

(تحضير معقدات ايونات (II b) مع الليكاند(PANMP) ودراستها طيفيا)

م.م. افاق جابر كاظم
كلية التربية للبنات / قسم الكيمياء

الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير الليكاند 2-(2-بريديل آزو)-4-نترو-5-ميثوكسي-فينول الذي رُمز له بالمختصر (PANMP) ودراسة تناسقه مع ايونات (Hg^{2+} ، Cd^{2+} ، Zn^{2+}). تم دراسة الظروف الفضلى للتعقيد من تركيز ودالة حامضية عن طريق دراسة اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل مزج هذه الايونات مع محاليل الليكاند المذيب ولمدى واسع من الدوال الحامضية والتراكيز الخاضعة لقانون لامبرت - بير بعدها تم دراسة تراكيب المعقدات المحضرة عن طريق ايجاد النسبة المولية (ليكاند:فلز) ، ثم سجلت درجات الانصهار للمعقدات الصلبة المحضرة مع الاخذ بنظر الاعتبار مقارنتها مع الليكاند الحرة ودراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء والتوصيلية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) للتوصل للشكل الفراغي المتوقع للمعقدات قيد الدراسة.

Abstract

This work is concerned with the synthesis of the ligand 2-(2-Pyridylazo)-4-nitro-5-methoxy-phenol (PANMP) and studying its complexes with each of (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}). The optimum conditions of pH and molar concentration have been taken by using Uv-Vis-spectra of mixed solution of the above ions with ligand in the ethanol solution, A wide range of pH and molar concentration obey Lambert-Beer's law. After than the structure of compbxs were obtained by the ratio of (ligand:metal) , melting point, (FT.IR) technique, conductivity measurements and element analysis (C.H.N.) the geometrical structure for these complexes [M (PANMP)₂] has been proposed.

المقدمة

حازت ليكاندات الآزو سبق الاهتمام لدى الباحثين منذ القدم (1) والى وقتنا هذا. إذ اصبح الشغل الشاغل للعاملين في حقل الكيمياء التحليلية واللاعضوية التحضير والكشف والتقدير لهذا النوع من الليكاندات ومعقداتها الكيليتية المعروفة بالوانها ، ومع التقدم العلمي اثبتت هذه الليكاندات حساسيتها في تقدير الكميات النزرية من عناصر اللانثيدات (2) ، وكان لها دور بارز في المجالات البايولوجية (3) في تقدير عناصر الاتربة النادرة في الانسجة الحية لنماذج من كبد الفئران بعد حقنها بها. فضلاً عن استعمالها في استخلاص الايونات من مياه الشرب او مياه المصانع (4) ، وفي مجال التقديرات الطيفية (5 ، 6 ، 7) كان لها دور بارز في تعيين الطيفي للتراكيز الضئيلة جداً من الفلزات باستعمال الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ، كونها تعطي محاليل ملونة عند تفاعلها مع الايونات الفلزية.

ويعود السبب في اهمية هذه الليكاندات احتوائها احياناً ثلاث مواقع تناسق لها القدرة على تكوين حلقتين كيليتية خماسيتين مستقرتين مع ايونات العناصر مما يجعلها تسلك سلوك ليكاندات ثلاثية السن (8-11) ، اذ تساهم ذرة نتروجين حلقة البريديل في التناسق فضلاً عن ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو بالنسبة لمجموعة الآزو الجسرية وذلك بعد ازاحة بروتون منها بتأثير الدالة الحامضية اما المركز الثالث للتناسق فهو ذرة نتروجين مجموعة الآزو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة في تكوين الحلقات الخماسية المستقرة (12).

الجزء العملي

المواد الكيميائية: جُهزت المواد الكيميائية من شركة BDH و Merek
الأجهزة المستعملة

* جهاز قياس الدالة الحامضية pH – meter, 720, WTW82362

* جهاز القياس الطيفي. UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu-UV-1700)

* مطيافية الأشعة تحت الحمراء – السيطرة النوعية العراقية, FT.IR Spectra, Shimadzu (8300),

Co.S.Q.C. Iraq.

* جهاز قياس درجات الانصهار. Melting points, Electrothermal q 300, LTD, UK.

* التوصيلية الكهربائية المولارية. Digital Conductivity Meter Alpha-800.

* جهاز التحليل الدقيق للعناصر - جامعة بابل – كلية العلوم . Micro analytical unit, 1108 CHN .

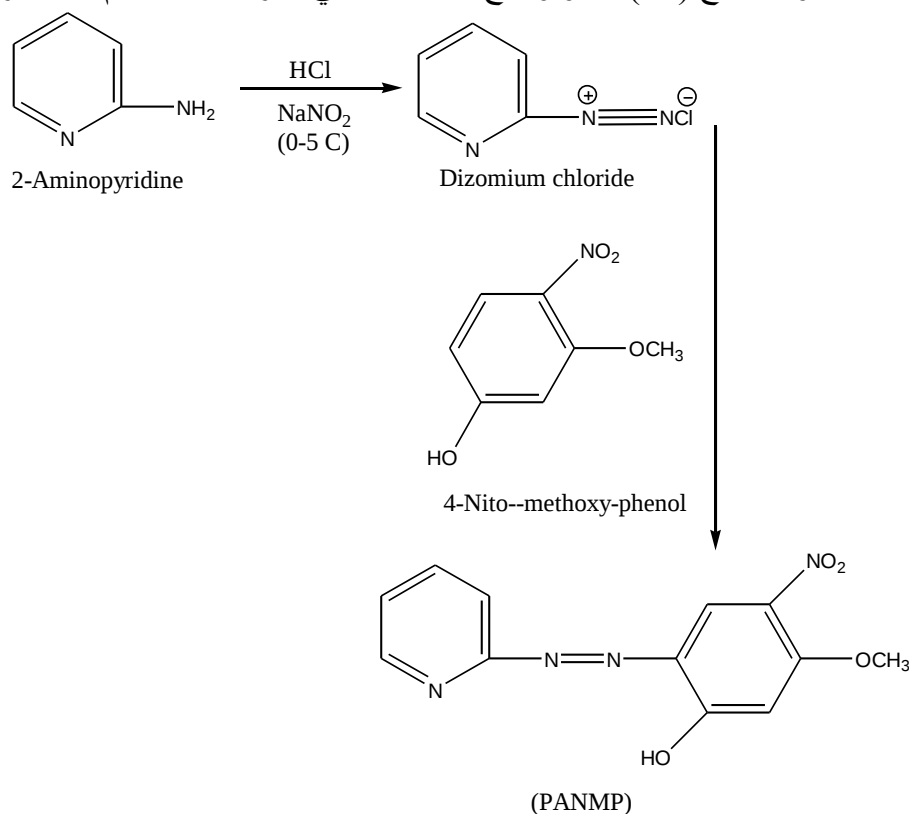
Elemental analyzer, science college of Babylone university

* الميزان الكهربائي. HR-200, Sartorius, EXT. SW.

طريقة العمل

1- تحضير الليكاند 2-(2-بريديل آزو)-4-نترو-5-ميثوكسي-فينول (PANMP)

حضرت الليكاند (PANMP) بنفس الاساس العلمي لليكاندات المحضرة مسبقاً (13-15) عن طريق
ديزرة الامين الاولي 2- امينو- بريددين باذابة (0.94 غم ، 0.01 مول) منه في مزيج مكون من (5) مل من
(12) مولاري حامض الهيدروكلوريك و (25) مل ماء مقطر ، برد المزيج لدرجة الصفر المئوي واضيف له
محلول (1.36 غم ، 0.02 مول) من نترت الصوديوم المذابة في (20) مل ماء مقطر قطرة قطرة مع
التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة عن الصفر المئوي ، ثم ترك المحلول ليستقر لمدة
(15) دقيقة لاتمام عملية الديزرة بعدها اضيف محلول كحولي لمادة 4- نترو-5-ميثوكسي- فينول حاوي على
(50) مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) فلو حظ تلون المحلول بلون برتقالي غامق ، ترك الى
اليوم الاتي لاتمام عملية الترسيب ، رشح واعيدت بلورته بأستخدام الايثانول مع التسخين وبعدها يرشح ثم ترك
ليجف وكانت النسبة المئوية للنواتج (87)%. ويوضح المخطط الاتي سير التفاعل العام لتحضير الليكاند



2- تحضير محاليل الاملاح الفلزية

حضرت محاليل الاملاح الفلزية بأخذ تراكيب محسوبة من الايونات واذابتها بالماء المقطر لتحضير التراكيب المطلوبة.

3- تحضير معقدات الليكاند (PANMP) الصلبة

حضرت المعقدات الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلى من تركيز ودالة حامضية ونسبة مولية كما تم ايرادها ويبين الجدول (2) بعض الخصائص الفيزيائية لهذه المعقدات ونسبة مولية (1:2) وبمذيب الايثانول واعيدت بلورتها وتقيتها ومن ثم تشخيصها طيفياً .

النتائج والمناقشة

لغرض الحصول على عملية التعقيد بشكل امثل ثم اجراء العديد من التجارب لغرض التوصل للتركيز المثلى لكل من الليكاند المحضرة ومعقداتها الكليتيية ، وكانت النراكيز المدروسة (1×10⁻³ - 1×10⁻⁶) مولاري وعند دوال حامضية تراوحت بين (pH=5-12) حيث تم استثناء التراكيز الوطنية جدا كونها تعطي انصاسيات منخفضة والتراكيز المولية التي تشذ عن قانون لامبرت-بيير واخذت فقط التراكيز المطاوعة للقانون ، فكانت لليكاند المحضرة (1×10⁻⁴) مولاري ولايون (Zn²⁺) (7×10⁻⁵) مولاري عند (pH=7) ثم لايون (Cd²⁺) (8×10⁻⁵) مولاري عند (pH=8) ولايون (Hg²⁺) (7×10⁻⁵) مولاري عند (pH=6) ، بعدها تم تحديد نسبة الليكاند المضافة الى الفلز باتباع طريقة النسبة المولية (15 ، 16 ، 17) فكانت نسبة المعقدات المتكونة ليكاند : فلز مقارنة الى (18) (1;2) اي بنسبة ML2. كما تم تسجيل الاطوال الموجية الفضلى لكل من الليكاند المحضرة ومعقداتها وعند الدوال الحامضية لكل منها بدراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ، واجريت دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات الصلبة المحضرة واخذت درجات الانصهار لها ثم قيست التوصيلية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر.

1- قياس درجات الانصهار

قيست درجات انصهار الليكاند الحرة قبل اضافة الايونات اليها وقورنت النتيجة بدرجات الانصهار بعد تكوين المعقدات. والجدول (1) يوضح ذلك.

جدول (1) الخصائص الفيزيائية لليكاند (PANMP) ومعقداتها ودرجات انصهار كل منها

Compounds	M.P. (C°)	Percentage %	Colour	$\lambda_{max}(nm)$	CL	CM
PANMP	196	87	برتقالي	386	1×10 ⁻²	
Zn(PANMP) ₂	272	79	بنّي غامق	498	1×10 ⁻²	5×10 ⁻³
Cd(PANMP) ₂	279	78	بنّي محمر	494	1×10 ⁻²	5×10 ⁻³
Hg(PANMP) ₂	280	70	بنّي مسود	512	1×10 ⁻²	5×10 ⁻³

2- طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية

اظهرت دراسة هذا الطيف اراحة حمراء لمحاليل هذه المعقدات المدروسة نسبة لمحللول الليكاند الحرة لوحظت في المنطقة المرئية من الطيف ، وهذا دليل (2 ، 12) على حدوث التناسق بين الليكاند والايونات لتكوين المعقدات .

3- طيف الاشعة تحت الحمراء

تم تشخيص الليكاند المحضرة ومعقداتها وملاحظة مدى التغيرات الحاصلة في ترددات حزم الامتصاص في مواقع التناسق الخاصة بالمعقدات قيد البحث والمتمثلة بمواقع اواصر (N=N) ، (O-H) ، (M-O) ، (M-N) حيث عانت هذه الحزم من اراحة نحو ترددات اوطأ عند التناسق وظهرت حزم جديدة لم تظهر في طيف الليكاند الحرة مما يؤكد التناسق ويتفق مع الدراسات السابقة (١٢ ، ١٥ ، ٢١) ويدعم الصيغ المقترحة للمعقدات المتكونة (ML2) لحصول التناسق بين ايون العنصر و نيتروجين حلقة البريديل واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو و نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة والجدول (2) يوضح نتائج الترددات ، والاشكال الطيفية في نهاية البحث.

جدول (2) حزم الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداتها بوحدة (cm-1)

Compounds	(O-H) ν	(C-H) ν Aromatic Aliphatic	(N=N)	(M-O)	(M-N)
(PANMP)	3440 m	2908 3030	1595 S 1569 S	—	—
Zn(PANMP) ₂	3338 m	2920 3040	1583 S 1537 S	511	478
Cd(PANMP) ₂	3345 m	2908 3040	1577 S 1537 S	511	478
Hg(PANMP) ₂	3300 w	2920 3040	1581 b 1537 b	509	478

* S = strong, b = broad, w = weak, m = medium

4- قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية

تمت دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة لليكاند (PANMP) بتركيز (3-10×1) مولاري في مذيب الايثانول وثاني مثيل سلفوكسايد وفي درجة حرارة المختبر وثبتت النتائج في جدول (3) حيث بينت انعدام الصفة الايونية لمعقدات (IIb) وتتفق هذه النتائج مع ما ورد في الادبيات (22-24) بشأن التوصيل المولاري للمعقدات الخالية من الصفة الايونية.

جدول (3) قيم التوصيلية المولارية Λ_m لمحاليل المعقدات الكيليتية المحضرة لليكاند (PANMP) في مذيب الايثانول وثاني مثيل سلفوكسايد بتركيز (3-10×1) مولاري ودرجة حرارة المختبر

No.	Complex	Λ_m (S.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	
		In Ethanol	In DMSO
1	[Zn(PANMP) ₂]	0.507	1.131
2	[Cd(PANMP) ₂]	0.100	0.478
3	[Hg(PANMP) ₂]	0.146	0.537

ومن الجدول اعلاه يتبين لنل ان الشكل المقترح تؤيده نتائج التوصيلية التي تثبت نسبة (الليكاند : الفلز) ومداسقرارية المعقدات المتكونة

5- التحليل الدقيق للعناصر

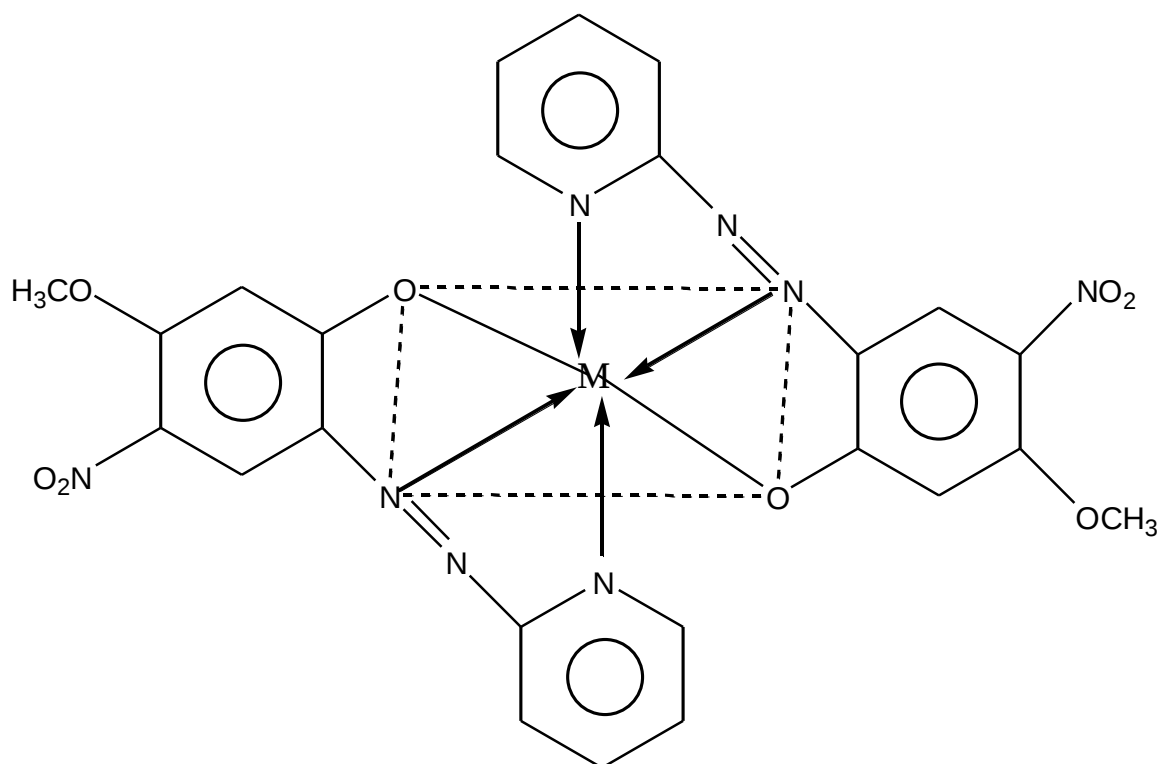
تم اعتماد هذه التقنية لتشخيص المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة وادرجت نتائج التحاليل المذكورة في الجدول (4) ، وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع تلك القيم المحسوبة نظرياً يتبين التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (الليكاند:الفلز) وهي بالتالي تدعم صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الكيليتية المحضرة.

جدول (4) نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) لكل من الليكاند (PANMP) ومعقداتها وحساب نسبة كل فلز من الايونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة

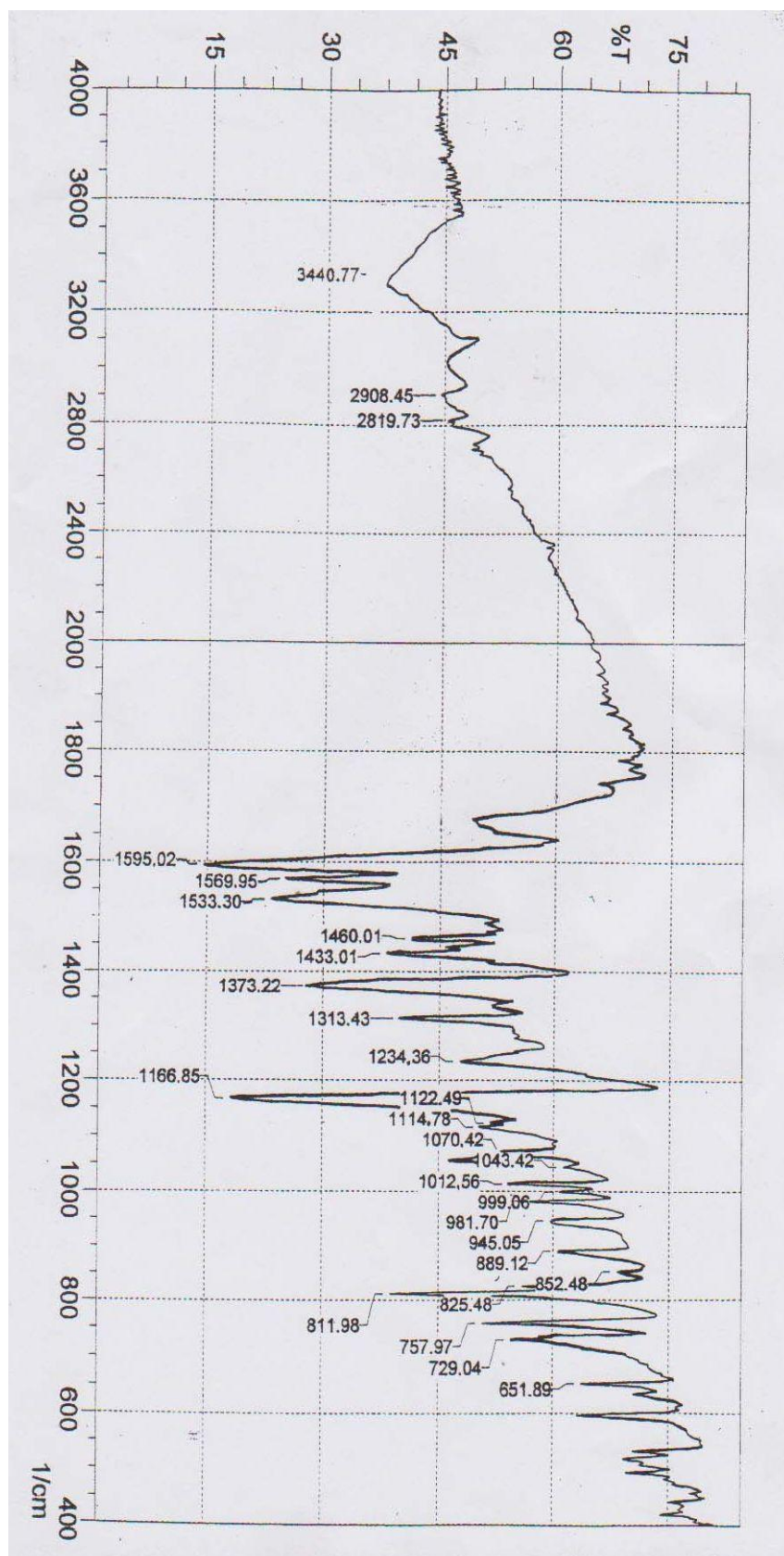
Compounds	C%		H%		N%		Metal%	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
(PANMP)	52.55 4	52.50 0	3.64 9	3.64 0	20.43 7	20.44 1	–	–
[Zn(PANMP)2]	47.10 7	47.10 7	2.94 0	2.93 1	18.31 9	18.32 9	10.69 2	10.69 8
[Cd(PANMP)2]	43.74 2	43.75 1	2.73 3	2.72 3	17.01 0	17.00 0	17.07 1	17.07 1
[Hg(PANMP)2]	38.57 5	38.58 7	2.41 0	2.40 0	15.00 1	15.01 5	26.86 7	26.90 0

6- الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

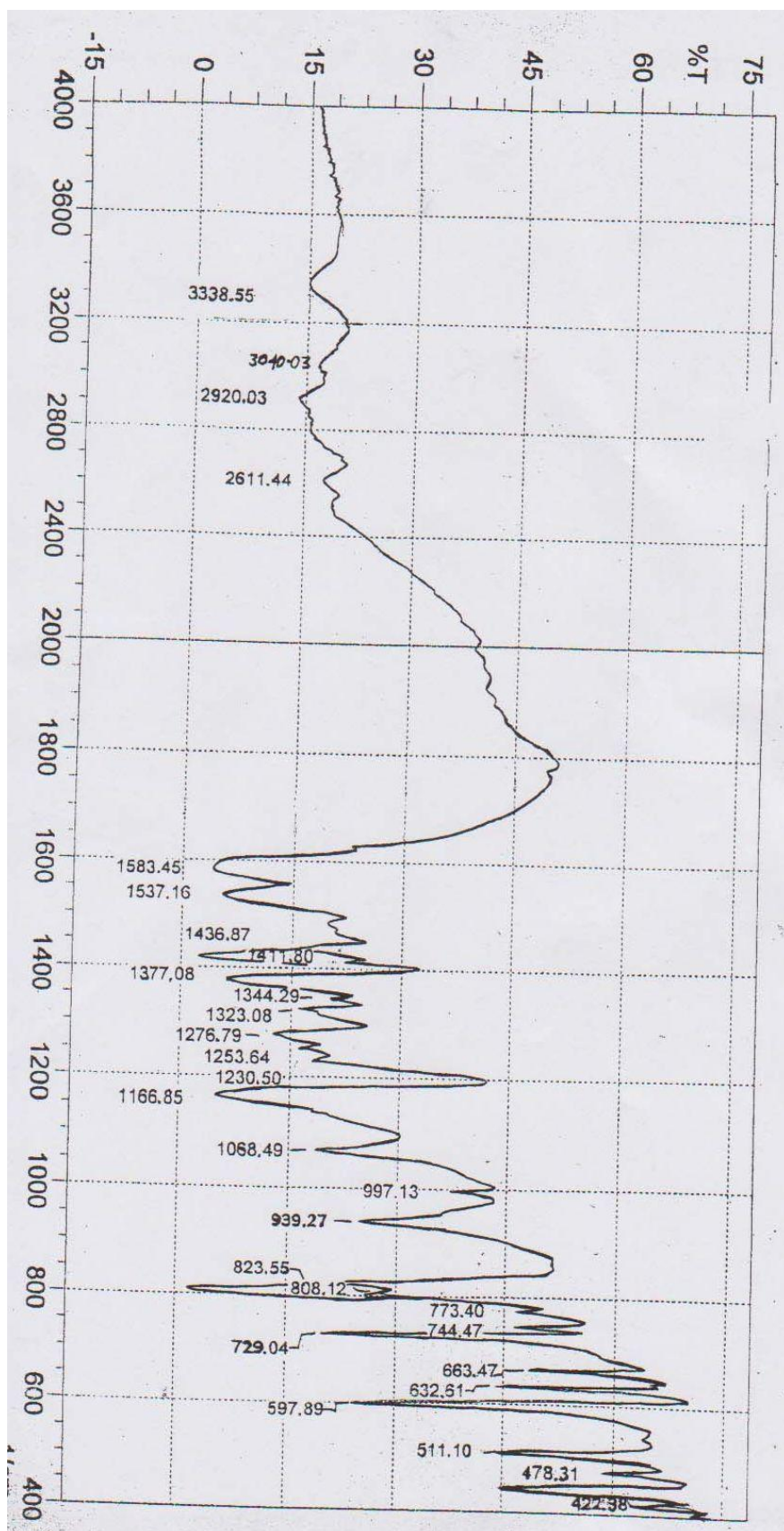
بعد اجراء طريقة النسبة المولية لتحديد الشكل الفراغي المقترح والتي بينت نتائجها ان النسبة كانت (ليكاند:فلز) (1;2) وهذا يتفق تماماً مع ما اثبتته الدراسات السابقة (17 ، 18) ، اذ تسلك الليكاند المحضرة في هذا البحث سلوك ليكاند ثلاثي السن ، اذ يتناسق الايون مع الاوكسجين في الموقع اورثو للحلقة المتجانسة بعد فقدان بروتونها ونتروجين حلقة البريديل ونتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة لتكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين ويكون الشكل الفراغي الناتج للمعقدات هو ثماني السطوح. كما موضح في الشكل الاتي:



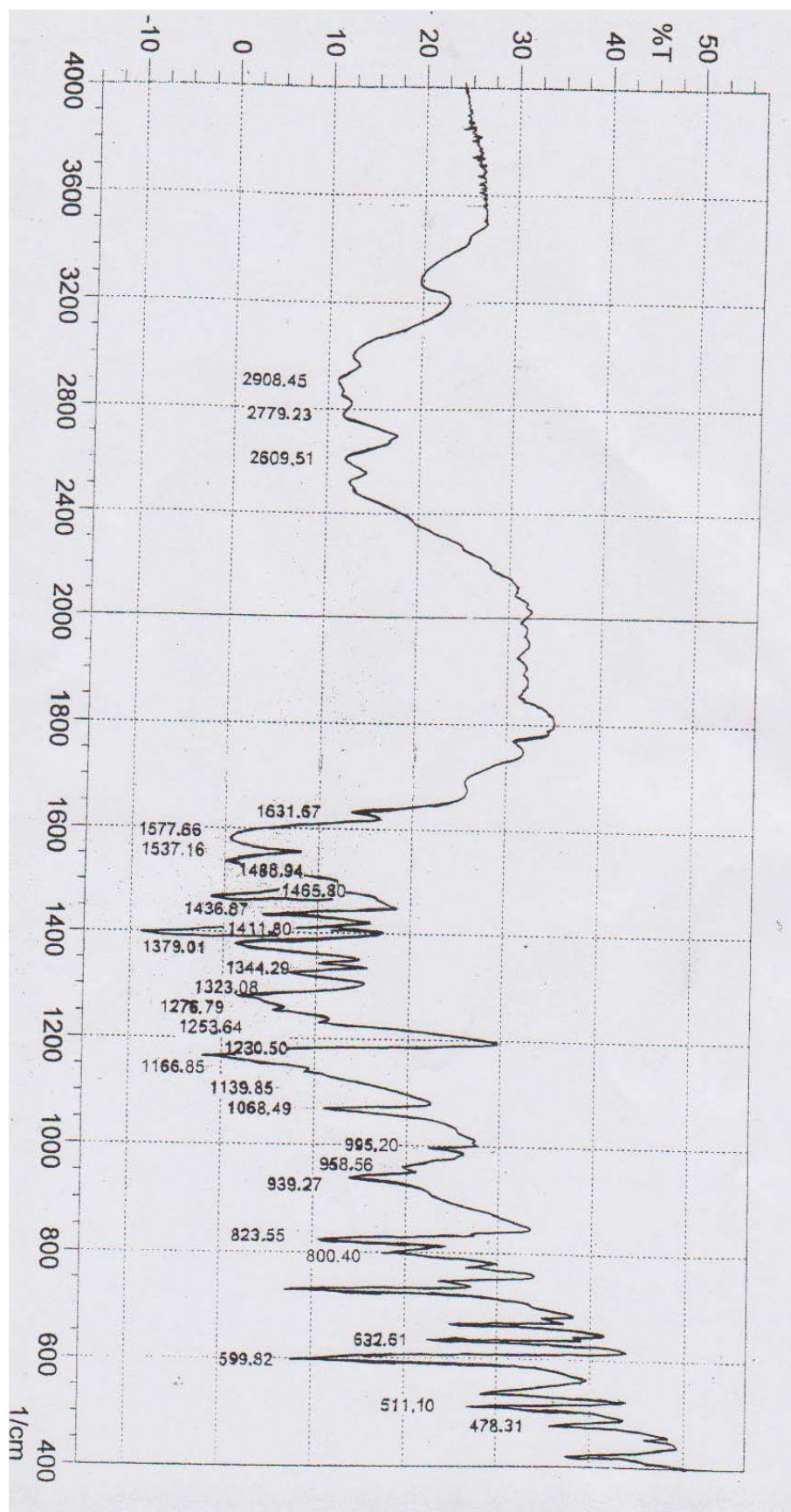
[M(PANMP)2] , M = Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺



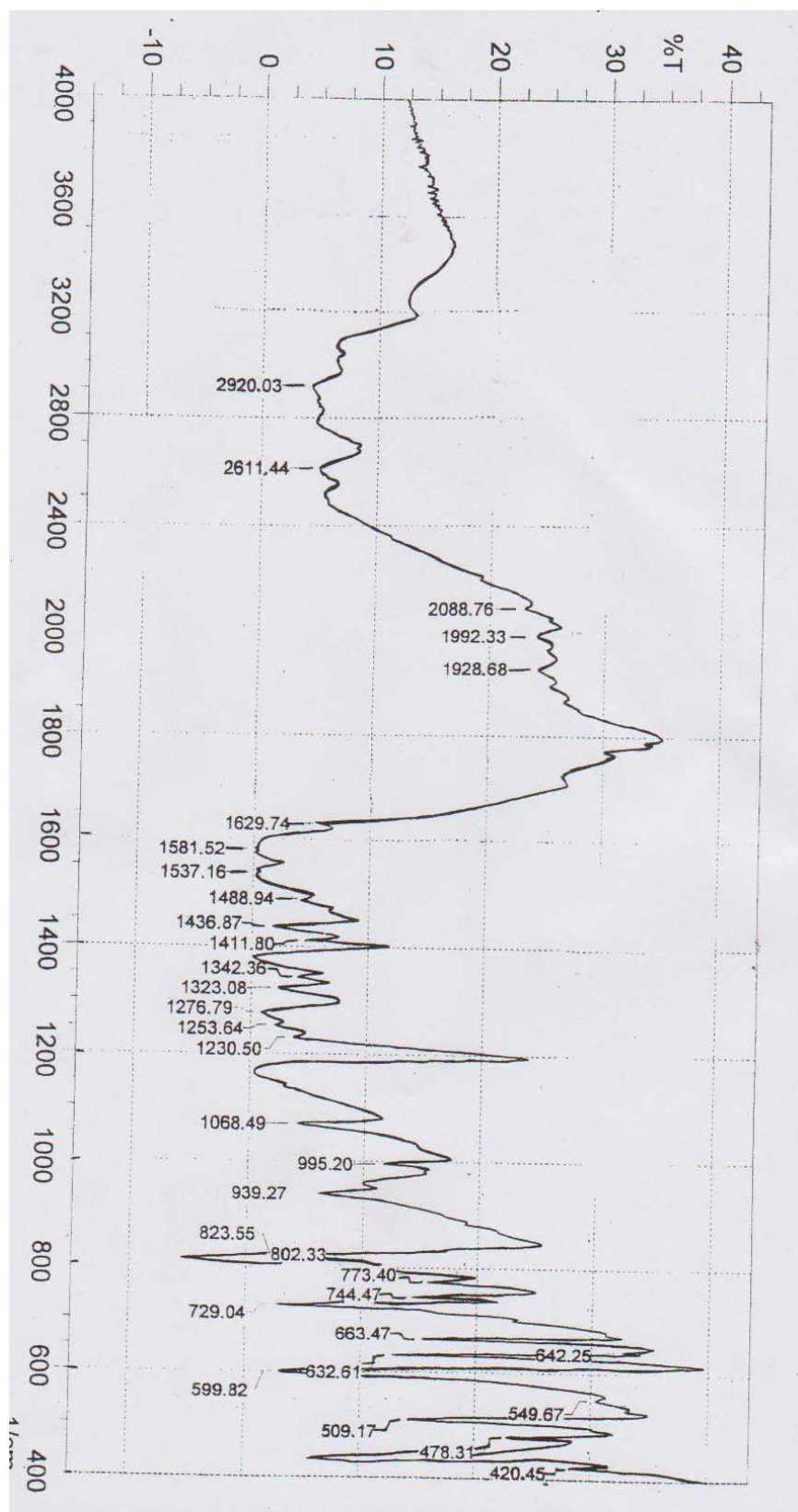
شكل (١) طيف الاشعة تحت الحمراء للبيكاند (PANMP)



شكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد Zn(PANMP)₂



شكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد 2Cd(PANMP)



شكل (4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد Hg(PANMP)₂

References

- 1- Stanely R.W., Cheney G.E., Talanta, 13, 1619, (1966).
- 2- Nagham M. Al-Jamali, J. of Babylon Sci., 11, 3, (2006).
- 3- Sumi Y., Itoh M.T., Yoshida M. and Akaway., Histo. Chem. Cell Biol., 112, 179, (1999).
- 4- Nagham M. Al-Jamali, M.Sc. Thesis, University of Kufa (2002).
- 5- Ali A.M., Ph.D. Thesis, University of Baghdad (1999)..
- 6- Saad S.T., M.Sc. Thesis, University of Babylon (2005).
- 7- Pal S., Das D., Chattopadhyay P., Sinha C., Panneerselvam K. and Lu T.H., Polyhedron, 19, 1263, (2000).
- 8- Nagham M. Al-Jamali, J. of Al-Qadisiya Sci, 12,3, (2007).
- 9- Nagham M. Al-Jamali, J. of Kerbala, 6,4, p.194 (2008).
- 10- Shibata S., Furukawa M. and Goto K., Anal. Chem. Acta., 71, 85, (1974).
- 11- Mendez J.H., Cordero B.H. and Pavon J.H.P., Talanta, 35, 293, (1988).
- 12- Shibata S., Furukawa M., Kamata E. and Goto K., Anal. Chem. Acta., 50, 439, (1970).
- 13- Shibata S., Furukawa M. and Nakashima R., Anal. Chem. Acta., 81, 131, (1976).
- 14- Gusev S.I., Zhvakina M.V. and Kozhevnikova I.A., Zh. Anal. Khim., 26, 859, (1971).
- 15- Affak J.K., M.Sc. Thesis, University of Kufa, (2006).
- 16- Farhan H.M., M.Sc. Thesis, University of Kufa, (2004).
- 17- Witwit A.N.K., University of Kufa, (2004).
- 18- Nagham M. Al-Jamali, J. of Al-Mustansiriya, 16, 3, (2005).
- 19- Evans W.H. and Syacrs G.S., Analyst, 97, 453, (1974).
- 20- Abbas A.K., M.Sc. Thesis, University of Baghdad, (1993).
- 21- Obed S.M.H., M.Sc. Thesis, University of Baghdad (1995).
- 22- Geary W.J., Coord. Chem. Rev., 7, 81, (1971).
- 23- Singh B., Sing R.N. and Aggarawal R.C., Polyhedron, 4, 401, (1985).
- 24- Nagham M. Al-Jamali, J. of Kerbala, 6, 4 (2008).