضير محلول ملح كلوريد الكوبالت دو 0.1M يأخذ ما يقدر ب 02mmol من $CoCl_2-6H_2O$ ويضاف إليه 20ml ماء مقطر.

5-2: الآلية العامة لتحضير ليكاند (Para)و معقداتها الفلزية

5-2-1: تحضير ليكاند (Para)

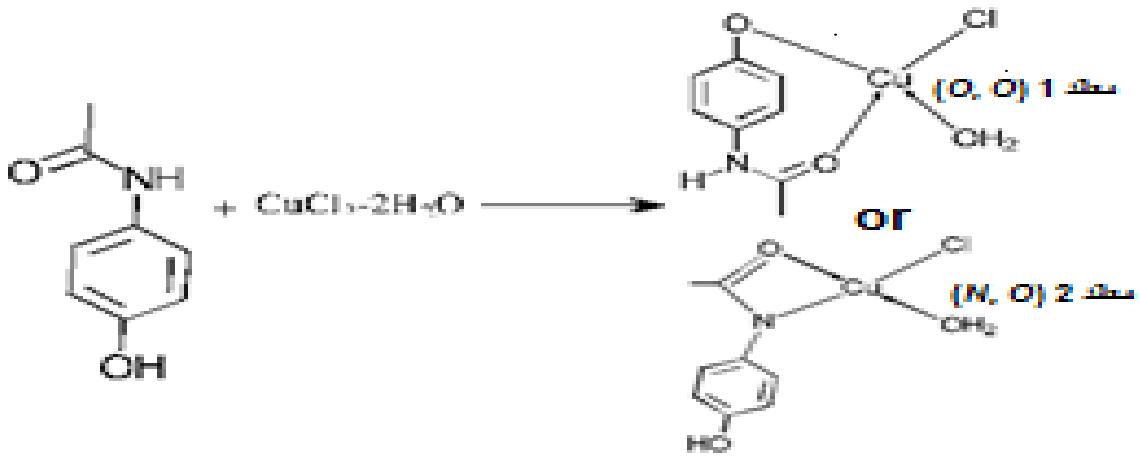
يوضع في دورق كروي دو عنق واحد بعد وزن كمية من الباراسيتامول المسحوقة تقدر ب mmol4، ويضاف إليها ml20 من كحول الميثانول ثم تضاف قطرات من محلول هيدوكسيد الصوديوم المحضر سابقا دو 0.001M لتعديل قيمة PH ، ويقاس بواسطة جهاز PH متر في حدود المجال[9-10] بعد تأكد من ذوبان كل كمية (Para)، وحصول على مزيج متجانس[9] .

2-2-5: تحضير معقد النحاس cu^{++} مع ليكاند (Para)

حضر هذا المعقد بتفاعل كلوريد النحاس المائي $CuCl_2-6H_2O$ مع ليكاند (Para) $(C_8H_9NO_2)$ المحضرين سابقا .

ويتم هذا بوضع في دورق كروي سعتهml 50 مزود بقضيب مغناطيسي(محرك) ومبرد عكوس نسبة مولية (2:1) أي [فلز:ليكاند] 04mmol من ليكاند Para مسحوقة مع 20ml من كحول الميثانول بعد تأكد من ذوبان كل كمية (Para)، ويتكون لنا خليط متجانس نضيف 04 قطرات من هيدروكسيد الصوديوم للحصول على PH قاعدي في المجال[9-10]، ويتم إضافة الحجم المحضر من 02mmol لكلوريد النحاس المذابة في 20ml ماء مقطر بعدها نسخن الخليط لمدة ساعة كاملة بالتصعيد حيث يتم تبخير الماء إلى أكثر من النصف، وعند ظهور راسب أزرق مخضر اللون في درجة حرارة المخبر، ويفصل الخليط بعملية الترشيح، ويغسل بالميثانول، والايثانول عدة مرات ثم يتم تجفيفه بالفرن، وإعادة بلورته ويتم التفاعل وفقا للمعادلة الكيمائية رقم(01) التالية .

معادلة التفاعل الكيميائية رقم (3-01): معادلة تحضير معقد النحاس مع ليكاند (Para)



تم حساب البلورات الناتجة وكانت ذات الوزن الجزئي 298.43 g/mol، قيست درجة الانصهار للمركب الناتج ولوحظ أنها تبلغ C°(170) [9]وهي مختلفة على درجة انصهار المادة الأولية ما يدل على تشكل مركب جديد هو معقد النحاس الثنائي للباراسيتامول[10].

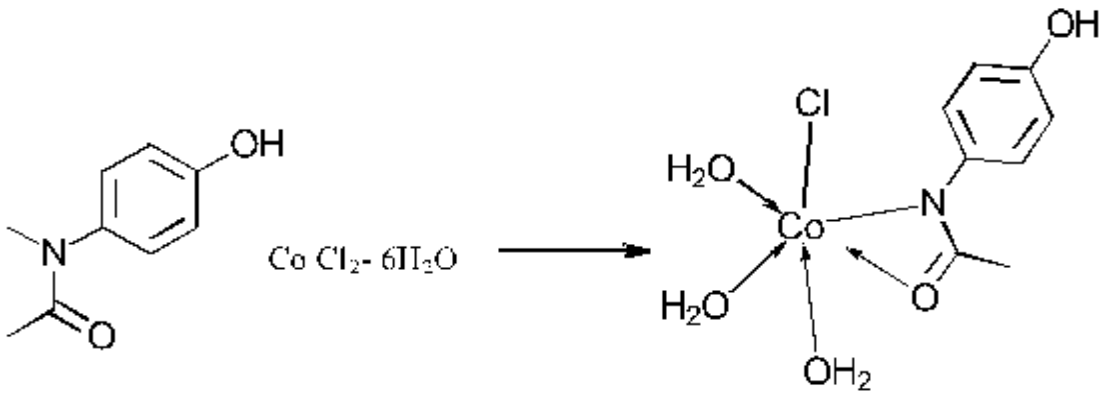
كما تم قياس الموصلية المولارية وكانت تساوي $0.0262S.Cm^2.mol^{1-}$ ما يدل على أن المعقد غير كهربائي[15].

5-2-3: تحضير معقد الكوبالت co^{++} مع ليكاند(Para)

حضر هذا المعقد بتفاعل كلوريد الكوبالت المائي($CoCl_2-6H_2O$) مع ليكاند (Para) ($C_8H_9NO_2$) المحضرين سابقا .

ويتم هذا بوضع في دورق كروي سعته50 ml مزود بقضيب مغناطيسي(محرك) ومبرد عكوس نسبة مولية (2:1) أي [فلز:ليكاند] 04mmol من ليكاند Para مسحوقة مع (20ml) من كحول الميثانول بعد تأكد من ذوبان كل كمية (Para) وتكون لنا خليط متجانس نضيف 04 قطرات من هيدروكسيد الصوديوم للحصول على PH قاعدي في المجال[9-10]، ويتم إضافة الحجم المحضر من 02mmol لكلوريد الكوبالت المذابة في20ml ماء مقطر بعدها نسخن الخليط لمدة ساعة كاملة بالتصعيد حيث يتم تبخير الماء إلى أكثر من النصف، وعند طهور راسب وردي اللون في درجة حرارة المخبر يفصل الخليط بعملية الترشيح، ويغسل الراسب بالميثانول، والايثانول عدة مرات ثم يتم تجفيفه بالفرن، وإعادة بلورته، ويتم التفاعل وفقا للمعادلة الكيمائية رقم (02) التالية .

معادلة التفاعل الكيميائية رقم (3-02): معادلة تحضير معقد الكوبالت مع ليكاند (Para)



تم حساب البلورات الناتجة، وكانت ذات الوزن الجزئي 267.05 g/mol، وقيست درجة الانصهار للمركب الناتج ولوحظ أنها تبلغ (180)C° [9]مئوية وهي تختلف عن درجة انصهار المواد الأولية ما يدل على تشكل مركب جديد وهو معقد الكوبالت الثنائي للباراسيتامول[10].

وتم قياس الموصلية المولارية وكانت تساوي $1.121\ S.Cm^2.mole^{-1}$ ما يدل على أن المعقد غير كهربائي [15].

5-3: الكشف عن أيون الكلور داخل كرة التساند

في كلا الحالتين تم الكشف عن الايون الكلور، وهذا بإضافة HNO_3 حمض الأزوت إلى المعقد النحاس الصلب ومعقد الكوبالت الصلب كل على حدا تم تفككهم بعدها أضيف $AgNO_3$ نترات الفضة إلى النواتج[11] فتظهر رواسب بيضاء اللون (AgCl) تدل على أن الكلور داخل كرة التساند في كلا الحالتين للمعقدين المتشكلين[13].

لتعرف أكثر على نواتج التفاعل نستعمل جهاز الأشعة سينية RX ومجهر الماسح الالكتروني MEB

5-4:الخصائص الفيزيائية لمعقدات الفلزات وليكاند(Para)

يوضح الجدول رقم(3-05) بعض الخصائص الفيزيائية لمعقدات الفلزية ولليكاند(Para).

المركب	اللون	Mw(g/mol) الكتلة مولية	M.P(C°) درجة الانصهار	$S.Cm^2.mole^{-1}$ الموصلية المولارية
$C_8H_9NO_2$	أبيض	151.165	169	-
$[Cu(Para)(H_2O)_3(Cl)]$	أزرق فاتح	298.43	170	0.262
$[Co(Para)(H_2O)_3(Cl)]$	وردي فاتح	267.05	180	1.121

الجدول رقم(3-05): الخصائص الفيزيائية لمعقدات النحاس والكوبالت الثنائية مع ليكاند(Para)

5-5: الآلية العامة لتحضير ليكاند(A-Vali) مع معقداتها الفلزية

5-5-1: تحضير ليكاند (A-Vali)

يوضع في دورق كروي دو عنق واحد بعد وزن كمية مسحوقة من (A-Vali) تقدر ب mmol4 ويضاف إليها ml20 من كحول الميثانول ثم تضاف قطرات من محلول هيدوكسيد الصوديوم المحضر سابقا دو M 0.001 لتعديل قيمة PH بواسطة جهاز PH متر في حدود المجال[9-10]بعد تأكد من ذوبان كل كمية (A-Vali)، وحصول على مزيج متجانس تتم إضافة NaOH[13].

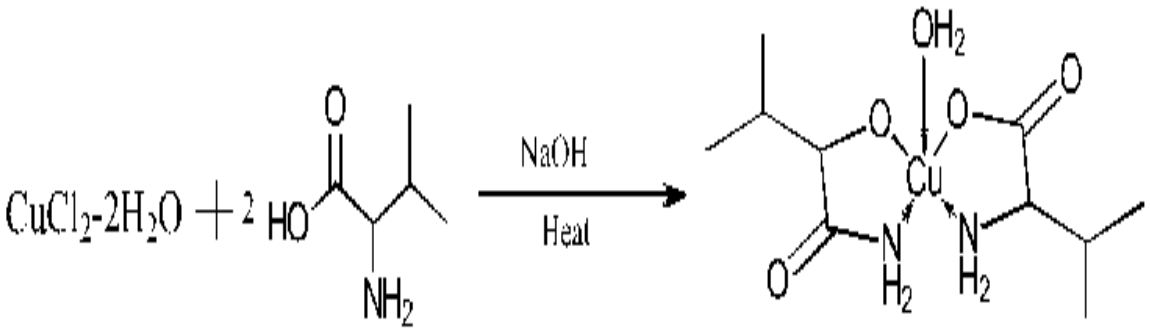
5-5-2: تحضير معقد النحاس cu^{++} مع ليكاند(A-Vali)

حضر هذا المعقد بتفاعل كلوريد النحاس المائي**$CuCl_2-6H_2O$** مع ليكاند (A-Vali) دو الصيغة ($C_5H_{11}NO_2$) المحضرين من قبل.

نضع في دورق كروي سعته 50ml مزود بقضيب مغناطيسي(محرك)، ومبرد عكوس نسبة مولية (2:1) أي(1محلول ملح المعدن:2 المرتبطة حمض الفالين) مع إضافة 4 قطرات من هيدروكسيد الصوديوم للمحافظة على الدالة القاعدية (09-10) للخليط، وهذا بعد تأكد من ذوبان كل كمية وتشكل خليط متجانس.

نسخن حتى الغليان المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعة نختزل المحلول الناتج بالتبخير عن طريق التسخين بالتصعيد إلى أكثر من النصف نضيف خلات الايثايل حيث لوحظ بأن المعقدات لا تذوب فيها، وعند طهور راسب أخضر فاتح اللون في درجة حرارة الغرفة نفصله بالترشيح، ويغسل بالايثانول، والميثانول ثم يجفف في الفرن، ويتم التفاعل وفقا للمعادلة الكيمائية رقم(03) التالية:

المعادلة التفاعل الكيميائية رقم (3-03): معادلة تحضير النحاس مع ليكاند(A-Vali)



قد تم حساب البلورات الناتجة، وكانت ذات الوزن الجزئي313.546 g/mol، قيست درجة الانصهار للمركب الناتج ولوحظ أنها تبلغ°C(200)[9] وهي تختلف عن درجة انصهار المواد الأولية مما يدل على تشكل مركب جديد وهو معقد النحاس الثنائي لحمض الفالين.

كما تم قياس الموصلية المولارية، وكانت تساوي $0.00299S.Cm^2.mol^{-1}$ ما يدل على أن المعقد غير كهربائي[12].

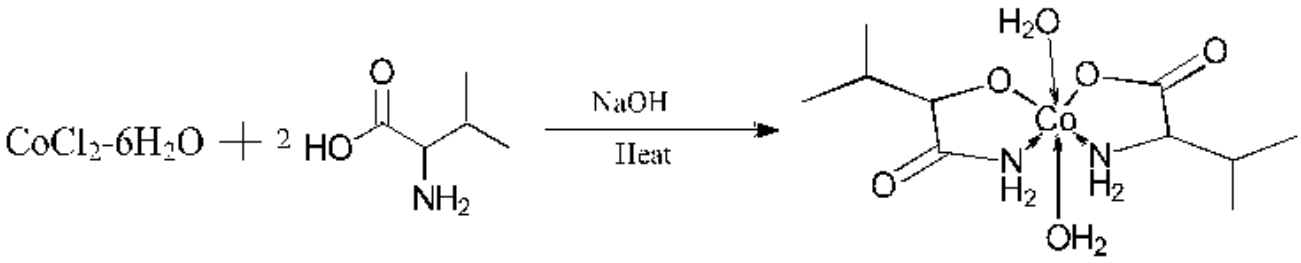
5-5-3: تحضير معقد الكوبالت co^{++} مع ليكاند(A-Vali)

حضر هذا المعقد بتفاعل كلوريد النحاس المائي $CoCl_2-6H_2O$ مع ليكاند (A-Vali) دو الصيغة ($C_5H_{11}NO_2$) المحضرين من قبل.

نضع في دورق كروي سعته 50ml مزود بقضيب مغناطيسي(محرك)، ومبرد عكوس نسبة مولية (2:1) أي(1محلول ملح المعدن:2 المرتبطة حمض الفالين) مع إضافة 4 قطرات من هيدروكسيد الصوديوم للمحافظة على الدالة القاعدية (09-10) للخليط بعد تأكد من ذوبان كل الكمية، وتشكل خليط متجانس.

نسخن حتى الغليان مع التحريك المستمر لمدة ساعة نختزل المحلول الناتج بالتبخير عن طريق التسخين بالتصعيد إلى أكثر من النصف، وتضاف خلات الايثايل لأنها لا تذوب المعقدات فيها، وعند طهور راسب أزرق داكن اللون في درجة حرارة المخبر نفصله بالترشيح يغسل بالماء المقطر، والايثانول، والايثانول ثم يجفف في الفرن، ويتم التفاعل وفقا للمعادلة الكيميائية رقم(04) التالية:

المعادلة التفاعل الكيميائية رقم (3-04): معادلة تحضير معقد الكوبالت مع ليكاند (A-Vali)



قد تم حساب البلورات الناتجة, وكانت ذات الوزن الجزئيg/mol 326.9332 وقيست درجة الانصهار للمركب الناتج ولوحظ أنها تبلغC°(130)[9]، وهي تختلف عن درجة انصهار المواد الأولية مما يدل على تشكل مركب جديد وهو معقد الكوبالت الثنائي لحمض الفالين.

كما تم قياس الموصلية المولارية وكانت تساوي S.Cm².mol¹- 0.00443 ما يدل على أن المعقد غير كهربائي[15].

5-6: الكشف عن أيون الكلور خارج كرة التساند

في كلا الحالتين تم الكشف عن الايون الكلور، وهذا بإضافة HNO_3 حمض الأزوت إلى المعقد النحاس الصلب ومعقد الكوبالت الصلب كل على حدا تم تفككهم بعدها أضيف $AgNO_3$ نترات الفضة إلى النواتج [11] فيظهر محلول رائق أبيض اللون يدل على أن الكلور خارج كرة التساند في كلا المعقدين[13].

لتعرف أكثر على نواتج التفاعل نستعمل جهاز الأشعة سينية RX ومجهر الماسح الالكتروني MEB.

5-7:الخصائص الفيزيائية لمعقدات الفلزات وليكاند (A-Vali):

يوضح الجدول رقم(3-06) بعض الخصائص الفيزيائية لمعقدات الفلزية، ولليكاند (A-Vali).

S.Cm².mol¹⁻	M.P(C°)	Mw(g/mol)	اللون	المعقد
-	110	117	أبيض	$C_5H_{11}NO_2$ Acide Valine
0.00299	200	313.546	أخضر عامق	$[Cu(A-Val)_2(H_2O)_2]$
0.00443	130	326.9332	أزرق حبري	$[Co(A-Val)_2(H_2O)_2]$

جدول رقم(3-06): الخصائص الفيزيائية للمعقدات الفلزية مع لليكاند (A-Vali)

6: نسبة المولية (الفلز: لليكاند)

لقد تم حساب نسبة الفلز: الليكاند [M:L] باعتماد على تطبيق النسبة المولية بحيث تسجل الامتصاصية المولارية لمجموعة من المحاليل المحضرة عند أفضل تركيز، وتم مزج الفلز(محلول ملح الفلز) والليكاندات التي هي قيد الدراسة إذ احتوت المحاليل على كمية ثابتة من إحدى المكونتين الأول (مكونة محلول ملح الفلز المحضر) [3]، والثانية كمية متغيرة (مكونة محلول الليكاند المحضرة) وكان الحجم مساوي إلى 01 ml من كل مكونة محلول ملح الفلز بتركيز معلوم مع أفضل قيمة لدالة الحامضية المناسبة مع أحجام متغير من محلول الليكاند المحضرة تتراوح مابين (3.5_0.25) ml ولكن بنفس التركيز وبفارق (0.25) ml بين كل حجم وأخر ليتم رسم بياني يمثل النسبة المولية على محور الإحداثي السيني والامتصاصية المولارية المحصل عليها على محور الإحداثي الصادي للحصول على النسبة المولية المطبقة في محاليل المعقدات[12].

7: طريقة حساب ثابت الاستقرار

تم حساب ثابت الاستقرار المعقد الفلزي المتشكل وفقا الخطوات الآتية:

1- حضرت محاليل كل من المرتبطات والفلزات باستخدام كحول الميثانول كمذيب والماء المقطر.

2- ثم تثبيت امتصاص كل من المرتبطة والفلز لعدم حصول تداخل بينهما وبين امتصاص المعقد المحضر بعد المزج لأن المعقد المتكون يمتص بطول موجي مختلف عن المحلول الملح الفلزي والمرتبطة المحضرة وكذلك المادة الأولية (الباراسيتامول و حمض الفالين).

3- تم تثبيت المظياف عند أفضل قيمة يمتص فيها المعقد (λmax) ومزج أحجام ونسب مولية من كل محلول فلزي، ولليكاند وتطبيقا لطريقة النسب المولية يتم تثبيت حجم الفلز وتغييرا في حجم الليكاند المحضرة للحصول عل نتائج حتى نتمكن من خلالها استخراج (α) [17] حسب القانون التالي :

$$\alpha = Am-As/Am$$

حيث أن :

α: درجة تفكك المعقد

As: قيمة الامتصاص للمعقد في المحلول (معدن=2 مرتبطة) وعند النسبة المولية

Am: قيمة الامتصاص عند إضافة زيادة من المرتبطة حيث يكون فيها التداخل بين المعدن والمرتبطة أعلى قيمة

من القانون الأتي بعد إيجاد (α) يمكننا الحصول على ثابت الاستقرار (K)

$$K = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C}$$

8: قياسات التوصيلية المولارية

وهي تقنية هامة يعتمد عليها لمعرفة الصيغ الأيونية للمعقدات المعدنية في محاليلها بحيث تم حساب التوصيلية المولارية لمحاليل هده المعقدات، ولوحظ بأن درجة التوصيل الكهربائي تتناسب طرديا مع الفصائل المشحونة في كل محلول لذلك لوحظ أنها ذات قيم صغيرة، ومقاربة لصفر أي عندما لا يمتلك المعقد المحضر الصفة أيونية في محلوله، وغالبا ما تستخدم المذيبات العضوية[1]، وذلك لامتلاكها ثابت عزل عالي ولزوجة منخفضة أما الماء فيستبعد عادة بوصفه مذيبا في عملية قياس التوصيل المولاري في الكيمياء التناسقية بسبب تحلل المعقدات المعدنية في المذيب أو لتعقد ذوبانها في بعض الأحيان، وقد أدرجت قيم التوصيلية المولارية في جدول الخصائص الفيزيائية لكل من معقدات الفلزية، والليكاندات المستعملة[5].

9: حساب الدوال الترموديناميكية

حساب الدوال الترموديناميكية (فلز:ليكاند) تعتمد على قيم ثوابت الاستقرار المتحصل عليها عند دراجات حرارية مختلفة تتراوح مابين°C (5-25)، وعند النسبة المولية المعينة (2:1)، وبعد معرفة قيم ثوابت الاستقرار يرسم مخطط بياني لقيم ثوابت الاستقرار(LnK) على الإحداثي الصادي، و قيم (T/1) على الإحداثي السيني، وطبقا للمعادلة التكاملية (فانت هوف) [17] ، والممثلة بما يلي:

T: درجة الحرارة المطلقة.

R = 8.314جول . كلفن .مول$^{-1}$

$$Ln\ K = -\Delta H/RT + CONSTANT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1$$

خلال الرسم البياني نحصل على خط مستقيم ميله $\Delta H/R$ من هنا نحسب (ΔH) لجميع المعقدات المحضرة.

كما تم حساب التغير في طاقة جبس الحرة باستخدام المعادلة التالية:

$$\Delta G = -RT\ ln\ Keq \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2$$

Keq : ثابت سرعة التفاعل في حالة الاتزان.

بعد إيجادΔH , ΔG يمكننا إيجاد التغير في الأنتروبيل ΔSبتطبيق القانون التالي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3$$

10: القياسات المغناطيسية للمعقدات

أجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية الصلبة المحضرة سابقا في درجة حرارة المخبر باستعمال طريقة فراداي(Methode Faraday) إذا يوضع المحضر المراد دراسته في أنبوب صغير من الزجاج الحراري يتدلى من كفة ميزان حساس وضع بين قطبي مغناطيس كهربائي قوي تمهيدا للحصول على قيم الحساسية الغرامية (Xg) التي جرى تحويلها إلى الحساسية المولارية (Xm) [6]، ومن تم الحصول على

قيم الحساسية الذرية (XA) بعدها استخراج معامل التصحيح (D) من جداول باسكال وبذلك يمكن حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر(μeff) [5] ، وفق القانون الأتي:

$$\mu eff = 2.828\sqrt{XAT}$$

$$\mu eff = 2.828\sqrt{XAT}\ B.M \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1$$

$$Xm = Xg \times Mwt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2$$

$$XA = Xm - D \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3$$

بحيث:

Xm : الحساسية المولارية.

XA : الحساسية الذرية.

T : درجة الحرارة المطلقة.

μeff : العزم المغناطيسي المؤثر.

Xg : الحساسية الغرامية.

D : معامل التصحيح الدايامغناطيسي.

B.M : وحدة العزم المغناطيسي(مغنيتون بور).

Mwt : الوزن الجزئي للمعقد.

11: القياسات الطيفية للمعقدات

تتم القياسات الطيفية من خلال أجهزة قياس الأطياف مطيافية الأشعة UV–Vis الالكترونية (طيف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية)، ومطيافية الأشعة (IR) الالكترونية (طيف الأشعة تحت الحمراء).

حيث يحدث تسجيل أطياف (IR) لهذه المركبات على مستوى أقراص صلبة من برميد البوتاسيوم عند المدى (400–4000) نانومتر[04].

كما يتم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية –المرئية(UV–Vis) لمحاليل المرتبطتين(Para) و(A–Val) كذلك المعقدات المحضرة والمذابة في الميثانول بتراكيز مختلفة تراوحت من 10^{-3} M (2.5–1.25) باستعمال خلايا من الكوارتز ذات طول مسار 1cm[06].

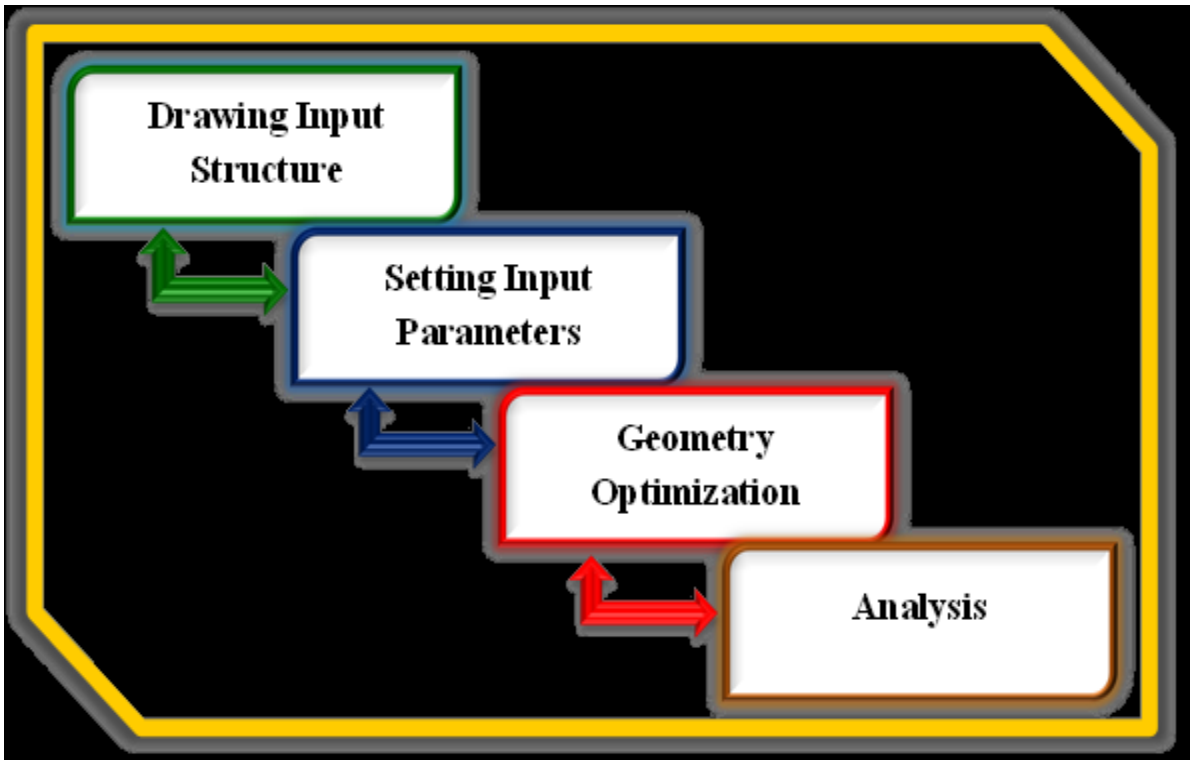
12- طول الموجة الأعظمي (λmax)

لقد تم مزج محاليل أملاح الفلزات المدروسة مع ما يناسبها من حجم، وتركيز نفسه من محاليل الليكاندات المحضرة كل على حدا في أنبوب اختبار[12]، وإضافة قطرات من محلول المنظم لدالة الحامضية الخاص

بكل معقد مع الخلط الجيد للمزيج، ولوحظ حصول تغير لوني للمحلول ويدل هذا على تشكل مركب جديد (تكوين معقد)، وحدد طول الموجة الأعظم (λmax) للمحلول الناتج، وهذا بإجراء المسح الطيفي له في جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمدى (1000– 200) نانومتر[07].

13: دراسة المعقدات نظريا بطريقة دالة الكثافة الالكترونية DFT

الهدف الأساسي من هذا العمل هو الحصول على فهم أو التعرف على أهم الصفات الجزيئية التي تحدد طبيعة، وطريقة الارتباط كما توضح طاقات المدرات الرابطة HOMO ، والغير الرابطة LUMO للمعقدات باستخدام دالة الكثافة النظرية DFT المطبقة على برنامج DMol³ حيث تم حساب الهندسة الجزيئية، والمدرات، والبنية الالكترونية للمعقدات[08]، ودلك بإجراء حسابات تحسين التركيب الجزئي باستخدام دالة التقريب(GGA) المؤسسة على دالة (BLYP–LeeYang)(Becker) مع أساس مزدوج رقمي زائد الاستقطاب رقم DNP 1 في الشكل رقم (3–02) تظهر خطوات الحسابات DFT.



الشكل رقم (3–02): الطريقة النظرية المتبعة في إجراء الحسابات دالة الكثافة الالكترونية

وبناءا على الطريقة الموضحة أعلاه تم اختيار أربعة معقدات من الكوبالت والنحاس مع ليكاندات (Para) و(A–Vali) لتوضح الأشكال الفراغية المحتملة لتكوين المعقدات وهي السطح الرباعي، والهرم الرباعي القاعدة[09]، وسداسي السطوح.....الخ وفي الأشكال الهندسية تكون ذرة النحاس أو ذرة الكوبالت في المركز ومرتبطتين ثنائية السن الذي تم وضعهم دائما في المستوى المربع للأشكال الفراغية

المذكورة، وأما جزيئات الماء تكون في المحور الراسي للمعقدات. تم تحسين الأشكال فراغيا أولا ثم تسجيل طاقات المدرات الرابطة HOMO، وإلا رابطة LUMO، وفجوة الطاقة بينهما[17]، وكذلك تم تسجيل طاقة الترابط في جزيئات المعقدات من أجل اختيار معقد أكثر استقرار فيما بينهما اعتمادا على قراءات الطاقة المسجلة[11].

حضرت المعقدات الفلزية بطريقة الترسيب واعتمادا على النسبة المولية التي تم تعينها(2:1)، وعند دالة حامضية قاعدية عرفت بالمجال [09-10] عن طريق تفاعل Cu++ و Co++ الثنائية في شكل أملاح كلوريدات مع (Para) في حالة الأول، وفي الحالة الثانية مع (A-Vali).

وتمت تحضير المعقدات الفلزية بالتسخين لمدة ساعة كاملة ثم بالتبخير عن طريق التسخين بالتصعيد إلى أكثر من النصف للحصول عليها في شكل رواسب ترشح وتغسل للازالت ما تبقى من الشوائب ثم تجفف بالفرن.

للحصول على أربعة معقدات متميزة بألوان فاتحة، ومختلفة عن بعضها في الوزن الجزئي، وفي الموصلية المولارية، ودرجة الانصهار إلا أن معقدات الليكاند (Para) كانت [Cu(Para)(H2O)3(Cl)] و[Co(Para)(H2O)3(Cl)] وأيونات الكلور فيها كان داخل كرة التساند، وأما معقدات الفلزية لليكاند (A-Val) [Co(A-Val)2(H2O)2] هم و [Cu(A-Val)2(H2O)2] وأيونات الكلور في هذه الحالة كان خارج كرة التساند.

للقيام بعملية تشخيص المعقدات الفلزية الصلبة تطرقنا أولا إلى الطريقة الطيفية، وهي الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، والأشعة تحت الحمراء من اجل تحديد طول الموجة الأعظمي، وتحديد قمم الامتصاص للمجاميع الوظيفية للمركبات، والطريقة الثانية تقنيات التحليل لتفاعل الكيميائي منها قياس درجة الانصهار، والموصلية المولارية، والحساسية المغناطيسية، وطريقة حساب ثابت الاستقرار، وحساب الدوال الترموديناميكية ΔS ΔH ΔG ، ودرست المعقدات الفلزية الصلبة نظريا بطريقة دالة الكثافة الالكترونية DFT من أجل تعرف على أشكال الهندسية للمعقدات الفلزية الصلبة المحضرة المدروسة في هذا العمل انطلاقا من دراسات سابقا، وسنتطرق في الفصل الرابع إلي تفسير النتائج المتحصل عليها.

المذكرات الجامعية:

1/- حبصة ابراهيم ادم، هناء النعاس نصر، تحضير وتشخيص لمعقدات بعض العناصر الانتقالية (Co^{+2},Cu^{+2})، مع الحمض الأميني الفالين، بحث مقدم لاستكمال متطلبات الحصول على درجة البكالوريوس، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة سبها، ليبيا، 2018/2017، ص 7، 8.

2/- حسينو سمية، زايدي أميرة، بوحجة جيهان، الدراسة النظرية لفعالية المعقدات المتشكلة بين معدني النحاس والحديد مع سند الديفيروكسامين، مذكرة مكملة لنيل شهادة أستاذ التعليم المتوسط، قسم الفيزياء، المدرسة العليا للأساتذة، القبة القديمة، الجزائر، 2021/2020، ص 59.

3/- حيدر محمد حسون، تحضير وتشخيص ودراسة الفاعلية الحيوية لبعض معقدات العناصر الانتقالية مع ليكاندي أزو-قاعدة شف الجديدين والمشتقة من البنزأميدأوزل، مذكرة مكملة لنيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة القادسية، العراق، 2015، ص 56، 57.

4/- شذى عبد الأمير جواد كاظم اليأس، تحضير ليكاندات حلقة كبيرة من نوع N^2 S^2 ومعقداتها الفلزية الجديدة مع دراسة بعض الخصائص الثرموديناميكية للمعقدات، مذكرة مكملة لنيل شهادة الماجستير، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة كربلاء، العراق، 2014، ص 51.

5/- شذى محمد هشام غالي، تحضير المعقدات المعدنية لمشتقات ثيوكربوهيدرازيد، مذكرة مكملة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء اللاعضوية، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البعث، 2017/2016، ص 52، 53.

6/- علي محمود طاهر، تحضير بعض المعقدات الفلزية غير المتجانسة الحلقة الجديدة من ليكاند الثيازوليل أزو واستخدامها كمتحسسات في تفاعل التحطيم الضوئي المحفز لمركب البارا نيترو أنيلين، مذكرة مكملة لنيل شهادة الماجستير في تخصص الكيمياء اللاعضوية، كلية العلوم، جامعة القادسية، العراق، 2015، ص 48.

7/- مثنى ناهض علي، تحضير وتشخيص معقدات العناصر الانتقالية (Co^{+2},Ni^{2},Cu^{+2})، مذكرة مكملة لنيل شهادة الماجستير، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة كربلاء، ليبيا، 2009، ص 46.

8/- قيراطي صلاح الدين الزهراء، قاسم أبو القاسم، بوزيان معاد، الدراسة النظرية لمركبات العناصر الانتقالية، مذكرة تخرج لنيل شهادة أستاذ التعليم الثانوي، قسم الكيمياء، المدرسة العليا للأساتذة، القبة القديمة –الجزائر،2015، ص 18.

9/- ضياء زكى مشكور، اقتران الاستخلاص بنقطة الغيمة و التقدير الطيفي لبعض الايونات الفلزية باستخدام الكاشف العضوي 4-نيترو فينيل أزو اميدازول، مذكرة مكملة لنيل شهادة الماجستير، قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة القادسية، العراق، 2016،

10/- حيدر محمد حسون، المركبات التناسقية ووظيفتها داخل جسم الانسان،من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس، كلية العلوم، قسم الكيمياء، جامعة القادسية،العراق، 2018، ص18 ف يطريقة تحضير المعقذات

11/- الداوي ايمان، بن طالب أحلام، تأثير امتلاء المدرات d وطبيعة المرتبط على هندسة المعقدات الثمانية $[M(++)(44`-bipyridine)(Sq)(H_2O)]_n$; تحضير، توصيف ونمدجة مذكرة ماستر أكاديمي، كلية الرياضيات وعلوم المادة، قسم الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2020، ص24.

المجلات:

12/- إنعام مجيد رشيد، تحضير ودراسة بعض معقدات العناصر الانتقالية مع الليكاند 3-هيدرازينو -1و2و3و4- ترايازينو (b-6.5) أندول، مجلة جامعة النهرين، العدد 03، مختبرات قسم الكيمياء، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية، 2009، ص 04.

13/- عبد الصمد محمد علي سعيد، الهام سعد الله صالح، التقدير الطيفي غير المباشر للميزالازين والكاربامازيين والدايكلوفيناك صوديوم في المستحضرات الصيدلانية باستعمال صبغة النيل الأزرق، مجلة الدراسة والعلوم، جامعة الموصل، العراق، 2019، ص 53.

14/- هناء حسن حسين، نجاة جواد العبيدي، سعدي محمد الطاهر العبيدي، تحضير ودراسة معقدات الليكاند β-Prophydrozone-Benzothiazole thioethier مع بعض

العناصر الفلزية (Mn, Fe, Hg,Ni)، بحث منشور في كلية العلوم، الجامعة المستنصرية، 2005، ص 03.

15/- عبد الرحمن خضير عبدالحسين الطاني، داني منصور ياقو، و غسان سعدون داود، الاستقرارية لبعض معقدات قواعد شف دراسة المشتقة من 3- ميثوكسي-4-هيدروكسي بنزالديهايد مع بعض الأيونات الفلزية، مجلة جامعة النهرين، العدد02، قسم الكيمياء، كلية العلوم جامعة تكريب،2013،ص02و03.

16/- صهباء علي أحمد، عامر جهاد شاهين،عصام جرجيش سلومي، الفعالية التثبيطية لمعقدات الكوبالت الثنائية المشتقة من الهيدرازيدات الحامضية في نمو جرثومة reusau Staphylococcus ومحتواها البروتيني، مجلة علوم الرافدين، المجلد 27، العدد 04، جامعة الموصل، العراق، 2018، ص 05.

17/- ايمان بشير الملح، هناء بشير الشاوش، عبد الفتاح محمد الخراز، احمد امحمد زوبي، سليمة عبد الله عبجة،تحضير ودراسة حركية تفاعل تكوين معقد النحاس الثنائي مع الليكاند- N،N`-isb(salicylidene)-1،2-ethylenediamine, مجلة العلوم، العدد11، قسم الكيمياء، قسم العلوم، جامعة مصراتة، 22-12-2020، ص 01، 02،04.

الفصـــــل الرابـــــع
النتـــائج والمنـــــــاقشة

1: مقدمة

درست بنية كل من المادتين الأوليتين كل من (Para)، و(A-Vali) مع المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) ضمن المجال الطيفي $[4000-400]\ cm^{-1}$ وباستخدام برميد البوتاسيوم KBr كما تمت دراسة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) لتشخيص بنية المركبات المحصل عليها في المعادلات الكيميائية من (1) (2) (3) (4) تحت تأثير شروط معينة منها درجة الحرارة T وال PH والزمن والتركيز والنسبة المولية وسجلت أطياف المعقدات الفلزية المحضرة باستخدام خلية من الكوارتز عرضها 1cm في مذيب FMD، وإتباع تقنيات التحليل منها التوصيلية الكهربائية المولارية، والحساسية المغناطيسية، ودراسة استقرار المعقدات الصلبة، وذوبانها، ودرجة انصهارها لإيجاد الأشكال الهندسية الفراغية لها حيث تم تفسير النتائج اعتمادا على دراسات سابقة[1].

2: تحضير المعقدات الصلبة

لقد تم اعتماد ما توصلنا إليه من نتائج في تراكيز المختارة ونسبة مولية لتحضير المعقدات الصلبة للأيونات الفلزية المخصصة لدراسة مع ليكاندات (Para) و(A-Vali) ، وتم ذلك بخلط كل من محلول الميثانول مع كل ليكاند (Para)، و(A-Vali) على حده مع محلول الملح المعدني المذابة في الماء المقطر، وقد بلغت قيمة النسبة المولية (2:1) لجميع الأيونات الفلزية، وتم تسخين محاليل المزج لتحضير مركبات المعقدات الجديد بالتصعيد ثم تبخر المحلول إلى نصف لاستكمال التفاعل الكيميائي حيث لوحظ ظهور رواسب في هذه حالة عند درجة حرارة المخبر، وجرى ترشيحها ثم غسلها وتجفيفها وتمت إعادة بلورتها[2].

حضرت معقدات لايونات فلزية الجديدة بألوانها المختلفة الوردية والخضراء والزرقاء الباهت أو الفاتحة. وتبين استقرارها العالي اتجاه الظروف التجريبية في المخبر كما اتصفت بقابلية ذوبانها في بعض المذيبات القطبية والغير قطبية وشحها في مذيبات أخرى[1]، [3].

شخصت المعقدات الصلبة المحضرة في هده الدراسة بوساطة طرق التشخيص المتاحة منها تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المرئية والكشف عن ايون الكلور داخل أو خارج كرة التساند. ولغرض استكمال الدراسة وإيجاد الأشكال الهندسية المحتملة فقد درست الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات المخضرة في هذا العمل[3].

3: تحديد أفضل الظروف لتشخيص المعقدات الفلزية الصلبة

3-1: تحديد التركيز الأفضل

يرجع السبب في اختيار التركيز الأفضل لكل من الليكاند والأيون الفلزي إلى الأثر البالغ في إظهار ألون معقداتها بصورة واضحة وعند تشكل المعقد بالونه المميز يعني هذا يتطابق مع قانون (بير – لامبرت).

أظهرت أطياف الأشعة فوق البنفسجية –المرئية لمحاليل الليكاندات في مذيب الميثانول قمة امتصاص تعود إلى الانتقالات من ($\pi^{\star}$ ⟵ n) وانتقالات من ($\pi^{\star}$ ⟵ π)

وعند مزج محاليل الأيونات الفلزية التي هي قيد الدراسة مع محاليل الليكاندات كل على انفراد لوحظ تغير في اللون واضح وقد أظهرت أطيافها انزياح في قمم الامتصاص نحو ترددات أقل.

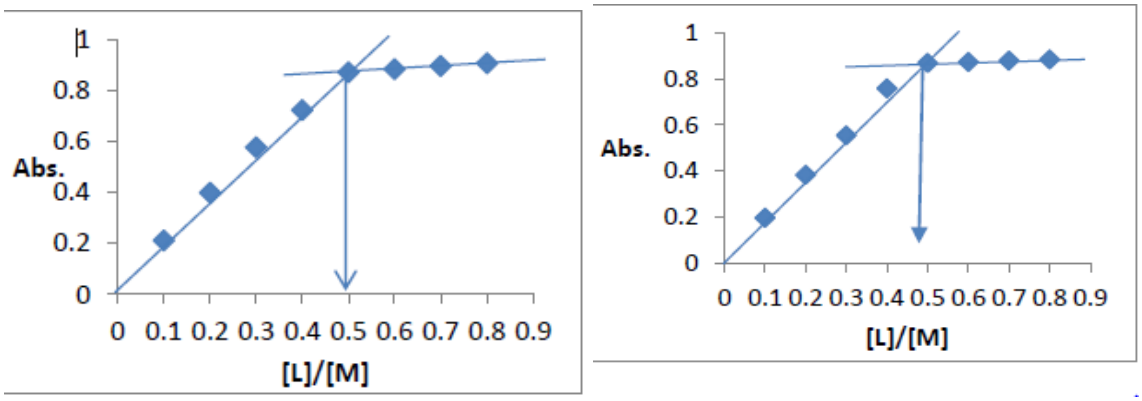
إن اختلاف ألون المحاليل لكل من الأيونات الفلزية، والليكاندات قبل، وبعد المزج يعتبر دليلا على حصول عملية التناسق يضاف إلى ذلك طهور حزم الامتصاص لمحاليل المزج في مواقع مختلفة عن تلك العائدة لليكاند قد يعطي دليلا مضافا إلى تكوين المعقدات الفلزية المراد الحصول عليها[3].

3-2: تعين النسبة المولية

تعتبر الطرائق الطيفية من الطرائق ذات الأهمية البالغة لإيجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات وخاصة إذا كانت محاليل المعقدات ملونة حيث تستخدم أطياف الأشعة فوق البنفسجية –المرئية لإظهار أطياف قمم امتصاص واضحة جدا ومميزة لمحاليل هده المعقدات، وتشمل هذه الطريقة تحديد النسبة المكونة للمعقد من الأيون الفلزي والليكاند، وهناك طرق عديد تستخدم لتحديد هذه النسبة، ومن الطرق الطيفية طريقة النسبة المولية (Mole Rati Method), والمقدمة من طرف(Jones و Yoe) المتغيرات المستمرة التي قدمها Cooper and Vosbury[4]، وتعد طريقة النسبة المولية الأفضل كونها أكثر الطرق شيوعا في تحديد صيغ المعقدات في محاليلها لأنها تعطي أحسن النتائج بشكل عام إضافة إلى بساطتها، بحيث تتلخص هذه الطريقة في قياس الامتصاصية لمجموعة من العينات، ومتمثلة في محاليل محضرة لمعقدات تحتوي على كميات متزايدة من تركيز الليكاند مع ثبات تركيز الأيون الفلزي عند طول الموجة ألأعظم (λmax) المعين والانتباه إلى عدم ظهور أي امتصاص لكلتا المكونتين في تلك المنطقة لرسم العلاقة بين الامتصاصية المولارية تمثل على محور الصادي ونسبة التركيز (الفلز: الليكاند) تمثل عل محور السيني ثم ترسم الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هي قيمة النسبة المولية التي تعين لكل أيون فلزي في معقده علما بأن محاليل المعقدات عند تحضيرها تزداد شدة ألوانها مع الاقتراب من نقطة التقاطع التي تدل على النسبة(الفلز: الليكاند)، ويبقى اللون ثابتا حتى بعد اجتياز هده النقطة المعينة دلالة على أن المعقد المتشكل ثابت في محلوله[1] [5]، والمنحنيات البيانية التي تم

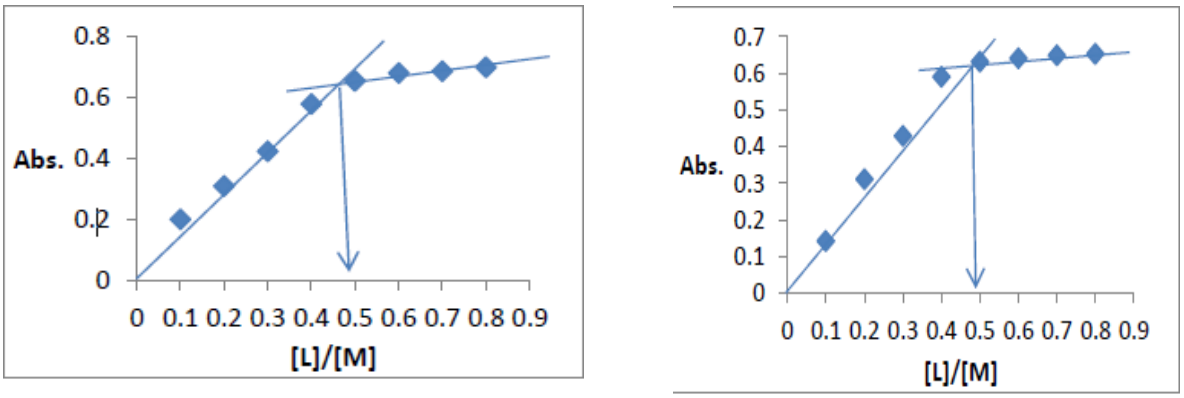
الحصول عليها من دراسات سابقا لمحاليل أيونات النحاس cu^{++} و الكوبالت co^{++} مع الليكاندات، والتي تمثل نقاط تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة (فلز : ليكاند) الداخلة في تكوين المعقد الفلزي الصلب.

تم اعتماد طريقة النسبة المولية حيث قيست الامتصاصية المولارية لمجموعة من المحاليل عند أفضل تركيز، وتم احتوائها هده (L:M) لغرض حساب نسبة (الفلز : ليكاند) المحاليل على قيم ثابتة من محلول الفلز مع قيم متغيرة من محلول الليكاند حيث تم مزج 1مل من محلول ملح الفلز بتركيز معلوم مع أحجام متغيرة من محلول الليكاند تتراوح ما بين ml (0.25 −03) مع التركيز نفسه من محلول الليكاند[5]، وبفارق يقدر ب (0.25)ml بين كل محلول، وأخر حيث تم الحصول على النسبة المولية في محاليل المعقدات من خلال رسم البياني بين النسبة المولية الفلز/ ليكاند على إحداث السيني، وقيم الامتصاصية المولارية المحصل عليها على إحداثي الصادي كما في المنحنيات التالية :



co^{++} cu^{++}

الشكل رقم(4−03): يبين النسبة المولية للايونات cu^{++} و co^{++}مع ليكاند Para



co^{++} cu^{++}

الشكل رقم (4−04): يبين النسبة المولية للايونات cu^{++} و co^{++}مع ليكاند (A−Vali)

3-3: تأثير الدالة الحامضية

تعد حامضية محاليل مزج الأيونات الفلزية، والليكاند مهمة في عملية التناسق, وتمكن هده الأهمية في إزاحة البروتونات في المجاميع الفعالة في الوسط القاعدي أو تثبيت البروتونات على المجاميع الفعالة (في الوسط الحامضي) في الليكاند، ويفضل كل ايون فلزي عند تناسقه مع الليكاند في دالة حامضية معينة اختلاف في الدالة الحامضية لايون فلزي أخر وهذا ما يدعى بالدالة الأفضل لتحضير معقد ذلك الأيون الفلزي مع الليكاند المعني، وقد استدل على الدوال الحامضية الأفضل لتكوين معقدات الأيونات النحاس والكوبالت الثنائية، ودلك بقياس الامتصاص لعدد من المحاليل مزج الايونات الفلزية والليكاندات (Para) – (A–Vali) ضمن مجال من دوال الحامضية حيث تبين أن كل المعقدات الفلزية الصلبة سجلت أعظم امتصاص (λmax)عند الدالة الحامضية تساوي PH=10 أي في الوسط القاعدي[6].

3-4: تأثير الزمن

يهتم العاملين في مجال أبحاث الكيمياء على الزمن المستغرق لبلوغ المعقد أقصى حالات استقراره هذا من جهة، وكذلك بقاء المعقد مستقر لأقصى مدة زمنية من جهة ثانية، ولكن من اجل القيام بالقياسات الطيفية يستوجب علينا تسجيل كل تغيرات في قيم الامتصاص يمكن أن تؤدي إلى أخطاء، وهذا من أجل التوصل إلى المدة الزمنية التي يحافظ فيها المعقد على استقراره ويبين مدى استقرار المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة، والتي قيد دراستنا وقد تمت دراستها عند (λmax) لكل معقد، ومتابعة كل التغيرات على قيم الامتصاص لمحاليل المعقدات لفترة زمنية تراوحت من لحطة المزج إلى غاية 60 دقيقة، وكانت نتائج هده الدراسة تتضح في مدى استقرار محاليل هده المعقدات بدلالة قيم الامتصاصية لمدة 60 دقيقة ابتداء من لحطة تشكل المعقد[7].

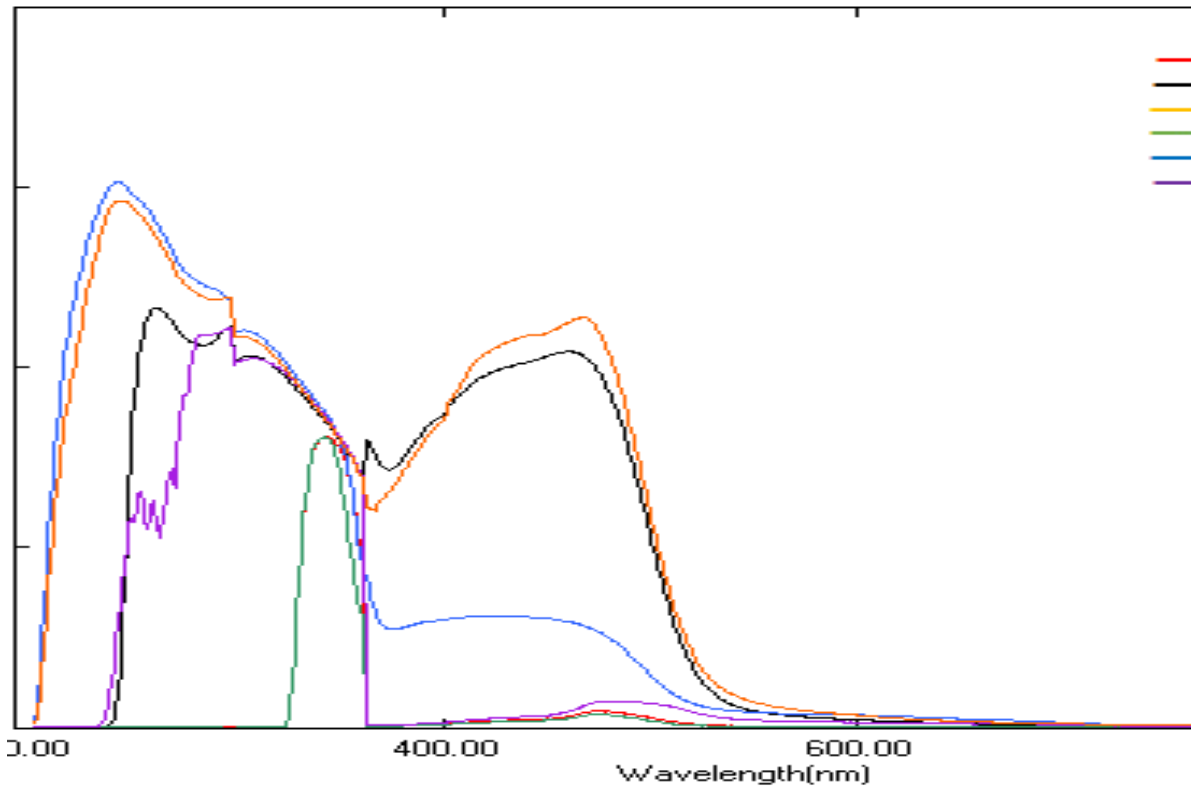
3-5: تأثير درجة الحرارة

دراسة تأثير درجة الحرارة على المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة في محاليل المزج مع الليكاندات المدروسة في هذه الحالة، ومن خلال الخصائص الفيزيائية لجميع المعقدات، وليكاند (Para) ، ونستنتج بأن (A–Vali) تكون زيادة في قيم الامتصاص بزيادة درجة الحرارة ، ورغم ذلك لا تأثر على استقرار المعقدات الفلزية المحضرة حسب ما جاء في دراسات سابقة[5].

3-6: تأثير المذيبات

لقد تمت دراسة تأثير تغير المذيبات على الليكاند المدروسة، وعلى المعقدات الفلزية لأيونات الكوبالت، والنحاس الثنائية الصلبة المحضرة في دراسات سابقا ليتم اعتماد عليها أولا في تحضير المعقدات وثانيا في انجاز القياسات الطيفية التجريبية في المخبر، وكذلك معرفة تأثير القطبية الخاصة بالمذيب، وتأثيرها على إزاحة (λmax)، ولهذا الغرض استعملت عدة مذيبات منها المذكورة في الجدول أعلاه رقم (4–05) [6] .

ولقد تمت دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية لليكاند عن طريق أخد هذه المذيبات عند تركيز M 0.001 بدرجة حرارة المخبر بحيث أظهرت أطياف أشعة لليكاند(Para) تأثيرا على قيم الامتصاص الأعظم (λmax) كما موضح في الشكل رقم(4–05).



شكل رقم (4–05): أطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (VU–Vis) لليكاند (Para) في مذيبات القطبية وغير قطبية

مذيب الميثانون
مذيب الايثانون
مذيب الاسيتون
مذيب الكلوروفورم
مذيب ثنائي كلور الميثان
ثنائي ميثيل فورمامد (DMF)

4: درجة الانصهار

قيست درجات الانصهار للمعقدات الفلزية الصلبة المحضرة، والتي هي قيد الدراسة [Co(Para)(H2O)3(Cl)] – [Co(C5H10NO2)2(H2O)2] –[Cu(Para)(H2O)3(Cl)] – [Cu(C5H10NO2)2 (H2O)2] باستخدام جهاز قياس درجة الانصهار.

(Measurement Apparatus) حيث بينت النتائج في جدول الخصائص الفيزيائية رقم(3–05) و (3–06)و مقارنة مع درجة انصهار ليكاند (Para)– (A–Vali) أنها عالية نسبيا، ما يدل على أن المعقدات ثابت حراريا[7].

5:التوصيلية الكهربائية المولارية

تعد التوصيلية الكهربائية المولارية من الوسائل البسيطة، والمهمة لمعرفة الصيغة الأيونية للمعقدات في محاليلها. وتتناسب درجة التوصيلية الكهربائية طرديا مع عدد الأيونات التي يحررها. فهي تأخذ القيم المنخفضة عندما لا يمتلك المعقد الصفة أيونية. تعرف التوصيلية المولارية بأنها توصيلية $1cm^3$ من المادة المذابة[8]، ويمكن حساب التوصيلية المولارية عن طريق العلاقات التالية:

Complex=A utionIso –A olvents

L=Kcomplex*K cell

$\lambda m=1000C/K$

حيث:

K cell : ثابت الخلية (cm^{-1})

LComplex: توصيل المعقد (S)

A utionIso: توصيل المحلول (S)

A olvents: توصيل المذيب (S)

K: توصيل النوعي Conductance icpecifS ($S.cm^{-1}$)

نتائج التوصيلية المولارية للمعقدات الصلبة المحضرة المذابة في ثنائي مثيل فورماميد وبدرجة حرارة المخبر، وتركيز (10^{-3} M) مدونة في جدول الخصائص الفيزيائية رقم (3–05) و (3–06) تبين لنا معقدات الأيونات الكوبالت والنحاس لكل من (Para) و (A–Vali) بأنها غير الكتروليتية (Non–Electrolytes) وهي قيم منخفضة ما يدل على عدم وجود أيونات خارج محيط التناسق للمتراكبات.

6: قياسات الحساسية المغناطيسية

تعد القياسات الحساسية المغناطيسية وسيلة بسيطة ومهمة لإيجاد الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات الفلزية الصلبة المحضرة لأنها توفر معلومات ضرورية عن حالة الأكسدة، وترتيب الالكتروني وعدد الالكترونات المنفردة لأيون الفلز في معقده. يعتبر المركب التناسقي بارا مغناطيسي عندما تحتوي ذرته أو أيونه المركزي على الكترونات منفردة، ولكن في حالة احتواء ذرته أو أيونه على الكترونات مزدوجة يعتبر المركب التناسقي بالدايا مغناطيسي كما نشير إلى أن صفة البارا مغناطيسية لا تتأثر بالذرات أو الجزيئات ذات صفات الدايا مغناطيسية كالمذيب أو الليكاند المحيط بالذرة المركزية. خاصة إذا كانت الليكاندات كبيرة الحجم كونها مواد مخففة مغناطيسيا، وأما الدايا مغناطيسية تكون نتاج تأثير الحث المغناطيسي(Inductive effect) المجال الخارجي المؤثر في القيمة الالكترونية، ولهذا يجب إجراء التصحيح اللازم للجزيئة باستعمال جداول بسكال، ونظراً للوضع الحالي الذي شهده العالم جراء كورونا لم نقوم بإجراء قياسات المعيارية المغناطيسية للمعقدات الفلزية الصلبة التي تفيدنا في اقتراح الصيغ التركيبية لها[9]، وتتم القياسات هذه في درجة حرارية مطلقة ويتم حساب قيم العزم المغناطيسي(μeff) من المعادلة التالية:

$$\mu \text{eff} = 2.828\sqrt{\text{XAT}}\ \text{B.M} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1$$

$$\chi\text{A} = \chi\text{m} - \text{D} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3$$

7: دراسة استقرارية محاليل المعقدات

إن معرفة ثابت الاستقرار لنظام ما يوفر المعلومات هامة عن تكوين أي نوع من المعقدات لذلك النظام كذلك يحدد قوة المعقد، والظروف المناسبة لتكوينه إذ يتم بواسطته حساب تركيز التوازن أو قياس فعالية صنف محدد والتي تساعد في تفسير خصائص النظرية الحركية[3]، [4].

أما من الناحية الترموديناميكية فقد برزت عدة دراسات لإيجاد علاقة بين المبدأ الترموديناميكي، وتكوين المركبات المعقد[3].

لقد تم اللجوء في دراسات سابقة إلى الطرائق الطيفية لحساب ثوابت استقرار المعقدات الفلزية الصلبة في محاليلها وخاصة عند تلونها بألوان الواضحة[4]، ومميزة لقمم امتصاص في المنطقة المرئية من الطيف، وتم استغلال قيم امتصاص المتحصل عليها في درجات حرارية مختلفة تراوحت مابين $(5-25)$ c° لحساب ثوابت الاستقرار انطلاقا من معادلات التالية:

$$\text{M}^{+2} + \text{L} \rightleftharpoons ML$$

$$\alpha c \qquad \alpha c \qquad (1-\alpha)c$$

يمثل كل من :

(M): الأيون الفلزي

(L): الليكاند

(n): النسبة المولية (عدد الليكاندات المرتبطة بالأيون الفلزي)

K= [MLn]/ [M][L]n.....(1)

هذا في حالة n =1 فان قيمة(K) هي كالأتي :

$$K=\frac{1-\alpha}{\alpha^2 C} \quad \text{.....(2}$$

8: تشخيص بنية (Para) ومعقداتها الفلزية

8-1: دراسة بنية ليكاند(Para)

يتم تفاعل تحضير الليكاند(Para) عن طريق عملية إضافة، وحذف (elimination -addition) لجزئي الباراسيتامول ($C_8H_9NO_2$) مع جزئي كحول الميثانول CH_3-OH ويحدث تفاعل عبر مرحلتين[10]:

- **المرحلة الأولى**

تفاعل إضافة لزوج الالكتروني الحر الموجود على درة النتروجين العائدة لجزئي الباراسيتامول ($C_8H_9NO_2$) إلى مجموعة هيدروكسيل (HO-) الخاصة بالكحول الميثانول CH_3-OH للحصول على مركب وسطي غير مستقر.

- **المرحلة الثانية**

ويحدث في هذه المرحلة من تفاعل نزع جزئية الماء وتشكل الرابطة الإمينية والحصول على المركب مستقر.

8-1-1: دراسة مطيافية ليكاند(Para)

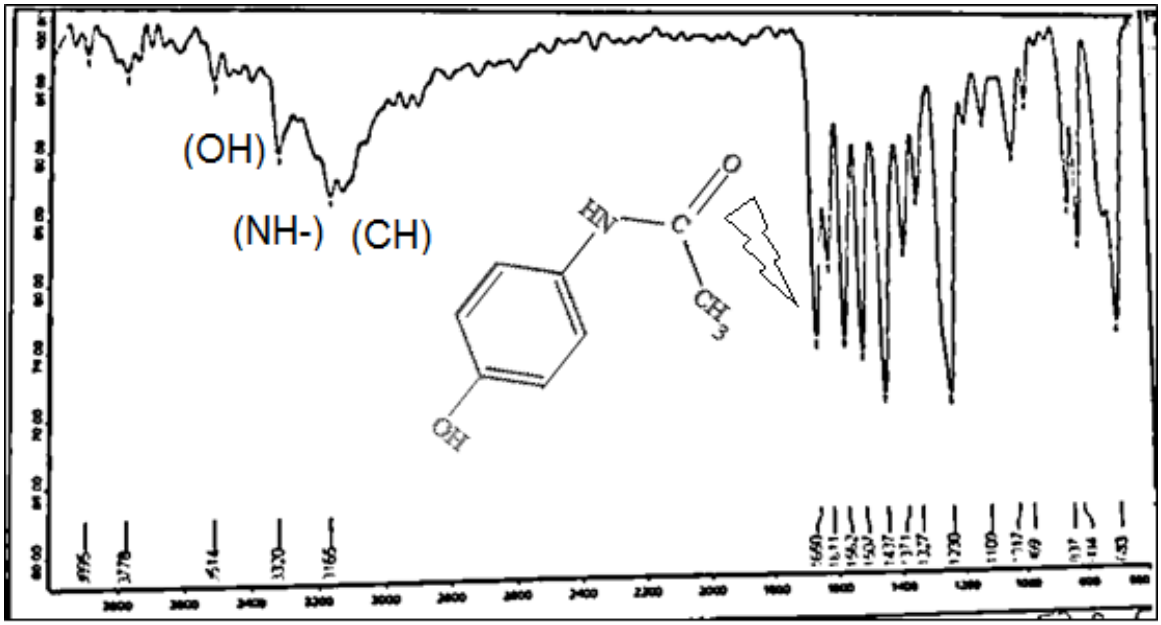
أولا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء لليكاند(Para) المحضرة

من دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (Para) في الشكل رقم (4-06) ومقارنته مع أطياف المادة الأولية الموضحة في الشكل رقم (4-07)

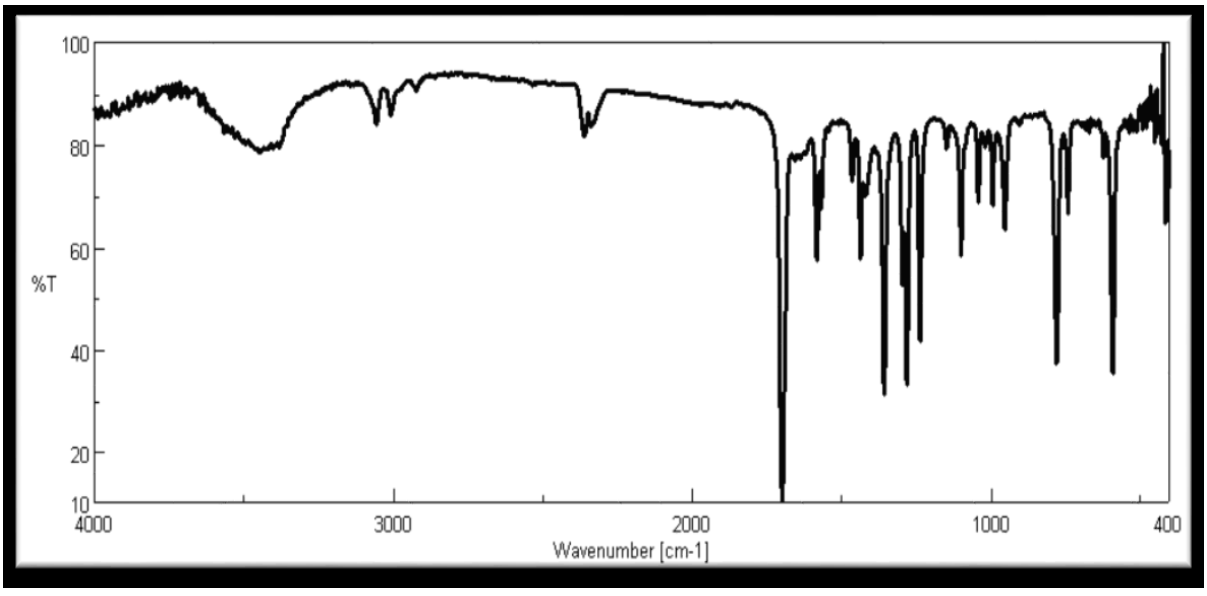
تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لليكاند (Para) المحضرة وهذا قبل تفاعله مع أيونات الكوبالت وأيونات النحاس للحصول على نتائج واضحة للمجاميع الوظيفية قبل تفعل وبعد تفاعل وتشكل معقد تناسقي والحصول على صورة واضحة لمكان ارتباط الليكاند مع أيونات المعادن الانتقالية[9].

وقد ظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المرتبطة في عصابة عند ($3320cm^{-1}$) تعود لامتطاط زمرة (NH) وعصابة امتصاص قوية وبصورة واضحة جدا عند ($1667cm^{-1}$) تعود لامتطاط الرابطة (O=C) كما تم طهور عصابة امتصاص في المجال الذي يتراوح من [$2800\ cm^{-1}$ إلى

$3100cm^{-1}$] ترجع الى مجموعة (CH–) الموجودة في السلسلة الألفاتية، والأروماتية نلاحظ من الشكل (4–06) عصابة امتصاص ضعيفة تعود لرابطة (OH–) وذلك بسبب اشتراكها في روابط هيدروجينية مع جزيئات Paracetamol الأخرى وهذا ما يتفق مع ما نشر في دراسات سابقة وبحوث في نفس الموضوع[5],[4]، [3].



الشكل رقم(4–06): طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة(Para)

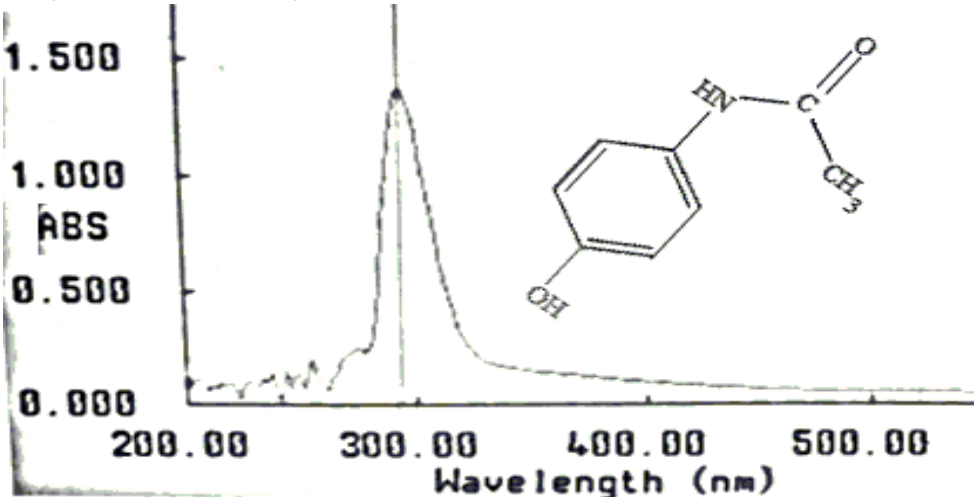


الشكل رقم(4–07): طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية (Para)

ثانيا: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية -المرئية للمرتبطة (Para)

أظهرت دراسة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis) للمرتبطة (Para) في مذيب ذي كلورو الميثان وباستخدام خلية من الكوارتز ذات سمك 1cm، وبدرجة حرارة الغرفة، وجود قمم امتصاص في الشكل رقم (03) الأول عند طول الموجة (nm222)، والثانية عند الطول الموجة (nm295) توضح الانتقالات في المركبات الغير مشبعة انتقالات من

($\pi^* \longrightarrow n$) وانتقالات من ($\pi^* \longrightarrow \pi$) على التوالي كما هو موضح في شكل رقم(4–08).



الشكل رقم(4–08): طيف الأشعة فوق البنفسجية لدواء البارسيتامول

8–2: دراسة بنية معقد النحاس مع المرتبطة (Para)

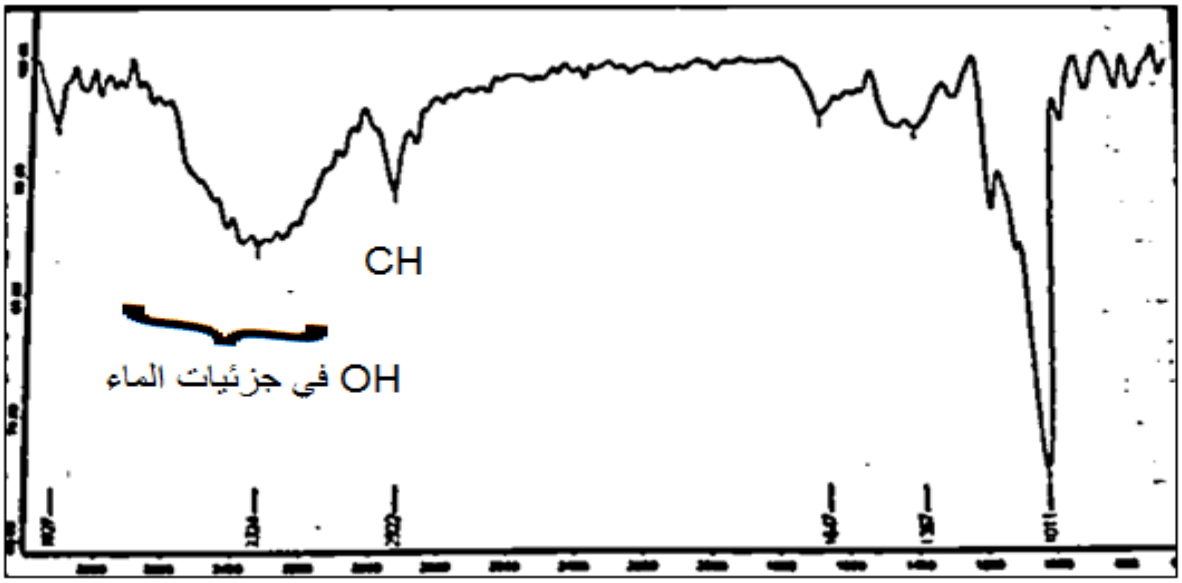
أولا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمعقد [$Cu(Para)(H_2O)_3Cl$]

تعتبر أطياف الأشعة تحت الحمراء إحدى وسائل التشخيص الطيفية لليكاندات، ومعقداتها الفلزية ويعتمد ظهور مواقع الحزم على المجاميع الفعالة وطبيعتها في المركب لهذا درست الليكاندات، ومعقداتها الفلزية المحضرة بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء وعلى شكل أقراص من برميد البوتاسيوم (KBr–disk) وضمن المدى cm^{-1} (4000–400) [10]

ومن خلال البحث بينت قلة الدراسات في هذا الجانب مقارنة بغيرها من المركبات العضوية كما تبرز مشكلة في صعوبة تفسير أطياف الليكاندات المستعملة ومعقداتها الفلزية المحصل عليها في نهاية التفاعل الكيميائي، وعند تشخيص أطياف الأشعة تحت الحمراء لهاته المعقدات الفلزية لوحظ ظهور حزم امتصاص مميزة لمجاميع عدة نذكر منها O–H ، C–H ، H=O ، O–C، وغيرها[8].

ولقد تم تحديد مواقع الحزم ومحاولة تفسيرها باعتماد على ما جاء في دراسات سابقا حيث ظهر امتصاص عريض يعود إلى مجموعة O–H الناتجة عن جزيئات الماء مما يدل كذلك على وجود الماء في كرة

التناسق، بالإضافة إلى تغير في امتصاص يعود إلى مجاميع H–N و C=O نتيجة لاشتراكهم في تكوين روابط تناسقية[7].



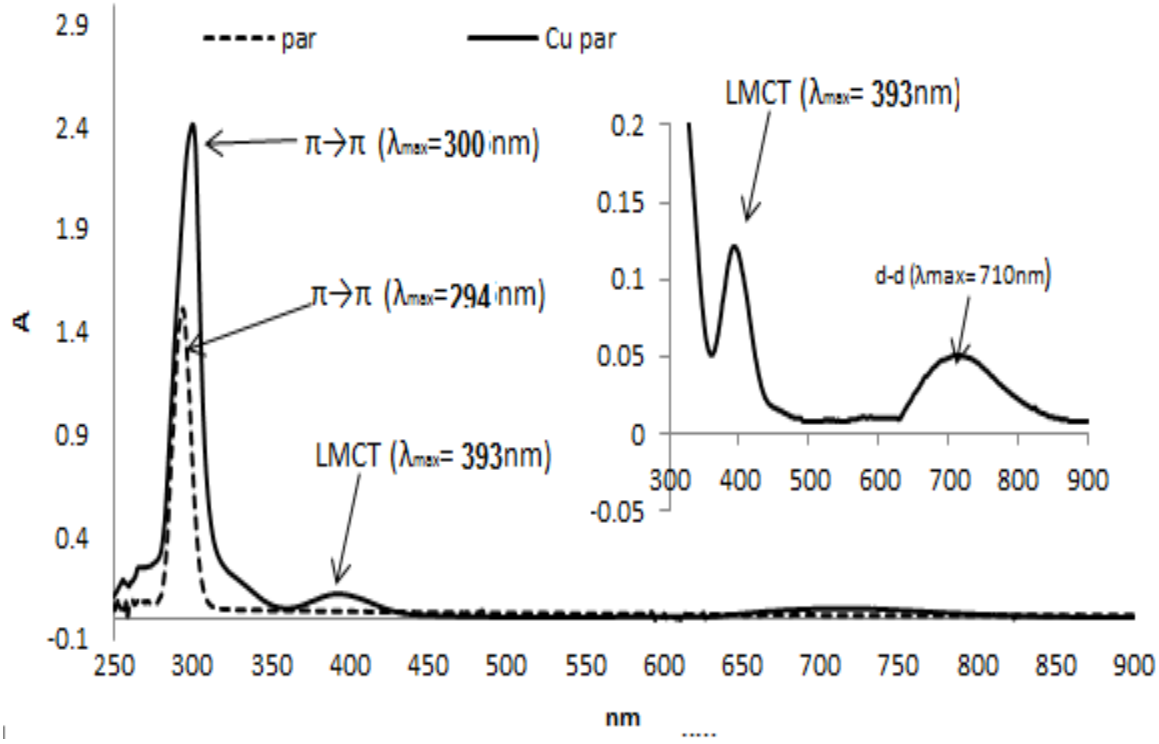
شكل رقم(4–09): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد [Cu(Para)(H2O)3Cl]

المركب	–OHυ	C=Oυ	–NH
(Para)	3514	(S)1650	(S)3320
[Para)Cu)(H2O)3Cl]	(3600–3100)	(W)1625	–

الجدول رقم (4–07): قيم قمة امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبعض المجاميع الوظيفية لكل من Para و[Cu(Para)(H2O)3Cl]

ثانيا: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية لمعقد [Cu(Para) Cl]

تم إجراء قياسات الأشعة فوق البنفسجية–المرئية لمعقد [Cu(Para) Cl]، وتبين أن هناك إزاحة حمراء للانتقال ($\pi \longrightarrow \pi^*$) ناتجة عن تشكل المعقد، ولكن الانتقالات LMCT ظهرت عند (λmax) تساوي393 nm لوحظ ظهور قمة امتصاص جديدة (λmax) عند nm710 تعود إلى الانتقالات (d ⟶ d) لمعقد [Para)Cu)(H2O)3 Cl] كما هو في الشكل (4–10) [3].



الشكل رقم (4-10): منحنيات الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد [Para)Cu)(H2O)3Cl]

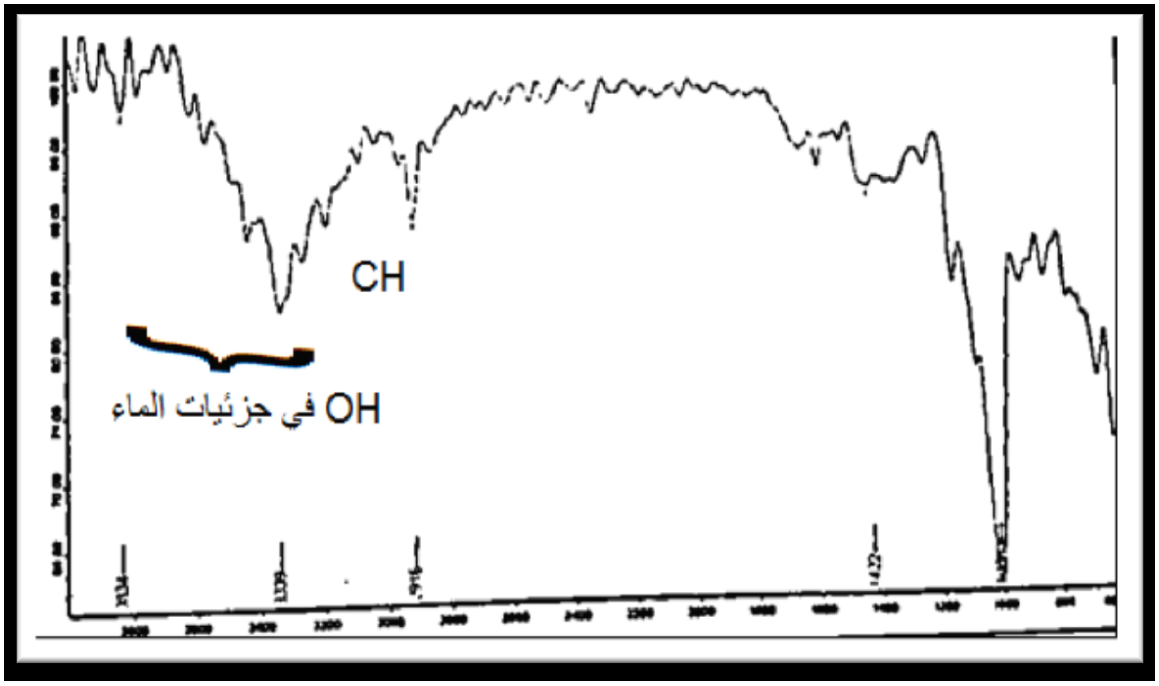
3-8: دراسة بنية معقد الكوبالت مع لليكاند Para

أولا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمعقد[Para)Co)(H2O2)3IC]

تعود التغيرات الحاصلة في موقع، وشدة الحزمة العائدة إلى وظيفة (O=C)υ في طيف Para عند تكوين المعقد بسبب ذرة الأوكسجين الموجودة في مجموعة الكاربوكسيل في عملية التناسق مع الأيون كما في الجدول (4-08) كذلك تغير في امتصاص للتردد الامتطاطي للآصرة (NH-)υ لمجموعة الأمين بين لليكاند (Para)، ومعقد[3Cl (H2O2) (Para)Co]، وهذا تغير يدل على حصول التناسق مابين ذرة النتروجين في هذه المجموعة الوظيفية والأيون الفلزي بحيث طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد [Co(PH) (ara2O2)3Cl] من خلال الشكل رقم (4-11) يبين اختفاء امتصاص مجموعة (NH-) وظهور امتصاص عريض في منطقة مابين cm^{-1} (3600 - 3200) الذي يؤكد وجود جزيئات الماء داخل كرة التناسقية[3].[4].

المركب	$-OH\upsilon$	$C=O\upsilon$	$-NH$
Para	3514	(S)1650	(S)3320
$[H)(Para)Co_2O_2)_3Cl]$	(3600-3100)	(W)1625	-

الجدول رقم(4-08): قيم قمة امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبعض المجاميع الوظيفية لكل من لليكاند Para ومعقد$[Para)Co)(H_2O_2)_3Cl]$



الشكل رقم (4-11): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد $[Para)Co)(H_2O_2)_3Cl]$

ثانيا: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لمعقد$[Para)Co)(H_2O_2)_3Cl]$

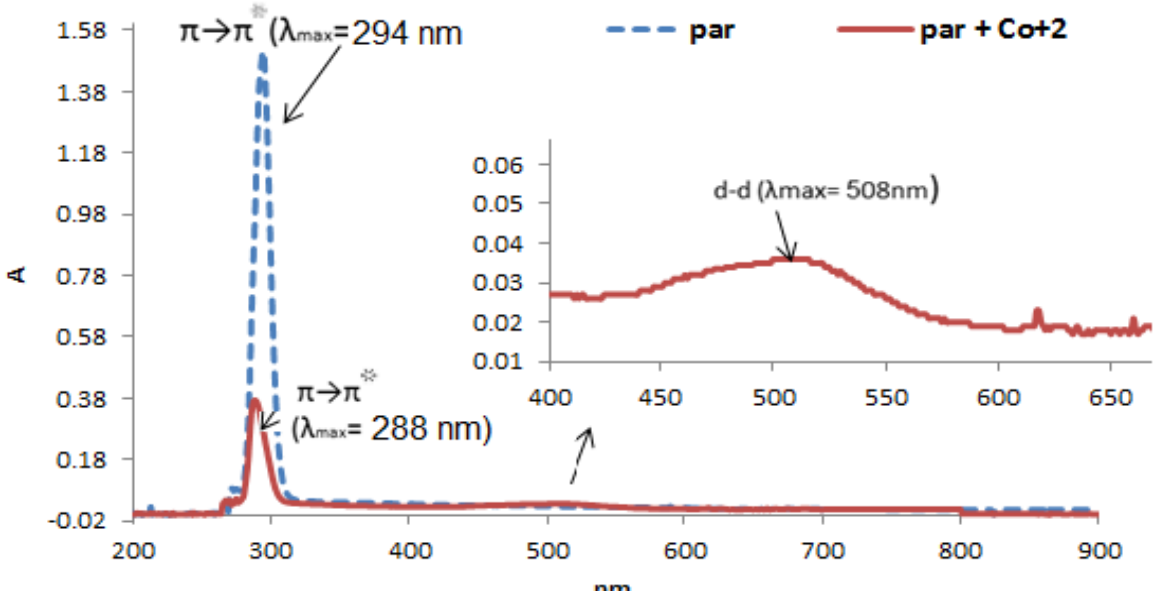
أظهر قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية لليكاند (Para) قمم امتصاص عند الموقع (294 nm) والتي ترجع إلى الانتقال ($\pi \longrightarrow \pi^*$) كما تم حدوث انزياح في موقع هذه القمة عند تشكل المعقد $[Para)Co)(H_2O_2)_3Cl]$.

مما يؤكد حدوث تناسق بين لليكاند(Para) وأيونات الكوبالت وكذلك ظهور قمم امتصاص جديدة لمعقد $[Para)Co)(H_2O_2)_3Cl]$ [2]، وهذا راجع إلى انتقالاته من

(d $\longrightarrow$ d) وهذا ما يوافق لما نشر في دراسات سابقة لمعقدات الكوبالت ثماني السطوح المشوه [3]،كما مبين في الشكل رقم (4-12) والجدول رقم (4-09) الأتي:

المركب	nm λmax	cm^{-1} υ	Assigument
Para	294	34014.61	(π⟶ π*)
[H) (Para)$Co_2O_2)_3Cl$]	288	34722.22	(π*⟶ π)
[H) (Para)$Co_2O_2)_3Cl$]	510	19607.84	(d⟶ d)

الجدول رقم (4-09): نتائج قياسات الأطياف الالكترونية لمعقد[$_3Cl$)Co_2O_2(Para) (H] ولليكاند (Para)



الشكل رقم (12): مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لمعقد [$_3Cl$ (H_2O_2))Co(Para]

9: تشخيص بنية (A-Vali) ومعقداتها الفلزية

9-1: دراسة بنية ليكاند (A-Vali)

يتم تفاعل تحضير ليكاند (A-Val) عن طريق عملية إضافة وحذف (elimination -addition) لجزئي حمض الفالين ($C_5H_{11}NO_2$) مع جزئي من كحول الميثانول CH_3-OH ويحدث تفاعل عبر مرحلتين[10]

- **المرحلة الأولى**

يتم تفاعل إضافة لزوج الالكتروني الحر الموجود على درة النتروجين العائدة لجزئي حمض الفالين ($C_5H_{11}NO_2$) إلى مجموعة هيدروكسيل (-OH) الخاصة لجزئي كحول الميثانولCH_3-OH للحصول على مركب وسطي غير مستقر.

- **المرحلة الثانية**

ويحدث في هده المرحلة من تفاعل نزع جزئية الماء وتشكل الرابطة الأمينية والحصول على المركب أكثر استقرارا.

9-1-1: دراسة مطيافية ليكاند(A-Vali)

أولا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضرة (A-Vali)

تمت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء(IR) في المجال cm^{-1} (4000-400) باستخدام قرص من برميد البوتاسيوم.

تم تحديد موقع الحزم في طيف IR لحمض الفالين، ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على المعلومات الموجودة في الدراسات السابقة [6]، [5] ، وتم تشخيص حزم الامتصاص في حالة حمض الفالين الحر، وملاحظ التغير الحاصل في الشكل، والشدة العائدة إلى sym(COO. و asy(COO.) في طيف المادة الأولية للحمض الأميني حمض الفالين كما تم وجود تغير في الامتصاص للتردد الامتطاطي للآصرة (-NH3) في مجموعة الأمين للحمض النتائج مسجلا في الجدول رقم (4- 10).

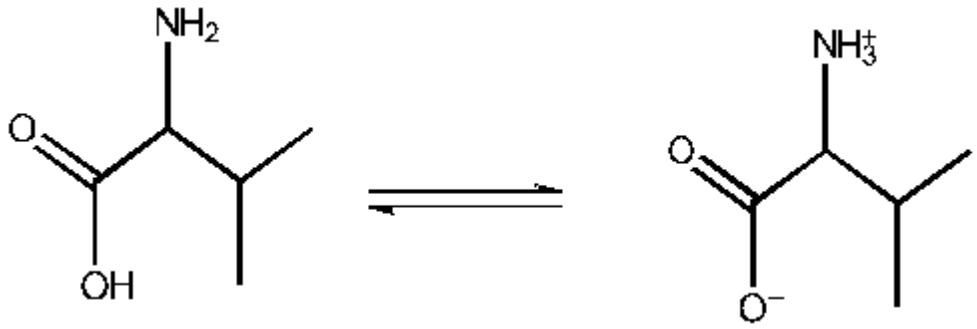
المركب	(A-Vali)	Co(A-Vali)$_2$(H_2O_2)$_2$]	[Cu(A-Vali)$_2$(H_2O_2)$_2$]
υ (NH_2) – υ(CH_3) ممتزجة	3500-2400	3550-2810	3530-2810
υ(OCO^-)asym	1586	1482	1439
υ(OCO^-) sym	1394	1351	1339
(-NH_3^+)	2110	-	-
M-N	-	668	656
M-O	-	559	497

جدول رقم(4-10): حزم طيف الأشعة تحت الحمراء للحمص الفالين ومعقداته

9-2: طيف الأشعة تحت الحمراء (A-Vali)

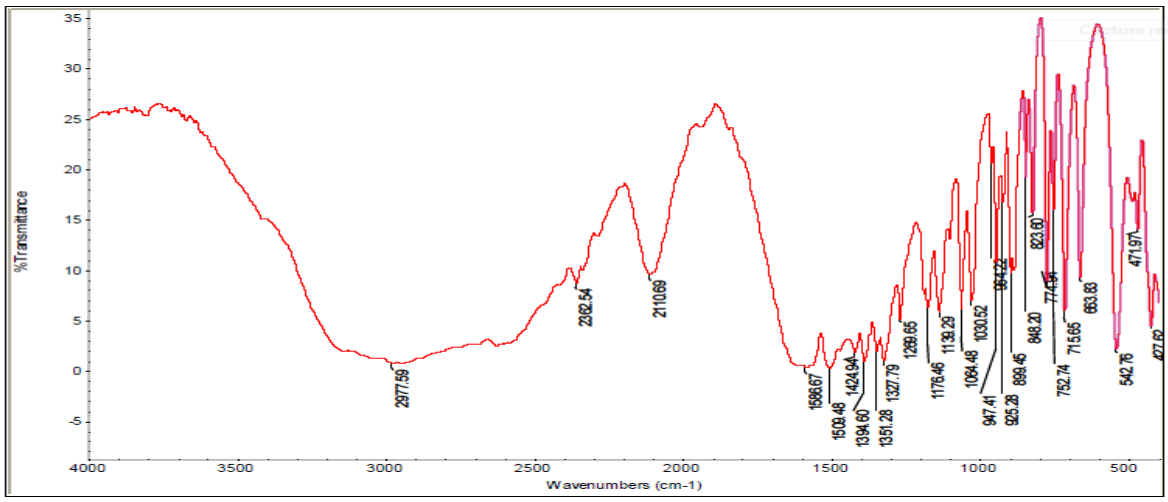
لقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (A-Vali) امتصا صات مميزة ومطابقة لما جاء في الدراسات السابقة حيث ظهرت الأحماض الأمنية بترابط هيدروجني كبير ويرجع هذا إلى وجود العديد من الأشرطة العريضة في أطيافها، وخاصة في المنطقة(3500-2000) نانومتر، وهذا لسلوك الأيون المزدوج(Zwitterion) هو الحمض الأميني الناتج عن منح مجموعة الكربوكسيل فيه بروتونها لمجموعة الأمين في الشكل أذنها، وبناء على ذلك فان الليكاند هنا يسلك سلوك الحمض في الوسط القاعدي لأن

الوسط قاعديPH في مجال (9–10) يمتلك القدرة على انتزاع البروتون من الليكاند(A–Vali)ويؤدي هذا إلى فقدان البروتون منه وهذا سلوك الحمض كما أن الليكاند يسلك سلوك القاعدة في الوسط الحمضي لان الوسط الحمضي يمتلك القدرة على منح بروتون لليكاند نظرا لوجود أيونات الهيدروجين [H+] بتركيز كافي في الوسط الحمضي، أما الوسط المعتدل فان الليكاند يكون معتاد لا.



الشكل رقم (4–13): سلوك الأيون المزدوج(Zwitterion) لليكاند (A–Vali)

تظهر الأحماض الأمنية بصفة عامة قدرا كبيرا من الترابط الهيدروجيني، وبصفة خاصة في الليكاند المدروس كما هو في(A–Vali) الشكل البياني رقم(4–14) يتضح وجود العديد من الأشرطة العريضة في أطيافها وهذا يجعل من الصعب التفرقة بين نطاقات الوظيفية ل C–H و N–H، ويوجد بعض التعميمات يمكن تطبيقها في المنطقة cm^{-1} [2000–3500] حزم الامتصاص للتردد الامتطاطي الغير متناظر للآصرة (O=C) υ في الأيون(COO^-) υ لوحظت عند $1586cm^{-1}$, وأظهرت المجموعة الوظيفية .sym(OOC) ترددا امتطاطيا متناظرا عند $1394\ cm^{-1}$ وهذا موجود في الشكل أسفله.



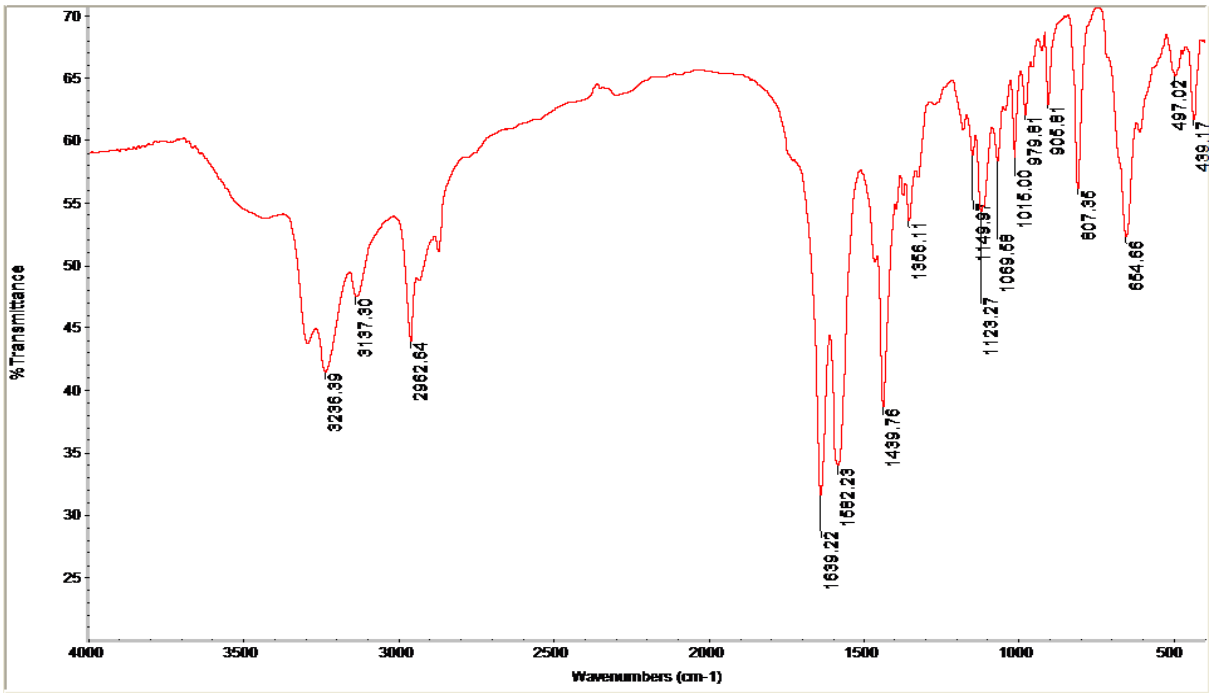
الشكل رقم(4–14): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (A–Vali)

3-9: دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الفلزية مع ليكاند (A-Vali)

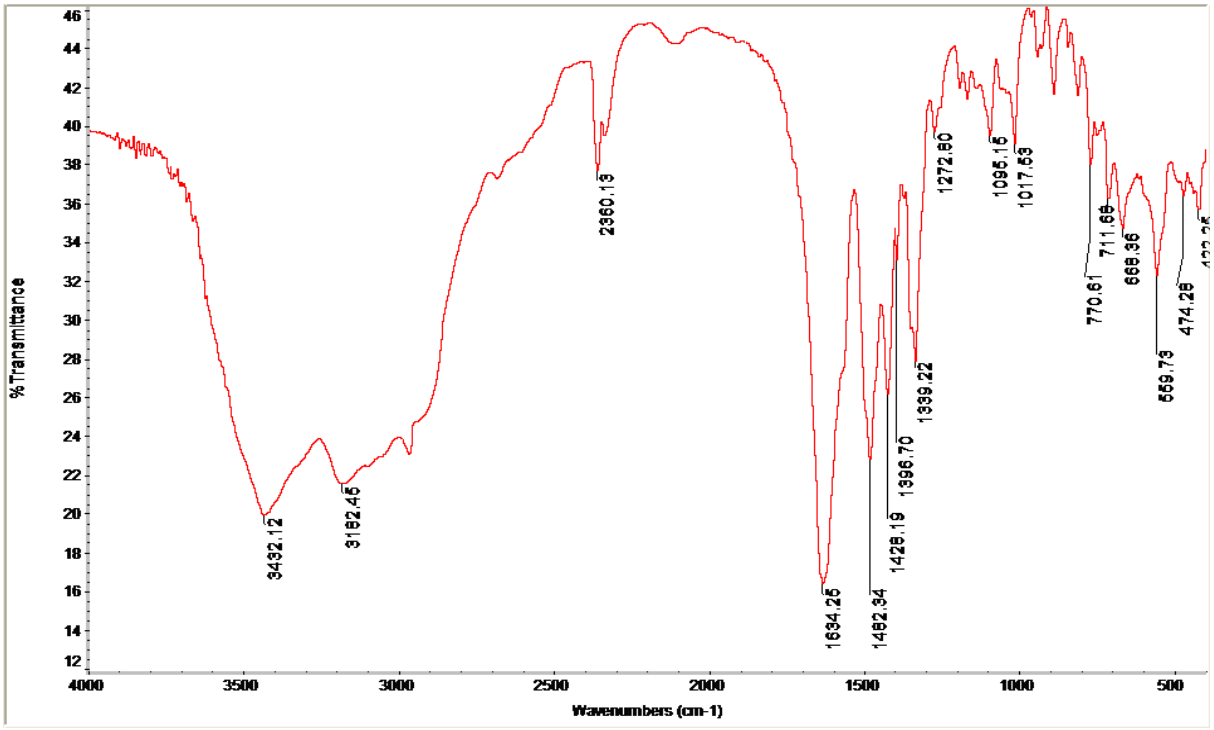
إن التغيرات الحاصلة في موقع وشدة الحزم العائدة إلى $\upsilon(OCO^{-})$asym. و $\upsilon(OCO^{-})$ sym في طيف الليكاند عند تشكل المعقدات الفلزية تعود إلى اشتراك ذرة الأكسجين الموجودة في مجموعة الكربوكسيل في عملية التناسق مع الأيون وهذا ما هو موجود في دراسات سابقا.

حصول تغير في الامتصاص للتردد الامتطاطي للآصرة υ (-NH+3) في مجموعة الأمين بين الليكاند (A-Vali) ومعقداته الفلزية المحضرة.

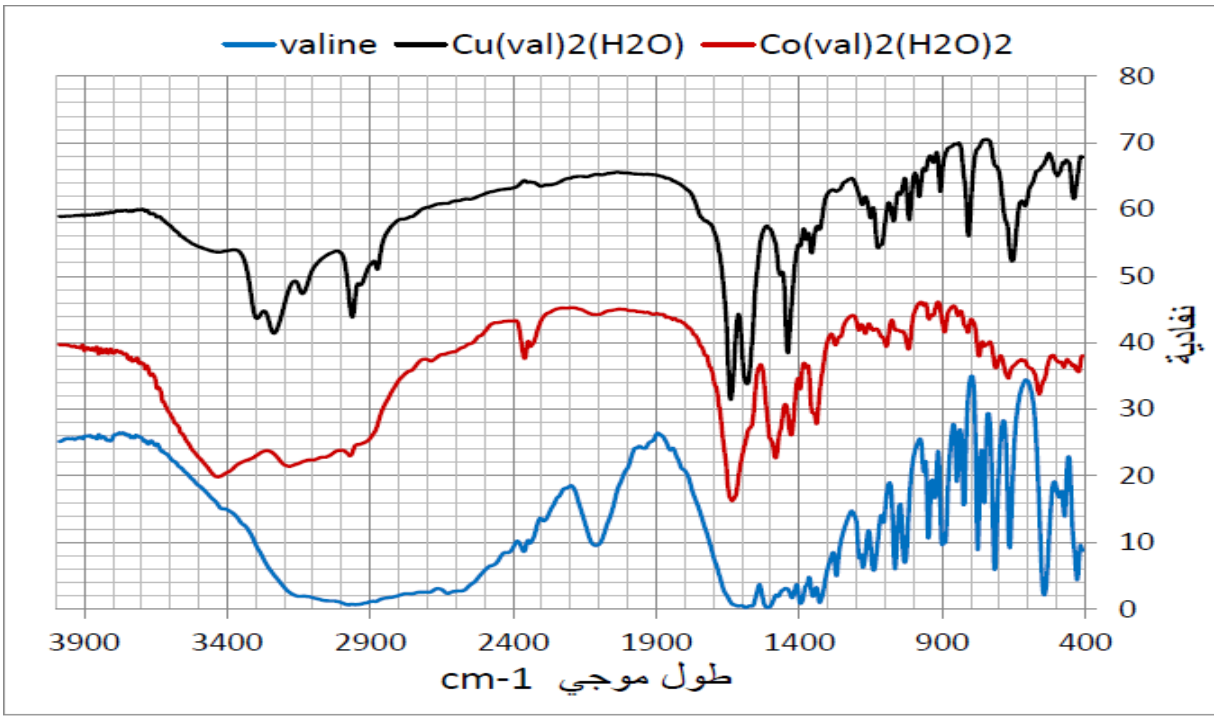
إن التغير يعد من الأدلة المعتمد ة على حدوث التناسق ما بين ذرة النتروجين في هذه المجموعة، والأيون الفلزي وفي طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الفلزية المحضرة والتي هي محل دراستنا بينت اختفاء حزم امتصاص مجموعة (-NH+3)، وفي منطقة ذات التردد المنخفض كانت المعقدات الفلزية المحضرة لها نطاقات جديد في cm^{-1} [518 - 598] ، و cm^{-1} [655- 699] منسوبة إلي (M-N)، و (M-O)



الشكل رقم (4-15): تحت الحمراء لمعقد النحاس[(A)Cu-Vali)2 (H_2O_2)]



الشكل رقم (4-16): طيف الأشعة تحت الحمراء معقد الكوبالت[$Co(A-Vali)_2(H_2O_2)_2$]



الشكل رقم(4-17): المقارنة بين أطياف الأشعة تحت الحمراء لكل من حمض الفالين ومعقداته

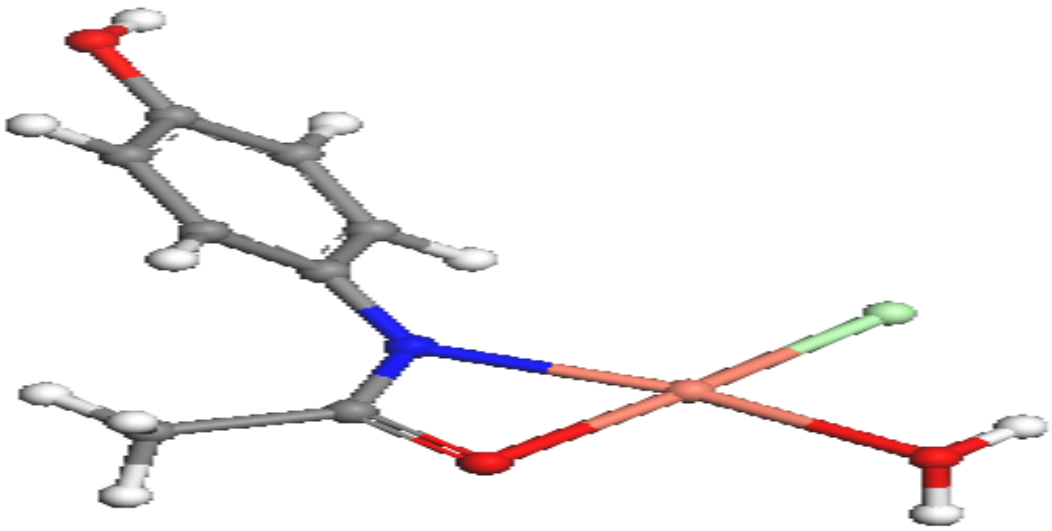
10:الحسابات النظرية (DFT)

10-1:الحسابات النظرية (DFT) في حالة لليكاند (Para)

تم حساب طاقة الترابط، وحساب طاقة مستويات المدرات HOMO وLUMO لكلا المعقدين المحضرين وباستخدام نظرية الكثافة الالكترونية من أجل تحديد مكان الارتباط أيون النحاس مع الليكاند(Para)، وسجلت النتائج المحصل عليها في الجدول أسفله الذي يشير إلي أن المعقد الفلزي رقم 2 أكثر استقرار من المعقد الفلزي رقم 1 وهذا راجع إلى مستويات الطاقة العالية، وبالتالي المعقد الناتج هو رقم 2 الذي يرتبط فيه الليكاند(Para) في ذرات(N، O) كما هو في الجدول رقم (4-11).

المعقد	Ehomo (eV)	Elumo (eV)	(eV)	Binding energy (eV)
معقد1(O,O)	-4.907	-4.869	0.038	-108.39583
معقد2(O, N)	-4.875	-4.243	0.632	-108.8697

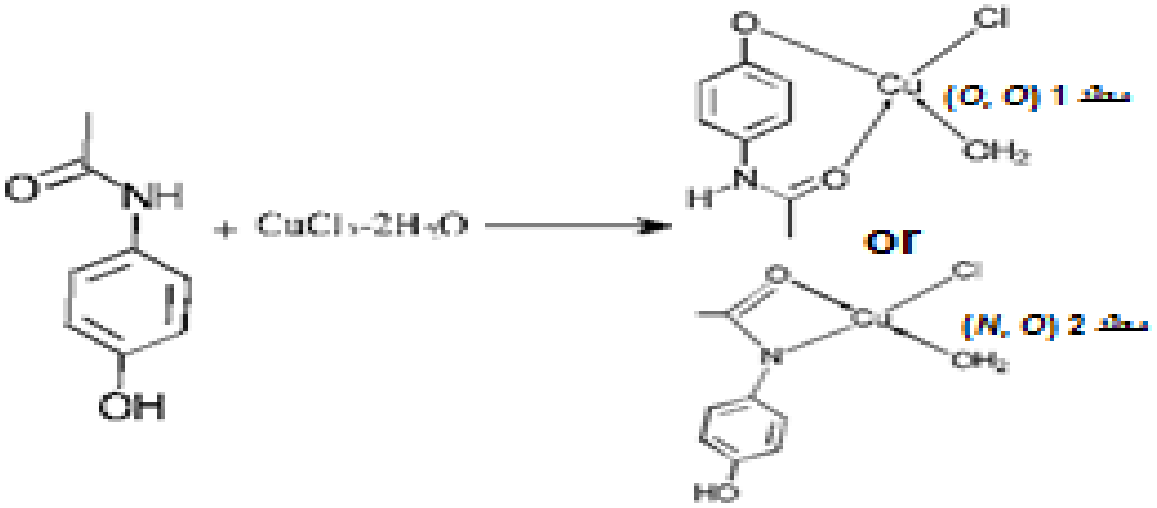
الجدول رقم(4-11): قيم الطاقة للمدرات المحسوبة للمعقدات الفلزية مع لليكاند (Para)



الشكل رقم (4-18): البنية الفراغية لمعقد النخاس مع لليكاند (Para)

2-10:الأشكال المقترحة لمعقدات الفلزية مع لليكاند (Para)

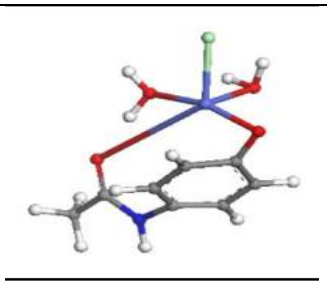
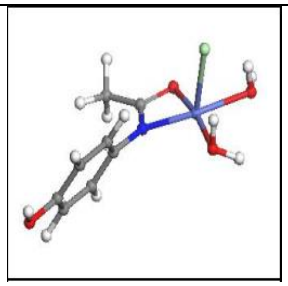
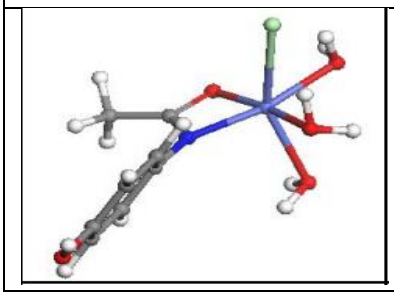
تم تحضير المعقد الفلزي الصلب للنحاس مع لليكاند (Para) من أجل الحصول على صورة أوضح لمكان الترابط في دواء الباراسيتامول، ونظرا لان النسبة المولية (2:1) هذا يعني أن البروتون واحد تم إزالته لتكوين أيون سالب لليكاند(Para)، وأن هناك احتمالين لتكوين هذا المعقد يوجد الارتباط المخلبي في ذرة الأكسجين لمجموعة (HO-) الهيدروكسيل، وذرة الأكسجين لمجموعة (COO) لتكوين المعقد رقم 1 أو الارتباط المخلبي في ذرة النتروجين وذرة الأكسجين في مجموعة الكربوكسيل (COO) كما جاء في معادلة التفاعل الكيميائي رقم (1).



الشكل رقم (01): معادلة التفاعل الكيميائي لتحضير معقد النحاس مع ليكاند (Para)

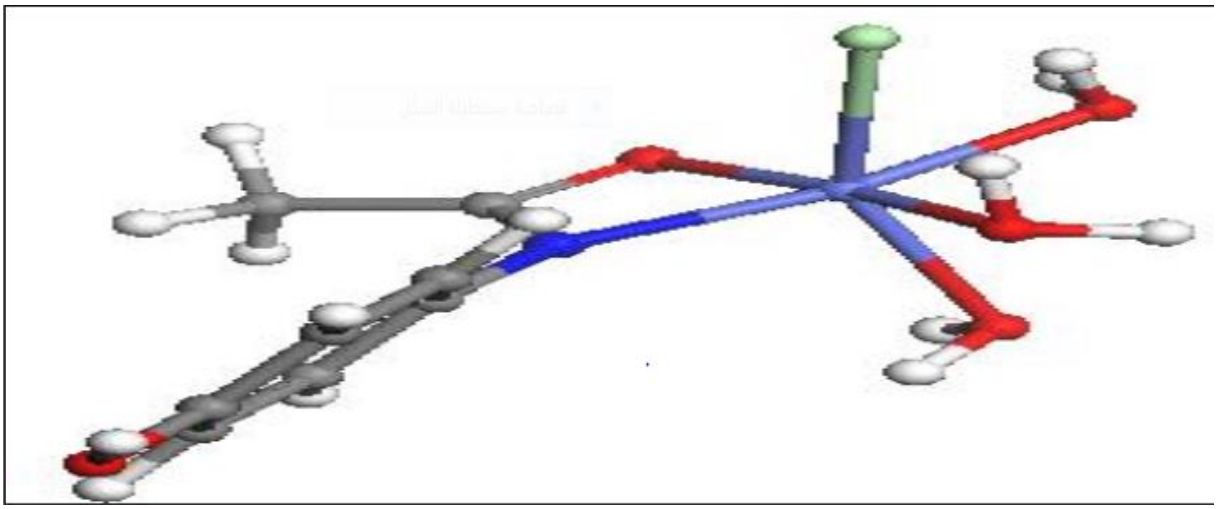
كما تم تحضير المعقد الفلزي الصلب للكوبالت مع (Para) من أجل الحصول على صورة واضحة لمكان الارتباط في (Para)، ولأن النسبة المولية (2:1) هذا يدل أن بروتون واحد تمت إزالته لتكوين أيون سالب لليكاند (Para)، ويوجد احتمالين لتكوين المعقد الحالة الأول يكون فيها الارتباط المخلبي بين ذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل، وذرة الأوكسجين في مجموعة الكربوكسيل لتكوين معقد رقم1 والحالة الثانية يكون فيها الارتباط المخلبي من ذرة النتروجين، وذرة الأوكسجين في مجموعة الكربوكسيل لمعقد رقم2 والمعقد رقم3. بعد إجراء الحسابات باستخدام نظرية الكثافة الالكترونية (DFT)، وبواسطة برنامج $Dmol^3$ من اجل تحديد مكان ارتباط الأيون الكوبالت بالليكاند (Para)، وهذا بحساب طاقة الترابط، وحساب طاقة المدرات LUMO وHOMO لبعض المعقدات المقترحة في الجدول رقم (4-12)

الذي يوضح أن معقد رقم3 أكثر استقرار وهو الناتج المحصل عليه في معادلة التفاعل رقم (02)، و الارتباط للمرتبطة يكون بين ذرتي (N،O) كما هو موضح

	المعقد رقم1	المعقد رقم2	المعقد رقم3
المعقد المقترح			
–ELUMO EHOMO	0.302	0.343	0.484
Energy Binding	-122.57535	-123.06541	-133.50113

جدول رقم (4–12): قيم طاقة الترابط وطاقة المدرات LUMO وHOMO لمعقدات الكوبالت مع المقترحة(Para)

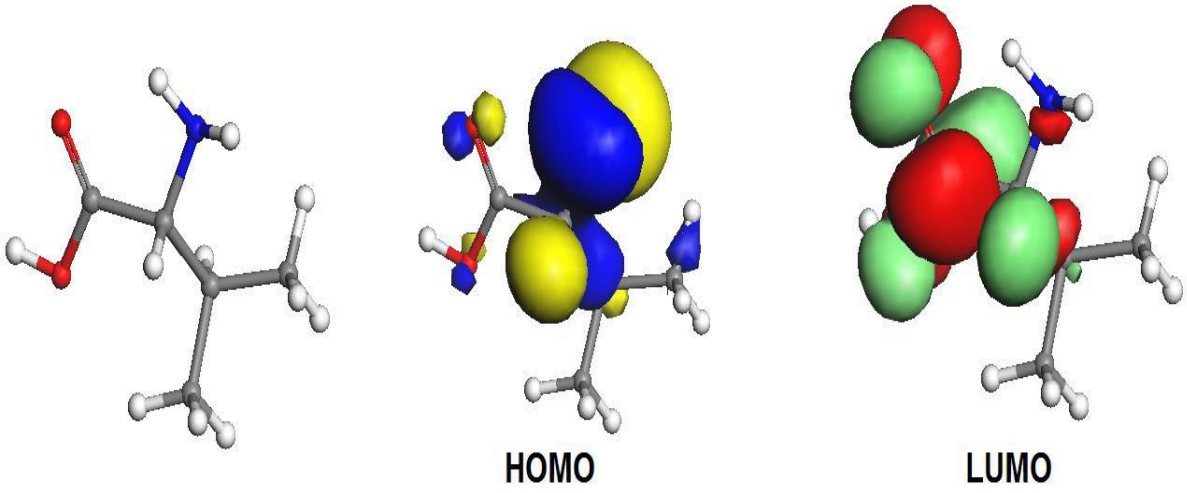
انطلاقا من القيم المدرجة في جدول رقم (12) تبين بأن المعقد رقم3 أكثر استقرار وله شكل ثماني السطوح، وكل الايونات داخل محيط التناسق كما في الشكل أسفله.



الشكل رقم (4–19): البنية الفراغية لمعقد الكوبالت [Co(Para)($H_2O_2)_3Cl$]

3-10:الحسابات النظرية(DFT) في حالة لليكاند (A-Vali)

النظرية الوظيفية (DFT) تعتبر نظرية الحسابات الدقيقة من الطرق الأخرى التي تؤدي إلي حسابات جيدة النوعية لنظام الصغير، والكبير نسبيا فهي توضح العلاقة بين كثافة الإلكترون والطاقة الكلية للحالة الأرضية.



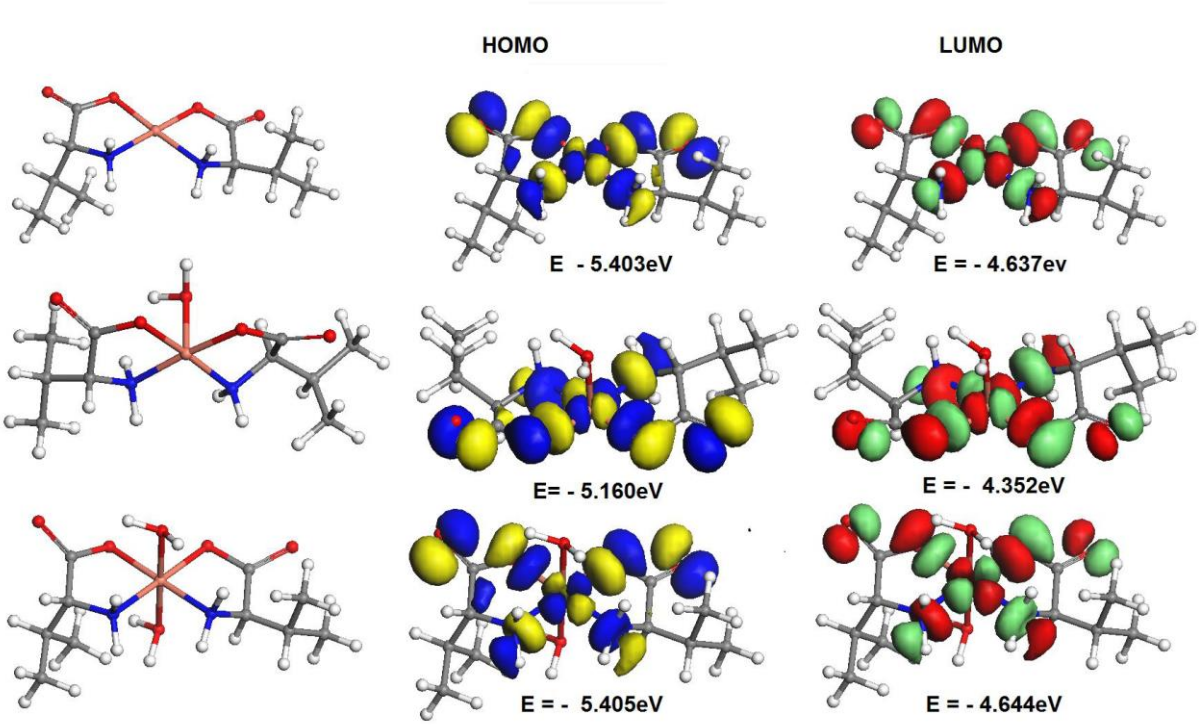
الشكل رقم (4-20): الأشكال الهندسية لأعلى مدار جزيئي مشغول(HOMO) وأدنى مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) لجزئية (A-Vali)

تم استخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) كأساس للحسابات النظرية لتعين الذرات المانحة من الليكاند (A-Vali) والتي بينت لنا بوضوح ذرات الأكسجين في مجموعة الهيدوكسيل(OH-) ومجموعة الأمين (NH2-) وتم التأكد من مواقع الذرات المانحة من الأشكال الهندسية لأعلى مدار جزيئي مشغول(HOMO)، وأدنى مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) المستخرجة من حسابات الكمية حيث وجدت أنها ترتكز على مجموعتين (OH-) و(NH2-) في (A-Vali) قبل حدوث التناسق مع أيونات النحاس والكوبالت.

Complexes	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE LUMO−HOMO (eV)	Binding Energy(eV)
[Cu(val)2]	−5.403eV	−4.637eV	0.766	−156.92874
[Cu(val)2(H2O)]	−5.160eV	−4.352eV	0.808	−177.35325eV
[Cu(val)2(H2O)2]	−5.405eV	−4.644eV	0.761	−158.37561eV
[Co(val)2]	فشل البرنامج في حساب القيم عند نفس المدخلات العملية الحسابية			
[Co(val)2(H2O)]	−4.794 ev	−2.841ev	1.953	−172.49022ev
[Co(val)2(H2O)2]	−4.303eV	−2.303eV	2	−181.11918eV

الجدول رقم(4−13): قيم الطاقة للمدرات المحسوبة للمعقدات الفلزية مع لليكاند (A−Vali)

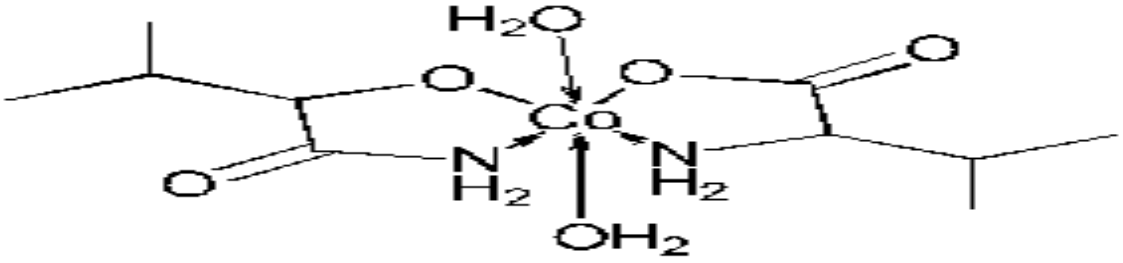
تشير فجوة الطاقة العالية بين المستوياتHOMO وLUMO للمعقدات النحاس والكوبالت في هذا الجدول رقم(4−13) إلى إثبات هده المعقدات. فجوة الطاقة (ΔLUMO)E−HOMO بين مستويات الطاقة لأعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي غير مشغول يعتبر مؤشر علي استقرار المعقد فالقيمة العالية تدل على استقرار العالي، وبناء على النتائج المسجلة يمكن القول أن معقد نحاس ذي الشكل الهرمي مربع القاعدة أكثر استقرار من المعقدات سداسية السطوح، والمربع المستوي كما في الشكل رقم (4−21) أعلاه ويدعم هذا الاستنتاج أن المعقد الهرمي يسلك أعلا قيمة لطاقة الترابط التي هي مؤشر على استقرار المعقد، وأما بالنسبة لمعقدات الكوبالت فان المعقد الأكثر استقرار هو معقد سداسي السطوح حيث وجد أنه أكثر استقرار من المعقد مربع المستوي والهرم رباعي القاعدة كما بينت القيم في جدول رقم (4−13) (ΔLUMO)E−HOMO وقيم طاقة الترابط.



الشكل رقم (4-21):معقدات النحاس مختلفة الأشكال الهندسية والتي تبين أن معقد النحاس الهرمي مربع القاعدة هو الأكثر استقرار

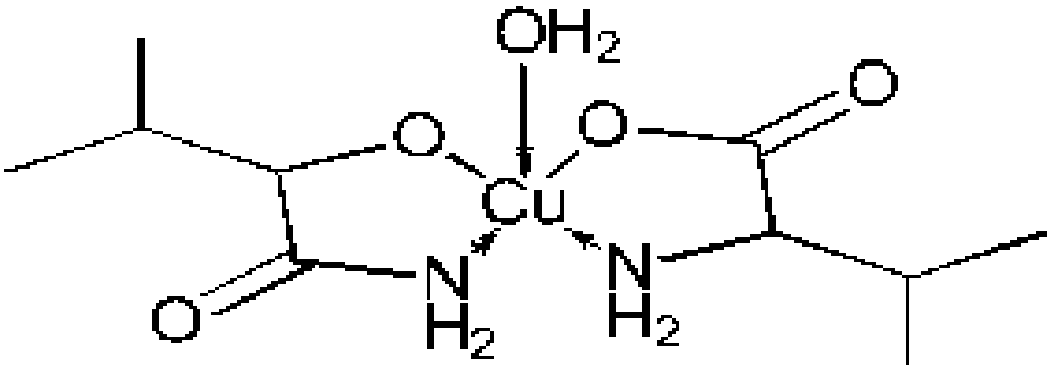
4-10: الأشكال المقترحة للمعقدات الفلزية مع ليكاند (A-Vali)

نستنتج من دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الالكترونية للمركبات المفصولة وقياسات التوصيلية المولارية أن معقد الكوبالت له شكل ثماني السطوح، وكل الأيونات داخل التناسق كما هو موضح في الشكل رقم (4-22) البنية الفراغية لمعقد الكوبالت مع حمض الفالين.



الشكل رقم (4-22): البنية الفراغية لمعقد الكوبالت الفلزي مع (A-Vali)

أما بالنسبة لمعقد النحاس الفلزي مع ليكاند حمض الفالين له هرم مربع القاعدة كما في الشكل رقم(4-23) الفراغي التالي:



الشكل رقم (4-23): البنية الفراغية لمعقد النحاس الفلزي مع (A-Vali)

11:تسمية المعقدات الفلزية المحضرة

سميت المعقدات الصلبة المحضرة بإتباع قاعدة المقررة لتسمية من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة، والتطبيقية (International Union of Pure and Applied Chemistry *(IUPAC)*) وفي الجدول التالي صيغ المعقدات وأسمائها.

turesomenclaN	Complexes
iD valine aquadi cobalt2	**$[Co(C_5H_{10}NO_2)_2(H_2O)_2]$**
iD valine aquadi ercupp2	**$[Cu(C_5H_{10}NO_2)_2(H_2O)]$**
iD Para aquadi cobalt2	**$[Co(C_8H_9NO_2)(H_2O_2)_3Cl]$**
iD Para aquadi ercupp2	**$[Cu(C_8H_9NO_2)(H_2O)Cl]$**

الجدول رقم (4-14): تسمية المعقدات الصلبة المحضرة

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة، وتشخيص أربع معقدات فلزية صلبة بتفاعل كلوريدات النحاس، وكلوريدات الكوبالت مع كل من دواء الباراسيتمول وحمض الفالين كل على حدا بنسبة مولية كانت (2:1)، وقد تميزت بالصفة الغير الكتروليتية في محاليلها مما يدل على عدم احتواء كرة تناسق خارجية، ومن أجل تعديل الدالة الحامضية للوسط أثناء التفاعل يتخلي كل من (Para) (A-Vali) على بروتون واحد ويصبح الليكاند في هذه الحالة من تفاعل دو شحنة سالبة.

وتم تشخيص المركبات المحضرة بواسطة أطياف الأشعة فوق البنفسجية –المرئية (U.V-Visible)، والأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، ودراسة قابلية ذوبانية المركبات المحضرة في مذيبات مختلفة قطبية، وغير قطبية إضافة إلى قياس درجة الانصهار إلا أنه تم تركيز جهودنا على دراسة مركبات محضرة سابقا من قبل باحثين في دراسة مشابهة للمركبات التي قمنا بتحضيرها، و لمراعاة بعض الظروف لم تسمح لنا بانجاز هذا العمل التطبيقي في المخبر.

من خلال تحديد الظروف الملائمة لتحضير المعقدات الفلزية الصلبة كالدالة الحامضية، ودرجة الحرارة تبين بأن أحسن دالة حامضية لتشكل المعقدات الفلزية تكون في الوسط القاعدي، وأن المرتبطات كانت ثنائية السن، وتأكد دراسة استقرار المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة بمرور الزمن و حساب قيم درجة تفككها بأنها على درجة عالية من الاستقرار، وبينت نتائج حساب الثوابت الترموديناميكية، باعتماد على ثابت درجة التفكك (K) عند درجات حرارية مختلفة تراوحت مابين K(313-293) قيم (ΔH) كانت موجبة وأثبتت القيم السالبة ل(ΔG) تلقائية التفاعل الكيمائي لجميع المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة، وتم اقتراح الأشكال الهندسية للمعقدات الفلزية المحضرة استنادا على التقنيات التحليل المتاحة لدراسة من قياسات الحساسية المغناطيسية، وقياسات التوصيلية المولارية مع تطبيق نظرية دالة الكثافة (DFT) كأساس للحسابات النظرية لتعين الذرات المانحة لليكاند (Para) و(A-Vali) كما تبين أن بعض المعقدات تتخذ شكل المربع المستوي، والبعض الأخر رباعي السطوح، وأخرى تكون ثمانية السطوح، وكذلك سداسية السطوح، ويرجع هذا إلى اختلاف أطوال الروابط الكيميائية بين ذرات في حالة ثبات الليكاند (Para) أو(A-Vali) وتغير الأيونات أو العكس تغير الليكاند وثبات الأيونCu^{2+} أوCo^{2+} .

قائمـــــــة المصـــــادر والمراجـــــع

المذكرات الجامعية:

1/- حنين الحمود، اصطناع معقدات جديدة باستخدام مشتقات بيريدين هيدرازون، مذكرة مكملة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء اللاعضوية، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البعث، سوريا، 2018، ص 45.

2/- سدينة إدريس عبد الجواد، مريم محمد الحبيب، تحضير وتشخيص المعقدات لبعض العناصر الانتقالية (Co+2 ' Cu+2) مع دواء البارستامول، بحث مقدم لاستكمال متطلبات الحصول على درجة البكالوريوس، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة ليبيا، ليبيا، 2018، 2019، ص 22، 23.

3/- سعد عزيز عطية، التحضير والتشخيص الطيفي والحراري لبعض المعقدات الفلزية المشتقة من ليكاند صبغة الأزو الاحادية الجديدة غير متجانسة الحلقة 2-(2-(1-هايدروكسي – 4 – مثيل فنيل)ازو) –اميدازول ودراسة فعاليتها البايلوجية، مذكرة مكملة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء، قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة القادسية، العراق، 2016، ص 46، 47.

المجلات:

1/- ثناء يعقوب يوسف، تحضير وتشخيص معقدات قواعد شيف مع ايونات العناصر Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) المشتقة من أحماض امينية جديدة، مجلة التربية والعلم، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة الموصل، العراق، ص 17، 18.

2/- شذى عبد الامير جواد، تحضير وتشخيص ليكاند الازواميدازول ثنائي السن من نوع N^2 ومعقداته الفلزية للكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية التكافؤ، مجلة القادسية للعلوم الصرفة، العدد 03، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كربلاء، العراق، 2017، ص 9، 11.

3/- عامرة جهاد أحمد الشاهين، محمد مؤيد ضياء الدين العمري، تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية البايولوجية لبعض المعقدات الفلزية لمشتق الأوكسادايازول، المجلة الجامعية العلمية للطلبة، قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة الموصل، العراق، 2015، ص 8، 12.

4/- عبد الصمد محمد علي سعيد، الهام سعد الله صالح، التقدير الطيفي غير المباشر للميزالازين والكارمازيين والدايكلوفيناك صوديوم في المستحضرات الصيدلانية باستعمال صبغة النيل الأزرق، مجلة الدراسة والعلوم، جامعة الموصل، العراق، 2019، ص 54، 57.

5/- محمد صلاح عبد الرحيم، خلف فارس السامرائي، سرمد بهجت ديكران، التقدير الطيفي للباراسيتامول بوساطة الازوتة والاقتران مع حامض الانثرانلك، مجلة إبن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، العدد 02، قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)، جامعة بغداد، العراق، 2016، ص 416، 419.

6/- مروة محمود عبد الله، حسن أحمد محمد، هالة محمد غريب، تحضير وتشخيص بعض معقدات النحاس (∏) مع ليكاندات قواعد شف جديدة، المجلة الجامعية العلمية للطلبة، قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كركوك، العراق، 2021، ص 34.

نظرا إلى ما تطرقنا إليه في مذكرتنا عن الدراسة النظرية للباراسيتامول وحمض الفالين مشكلا معقدات فلزية مع كل من المعدنين النحاس والكوبالت وهي عبارة عن مركبات صيدلانية تشكل مجال مفتوح وثري في الأبحاث العلمية وفي مختلف المجالات الطبية والبيولوجية.

ومن خلال الدراسات السابقة تعرفنا على خصائص كل من النحاس والكوبالت ومدى أهميتهم في جسم الإنسان, وكذلك عن أنواع ومكونات المعقدات الكيميائية والعوامل الترموديناميكية والمؤثرة على استقراريتها.

قد يواجه الإنسان عدة مشاكل صحية وهذا راجع إلى نقص نسبة معادن الكوبالت والنحاس في عضويته نذكر منها: فقر الدم وهشاشة العظام, خلل في النمو .... الخ, وهذا ما يثبت أهمية وجودها في جسم الإنسان بنسب معقولة.

في الأخير من خلال النتائج المتحصل عليها, نستنتج أن كل من معقدي الكوبالت والنحاس لهما أهمية كبيرة في جسم الإنسان سواء بزيادة أو نقصان فتكون مؤثرة على صحته.

التوصيات

- مما سبق يمكن التوصل إلى استعمال مرتبطة الباراسيتامول وحمض الفالين مع أيونات أخرى مادامت لها القدرة على تكوين معقدات جديدة.
- إنجاز دراسة بيولوجية معمقة وشاملة عن تأثير هذه المعقدات على البكتيريا، والفطريات، وفي أنواع أخرى منها غير موجودة في هده الدراسة، ومقارنتها بمثبيطات قياسية أخرى.
- تحضير معقدات للأحماض الأمينية الأخرى.