تخليق وتشخيص ثلاث ليكاندات ومعقداتها طيفياً مع ايونات

(Pb^{+2} ، Fe^{+2} ، Ni^{+2} ، Hg^{+2} ، Cd^{+2} ، Zn^{+2})

د. نغم محمود الجمالي* **رجاء عبد الامير** **أفاق جابر**

أستاذمساعد **مدرس مساعد** **مدرس مساعد**

***قسم الكيمياء – كلية التربية – جامعة الكوفة**

*E-mail: Dr.Nagham_Aljamali@yahoo.com

الخلاصة

شمل هذا البحث تحضير ثلاث مركبات هي : 2-(6-اسيتو-2-بنزوثيازوليل آزو)-4-نايترو-3-مثيل فينول ، ورمزنا له بالمختصر (ABNP) ومعقداته مع ايونات (Zn^{+2} ، Cd^{+2} ، Hg^{+2}).

والمركب 2-(6-كاربوكسيل-2-بنزوثيازوليل آزو)- نفثول ، ورمزنا له بالمختصر (CBN) ومعقده مع أيون (Pb^{+2}).

والمركب الثالث هو 2-ثيازوليل آزو- نفثول ، والذي رمزنا له بالمختصر (TAN) ومعقديه مع ايوني (Ni^{+2} ، Fe^{+2}).

وتمت دراسة هذه المركبات ومعقداتها وتحديد الظروف المثلى لتكوين معقداتها وتحديد النسب المولية (ليكاند : فلز) باستخدام طريقتي جوب والنسب المولية وشخصت المركبات المحضرة بطيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ، طيف الاشعة تحت الحمراء ، درجات الانصهار ، وبالاستعانة بالدراسات والبحوث السابقة تم وضع صيغ المعقدات المحضرة.

المقدمة

دأب الكثير من الباحثين في تحضير هذا النوع من المركبات لاهميتها كليكاندات[1-6] لتحضير العديد من المعقدات مع ايونات العناصر الانتقالية[1،2] ومع اللانثانيدات[7] اذ تكمن اهميتها في احتوائها ثلاث مواقع لها القدرة على تكوين حلقات كلابية خماسية مستقرة مع ايونات العناصر مما يجعلها

تسلك سلوك كواشف ثلاثية السن[1-4، 8،9] مما زاد من اهميتها في مجال الكيمياء التحليلية لتقدير التراكيز النزرة من الايونات[3،10،11] في مياه الشرب او مياه المصانع وفي استخلاص الايونات[12،5] وفي مجالات اخرى[13،14] ، اذ تتميز هذه الكواشف بتطبيقاتها الواسعة لثبياتيتها العالية وسرعة تفاعلها مع اغلب الايونات الفلزية لحساسيتها الفائقة خاصة في مجال الكيمياء التحليلية اذ تساهم مجموعة الآزو في التناسق اضافة الى مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو بالنسبة لمجموعة الآزو الجسرية وكذلك ذرة النتروجين في حلقة الثيازول في تكوين الحلقات الخماسية المستقرة[1-4، 8،14].

الجزء العملي :

• المواد المستخدمة

4 – أسيتو انلين ، 4– نايترو–3– مثيل فينول ، β– نفثول ، 2– امينوثيازول ، 4– امينو حامض البنزويك هذه المواد مجهزة من شركة (BDH) ، هيدروكسيد الصوديوم ، ثايوسيانات الامونيوم من شركة (Fluka) ، سائل البروم ، حامض الكبريتيك ، حامض الخليك الثلجي ، $ZnSO_4$ ، $HgSO_4$ ، $CdSO_4$ ، $NiCl_2$ ، $FeCl_2$ ، $PbCl_2$ من شركة (Merck).

• الاجهزة المستخدمة

– جهاز القياس الطيفي

Double beam Uv-Visible Spectrophotometer, Shimadzu, 160 Japan.

– مطيافية الاشعة 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 in Jorden.

• طريقة العمل

I- تحضير الكاشف 2-(6-اسيتو-2- بنزوثيازول آزو)-4- نايترو-3- مثيل فينول (ABNP)

تم تحضيرالمركب (ABNP) على نهج الدراسات السابقة [1-3،12،15] ,حيث أُخذ (1.90) غم من 4-اسيتو انلين مع (20) غم من ثايوسيانات الامونيوم وأذابتها في (250) مل حامض الخليك الثلجي مع التحريك المستمربأستخدام حمام ثلجي طيلة فترة التفاعل مع أضافة البروم فوق دورق التفاعل قطرة فقطرة وببطأ للمزيج، وقد تم ترسيب المركب (2-امينو-6-اسيتو بنزوثيازول) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثم رشح الناتج وأُعيدت بلورته ، ثم أُذيب المركب (2-امينو-6-اسيتو بنزوثيازول) في 2 مل من حامض الخليك المركز 18% مع مراقبة عدم ارتفاع درجة الحرارة عن الصفر المئوي مع اضافة محلول نتريت الصوديوم وبعدها أُضيف محلول كحولي لمادة 4- نايترو-3- مثيل فينول.تم ترسيب الكاشف (ABNP), رشح المحلول واعيدت بلورته بالأيثانول وترك ليجف على ورقة ترشيح وكانت النسبة المئوية للناتج 74%.

II- تحضير الكاشف 2-(6- كاربوكسي-2- بنزوثيازوليل آزو)- نفثول (CBN)

حضر هذا المركب بنفس الطريقة المذكورة اعلاه ولكن باستخدام 4-امينو حامض البنزويك ، اما في خطوة الازدواج فتم استخدام مادة β- نفثول فترسب الكاشف (CBN) ,تم ترشيحه وأُجريت له عملية أعادة البلورة من الأيثانول, وكانت النسبة المئوية للناتج 76%.

III- تحضير الكاشف 2-ثيازوليل آزو- نفثول (TAN)

ايضاً تم اتباع نفس الطريقة المذكورة اعلاه ولكن باستخدام مادة 2-امينوثيازول ، اما في خطوة الازدواج فاستخدمنا مادة البيتا-نفثول ورسب الكاشف (TAN) ورشح واعيدت بلورته من الأيثانول, وكانت النسبة المئوية للناتج 70%.

COOH
CH3
NH2
NH2
NH2
1) NH4SCN
Br2 / Glacial acid
2)
(0-5) °C
NaNO2 / HCl
(CBN)
(ABNP)

النتائج والمناقشة :

اجريت عدة دراسات لتحديد الظروف المثلى لتكوين معقدات ايونات (Zn^{+2} ، Cd^{+2} ، Hg^{+2}) مع الليكاند (ABNP) اذ كان افضل تركيز لهذا الليكاند هو (1×10^{-3}) مولاري وامثل تركيز للايونات (Zn^{+2} ، Cd^{+2} ، Hg^{+2}) هو (0.90×10^{-4} ، 0.75×10^{-4} ، 0.40×10^{-4}) مولاري على التوالي وفي اس هيدروجيني (pH = 8 ، 8 ، 8.5) وتم تحديد النسبة المولية للمعقدات باتباع طريقتي جوب والنسب المولية[1-4] فكانت نسبة المعقدات المتكونة هي ليكاند : فلز (1:2)[12] اي بنسبة ML_2.

اما معقد (CBN) أيون الرصاص (Pb^{+2}) فقد تم تحديد الظروف المثلى لتكوينه فكان افضل تركيز لهذا الليكاند هو (1×10^{-3}) مولاري وامثل تركيز لايون الرصاص هو (0.20×10^{-4}) مولاري وفي اس هيدروجيني (pH = 8.5) ومن ثم تم تحديد النسبة المولية للمعقد باتباع طريقتي جوب والنسب المولية ايضاً[12] فكانت نسبة المعقد المتكون[3] ليكاند : فلز مقاربة الى (1:2) اي بنسبة ML_2. في حين تم تحديد الظروف المثلى لمعقد (TAN) مع ايوني الـ (Ni^{+2} ، Fe^{+2}) اذ كان التركيز الامثل لليكاند هو (1.5×10^{-3}) مولاري اما تركيز ايوني (Ni^{+2} ، Fe^{+2}) كان (0.7×10^{-4} ، 1×10^{-4}) مولاري على التوالي ، ثم حددت النسبة المولية للمعقدين المتكونين باتباع الطريقتين اعلاه جوب والنسبة المولية[1-4] فكانت متقاربة ايضاً لما حصلنا عليه للمعقدات الاخرى[1] من نتائج وهي ليكاند : فلز بنسبة (1:2) اي بنسبة ML_2 ايضاً.

وتم ايضاً دراسة الكواشف الثلاثة المحضرة ومعقداتها طيفياً بطيفي الاشعة فوق البنفسجية – المرئية وطيف الاشعة تحت الحمراء وكذلك قياس درجات انصهارها وملاحظة استقراريتها وكما يأتي:

A- قياس درجات الانصهار :

تم قياس درجات انصهار الكواشف الثلاثة المحضرة كليكاندات حرة قبل اضافة الايونات اليها ثم قيست درجات انصهارها بعد تكوين معقداتها مع الايونات قيد البحث فوجد ان درجات انصهار المعقدات اعلى بكثير من درجات انصهار ليكانداتها الحرة وهذا مؤشر[6 ، 12 ، 16] جيد على استقرارية المعقدات المحضرة في درجات الحرارة العالية والجدول (1) يبين النتائج.

B- طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية

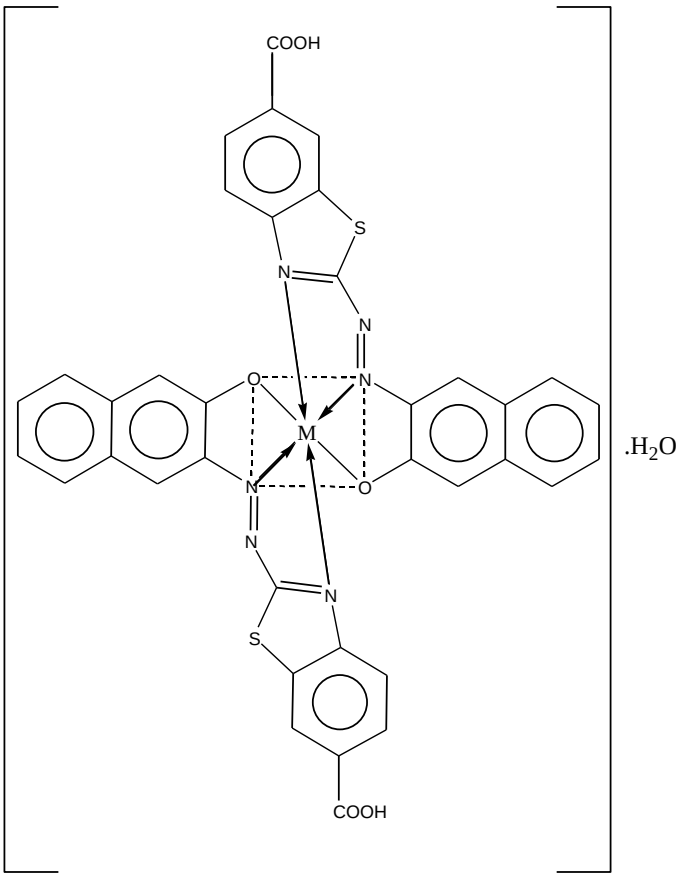
ظهرت في طيف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية حزم تعود للكواشف الحرة تراوحت أطوالها الموجيةبين(445-490) نانوميتروهذه تعود لأحتواء هذه الكواشف على مجاميع كروموفورية أضافة الى مجاميع مطورة للون متمثلة بمجاميع(,NO_2 ,OH ,N=N ,---)وغيرها وعند أرتباط الأيونات بالليكاندات لتكوين المعقدات أُزيحت الحزم نحو أطوال موجية أعلى نتيجة حصول الأرتباط بين الكاشف وألأيون المنتخب ,حيث لوحظ ان حزمة امتصاص الكواشف الحرة المحضرة تختلف كثيراً عن حزم امتصاص معقداتها مع الايونات قيد البحث وهذا دليل[1-4 ، 12] على حدوث التناسق بين الليكاندات والايونات لتكوين المعقدات ، اذ تم حصول انزياح نحو الطول الموجي الاطول وحدوث هذه الازاحة الحمراء في الاطوال الموجية دليل على الصيغ المقترحة للمعقدات المتكونة ML2 لحصول ارتباط بين ايون العتصر ونتروجين مجموعة الآزو وحلقة الثيازول وكذلك الاوكسجين في موقع الاورثو لمجموعة الآزو المبينة في الاشكال المقترحة في نهاية هذا البحث ، والجدول (1) يوضح الاطوال الموجية العظمى للكواشف ومعقداتها ودرجات انصهارها وكما يأتي:

B- طيف الاشعة تحت الحمراء

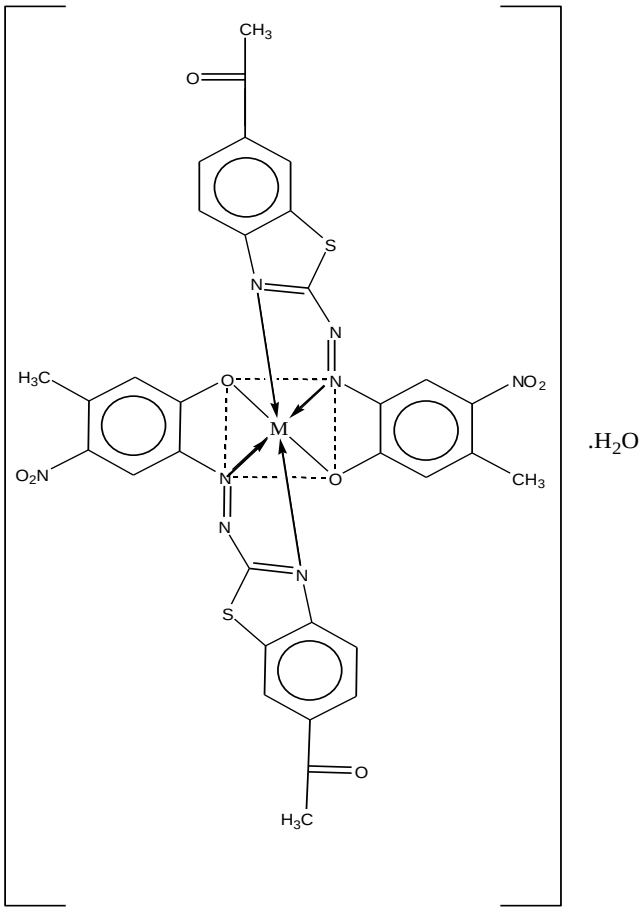
تم تشخيص الكواشف العضوية المحضرة وكذلك معقداتها وملاحظة التغيرات الحاصلة في ترددات حزم الامتصاص في المواقع الخاصة بالتناسق مع الايونات قيد البحث المتمثلة بمواقع اواصر (N=N)، (C=N) ، (O–H) ، (M–N) ، (M–O) حيث عانت بعض الحزم من الانقسام او ازاحة نحو ترددات أعلى أو أوطأ عند التناسق وهذا ما جاء متفقاً مع ما تم التوصل اليه في دراسات سابقة[1-4، 12،13] والجدول (2) يوضح النتائج الكاملة للترددات.

C –الصيغ والاشكال المقترحة للمعقدات المحضرة

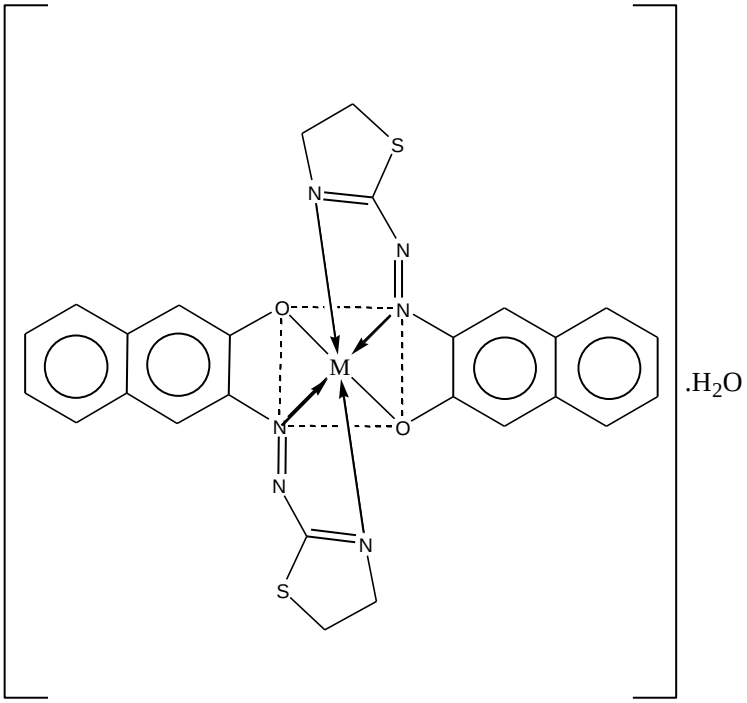
بعد ان اجريت طريقتي النسب المولية وجوب لمعرفة نسبة المعقد المتكون فقد اعطت نتائجهما نسبة مولية كاشف : فلز (1:2) وهذا متفق تماماً مع ما اثبتته الدراسات السابقة[1-4 ، 12] اذ تسلك هذه الليكاندات المحضرة في هذا البحث سلوك ليكاند ثلاثي السن ، اذ يتناسق الايون مع الاوكسجين في الموقع اورثو للحلقة المتجانسة بعد فقدانها لبروتونها ونتروجين حلقة الثيازول ومجموعة الازو القريبة من حلقة الازدواج لتكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين فيكون الشكل الهندسي المقترح للمعقدات هو ثماني السطوح. وقد اكد طيف الاشعة تحت الحمراء وبالاعتماد على الدراسات السابقة[1-13،12،4] وجود جزيئة ماء واحدة في المعقدات المتكونة وفيما يأتي صيغها واشكالها.



$[M(CBN)_2].H_2O$, M= Pb



$[M(ABNP)_2].H_2O$, M= Zn, Cd, Hg



$[M(TAN)_2].H_2O$, M= Fe, Ni

جدول (1) الاطوال الموجية λ_{max} للكواشف ومعقداتها

Compounds	λ_{max} (nm)	M.P. (C°)
(ABNP)	445	142
$Zn(ABNP)_2$	540	<350
$Cd(ABNP)_2$	565	<350
$Hg(ABNP)_2$	570	<350
(CBN)	460	168
$Pb(CBN)_2$	575	<350
(Tan)	490	136
$Fe(TAN)_2$	555	595
$Ni(TAN)_2$	595	580

جدول (2) حزم الاشعة تحت الحمراء للكواشف الحرة ومعقداتها

Compounds	v(C-H) cm^{-1} Aliphatic Aromatic	v(O-H) cm^{-1}	v(C=N) cm^{-1}	v(N=N) cm^{-1}	v(M-O) cm^{-1}	v(M-N) cm^{-1}	Others cm^{-1}
(ABNP)	2940,2900 3020	3440m	1620m 1650m	1533s 1433s			($-NO_2$): 1350 s
$Zn(ABNP)_2$	2940,2890 3025	3260 br	1610s 1630s	1520s 1445s	580s	420s	($-NO_2$): 1350 s
$Cd(ABNP)_2$	2943 3020	3255 br	1610s 1635s	1520s 1450s	550s	435s	($-NO_2$): 1350 s
$Hg(ABNP)_2$	2945 3025	3230 br	1600s 1610s	1540s 1465s	520s	435m	($-NO_2$): 1350 s
(CBN)	2930	3460m	1625m	1569m 1460s			(-COOH) 1675m
$Pb(CBN)_2$	2930	3210 br	1600s	1535m 1455s	510s	420s	(-COOH) 1675m
(Tan)	2950	3455m	1620m 1640m	1500m 1410m			(C-S) thiazol 1215s 720m
$Fe(TAN)_2$	2950	3250 br	1600s 1615s	1530s 1440s	540s	440m	(C-S) thiazol 1215s 720m
$Ni(TAN)_2$	2955	3285 br	1600s 1610s	1540s 1455s	530m	430m	(C-S) thiazol 1215s 720m

w = weak, s = strong, m = medium ,br =broad

References:

1- **Nagham, M. Al-Jamali, J. of Al-Qadisiya Sci., V.12, No. 3 (2007).**
2- **Nagham, M. Al-Jamali, J. of Babylon Sci, V.11, No. 3 (2006).**
3- **Nagham, M. Al-jamali, J. of Al-Mustansiriya, V.16, No. 3 (2005).**
4- **Ereic .R and Navrail. O., Can. J. Chem., 49, 173 (1971).**
5- **Nagham, M. Al-Jamali .,J of.Karbala.Sci ,6 ,4,p.184 (2008).**
6- **Evans .W.H. and G.S. Syacrs; Analyst, 97, 453 (1972).**
7- **Nagham, M. Al-Jamali, J. of Babylon Sci, V.13, No. 3 (2006).**
8- **Shibata .S, M. Furukawa and K. Goto; Anal. Chem. Acta., 71, 85 (1974).**
9- **J.H. Mendez, B.H. Cordero and J.H.P. Pavon; Talanta, 35, 293 (1988).**
10- **R.H. Lee, E. Ghiswold and M.D. Milue; J. Clin. Sci., 25, 65 (1963).**
11- **J.H.P. Pavon, B.M. Cordero, J.H. Mendez and J.C. Mirallas; Analyst, 114, 849 (1989).**
12- **Erkey .C.,J.Super Fluids .,17 ,259 (2000).**
13- **Hadjiliads.N and Bal.A ., Inorg .Chem.,339 ,60 (2002) .**
14- **Masand .M.S., A.E.I. Disouky and E.E. Ghetwary, Transition Met. Chem., 11, 161 (1986).**
15- **S.I. Gusev, M.V. Zhvakina and I.A. Kozhevnikova, Zh. Anal. Khim., 26, 859 (1971).**
16- **Wang .L ,Ding.D and Wiloson .W., Proc.Notl .Acad.USA,5, 97 (2002).**
17- **M. Kurahashi, Chem. Lett., 10, 1271 (1974).**

Synthesis & Identification of three ligands & there complexes of ions (Pb ,Fe, Ni, Hg, Cd, Zn).

Dr.Nagham M Aljamali * **Rajaa Abed** **Afaaq Jaber**
Assist.Prof., **M.Sc** **M.Sc**

Summary :

This search is concerned with synthesis of three compounds: first compound 2-(6-Aceto-2-benzothiazolylazo)-4-nitro-3-methyl phenol (ABNP) and its complexes with ions (Zn^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}).Second compound 2-(6-Carboxy-2-benzothiazolylazo)-naphthol (CBN) and its complex with ion (Pb^{+2}).Third compound 2-Thiazolylazo-naphthol (TAN) and its complexes with ions (Fe^{+2}, Ni^{+2}).In this studying, identifying of the optimum conditions, mole ratio (Ligand : Metal) by using Job and mole ratio methods, all compounds with its complexes were characterized by using melting points and spectrophotometric methods (Uv-Visible), (FT.IR) Spectra.