

تحضير وتشخيص ليكاند أزو جديد مع الايونات الفلزية
(Hg^{+2} و Cd^{+2} و Zn^{+2} و Cu^{+2} و Ni^{+2} و Co^{+2} و Fe^{+2} و Mn^{+2})

Preparation and characterization of new azo Ligand with metal ions

[Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} and Hg^{+2}]

*أ.د. علاء فراك حسين ** أ.م.د. عبد الله محمد علي * رغد حسين علي
* جامعة كربلاء / كلية العلوم / قسم الكيمياء
** جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات

الخلاصة :-

تضمن البحث تحضير الليكاند الجديد 2- [(3-كاربوكسي -4-هيدروكسي فنيل) أزو] - 5,4 - ثنائي فنيل اميدازول 2-[(3-Carboxy-4-hydroxyphenyl)azo]-4,5-diphenylimidazole (CHPAI) وذلك من ازدواج ملح الديازونيوم للمركب الأميني 5- امينو حامض السلسليك مع المركب 5,4- ثنائي فنيل اميدازول في المحيط القاعدي وتم تحضير ثمانية معقدات مخيلية جديدة لهذا الليكاند مع ايونات ($Mn(II)$ و $Fe(II)$ و $Co(II)$ و $Ni(II)$ و $Cu(II)$ و $Zn(II)$ و $Cd(II)$ و $Hg(II)$) . شخخص الليكاند والمعقدات المحضرة بواسطة تقنية التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) لبعض المعقدات و أطيف الأشعة تحت الحمراء و أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية . فقد أظهرت محاليل المعقدات في الإيثانول إزاحة حمراء (نسبة لمحلول الليكاند) لوحظت في المنطقة المرئية ولجميع المعقدات المحضرة . أما دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقدات وعند مقارنتها مع أطيف الليكاند أعطت تغيرات واضحة إذ أظهرت هذه الأطيف حزمًا جديدة لم تكن موجودة أصلاً في أطيف الليكاند تعزى إلى ارتباط الايونات الفلزية مع الذرات المانحة في الليكاند فيما عانت حزم أخرى من تغييرات واضحة في الشكل والشدة والموقع ، الأمر الذي يدل على حصول عملية التناسق بين الايونات الفلزية موضوع الدراسة و الليكاند . أما دراسة التوصيلية المولارية فقد بينت انعدام الصفة الأيونية للمعقدات المحضرة في بحثنا هذا وأجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية وقد تبين منها انعدام الصفة المغناطيسية لمعقدات ايونات الخارصين (II) الكادميوم (II) والزنابق (II) في حين أثبتت هذه القياسات وجود صفة البارامغناطيسية لمعقدات النحاس (II) والنيكل (II) والكوبلت (II) والحديد (II) و المنغنيز (II) . ومن خلال النتائج التي تم التوصل إليها تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المخيلية التي تبين من خلالها أن ليكاند الأزو يسلك كليكاند ثنائي السن إذ تم التناسق عن طريق ذرة نيتروجين الحلقة غير المتجانسة و نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة الأمر الذي أدى إلى تكوين معقدات مخيلية اتخذت الشكل ثنائي السطوح في جميع المعقدات .

Abstract :-

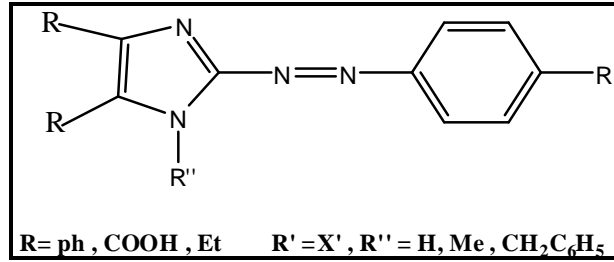
This study included the preparation of the new Ligand 2-[(3-Carboxy-4-hydroxy phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole (CHPAI) by reacting adiazonium salt solution of amino compound 5- amino salicylic acid with 4,5-diphenyl imidazole in alkaline . eight complexes have been prepared by reacting this ligand with the following ions [$Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ and $Hg(II)$].

Identify this ligand and complexes by C.H.N analysis to some of this complexes ,Uv-Visible spectra and infrared spectra. Uv-Visible spectra shows solution in ethanol red shift showed in Visible spectra of all complexes . The infrared spectra of them were also studied .They show obvious changes with the ligand spectrum . New bands have been appeared which are not existed in the ligand spectra this was due to the combination of the metal ions with the donating atoms in the ligand .On the other hand ,other bands showed changes in the shape; position and intensity which is an evidence that a process of coordination had happened between the studied metal ions and the ligand. The conductivity measurements have shown non ionic characters of all complexes in ethanol solution .The magnetic susceptibility of the metal ions was also measured showing that the complexes of the [$Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ and $Cu(II)$] ions are paramagnetic while the [$Zn(II)$, $Cd(II)$ and $Hg(II)$] were diamagnetic.

From the above observations, the geometrical structure of all complexes was octahedral .

المقدمة Introduction

تعد أصباغ الأزو من أهم أنواع الأصباغ المعروفة، فقد تم اكتشافها وتسميتها عام 1860 من قبل Greiss⁽¹⁾ فقد شُخص وجود ذرتي نيتروجين مرتبطتين معاً بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة. يطلق المصطلح اميدازول على الحلقة الخماسية غير المتجانسة التي تحتوي على مجموعة ايمينو إضافة إلى ذرة النتروجين الثانوية حيث حضرت سلسلة من ليكاندات الأزو اميدازول بإضافة ملح الديازونيوم إلى محلول كحولي للاميدازول في وسط قاعدي ضعيف ، كذلك تم تحضير العديد من ليكاندات الأزو اميدازول المعوض في الموقعين (5,4)⁽²⁾ والصيغة العامة لهذه الليكاندات هي



تدخل حلقة الاميدازول في تركيب العديد من الأنظمة الكيميائية والبايولوجية⁽³⁾ كالهستدين، مما جلب الكثير من الباحثين لدراسة المركبات الحاوية على المركب المذكور وتنسيقه مع ايونات العناصر الفلزية مما يؤدي إلى تثبيط بعض الإنزيمات الحيوية داخل الخلية⁽⁴⁾. كما أشارت الدراسة⁽⁵⁾ إلى إمكانية استعمال مركبات الاميدازول ومعقداتها في تقنيات مختلفة زيادة على استعمالها المعروف بوصفها كواشف في كواشف عضوية مولودية للصبغة Chromogenic reagents.

أما في جانب الكيمياء التحليلية فقد استعملت ككواشف للتقدير والكشف عن الكميات الضئيلة من الايونات الفلزية فقد تم استخدام الليكاند 2-(1-Hydroxy-2-naphthyl azo)-4,5-diphenyl imidazole في تقدير ايون الزئبق (II) طيفياً عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (566nm) إذ كان مدى التقدير (5-60) جزءاً بالمليون و الامتصاصية المولارية (1.6×10^5 L.mol⁻¹.cm⁻¹)⁽⁶⁾ وفي دراسة حديثة العهد نسبياً⁽⁷⁾ تم تحضير الليكاند 2-[4-(Carboxymethyl phenyl) azo]-4,5- diphenyl imidazole واستعماله في استخلاص كميات ضئيلة من النحاس باستخدام مذيب الكلوروفورم عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (497nm) و (pH=6) وتطلبت الطريقة زمن رج مقداره 25 دقيقة.

2- الجزء العملي Experimental part

الأجهزة والمواد:

جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت مجهزة من الشركات B.D.H و FLUKA و GRIFFIM وكانت على درجة عالية من الجودة والنقاوة .

1- جهاز قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء من نوع

FT-IR-8400S Shimadzu(Japan)

2- جهاز قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية من نوع

UV-Visible Spectrophotometer-1800, Shimadzu,(Japan).

3- جهاز قياس التوصيلية المولارية من نوع

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

4- جهاز التحليل الكمي الدقيق للعناصر نوع

GGG.WWW(49), (Italy) .

5- جهاز قياس درجة الانصهار نوع

Stuart Melting Point Apparatus (England) .

6- ميزان حساس نوع

BL 2105 Sartorius (Germany) .

7- مسخن كهربائي نوع

IKA RH Basic2 (Korea).

1.2- تحضير الليكاند :- تم تحضير الليكاند بخطوتين
1.1.2- تحضير المادة الأولية 5,4- ثنائي فنييل اميدازول

تم اعتماد طريقة تكاثف ألفا – ثنائي الكربونيل مع الأمونيا والديهيد لتكوين مشتق الاميدازول⁽⁸⁾ وقد حضرت المادة الأولية بمفاعلة البنزل مع كل من سداسي مثيلين رباعي الأمين و خلات الامنيوم بوجود حامض ألكليك الثلجي للحصول على الناتج , أضيف (50mL) من حامض ألكليك الثلجي إلى مزيج مكون من (2.1 g, 0.01 mole) من البنزل و (2.1 g, 0.015 mole) من سداسي مثيلين رباعي أمين و(3.7 g, 0.07 mole) من خلات الامونيوم في دورق زجاجي سعة (100mL) وصعد المزيج لمدة ساعة واحدة مع التحريك المستمر, ثم نقل المحلول بعد تبريده إلى بيكر سعة (1L) وخفف بإضافة (400mL) من الماء المقطر وبعد إضافة هيدروكسيد الامونيوم ترسب مشتق الاميدازول رشح الراسب وغسل بالماء المقطر للتخلص من القاعدة الزائدة وجفف في الهواء وتمت إعادة بلورته من الايثانول والحصول على راسب ابيض جفف وقيست درجة انصهاره فكانت (229-230 °C) ونسبة الناتج (75%).

2.1.2- تحضير الليكاند [-2- (3- كاربوكسي-4-هيدروكسي فنييل) آزو] -4,5- ثنائي فنييل اميدازول (CHPAI) تم إذابة (1.53 g, 0.01 mol) من المركب 5-امينو حامض السلسليك 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 فقطرة مع التحريك المستمر ومراعاة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (-5 °C). أضيف محلول كلوريد الديازونيوم هذا فقطرة مع التحريك المستمر إلى محلول (2.20 g, 0.01 mole) من المركب 4,5- ثنائي فنييل اميدازول المذاب في مزيج (200mL) كحول اثيلي و(100mL) (10%) محلول هيدروكسيد الصوديوم لوحظ تغير لون المحلول من الأصفر الباهت إلى البرتقالي المحمر ثم ترك المحلول بعد إتمام الإضافة إلى اليوم التالي ثم برد المحلول وجرى تعديل الدالة الحامضية حتى (pH=6) باستخدام حامض الهيدروكلوريك بتركيز (0.5 M) مع مراعاة التبريد 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 وكانت نسبة الناتج (55%) ودرجة انصهار (210 °C).

2.2- تحضير المعقدات

تم تحضير المعقدات وذلك من إضافة (0.192 g, 0.002 mole) من الليكاند (CMPAI) المذاب في (15 mL) من الكحول الايثيلي بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى (0.237g, 0.126g, 0.197g 0.271g, 0.138g , 0.136g,) من كلوريدات الايونات Fe^{+2} و Co^{+2} و Ni^{+2} و Cu^{+2} و Zn^{+2} و Cd^{+2} و Hg^{+2} على التوالي وكل على حده و المذابة في (15 mL) الماء المقطر لوحظ ظهور راسب ذوات ألوان مختلفة برد المزيج ورشح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر جفف وأعيدت بلورته من الايثانول .

النتائج والمناقشة :- Results and discussion

درست المركبات الناتجة بواسطة تقنيات مختلفة منها :-

1- الإستقرارية الحرارية Thermal Stability

قيست درجات الانصهار للمعقدات موضوع الدراسة إذ بينت النتائج في الجدول (1) ان جميع المعقدات المحضرة ذات استقرارية جيدة .

جدول (1) : بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند والمعقدات المحضرة

Compound	M.Wt	Coluor	M.P. °C	Yield%
4,5-Diphenyl imidazole	220	White	229-230	75%
(CHPAI)	384	Deep Orange	210	65%
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	893.93	Brown	222	64%
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	894.84	Brown	298	68%
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	897.90	Violet	200	60%
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	897.69	Brown	240	55%
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	902.54	Deep Violet	140	59%
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	904.40	Violet	160	60%
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	951.41	Brown	192	98%
[Hg(CHPAI) ₂ Cl ₂]	1039.59	Brown	220	63%

2- الذوبانية Solubility

اختبرت قابلية ذوبان الليكاند والمعدقات المحضرة في مذيبات مختلفة القطبية إذ لوحظ إن الليكاند والمعدقات المحضرة ذات قابلية ذوبان جيدة في بعض المذيبات وشحيحة الذوبان أو لا تذوب في مذيبات أخرى .

جدول (2) : ذوبانية الليكاند والمعدقات المحضرة في مذيبات مختلفة القطبية

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

3- التوصيلية المولارية

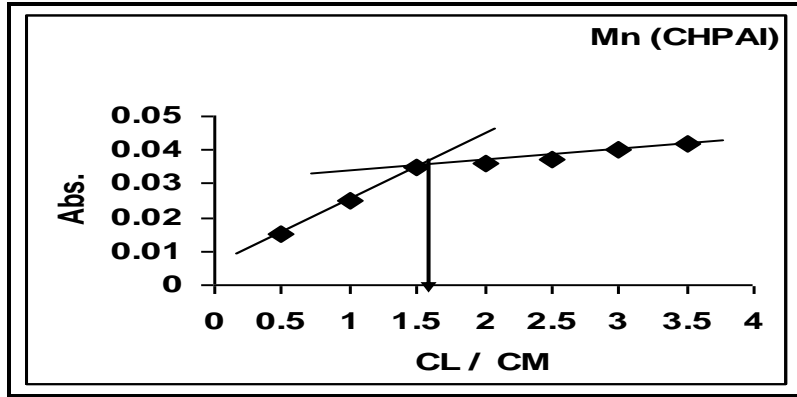
Molar Conductivity تبين النتائج الموضحة في الجدول (3) التوصيلية المولارية للمعدقات المحضرة المذابة في الإيثانول وبدرجة حرارة المختبر وبتراكيز (1x10⁻³ M) ومن خلال هذه النتائج يتبين إن جميع المعدقات المحضرة هي معدقات غير الكتروليتية نظراً " للقيم المنخفضة للتوصيلية المولارية .

جدول (3): قيم التوصيلية المولارية (Λ_m) لمحاليل معدقات الليكاند في الإيثانول المطلق بتركيز (1x10⁻³ M)

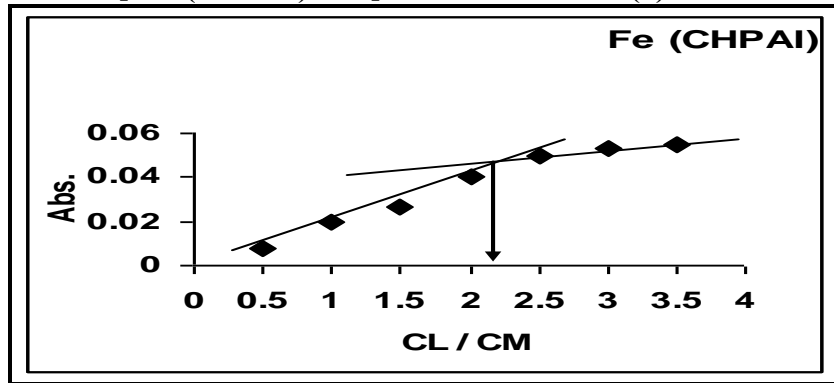
Complex	Λ _m in Ethanol s.mol ⁻¹ . cm ²
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	4.7
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	7.6
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	8.0
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	1.5
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	15.6
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	4.4
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	4.7
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	2.8

4- تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة

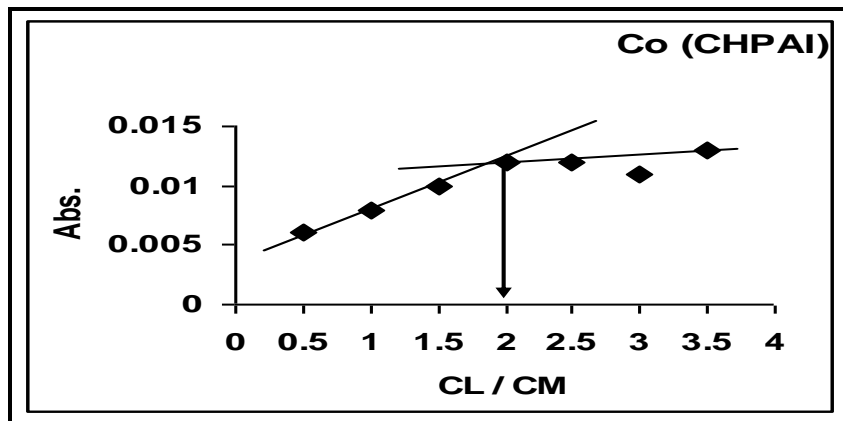
هنالك عدة طرق يمكن من خلالها تعيين تكافؤية المعقدات المحضرة وان طريقة النسب المولية تعد الطريقة الأسهل والأكثر شيوعاً في تحديد صيغ معقدات ليكاندات الأزو⁽⁹⁾ فضلاً عن تمييزها بالبساطة حيث يتم فيها قياس الامتصاص لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من إحدى المكونتين وهي مكونة الليكاند مع ثبوت المكون الآخر من المعقد وهو الأيون الفلزي وتسجل قيمة الامتصاص عند (λ_{max}) للمعد حيث كانت النسبة المولية لجميع معقدات الايونات الفلزية هي (1:2) (ليكاند : فلز) , نتائج هذه الدراسة مبينة في الأشكال (8-1)



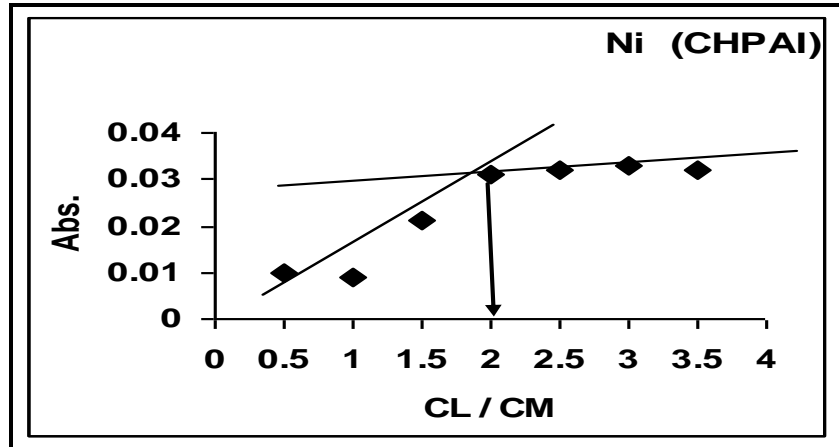
الشكل (1) : النسبة المولية للمعقد $[Mn (CHPAI)_2 Cl_2]$



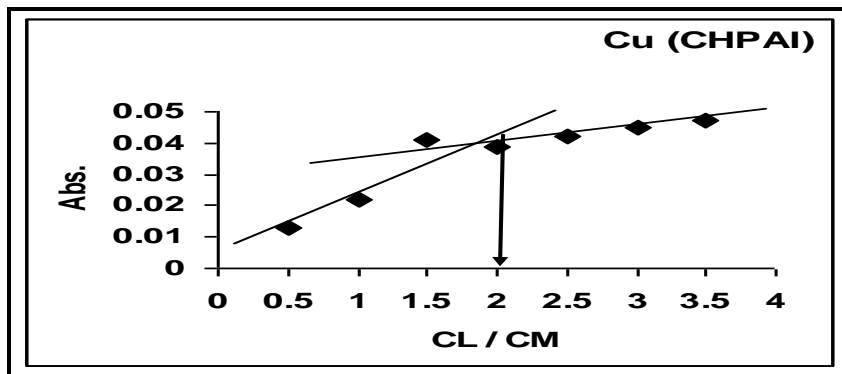
شكل (2) : النسبة المولية للمعقد $[Fe (CHPAI)_2 Cl_2]$



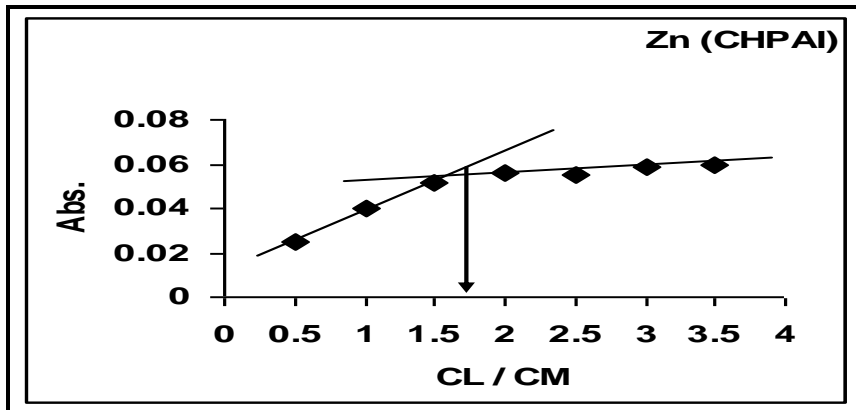
شكل (3) : النسبة المولية للمعقد $[Co(CHPAI)_2 Cl_2]$



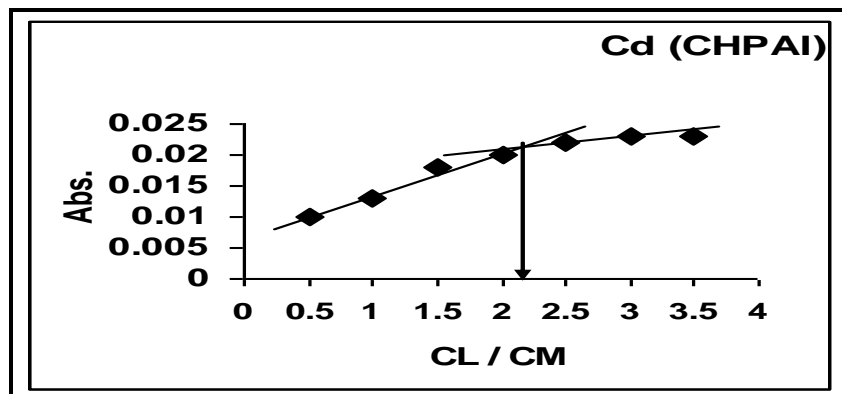
شكل (4) : النسبة المولية للمعقد $[Ni (CHPAI)_2 Cl_2]$



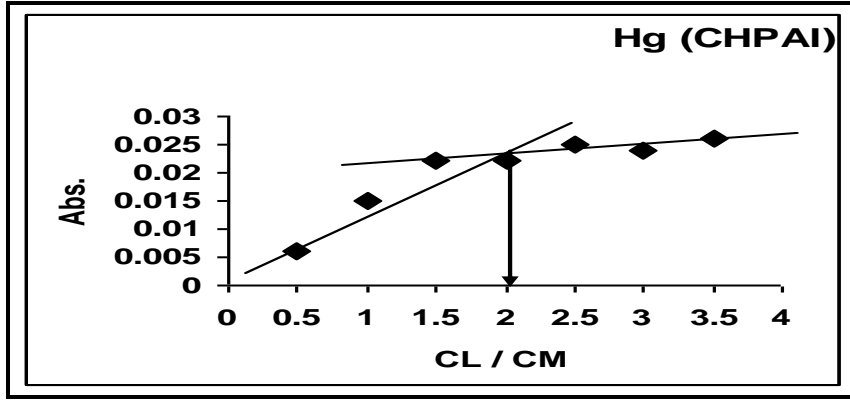
شكل (5) : النسبة المولية للمعقد $[Cu (CHPAI)_2 Cl_2]$



الشكل (6) : النسبة المولية للمعقد $[Zn (CHPAI)_2 Cl_2]$



شكل (7) : النسبة المولية للمعقد $[Cd (CHPAI)_2 Cl_2]$



شكل (8) : النسبة المولية للمعقد [Hg (CHPAI)₂ Cl₂]

5- حساب ثابت استقرارية المعقدات المحضرة

لغرض معرفة ثوابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية المحضرة والموضحة في الجدول رقم (4) فقد تم استخدام المعادلات الآتية (10):



حيث إن : M = الايون الفلزي

L = الليكاند

$$\alpha c \quad 2\alpha c \quad (1-\alpha) c$$

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

إذا كانت (α) درجة التفكك و (C) التركيز المولاري للمعقد المتكون، تكتب المعادلة (1) بالشكل الآتي

$$K = \frac{(1-\alpha) c}{\alpha c (2\alpha c)^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

تم حساب قيم (K) التي تمثل ثابت التكوين (أو ثابت الاستقرار) للمعقدات الكيليتية من المعادلة (3) بعد حساب قيمة (α) التي تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة (4)

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث :

A_s = الامتصاص عند نقطة التكافؤ

جدول (4) : ثوابت استقرار المعقدات المحضرة

Complex	A _s	A _m	α	K
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.042	0.036	0.142	5.275 x 10 ¹⁰
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.055	0.049	0.109	15.760 x 10 ¹⁰
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.013	0.012	0.0769	65.990 x 10 ¹⁰
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.033	0.032	0.030	2993.827 x 10 ¹⁰
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.042	0.041	0.0238	7608.729 x 10 ¹⁰
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.060	0.056	0.066	132.059 x 10 ¹⁰
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.023	0.022	0.043	699.817 x 10 ¹⁰
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	0.026	0.024	0.076	69.240 x 10 ¹⁰

6- الدراسات الطيفية Spectral Studies

أولاً : أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

تعزى الامتصاصات في الأطيف الالكترونية إلى الأنواع الآتية:

1- أطيف ترتبط أساساً بالليكاند وتعرف بطيف الليكاند.

2- أطيف تتضمن انتقالات الكترونية ما بين الفلز و الليكاند وتسمى بأطيف نقل الشحنة.

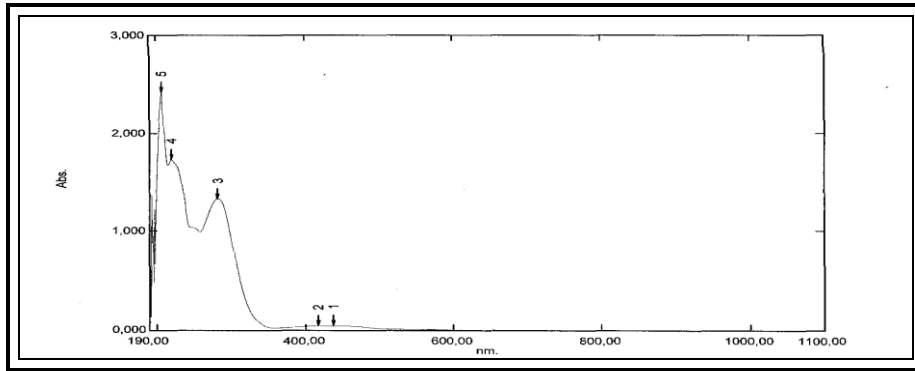
3- أطيف ترتبط أساساً بالفلز الذي يتأثر بوجود الليكاند وتدعى أطيف (d - d) .

4- أطيف ترتبط بالايون المرتبط بالايون المعقد مثل طيف MnO_4^- .

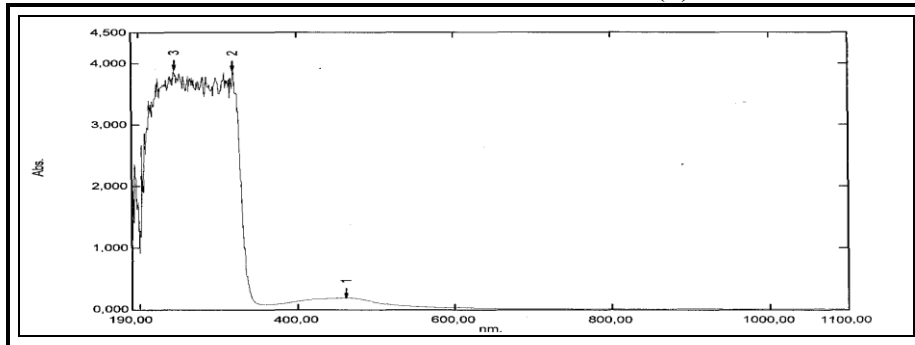
أطيف معقدات الليكاند (CHPAI) أظهر طيف معقد ايون المنغيز الثنائي حزمة امتصاص عند (462 nm) (21645 cm^{-1}) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^6A_{1g} \rightarrow ^4E_g]$, وأظهر طيف معقد ايون الحديد الثنائي حزمة امتصاص عند (471nm) ($21231\ cm^{-1}$) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g]$ بحسب مخطط أوركل الأول لمعدقات ايون الحديد الثنائي سداسية التناسق , أما طيف معقد ايون الكوبلت الثنائي فقد أظهر حزمة امتصاص عند (527 nm) ($18975\ cm^{-1}$) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[(v_1)^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)]$ أما الانتقال الالكتروني $[(v_2)^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)]$ فيحتاج طاقة عالية لأنه يتطلب نقل إلكترونين من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة والانتقال الالكتروني $[(v_3)^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(p)]$ كان خارج مدى الجهاز وهذه الانتقالات الثلاثة لمعدقات ايون الكوبلت الثنائي سداسي التناسق بحسب الطرف الأيمن مخطط أوركل الثاني, كما أظهر طيف معقد النيكل الثنائي حزمة امتصاص عند (507nm) ($19723\ cm^{-1}$) تعود إلى الانتقال $[(v_1)^3T_{2g}(F) \rightarrow ^3A_{2g}(F)]$ أما الانتقال الالكتروني $[(v_2)^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)]$ فقد اختفت حزمته خلف حزمة انتقال الشحنة (C.T.) والانتقال الالكتروني $[(v_3)^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(p)]$ كان خارج مدى الجهاز وهذه الانتقالات الثلاثة لمعدقات ايون النيكل الثنائي سداسي التناسق حسب الطرف الأيسر لمخطط أوركل الثاني , في حين أظهر معقد ايون النحاس الثنائي حزمة امتصاص عند (517nm) ($19342\ cm^{-1}$) تعود إلى الانتقال الالكتروني $[^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}]$ لمعدقات النحاس الثنائية سداسية التناسق بحسب مخطط أوركل الأول أما معدقات ايونات الخارصين و الكادميوم و الزنبق الثنائية فقد أظهرت أطيفها حزم امتصاص عند (557nm) ($17953\ cm^{-1}$) و(492 nm) ($20325\ cm^{-1}$) و(446 nm) ($22421\ cm^{-1}$) على التوالي تعود إلى انتقالات من نوع $[M \rightarrow L]$ من الفلز إلى الليكاند . ونحن نتفق في نتائجنا هذه مع ما جاء في الأدبيات بخصوص الانتقالات الالكترونية السالفة الذكر⁽¹¹⁾. ويبين الجدول (5) قيم λ_{max} (nm) و ν_{max} (cm^{-1}) والانتقالات الالكترونية للمعدقات الكيليتية المحضرة .

جدول (5) : قيم λ_{max} (nm) و ν_{max} (cm^{-1}) والانتقالات الالكترونية للمعدقات الكيليتية المحضرة

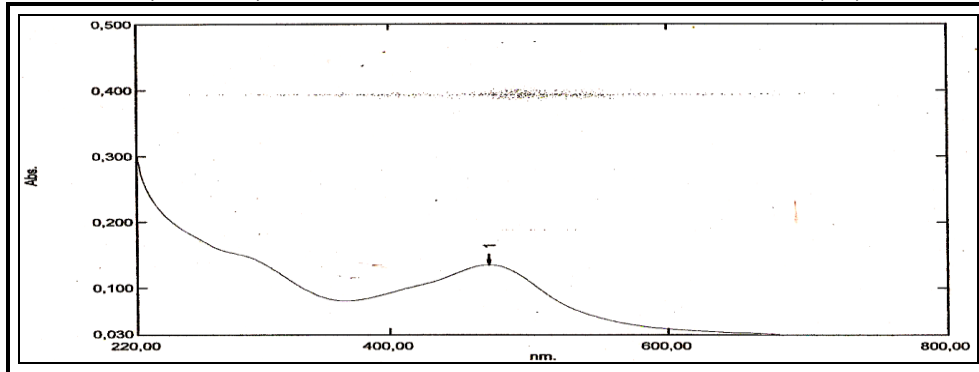
Complex	ν_{max} (nm)	λ_{max} (cm^{-1})	Assignment
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	462	21645	$^6A_{1g} \rightarrow ^4E_g$
	320	31250	C.T.
	245	40816	L.F.
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	471	21231	$^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	527	18975	$[(v_1)^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(p)]$
	297	33670	C.T.
	263	38022	C.T.
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	507	19723	$[(v_1)^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)]$
	306	32679	C.T.
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	517	19342	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$
	269	37174	C.T.
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	557	17953	Red shift
	258	38759	C.T.
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	492	20325	Red shift
	315	31746	C.T.
	245	40816	L.F.
	222	45045	L.F.
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	446	22421	Red shift



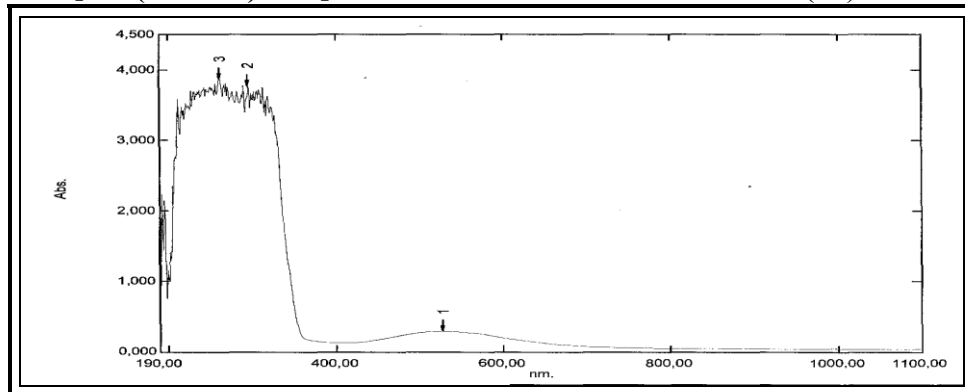
شكل (9) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند



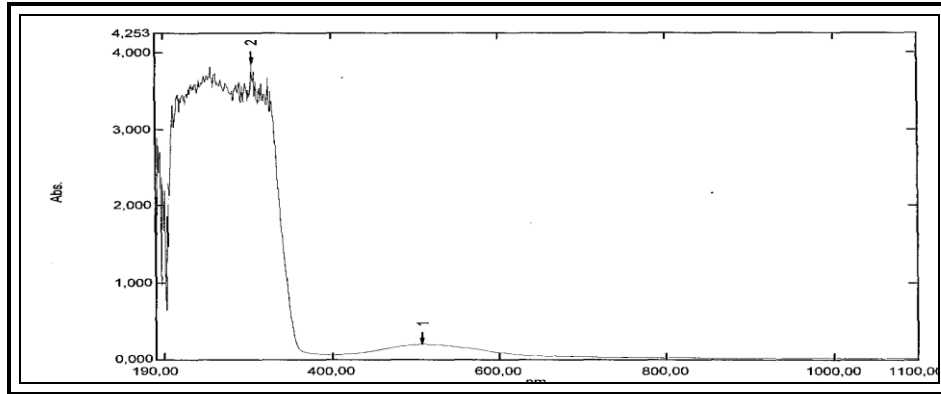
شكل (10) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Mn(CHPAI)_2Cl_2]$



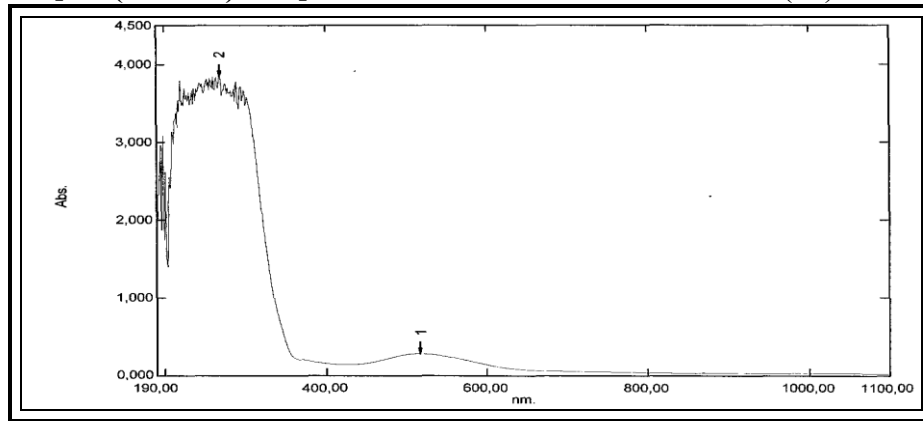
شكل (11) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Fe(CHPAI)_2Cl_2]$



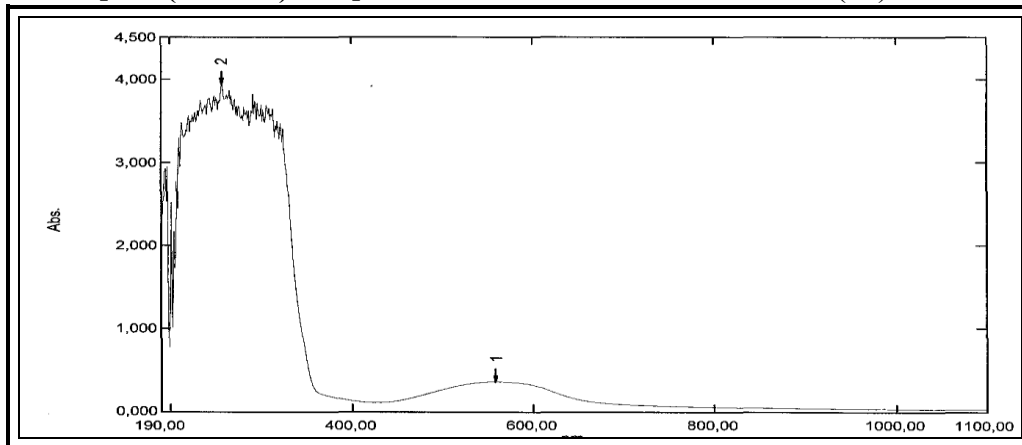
شكل (12) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Co(CHPAI)_2Cl_2]$



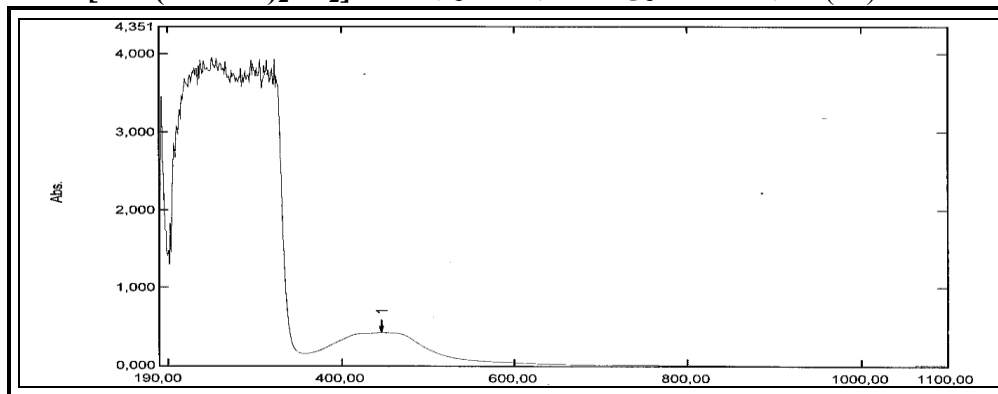
شكل (13) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Ni(CHPAI)_2Cl_2]$



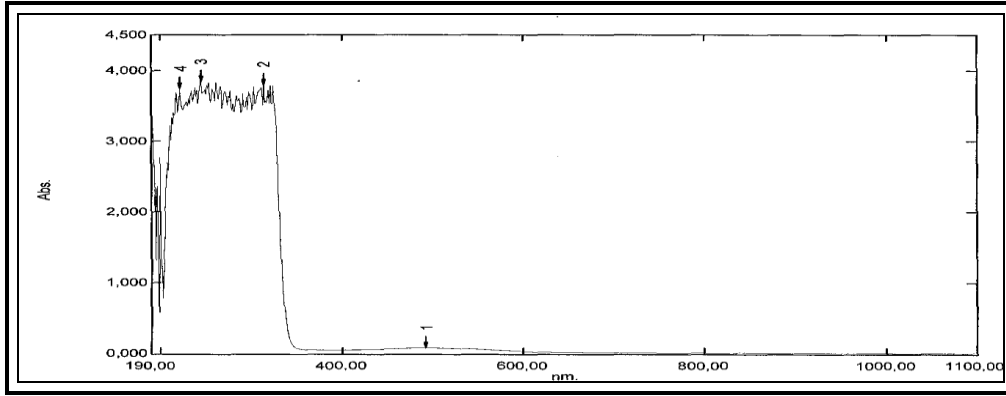
شكل (14) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Cu(CHPAI)_2Cl_2]$



شكل (15) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Zn(CHPAI)_2Cl_2]$



شكل (16) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Cd(CHPAI)_2Cl_2]$



شكل (17) : طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $[Hg(CHPAI)_2Cl_2]$

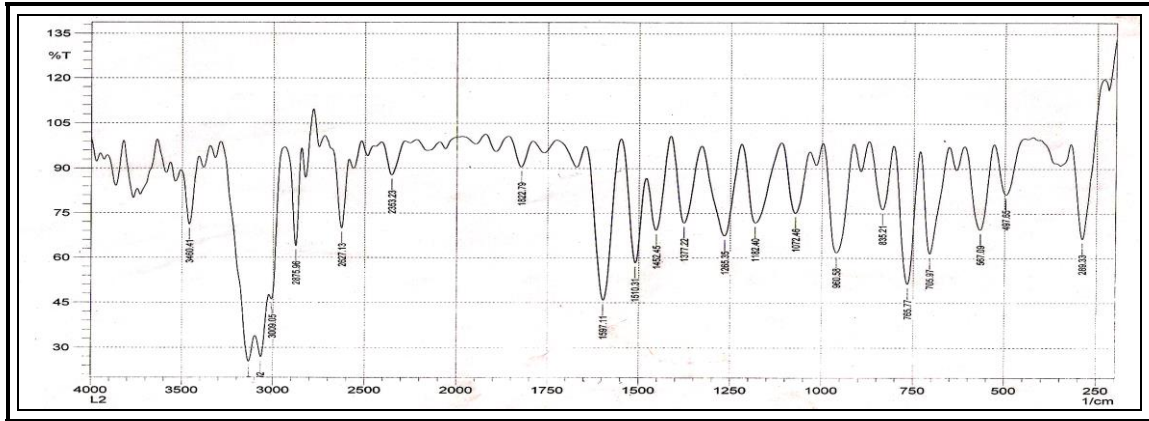
ثانياً : أطيف الأشعة تحت الحمراء

لقد تم تحديد مواقع الحزم لليكاند (CHPAI) ومعقداتها ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات (13,12). إذ تم تشخيص حزم الامتصاص لليكاند وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الليكاند مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات الكيليتية. تبدي معقدات هذه العناصر تشابها فيما بينها في معظم الأحيان ، في حين أنها مختلفة تماما عن طيف الليكاند ويعود السبب لهذا التشابه إلى وجود نفس التأثيرات على اهتزاز المجاميع الفعالة لليكاند .

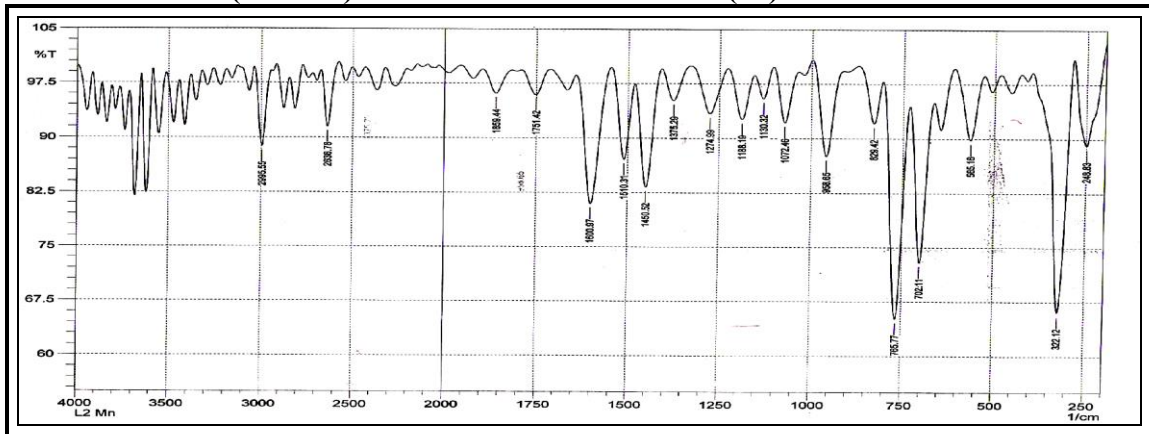
أظهرت أطيف معقدات الليكاند (CHPAI) إزاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C=N) ν نحو تردد أعلى وظهورها عند المدى $(1600-1599\text{ cm}^{-1})$ عانت هذه الحزمة تغيراً " ملحوظاً" في الموقع والشدة ويعزى سبب هذا الاختلاف إلى مشاركة المزدوج الإلكتروني غير الأصري لذرة نيتروجين حلقة الاميدازول (N_3) في عملية التناسق مع الأيونات المعنية بالدراسة، كما لوحظ إزاحة نحو تردد أوطاً لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (N=N) ν وظهورها بحدود $(1450-1369\text{ cm}^{-1})$ في أطيف المعقدات وقد عانت هذه الحزمة تغيراً " ملحوظاً" في الشكل والشدة والموقع في أطيف المعقدات الكيليتية مما يشير إلى إقام المزدوج الإلكتروني لذرة النيتروجين لمجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة بعملية التناسق ، كما أظهرت أطيف المعقدات إزاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C-N) ν نحو تردد أعلى مقارنة بطيف الليكاند. أظهر طيف الليكاند حزمتي انحناء إحداهما متوسطة والأخرى قوية الشدة عند الترددات $(769,696\text{ cm}^{-1})$ تعزبان إلى وجود حلقتي الفينيل المرتبطتين بالحلقة غير المتجانسة وعند مقارنة هذا الطيف بأطيف معقداتها الكيليتية لم يلحظ أي تغير في شكل وشدة هاتين الحزمتين. تؤكد هذه الإزاحات إلى حصول التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية المعنية بالدراسة، وأظهرت أطيف جميع المعقدات حزم امتصاص عند المدى $(497-400\text{ cm}^{-1})$ تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة (M-N) ν بالإضافة إلى حزم امتصاص عند المدى $(341-315\text{ cm}^{-1})$ تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة (M-Cl) ν .

Compound	$\nu(N-H)$	$\nu(O-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(N=N)$	$\nu(C-N)$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-Cl)$
4,5-diphenyl imidazole	3400 (m)	/	1600 (s)	/	1050 (m)	/	/
(CHPAI)	3400(w)	3200(br.)	1597 (m)	1452(w)	1040(m)	/	/
$[Mn(CHPAI)_2Cl_2]$	3400 (w)	3200 (m)	1600 (m)	1369 (w)	1072(m)	408(w)	316 (w)
$[Fe(CHPAI)_2Cl_2]$	3417(w)	3220 (m)	1600 (m)	1448 (w)	1060(w)	400 (w)	316 (w)
$[Co(CHPAI)_2Cl_2]$	3400 (w)	3203 (m)	1600 (m)	1450(w)	1050(w)	400 (w)	322 (w)
$[Ni(CHPAI)_2Cl_2]$	3406 (w)	3200 (m)	1599 (m)	1446 (w)	1076(w)	400 (w)	329 (w)
$[Cu(CHPAI)_2Cl_2]$	3400 (w)	3200 (m)	1600 (m)	1440(w)	1078(w)	400(w)	341 (w)
$[Zn(CHPAI)_2Cl_2]$	3406 (w)	3220 (m)	1600 (m)	1450 (w)	1074 (m)	497 (w)	335 (w)
$[Cd(CHPAI)_2Cl_2]$	3400(w)	3220 (m)	1599 (m)	1442(w)	1068 (m)	499 (w)	315 (w)
$[Hg(CHPAI)_2Cl_2]$	3400(w)	3200 (m)	1599 (m)	1446 (w)	1072 (m)	400 (w)	318 (w)

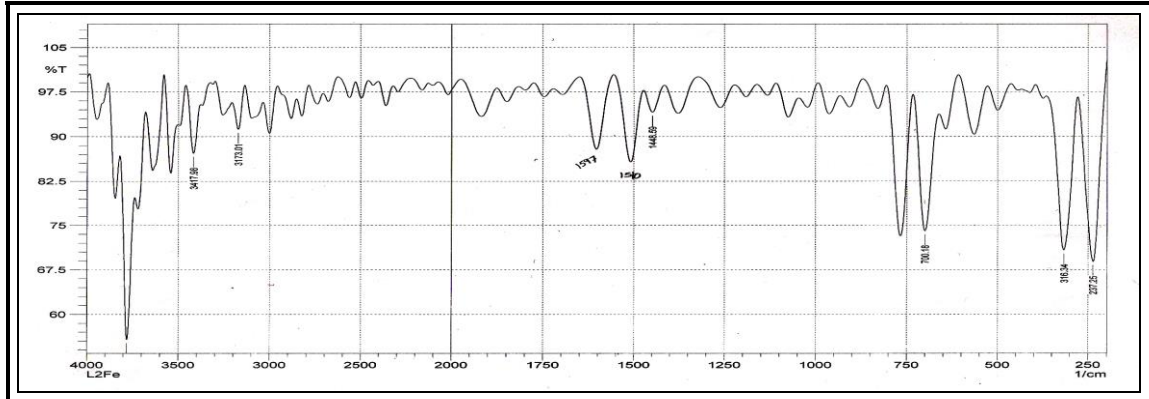
جدول (6): بعض الحزم المهمة في أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداتها



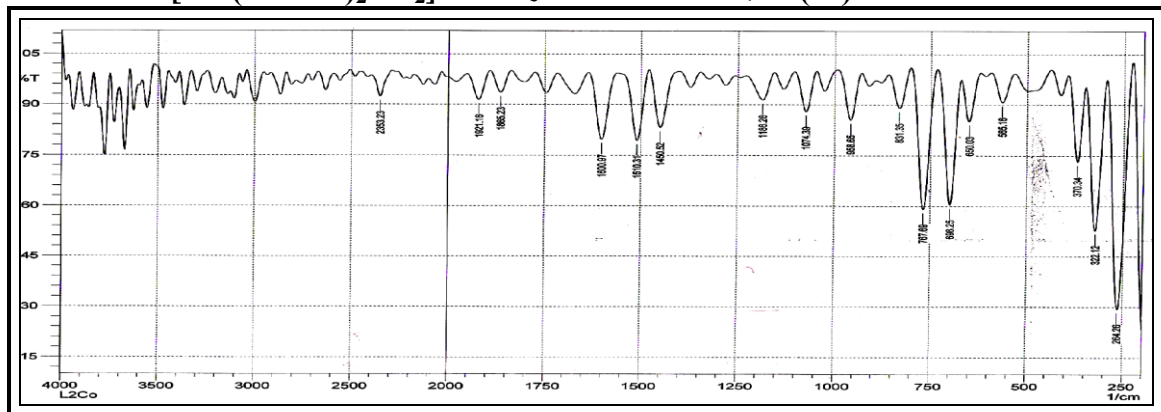
شكل (18) : طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (CHPAI)



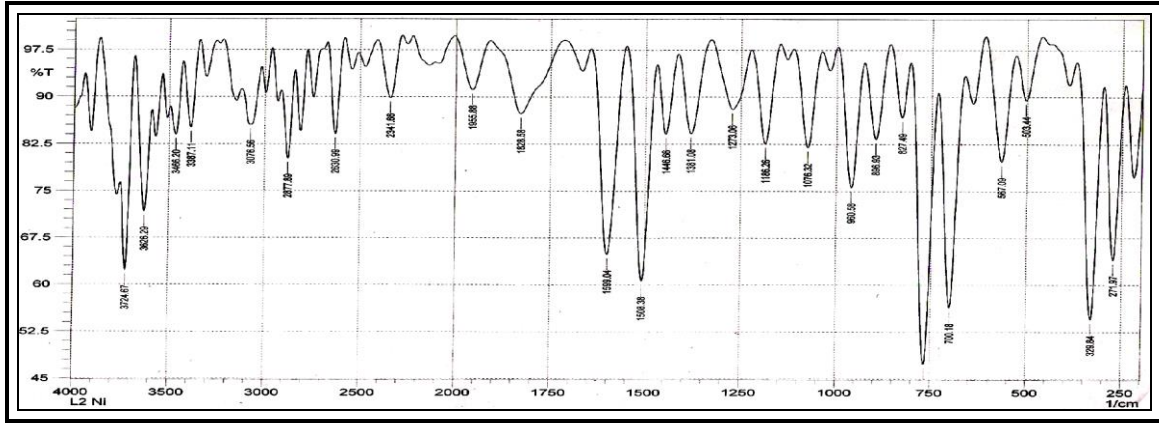
شكل (19) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن $[Mn(CHPAI)_2 Cl_2]$



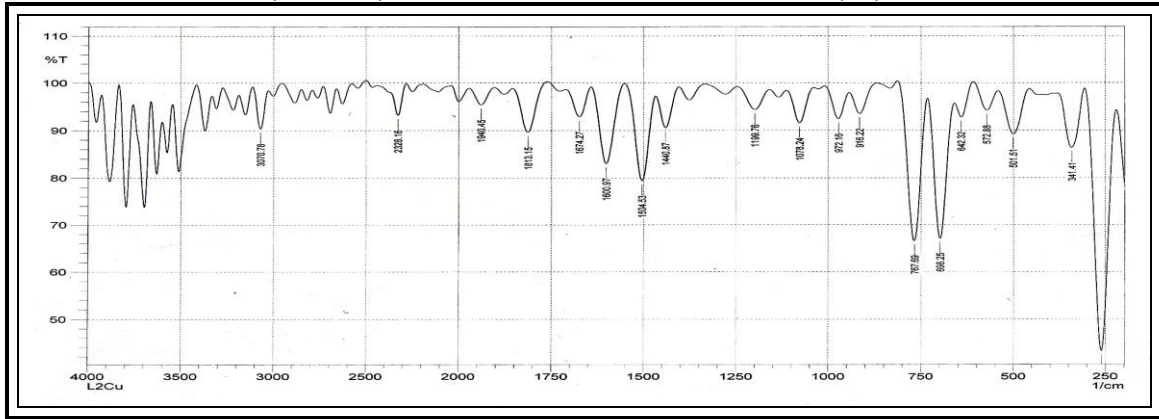
شكل (20) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن $[Fe(CHPAI)_2 Cl_2]$



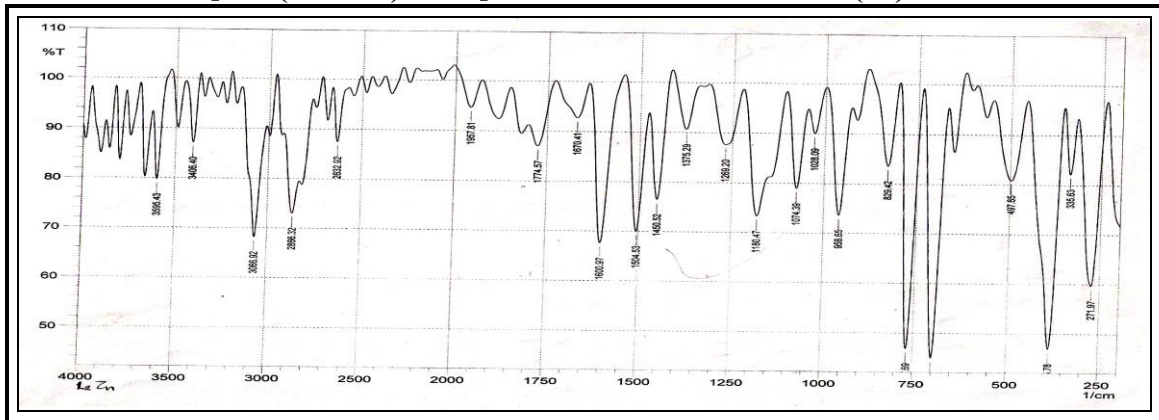
شكل (21) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن $[Co(CHPAI)_2 Cl_2]$



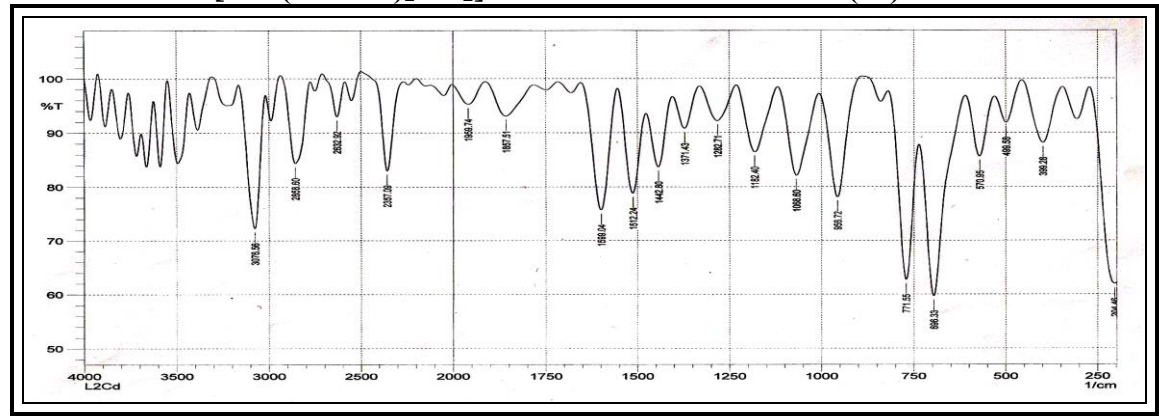
شكل (22) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni(CHPAI)_2Cl_2]$



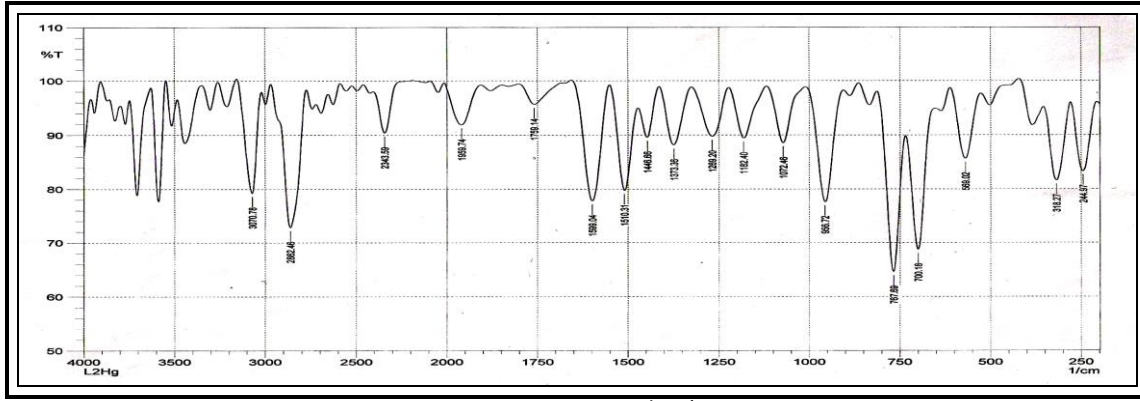
شكل (23) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu(CHPAI)_2Cl_2]$



شكل (24) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zn(CHPAI)_2Cl_2]$



شكل (25) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cd(CHPAI)_2Cl_2]$



شكل (26) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Hg(CHPAI)_2 Cl_2]$

ثالثاً: التحليل الكمي الدقيق للعناصر

استخدمت هذه التقنية لتشخيص الليكاند وبعض المعقدات المحضرة الصلبة وقد أدرجت نتائج هذه الدراسة في الجدول (7) وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً مع تلك المحسوبة نظرياً تبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (فلز - ليكاند).

جدول (7) : نتائج التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) لليكاند وبعض معقداته

Compound	C%	H%	N%
	(نظري) (عملي)	(نظري) (عملي)	(نظري) (عملي)
(CHPAI)	(68.72) (68.41)	(4.42) (4.05)	(14.58) (14.31)
$[Mn(CHPAI)_2 Cl_2]$	/	/	/
$[Fe(CHPAI)_2 Cl_2]$	/	/	/
$[Co(CHPAI)_2 Cl_2]$	/	/	/
$[Ni(CHPAI)_2 Cl_2]$	(58.81) (58.79)	(3.56) (3.25)	(12.47) (12.41)
$[Cu(CHPAI)_2 Cl_2]$	/	/	/
$[Zn(CHPAI)_2 Cl_2]$	(58.38) (58.27)	(3.35) (3.25)	(12.38) (12.29)
$[Cd(CHPAI)_2 Cl_2]$	/	/	/
$[Hg(CHPAI)_2 Cl_2]$	(50.78) (50.66)	(3.07) (3.01)	(10.77) (10.68)

رابعاً: القياسات المغناطيسية

للقياسات المغناطيسية دوراً هاماً في تشخيص التراكيب الفراغية للمعقدات الفلزية^(15,14) تعطي معلومات عن الحالة التأكسدية والترتيب الإلكتروني فضلاً عن عدد الإلكترونات المنفردة لأيون الفلز المشارك في تكوين المعقد. فتعيين عدد الإلكترونات المنفردة لأيون الفلز يفيد في معرفة حالة البرم الإلكتروني للمعقد.

تم إجراء قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (298) مطلقة، وجرى تصحيح الدايامغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والأيونات الفلزية والجزور اللاعضوية باستخدام الجداول (ثوابت باسكال)، وتم حساب قيم العزم المغناطيسي الفعال (Effective Magnetic Moment) على وفق المعادلات الآتية:

$$X_m = X_g \times M.wt.....(1)$$

$$X_A = X_m - D(2)$$

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{X_A.T} \quad B.M.....(3)$$

حيث :

Xg = الحساسية الغرامية (الوزنية)

M.wt = الوزن الجزيئي للمعد

Xm = الحساسية المولارية

D = معامل التصحيح الدايمغناطيسية

XA = الحساسية الذرية

T = درجة الحرارة المطلقة

B.M. = وحدة العزم المغناطيسي (بورمغناطون)

لقد بينت نتائج الدراسة لمعدقات الليكاند (CHPAI) مع الايونات الفلزية موضوع الدراسة ان معدد المنغنيز (II) الليكاند يمتلك عزم برم فقط (B.M5.96) مما يشير بوضوح لوجود خمسة الكترولونات منفردة وعدم وجود مساهمة اوربتالية لجميع معدقات الايون المذكور الرباعية والثمانية السطوح عالية البرم وهو موافق لما جاء في الأدبيات⁽¹⁶⁾ مع الحالة المستقرة (S⁶) لمعدقات المنغنيز (II) ثمانية السطوح عالية البرم.

أما معدد الحديد (II) مع الليكاند (CHPAI) فقد أظهر عزمًا "مغناطيسيًا" مقداره (4.91 B.M) مما يشير بوضوح إلى وجود المساهمة الاوربتالية مضافًا للعزم بصيغة البرم وهي تتوافق مع القيم الواردة في الأدبيات لمعدقات الحديد⁽¹⁷⁾ ثمانية السطوح . وأظهر معدد الكوبلت (II) مع الليكاند (CHPAI) قيمة عزم مغناطيسي (4.92 B.M) ويتفق هذا مع رمز الحالة الأرضية (T) لمعدقات ثمانية السطوح مع وجود المساهمة الاوربتالية لقيمة العزم المغناطيسي⁽¹⁷⁾ وهي ضمن مدى معدقات ثمانية السطوح عالية البرم⁽¹⁸⁾ .

أما معدد النيكل (II) لليكاند المذكور أعلاه فقد أعطى عزمًا "مغناطيسية فعالة" مقدارها (2.94 B.M) وتقع هذه القيم ضمن مدى عزوم المعدقات ثمانية السطوح البالغة (2.83B.M) وتعزى هذه الزيادة في القيمة العملية إلى الانحراف عن بنية ثنائي السطوح المنتظمة^(18,17) .

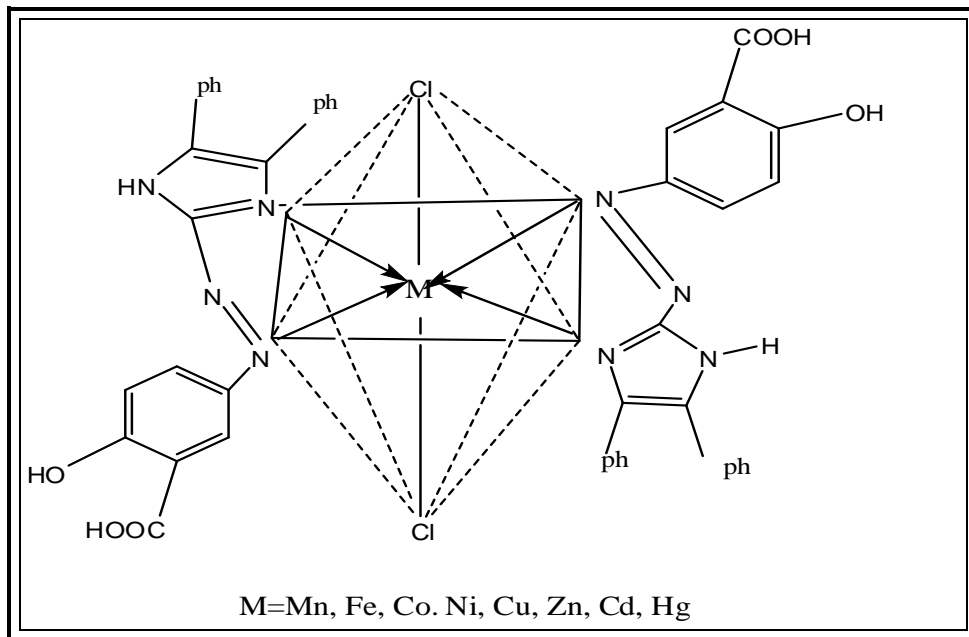
لقد أظهرت القياسات المغناطيسية لمعدد النحاس (II) مع ليكاند الأزو غير المتجانسة الحلقة عزمًا "مغناطيسية قريبة جدًا" من عزم البرم فقط وقد بلغت (1.74 B.M) مما يدل على عدم وجود مساهمة اوربتالية وبالتالي عدم وجود معدد رباعي السطوح الذي تحدث به المساهمة الاوربتالية مما يشير بوضوح إلى ان معدد النحاس المذكور ربما يتخذ الشكل ثنائي السطوح⁽¹⁹⁾ أما معدقات المجموعة (IIB) الثنائية التكافؤ فقد بينت الدراسة عدم امتلاكها لأية صفة مغناطيسية وتتفق هذه النتائج مع ما جاء في الأدبيات وهي عدم وجود الكترولونات منفردة في جميع هذه الايونات لامتلاكها اوربتالات ممثلة كليًا . وقد أدرجت قيم المعيارية المغناطيسية في الجدول (8) .

جدول (8) : يوضح قيم المعيارية المغناطيسية للمعقدات المحضرة

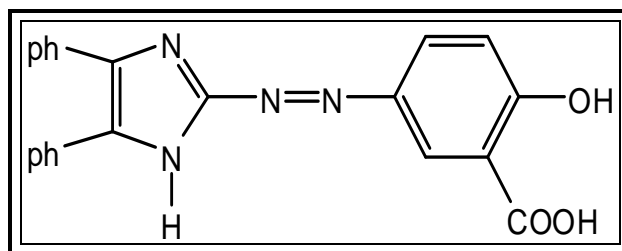
Complex	μ_{eff}
[Mn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	5.96
[Fe (CHPAI) ₂ Cl ₂]	4.91
[Co(CHPAI) ₂ Cl ₂]	4.92
[Ni (CHPAI) ₂ Cl ₂]	2.94
[Cu (CHPAI) ₂ Cl ₂]	1.74
[Zn (CHPAI) ₂ Cl ₂]	Dia
[Cd (CHPAI) ₂ Cl ₂]	Dia
[Hg (CHPAI) ₂ Cl ₂]	Dia

الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

استناداً إلى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة آنفاً للمعقدات الكيلينية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الأدبيات حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الأيونات الفلزية يمكننا الاستنتاج بان الليكاند يسلك كليكند ثنائي السن ، إذ تناسقت من خلال ذرتين واهبتين أولاهما ذرة النيتروجين لحلقة الاميدازول وثانيها ذرة نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة التي شاركت بالارتباط مع الأيون الفلزي لتكوين حلقة كيلينية فلزية خماسية مستقرة . من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغة المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والأشكال الفراغية لها وهي إن الشكل الفراغي المقترح لجميع المعقدات المحضرة هو ثماني السطوح Octahedral ، إذ ارتبطت الأيونات بالليكاند من خلال مواقع التناسق المشار إليها سابقاً حول أطراف قاعدة الشكل ثماني السطوح في حين ارتبط أيونا الكلوريد بمواقع التناسق الشاغرة الأخرى ، كما موضح في الشكل (27) .



شكل (27) : الشكل الهندسي المقترح للمعقدات



شكل (28) : الشكل الهندسي للبيكاند موضوع الدراسة

المصادر :

- 1- H. Lucaus, "Organic Chemistry", 2nd edition, American Book Company, New York, (1960), PP: 484-488.
- 2- E. Hofer and Wong. WtEur, J., Inorg. Chem., (2001), 12 ,3163.
- 3- L. Wang ;C. Bailly ;A. Kumar ;D. Ding ;M. Bajic and W. D. Wilson ,Proc.Nat.Acad.Sci.USA, (2002),97,12.
- 4- N. Hadjiliads ; A. Krezel and W. Bal , Inorg. Chim.Acta , (2002), 339 ,60.
- 5- S. Pal and C. Sinha, Proc. Indian, J. Chem. Sci. , (2001), 113 (3),173.
- 6- K. G. Al-Adely, F. H. Hussein and A. M. Al-Habiban, Nat. J. Chem., (2001), 3, 424.
- 7- I. R. Ali, M. Sci., Thesis, University of Kufa, (2005).
- 8- K. Hofman , "Imidazole and it's derivativative ", Interscience , New York , (1953).
- 9- J. H. Yoe and A. L. Jones; Ind . Eng. Chem., Anal., Ed., (1944), 16 , 11.
- 10 - T. S. AL-Ghabsha and M. G. Al-Abachi; "Fundamentals Of Analytical Chemistry";(1986), P.346 .
- 11- S. E. AL-Mukhtar and I. A. Mustafa, " Inorganic and Coordination Chemistry", Arabic Version, University of Mosul, (1988), 611.
- 12- K. J. Ali, A. M. Ali, and R. K. Mihsun ; Babylon University for pure and Applied Sci., (2008), 15(3) ,1026 ..
- 13- H. Ouama, A. Ohashi and H. Watarai; Anal.Sci., (2004),20 ,1543..
- 14- R. L. Carlin and A. J. Van Duyneveldt, "Magnetic properties of Transition. Metal Compounds ", New . York, (1977).
- 15 - F. E. Mabbs and D. J. Machin, " Magnatism and Transition Metal Complexes" Chopman and Hall, London ,(1973).
- 16 - Y. M. Muthar; Iraqi J. of Sci ,(1999), 40(A), 1.
- 17 - T. K. AL-Naimi, M.Sci. Thesis. University of Baghdad, (2001).
- 18- B. B. Mahapatra and S. K. Pujari, Trans-Met, Chem., (1983),8 , 202.
- 19- K. J. AL-Adely, A. M. Ali and R. T. Mehdi; Nati, J.Chem., (2010), 38 , 311 .