

تحضير ودراسة معقدي النيكل(II) والنحاس(II) مع ليكاند آزو إيميدازول جديد

عامر صالح مهدي

قسم الكيمياء / كلية العلوم / الجامعة المستنصرية

Abstract

New azo imidazole ligand (2- Nitro phenylazo) imidazole (NAPI) has been prepared by coupling reaction of the diazonium salt of 2-nitroaniline with imidazole in alkaline ethanolic solution. The ligand has been characterized and depending upon spectral data of (IR, U.V and ^1H NMR). Metal complexes of this ligand with Cu(II), Ni(II) metal ions have been synthesized by adding (1 mmole) of metal salt to (2mmole) of ligand. The complexes were characterized and their stereo chemical structures and geometries were suggested depending upon data of IR, Atomic absorption and Conductivity measurement). The (UV-Visible electronic spectral in DMF revealed square planar geometry of $\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$, when L= (NAPI) and Tetrahedral geometry of $\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ metal complex. Conductivity measurements of synthesized complexes showed electrolyte

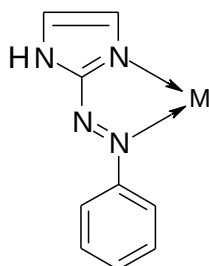
الخلاصة

حضر ليكاند آزو إيميدازول جديد (2- نيترو فنيل آزو) إيميدازول (NPAI) وذلك من ازدواج ملح الديازونيوم للمركب 2- نيترو أنيلين مع الإيميدازول في وسط قاعدي كحولي. وقد تم التوصل إلى تركيبه الكيميائي باعتماد التحاليل الطيفية (طيف الأشعة تحت الحمراء IR وطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-Visible وطيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR). تم تحضير معقدي أيونات كل من النحاس(II) والنيكل(II) مع الليكاند المذكور وذلك بإضافة (0.2) ملي مول من الليكاند إلى (0.1) ملي مول من الملح الفلزي باستخدام الإيثانول كمذيب. شخّصت المعقدات المحضرة وتم التوصل إلى تراكيبها الكيميائية وأشكالها الهندسية باعتماد الدراسات الطيفية (UV-Visible و IR) والامتصاص الذري اللهبّي (Atomic absorption) والتوصيلية الكهربائية المولارية فقد أظهرت تحاليل أطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إن الشكل الهندسي للمعقد $\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ مربع مسطوي حيث $\text{L} = (\text{NPAI})$ ، والشكل الهندسي للمعقد $\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ هو رباعي الوجوه. كما بينت نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية للمعقدين المحضرين طبيعة ألكتروليتية.

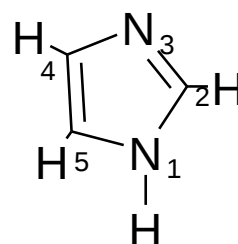
المقدمة

تكون مركبات الأزو إيميدازول غير متجانسة الحلقة معقدات ملونة مع العديد من الأيونات الفلزية في محاليلها المائية وغير المائية⁽¹⁾. وغالبا ما تسلك هذه المركبات كليكاندات ثنائية السن وذلك لارتباطها مع الأيون الفلزي باصرتين تناسقيتين من خلال ذرة النيتروجين ($\text{N}3$) لحلقة الإيميدازول غير المتجانسة وذرة نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية والبعيدة عن الحلقة المذكورة من جهة ثانية. تصنف هذه المركبات ضمن الكواشف العنصرية

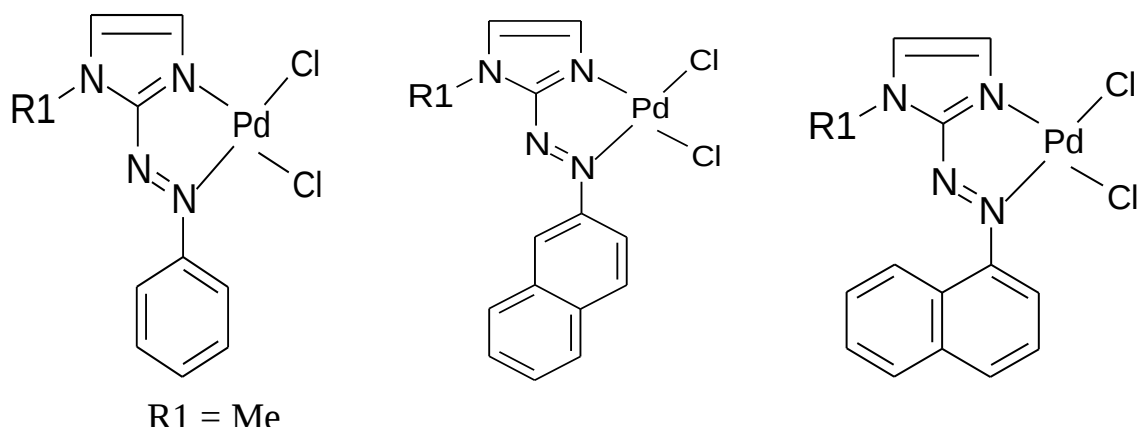
الحاوية على أربع ذرات نيتروجين ترتبط بنظام تعاقبي (conjugated system) من خلال أوامر نوع (π) (2).



تعتمد العديد من الطرق الطيفية في حقل الكيمياء التحليلية على تفاعلات المركبات المذكورة في تقدير الأيونات الفلزية كما إن لبعض من هذه المركبات فعالية كيميائية بسبب احتوائها على مجموعتين كيميائيتين فعاليتين هما مجموعة الأزو الجسرية وحلقة الإמידازول. كما تتصف مجموعة الأزو بقابليتها العالية على تكوين أوامر نوع (π) وذلك من خلال الأوربيتال (π^*) العائد لمجموعة الأزو السالفة الذكر (3-4). لذا استعملت في تثبيت حالات الأكسدة الواطئة للأيونات الفلزية عند تناسقها مع هذه الأيونات (5). كما وجدت لها استخدامات واسعة في مجال الكيمياء التطبيقية والصناعية (6-7) حيث تدخل في تركيب المتحسسات الضوئية (photo sensors) وفي أجهزة خزن الصور ذات الاستجابة السريعة (Image storage devices with fast response time) (8-9) كذلك تدخل في تحضير المركبات الفاعلة في مجال الأكسدة والاختزال الضوئي (photo redox) (10-11). أما مجموعة الإيميدازول الفعالة فتأتي أهميتها من خلال دخولها في تركيب الهستدين وفيتامين B_{12} ومشتقاته وبعض البروتينات المعدنية وجزيئات أخرى مهمة بيولوجيا كأنظمة الحديد الموجودة في الدم (12-13) والمسئولة عن نقل غاز الأوكسجين وثاني أوكسيد الكربون داخل جسم الكائن الحي. تتضمن حلقة الإيميدازول الأروماتية (14) في تركيبها على نوعين من ذرات النيتروجين فذرة النيتروجين رقم (1) تدعى (N-pyrrol) والتي تمتلك مزدوج الكتروني في الأوربيتال (p) الغير مهجن أما الذرة رقم (3) فتدعى (N-pyridine) والتي تمتلك مزدوج الكتروني حر في الأوربيتال المهجن و الكترونات منفردة في الأوربيتال (P).



إن هذا التصنيف لذرات النيتروجين في الحلقة يعود إلى تشابه تركيب هذه الذرات مع ذرات النيتروجين الموجودة في المركبات التي سميت بها. إن حلقة الإيميدازول كلياً يمكنها التناسق عن طريق ذرة نيتروجين رقم (3) من خلال المزدوج الإلكتروني الحر المتوفر لديها (15). تم استخدام بعض من مركبات الأزو إيميدازول في البحوث الخاصة بمركبات مضادات السرطان (anti cancer) حيث قام الباحث (Mahapatra) (16) وزملائه باستخدام المركبات phenylazo imidazole والمركبات α, β Naphthylazo imidazole في متابعة ميكانيكية عمل مضادات السرطان نوع Cis-MCl₂ حيث تم إدخال المركبات الثلاثة المذكورة أعلاه مع المركب Cis-PdCl₂ كل على حدة ليعطي معقدات كما موضح في الأشكال الآتية.



الجزء العملي

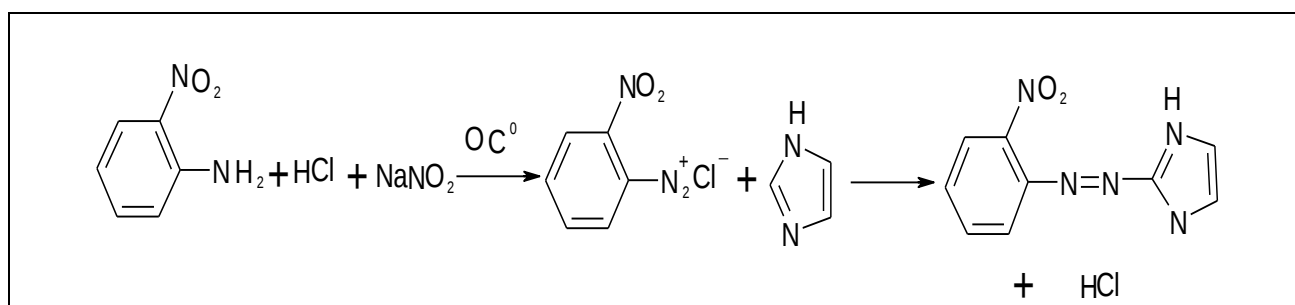
تم في هذا البحث استخدام المواد الكيميائية الآتية من شركتي (Fluka و B.D.H) وهي: الاميدازول و الايثانول المطلق و نترات الصوديوم و حامض HCl و 2- نايثرو أنيلين و كلوريد النيكل (II) سداسي الماء و كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء و ثنائي مثيل فورماميد (DMF) والمواد على درجة عالية من النقاوة .

وقد استخدمت الأجهزة الآتي

جهاز الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR نوع (Bruker model ultra shield at 300 MHz)
 جهاز الأشعة تحت الحمراء IR نوع (Shimadzo (FIR-8400S)
 جهاز راسم طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية نوع (Shimadzo Carly 100) UV – Vis
 جهاز الطيف الذري اللهب نوع (Shimadzo (AA-660)
 (WTW-740) .

تحضير الليكاند (NPAI)

اتبعت الطريقة المقترحة من قبل الباحث Shibata وجماعته⁽¹⁷⁾ في تحضير هذا النوع من الليكاندات، إذ تم إذابة (1.38) غراماً (0.01) مول من المركب 2- نيترو أنيلين في مزيج مكون من (2.0) مليلتر من (11.0) مولاري حامض الهيدروكلوريك و (20) مليلتر من الماء المقطر، وبرّد المزيج عند درجة (-5) م، أضيف (15) مليلتر من محلول نترات الصوديوم (10%) قطرة قطرة وخلال مدة نصف ساعة مع التحريك المستمر مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق درجة الصفر المئوي وبعد ترك المحلول لمدة (20) دقيقة لإتمام عملية الأزوتة، أضيف محلول ملح الديازونيوم هذا قطرة قطرة مع التحريك المستمر إلى المحلول المكون من (0.7) غراماً (0.01) مول من الاميدازول المذاب في (100) مليلتر من الكحول الأيثيلي القاعدي والمبرّد دون درجة الصفر المئوي. لوحظ تلوّن المزيج باللون الأحمر وبعد إتمام الإضافة بنصف ساعة، أضيف المزيج إلى (200) مليلتر من الماء المقطر حيث ترسب الليكاند العضوي ذو اللون البنّي. رُشح وغُسل عدّة مرات بالماء المقطر. أعيدت بلّورته من الأيثانول الساخن. ويبين المخطط الآتي سير التفاعل.



مخطط تحضير الليكاند

تحضير المعقدات

تم مفاعلة الليكاند (NPAI) مع كل من أيوني النحاس الثنائي والنيكل الثنائي بنسبة مولية (ليكاند: فلز) (1:2) وذلك من إضافة (1.706) غراما (0.01) مول من ملح كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء المذاب في (30) مليلتر من الايثانول إلى محلول (3.42) غراما (0.02) مول من الليكاند بعد إذابته في (30) مليلتر من الايثانول. تم مزج الخليط مع التحريك وتركيز المحلول بتبخير جزء من المذيب فترسب معقد النحاس مع الليكاند. تم عزله وترشيحه وإعادة بلورته من الايثانول. و بنفس الطريقة أعلاه تم مفاعلة نفس الكمية من الليكاند مع ملح كلوريد النيكل (II) سداسي الماء وبنفس النسب المولية وذلك من إذابة (2.377) غراما (0.01) مول من ملح النيكل في (30) مليلتر من الايثانول ومفاعلتها مع (0.02) مول من الليكاند أعلاه وبنفس الوزن والمذاب في (30) مليلتر من الايثانول فترسب معقد النيكل وتم عزله وترشيحه وإعادة بلورته من الايثانول. يوضح الجدول رقم (1) بعض الخواص الفيزيائية لليكاند ومعقداته الفلزية. كما يبين الجدول رقم (2) نسبة الأيونات الفلزية في المعقدات المحضرة.

الجدول ١: بعض الخواص الفيزيائية لليكاند المحضر ومعقداته الفلزية

ت	المركب	اللون	M.P	مذيب التنقية
1	$C_9N_5O_2H_7 = L$	بنّي غامق	(139-141) $^{\circ}C$	مزيج الايثانول والماء
2	$[Cu(C_9N_5O_2H_7)(H_2O)_2] Cl_2 \cdot H_2O$	اسود	(219-221) $^{\circ}C$	الايثانول
3	$[Ni(C_9N_5O_2H_7)(H_2O)_2] Cl_2$	احمر غامق	$^{\circ}C d^*$ (239-241)	الايثانول

$d^* = \text{decomposition}$

الجدول ٢: نتائج تحليل الامتصاص الذري للهيبي للمعقدات المحضرة

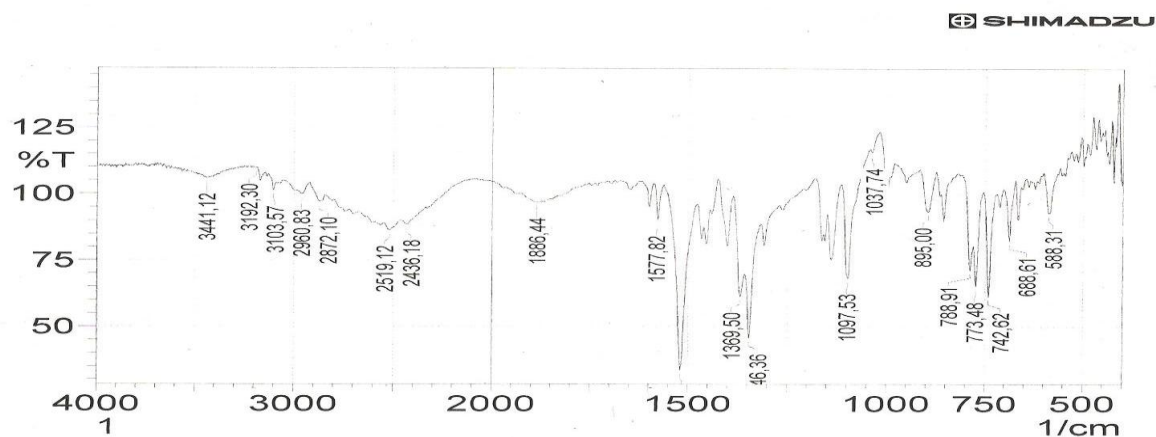
ت	المركب	M%	
		نظري	عملي
1	$[Cu(C_9N_5O_2H_7)(H_2O)_2] Cl_2 \cdot H_2O$	15.73	15.69
2	$[Ni(C_9N_5O_2H_7)(H_2O)_2] Cl_2$	15.2	15.37

أما طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند فقد أظهر العديد من حزم الامتصاص العائدة للمجاميع الفعالة الموجود في الليكاند. فقد لوحظت حزمة امتصاص عند التردد (3192) سم⁻¹ تعود للامتصاص الاهتزازي للأصرة (N-H). أما حزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C-H) الأروماتية فقد ظهرت عند التردد (3103) سم⁻¹. كما أظهرت مجموعة الآزو (N=N-) حزمة امتصاص عند التردد (1400) سم⁻¹ ويتوافق هذا مع ما ورد في الأدبيات⁽¹⁹⁾. كذلك ظهر امتصاص ضعيف عند التردد (1605) سم⁻¹ يعزى لامتصاص المجموعة (C=N) في حلقة الإמידازول⁽²⁰⁾. كما لوحظت حزمتي امتصاص عند الترددين (1519) سم⁻¹ و (1346) سم⁻¹ تعود إلى مجموعة النايترو (NO₂-) المرتبطة بالحلقة المتجانسة. وعند مقارنة الإمتصاصات أعلاه في الليكاند مع نفس الإمتصاصات في أطيف المعقدات نلاحظ انزياح في مواقع إمتصاص حزمتي المجموعتين (C=N) و (N=N) نحو الترددات الأقل (5-26) سم⁻¹ و (-2-10) سم⁻¹ وعلى الترتيب وهذا يدل على ارتباط هاتان المجموعتان بعملية التناسق⁽²¹⁾. كما لم يطرأ تغييرا على الإمتصاصات العائدة لمجموعة النيترو (NO₂-) مما يدل على عدم مشاركتها في عملية التناسق. كذلك أظهرت أطيف المعقدات حزم امتصاص ضعيفة الشدة ضمن الترددات (460-400) سم⁻¹ تعزى لاهتزاز الأواصر ν (M-N) و ν (M-O). لقد دلت حزم الامتصاص العريضة في أطيف المعقدات ضمن المدى (3450-3400) سم⁻¹ على وجود جزيئات الماء⁽²²⁾ ضمن تركيب المعقدات. ويبين الجدول رقم (3) أهم الترددات التي ظهرت في أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند والمعقدات الفلزية المحضرة. كما توضح الأشكال (3-1) أطيف الليكاند والمعقدات الفلزية.

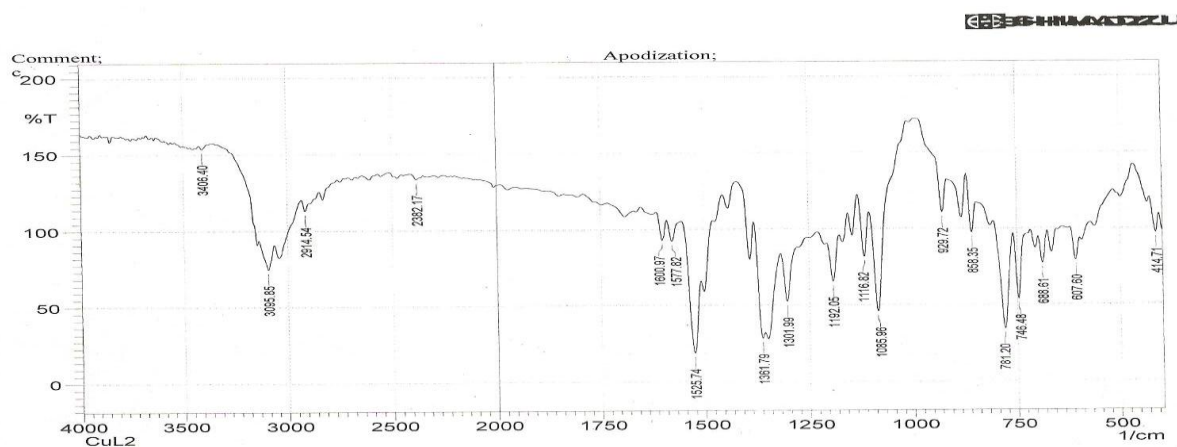
جدول رقم (3): أهم الترددات التي ظهرت في طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند والمعقدات المحضرة

المركب	(O-H) ν	(N=N) ν	(C=N) ν	ν (M-N)	(M-O) ν
C ₉ N ₅ O ₂ H ₇	3441	1400w	1605w	-----	-----
(C ₉ N ₅ O ₂ H ₇)(H ₂ O) ₂ Cl ₂ .H ₂ O [Cu]	3406 w	1390w	1600w	435w	414 w
[Ni(C ₉ N ₅ O ₂ H ₇)(H ₂ O) ₂] Cl ₂	3450 b	1398w	1579w	455w	416w

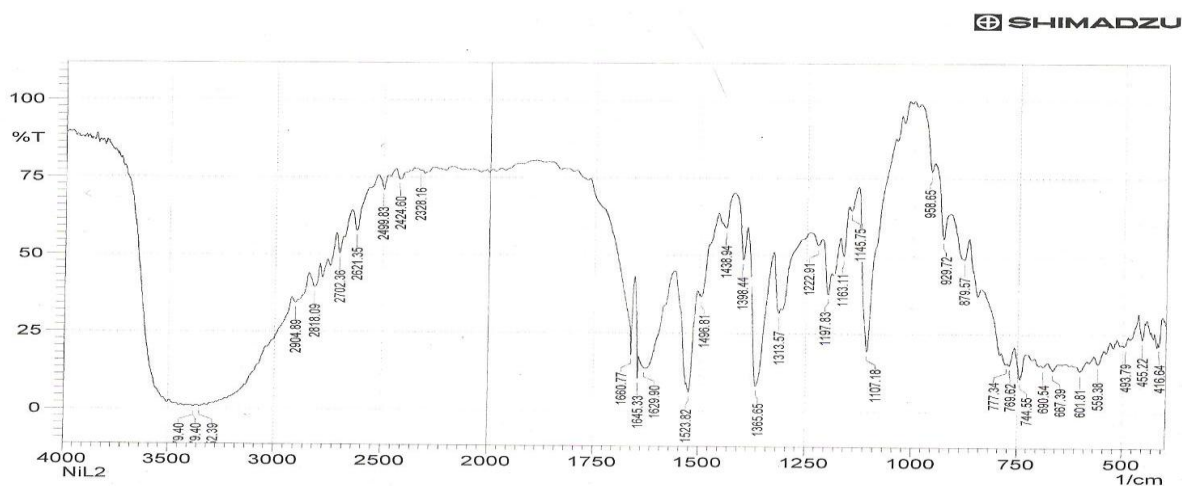
S=Strong w= weak b=broad m=medium



الشكل ١: طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند



الشكل ٢: طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II)



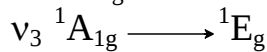
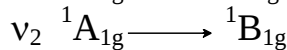
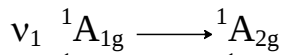
الشكل ٣: طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II)

ولغرض استكمال الدراسة الطيفية للمركبات المحضرة سجلت أطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، لذا استخدمت خلية بطول 1 سم من الكوارتز وقد اظهر الطيف الالكتروني لليكاند أربعة حزم امتصاص الأولى عند (49751) سم⁻¹ والثانية عند (43895) سم⁻¹ وهما عائدتان للانتقالات نوع ($\pi \pi^*$) التي تحدث ضمن النظام الاروماتي لحقتي البنزين والإميدازول (23). أما الحزمة الثالثة عند (38461) سم⁻¹ فقد تعزى للانتقالات ($\pi \rightarrow n^*$) ذات الشدة الأقل من الحزم السابقة كونها انتقالات غير مسموحة (forbidden) أما الحزمة الرابعة عند (27322) سم⁻¹ فهي تعود إلى طيف انتقال الشحنة (charge transfer) داخل الجزيئة وقد تميزت بشدة امتصاصها العالية لكونها انتقالاتها مسموحة (allowed). لقد قورن هذا الطيف مع طيف امتصاص معقد النحاس الأسود اللون والذي اظهر حزمة امتصاص عند (22222) سم⁻¹ ضمن المنطقة المرئية من الطيف ويعزى هذا الامتصاص للانتقال الآتي

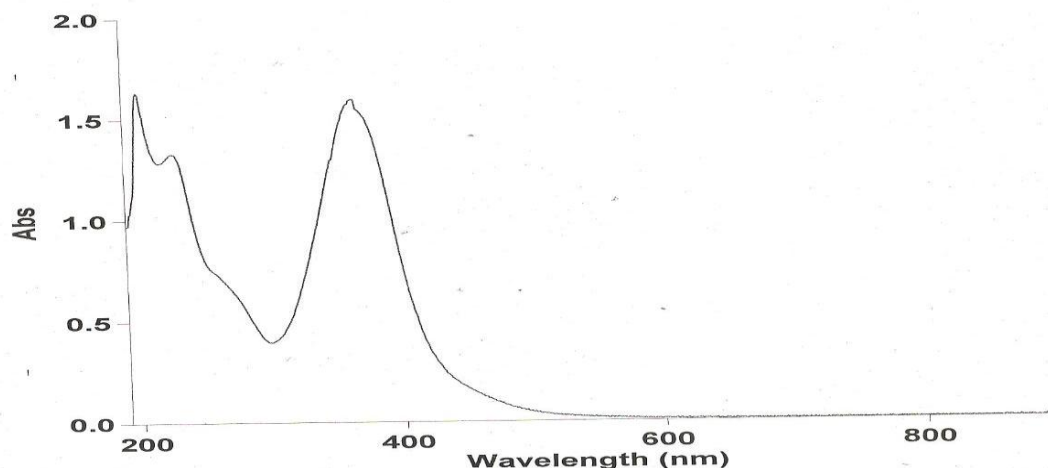


وتتفق هذه النتيجة مع ما جاء في الأدبيات بشأن معقدات النحاس الثنائي (24).

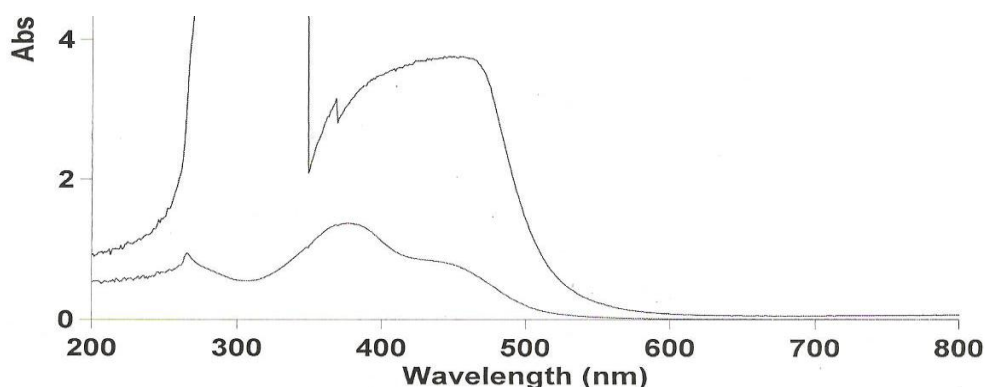
أما طيف محلول معقد النيكل البني المحمر فقد اظهر حزم امتصاص ضمن المدى (-28571 22727) سم⁻¹ تعود للانتقالات الإلكترونية الآتية



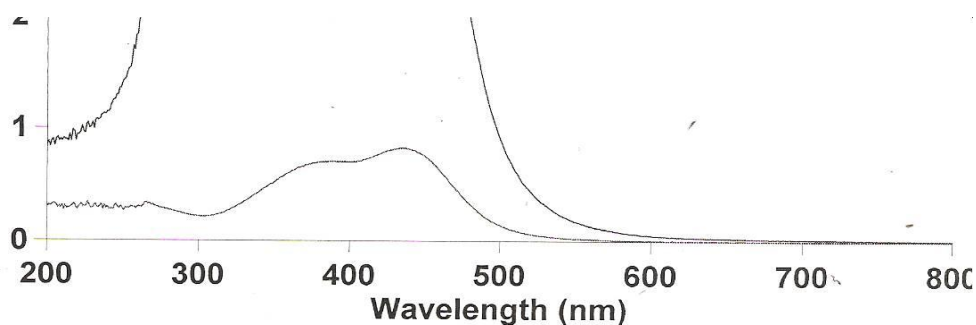
والتي تحدث ضمن المدار الثانوي d⁸ لأيون النيكل الثنائي (25). أما قياسات التوصيلية المولارية للمعقدات قيد الدرس والمحضرة بتركيز (10⁻³) مولاري والمذابة في الـ (DMF) فقد بينت أن معقدي النحاس والنيكل هما معقدات أيونية لمقدرة محاليلهما على توصيل التيار الكهربائي. وتبين الأشكال (4 - 6) أطياف الليكاند والمعقدات الفلزية.



الشكل ٤: طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لليكاند



الشكل ٥: طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمعقد النحاس (II)

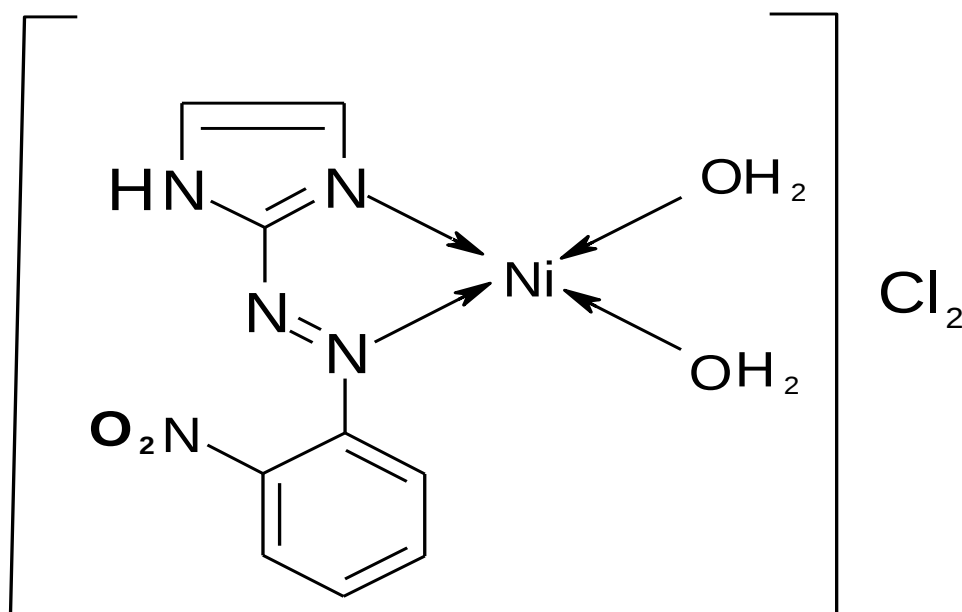


الشكل ٦: طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمعقد النيكل (II)

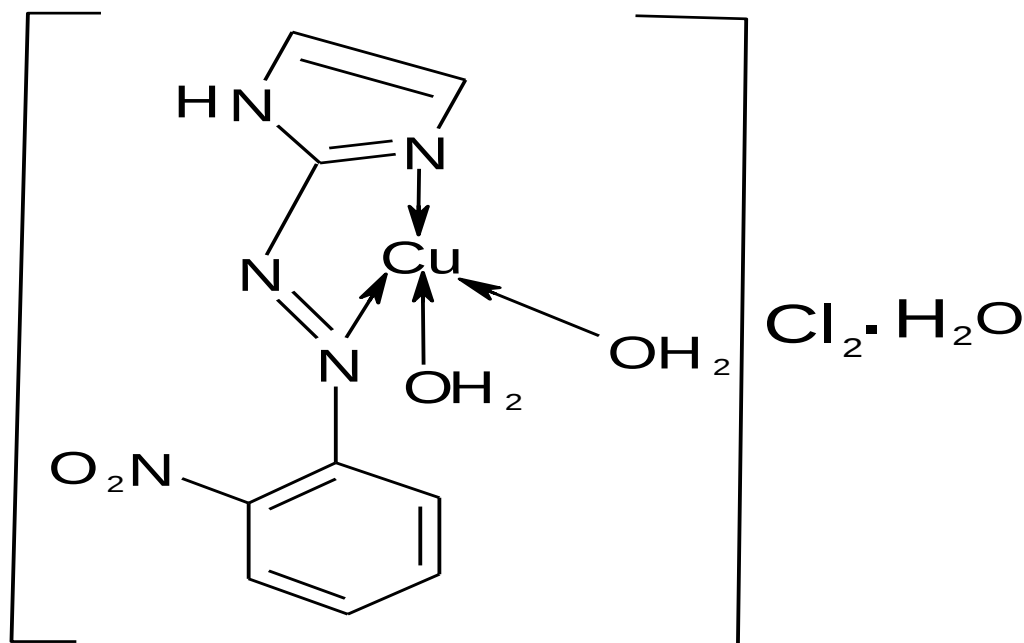
ومن خلال نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الالكترونية والتوصيلية الكهربائية يمكن اقتراح الصيغ الجزيئية والتركيبية للمعقدات المحضرة في هذا العمل إذ أقترح الشكل الهندسي المربع المستوي لمعقد النيكل فيما أقترح الشكل الهندسي رباعي الوجوه لمعقد النحاس، وكما تبينها الأشكال (7 و 8) فيما يبين الجدول (٤) النتائج المستحصلة.

الجدول ٤: الانتقالات الالكترونية والتوصيلية المولارية في مذيب الـ (DMF) و الأشكال المقترحة للمعقدات

الشكل الهندسي المقترح	التوصيل المولاري	تشخيص الانتقال	حزم الامتصاص (Cm^{-1})	رمز المركب
-----	-----	$\pi \pi \rightarrow ^*$ $\pi \pi \rightarrow ^*$ $\pi \rightarrow n^*$ charge transfer	(49751) (43895) (38461) (27322)	$\text{C}_9\text{N}_5\text{O}_2\text{H}_7$
T.H	مركب ايوني	$^2\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$	(22222)	$(\text{C}_9\text{N}_5\text{O}_2\text{H}_7)(\text{H}_2\text{O})_2$ $\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Cu]
S.P	مركب ايوني	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$ $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$ $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$	(28571-22727)	$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{N}_5\text{O}_2\text{H}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$



شكل ٧: الشكل الهندسي لمعقد النيكل (II)



شكل ٨: الشكل الهندسي لمعقد النحاس (II)

References

- 1) S.B. Savvin, V.P. Dedkova, and O.P. Shvoeva ; Ruus. Chem. Rev, 69, (2000), 187-200.
- 2) J. Savic, and V. Vasic ; Acta Chim. Solv , 53 , (2006), 36-42.
- 3) J.Otsuki, K.Suwa, K. Narutaki, C.Sinha , I.Yoshikawa, and K.Araki ; J.Phys, Chim , A109, (2005), 8064.
- 4) P. Bhunia, B. Baruri, U.S.Ray, C.Sinha, S.Das, J.Cheng, and T.-H.Lu ; Transition Met.Chem, 31, (2006), 310.
- 5) T.K. Mondal, S.K. Sarker, P. Ragharaiiah, C. Sinha, Polyhedron 27 (2008) 3020-3028.
- 6) B.L. Feringa, W.F Jager, and B. de Lange ; Tetrahedron , 49, (1993) , 8267-8310.
- 7) H. Nishihara ; Bull.Chem.Soc.Jpn, 77, (2004) , 407-428.
- 8) K. Kano, Y. Tanaka, T. Ogawa, M. Shimoura, Y. Okahata, and T. Kunitake ; Chem. Lett, (1980) , 412-424.
- 9) R. Wang, T. Lyoda, D.A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima ; Langmuir ,13 (1997) ,4644-4651.
- 10) T. Nagele, R. Soche, W. Zinth, and J. Wachtveitl ; Chem.Phys.Lett , 272 , (1997) , 489-495.
- 11) R. Bilewicz ; Ann. Chim , 87 ,(1997) ,53-66.
- 12) M. N. Hughes ; " The Inorganic Chemistry of Biological Processes ", 2nd ed; John Wiley : New York, 1981.

- 13) J. E. Huheey ; "Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity ", 3rd ed ; Harper International London, 1983.
- 14) G. M. Badger ; " Aromatic Character and Aromaticity " Cambridge University Press, London, 1969. PP 1-37.
- 15) G. R. Lenz and A. E. Martell ; Biochemistry ; 3, (1964), 750.
- 16) P. K. Ghosh, S. Saha, A. Mahapatra; Chemistry Central Journal ,1, (2007), 23.
- 17) S. Shibata , M. Furukawa, and R. Nakashima ; Anal. Chem. Acta , 81 ,(1976) ,131.
- 18) T K. Misra, D. Das, C. Sinha, P.Ghosh, and C.K.Pal ; Inorg.Chem , 37, (1998), 1672-1678.
- 19) J. Dinda, K. Bag, C. Sinha, G. Mostafa, and T. H. Lu ; Polyhedron , 22 , (2003) , 1367.
- 20) F. Karipcin, and E. Kabalcilar ; Acta Chim. Slov , 54 , (2007) , 242-247.
- 21) A. Shoukry , R, T, Shoukry, and R , M. van Eldik ; J. Chem. Soc, Dalton Trans (1998) :3105-3112
- 22) J . R . Allan, W. E. Smith , and A. Renton ; Thermo. Chim. Acta , 161, (1990) ,111
- 23) Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, and George S. Kriz ; " Introduction to Spectroscopy " 3rd ed , (2001), Brooks/cole Thomson Learning.
- 24) P. P. Hankere, R. K. Patil, S. S. Chavan, A. H. Jagtap and P. Battase ; Indian Journal of Chem, 40,12 ,(2001) 1326.
- 25) S. Yuknari, M. Yuri, and M. Naohide ; Coord. Chem. Rev.,226 (2002) 199.