Preparation of Cademium(II) Complexes with Azomethine-Azo Organic Reagents and Study some of Its Spectral and Physical Properties.

تحضير معقدات الكادميوم(II)مع كواشف عضويةمن نوع أزوميثين –أزو ودراسةبعض خصائصها الطيفية والفيزياوية.

ا.م.د. نغم محمود الجمالي
قسم الكيمياء-كلية التربية للبنات –جامعة الكوفة

الخلاصة :

حُضر في هذه الدراسة ثلاثة كواشف عضوية ,كلٍ منها يحتوي مجموعتين فعالتين من الازوميثين (-C=N–) و الأزو(-N=N-) في نفس المركب و من ثم تحضير معقداتها مع أيون الكادميوم و دراسة الظروف المثلى لتكوينها (أمثل تركيز لليكاندات ,أمثل تركيز للأيون الفلزي ,الدالة الحامضيةالمثلى ,النسبة المولية للمعقدات),الدراسات الطيفية (تحديد الطول الموجي للأمتصاص الأعظم لليكاندات و معقداتها ,التشخيص بطيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR),قياس درجات الانصهار,وبالأعتماد على نتائج هذه الدراسات ثم اقتراح أشكالها الفراغية.

Abstract :

In present study ,three reagents have been prepared ,which contain azomethine group (-C=N) and azo group (-N=N-) ,then ,preparation their compelexes with cademium ion .The optimum conditions of compelexes have been studied for range of (optimal concentration of ligands and metal ion ,PH ,mole ratio of compelexes), spectrophotometric studies (determination of maximum absorbance wave length of ligands with their compelexes ,identification by FT.IR-spectra) ,melting points ,depending on these results ,we may conclude the proposed geometrical structural for compelexes .

المقدمة :

تعد مركبات الأزوميثين ومركبات الأزو من المركبات البالغة الأهمية في مجالات الكيمياء كافة حيث بادر الكثير من الباحثين لتحضير العديد منها [1], وأُستُخدمت ككواشف لتقدير بعض العناصر الأنتقالية[2] والأيونات النزرة والضئيلة التركيز في مجالات الكيمياء التحليلية[3] واللاعضوية[4] .إذ تُعد مركبات الأزوميثين مركبات وسطية لتحضير العديد من المركبات العضوية [5]واللاعضوية[6] لما تتمتع به من مزايا عديدة مثل الأوزان الجزيئية العالية[7] و تكوينها للمعقدات مع عناصر الجدول الدوري المختلفة[8] .أما مركبات الأزو فهي لا تقل أهمية عن غيرها من المركبات في مجال التخليق العضوي[9] لأستقراريتها العالية[10] المتآتية من المجاميع المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو وعدد تلك المجاميع و خاصة اذا احتوت تلك المجاميع على نظام(π) المتعاقب للآصرة المزدوجة في الحلقات الأروماتية و الذي يُحدث في هذه المركبات ظاهرة الرنين و هذا ما زاد من استقراريتها وأهميتها وجعلها ذات تطبيقات في عدة مجالات [11-12] .

الجزء العملي :

-المواد الكيميائية :مجهزة من شركتي (B D H) و (Merck) و بنقاوة عالية (99.98%) .

-الأجهزة المستعملة :

- جهاز قياس درجات الانصهار الكهروحراري Stuart Melting Point Apparatus
- جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية-المرئية . Uv Visible –Spectrophotometer (Shimdzu –UV-1700)
- جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء FR-IR –Spectrophotometer(Testscan Shimadzu-800 Serise)

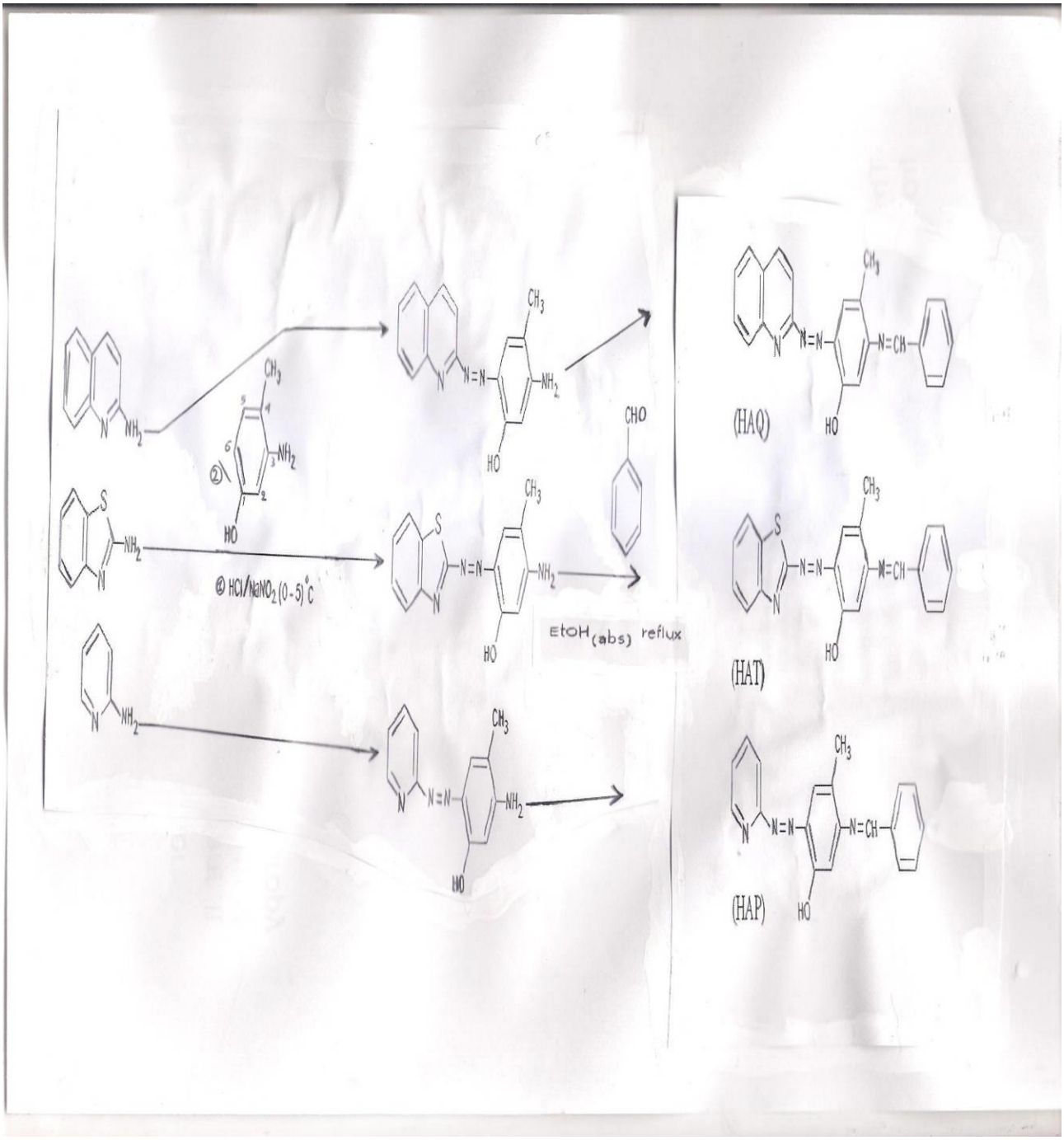
طريقة العمل :

A-تحضير المركبات الثلاثة :

(H AQ) → 2-{2-hydroxy -5-methyl -4-(benzylidine)-
(HAT) →2-{2-hydroxy-5-methyl-4- phenyl azo}- quinolune.
(benzylidine)-phenylazo}–benzothiazol and (HAP) →2-{2-hydroxy-5-methyl-4-(benzylidine)–phenylazo}-Pyridine

حُضرت المركبات الثلاثة بأتباع الطريقة المذكورة في الدراسات[3,2] اذ أُذيب (0.8) غم من 2-أمينوكوينولين في (3) مل من حامض الهيدروكلوريك المركز و الماء المقطر و هي موضوعة بداخل حمام ثلجي بدرجة الصفر المئوي ,ثم أضيف اليه (0.07)غم من نتريت الصوديوم المذابة في (50)مل ماء مقطر بارد و ببطء ,و بعد استقرار المحلول نضيف للمزيج (0.83) غم من 5-مثيل -3-أمينو فينول المذاب في محلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر من أذابة (10) غم منها في (100) مل ماء مقطر ,ثم نتركه (48)ساعة ,و بعدها نرشح الراسب و نجففه ,ثم نأخذ (0.3)غم من الراسب مع (0.3) غم من البنزلديهايد في (50)مل من الايثانول المطلق مع اضافة قطرتين من حامض الخليك الثلجي للمزيج و سُخن مع التحريك الميكانيكي باستخدام المكثف لمدة ثلاث ساعات ,ثم تُرك المزيج ليبرد و بعدها رشح الراسب و ترك ليجف ثم أعيدت بلورته بالايثانول المطلق فكانت نسبة الناتج 76 % من المركب (HAQ). وحُضر المركبين (H A T) و (H A P) بنفس الطريقة أعلاه باستثناء استخدام 2 –أمينوبنزويثازول و 2-بيريدين على التوالي للمركبين بدلاً من 2-أمينوكوينولين.

B- و لتحضير المعقدات الثلاثة مع أيون الكادميوم (II) :وذلك بنسبة (2:1) (فلز:ليكاند) بأخذ 0.62 غم من محلول الليكاند المذاب في الأيثانول المطلق وبحجم 8 مل وتُضاف بصورة تدريجية مع التحريك المستمرالى 0.53غم من محلول الكادميوم وبحجم 4 مل وفي دالة حامضية(pH=7) و كل معقد على حدة فيتكون راسب أزرق لمعقد الكادميوم مع(HAQ) وراسب أزرق غامق مع معقد (HAT) وراسب بنفسجي مع معقد (HAP).



النتائج و المناقشة:

أُجريت عدة دراسات للمركبات (H A Q)(HAT) و(HAP) و معقداتها مع أيون الكادميوم الثنائي التكافؤ و أشتملت دراسات طيفية وفيزياوية و هي كما يأتي :

A- طيف الأشعة فوق البنفسجية –المرئية :تم تحديد الطول الموجي للامتصاص الأعظم لكل ليكاند و كذلك معقداتها مع أيون الكادميوم ,حيث حددنا الظروف المثلى لكل معقد من حيث أمثل تركيز لكل ليكاند و هي ($4X10^{-3}$) مولاري و هو يمثل أفضل تركيز لكلا الليكاندين (H A Q) و (H A T) أما الليكاند (H A P) فكان أفضل تركيز له هو ($6X10^{-3}$) مولاري لتكوين المعقدات ,أما أمثل تركيز لأيون الكادميوم فهو($4X10^{-4}$) مولاري و بدالة حامضية (pH=7) و بنسبة مولية (M:L) هي (1:2) و بعد أن حضرت المعقدات الثلاثة تحت الظروف المثلى لكلٍ منها فقد تم تحديد الأطوال الموجية العظمى لكل منها ,فكان الطول الموجي للأمتصاص الأعظم لليكاند (H A Q)هو(485) نانوميتر في حين بلغ معقده مع أيون الكادميوم أعظم طول موجي في (560) بينما كان الطول الموجي للامتصاص الأعظم لليكاند(H A T) هو (490) نانوميتر و لمعقده بلغ (585) نانوميتر ,أما الليكاند (H A P) فقد كان بطول موجي (420) نانوميتر و لمعقده مع الكادميوم كان (500) نانوميتر ,حيث لاحظنا من نتيجة أطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية حصول ازاحة في الأطوال الموجية العظى لكل المعقدات قيد الدراسة عما كانت عليه الليكاندات الحرة لوحدها.ويعود سبب عمق ألوان الليكاندات المحضرةالى وجود مجاميع أوكسوكرومية وكروموفورية تزيد من شدة ألوانها وهي متمثلة ب(مجموعة الأزو-N=N- ,مجموعة الأزوميثين -CH=N- , OH-, ...) بالاضافة الى نظام التعاقب و الحلقات الأروماتية المتمثلةبحلقة الثيازول والكونيولين والبيريدين وهذا يزيد الطول الموجي للمركبات[3,2] أذ كانت ألوان الليكاندات ((H A Q),(H A T),(H A P)) هي(بني محمر, بني, برتقالي مصفر) على التوالي,و الأشكال(1و2) توضح ذلك .

B- تحديد الظروف المثلى لتكوين المعقدات الثلاثة مع أيون الكادميوم: حيث أُجريت عدة تجارب لتحديد أفضل تركيز لكل ليكاند و أفضل تركيز للأيون الفلزي حيث أُخذت تراكيز متدرجة من الليكاندات الثلاثة و كلٍ على حدة متدرجة تراوحت بين -$1x10^{-1}$ ($1x10^{-6}$) مولاري مع تحضير منحنيات المعايرة لكلٍ منها و أُختير منها التراكيز المطاوعة لعلاقة لامبرت –بير و أُبعدت التراكيز الأخرى التي تعاني انحراف في خطية علاقة لامبرت- بير,وكانت التراكيز التي تطاوع خطية العلاقة هي -$6x10^{-3}$ ($5x10^{-5}$)مولاري لليكاندات الثلاثة أما ايون الكادميوم فكانت التراكيز المطاوعة محصورة بين ($4X10^{-4}$-$1X10^{-5}$) مولاري والشكل رقم(3) يوضح منحنيات المعايرة .وتم أيضا تحديد الدالة الحامضية لكل المعقدات قيد الدراسة ,اذ أخذت عدة دوال حامضية متدرجة تراوحت بين (pH=5-10) و كانت أفضل دالة حامضية لتكوين المعقدات قيد الدراسة مع أيون الكادميوم هي (pH=7) والشكل (4)يبين ذلك.

ومن الدراسات الأخرى التي أُجريت هي تحديد نسبةالليكاند الى الفلز للمعقدات (M:L) و ذلك بأستخدام طريقتي النسب المولية و طريقة التغيرات المستمرة [13,2] و من خلالهما وجدنا أن النسبة المولية للمعقدات قيد الدراسة (فلز:ليكاند) هي (2:1) والمعقدات كافة بالصيغة ML_2 ,

والشكلين(5و6)يوضحان ذلك .

C- طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR :

أظهرت النتائج المُبينة في الجدول رقم (1)و الشكلين (7, 8) التي تمثل أطياف الأشعة تحت الحمراء لأحد الليكاندات و معقده مع أيون الكادميوم و التي أظهرت وجود ترددات (3480,3440,3445)سم$^{-1}$ تعود لمجموعة ال(OH-) لليكاندات H A P,H A T,H A Q) على التوالي في حين أختفت هذه الحزم في أطياف معقداتها كافة لحدوث تناسق لأيون الكادميوم مع الليكاندات الثلاثة و كلٍ على حدة ,وأيضاً حصلت ازاحة واضحة للتردد الخاص بمجموعة الأزو الجسريةوكذلك (C-N)الحلقية لكل من حلقات الكوينولين في الليكاند (H A Q) و حلقة الثيازول في الليكاند (H A T) و حلقة البيريدين في الليكاند (HAP) وكذلك عانت من تغيير في شدة الحزم و ترددااتها و مواقعها في حالة الليكاندات الحرة عما هو عليه في اطياف معقداتها وهذا يعود لتناسق الأيون الفلزي مع ذرة النيتروجين في مجموعة الآزو وكذلك ذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدان بروتونها وحصول الأرتباط لتكوين المعقد وبالتالي ظهور الآصرة (M-O) و(M-N) الخاصة بتناسق ايون الكادميوم مع الليكاند وظهور ترددات بين (300-500)سم$^{-1}$ في اطياف المعقدات والتي لم تكن موجودة اصلاً في اطياف الليكاندات لوحدها ,وهذا مايساعد على تشخيص المعقدات.[3,2]

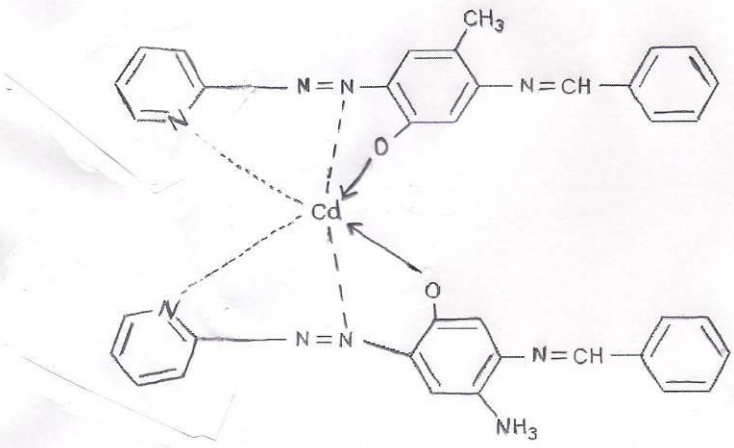
D- قياس درجات الانصهار :

قيست درجات انصهار الليكاندات الثلاثة ومعقداتها مع ايون الكادميوم حيث بلغت درجة انصهار الليكاند(HAQ) (176) م° في حين بلغ معقده مع ايون الكادميوم درجة انصهار (330)م° , بينما كان اليكاند *(HAT)* بدرجة انصهار *(183)* م° أما معقده مع الكادميوم بلغ *(348)* م° ,أما الليكاند *(H A P)* كان بدرجة انصهار *(155)*م° و بلغ معقده مع الكادميوم *(318)*م° و هذه النتائج تطابق مع الدراسات السابقة [3,2].

E- أشكال المعقدات :

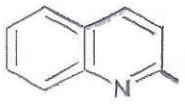
بعد أن حُضرت المعقدات تحت الظروف المثلى التي توصلنا اليها في هذه الدراسة ,و بعد ظهور نتائج أطياف الأشعة فوق البنفسجية –المرئية و الأشعة تحت الحمراء و أختبار نسبة (ليكاند:فلز) للمعقدات كافة و التي أثبتت كلها ان المعقدات كافة بالصيغة ML_2 و نتيجة تفسيرنا لنتائج الأطياف و الدراسات التي تمت في هذا البحث و بالاعتمادعلى الدراسات السابقة [3,2] أثبتنا أن الليكاندات ثلاثية السن حيث تشارك ذر أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو بعد ازالة البروتون منها و كذلك

مجموعة الأزو(-N=N-) الجسرية و كذلك ذرة النيتروجين في حلقة الكوينولين و الثيازول والبيريدين في الليكاندات الثلاثة على التوالي والتي تتناسق مع ايون الكادميوم لتكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين والشكل الآتي يوضح ذلك:

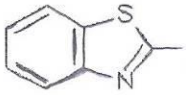


$[Cd(L)_2]$

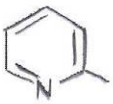
If L :



⟹ (HAQ)



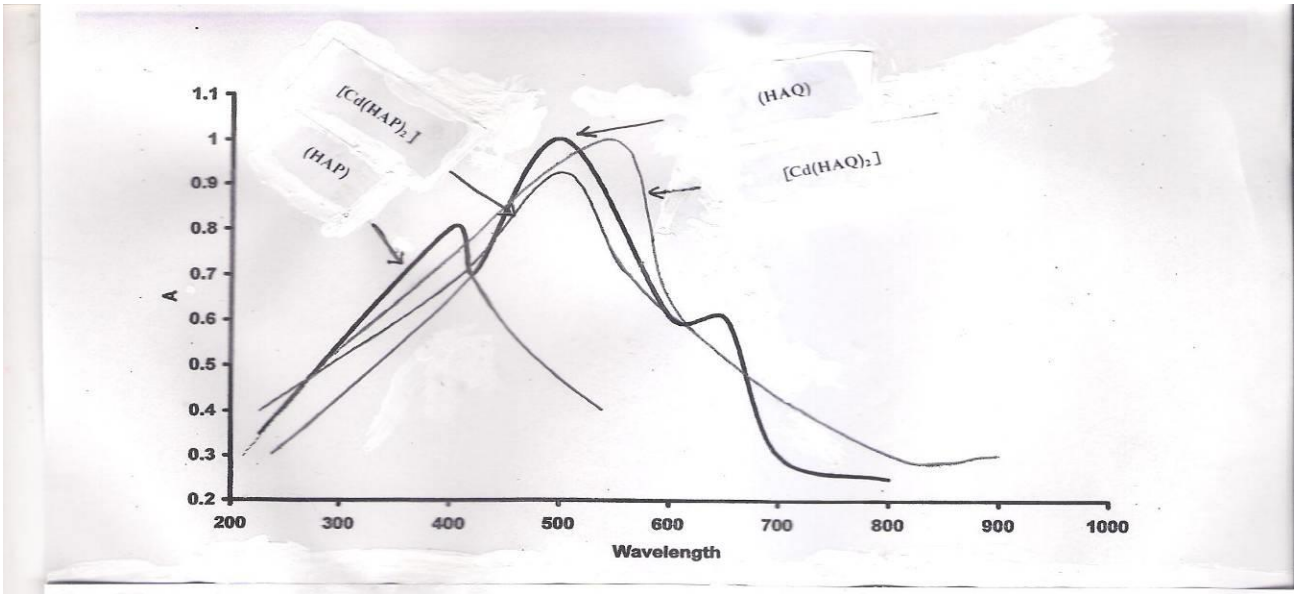
⟹ (HAT)



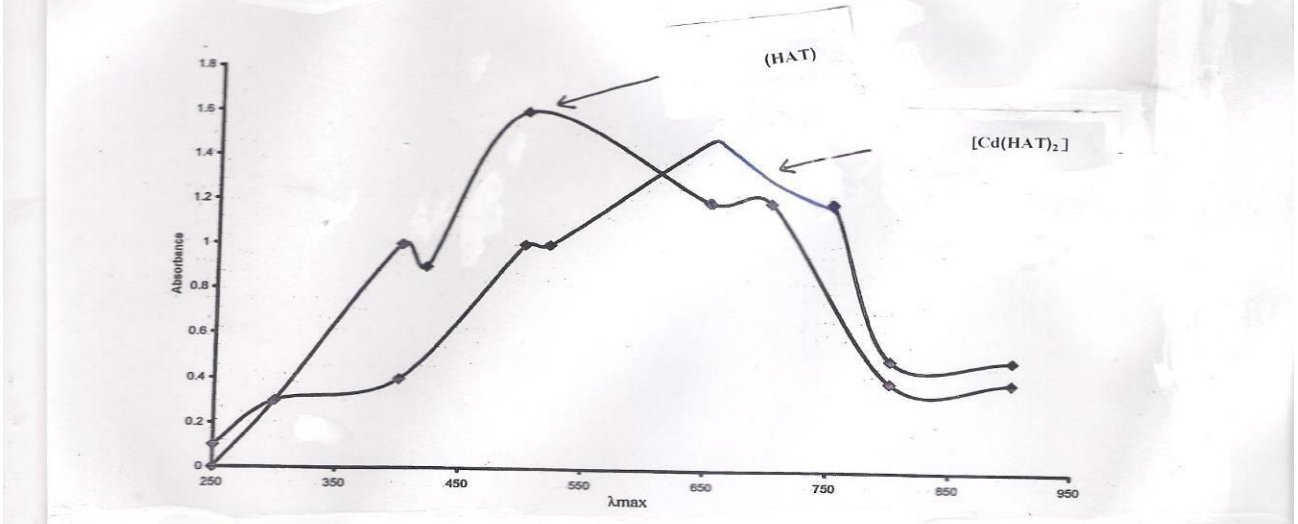
⟹ (HAP)

جدول رقم (1) :ترددات طيف الأشعة تحت الحمراءFT.IR لليكاندات الثلاثة ومعقداتها بوحدات(Cm^{-1}) تضمنت فقط الحزم التي عانت تغيير

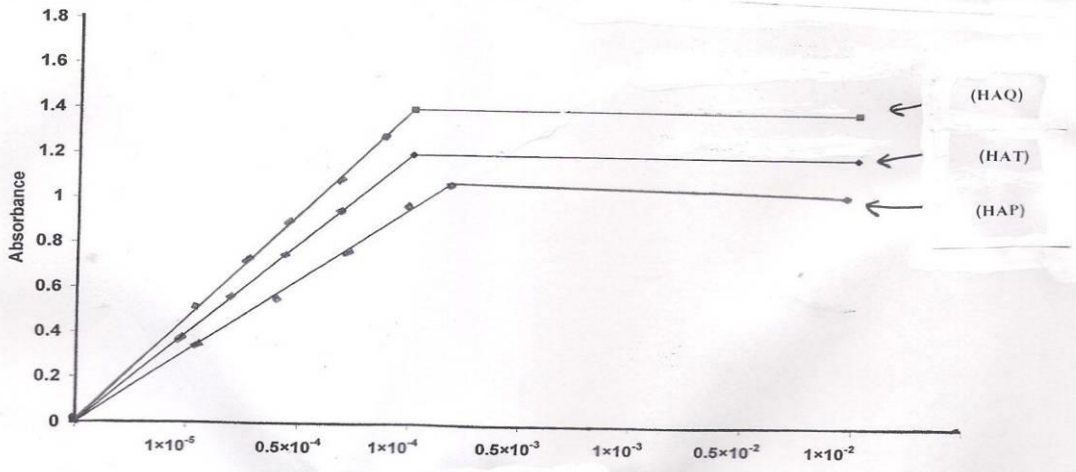
Compounds	(O-H)	(-N=N-)	(M-O)	(M-N)	Others
(H A Q)	3445	1560	___	___	(C-N)endo cyclic of quinoline:1515
{Cd(HAQ)}	___	1525	430	345	(C-N)endo cyclic of quinoline:1500
(H A T)	3440	1550	___	___	(C-N)endo cyclic of thiazole:1530
{Cd(H A T)}	___	1520	415	345	(C-N)endo cyclic of thiazole:1505
(H A P)	3480	1565	___	___	(C-N)endo cyclic of pyridine:1530
{Cd(H A P)}	___	1535	455	350	(C-N)endo cyclic of pyridine:1510



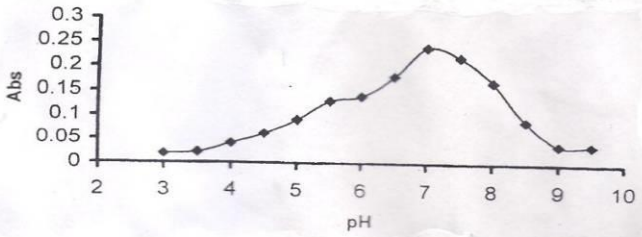
شكل رقم(1) طيف الأشعةفوق البنفسجية-المرئيةلليكاندين (HAQ)و(HAP)ومعقديهما



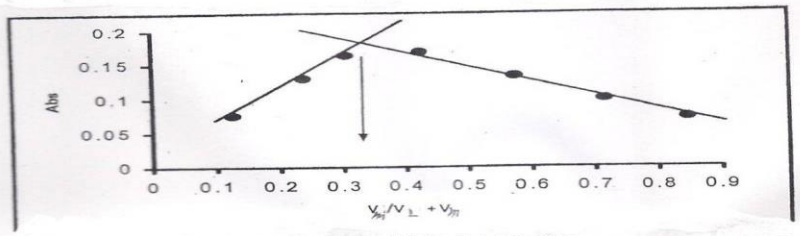
شكل رقم(2) طيف الأشعةفوق البنفسجية-المرئيةلليكاند (HAT)ومعقده



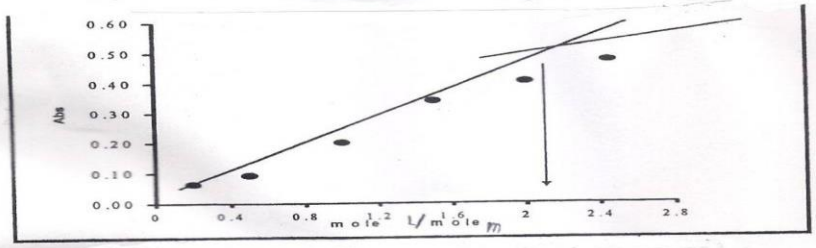
شكل رقم(3) منحنيات المعايرة



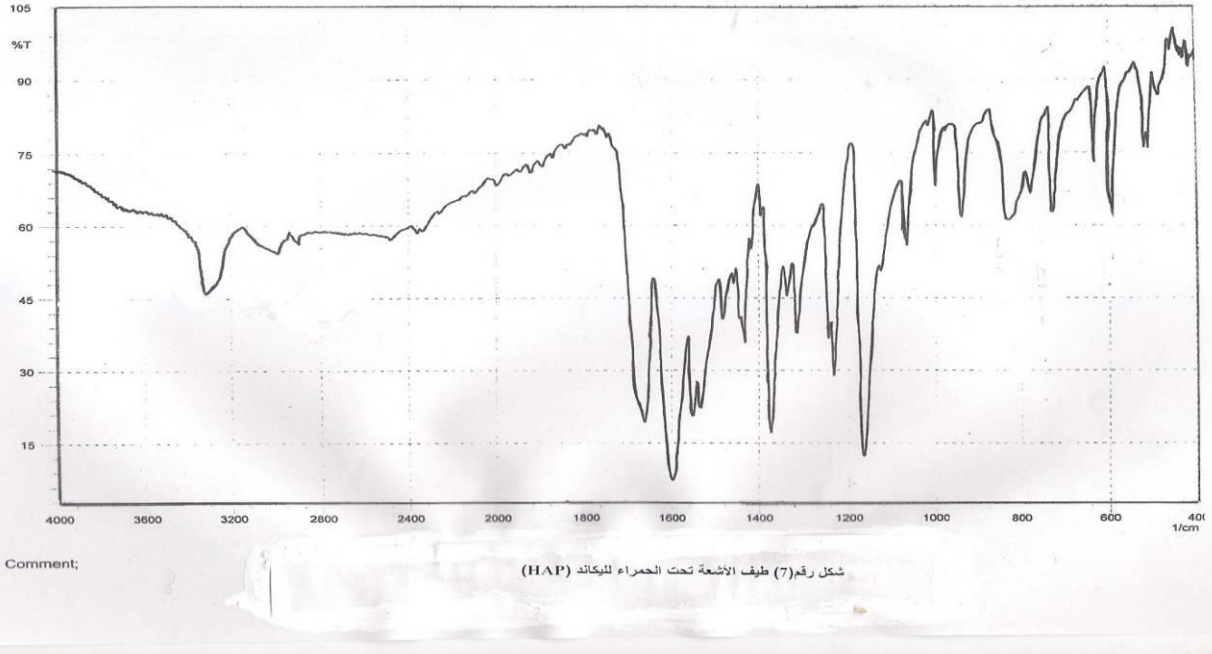
شكل رقم(4) تعيين الدالة الحامضية المثلى للمعقدات



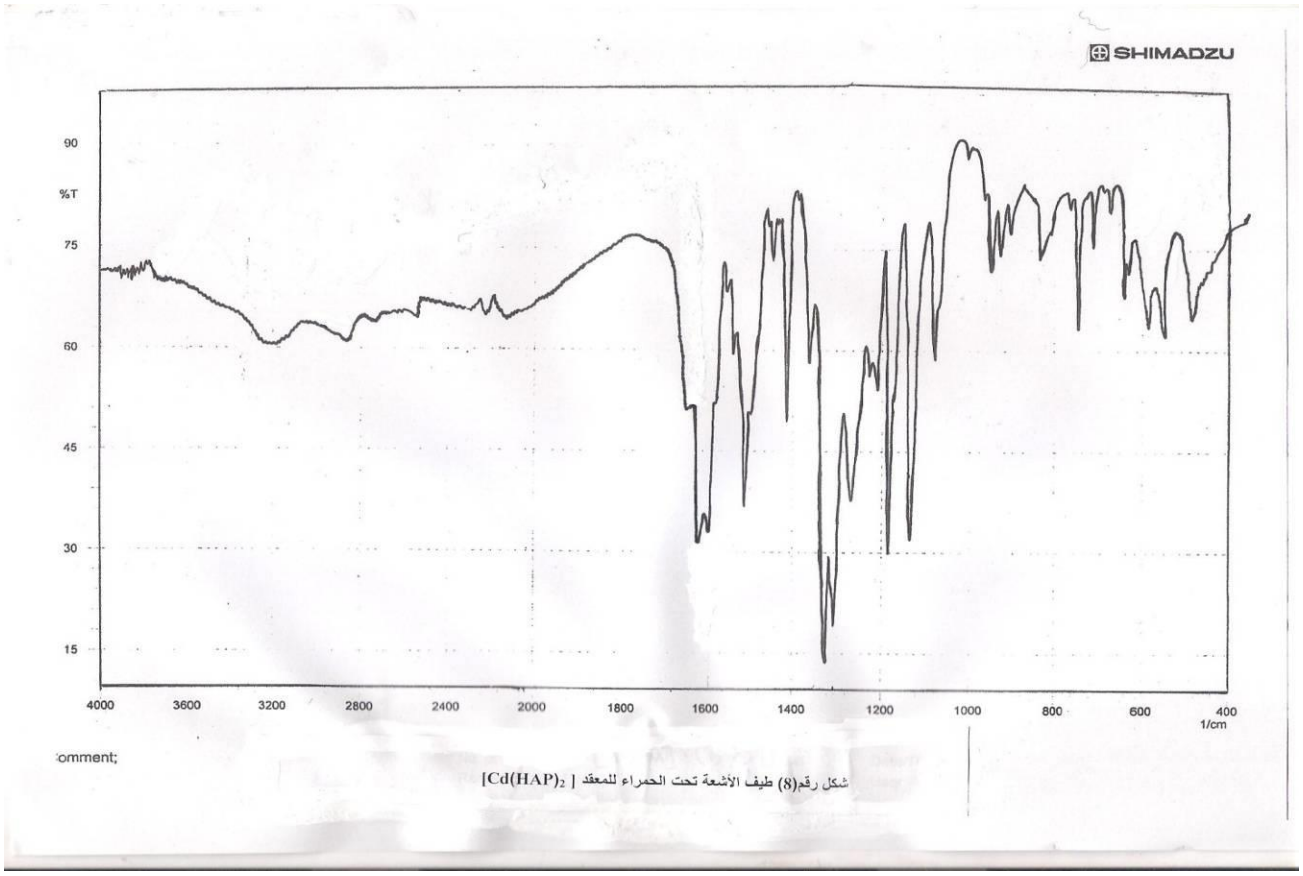
شكل رقم(5) طريقة التغيرات المستمرة للمعقدات



شكل رقم(6) طريقة النسبة المولية للمعقدات



شكل رقم(7) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (HAP)



شكل رقم(8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [$_2$Cd(HAP)]

References:

1-Jewad,A.A; Kadhim ,K and Sharef,A., 2005 ,National. J.Chem.,19,31.
2-Nagham,Aljamali ; Husein ,A and Mead ,M., 2009 ,J.karbala Univ.Sci,7(3),148-153.
3-Nagham.Aljamali ,Mead.H and Shadia.R ., 2009, J.Karbala Univ. Sci ,7(2),214-218.
4-Mehdi,R and Ali, A; 2005, Ibn Al-Haitham.J for pure and Appl . Sci.,18(3),331.
5-Nagham ,Aljamali ; 2009, J. Karbala Univ .Sci ,7(1),323-327.
6-Amjid,I and Hamid, A; 2007, Molecules ,12,254.
7-Nagham, Aljamali; 2005, J.Qadisia.Sci .,10(1),131-135.
8- Correa, W and Scoot ,J ; 2004 ,Molecules,9,513.
9-Frememan,J; 1963 ,Org .Chem .,28,2508.
10-Shamsipur,M .,Poursaberi ,T .,Karami ,A and Husseini ,M.,2004 ,Anal .Chem . Acta , 501,55-60.
11-Magan,R ., Marn ,C .,Salas ,J .,Barrea ,M .,Rosales ,M and Sanchez ,M .,2004 ,Meninso Swold .Riode Jeneiro .,99(6),651-656
12-Morsin,R and Boyed ,R ; 1992 ,(Organic Chemistry) ,John Wiley and Sons ,New Jersey .,6th Ed .
13-Mahmoud ,M; Hamman ,A and Ibrahim ,S.,1984 ,Z .Phys .Chem ., 265 ,203 .