

## اصطناع وتوصيف ودراسة الخواص التحليلية لمركب (N,N) بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين 6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد

مريم عاشور\* د.فاروق قنديل\*\* د.عبد القادر الأزرق\*\*

### الملخص

تم اصطناع مركب (N,N) بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) الذي أبدى خواصاً تحليلية ذات أهمية تطبيقية؛ لاستخدامه كاشفاً لتحديد الأيونات المعدنية بالطريقة الطيفية الضوئية.

كما أظهر المركب (N,N) بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) صفات المشعرات الحمضية-الأساسية، حيث يتمتع المركب المحضر بلون أصفر في الأوساط القاعدية القوية ويتحول إلى عديم لون عند  $pH \geq 7.22$ ؛ لذا من الممكن استخدامه كمشعر في معايرات التعديل. كما تم تحديد ثابت التآين الـ  $pK_a$  للمركب بطريقتين (حسابية وبيانية) كان يساوي إلى  $(pK_{a1} = 6.93 \pm 0.273)$  ( $0.077$ )  $(pK_{a2} = 9.63 \pm 0.077)$  في محاليل (10%) دي ميثيل فورم أميد-ماء.

استخدم المركب كلاقط عضوي في تشكيل معقدات ملونة مع الأيونات المعدنية. حيث درس المعقد المتشكل مع أيونات النحاس  $Cu^{+2}$  بالطرائق الطيفية اللونية فكانت امتصاصية المعقد الأصفر أعظمية عند  $\lambda_{max} = 425$  عند مجال من قيم الـ  $pH$  وتبين أن المعقد ثابت في مجال

\* طالبة دكتوراه-قسم الكيمياء - كلية العلوم- جامعة دمشق- سورية.

\*\* أستاذ-قسم الكيمياء - كلية العلوم- جامعة دمشق- سورية.

من قيم الـ pH (4-6)، وحُدّد معامل الامتصاصية الجزيئية للمعقد الناتج عند طول موجة الامتصاص الاعظمي وكانت قيمته تساوي ( $194251 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )، تمّ تحديد نسبة ارتباط المعقد المتشكل بطريقة التغيرات المستمرة، والنسبة الجزيئية وطريقة تحديد الميل فكانت النسبة بين الكاشف والأيون (3M:2L) وكان المجال الخطي للتركيز وفقاً لقانون لامبرت - بيير خطأً ضمن المجال 5.58-14.88 ppm، وحساسية ساندل  $0.01195 \mu\text{g cm}^{-2}$  كما تم حساب لوغاريتم ثابت تشكّل المعقد ويساوي  $\log \bar{\beta} = 7.207 \pm 0.302$ .

**الكلمات المفتاحية:** (N,N) بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-مethyl بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد)، تشكيل معقد، الطريقة الطيفية الضوئية، أيون النحاس.

## Synthesis And Characterization of N,N-Bis(2,4Dihydroxy) -1-Methylbenzylidene)Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide And Studying Its Analytical Properties

M. Ashour\* Dr .Farouk Kandil\*\* Dr. Abdulkdir alazrak\*\*

### Abstract

In This research the compound (N, N-Bis (2,4Dihydroxy) -1-Methylbenzylidene) Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide ) was synthesized, That showed analytical properties of application importance; as analytical reagent for determination of metal ions by spectrophotometric methods. the compound (N, N-Bis (2,4 Dihydroxy) -1-Methylbenzylidene) Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide ) was showed Characteristics of acid-basic indecator. The prepared compound has a yellow color in strong alkaline media and turns colorless at  $\text{pH} \geq 7.22$ ; So it can be used as a indecator in adjustment titrations. The dissociation constants ( $\text{pK}_a$ ) of the compound, was determined by two methods (Calculation and graphic method), which were equal to ( $\text{pK}_{a1}=6.93 \pm 0.273$ ) ( $\text{pK}_{a2}=9.63 \pm 0.077$ ) respectively in (10%) dimethylformamide-water solutions.

The compound has been used as an Organic chelateing to form colored complexes with metal ions. Where the complex formed with copper ions  $\text{Cu}^{+2}$  was studied by spectrophotometric methods, so the yellow complex had a maximum absorbance at ( $\lambda_{\text{max}} = 425$ ) at a range of pH values, and it was found that the complex was stable in a range of pH values ( $\text{pH} = 4-6$ ), and the molar extinction coefficient for this resulting complex was determined at the wavelength of the maximum absorption and its value was equal to ( $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 19425 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), mole Ratio and slop ratio. The ion reactive ratio (ion:

---

\* Ph. D., Student, Department of chemistry, Faculty of science, Damascus University, Syria.

\*\* Ph. D., Department of chemistry, Faculty of science, Damascus University, Syria

reagent) were (3M:2L), Lambert - Beer's law was obeyed in the concentration rang of 5.58-14.88 ppm, and Sandel's sensitivity is ( $0.01195 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), and the logarithm of the complex formation constant is calculated and equal to ( $\log \bar{\beta} = 7.207 \pm 0.302$ ).

**Key words:** (N, N-Bis (2,4 Dihydroxy) -1-Methylbenzylidene) Pyridine-2,6 Dicarbohydrazide, complex formation, spectrophotometric method, copper ion.

**1-المقدمة**

تعود أهمية أسس شيف إلى وجود زمرة اليمين (-CH=N-) التي يعود إليها تعدد الخصائص الالكترونية والفراغية وتعدد استخدامات مركبات أسس شيف، حيث تتمتع بأهمية حيوية كبيرة بالإضافة إلى أنها تتمتع بقدرة كبيرة على تشكيل المعقدات مع المعادن الانتقالية. حظيت معقدات أسس شيف باهتمام كبير؛ وذلك لأن المركبات المصطنعة تحتوي على ذرات مانحة مثل (N و O و S)، والتي تعد مرتبطات معقدة ممتازة للكاتيونات المعدنية، وتوصل الباحثون إلى أن هذه المعقدات قابلة للتطبيق بشكل واسع في كثير من المجالات التحليلية والحيوية (كمضادات بكتيرية وفطرية)[1].

استخدمت أسس شيف بشكل واسع تحليلياً ككواشف مع الأيونات المعدنية[2] [3]، حيث حُصرت ووصفت المعقدات المتشكلة من تفاعل (2-أمينو-4-هيدرازين-6-ميثيل بيريميدين مع أورثو هيدروكسي الاسيتوفنون) مع معدن الزنك وثنائي أكسيد اليورانيوم [4]، كما أُجري توصيف لمعقد 2-هيدروكسي اسيتوفنون ثيوسيمي كاربازيد مع معدن النيكل  $Ni^{2+}$  بالطرق الطيفية [5]، كما دُرست معقدات 2،4 دي هيدروكسي الاسيتوفنون ثيو سيمي كاربازون مع الكوبالت والنحاس Cu(I),Co(II) فكانت استكيومترية التفاعل 1:1 عند طول موجة  $\lambda_{max}=590$  للنحاس و  $\lambda_{max}=390$  للكوبالت وحد كشف 0.0244-2.4 mg للكوبالت [6] . واستخدم معقد N.N ببس (2،4- دي هيدروكسي الاسيتوفنون) 6،2 بيريدين دي كاربوهدرازيد لتعيين النحاس بحد كشف  $3.11 \times 10^{-5}$  M [7] .

في الأونة الأخيرة؛ اهتم عدد كبير من الباحثين بدراسة الخواص الحيوية والدوائية للمعقدات المعدنية التي أساسها أسس شيف فأبدت المعقدات الناتجة من تعقيد مرتبطة سيمي كاربازون حمض بيروفيك مع كل من مركبات (اسيتوفنون سيمي كاربازون واسيتون سيمي كاربازون وأورثو هيدروكسي اسيتوفنون سيمي كاربازون والبنز ألدهيد سيمي كاربازون) مع معدن الحديد الثلاثي أهمية حيوية كمضاد بكتيري؛ وذلك بسبب الخصائص الحيوية للسيمي كاربازيد والتي تتعلق بتنسيق الأيون المعدني[8]. كما تكمن التطبيقات الأخرى المهمة لأسس شيف في تشكيل

أغشية تستخدم في تطوير الكترود انتقائي عن طريق تشكيل بوليمر عشائي محضر من معقد ساليسيل سيمي كاربازيد مع كاتيون الزنك حيث وصل حد الكشف إلى  $3.10 \times 10^{-9}$  M في مجال تركيز  $10^{-8}$  -  $10^{-2}$  M ومجال pH بين 2-10.5 [9]. من هنا كان هدف البحث اصطناع مشتقات لمركب 2,6 بيريدين دي كاربوهيدرازيد، بغية الحصول على مركبات تحتوي زمرة الأزوميتين وحلقة الاسيتوفنون.

## 2-الهدف والأهمية:

يهدف هذا البحث إلى اصطناع مركب (N,N) بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) وتوصيفه بالطرائق الطيفية كمطيافية FT-IR وتقنية LC-MS لتعيين الكتلة الجزيئية للمركب  $M_w$  وتحديد بعض الخواص الفيزيائية، كما درست الخواص التحليلية لهذا المركب بهدف استخدامه كمسعر لتحديد الايونات المعدنية طيفياً عن طريق تشكيل معقد ومن ثم قياس امتصاصية المعقد الملون في المجال الطيفي المرئي، ودراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل.

## 3-مواد البحث والأجهزة المستخدمة:

كافة المواد المستخدمة في عملية اصطناع المركب المحضر ذات درجة عالية من النقاوة، من شركة Aldrich، Merck، Sigma، ونترات النحاس المائية بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة Hanover وهيدروكسيد الصوديوم من شركة Avonchem، حمض كلور الماء من شركة SCP. أستخدم في هذا البحث الأجهزة والأدوات المخبرية الآتية:

- جهاز مطيافية ماتحت الأحمر نموذج (FT-IR Spectroscopy) (Jasco- 300E) المتوفر في قسم الكيمياء بكلية العلوم جامعة دمشق .
- وجهاز التحليل الكتلي (shimadzu Agilent Technologies MS 5975C)
- جهاز طيفي ضوئي كوري الصنع من إنتاج شركة OPTIZEN نموذج UV 3220
- مقياس pH (Mi 180 Bench Meter) رقمي إنتاج شركة Sartorius 11
- ميزان الكتروني بدقة 0.001 نموذج Sartorius 11
- خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان أمريكي من شركة THERMOMET نوع TM19-D
- أدوات زجاجية متنوعة (دوارق حجمية-بياسر-أنابيب اختبار)

#### 4-القسم العملي:

##### 1. طريقة العمل:

تم اصطناع المركب N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) على مرحلتين حسب الطريقة الموصوفة:

##### أولاً: تحضير بيريدين - 6.2 -ثنائي كاربوهيدرازيد (I) :

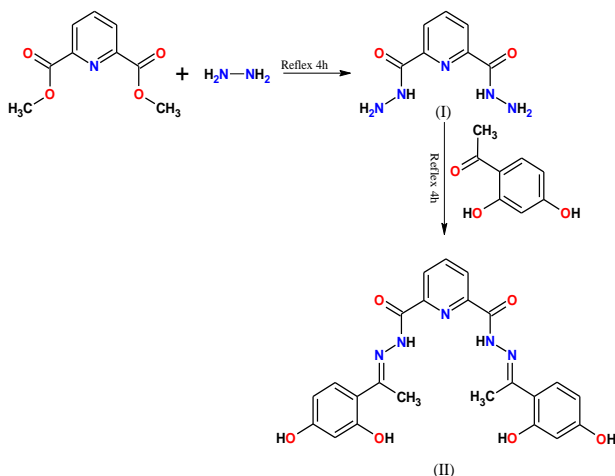
■ قُطِر مزيج من دي ميتيل بيريدين 6,2 دي كاربوكسيلات (1.95g,10mmol) تقطيراً مرتدّاً مع 4ml من محلول الهيدرازين (98%) في الإيتانول مدة 4 ساعات. ثم أضيف إلى المزيج ماء بارد، تُرك بعدها مزيج التفاعل لمدة 8 ساعات في الثلاجة، فتشكل منتج ذو لون أبيض ثم رشح المنتج وغسل عدة مرات بالماء البارد، جُفّف بعدها وقيست درجة الانصهار ( $292^{\circ}\text{C}$ -290 m.p=) وحسب المردود فكان (84.7%).

ثانياً: اصطناع N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين

##### دي كاربوهيدرازيد)(II):

■ أضيف إلى محلول ثنائي الهيدرازيد (بيريدين - 6.2 -ثنائي كاربوهيدرازيد) (0.195g,1mmol) في 20ml دي ميثيل فورم أميد محلول من 2,4-دي هيدروكسي الاسيتوفنون (2mmol, ) 0.304g سُخِن المزيج تسخيناً مرتدّاً مدة 4 ساعات. بعد انتهاء التفاعل برد المزيج إلى درجة حرارة الغرفة، ثم أضيف إليه 300ml من الماء المقطر فتشكل راسب أصفر ترك في الماء البارد لمدة ساعة.

■ رُشِحَ وغُسل بالماء المقطر عدّة مرات ثم جُفّف في الهواء ثم في المجفف عند الدرجة  $40^{\circ}\text{C}$  حيث تشكلت بلورات ذات لون أصفر، قيسست درجة انصهارها فكانت تساوي ( $292^{\circ}\text{C}$ -290 m.p=) مردود التفاعل (76%).



الشكل (1) مخطط اصطناع مركب N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين  
6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد (II) .

حُضرت محاليل من هيدروكسيد الصوديوم وحمض كلور الماء بتركيز أولية 0.1M، ومنها تم تحضير محاليل أكثر تمديداً لضبط قيم الـ pH .  
حُضِر محلول أولي من الكاشف (C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>) بتركيز 1×10<sup>-3</sup>M وذلك بإذابة 0.0463g في 100ml من DMF.  
حُضِر محلول أولي من نترات النحاس Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2.5 H<sub>2</sub>O تركيزه 10<sup>-3</sup> M بإذابة 0.232 g في 1L من الماء وتم تحضير المحاليل المطلوبة بالتمديد.

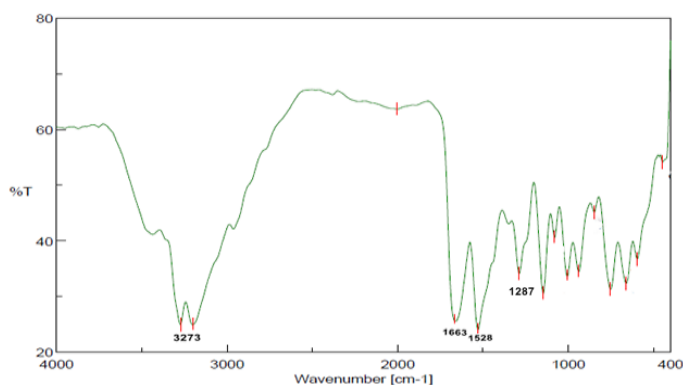
▪ **محلول وقاء بريتنوني:** حُضِر محلول يحتوي كلاً من حمض الخل وحمض الفسفور وحمض البور تركيز كل منها 0.1M أُضيف إلى 30ml من المزيج محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 2M حتى الوصول إلى قيمة pH المطلوبة، ثم مُدِد المحلول حتى 100ml بالماء المقطر.



▪ **محلول وقاء خلالي:** حضر محلول من الوقاء بقيمة pH تساوي 5 وذلك بإضافة 1ml من محلول حمض الخل المركز إلى 2.469g من خلات الصوديوم، ثم مُدِد المحلول إلى 500 ml بالماء المقطر.

### 5-النتائج والمناقشة:

**5-1-توصيف المركب 6,2-بيريدين دي كاربوهيدرازيد 2,6-Pyridinedicarbohydrazide:** المركب عبارة عن بلورات بيضاء إبرية الشكل تنحل في DMF ساخن ولا تنحل في خلات الايتيل ولا الكلوروفورم ولا الايتانول ولا الهكسان، عُينت درجة انصهاره 290-292 °C .  $R_f=0.3$ ،(84.7%)،  $m.p=$  وُصِف المركب (I) بمطيافية ما تحت الأحمر (IR) الشكل (2) تبين من الشكل ظهور عصابة جديدة هي عصابة زمرة الأمين واختفاء زمرة الميثيل، حيث دلّ وجود عصابة امتصاص عند  $(3273\text{Cm}^{-1})$  إلى وجود زمرة  $(-\text{NH}_2)$  وعصابة امتصاص حادة عند المجال  $(1663\text{Cm}^{-1})$  تُنسب لاهتزازات الرابطة  $(\text{NH}-\text{C}=\text{O})$ . بالإضافة لظهور عصابة جديدة عند  $(1528\text{Cm}^{-1})$  تعود إلى اهتزاز انحناء الرابطة  $(\text{NH}-)$ ، كما تنسب عصابة الامتصاص في المجال  $(1287\text{Cm}^{-1})$  للرابطة  $(\text{C}-\text{N})$ .

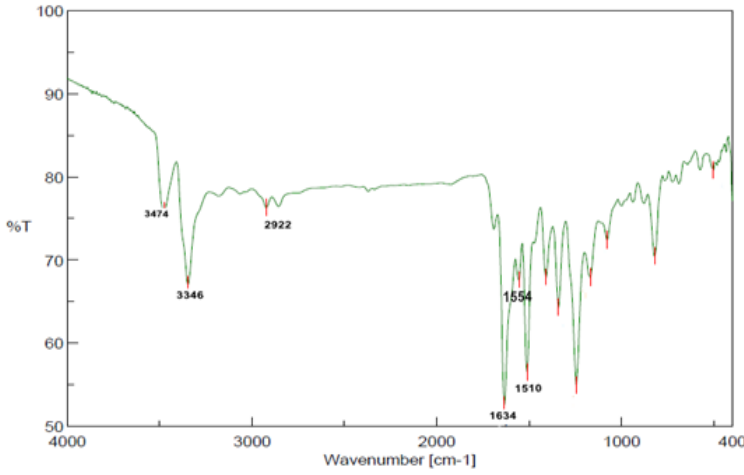


الشكل (2) طيف ما تحت الأحمر للمركب (I)

**5-2-توصيف المركب N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين 6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد (II).**

تم الحصول على المركب (II) بشكل بلورات صفراء تتحلل في دي ميثيل سلفوكسيد DMSO و DMF ولا تتحلل في الايتانول والميتانول و البنزن و الكلوروفورم. وعُيِّنت درجة انصهاره فكانت تساوي (mp: 290-292°C) كما حُسب المردود (76%).

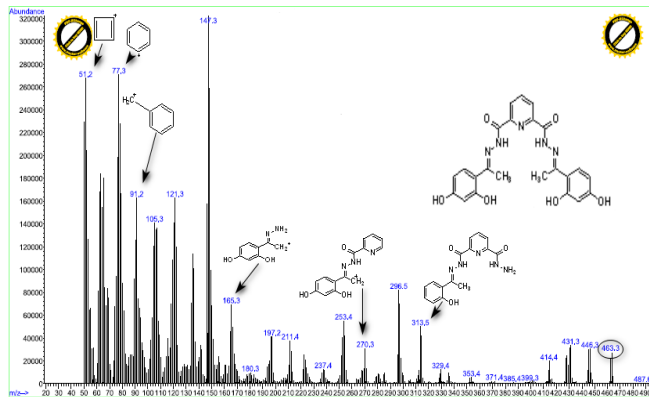
وُصِف المركب (II) باستخدام مطيافية ماتحت الاحمر الشكل (3) حيث تم التأكد من ظهور عصابات جديدة وهي عصابة الزمرة الإيمينية (C=N) في المجال (1554 $\text{Cm}^{-1}$ )، إضافة إلى ظهور عصابات مميزة مثل عصابة زمرة (OH) في المجال (3474 $\text{Cm}^{-1}$ ) وعصابة امتصاص قوية عند (3346 $\text{Cm}^{-1}$ ) تعود لاهتزاز امتطاط الرابطة (NH)، وعصابتين امتصاص ضعيفتان عند (2922 $\text{Cm}^{-1}$ ) تعود لاهتزازات امتطاط الرابطة (-CH) الأليفاتية كما تُنسب عصابة الامتصاص الحادة عند المجال (1634 $\text{Cm}^{-1}$ ) لاهتزازات الرابطة (NH) أميد.



الشكل (3) طيف ما تحت الأحمر N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين) 6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد (II).

كما أكدت مطيافية الكتلة الشكل (4) للمركب N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين) 6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد (II) ظهور قمة عند (463.3) موافقة للصيغة

المقترحة ( $C_{23}H_{21}N_5O_6$ ) والتي توافق الكتلة الجزيئية للمركب  $M_w=463$ ، وسلسلة من الشظايا تعود إلى تشظية المركب موضحة في الشكل (4).

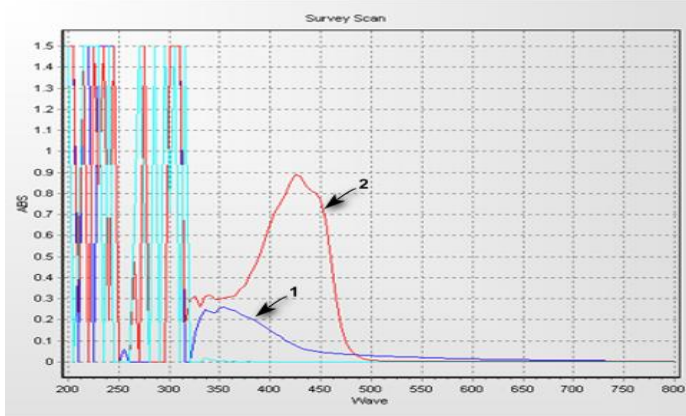


الشكل (4) طيف الكتلة للمركب N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين

6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد (II)

3-5-دراسة الخواص التحليلية لمركب N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد).

درست الطيوف الالكترونية للمركب في المجالين فوق البنفسجي والمرئي عند قيم مختلفة لـ pH، وأظهر طيف UV-VIS وجود عصابتي امتصاص أعظميتين للمركب المحضر في محاليل (DMF) الأولى في الوسط الحمضي  $pH \leq 7.22$  وكانت عند طول موجة  $\lambda_{max} = 350nm$  الطيف (1)، وكان محلوله شفاف (عديم اللون) في الوسط الحامضي. بينما تميزت محاليل الكاشف في الوسط الأساسي بلون أصفر وبقيمة امتصاص أعظمي عند طول الموجة  $425 nm$   $\lambda_{max} =$  الطيف (2)، كما هو موضح في الشكل (5).



الشكل (5): الطيوف الالكترونية للكاشف عند قيم مختلفة من الـ pH وتركيز الكاشف  $pH=(2; 12)$ ,  $l=1cm$  و  $2.10^{-5} M$

تمّ تعيين ثابت التأين المركب N,N بيس [2،4-دي هيدروكسي-1-مethyl بنزليدين] 2،6 بيريدين دي كاربوهيدرازيد في محاليل (10%) دي ميثيل فورم أميد-ماء بعد أن تم ضبط قيم الـ pH باستخدام محاليل قياسية من NaOH و HCL. وتم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام جهاز قياس الحموضة pH meter. وحسب ثابت التأين للمركب بطريقتين: الطريقة الحسابية: حُسبت قيم الـ  $pK_{HR}$  من العلاقة التالية:

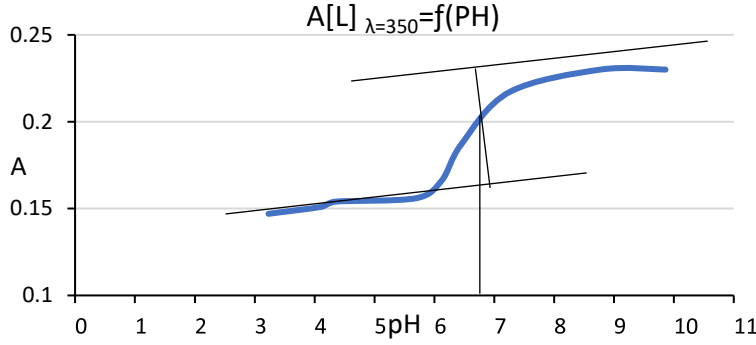
$$pH = pK_{HR} + \log \frac{A_{MIX} - A_{HR}}{A_{R} - A_{MIX}} \dots\dots\dots(1)$$

حيث أنّ  $K_{HR}$  تمثل ثابت التأين، و  $A_{MIX}$  تُمثّل الامتصاصية الضوئية للكاشف عند قيم الـ pH يكون عندها لونه مزيج ما بين لوني الشكل الأيوني والجزئي،  $A_{R}$  تُمثّل الامتصاصية الضوئية للكاشف بشكله الأيوني،  $A_{HR}$  تُمثّل الامتصاصية الضوئية للكاشف بشكله الجزئي،  $[H^+]$  تمثل تركيز ايونات الهيدروجين عند كل قياس. وكان متوسط قيم الـ  $pka$  المحسوبة بهذه الطريقة ( $pka_1=6.93 \pm 0.273$ ) و ( $pKa_2=9.63 \pm 0.077$ )

#### الطريقة البيانية:

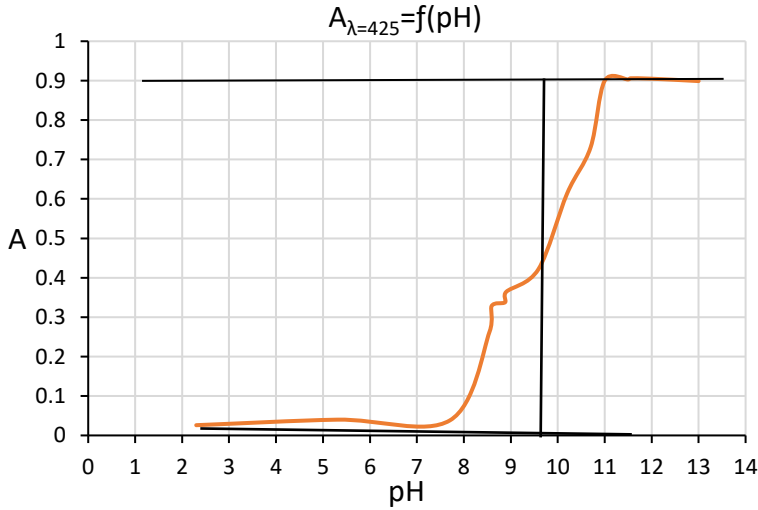
دُرست تغيرات الامتصاصية الضوئية لمحاليل المركب في (DMF بنسبة 10%) بدلالة تغيرات قيم الـ pH عند طولي الموجة ( $\lambda_{max}=350nm$ ,  $\lambda_{max}=425nm$ )، ثم رسمت الخطوط

البيانية كما هو واضح في الشكلين (6-7)، ومن هذين الشكلين تم تعيين ثابت التأين بيانياً وكانت قيم ثوابت التأين باستخدام الطريقة البيانية على التوالي ( $pK_{a2}= 9.87$ ،  $pK_{a1}=6.5$ ) وهي متقاربة جداً كما هو مبين.



الشكل(6): تغيرات امتصاصية الكاشف المحضر بتركيز  $C(L)=2.10^{-5} M$  بدلالة قيم الـ pH =1.0cm

ا، عند  $\lambda_{max}= 350nm$



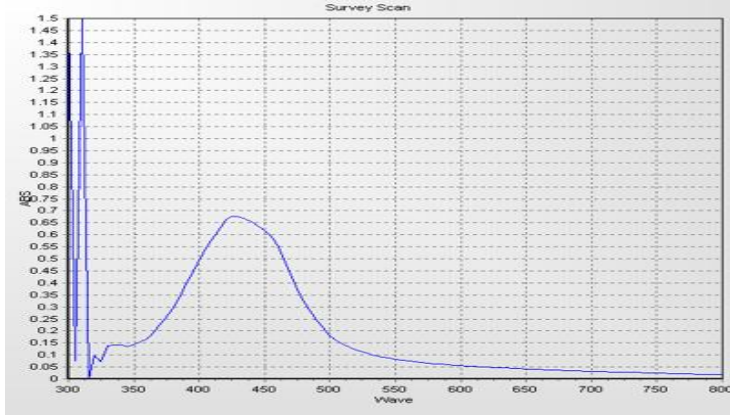
الشكل (7): تغيرات امتصاصية الكاشف المحضر بتركيز  $C_L=2.10^{-5} M$  بدلالة قيم الـ pH

ا، عند  $\lambda_{max}= 425nm$

## 5-4-دراسة معقد أيونات النحاس الثنائي مع مركب (N,N) بيس [4,2]-دي

هيدروكسي)-1-متيل بنزليدين) 6,2 بيريدين دي كاربوهدرازيد) طيفياً:

خُضر المعقد بأخذ 1ml من الكاشف بتركيز  $1 \times 10^{-3} M$  إلى دورق حجمي سعة 25ml ثم أُضيف 1ml من محلول الأيون بتركيز  $1 \times 10^{-3} M$ ، وأُكمل الحجم حتى العلامة بالماء المقطر، سُحب طيف المعقد المتشكل في المجال المرئي حيث أظهر طيف الامتصاص لهذا المعقد قمة امتصاص أعظمية عند  $\lambda_{max} = 425 \text{ nm}$  وبثابت امتصاصي جزئي يساوي  $(\epsilon_{\lambda_{max}} = 19425 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$ . كما هو مبين في الشكل (8).

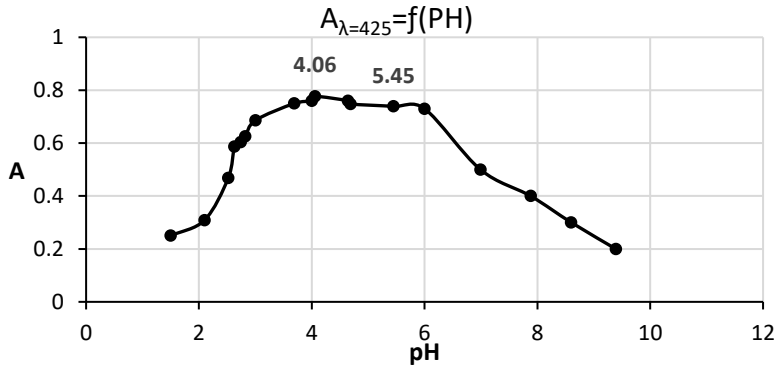


الشكل (8): المسح الطيفي للمعقد المتشكل  $L-Cu^{+2}$  ضمن المجال 300-800 nm ،  $[L]=2 \times 10^{-5} M$  ،  $[Cu^{+2}] = 2 \times 10^{-5} M$  ،  $l=1.0 \text{ cm}$  ، القوة الأيونية = 0.1M.

خُدد مجال الـ pH المثالي الذي يتشكل عنده المعقد من العلاقة التالية:

$A=f(\text{PH})$  عند  $(\lambda_{max}=425 \text{ nm})$ ، إذ أن A تمثل امتصاصية المعقد المحضر من إضافة 1ml من محلول الكاشف تركيزه  $(1 \cdot 10^{-3} M)$  إلى 1ml من أيونات النحاس المأخوذة من محلول أولي نترات النحاس تركيزه  $(1 \cdot 10^{-3} M)$  وترك المزيج لمدة 5 دقائق، تمت مجانسة المحلول بالخض بشكل جيد، وبعد أن ضُبط pH المحلول باستخدام محاليل قياسية من NaOH و HCl تم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول تم تحضيره باستخدام جهاز مقياس درجة الحموضة الـ pH meter، ثم قيس امتصاصية المحاليل المحضرة

وبرسم العلاقة بين امتصاصية المعقد وقيم الـ pH عند ( $\lambda_{\max}=425\text{nm}$ ) كما هو مبين في الشكل (9).



الشكل (9): العلاقة بين امتصاصية المعقد و PH الوسط  $[Cu^{+2}] = 4 \times 10^{-5} M$  و  $[L] = 4 \times 10^{-5} M$  ،  $\lambda = 425 \text{ nm}$ .

يُلاحظ من الشكل أن المعقد يبدأ بالتشكل عند القيمة  $\text{pH} = 2.63$  ويزداد تشكله بازدياد قيمة الـ pH حتى  $\text{pH} > 3.69$ ، حتى تثبت امتصاصية المعقد، وتبين أن القيمة العظمى لامتصاصية المعقد كانت في المجال بين  $\text{pH} = (4-6)$  ومن ثم اخترنا  $\text{pH} = 5$  كقيمة مثلى لتشكيل المعقد في الدراسات اللاحقة. وبالتالي تم العمل ضمن مجال لقيم من الـ pH تتراوح ما بين  $\text{pH} = (4-6)$  لتعيين الثوابت الأخرى المتعلقة بالمعقدات.

#### 4.5 الشروط المثلى لتشكيل المعقد:

دُرست الشروط اللازمة لتشكيل المعقد ولتحقيق ذلك أُجريت الدراسات الآتية:

##### 1.4.5 نوع المحلول الواقي المستخدم:

دُرست تأثير المحاليل الواقية الآتية: الوقاء البريتوني، والوقاء الخلاتي على تشكيل المعقد-L  $Cu^{+2}$  من خلال قراءة امتصاصية المعقد عند طول موجة الامتصاص الأعظمي  $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$  فوجدنا أن النتائج تكون متقاربة. ولكن يكمن الفرق بينهما في سرعة تشكل المعقد؛

حيث تبين باستخدام محلول الوقاء الخلاتي أنه يتشكل المعقد بسرعة أكبر لذلك اعتمد في الدراسات اللاحقة.

#### 2.4.5 تأثير ترتيب الإضافات على امتصاصية المعقد:

إن لتسلسل ترتيب الإضافات أثناء تشكيل المعقد تأثيراً بالغاً على الامتصاصية الضوئية للمعقد المتشكل، ولدراسة تأثير هذا الترتيب حُضر المعقد السابق في دوارق تحتوي على تراكيز معينة من الكاشف والمحل والأيون وغير ترتيب الإضافات، فُوجد أن التسلسل الأنسب للإضافات يبدأ بوضع الكاشف أولاً ثم الأيون ثم المحلول الموقى وأخيراً التمديد بالماء إلى الحجم المطلوب. وهذا التسلسل يزيد من سرعة تشكل المعقد المدروس لذلك تم اعتماد الإضافات على الشكل التالي: (كاشف-أيون معدني-محلول موقى) في تحضير المعقد في كل الدراسات التي أجريت عليه لاحقاً. ويبين الجدول (7) علاقة الامتصاصية الضوئية للمعقد المتشكل بتغيير ترتيب الإضافات.

الجدول رقم (7): العلاقة بين الامتصاصية الضوئية للمعقد وبغير ترتيب الإضافات  $[L]=4*10^{-5}M$

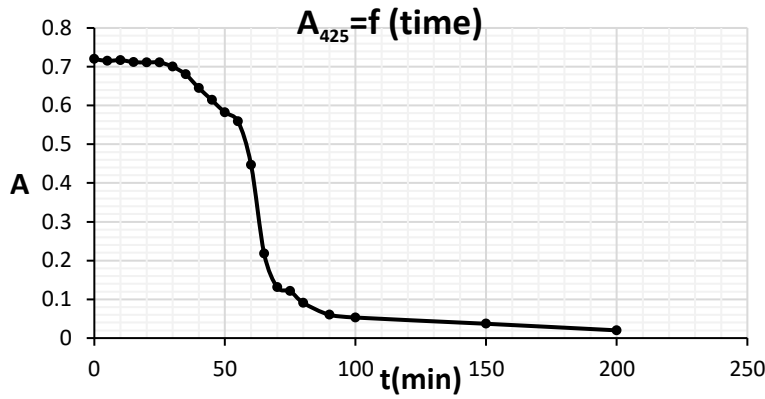
$[Cu^{+2}]=4*10^{-5}M, pH=5, \lambda_{max}=425nm, ^5M$

الامتصاصية	تسلسل الإضافات	ترقيم
0.745	الكاشف + الأيون + وافي الخلات	1
0.562	الأيون + الكاشف + وافي الخلات	2
0.384	الكاشف + وافي الخلات + الأيون	3

#### 3.4.5 تأثير الزمن على ثباتية تشكل المعقد:

إن للزمن تأثير مهم على امتصاصية المعقد ومقدار تشكل ومدة ثباته ولدراسة تأثير الزمن على امتصاصية المعقد المتشكل بين الكاشف والنحاس (II) تم تحضير المعقد السابق بمزج الكاشف ثم الأيون المعدني ثم المحلول الموقى ثم الانتظار لمدة 5 دقائق ثم ممدد المحلول بالماء المقطر وقيست الامتصاصية الضوئية للمعقد مع مرور الزمن ورسمت العلاقة بين الامتصاصية الضوئية والزمن مقدراً بالدقيقة كما هو موضح في الشكل (10).





الشكل (10): علاقة الامتصاصية الضوئية للمعقد N,N ببيس [4,2- دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) مع أيونات النحاس الثنائي بالزمن .  $\lambda_{max}=425nm$ ,  $PH=5$ ,  $[Cu^{+2}] = 4.10^{-2} M$ ,  $[L]=4.10^{-2} M$ ,

يُلاحظ من الشكل (10) أن الامتصاصية تبقى ثابتة حتى 30min وتبدأ بعدها بالتناقص. لقد وضعت الشروط المثلى لتشكيل معقد N, N, N ببيس [4,2- دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) مع أيونات النحاس الثنائي في الجدول (8) بناءً على النتائج التي تم الحصول عليها تجريبياً.

الجدول (8): الشروط المثلى لتشكيل N,N ببيس [4,2- دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) مع أيونات النحاس الثنائي.

النوع/القيمة	الشروط المثلى
425 nm	طول موجة الامتصاص الاعظمي
المحلول المنظم الخلطي	الوقاء المستخدم
pH=4-6	PH المثلى لتشكيل المعقد
الكاشف + الأيون + وافي الخلات	ترتيب الإضافات
30 min	زمن ثبات المعقد

**4.4.5 تعيين استكيومترية المعقد المتشكل Cu- ligand**

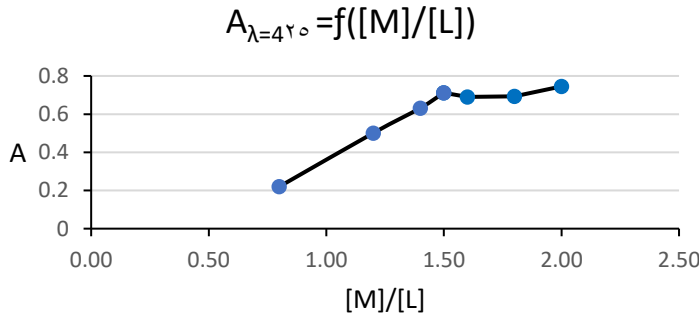
من أجل تحديد نسبة الارتباط بين كاتيون  $Cu^{+2}$  وكاشف N,N بيس [4،2] -دي هيدروكسي (1-متيل بنزليدين) 6،2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) في المعقد المتشكل طبقت الشروط المثلى السابقة الذكر وأُتبعَت الطرائق الآتية لتعيين استكيومترية المعقد [10]:

**أ-طريقة منحنى الإشباع: Molar Ratio Method**

خُصِّرت سلسلة من المحاليل يكون فيها تركيز الكاشف ثابتاً بينما يتغير فيها تركيز الأيون المعدني، قيست الامتصاصية الضوئية للمحاليل المحضرة عند الطول الموجي الموافق للطول الموجي الأعظمي للمعقد  $\lambda_{max}$ ، وبرسم العلاقة البيانية لامتصاصية المعقد بدلالة النسبة المولية لتركيز الأيون المعدني على تركيز المرتبطة نحصل على العلاقة التالية:

$$A = f\left(\frac{[M]}{[L]}\right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

يتغير ميل هذه العلاقة الخطية بتغير تركيب المعقد المتشكل، وبالتالي نحصل على خط مستقيم يتزايد طردياً مع زيادة النسبة  $[M]/[L]$ ، ثم ينكسر عند تلك النقطة التي تتوافق مع المعقدات المتشكلة في المحاليل المدروسة. لتحديد نسبة الارتباط تُرسم العلاقة بين الكسر المولي والامتصاصية كما موضح في الشكل (11).

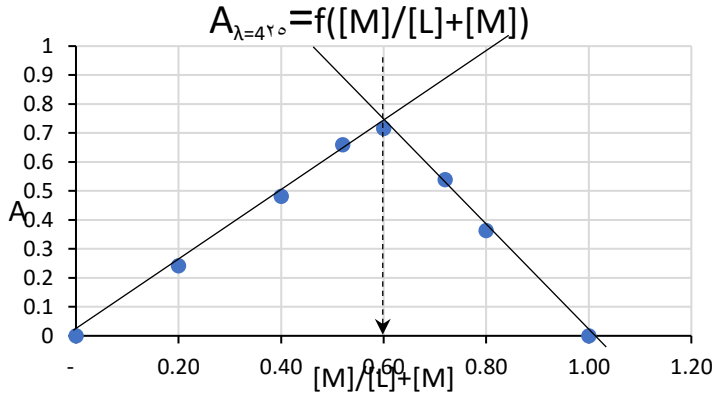


الشكل (11): تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد بدلالة النسب المولية  $[M]/[L]$ ،  $[L]=4 \times 10^{-4}$  M،  $PH=5$ ،  $\lambda=425$  nm،  $I=1.0$  cm،  $[L]=6 \times 10^{-3}$

## ب- طريقة التغيرات المستمرة (الطريقة الازيومولية) Continuous Variation

## :Method

تعتمد هذه الطريقة على تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد عند طول الموجة الأعظمي لسلسلة من محاليل المعقد المدروس والتي قيم PH لها ثابتة بحيث يتغير فيها تركيز كل من الأيون المعدني والمرتبطة على أن يبقى تركيزهما ثابت. ويرسم المنحني البياني بين الامتصاصية والكسر المولي يعين نسبة الارتباط  $A=f([M]/[L]+[M])$  ولتحديد نسبة الارتباط رُسمت العلاقة بين الكسر المولي والامتصاصية كما موضح في الشكل (12).



الشكل (12): تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد Cu-ligand بدلالة الكسر المولي  $[M]/([M]+[L])$ ،

عند  $\text{pH}=5$ ،  $\lambda_{\text{max}}=425\text{nm}$ ،  $[M]=6*10^{-5}$ ،  $[L]=4*10^{-5}$ ،  $I=1.0\text{ cm}$ ،  $[M]/[L]+[M]=(0,0.2,0.4,0.52,0.6,0.72,0.8,1)$

ومن الشكل (12) يلاحظ أن النسبة المولية التي عندها المعقد يمتلك أعلى امتصاصية هي:

$$\frac{[M]}{[M]+[L]} = 0.6 \quad (3)$$

$$\frac{[L]}{[L]+[M]} = 0.4 \quad (4)$$

وبقسمة العلاقة (3) على العلاقة (4) نحصل على:

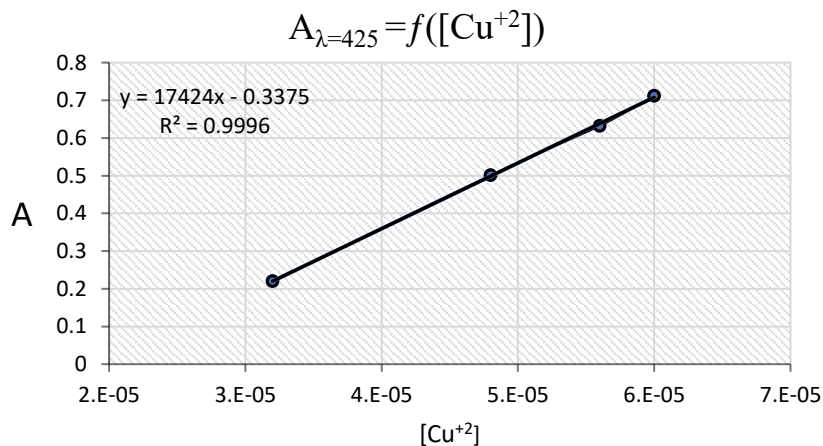
$$\frac{[M]}{[L]} = \frac{0.6}{0.4} = \frac{3}{2} \quad (5)$$

وهذا يعني أن نسبة L:M هي 2:3 أي أن صيغة المعقد من النوع  $M_3L_2$ .

### ج-نسبة الميول: Raito of Drifts Method

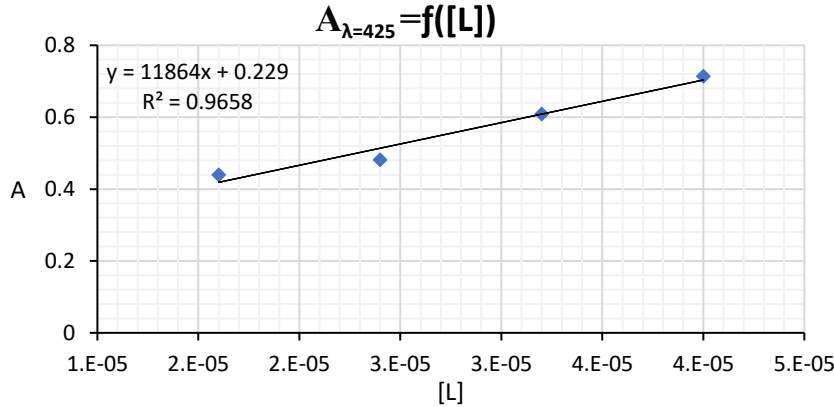
تعتمد هذه الطريقة على ما يلي:

- (1) تقاس تغيرات امتصاصية المعقد بتغيرات تراكيز الكاشف بثبات تراكيز الأيون المعدني ويوجد ميل المستقيم الناتج (n) وهو يمثل عدد مولات الكاشف المشاركة في تشكيل المعقد.
  - (2) تقاس تغيرات امتصاصية المعقد بتغيرات تراكيز الأيون المعدني بثبات تراكيز الكاشف ونوجد ميل المستقيم الناتج (m) وهو يمثل عدد مولات المادة المشاركة في تشكيل المعقد.
  - (3) إن نسبة ميلي المستقيمين السابقين (n/m) والتي تمثل نسبة الارتباط.
- ولتطبيق هذه الطريقة تم تحضير سلسلة من المحاليل يكون فيها تركيز الكاشف ثابت وتركيز أيون النحاس متزايد وأجرينا المسح الطيفي للمعقدات المتشكلة عند  $\lambda_{\max} = 425\text{nm}$  ورسمت العلاقة بين الامتصاصية وتركيز الأيون المعدني المبينة في الشكل (13):



الشكل (13): العلاقة بين الامتصاصية الضوئية للمعقد Cu- ligand وتركيز أيون النحاس (الكاشف ثابت)،  $\lambda_{\max} = 425\text{nm}$ ,  $I = 1\text{cm}$ ,  $\text{pH} = 5$ ، القوة الأيونية =  $0.1\text{M}$ .

ثم حُضرت سلسلة من المحاليل يكون فيها تركيز أيون النحاس ثابت وتركيز الكاشف متزايد وأجرى المسح الطيفي للمعقدات المتشكلة عند الطول الموجي عند  $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$  ورسمت العلاقة بين الامتصاصية وتركيز الكاشف كما هو مبين في الشكل (14):



الشكل (14): العلاقة بين الامتصاصية الضوئية للمعقد Cu-ligand وتركيز أيون النحاس،  $I=1.0\text{cm}$ ، وللحصول على نسبة الارتباط بنسب المليون:

$$n=17424$$

$$m = 11864$$

$$\frac{n}{m} = \frac{17424}{11864} = 1.46 = \frac{[M]}{[L]}$$

وبناء على ما سبق فإن نسبة الارتباط المحسوبة بطريقة نسبة الميول هي (2:3)

،  $(L:Cu^{+2})$  والتي تتوافق مع الطرق السابقة. فتكون الصيغة  $Cu_3L_2$ .

3. حساب ثابت تشكّل للمعقد  $(\beta)$ :

أظهرت الطريقتين السابقتين أن استيكومترية المعقد المتشكل من تفاعل الكاشف مع أيونات

النحاس الثنائي هي (2:3) وتوافق الصيغة  $(Cu_3L_2)$ ، حسب ثابت التشكّل للمعقد  $(M_3L_2)$

بطريقتين وفقاً للمراجع [11] و [12]:

**الطريقة الأولى:** حُسب ثابت التشكل الاجمالي من نتائج تطبيق طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة الجزئية باستخدام العلاقة التالية [11]:

$$\beta = \frac{A/A_{max}}{(I - \frac{A}{A_{max}})^{n+1} \times C_L^n \times n^2}$$

حيث أن: A امتصاصية المعقد المتشكل عند نسبة الارتباط بوجود تركيز ثابت من الكاشف قدره  $C_L$

و  $A_{max}$  الامتصاصية العظمى للمعقد و n نسبة الارتباط.

**الطريقة الثانية:** حُسب ثابت التشكل وفقاً للمعادلة التالية:  $\beta = \frac{1-\alpha}{4\alpha^3 \times c^2}$  وقد تم حساب قيمة ( $\beta$ ) بعد أن تم حساب قيم ( $\alpha$ ) التي تمثل ثابت التفكك من المعادلة التالية:  $\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$  إذ أن:  $A_s$  هي قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد،  $A_m$  تساوي قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من المرتبطة في المحلول، c تركيز المعقد.

الجدول (9) نتائج حساب ثابت التشكل لمعقد  $Cu^{+2}$  مع الكاشف N,N بيس [4.2- دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين (6.2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) [علمياً (n = 2 , t = 2.776 , مستوى الثقة 95%).

$\log \bar{\beta}$	$\log \bar{\beta}$	$\log \beta_3$	$\log \beta_2$	$\log \beta_1$		
7.317	7.263	7.454	7.235	7.099	التغيرات المستمرة	الطريقة الأولى
	7.372	7.566	7.412	7.135	النسبة المولية	
7.10	7.10	6.899	7.498	6.899	التغيرات المستمرة	الطريقة الثانية

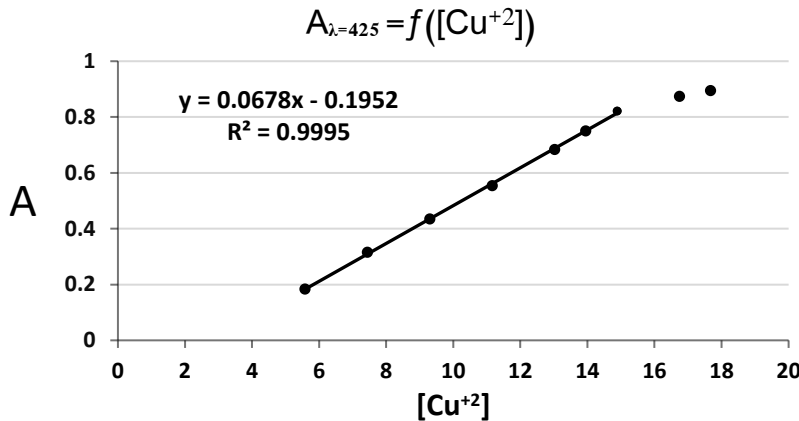
وبأخذ متوسط قيمة لوغاريتم ثابت التشكل بالطريقتين المحسوبتين فكانت قيمة  $\log \bar{\beta}$  تساوي:

$$\log \bar{\beta} = 7.207 \pm 0.302$$

#### 5.4.5 التحديد الكمي للنحاس (II):

دُرس المجال الخطي من تركيز  $Cu^{+2}$  الذي يحقق قانون لامبيرت - بير من أجل تحديد النحاس طيفياً بواسطة الكاشف المحضّر بتطبيق الشروط المثلى الأنفة الذكر كلها. لُوحظ وجود ارتباط خطي بين الامتصاصية وتركيز كاتيون النحاس في المجال ما بين 5.58-

14.88 ppm وفقاً للمعادلة  $A = mc + b$  وتطبيق طريقة أصغر المربعات المبرمجة Excel وفقاً لبرنامج، حصلنا على المنحنى العياري المبين بالشكل (15).



الشكل (15) المنحنى العياري لتحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف المحضر

حُسبت انطلاقاً من المعطيات المعيارية القيمة الوسطية لمعامل الامتصاص الجزيئي  $\epsilon$  للمعدن المتشكل عند طول موجة الامتصاص الأعظمية 425nm بالاعتماد على قانون بير-لامبرت وحساسية ساندل S وحد الكشف، كما تم تحديد كل من معامل الارتباط R ونقطة تقاطع منحنى المعايرة مع محور الامتصاصية b و الميل m للمعطيات العيارية، كما هو موضح في الجدول (10).

حُسبت حساسية ساندل Sandell Sensitivity (S) بوحدة  $\mu g/cm^2$  من العلاقة

$$S = C_{min} \times F_w \times l \times 10^3 \quad [13]:$$

حيث  $F_w$  وزن الصيغة بوحدة g/mol و l عرض ممر الضوء في خلية القياس بوحدة cm و  $10^3$  معامل تحويل و  $C_{min}$  والتركيز الجزيئي الأدنى بوحدة mol/l والمعطى بالعلاقة:  $C_{min} = A_{min}/\epsilon * l$

حيث  $A_{min}$  أصغر امتصاصية يتمكن الجهاز من قياسها وتساوي 0.001 والموافقة لأصغر تركيز يمكن قياسه من أجل جهاز التحليل الطيفي الضوئي المستخدم (OPTIZEN 3220)

وحُسب حد الكشف (LOD) The detection limit وهو معامل تحديد نوعي للتعبير عن

حساسية الطريقة بوحدة  $\mu\text{g/mL}$  من العلاقة التالية [13]:

$$\text{LOD} = 3 \times \text{SD}/m$$

حيث  $m$  هو ميل المنحني العياري للشاهد أي المحلول المقارن.

حُسب حد التحديد الكمي (LOQ) limit of The Quality وهو معامل تحديد كمي

بوحدة  $\mu\text{g/mL}$  من العلاقة التالية [13]:  $\text{LOQ} = 10 \times \text{SD}/m$

الجدول (10) نتائج حساب المعطيات العيارية لمعقد  $\text{Cu}^{+2}$  مع الكاشف N,N بيس [4,2]- دي

هيدروكسي)-1-متيل بنزليدين) 6,2 بيريدين دي كاربوهيدرايد)

19425	معامل الامتصاص الجزيئي عند طول الموجة الاعظمي $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ $^1\text{L}$
8.37-22.32	مجال قانون بير لامبرت $\mu\text{g/ml}$
$M_3L_2$	نسبة الارتباط M:L
0.01195	حساسية ساندل ( $A=0.001 \mu\text{g.cm}^{-2}$ )
2.783	حد الكشف (LOD) $\mu\text{g.ml}^{-1}$
9.277	حد التحديد الكمي (LOQ) $\mu\text{g.ml}^{-1}$
معادلة المنحني العياري $A = mC + b$	
0.0678	الميل (m)
0.1952	النقاطع (b)
0.9995	معامل الارتباط (R)

#### 6.4.5 الدراسة الاحصائية التحليلية للطريقة المقترحة:

لتحديد دقة الطريقة وصحتها، طبقت طريقة العمل المقترحة على عينات حضرت في المختبر، وحسب الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (RSD) والخطأ التحليل القياسي (ASE) وحد الثقة ( $C_L$ ) عند درجة الثقة 95% لتراكيز مختلفة محددة من المنحني العياري كما هو واضح من الجدول (3) ويُلاحظ من الجدول أن الطريقة تمتاز بدقة وصحة جيدتين فضلاً عن الحساسية العالية، حيث تحققت صحة الطريقة من خلال الاسترجاعية (100.08-100.78%) أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة



للانحراف المعياري أقل من (0.014) من أجل المجال المذكور من تركيز كاتيون النحاس ، كذلك لم يتجاوز الانحراف القياسي النسبي (% 0.397) والنتائج موضحة بالجدول (3).

الجدول (3): الدراسة الإحصائية للنتائج التي تم التوصل إليها بالطريقة الطيفية المقترحة

لتحديد شوارد النحاس:

حد الثقة $\bar{X} \pm t$ $* SD/(n)^{1/2}$	المردود النسبي المتوي R% (الاسترجاعية)	الخطأ القياسي $SD/(n)^{1/2}$	الانحراف المعياري النسبي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز المحدد (ppm)	التركيز المأخوذ (ppm)
7.424±0.017	100.31	0.006	0.045	0.014	7.401	7.424
9.280±0.025	100.61	0.009	0.046	0.020	9.224	9.280
11.136±0.273	100.78	0.098	0.397	0.220	11.050	11.136
12.992±0.105	100.51	0.038	0.124	0.085	12.926	12.992
13.920±0.071	100.08	0.026	0.077	0.057	13.909	13.920
14.848±0.090	100.21	0.033	0.090	0.073	14.817	14.848

#### 6-الاستنتاجات:

تم اصطناع مركب N,N بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين) 6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد] وتوصيفه بالطرائق الطيفية المعروفة FT-IR ، MS ، كما أُجري في هذا البحث دراسة طيفية ضوئية لتحديد النحاس، اعتمدت الطريقة على تشكيل معقد من (N,N) بيس [4,2-دي هيدروكسي]-1-متيل بنزليدين) 6,2 بيريدين دي كاربوهيدرازيد) مع النحاس بلون أصفر عند pH = 5 ، وهو يمتلك قمة امتصاص أعظمية عند طول موجة ( $\lambda_{max}=425nm$ ). حُددت الشروط المثلى لتشكيل المعقد من (المحلول الموقى والزمن وترتيب الإضافات)، عُينت نسبة الارتباط للمعقد المتشكل بالطرق التالية (التغير المستمر، وطريقة النسبة الجزيئية وطريقة تحديد الميل) فكانت النسبة بين الكاشف و كاتيون النحاس (3M:2L) وكان المجال الخطي للتركيز وفقاً لقانون لامبرت - بيرير طردياً خطياً ضمن المجال 5.58-14.88 ppm، وحساسية ساندل  $0.011959 \mu g cm^{-2}$ ، وكان معامل

الامتصاص الجزيئي للمعقد  $19425 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  . واستُخدم الكاشف لتعيين النحاس بدقة وحساسية، وتبين أن هذا الكاشف هو انتقائي من أجل كاتيونات  $\text{Cu}^{+2}$  فهو يشكل مع كاتيونات النحاس الثنائي معقداً أصفر اللون.

المراجع:

- [1] T. P. Devi And R. K. H. Singh, "Complexes Of Nickel (Ii) With The Schiff Bases Derived From Condensation Of Salicylaldehyde And Bis-Ni (Amuh) 2 Cl 2," *Rasayan J. Chem.*, Vol. 3, No. 2, Pp. 266–270, 2010.
- [2] J. Ho *Et Al.*, "Rhenium ( I ) Tricarbonyl Complexes Of Salicylaldehyde Semicarbazones : Synthesis , Crystal Structures And Cytotoxicity," *J. Inorg. Biochem.*, Vol. 119, Pp. 10–20, 2013.
- [3] E. E. Porchelvi And S. Muthu, "Vibrational Spectra, Molecular Structure, Natural Bond Orbital, First Order Hyperpolarizability, Thermodynamic Analysis And Normal Coordinate Analysis Of Salicylaldehyde P-Methylphenylthiosemicarbazone By Density Functional Method," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Vol. 134, Pp. 453–464, 2015.
- [4] P. Taylor, S. M. E. Khalil, H. S. Seleem, And M. Shebl, "Mono- And Bi-Nuclear Metal Complexes Of Schiff-Base Hydrazone ( Onn ) Derived From O-Hydroxyacetophenone And 2- Amino-4-Hydrazino-6-Methyl Pyrimidine From O- Hydroxyacetophenone And," *J. Coord. Chem.*, No. March 2013, Pp. 37–41, 2002.
- [5] M. S. Patil And J. R. Shah, "Synthesis And Physicochemical Studies On Ni(Ii) Complex Of 2-Hydroxy-Acetophenonethiosemicarbazone And Its Square-Planar Adducts With Nitrogen Donors," (*Chem. Sci.*), Vol. 89, No. 4, Pp. 387–390, 1980.
- [6] R. B. Singh And R. P. Sinch, "Analytical Applications Of Throsemicarbazones And S~Micarbazons: A Review," *Talanta*, 1978.
- [7] A. Amini *Et Al.*, "2,6-Pyridinedicarbohydrazide-Salicylal Hydrazone-Base Derivative With High Detection Limit And Binding Constant For Emissive Ion Chemosensing In Aqueous Solution," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, Vol. 392, No. 19, 2020.
- [8] P. R. Shirode, R. K. Agrawal, A. M. Jain, And P. M. Yeole,

- “Physicochemical Characterization Of Mixed Ligand Complexes Of Fe ( Iii ) With Pyruvic Acid Semicarbazone,” *World J. Pharm. Res.*, Vol. 4, No. 3, Pp. 1310–1319, 2015.
- [9] F. Paper, “Lead(Ii) Selective Pvc Membrane Electrode Based On Zinc Complex Of Salicylaldehyde Semicarbazone As An Ionophore Zssc,” *Anal. & Bioanalytical Electrochem.*, Vol. 2, No. 3, Pp. 125–138, 2010.
- [10] D. Harvey, “Chemistry Modern Analytical Chemistry,” 2000.
- [11] A. E. Harvey And D. L. Manning, “Spectrophotometric Methods Of Establishing Empirical Formulas Of Colored Complexes In Solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 72, No. 10, Pp. 4488–4493, 1950.
- [12] الساعدي، رحيم طاهر. وكريم، ابتهاج. وحسين، سحر. تحضير وتشخيص طيفي لمعقد ايوني النيكل ( li (و النحاس ) li ( مع الليكاند 2 (- 4 - برومو فنيل ( آزول - 4 ، 5 - ثنائي فنيل إيميدازول ( P-BrPAI ) " مجلة الكوفة لعلوم الكيمياء .، (1)، 61-69، 2010.
- [13] عقدة، مالك. وقصاب، خلود.، "دراسة تحليلية لتحديد النورفلوكساسين بحالته النقية وفي مستحضراته الصيدلانية باستخدام كاشف الأزرارين بالطريقة الطيفية الضوئية في المجال المرئي"، *مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية*، (2) 40، 95-111، 2018.