

## Preparation and characterization one new azo compound and complexes with metal ions ( $Hg^{+2}$ and $Cd^{+2}$ , $Zn^{+2}$ , $Cu^{+2}$ , $Ni^{+2}$ , $Co^{+2}$ , $Fe^{+2}$ , $Mn^{+2}$ )

تحضير وتشخيص احد مركبات الآزو الجديدة ومعقداته مع الايونات الفلزية ( $Hg^{+2}$  and  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ )

\* رعد حسبن علي

\*\* أ.م.د. عبد الله محمد علي

\*أ.د. علاء فراك حسين

\*كلية العلوم / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء  
\*\*كلية التربية للبنات / جامعة الكوفة

### الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير وتشخيص الليكاند الجديد 2-[(4-كاربوكسي مثلين فنيل) أزو]-4,5-ثنائي فنيل اميدازول (CMPAI) . كما تم تحضير ثمانية معقدات كيليتية لايونات كل من ( $Hg^{+2}$  and  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ) مع هذا الليكاند . وتم التعرف على التراكيب للمعقدات المحضرة عن طريق إيجاد النسبة المولية الفلز: الليكاند وكانت (2:1) لجميع المعقدات المحضرة , ومن خلال النتائج المستحصلة تم معرفة مدى استقرارية هذه المعقدات شخصت المعقدات الصلبة المحضرة بوساطة أطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية- المرئية. أظهرت أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية إزاحة حمراء نسبية لمحلول الليكاند , كذلك بينت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء تغيرات واضحة لأطياف المعقدات الكيليتية المحضرة مقارنة مع طيف الليكاند الحر. أما دراسة التوصيلية المولارية فقد بينت إن جميع المعقدات متعادلة . ومن خلال النتائج المستحصلة تم اقتراح الشكل الفراغي ثماني السطوح لجميع الايونات ( $Hg^{+2}$  and  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ )

### Abstract

The aim of work is the synthesis and characterization of the new Ligand 2-[(4-carboxy methylene phenyl ) azo ]-4,5-diphenyl imidazole (CMPAI) . and eight chelate complexes of its Ligand with ( $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  and  $Hg^{+2}$ ) .The structure of all complexes were deduced according to the mole ratio method .The ratio of metal : ligand (M:L) obtained (1:2) and stability constant has been founded by technique above named. All compounds have been characterized by spectroscopic methods [FT.IR.,UV-Vis] and molar conductivity measurements.(UV-Vis) absorption spectra showed bathochromic shift compared with that of free ligand . The FT.IR. spectra of these complexes showed some change in the bands and density compared with that of free ligand .Conductivity measurements have showed all complexes non-electrolyte. From the above data the proposed geometry around all ions with ligand is Octahedral.

## المقدمة Introduction

تعد المركبات الحلقية غير المتجانسة من المركبات العضوية المهمة واسعة الانتشار حيث أظهرت العديد من الدراسات إن المركبات الخماسية الحلقة غير المتجانسة ذات أهمية كبيرة وذلك لاستخداماتها الواسعة في المجالات التطبيقية الصناعية<sup>(1)</sup> والزراعية<sup>(2)</sup> وغيرها.

كما إن العديد من معوضات هذه المركبات تأثيرات بايولوجية مختلفة<sup>(3)</sup> , وقد وجد إن فعالية هذه المركبات وشدها تعتمد على نوع المركب والمجاميع المعوضة على الحلقة الخماسية , وقد اهتم كثير من الباحثين بتحضير ودراسة المركبات خماسية الحلقة غير المتجانسة من أجل الحصول على مركبات جديدة يتوقع إن يكون لها خواص وفوائد يمكن الاستفادة منها في المجالات المختلفة.

وتعد مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة من الكواشف المهمة في الكيمياء التحليلية حيث يمكن استخدامها ككواشف طيفية وكدلائل<sup>(4)</sup> وكواشف للاستخلاص بالمذيب<sup>(5-4)</sup> , ومن مميزات هذه الكواشف احتوائها على أكثر من موقع يمكنها التناسق عن طريقه مع الايون الفلزّي , حيث تحوي الحلقات الأروماتية على جانبي مجموعة الأزو على ذرة أو أكثر من الذرات الهجينة (O,N,S). ولهذا الانتشار احتلت مركبات الاميدازول أهمية<sup>(6-9)</sup> بالغة في مجالات الكيمياء والعلوم الصيدلانية<sup>(10)</sup> ومجالات لا حصر لها<sup>(14)</sup> ولهذا الانتشار الواسع إرتأينا تحضير مشتق منها واستخدامه كليكند مع الايونات الثنائية ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$ ) وتحضير معقداتها يمكن تقدير Mn (II) بواسطة الليكاند Formaldoxime عند طول موجي (455nm)<sup>(11)</sup>.

وتمكن Chikhalikar و Patel<sup>(12)</sup> من إيجاد طريقة طيفية جديدة لتقدير الكوبلت المستخلص من التربة حيث استخلص بهيئة -Co(II) SCN بواسطة N-Octyl amide في التلوين , حيث تكون المعقد عند طول موجي مقداره (652nm). في دراسة حديثة تمكن Kumar وجماعته<sup>(13)</sup> من تقدير النيكل طيفياً في سبائك مختلفة باستخدام الكاشف المحضر Salicylaldehyde-3-oxobutanoylhydrazone عند الطول الموجي (405nm) وبمعامل امتصاص مولاري  $3.025 \times 10^5$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> أما حد الكشف فكان 0.0017 جزء بالمليون ومدى التقدير كان 0.0117-0.117 جزء بالمليون.

كما استطاع Reddy وجماعته<sup>(14)</sup> من تقدير النحاس طيفياً في نماذج بيئية ونماذج صيدلانية وذلك باستخدام الكاشف Benzildithiosemicarbazone, معامل امتصاص مولاري كان 16347 لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> عند الطول الموجي (380 nm) وفي مذبذبة الكلوروفورم, أما مدى التقدير فكان 0.4-0.5 جزء بالمليون ونسبة M:L كانت 1:1 و R.S.D% تساوي 0.6%.

كما استخدم الكاشف (4-Nitrozo phenyl azo)-8-hydroxy quinoline-5-sulfonic acid (Costa, Teixeira) من قبل<sup>(15)</sup> بتقدير الخارصين عند الطول الموجي (520 nm) وبمدى تركيزي (0.5-1.0) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري 3.75  $\times 10^4$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup>.

وفي دراسة حديثة استطاع Narinder وجماعته<sup>(16)</sup> من تقدير الكاديوم بواسطة الكاشف (5-Bromo-2-Pyridyl azo)-5-diethyl amino phenol وجود Acetyl pridinium chloride عند طول موجي (554 nm) بمدى تركيز 0.2-1 جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري  $1.19 \times 10^5$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup>.

قام Khvostikov وجماعته<sup>(17)</sup> بتقدير ايون الزئبق الثنائي باستخدام المطيافية التفلورية الذرية بحد كشف (0.06) جزء بالمليون وال R.S.D% يساوي 10%.

## Experimental

### 2. الجزء العملي

#### 1.2- الأجهزة المستخدمة

1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

Single Beam UV-visible Spectrophotometer Sp-300(Japan).

2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء

Test scan Shimadzu FTIR 8000 Series.

3- جهاز قياس درجة الانصهار

Stuart Melting points apparatus

5- جهاز قياس التوصيلية

Digital conductivity Meter-WT-720-inoLab (Germany).

## 2.2- طريقة العمل

### 1.2.2- تحضير الليكاند

تم تحضير الليكاند بخطوتين هي

الخطوة الأولى: تحضير المادة الأولية 4,5 ثنائي فنيل إמידازول

أضيف (50mL) من حامض ألكليك الثلجي إلى مزيج مكون من (2.1 g, 0.01 mole) من البنزل و (0.26 g, 0,015 mole) من سداسي مثيلين رباعي أمين و(6.0 g, 0.07 mole) من خلاص الامونيوم في دورق زجاجي سعة (100mL) وصعد المزيج لمدة ساعة واحدة باستعمال المكثف العاكس، ثم نقل المحلول بعد تبريده إلى بيكر سعة (1L) وخفف بإضافة (400mL) من الماء المقطر وبعد إضافة هيدروكسيد الامونيوم بتركيز M(0.88) ترسب مشتق الاميدازول رشح الراسب وغسل بالماء المقطر للتخلص من القاعدة الزائدة وجفف في الهواء وتمت إعادة بلورته من الايثانول الساخن فتم الحصول على راسب ابيض جفف وقيست درجة انصهاره فكانت ( 229-230 °C ) ونسبة الناتج (75% ).

### 2.2.2- الخطوة الثانية :-

تحضير الليكاند 2-[4-كاربوكسي مثيلين فنيل] آزو- [4,5-ثنائي فنيل اميدازول (CMPAI)

تم إذابة (1.51 g, 0.01 mole) من أمينو حامض ألكليك في مزيج مكون من (3mL) حامض الهيدروكلوريك المركز (11 M) و(25mL) ماء مقطر، رشح المحلول للتخلص من البقايا غير الذائبة وجرى تبريد المحلول حتى درجة (5 °C-) باستعمال حمام ثلجي ملحي، ثم أضيف محلول (0.7 g, 0.01 mole) من نترات الصوديوم المذابة في (10mL) ماء مقطر بارد قطرة قطرة مع التحريك المستمر ومراعاة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (5 °C-). أضيف محلول كلوريد الديازونيوم هذا قطرة قطرة مع التحريك المستمر إلى محلول (2.20 g, 0.01 mole) من المركب 4,5-ثنائي فنيل اميدازول المذاب في مزيج (200mL) كحول ايثيلي و(100mL) (10%) محلول هيدروكسيد الصوديوم لوحظ تغير لون المحلول من الأصفر الباهت إلى البرتقالي المحمر. ترك المحلول بعد إتمام الإضافة إلى اليوم التالي ثم برد المحلول وجرى تعديل الدالة الحامضية حتى (pH=6) باستخدام حامض الهيدروكلوريك بتركيز (M) (0.5) لوحظ تكون راسب برتقالي غسل عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من ملح كلوريد الصوديوم الناتج من التفاعل. جفف الراسب في الهواء وتم إعادة بلورته من الايثانول الساخن وكانت نسبة الناتج (65%).

### 3.2.2- تحضير المعقدات

تم تحضير المعقدات وذلك من إضافة (0.191 g, 0.002 mole) من الليكاند (CMPAI) المذاب في (15 mL) من الكحول الايثيلي الساخن بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى (0.237g, 0.126g, 0.197g 0.271g, 0.138g, 0.136g, 0.170g, ) من كلوريدات الايونات (0.001mole) (0.237g) على التوالي وكل على حده و المذابة في (15 mL) الماء المقطر لوحظ ظهور راسب ذوات ألوان مختلفة برود المزيج و رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء المقطر جفف وأعيدت بلورته من الايثانول الساخن. وقد أدرجت بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداته في الجدول (1).

### 3. النتائج والمناقشة

تم في هذه الدراسة تحضير وتشخيص ليكاند جديد وثمانية معقدات. والمعقدات المحضرة هي مواد صلبة وملونة وقد درست هذه المعقدات على النحو الآتي

#### (Thermal Stability)

#### 1.3- الاستقرار الحراري

قيست درجات الانصهار للمعقدات قيد الدراسة إذ بينت النتائج في الجدول (1) إن جميع المعقدات المحضرة ذات استقرار حراري جيدة.

جدول (1) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية للمادة الأولية و الليكاند ومعقداته المحضرة

Compound	Coluor	M.P °C
4,5-diphenyl imidazole	white	229-230
(CMPAI)	orange	179-180
[Mn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	orange	180
[ Fe (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Brown	209
[ Co(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	yellow	219
[ Ni (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	orange	191
[Cu (CMPAI) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	Brown	180
[Zn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	orange	198
[ Cd (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	orange	170
[Hg(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	yellow	209

#### (Solubility)

#### 2.3- الذوبانية

اختبرت ذوبانية المعقدات المحضرة باستخدام مذيبات مختلفة ويبين الجدول (2) إن المعقدات تذوب إذابة تامة في مذيب الايثانول و(DMSO) و(DMF) وغير ذائبة في الماء المقطر وإذابة جزئية في بقية المذيبات. حيث إن جميع المعقدات متعادلة فهي لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء.

جدول ( 2 ) : يوضح ذوبانية الليكاند ومعقداته في مذيبات مختلفة

Compound	DMSO	DMF	EtOH	Water	Benzene	CCl <sub>4</sub>	Hexane	Ether
( CMPAI)	+	+	+	÷	÷	+	÷	÷
[Mn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+	+	+	-	+	+	+	+
[ Fe (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+	+	+	-	+	+	+	+
[ Co(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+	+	+	-	+	+	÷	+
[ Ni (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+	+	+	-	+	÷	÷	+
[Cu (CMPAI) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	+	+	+	-	÷	÷	÷	÷
[Zn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+	+	+	-	+	+	+	+
[ Cd (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+	+	+	-	+	+	+	+
[Hg(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+	+	+	-	+	+	+	+

ملاحظة:-

(-) عدم الإذابة , (+) ذائب , (÷) إذابة جزئية

### (Molar Conductivity)

### 3.3- التوصيلية المولارية

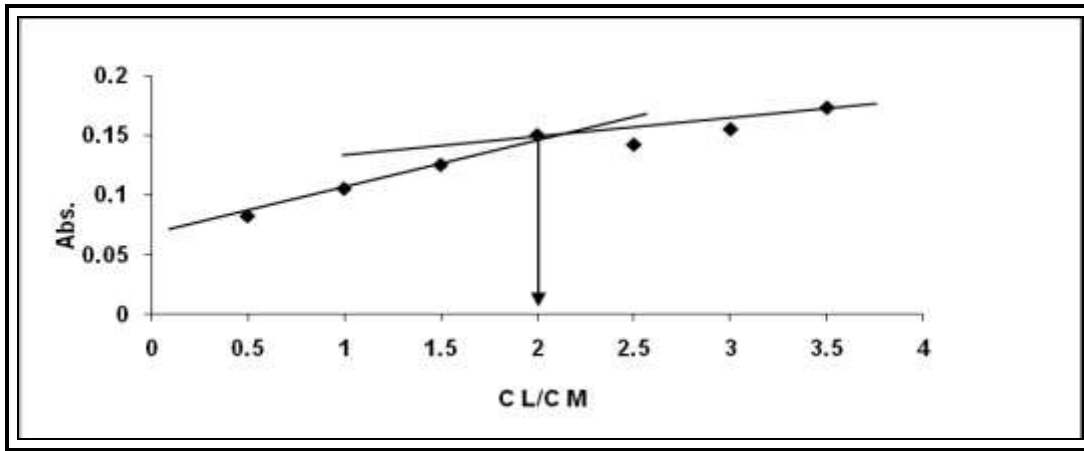
تبين النتائج الموضحة في الجدول رقم (3) التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة المذابة في الايثانول وبدرجة حرارة المختبر وبتراكيز (  $1 \times 10^{-3}$  M ). من خلال هذه النتائج يتبين إن جميع المعقدات المحضرة غير الكتروليتية. لان تناسق الليكاند مع الايونات الفلزية يتم عن طريق المزدوج الالكتروني لذرة نتروجين مجموعة الأزو ونتروجين مجموعة الأروميثين بالإضافة إلى تناسق ذرتي كلور مع الايونات الفلزية التي تعادل شحنة الايون الفلزي والحصول على معقدات متعادلة .

جدول (3): يوضح التوصيلية المولارية لليكاند ومعقداته الفلزية

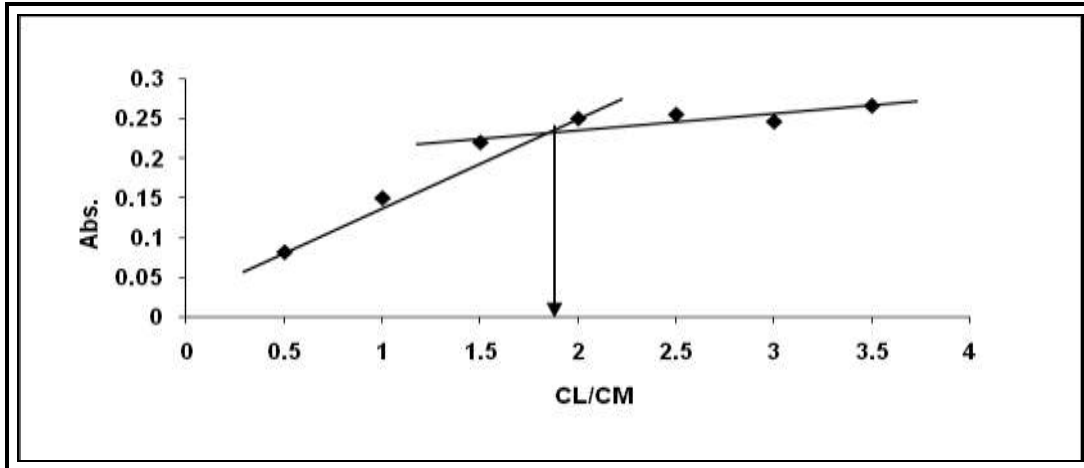
Compound	Conductivity $\mu$ s /cm
4,5-diphenyl imidazole	/
( CMPAI)	2.8
[Mn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1.0
[ Fe (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.9
[ Co(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1.1
[ Ni (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.9
[Cu (CMPAI) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	26.1
[Zn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.7
[ Cd (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1.5
[Hg(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1.7

### 4.3- تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة

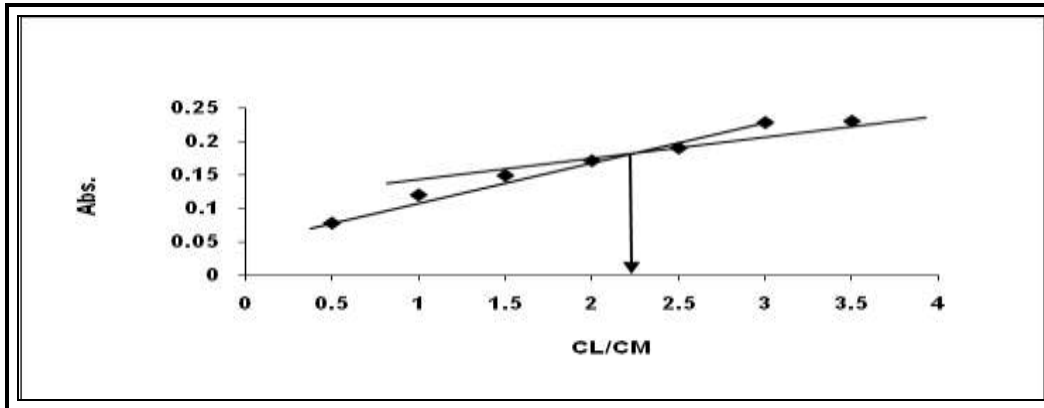
عرفت طرق عديدة لحساب نسبة ليكاند: فلز وهي تقود إلى معرفة الصيغة التركيبية للمعقد الناتج اعتمدت اغلبها على دراسات الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمحاليل المعقدات الكيليتية من هذه الطرق طريقة النسب المولية (Molar-Ratio Method) والمقدمة من قبل العالمين يو وجون (Yao,June)<sup>(18)</sup> التي اعتمدت في هذا البحث. تتضمن هذه الطريقة تحضير سلسلة من المحاليل التي تحتوي على تركيز ثابت بالنسبة للأيون الفلزي وتراكيز متزايدة ومتناسبة بالنسبة لليكاند يتم بعدها قياس الامتصاص (A) للمحاليل عند الطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى امتصاص للإشعاع من قبل المعقد الناتج ولا يحدث عنده امتصاص لليكاند لوحده أو لأيون الفلز لوحده<sup>(18)</sup>. وتوضح الأشكال الآتية العلاقة البيانية حيث كانت النسبة المولية للمعقدات جميعها ولجميع العناصر الفلزية قيد الدراسة هي (1:2) ليكاند : فلز (M/L).



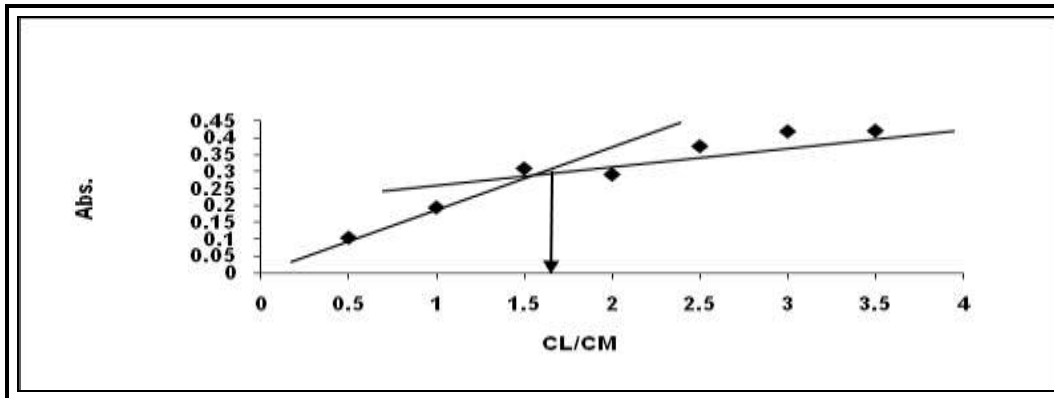
الشكل (1): النسبة المولية لمعقد Mn(CMPAI)



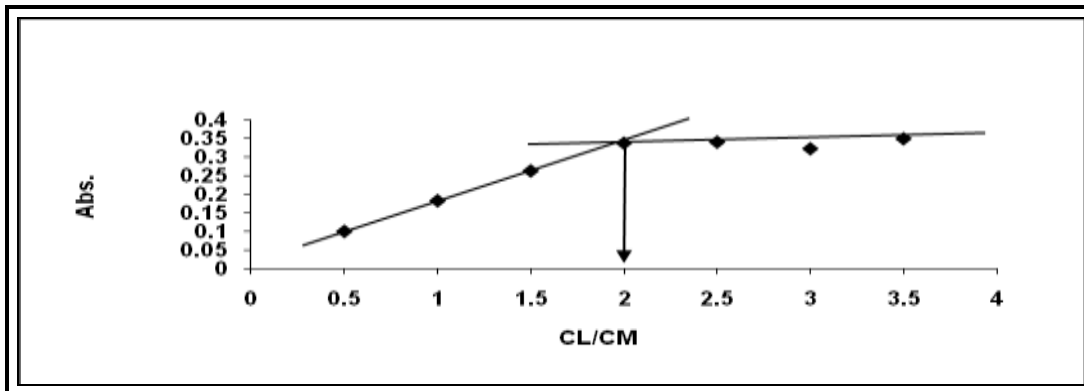
الشكل (2): النسبة المولية لمعقد Fe(CMPAI)



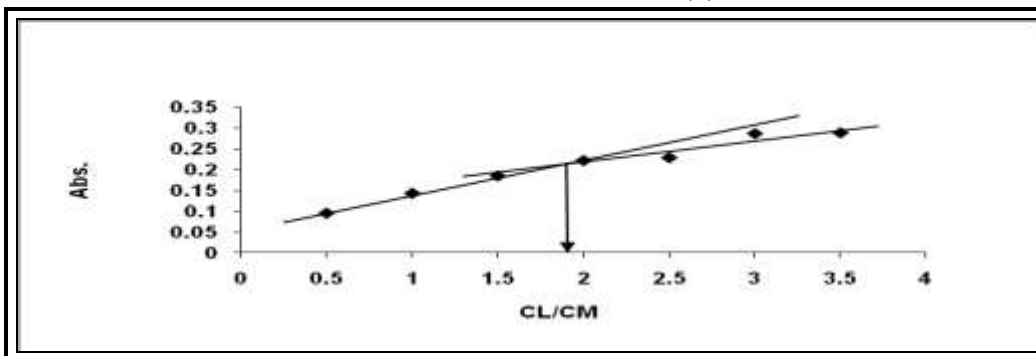
الشكل (3): النسبة المولية لمعقد Co(CMPAI)



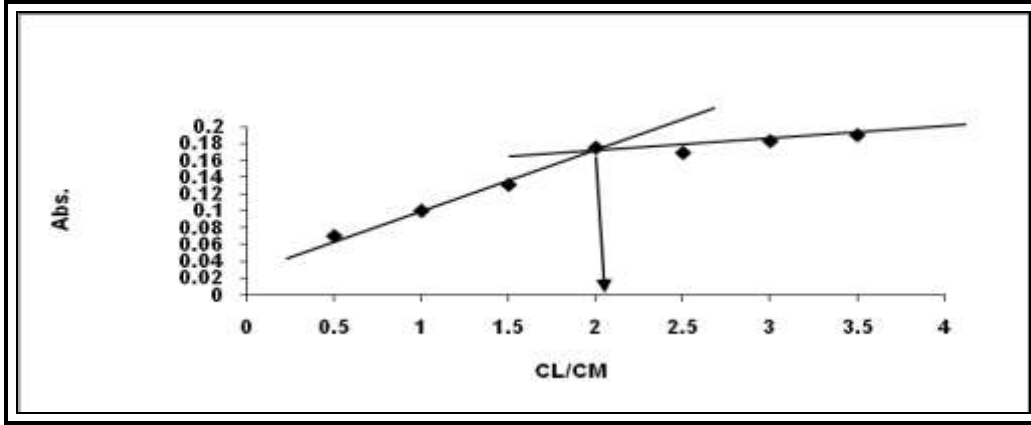
الشكل (4): النسبة المولية لمعقد Ni(CMPAI)



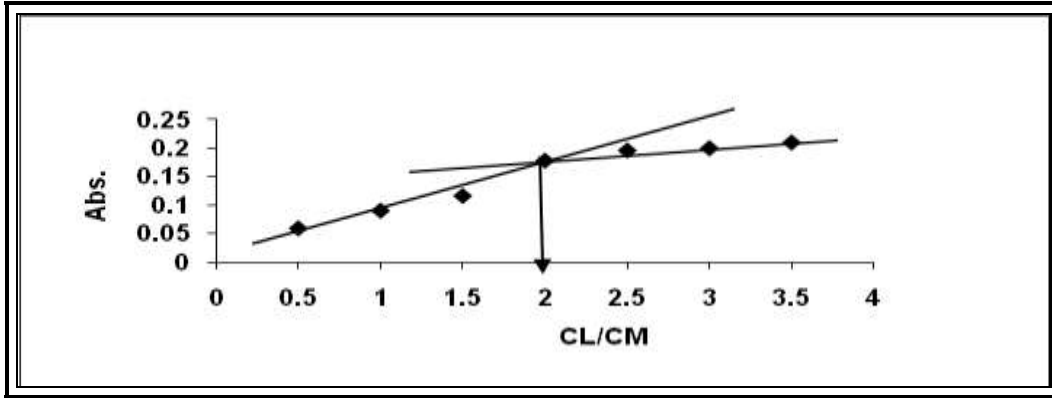
الشكل (5): النسبة المولية لمعقد Cu(CMPAI)



الشكل (6): النسبة المولية لمعقد Zn(CMPAI)



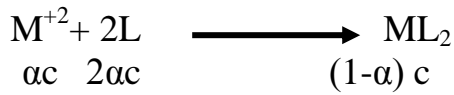
الشكل (7): النسبة المولية لمعدن Cd(CMPAI)



الشكل (8): النسبة المولية لمعدن Hg(CMPAI)

**\* حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة**

تم حساب قيمة ثابت استقرار المعقدات بالاعتماد على طريقة النسب المولية حسب المعادلة الآتية



$$K = \frac{[ML_2]}{[M^{+2}] [L]^2} \quad \dots \dots \dots (1)$$

حيث أن:  
 $M^{+2}$  هو الايون الفلزي  
 L هو الليكاند

إذا كانت ( $\alpha$ ) درجة التفكك و (C) التركيز المولاري للمعدن المتكون، تكتب المعادلة (1) بالشكل الآتي:

$$K = \frac{(1-\alpha)c}{ac(2ac)^2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ويمكن حساب قيمة  $\alpha$  من العلاقة الآتية

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

حيث أن:

$A_s$  امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ،  $A_m$  امتصاص المعقد عند أعظم قيمة للامتصاص.

جدول رقم (4): يبين قيم ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة

Compound	$A_s$	$A_m$	$\alpha$	K
[Mn (CMPAD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.15	0.173	0.132	7.28 x10 <sup>8</sup>
[ Fe (CMPAD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.24	0.27	0.111	12.5 x10 <sup>8</sup>
[ Co(CMPAD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.21	0.23	0.086	32.9 x10 <sup>8</sup>
[ Ni (CMPAD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.31	0.33	0.060	94.1 x10 <sup>8</sup>
[Cu (CMPAD) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	0.338	0.35	0.034	63.9 x10 <sup>9</sup>
[Zn (CMPAD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.21	0.229	0.082	46.2 x10 <sup>8</sup>
[ Cd (CMPAD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.175	0.19	0.105	66.7 x10 <sup>8</sup>
[Hg(CMPAD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0.18	0.20	0.1	22.9 x10 <sup>9</sup>

تبين نتائج الجدول (4) إن جميع المعقدات المحضرة ذات استقرار عالية.

### 5.3- الدراسات الطيفية

#### \*الأطياف الإلكترونية

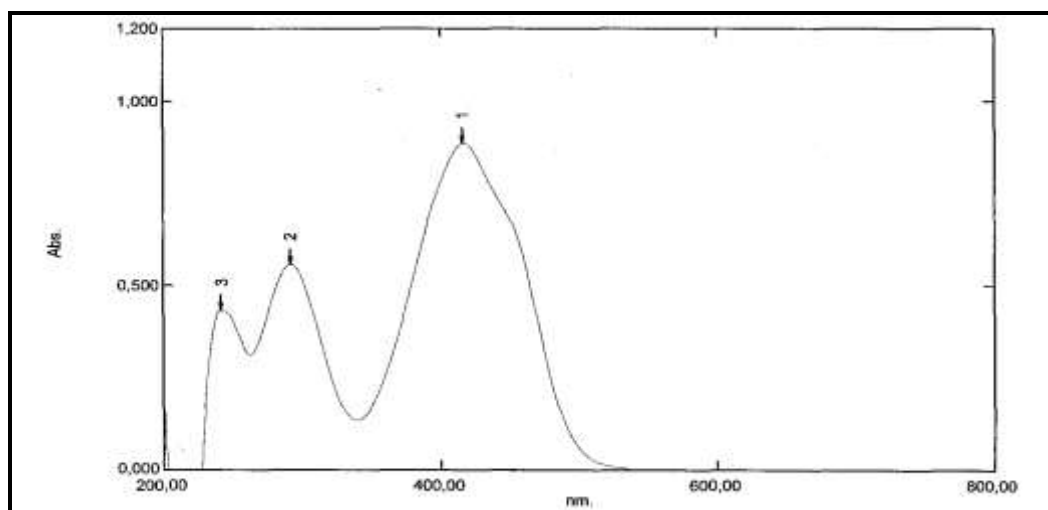
#### Electronic spectra

يبين الشكل رقم (9) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمحلول الليكاند في الكحول الأيثلي، حيث تظهر ثلاث حزم رئيسية الأولى عند (242 nm) ، والثانية عند (292 nm) إذ تمثل الاثارات الموضعية ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) للحلقات الأروماتية، أما الحزمة الثالثة عند (416nm) فهي تمثل الانتقالات الإلكترونية ( $n \rightarrow \pi^*$ ) العائدة للحلقات المقترنة من خلال مجموعة الأزو والخاصة بانتقالات الشحنة، والمعروف إن هذه الانتقالات تحدث بصورة رئيسية من حلقة البنزين إلى الحلقات غير المتجانسة<sup>(19)</sup>، وقد تحدث هنا من الحلقة المتجانسة إلى حلقة الاميدازول عبر مجموعة الأزو الجسرية.

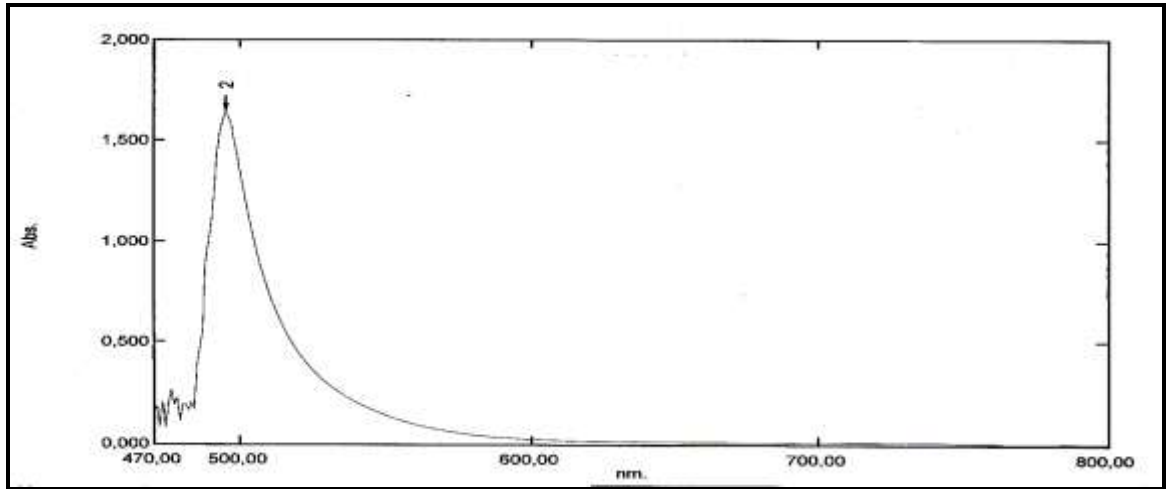
عند مقارنة أطياف المعقدات للفلزات الانتقالية بطيف الليكاند الحر مستعملين الايثانول المطلق كمذيب وتركيز المعقدات (10<sup>-3</sup>M) نجد إن هناك إزاحة حمراء أي امتصاص عند طول موجي ( $\lambda_{max}$ ) أعلى مما هو عليه في الليكاند الحر مما يؤكد حدوث التآصر بين الفلز والليكاند كذلك فإن انتقالات المميزة (d-d) لكل فلز انتقالي قد لوحظت في طيف هذه المعقدات. إن تأثير الفلز قليل على المجموعة الحاملة للون في مركبات الأزو<sup>(20)</sup> كما يظهر في طيف الامتصاص للمعقدات التي حضرناها والمعقدات المشابهة لها في الأدبيات<sup>(21,22)</sup>.

الجدول (5) : يوضح قيم  $\lambda_{\max}$  (nm) لليكاند ومعقداته المحضرة

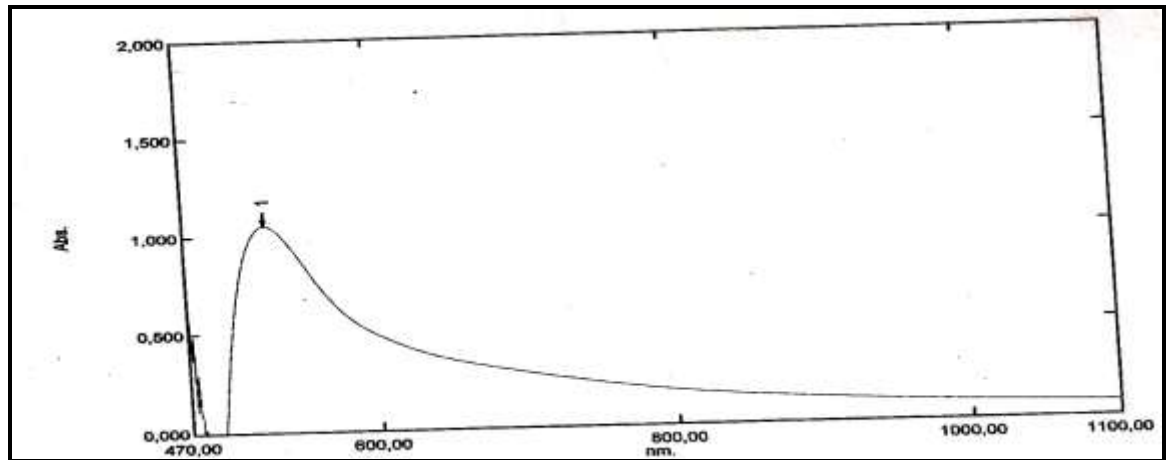
Complex	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
[Mn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	426 293	23474 34129	<sup>4</sup> E <sub>g</sub> → <sup>6</sup> A <sub>1g</sub> C.T.
[ Fe (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	462	21645	<sup>5</sup> E <sub>g</sub> → <sup>5</sup> T <sub>2g</sub>
[ Co(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	464 293	21551 34129	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F) → <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) C.T.
[ Ni (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	478	20920	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> (F) → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (p)
[Cu (CMPAI) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	464	21551	<sup>2</sup> E <sub>g</sub> → <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> (p)
[Zn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	431 294 194	23201 34013 51546	Red shift C.T. L.F.
[ Cd (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	465 296	21505 33783	Red shift C.T.
[Hg(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	429 294	23310 34013	Red shift C.T.
[ Hg (CHPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	446	22421	Red shift



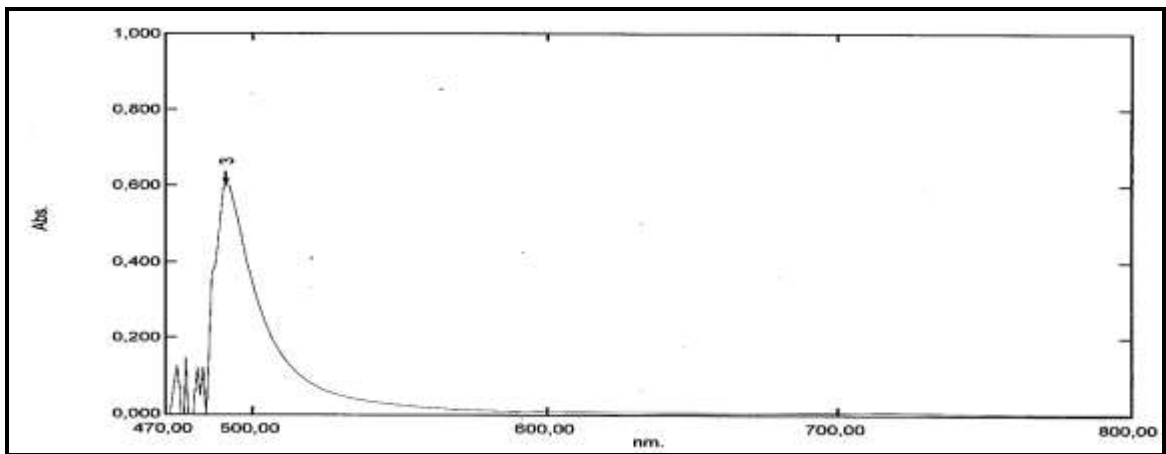
الشكل رقم (9): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (CMPAI)



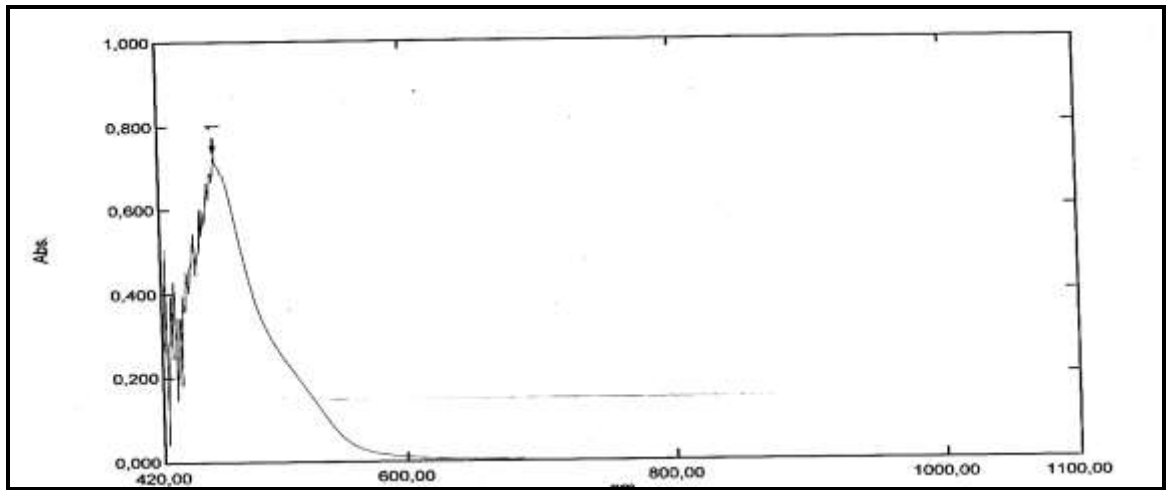
الشكل رقم (10): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية Mn ( CMPAI)



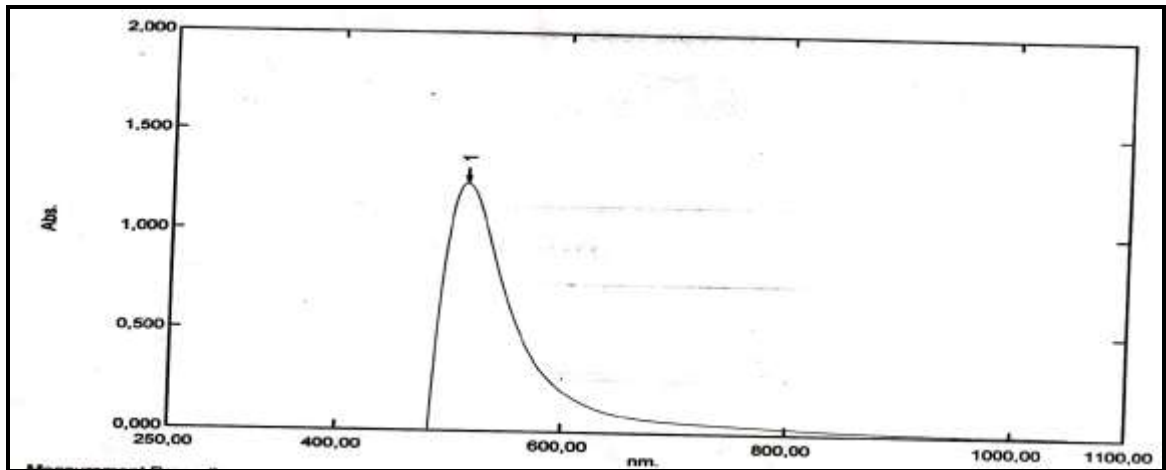
الشكل رقم (11): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية Fe ( CMPAI)



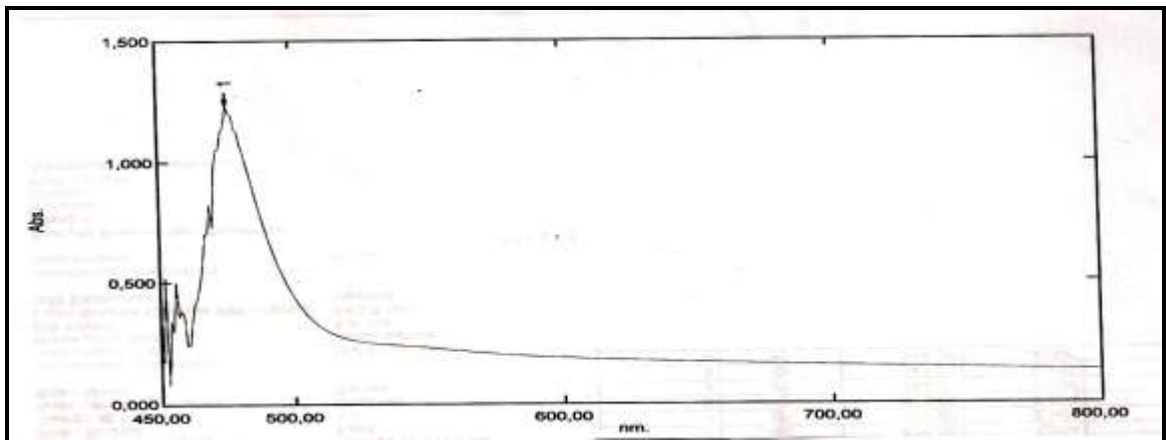
الشكل رقم (12): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية Co ( CMPAI)



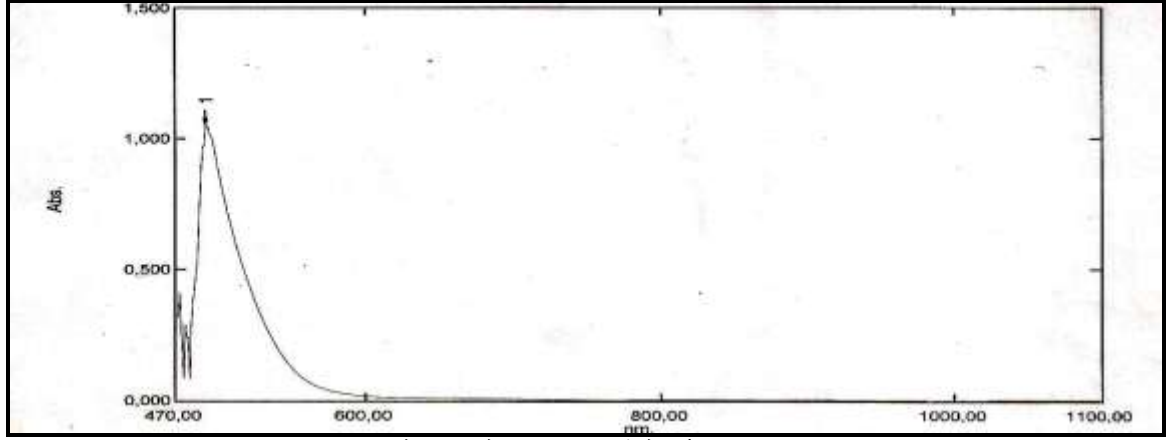
الشكل رقم (13): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (CMPAI) Ni



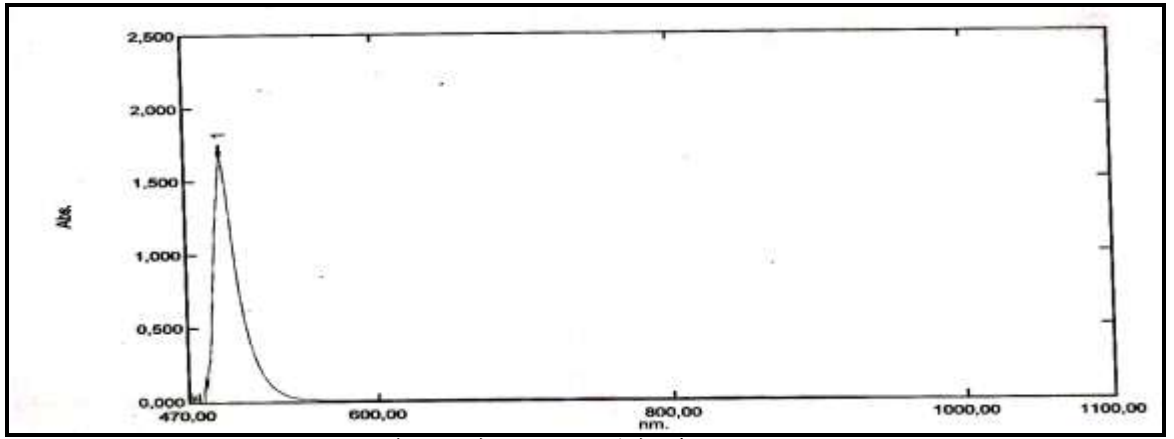
الشكل رقم (14): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (CMPAI) Cu



الشكل رقم (15): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (CMPAI) Zn



الشكل رقم (16): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (CMPAI) Cd



الشكل رقم (17): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (CMPAI) Hg

### \*أطياف الأشعة تحت الحمراء :- Infrared spectra

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته المحضرة في المدى (200-4000 سم<sup>-1</sup>) حيث تم تقسيم الطيف إلى منطقتين لتسهيل الدراسة

#### 1- منطقة الطيف بين (1700-4000) سم<sup>-1</sup> :

إن حزمة الامتصاص الضعيفة الشدة التي تقع ضمن المدى (3400-3500) سم<sup>-1</sup> في طيف الليكاند تعود إلى اهتزازات المط لأصرة ν(N-H) لحلقة الاميدازول. وهذا يتفق مع ما ورد في الأدبيات على إن حزمة امتصاص أصرة ν(N-H) تقع ضمن مدى (3200-3624) سم<sup>-1</sup> (22,21). وقد تعود الحزمة التي تقع عند التردد 2910 سم<sup>-1</sup> أيضا إلى اهتزاز المط لأصرة N-H في حلقة الاميدازول وهذا ما أشارت إليه بعض الأدبيات (20).

كما أظهر طيف الليكاند حزمة الامتصاص عند التردد (3035) سم<sup>-1</sup> والتي تعود إلى التردد الامتطاطي لأصرة ν(C-H) الأروماتية، وعند مقارنة هذه الحزم مع أطياف المعقدات الفلزية؛ لوحظ عدم حدوث تغير في موقعها.

#### 2- منطقة الطيف المحصورة بين (1700-200) سم<sup>-1</sup> :

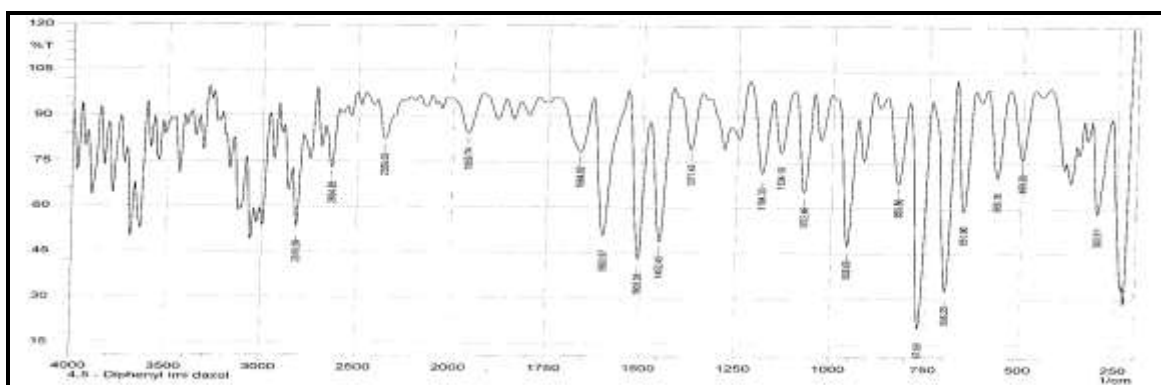
لقد اظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص عند المدى (1590-1600) سم<sup>-1</sup> تعود إلى التردد الامتطاطي لأصرة (C=N) لحلقة الاميدازول وعند مقارنة أطياف المعقدات مع طيف الليكاند لوحظ حصول إزاحة نحو ترددات أوطأ في حزمة الامتصاص العائدة لأصرة (C=N) في أطياف المعقدات وكان مقدار الإزاحة حوالي (10) سم<sup>-1</sup> مع حصول تغير في شدتها وشكلها وهذا يدل على اشتراك

ذرة النتروجين حلقة الاميدازول في التناسق مع الايون الفلزي عن طريق وجود مزدوج الالكتروني غير متأصر مما يؤدي إلى قلة الكثافة الالكترونية على هذه الذرة وهذا يؤدي بدوره إلى الإزاحة نحو تردد أوطأ وهذا يتفق مع بعض الدراسات التي أجريت<sup>(24,23)</sup>. أما الحزم ضمن المدى (1560-1400) سم<sup>-1</sup> فهي تعود إلى التردد الاهتزازي لأصرتي  $\nu(C=C)$  و  $\nu(N=N)$  وقد عانت هذه الحزم من حدوث تغير في شدتها وترددها في أطيف المعقدات مقارنة مع الليكاند مما يدل على اشتراك مجموعة الأزو في عملية التناسق. ومن خلال دراسات الأشعة تحت الحمراء التي قام بها الباحثون أكدوا فيها على إن حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى (1510-1400) سم<sup>-1</sup> تعود إلى  $\nu(N=N)$ <sup>(26,25)</sup>. إضافة إلى ذلك فإن الحزم الواقعة ضمن المدى (1200-1100) سم<sup>-1</sup> و (1000-800) سم<sup>-1</sup> تعود أيضا إلى اهتزاز الأصرة (C-N) و N=N-C) وقد عانت هذه الحزم من تغيرات كثيرة في الموقع والشدة نتيجة عملية التناسق. أما الحزمة الواقعة عند المدى (800-400) سم<sup>-1</sup> فهي تشير إلى حدوث التناسق بين الايون الفلزي وذرة نتروجين مجموعة الأزو وهذا يتفق مع بعض الدراسات التي أجريت<sup>(28)</sup>.

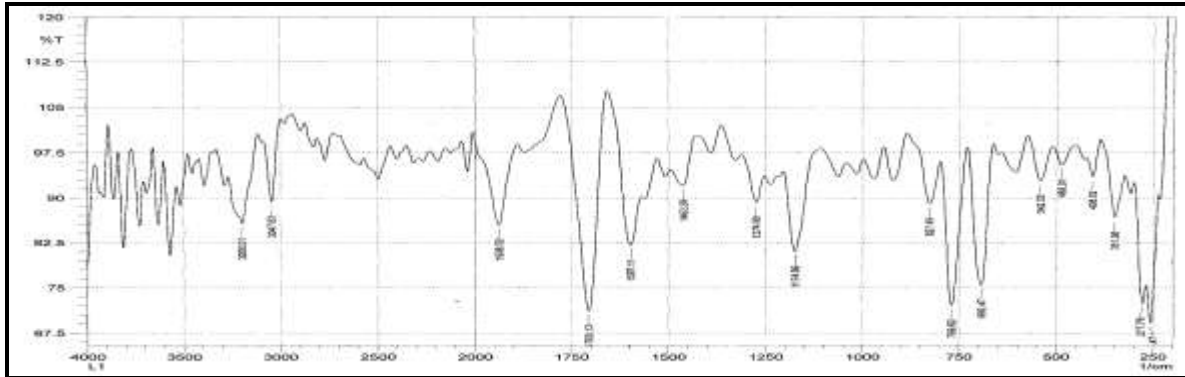
الجدول (4): يوضح عدد من الحزم المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء (سم<sup>-1</sup>) لليكاند و معقداته المحضرة

Compound	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$ Aromatic	$\nu(C=N)$	$\nu(N=N)$	$\nu(C-N)$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-Cl)$
(CMPAI)	3400 (w)	3050 (m)	1590 (m)	1456 (m)	1271 (m)	/	/
[Mn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3400 (w)	3051 (w)	1600 (m)	1462 (m)	1270 (w)	434 (w)	240 (s)
[ Fe (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3455 (w)	3063 (w)	1600 (m)	1508(w)	1270 (w)	443 (w)	220 (w)
[ Co(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3400 (w)	3050 (m)	1599 (m)	1450(w)	1280 (w)	459 (w)	240 (w)
[ Ni (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3420 (w)	3059 (w)	1600 (w)	1452 (m)	1270 (w)	440 (w)	270 (m)
[Cu (CMPAI) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	3450 (w)	3050 (w)	1595 (w)	1452 (w)	1280 (w)	400 (w)	249 (w)
[Zn (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3440 (w)	3070 (w)	1600 (w)	1454 (w)	1280 (w)	400 (w)	264 (s)
[ Cd (CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3450 (w)	3050 (w)	1595 (w)	1462 (w)	/	437(w)	258 (m)
[Hg(CMPAI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3450 (w)	3066 (w)	1600(m)	1429 (w)	1276 (m)	420 (w)	260 (s)

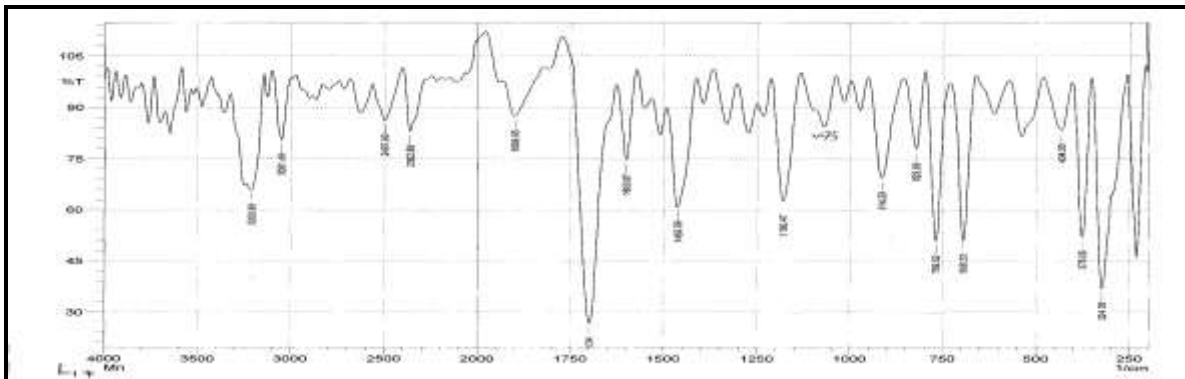
broad: bro. weak : (w) , middle: (m) , strong : (s)



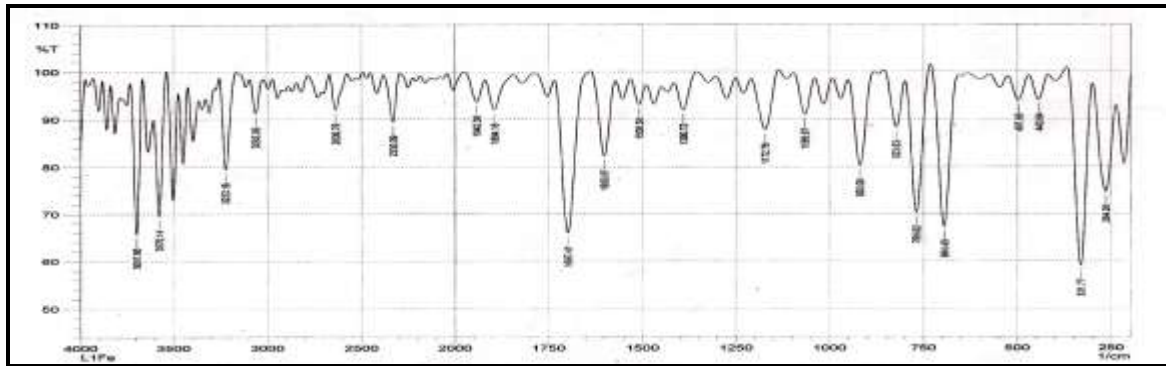
الشكل رقم (18): طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية 5,4- ثنائي فنييل اميدازول



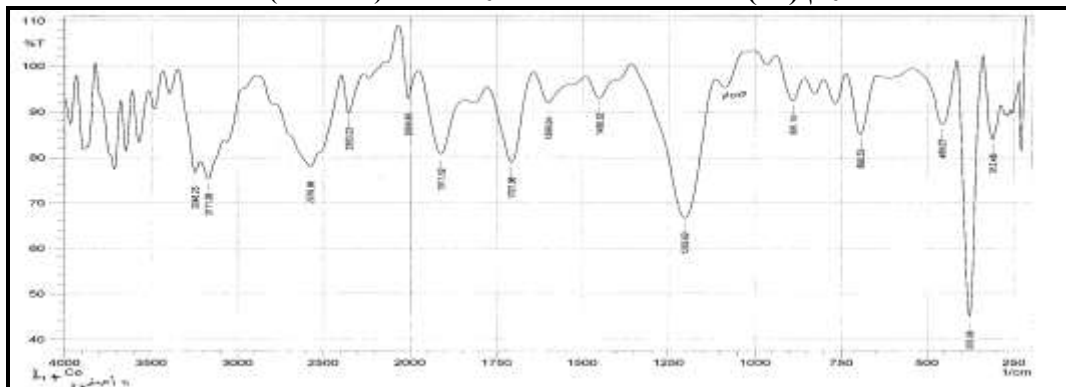
الشكل رقم (19): طيف الأشعة تحت الحمراء (CMPAI)



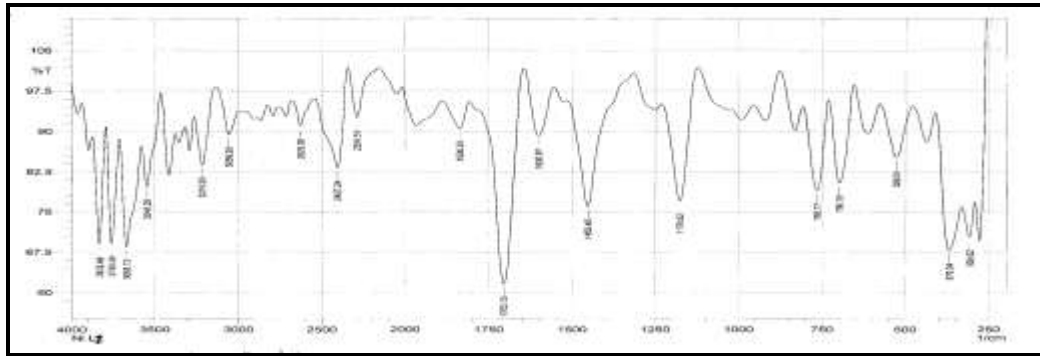
الشكل رقم (20): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن Mn(CMPAI)



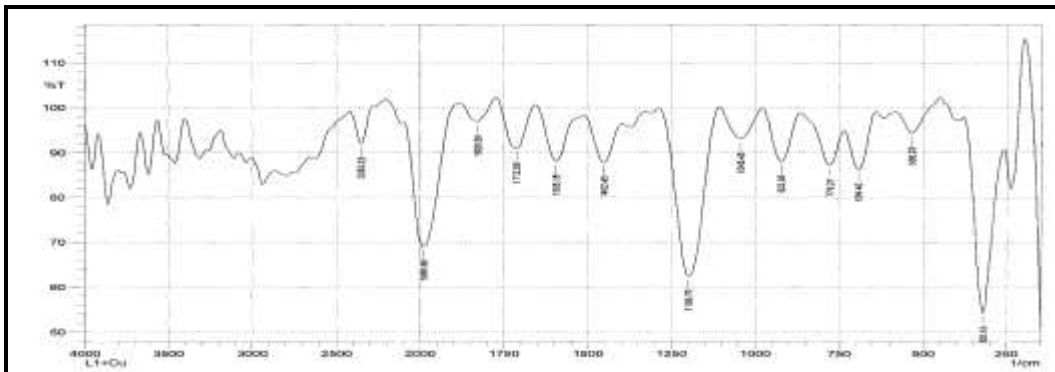
الشكل رقم (21): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن Fe (CMPAI)



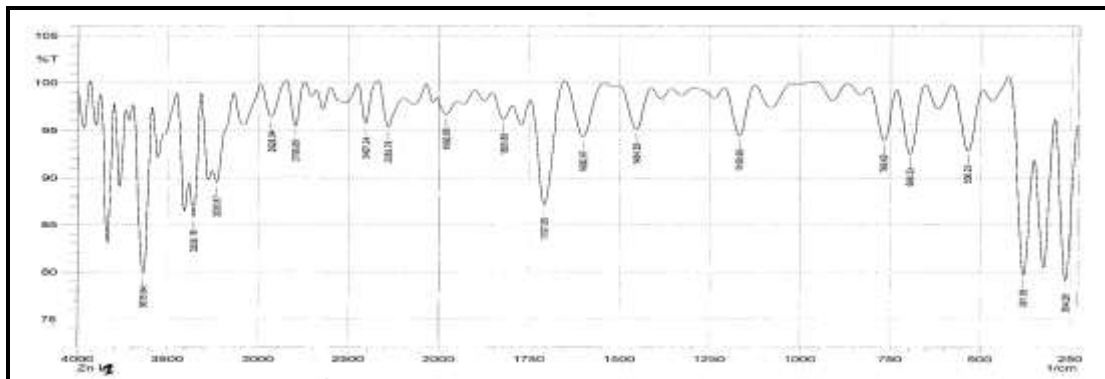
الشكل رقم (22): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن Co (CMPAI)



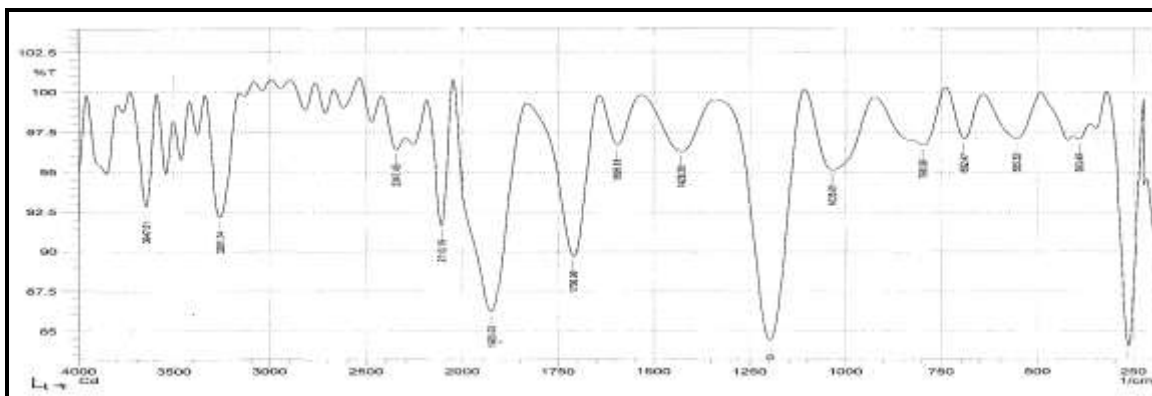
الشكل رقم (23): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن Ni (CMPAI)



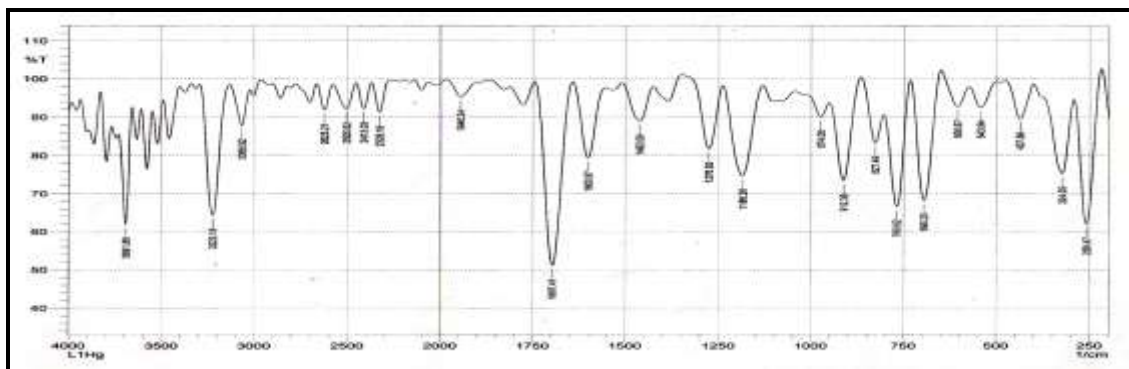
الشكل رقم (24): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن Cu (CMPAI)



الشكل رقم (25): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن Zn (CMPAI)



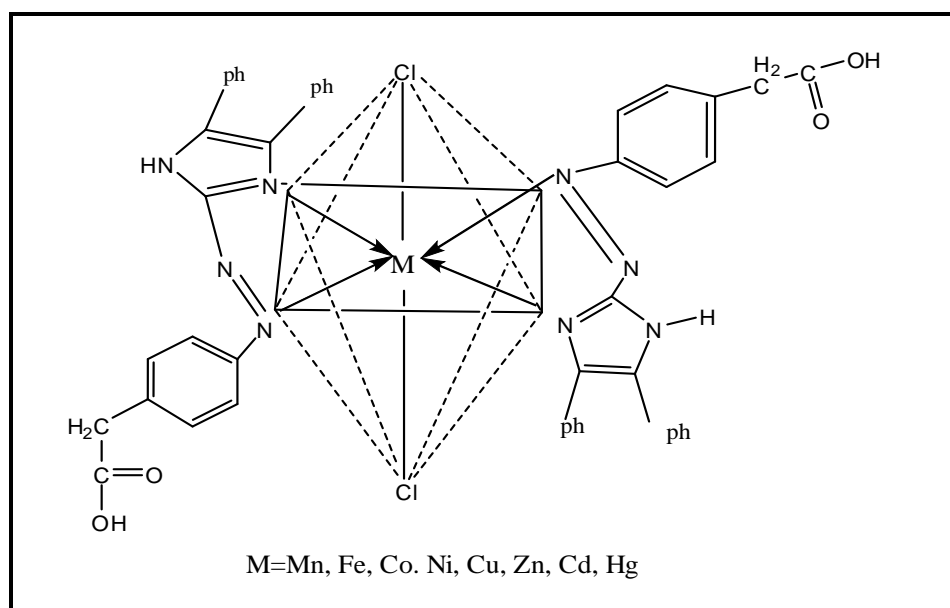
الشكل رقم (26): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن Cd (CMPAI)



الشكل رقم (27): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد Hg (CMPAD)

### الشكل الهندسي المقترح :-

من خلال النتائج السابقة يمكن اقتراح الشكل الهندسي للمعقدات وهو ثماني السطوح كما مبين في أدناه :-



الشكل (21): الشكل الهندسي المقترح للمعقدات

### المصادر

- 1-V.P. and R.P.T.P., "Monoazo disperse dyes based on 2-amino-1,3,4-thiadiazole derivatives", J. Serb. Chem. Soc., (2002), **67(11),p.709.**
- 2- C. Bing, Q. Xuhong, C. Song, L. Haidong and S. Gonghua, "Synthesis and insecticidal activity of 1,2,4-triazole derivatives", Arkivoc (ii), (2003), **p.141.**
- 3- A. K. Sen-Gupta and H. K. Misra, "Antibacterial and antifungal activities of some new thiosemicarbazides and 1,2,4-triazole derivatives", Bokin Boba ,8,107,Chem. Abstr., (1980), **93,63389.**
- 4- H. Wada, O. Nakazwa and G. Nakagawa, Talanta, (1974),**21, 97.**
- 5- E. Ohyoshi, Polyhedron, (1986),5, **2101.**
- 6- Nagham M.Al-Jamali, M.Sc.Thesis, (2002), University of Kufa.

- 7-Nagham M.Al-Jamali and F.A.Hussein, J, of Babylon, (2004), **3,9**.
- 8-Nagham M.Al-Jamali and F.A.Hussein, the Eighth Scientific Conference of Baghdad University, (2002), **23-25, April**.
- 9- A.N. Kadhim, M.Sc Thesis, (2004) University of Kufa.
- 10- T.Tordrov, L, Nikolova and V.Tomova and V.Dragostinova, J.phs. Chem, (1992), **96, 3055**.
- 11-Z.Marczenko, Spectrophotometric Determination of Elements, Wiley, New York, (1978),**p.224-225,338-339**.
- 12-S.Chikhalikae and K. Patel, Chem. Anal.,(1998), **43(2), 209**.
- 13- S. K. Kumar, P. S. Rao , L. Krishnaiah, B. Jayaraj, and P. Chiranjeevi, *Anal. Sci.* , (2004) ,**20, 951**.
- 14- B. K. Reddy, J. R. Kumar, K. J. Reddy, L. S. Sarma, and A. V. Reddy, *Anal. Sci.*, (2003),**19, 423**.
- 15- L.S.G. Teixeira and A.C.S. costa , J. Braz . chem. Soc , (1999) , **10 , 1 , 46** .
- 16- N.K. Agnihotri , S. Rathani , V.K. singh , and H.B. singh , *Anal. Sci* , (2004) , **20 , 955** .
- 17- V.A. khvostikov , G.F. Telegin , and S.S. Grazhulene , *Jour. Home* , (2002) , **19 , 3** .
- 18- " التحليل الكيميائي الآلي "تأليف دكتور عبد المحسن عبد الحميد الحيدري(1992).
- 19-M. Mohamed, A. Hasmmon and S. Ibrahim , *Z .Phys. Chem* , ,(1964) ,**265, 203**.
- 20- F.H.Pollard, *J.Talanta.* , (1966),**31, 725**.
- 21- K.Mochzuki, T.Imamura, T.Ito and M.Fujimoto,*Bull.Chem. Soc.Jpn.* ,(1978),**51,174**.
- 22- J.Hinze and H.H.Jaffe, *J.Amer.Chem.Soc.*, (1962),**84, 545**.
- 23-W. Wolodkiewicz , “*J. Coord. Chem.*” ,(2002),**55, 727**.
- 24- S. Tein , Bassler and Morrill , “*Spectrometric Identification of Organic Compound*” ,4<sup>th</sup> edition translated by H. K Ewadh , F. K. Hussein and S. S.Al- Azawi, (1990) , **p.65**.
- 25-B. Dash and S. Mahapatra , *J. Iorg. Nucl . Chem*.(1975), **37,271**.
- 26- P. Byabartta , S. Pal ,T. K. Misra ,C. Sinha F. Liao , K. Panneer Sel van and T. Lu , “*J. Coord. Chem.*” ,(2002), **55, 479**.
- 27-A. Ghaly, M. Sc. Thesis, Babylon University (2003).
- 28-W. Wolodkiewicz and T. Glowiak , *Monatshefte für ,Chemie.*, (2000) , **131,711**.