

2- التجارب العملية Experimental Methods

1-2- المواد المستخدمة Materials.

اورثو- هيدروكسي اسيتوفينون *o*-hydroxyacetophenone, ثنائي ميثيل فورماميد
 DMF, أوكسي ثلاثي كلوريد الفوسفور Phosphoroytrichloride, 4- هيدروكسي
 كيومارين 4-hydroxy coumarin, اسيتات صوديوم Sodium acetate, كربونات
 صوديوم Sodium carbonate, إيزاتين Isatin, بنزيل Benzel, بيروكسيد-2-
 كربوكسالدهيد Pyrrrole-2-carboxaldehyde, هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد
 Hydroxyl amine hydrochloride, 2- أمينو بيريدين-3- كربوكسالدهيد
 2-aminopyridine-3-carboxaldehyde, 2- هيدروكسي بنزالدهيد
 2-hydroxybenzaldehyde, أملاح العناصر الانتقالية نترات Nitrates كل من [Cu
 (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), Zn (II)] وكلوريدات Chlorides كل من [Cu (II),
 Ni (II), Co (II), Mn (II), Cr (III), Fe (III)] واسيتات Acetate كل من [Cu (II),
 Ni (II), Mn (II)] وبيركلورات النيكل Ni (II), هيدروكسيد صوديوم Sodium
 hydroxide, هيدروكسيد بوتاسيوم Potassium hydroxide, ثلاثي إيثيل أمين
 Triethylamine, ثيوسيانات بوتاسيوم Thiocyanate Potassium, بروميد صوديوم
 Sodium bromide, ثلاثي فينيل فوسفين Triphenylphosphine, حمض الاسكوريك L-
 ascorbic acid, إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك EDTA,
 نترات البوتاسيوم Potassium nitrate, فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية

1, Hydrochloric acid , حمض الهيدروكلوريك , Potassium hydrogen phthalate
4- دايوكسان 1,4-dioxane من النوع (HPLC), إيثر بترولي Petroleum ether,
إيثانول Ethanol وميثانول Methanol , أسيتون Acetone.

2-2- تحضير الأوكسيمات (الليجنادات)

Preparation of oximes (ligands)

1-2-2- تحضير الليجنادات أحادية الأوكسيم Preparation of mono oxime .

1-1-2-2- تحضير كرومون -3- كربوكسالدهيد.

Preparation of chromone-3- carboxyaldehyde

يحضر بإضافة (27.2ml) من أورثو- هيدروكسي اسيتوفينون إلى (120ml) من ثنائي
ميثيل فورماميد يبرد المخلوط إلى 0°C , ثم يضاف أوكسي ثلاثي كلوريد الفوسفور
(50ml) تدريجيا مع التقليب والحفاظ على برودة المخلوط, يترك المخلوط لمدة 24
ساعة عند درجة حرارة الغرفة, بعد ذلك يسكب المخلوط على 500ml ثلج تدريجيا مع
التقليب. يرشح الراسب المتكون و يعاد بلورته باستخدام الإيثانول

(I) .m.p. 152°C ,Yield 80%

2-1-2-2- تحضير 4-هيدروكسي كيومارين-3- كربوكسالدهيد.

Preparation of 4-hydroxy cumarin-3- carboxyaldehyde

يذاب (0.01mol) من 4-هيدروكسي كيومارين في (30ml) ثنائي ميثيل فورماميد ثم يضاف
(0.01mol) من اوكسي ثلاثي كلوريد الفوسفور بالتدريج مع التقليب لمدة 30 دقيقة عند
درجة حرارة الغرفة يترك المخلوط على المقلب من 6-12 ساعة عند درجة حرارة الغرفة.

يسكب المخلوط بالتدرج على الثلج مع التقليب الشديد, يرشح الراسب المتكون و يعاد بلورته

باستخدام الإيثانول %85 Yield , m.p. 120–125°C (II)

2-2-1-3- تحضير 2-أمينو كرومون-3-كربوكسالدهيد.

Preparation of 2-amino-chromone-3-carboxaldehyde.

يحضر بإذابة (0.01mol) من (I) في (20ml) من الإيثانول يضاف إليه (0.01mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء (5ml), يبرد المخلوط ثم يضاف إليه أمونيا مركزة حتى يذوب الراسب المتكون, يترك على الحمام المائي حتى تتبخر الأمونيا الزائدة, يرشح الراسب الأصفر المتكون ويعاد بلورته باستخدام الإيثانول %83

m.p. 137°C , Yield (III)

2-2-1-4- تحضير 2-أزومين-كرومون-3-كربوكسالدهيد.

Preparation of 2-azomine-chromon-3- carboxyaldehyde

يحضر بإذابة (0.01mol) من (III) في (25ml) من الإيثانول ثم يضاف إليه (0.01mol) من 2-هيدروكسي بنزالدهيد المذاب في (25ml) من الإيثانول, يسخن المخلوط تحت التكتيف لمدة 30 دقيقة , ثم يبرد في حمام مائي مثلج يرشح الراسب الأصفر المتكون ويغسل باستخدام الإيثانول. تجمع البلورات المتكونة وتوضع في مجفف فوق $CaCl_2$,

m.p. 171°C , Yield 78% (IV)

2-2-1-5- تحضير 2-فينيل ثيويوريا-كرومون-3-كربوكسالدهيد.

Preparation of 2-phenyl thiourea-chromon-3-carboxyaldehyde.

يحضر بإذابة (0.01mol) من (III) في (10ml) من ثنائي ميثيل فورماميد ثم يضاف إليه (0.01mol) من فينيل ثيوسيانات المذاب في (10ml) من ثنائي ميثيل فورماميد, يغلى المخلوط تحت التكثيف لمدة ساعة ثم يبرد و يرشح الراسب المتكون ثم يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 , Yield 80% (V).

6-1-2-2- تحضير HL^1 .**Preparation of pyrrole-2-oxime**

يحضر بإذابة (0.01mol) من بيرول-2-كربوكسالدهيد في أقل كمية من الإيثانول 5ml يضاف إليه (0.01mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء (5ml) يضاف إلى المخلوط السابق (5g) من اسيتات الصوديوم. يسخن المخلوط لمدة 10 دقائق, يترك المخلوط حتى يبرد ثم يرشح الراسب البنفسجي المتكون و يغسل بالماء البارد, يعاد بلورته باستخدام الإيثانول ثم يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 , Yield 60% , m.p. 161°C ,

7-1-2-2- تحضير HL^2 .**Preparation of isatine-3-oxime.**

يحضر بإذابة (0.01mol) من الإيزاتين في أقل كمية من الإيثانول (5ml) يضاف إليه (0.01mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء (5ml), يضاف إلى المخلوط السابق (5g) من اسيتات الصوديوم. يسخن المخلوط لمدة 10 دقائق, يترك المخلوط حتى يبرد ثم يرشح الراسب الأصفر الناتج و يغسل بالماء البارد, يعاد

التبلور في الإيثانول ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 , Yield 75% , m.p. ,

226°C

8-1-2-2- تحضير HL^3 .

Preparation of chromon-3-oxime.

يحضر بإذابة (0.01mol) من (I) في أقل كمية من الإيثانول (5ml) يضاف إليه

(0.01mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء (5ml),

يضاف إلى المخلوط السابق (5g) من اسيتات الصوديوم. يسخن المخلوط لمدة 10 دقائق,

يترك المخلوط حتى يبرد ثم يرشح الراسب الأصفر المتكون و يغسل بالماء البارد, يعاد

التبلور في الإيثانول ثم يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 , Yield 60% , m.p. ,

193–195°C

9-1-2-2- تحضير HL^4 .

Preparation of 4-hydroxy coumarin-3-oxime.

يحضر بإذابة (0.01mol) من (II) في أقل كمية من الإيثانول (5ml) يضاف إليه

(0.01mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء (5ml),

يضاف إلى المخلوط السابق (5g) من اسيتات الصوديوم. يسخن المخلوط لمدة 10 دقائق,

يترك المخلوط حتى يبرد ويتكون راسب أصفر ثم يرشح الراسب المتكون و يغسل بالماء

البارد, يعاد بلورته باستخدام الإيثانول ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 . 50%

.m.p. 230-232°C , Yield

10-1-2-2- تحضير HL^5 .

Preparation of 2-azomine-chromon-3-oxime.

يحضر بإذابة (0.01mol) من (IV) في (30ml) من الإيثانول يضاف إليه (0.01mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء (5ml) , يضاف إلى المخلوط السابق (5g) من اسيتات الصوديوم. يسخن المخلوط لمدة 10 دقائق, يترك المخلوط حتى يبرد ويتكون راسب أصفر. يرشح الراسب المتكون ويغسل عدة مرات بالماء البارد, يعاد بلورته باستخدام الإيثانول ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 , .m.p. 244°C , Yield 45%

2-2-11-تحضير L⁶.

Preparation of N-phenyl-N[^]-(2-oxime-chromon-3-yl)thiourea.

يحضر بإذابة (0.01mol) من (V) في (50ml) من الإيثانول يضاف إليه (0.01mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء (5ml) , يضاف إلى المخلوط السابق (5g) من اسيتات الصوديوم. يسخن المخلوط لمدة 10 دقائق, يترك المخلوط حتى يبرد ويتكون راسب أصفر. يرشح الراسب المتكون ويغسل عدة مرات بالماء البارد, يعاد التبلور في الدايبوكسان ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 45% .m.p. $146-150^\circ\text{C}$, Yield

2-2-2-تحضير الليجنادات ثنائية الأوكسيم Preparation of dioxime

2-2-2-1-تحضير 3-(2-أوكسو-1,2-ثنائي فينيل إيثيل دايمين أمينو) أزو نيكوتين الدهيد.

Preparation of 3-(2-oxo-1,2-diphenylethylidene amino)isonicotinaldehyde.

يحضر بإذابة (0.01mol) من 2-أمينو بيريدين-3-كربوكسالدهيد و (0.01mol) من البنزويل في (20ml) من الإيثانول, يسخن المخلوط تحت التكثيف لمدة 30 دقيقة, ثم يبرد في حمام مائي مثلج يرشح الراسب الأصفر المتكون ويغسل باستخدام الإيثانول. تجمع البلورات المتكونة وتوضع في مجفف فوق CaCl_2 , Yield 56% .(VI)

2-2-2-2- تحضير مشتق الكيومارين.

Preparation of bis(3-formylcoumarin-4-yl)ether hydrate

يذاب (0.01mol) من 4-هيدروكسي كيومارين في (30ml) ثنائي ميثيل فورماميد يضاف (0.01mol) من أوكسي ثلاثي كلوريد الفوسفور بالتدريج مع التقليب لمدة 30 دقيقة عند 20°C يترك المخلوط على المقلب لمدة 6-12 ساعة عند 40°C , بعد ذلك يسكب المخلوط بالتدريج على الثلج مع التقليب الشديد, ترشح البلورات الصفراء الناتجة و تغسل بالماء جيدا ثم 2٪ كربونات صوديوم في الماء و تجفف بالأسيتون و الماء.

(VII) .m.p. $> 300^\circ\text{C}$, Yield 85%

3-2-2-2- تحضير HL⁷.

Preparation of 2-(hydroxyimino)-1,2-diphenylethylidene

amino)isonicotinaldehyde oxime.

يحضر بإذابة (0.01mol) من (VI) في أقل كمية من الإيثانول (5ml) يضاف إليه (0.02mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء 5ml , يضاف إلى المخلوط السابق (5g) من اسيتات الصوديوم. يسخن المخلوط لمدة 10 دقائق, يترك المخلوط حتى يبرد ويتكون راسب أصفر ثم يرشح الراسب المتكون و يغسل بالماء البارد يعاد بلورته باستخدام الداويكسان ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 , 50% .m.p. 103–105°C , Yield

4-2-2-2- تحضير L^8 .

Preparation of bis-monoxime.

يحضر بإذابة (0.01mol) من (VII) في أقل كمية من الإيثانول (5ml) يضاف إليه (0.02mol) من هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد المذاب في أقل كمية من الماء (5ml) , يضاف إلى المخلوط السابق (5g) من اسيتات الصوديوم. يسخن المخلوط لمدة 10 دقائق, يترك المخلوط حتى يبرد ويتكون راسب أصفر ثم يرشح الراسب الناتج و يغسل بالماء البارد, يعاد التبلور في الداويكسان ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 , 50% .m.p. 340–342°C , Yield

3-2- تحضير متراكبات الأوكسيمات الصلبة

Preparation of Solid Oxime complexes

1-3-2- تحضير المتراكبات أحادية النواة.

Preparation of mononuclear complexes

2-1-3-1-1- تحضير متراكبات¹HL.

يذاب الوزن المحسوب من أملاح أيونات العناصر

(5ml) إيثانول (Cu(OAc)₂ – Cu(NO₃)₂- Ni(OAc)₂- Mn(OAc)₂)(1mmol)

ثم تضاف بالتدرج مع التقليب إلى الوزن المحسوب من الليجند (1mmol) المذاب في

(10ml) إيثانول وذلك بنسبة M:L 1:1, M:L 1:2.

يضاف محلول 1% aqueous NaOH تدريجيا مع التقليب المستمر حتى يتكون راسب عند

pH (6-8). يترك المخلوط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة لهضم الراسب

وتجميعه, يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق

.CaCl₂

2-1-3-2- تحضير متراكبات¹HL بتغيير عدد التأكسد.

يذاب (1mmol) من أسيتات المنجنيز Mn(OAc)₂ و (1mmol) من الليجند في (20ml)

من البيريدين ثم يضاف إليه (0.6ml) من ثلاثي إيثيل أمين تدريجيا مع التقليب المستمر حتى

يتكون راسب عند pH(6-8), ثم يترك المخلوط على المقلب لمدة ساعة لتجميع الراسب,

يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl₂.

.(Milios, et al., 2007)

2-1-3-3- تحضير متراكبات²HL.

يذاب الوزن المحسوب من أملاح أيونات العناصر

(5ml) إيثانول (Cu(OAc)₂- CuCl₂- Ni(OAc)₂- Mn (OAc)₂- Co(NO₃)₂)(1mmol)

إيثانول ثم تضاف بالتدرج مع التقليب إلى الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) المذاب في

(10ml) إيثانول وذلك بنسبة M:L 1:1, M:L 1:2.

يضاف محلول 1% aqueous NaOH تدريجيا مع التقليب المستمر حتى يتكون راسب عند pH (6-8). يترك المخروط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة حتى يتجمع الراسب, يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 .

4-1-3-2- تحضير متراكبات HL^3 .

يذاب الوزن المحسوب من أملاح أيونات العناصر

(1mmol) $(\text{Cu}(\text{OAc})_2 - \text{NiCl}_2 - \text{CoCl}_2)$ في (10ml) إيثانول ثم تضاف بالتدريج مع التقليب إلى الوزن المحسوب من الليجند (1mmol) المذاب في (20ml) من الإيثانول الساخن وذلك بنسبة M:L 1:1, M:L 1:2 .

يضاف محلول 1% aqueous NaOH تدريجيا مع التقليب المستمر حتى يتكون راسب عند pH (6-8). يترك المخروط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة لهضم الراسب و تجميعه, يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الإيثر ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 .

5-1-3-2- تحضير متراكبات HL^3 بتغيير عدد التأكسد.

يذاب الوزن المحسوب من نترات النحاس (1mmol) في أقل كمية من الماء المقطر مرتين و يضاف بالتدريج مع التقليب إلى الوزن المحسوب من بروميد الصوديوم أو ثيوسيانات البوتاسيوم بنسبة 1:1 $(\text{KSCN}-\text{NaBr})$ (1mmol) ثم يضاف إلى المخروط السابق (0.2g) من حمض الأسكروبيك حتى يتحول المخروط إلى اللون الأبيض ثم يضاف المخروط إلى الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) المذاب في (30ml) من الإيثانول الساخن ويترك المخروط

على المقلب قليلا ثم يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الماء ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 . (Goher and Mautner, 1999).

2-3-1-6- تحضير متراكبات HL^4 .

يذاب الوزن المحسوب من أملاح أيونات العناصر

(1mmol) $(\text{NiCl}_2 - \text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 - \text{FeCl}_3 - \text{CrCl}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ في (10ml) إيثانول ثم تضاف بالتدرج مع التقليب إلى الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) المذاب في محلول ساخن من (20ml من الإيثانول + 5ml ثنائي ميثيل فورماميد) وذلك بنسبة M:L 1:2. يضاف محلول aqueous KOH 1% تدريجيا مع التقليب المستمر حتى يتكون راسب عند pH (6-8). يترك المخلوط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة لهضم الراسب و تجميعه, يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الإيثر ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 .

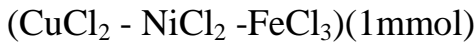
2-3-1-7- تحضير متراكبات HL^4 بطريقة إدخال ثلاثي فينيل فوسفين كليجند صغير.

يذاب الوزن المحسوب من كلوريد النيكل (1mmol) في (5ml) إيثانول ثم يضاف إليه (2mmol) من ثلاثي فينيل فوسفين المذاب في أقل كمية من الإيثانول. يذاب الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) في (10ml) من الإيثانول الساخن و يضاف إليه (0.6ml) من ثلاثي إيثيل أمين تدريجيا مع التقليب المستمر حتى pH(6-8), ثم يضاف الليجند إلى المخلوط السابق ويسخن المخلوط لمدة 3 ساعات تحت التكتيف, يرشح الراسب المتكون ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 .

(Lobana et al., 2007).

2-3-1-8- تحضير متراكبات HL^5 .

يذاب الوزن المحسوب من الليجند (1mmol) في (20ml) من الإيثانول الساخن و يضاف إليه (0.6ml) من ثلاثي إيثيل أمين تدريجيا مع التقليب المستمر حتى (6-8)pH, ثم يضاف إليه الوزن المحسوب من كلوريدات ايونات العناصر



المذابة في (10ml) إيثانول وذلك بنسبة 1:1 M:L. يترك المخلوط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة حتى يتجمع الراسب, يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الإيثر ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق $CaCl_2$.

2-3-1-9- تحضير متراكبات HL^5 بطريقة إدخال ثلاثي فينيل فوسفين كليجند صغير.

يذاب الوزن المحسوب من كلوريد النحاس (1mmol) في (5ml) إيثانول ثم يضاف إليه (2mmol) من ثلاثي فينيل فوسفين المذاب في أقل كمية من الإيثانول. يذاب الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) في 10 ml من الإيثانول الساخن و يضاف إليه (0.6ml) من ثلاثي إيثيل أمين تدريجيا مع التقليب المستمر حتى (6-8)pH, ثم يضاف الليجند إلى المخلوط السابق ويسخن المخلوط لمدة 3 ساعات تحت التكتيف, يرشح الراسب المتكون ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق $CaCl_2$.

(Lobana et al., 2007).

2-3-1-10- تحضير متراكبات L^6 .

يذاب الوزن المحسوب من كلوريدات أيونات العناصر

الوزن المحسوب من الليجند(1mmol) المذاب في 10ml من الإيثانول الساخن و ذلك بنسبة
1:1 M:L.

يضاف 0.6ml من ثلاثي إيثيل أمين تدريجيا مع التقليب المستمر حتى يتكون راسب عند -6)
pH 8). يترك المخلوط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة لهضم الراسب و
تجميعه, يرشح و يغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الإيثر و يجفف ثم يحفظ في
مجفف فوق CaCl_2 .

2-3-11-1-11- تحضير مترابكات HL^7 .

يذاب الوزن المحسوب من كلوريدات أيونات العناصر

الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) المذاب في (20ml) من الإيثانول الساخن وذلك بنسبة
1:2 M:L.

يضاف محلول 1% aqueous KOH تدريجيا مع التقليب المستمر حتى يتكون راسب عند
pH (6-8). يترك المخلوط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة حتى يتجمع
الراسب, يرشح و يغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الإيثر و يجفف ثم يحفظ في
مجفف فوق CaCl_2 .

2-3-12-1-3-2- تحضير مترابكات HL^7 بتغيير عدد التأكسد.

يذاب الوزن المحسوب من نترات النحاس (1mmol) في أقل كمية من الماء المقطر مرتين و
يضاف بالتدريج مع التقليب إلى الوزن المحسوب من ثيوسيانات البوتاسيوم بنسبة 1:1
(1mmol)(KSCN) ثم يضاف إلى المخلوط السابق (0.2g) من حمض الأسكروبيك حتى

يتحول المخلوط إلى اللون الأبيض ثم يضاف المخلوط إلى الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) المذاب في (30ml) من الإيثانول الساخن ويترك المخلوط على المقلب قليلا ثم يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الماء ثم يجفف و يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 . (Goher and Mautner, 1999).

2-3-1-13- تحضير متراكبات L^8 .

يذاب الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) في 20ml من الإيثانول الساخن يضاف محلول 1% aqueous KOH تدريجيا مع التقليب المستمر حتى (6-8)pH, ثم يضاف إليه الوزن المحسوب من أملاح ايونات العناصر

(1mmol) $(\text{CuCl}_2 - \text{NiCl}_2 - \text{CoCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{MnCl}_2)$ المذابة في (10ml) إيثانول وذلك بنسبة 1:2 M:L. يترك المخلوط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة حتى يتجمع الراسب, يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الإيثر و يجفف ثم يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 .

2-3-2- تحضير المتراكبات عديدة الأنوية.

2-3-2-1- تحضير المتراكبات ثنائية النواة المتجانسة لليجند HL^4 .

تحضر هذه المتراكبات في خطوة واحدة وذلك بإذابة الوزن المحسوب من الليجند (1mmol) في (15ml) من الإيثانول الساخن يضاف محلول 1% aqueous KOH تدريجيا مع التقليب المستمر حتى (6-8)pH, ثم يضاف إليه الوزن المحسوب من كلوريدات ايونات العناصر (2mmol) $(\text{CuCl}_2 - \text{NiCl}_2)$ بنسبة 2:1 M:L. يترك المخلوط على المقلب قليلا ثم على حمام مائي لمدة ساعة لهضم الراسب و تجميعه, يرشح ويغسل الراسب المتكون باستخدام الإيثانول و الإيثر و يجفف ثم يحفظ في مجفف فوق CaCl_2 .

2-2-3-2- تحضير المتراكبات ثنائية النواة غير المتجانسة لليجند HL^4 .

تحضر بإذابة (1mmol) من ملح كلوريد النيكل Ni (II) في (10ml) من الإيثانول. يضاف بالتدريج مع التقليب إلى الوزن المحسوب من الليجند (2mmol) المذاب في (15ml) من الإيثانول الساخن المضاف إليه محلول aqueous KOH 1% تدريجياً حتى (6-8) pH , وذلك بنسبة M:L 1:2, يترك المخلوط على المقلب قليلاً ثم يضاف إليه بالتدريج مع التقليب الوزن المحسوب (1mmol) من كلوريد النحاسيك أو كلوريد الحديدك المذاب في (10ml) إيثانول وذلك بنسبة 1:1 فيتكون الراسب في الحال. يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بالإيثانول و الإيثر ويجفف ثم يحفظ في مجفف فوق $CaCl_2$.

2-4-2- تحضير المحاليل Preparation of solutions.**2-4-2-1- تحضير المحاليل المستخدمة في معايرات الأس الهيدروجيني.****2-4-2-1-1- تحضير محلول الأوكسيم HL^4**

يذاب الوزن المحسوب من الليجند HL^4 في الحجم المحسوب من المذيب المستخدم و1و4 دايبوكسان للحصول على محلول تركيزه (0.01M).

2-4-2-1-2- تحضير محاليل أيونات العناصر الانتقالية.

يذاب الوزن المحسوب من أملاح نترات العناصر الانتقالية

[Ni(II), Cu(II), Co(II)] في الحجم المحسوب من الماء المعاد تقطيره bidistilled

water للحصول على محلول تركيزه (0.01M) ثم يتم معايرة محاليل الايونات باستخدام

معايرات الاديتا EDTA. (West, 1969)

2-4-2-2- تحضير محلول إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك EDTA.

يحضر محلول إيثيلين رباعي حمض الخليك EDTA بإذابة الكمية المحسوبة من EDTA في صورة ملح ثنائي الصوديوم diosodium salt في الحجم المحسوب من الماء المقطر ويتم تعيين تركيزها باستخدام محلول قياسي من كبريتات الزنك. (Vogel 1978).

3-4-2- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH .

يحضر محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المستخدم في عملبات المعايرة تحت ظروف خالية من ثاني أكسيد الكربون. ويتم ذلك بإذابة هيدروكسيد البوتاسيوم الصلب في الماء المعاد تقطيره مرتين. ويحفظ المحلول المركز في زجاجة محكمة من البولي إيثيلين لعدة أيام مع الرج المستمر للتخلص من كربونات الصوديوم. يرشح المحلول من خلال قمع زجاجي G-4 ثم يحفظ المحلول الرائق في زجاجة من البولي إيثيلين و منه يحضر المحلول ذو التركيز المطلوب (0.05M) في محلول (V/V) 75% دايوكسان- ماء. يتم تحديد تركيز المحلول المحضر بواسطة معايرات حامض و قاعدة باستخدام محلول قياسي من فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية.

4-4-2- تحضير محلول نترات البوتاسيوم KNO₃.

يذاب وزن من KNO₃ في لتر من الماء المعاد تقطيره مرتين للحصول على محلول تركيزه (0.1M).

5-4-2- طريقة العمل Working procedure.

تتم هذه العملية بمعايرة محلول حجمه ثابت (30ml) لجميع المعايرات مع التغيير في درجات الحرارة وكذلك القوة الأيونية للمحلول باستخدام KNO₃.

- عند قوة أيونية $IS = 0.1$ يتبع الآتي :-

a- 3ml KNO₃ (0.1M) + 9ml ligand (0.01M).

b- 3ml KNO₃ (0.1M) + 9ml ligand (0.01M) + 3ml metal nitrate(0.01M) .

ويكمل المخروط إلى 30ml مع حفظ نسبة المذيب والماء H₂O / Dioxane (v/v) 75% .

تجرى المعايرة عند 30°C.

- و عند قوة أيونية IS = 0.05 يتبع الأتي :-

a- 1.5ml KNO₃ (0.1M) + 9ml ligand (0.01M).

b- 1.5ml KNO₃ (0.1M) + 9ml ligand (0.01M) + 3ml metal nitrate(0.01M).

ويكمل المخروط إلى 30ml مع حفظ نسبة المذيب والماء H₂O / dioxane (v/v) 75% .

تجرى المعايرة عند درجات حرارة (25, 30, 35°C).

- أما عندما تكون القوة الأيونية IS = Zero يتبع الأتي :-

a- 9ml ligand (0.01M).

b- 9ml ligand (0.01M) + 3ml metal nitrate(0.01M) .

ويكمل المخروط إلى 30ml مع حفظ نسبة المذيب والماء H₂O / dioxane (v/v) 75% .

تجرى المعايرة عند 30°C.

2-5- دراسة التأثير البيولوجي و البيوكيميائي للأوكسيمات و بعض متراكباتها

2-5-1- دراسة التأثير على الفطريات الممرضة.

2-5-1-1- المواد المستخدمة Materials.

2-1-1-5-1- المواد الكيميائية

تم استخدام الليجنينات HL^4 , HL^7 وبعض متراكباتها {21, 37, 38} وقد حفظت تحت درجة تبريد عند 5°م .

2-1-1-5-2- الأحياء المجهرية Microorganisms.

تم استخدام الفطر المرض *Aspergillus niger* وقد تم الحصول عليه من مركز تجميع الميكروبات (Mircen) التابع لكلية الزراعة جامعة عين شمس - جمهورية مصر العربية وحضن عند $1 \pm 28^\circ\text{م}$.

2-1-1-5-3- المنبت الغذائي Media.

منبت سابوراد دكستروز الصلبة: Sabouraud Dextrose Agar استخدمت في تنمية الفطريات والخميرة المختبرة أو يؤخذ 65 جرام من البيئة سابقة التحضير Oxoid CM41 و تضاف إلى لتر ماء مقطر وبعد الذوبان تعقم

2-1-5-2- طرق البحث Methods.

2-1-5-2-1- تحضير معلق جراثيم للفطريات والخميرة الممرضة

حُضر معلق جراثيم الفطريات المختبرة من نمو مائل عمره 10 أيام تقريباً من الفطريات الممرضة والخميرة على مستنبت سابورود دكستروز الصلب وذلك بإضافة 5 مل من الماء المقطر المعقم على النموات المائلة وبواسطة إبرة معقمة تم تحريك سطح النمو الفطري وجمع المعلق الجرثومي الناتج من النموات المائلة في دورق زجاجي.

2-2-1-5-2- اختبارات التضاد Antagonistic tests.

تم تعقيم منبت سابورود دكستروز الصلب في دوارق مخروطية سعة 250 مل بمقدار 50 مل لكل دورق، وتبريده إلى حوالي 45°م ، وأضيف إليه وقبل تجمده 5، . و .، 1 مل من

المركبات الكيميائية المختبرة بالإضافة للعينة الضابطة الخالية منه ، ثم لقيح بأقراص فطرية بقطر 8 مم من النمو الطرفي لمزرعة بعمر 7 أيام لكل من الفطريين المختبرين بعد توزيعه على أطباق بتري (Bollen, 1972) وحضنت الأطباق عند $25 \pm 2^\circ\text{C}$ لمدة 6 أيام، ثم قيس النمو القطري يومياً (أجري لهذه التجربة 6 مكررات من كل فطر).

2-5-2- دراسة التأثير البيوكيميائي على مصل الجرذان:

2-5-2-1- المواد Materials.

تم استخدام أطقم الجلوكوز (Clu)، الكوليستيرول (Chol)، الجليسيريدات الثلاثية (TGA)، البروتينات الدهنية منخفضة الكثافة (LDL)، البروتينات الدهنية مرتفعة الكثافة (HDL)، من شركة Dade Behring نيويورك – الولايات المتحدة الأمريكية. توين 80 ، إيثر، فورمالين من شركة Sigma، سانت لويس- الولايات المتحدة الأمريكية.

2-5-2-2- حيوانات التجارب Experimental animals

دراسة تأثير المتراكبات التي تم تحضيرها على عدد 75 من ذكور الجرذان من نوع (Sprage Dawly) تتراوح أوزانها من 70-100 جرام، وكانت سليمة وخالية من الأمراض وأمكن الحصول عليها من مركز الملك فهد للبحوث الطبية بجدة. وقد تم تغذية الفئران بغذاء خاص مكون من قطع (Pellets) صلبة صغيرة (صنع المؤسسة العامة لصوامع الغلال (مطاحن الدقيق) بالمنطقة الغربية) تتكون من بروتين (20%)، فسفور (0.6%)، دهون خام (3%)، كالسيوم (0.8%)، رماد (6.5%)، ملح (0.5%)، ألياف خام (5.5%)، فيتامين (أ) 20 وحدة دولية / جم، فيتامين (د) 2.2 وحدة دولية / جم، فيتامين (هـ) 70 وحدة دولية / كجم، الطاقة 2850 سعر حراري/ كجم، أما العناصر المعدنية المضافة فهي : كوبلت – نحاس

– يود – حديد – منجنيز – زنك، كما قدم للفئران ماء للشرب وحفظت تحت ظروف بيئية نظيفة وصحية في درجة حرارة الغرفة.

2-5-2-3 طرق البحث Methods:

تم تقسيم الجرذان إلى خمسة مجموعات، كل مجموعة تحتوي على خمسة عشر جرذاً. وكانت أوزانهم تتراوح بين 100-150 جم، ومن ثم تُحقن جميع الجرذان من اليوم الأول بالمتراكب المخصص لكل مجموعة ماعدا المجموعة الأولى الضابطة تحقن بالمذيب (توين 80) الذي تم إذابة المتراكبات فيه بالإضافة للماء بمقدار 0.1 من المادة ويضاف إليها نقطة أو نقطتين من المذيب السابق ثم تطحن وتعجن ويضاف إليها الماء بمقدار 5 مل ويمكن الزيادة إلى أن يتم عمل المحلول اللازم لحقن الجرذان حسب وزنها وذلك يومياً من أول يوم حتى نهاية التجربة وهي 14 يوماً (Karatas et al., 2006) وكانت المجموعات كالتالي، المجموعة الأولى (A)، وتم حقنها بالمذيب (ضابطة)، المجموعة الثانية (B)، ويتم حقنها بجرعة مقدارها 10 مجم/كجم من وزن الجرذ بمتراكب (41)، المجموعة الثالثة (C) ويتم حقنها بجرعة مقدارها 2 مجم/كجم من وزن الجرذ بمتراكب (41)، المجموعة الرابعة (D)، ويتم حقنها بجرعة مقدارها 10 مجم/كجم من وزن الجرذ بالأوكسيم (L⁸)، المجموعة الخامسة (E)، يتم حقنها بجرعة مقدارها 2 مجم/كجم من وزن الجرذ بالأوكسيم (L⁸)، ومن ثم تم جمع عينات الدم عن طريق العين بعد تخدير الجرذان بعد ثلاثة أيام من أول يوم، وبعد 6 و 14 يوماً من التجربة ثم يتم فصلها لاستخدام المصل (Serum) وذلك بطردها مركزياً عند 4000 لفة لمدة عشر دقائق لإجراء التقديرات للإنزيمات والتحليل البيوكيميائية التالية:

- الجلوكوز (Glu) (Speicher et al., 1972).

- الكوليستيرول (Chol) (Roschlu, Bernt and Gruber, 1974).

- الجليسيريدات الثلاثية (TGA) (Chapman et al., 1990).

- الكرياتين فوسفو كينيز (CPK) (Oliver, 1955).

- البروتينات الدهنية منخفضة الكثافة (LDL) Low density lipoprotein

(Burtis and Asshuood, 1999)

- البروتينات الدهنية مرتفعة الكثافة (HDL) High density lipoprotein

(Burtis and Asshuood, 1999)

وتم قياسها جميعاً أوتوماتيكياً باستخدام جهاز دايمينشن.

وفي اليوم 14 من التجربة تم اخذ عينات الدم من العين ثم فصلها واستخدام المصل لعمل

التحاليل البيوكيميائية سابقة الذكر، ثم تم عمل التحاليل الإحصائية للعينات

بالاستعانة بالنظام الإحصائي للعلوم الاجتماعية

Statistical Package for Social Sciences for windows, version 14 (SPSS)

باستخدام تحليل معامل الاختلاف Analysis of Variance

.Instruments 4-2-5-2- الأجهزة

(1) جهاز قياس التحاليل البيوكيميائية وشرائط Kits للتقدير الكمي للمؤشرات

البيوكيميائية المختلفة في الدم من شركة

Dade Behring –Germany. Dimension xpanTM Clinical Chemistry

System Operator's Guide

(2) جهاز طرد مركزي Hettich Universal II من شركة Tafesa Hannover,

West Germany

2-6- التحاليل و القياسات المستخدمة.

2-6-1- التحاليل الكيميائية.

2-6-1-1- تعيين كاتيونات العناصر.

تعيين كاتيونات العناصر في المحاليل المحضرة باستخدام معايرات EDTA الرجعية (back titration), و ذلك بأخذ حجم معين من محلول الأيون ثم يضاف إليه حوالي (2g) من الهكسامين Hexamine ثم يضاف حجم معين من محلول EDTA (0.01M), يضاف دليل زيلينول البرتقالي Xylenol-orange ثم يعاير المحلول باستخدام محلول كبريتات الزنك (0.01M). كما تم تعيين نسبة الأيون في بعض المتراكبات بطريقة الحرق التام (Pyrolysis) وذلك بحرق وزن معين من المتراكب في فرن 1000°C .

2-6-1-2- التحاليل الدقيقة للكربون _ الهيدروجين _ النيتروجين.

هذه التحاليل أجريت في مركز التحاليل الدقيقة _ جامعة القاهرة بجمهورية مصر العربية .

2-6-2- القياسات الفيزيائية.

أجريت معظم القياسات بمركز التحاليل الدقيقة التابع لكلية العلوم _ جامعة القاهرة.

2-6-2-1- أطياف الأشعة تحت الحمراء IR.

FT-IR 1650 Pekin Eimer Spectrophotometer باستخدام أقراص KBr .

2-2-6-2- الأطياف الإلكترونية Electronic spectra.

– باستخدام جهاز UV-1601 UV-VIS Spectrophotometer SHIMADZU بكلية التربية بجدة –

المملكة العربية السعودية . وقد تم تحضير المحاليل لقياس هذا الطيف كما يلي :

1- يذاب وزن معلوم من الليجنات العضوية في DMF ليعطي محلول تركيزه $(10^{-4} M$

$1x)$ ويقاس له الطيف في منطقة UV .

2- يتم إذابة المتراكب الصلب في DMF للحصول على أعلى تركيز لقياس الامتصاص في

منطقة UV-vis .

2-2-6-3- أطياف الرنين النووي المغناطيسي ^1H-NMR Spectra .

باستخدام جهاز Bruker 250 MHz Spectrophotometer

2-2-6-4- القياسات المغناطيسية Magnetic Measurements.

تمت قياسات القابلية المغناطيسية Magnetic susceptibility عند درجة حرارة الغرفة على

طريقة جوي باستخدام ميزان MLI, Johnson Matthey Alfa Products, Cambridge, U.K. وتمت

معايرة الجهاز باستخدام $HgCo(NSC)_4$ وصححت القيم من ثوابت بسكال (كلية التربية –

جامعة عين شمس).

وقد تم قياس القابلية المغناطيسية للمتراكبات في الحالة الصلبة باستخدام أنويه في

البورسلينات borosilicate وقد حسبت القابلية المغناطيسية الجرامية χ_g من المعادلة :

$$\chi_g = 1.039 \frac{1}{10^9} (R-R^0) w$$

1 هي طول عمود المادة في الأنبوبة cm.

w هي وزن المادة بالجرام g .

R^0 الديامغناطيسية للأنبوبة فارغة.

R هي الفيض المغناطيسي للأنبوبة + المادة.

ويحسب العزم المغناطيسي μ_{eff} من المعادلة:

$$\mu_{eff} = 2.83 (\chi^{corr} \cdot T)^{1/2}$$

χ^{corr} هي القابلية المغناطيسية المصححة من الديامغناطيسية χ^{dia} والوزن الجزئي

χ_{moles}

$$\chi^{corr} = \chi_{mol} - \chi^{dia}$$

T هي درجة الحرارة المطلقة وقت إجراء التجربة.

باستخدام

2-6-2-5- التحليل الحراري Thermal analysis

جهاز Shimazu TGA-50 وتمت القياسات تحت النيتروجين بمعدل 20 درجة مئوية لكل

دقيقة 20°C/min بجامعة القاهرة.

2-6-2-6- قياسات معايرات الأس الهيدروجيني pH-metric titrations

تمت قياسات معايرات الأس الهيدروجيني باستخدام جهاز

WTW SERIES- inolab pH-730 مزود بقطب مزدوج كما استخدمت محاليل منظمة

BDH لمعايرة الجهاز (pH = 4, pH = 7, pH = 9) . وأجريت القياسات عند درجات

حرارة مختلفة في خلية زجاجية مزدوجة باستخدام حمام مائي circular water bath.

أجريت جميع المعايرات على 30 ml من محلول

1,4-dioxan-water 75 % (v/v) عند درجات حرارة (25 , 30 , 35°C) . أجريت

القياسات في كلية التربية – جدة – المملكة العربية السعودية.

7-2-6-2- Electrical molar conductance قياس التوصيل الكهربائي المولاري

أجريت القياسات باستخدام جهاز **WTW. D8120 Weilheim** عند درجة حرارة الغرفة .

أجريت الدراسات في كلية التربية – جدة – المملكة العربية السعودية . ويتم قياس التوصيل

المولاري لمترابكات العناصر التي تم تحضيرها وذلك بإذابة وزن معلوم من المترابك

الصلب ليعطي محلول $10 \times M^{-3}$ في مذيب DMF .

8-2-6-2- قياسي درجة الانصهار **Melting point** .قيست

درجة الانصهار باستخدام جهاز قياس درجة الانصهار **Electro thermal 1900** . أجريت

الدراسات في كلية التربية – جدة – المملكة العربية السعودية .

