

تحضير وتشخيص معقدات أيونات $Cr^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Ag^{+}$ مع ليكاند انتيبيرين - ازو الجديد

ثناء جعفر الحسني ، زهراء عاصم الوتري، رشا احمد هاشم

قسم الكيمياء ،كلية العلوم ،جامعة بغداد

قسم الكيمياء ، كلية التربية (ابن الهيثم) ، جامعة بغداد

قسم الفسيولوجي ، كلية الطب ، جامعة بغداد

الخلاصة

حضر الليكاند من تفاعل ازدواج 4-امينو انتيبيرين مع الهستدين ، شخص الليكاند المحضر بوساطة اطياف الاشعة تحت الحمراء، فوق البنفسجية - المرئية والرنين النووي المغناطيسي .تمت مفاعلة الليكاند مع ايونات بعض العناصر الفلزية ($Ag^{+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$) في مذيب الايثانول ونسبة (1:1) و (2:1) فلز : ليكاند ، شخصت هذه المعقدات باستخدام اطياف الاشعة تحت الحمراء و الاشعة فوق البنفسجية - المرئية فضلا عن قياسات التوصيلية الكهربائية وفي ضوء ذلك اقترحت الصيغ التركيبية لهذه المعقدات.

المقدمة

ان الخصائص التي تميز الكواشف العضوية الحاوية على مجاميع فعالة (ومن ضمنها مركبات الازو العضوية ذي الحساسية والانتقائية العاليتين) هو تفاعلها مع العديد من عناصر الجدول الدوري لتعطي معقدات غالبا ما تكون كبلينية وملونة ، لهذا نجد ان هذه الكواشف انتشرت بشكل واسع ولافت تطبيقات واستعمالات واسعة النطاق في الحقل الصناعي والبايولوجية والطبية (1-4) . وفي مجال الكيمياء التحليلية استعملت هذه الكواشف في التحليل الكمي والنوعي (5,6) . تعد مركبات الازو العضوية واحدة من اهم الكواشف التي لاقت انتشارا واستعمالا واسعين في مختلف المجالات من خلال قابليتها على تكوين معقدات كبلينية ملونة مع عناصر الجدول الدوري فضلا عن انها تمتلك حساسية و انتقائية عاليتين (7-9)، اذ تحتوي هذه المركبات على مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) .

ان مركبات الازو غير متجانسة الحلقة لها القابلية على تكوين معقدات ملونة مع العديد من الايونات الفلزية في المحلول (10-12) ، اذ يملك الليكاند سلوكا ثلاثي السن وتكوين حلقات خماسية مستقرة (13,14) .

لقد ادت ظاهرة تكوين معقدات مستقرة من هذه الكواشف مع الايونات الفلزية الى زيادة الاهتمام بها والتوسع في استعمالها (15)، ففي مجال الصناعة استعملت هذه الكواشف اصباغا لانسجة البولي استر والبولي اميد والبولي اكرليك (16). وتشير المصادر الى ان معقدات الازو المحتوية على مجموعتي (OH) في موقع اورثو ولاسيما معقدات (Co^{+3}, Cr^{+3}) والمجربة على انسجة البولي اميد تكون مقاومة للضوء وثابتة تجاه الغسل (17)،لقد استعملت هذه الاصباغ مرسمة كهربائية او جهاز حساس للموصلات الضوئية (18)، فضلا عن استعمالها في المستحضرات والمركبات الدوائية (19).

الجزء العملي

المواد المستعملة :

FeCl_3 , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 & $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ from (Fluka co.) ,
4-aminoantipyrene, L-Histidine From (B.D.H) .

الاجهزة المستخدمة:

سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز
Shimadzu, FT-IR-8400S Fourier Transform Infrared Spectrophotometer.

سجلت اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV- Vis) باستخدام جهاز
(Shimadzu UV-160 A), Ultra Violet – Visible Spectrophotometer

اجريت تحاليل HNMR في جامعة لندن باستخدام جهاز
Jeol Ex 270 MHz , Bruker – 400 MHz .

قيست التوصيلية المولارية باستخدام جهاز Philips Pw-Digital Conductometer
فضلا عن قياس درجات الانصهار باستخدام جهاز Stuart Melting Point Apparatus.

تحضير الليكاند :

حضر الليكاند وفقا للطريقة العامة المقترحة من Shibata (20) ، اذ تم اذابه (1m mole , 0.5g
(من 4-aminoantipyrene في مزيج مكون من (2ml) من حامض الكبريتيك ، (2ml) من الايثانول، و
(10ml) من الماء المقطر . برد المحلول الى (5⁰) ، واضيف اليه (10ml) من محلول نترات الصوديوم
المائي (10%) تدريجيا مع التحريك المستمر ، بترك المحلول مدة نصف ساعة لاتمام عملية الديدرة
والحصول على ملح الدايازونيوم ، اضيف محلول الملح تدريجيا مع التحريك المستمر الى (0.387g, 1m
(mole من المحلول الكحولي للهستدين وتمت معادلة المحلول باستعمال هيدروكسيد الصوديوم للتوصل الى)
($\text{pH} = 6.5$ بترسب عندها الليكاند العضوي . ترك الراسب لليوم التالي، ثم رشح واعيدت بلورته بالايثانول
وترك ليجف .

تحضير المعقدات الفلزية :

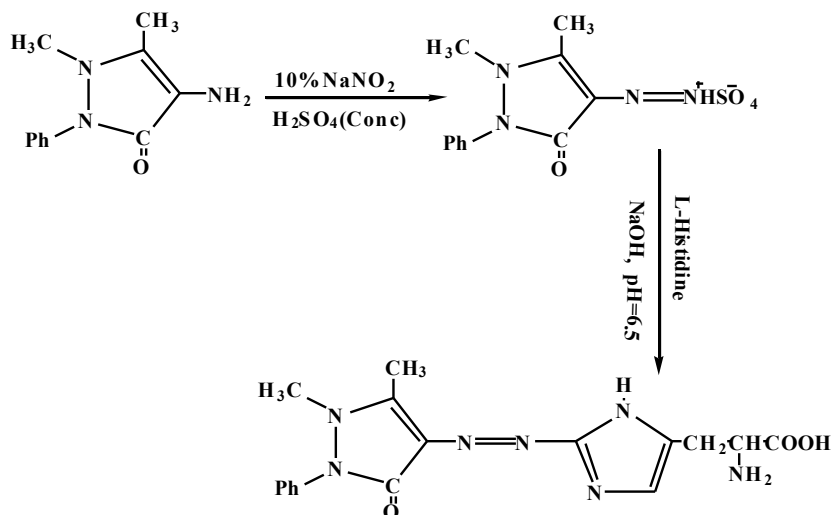
حضرت معقدات الالبونات الفلزية (فيد الدراسة) من خلال اضافة المحلول المائي لملح الفلز الى
المحلول الكحولي لليكاند ونسبة تفاعل (1:1) و (2:1) فلز : ليكاند ،حرك المزيج لحين الحصول على
الراسب الملون ، ترك المحلول لليوم التالي ، رشح وغسل مرات عديدة بمزيج مكون من (1:1) ماء : ايثانول
ثم بالاسيتون وترك ليجف . يوضح الجدول (1) ظروف تحضير المعقدات مع بعض خصائصها .

النتائج والمناقشة

ان وجود مجموعة الازو لوحدها تعد من الليكاندات الضعيفة ولكنها عندما تكون جزءا من الحلقة
الكليبتية فانها غالبا ما تكون معقدات على درجة عالية من الاستقرار (21)، اذ نحصل فيها مجموعة الازو
احد مواقع التماسق، اما مواقع التماسق الاخرى المكونة للحلقة الكليبتية فقد تكون جزءا من مجموعة متعادلة
،مثل :

($-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$) وقد تكون ذا شحنة سالبة مثل ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$) لذلك فانه من المتوقع ان تكون
هنالك تراكيب مختلفة ومتعددة للمعقدات المكونة و تعتمد هذه التراكيب على طبيعة كل من الايون الفلزي
والليكاند.

في هذا العمل حضر الليكاند من خلال ازوتته (Azoa)الانثيبيرين وازدواجته (Coupling) مع المحلول الكحولي للهستدين للحصول على الناتج ، والمخطط الآتي يوضح سير عمليتي الدبذرة والازدواج .



لقد شخص الليكاند بوساطة طيف HNMR (24-22, 16) حيث اظهر الليكاند، شكل (1) حزمة امتصاص عند ($\delta = 8.87$ ppm) تعود الى مجموعة (NH) لحلقة الاميدازول ، ظهور حزم متعددة تعود الى بروتونات حلقة البنزين عند ($\delta = 7.40-7.57$ ppm)، اما القمة عند ($\delta = 6.78$ ppm) فانها تعود الى (C-H) لحلقة الاميدازول والتم عند المدى ($\delta = 3.62, 3.67, 3.72$ ppm و $\delta = 3.38, 3.45$ ppm) فانها تعود الى مجموعة CH و CH₂ على التوالي، في حين تعود الحزمة عند ($\delta = 2.68$ ppm) الى مجموعة (CH₃) لحلقة البايروزول، كما اظهر الليكاند قمة امتصاص عند ($\delta = 3.12$ ppm) تعود الى (N-CH₃) للبايروزول، الحزمة عند ($\delta = 2.64$ ppm) تعود الى (NH₂) فضلا عن ظهور حزمة عند ($\delta = 2.5$ ppm) التي تعود الى DMSO-d₆.

تمت مفاعلة الليكاند مع بعض العناصر الفلزية للحصول على المعقدات الفلزية وقيست التوصيلية الكهربائية للمعقدات في مذيب الايثانول وبتركيز (10^{-3} M) التي بينت انها معقدات ايونية ونسبة (1:1) ماعدا معقد الفضة والكاديوم اللذين اظهرا الصفة غير الايونية (25) .

سجلت اطياف I.R لليكاند، شكل (2) اذ اظهر حزمة امتصاص عند (3433 cm⁻¹) التي تعود الى التردد الاهتزازي لمجموعة (OH) ν (16) ، اما الحزم عند (3240 cm⁻¹) و (3056 cm⁻¹) فانها تعود الى التردد الامتطاقي لمجموعة (NH) ν العائدة للامين الاولي و (NH) ν لحلقة الاميدازول (26, 27) ، وعند مقارنة هذه الحزم مع المعقدات المحضرة لوحظ عدم حصول أي تغير في مواقعها مما يدل على عدم اشتراك هذه المجاميع في عملية التناسق ، كما اظهر الليكاند حزمة امتصاص قوية عند (1635 cm⁻¹) التي تعود الى (ν (C=O) و (ν (C=N) في حلقة الاميدازول (28)، وعند مقارنتها مع اطياف المعقدات، شكل (3) و (4) لوحظ حصول تغير في موقع وشكل هذه الحزمة مما يدل على اشتراك مجموعة (C=N) لحلقة الاميدازول في عملية التناسق، اما الحزم القوية عند (1580 cm⁻¹) و (1521 cm⁻¹) فانها تعود الى ترددات الانحناء للامين الاولي (NH) δ و (NH) δ لحلقة الاميدازول (24) .

لقد اظهرت مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) حزمة امتصاص عند 1417cm^{-1} وعند مقارنتها مع المعقدات المحضرة لوحظ حصول تغير في شكل وموقع هذه الحزمة مما يدل على اتمام هذه المجموعة في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية (29).

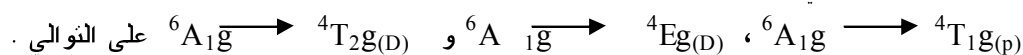
لقد اظهر طيف I.R لمعد Pb^{+2} حزمًا عند $1330, 1022, 829\text{cm}^{-1}$ اما معد Ag^{+} فقد اظهرت حزمًا عند $1365, 1047, 833\text{cm}^{-1}$ تعود الى مجموعة $(\text{NO}_3)^{-}$ ، كما اظهرت اطياف المعقدات مواقع حزم امتصاص جديدة عند المدى $500-400\text{cm}^{-1}$ التي تعود الى اهتزازات الاصرة (M-N) ويعزى سبب ظهورها الى تناسق الفلز مع نيتروجين مجموعة الازو و نيتروجين حلقة الاميدازول (30,31) . و يبين الجدول (2) قيم امتصاص الليكاند ومعقداته الفلزية .

الاطياف الالكترونية :

اظهرت اطياف (UV-Vis) لليكاند المحضر في الايثانول، شكل (5) ، حزمين مختلفتي الشدة الاولى عند (235) نانوميتر والتي تمثل الاناثارات الموضعية ($\pi - \pi^*$) التي تحدث عادة في المركبات العضوية الحاوية على اواصر مزدوجة ، اما الحزمة الثانية والتي تمثل (λ_{max}) فقد ظهرت عند (484) نانوميتر التي تمثل الانتقالات الالكترونية ($\pi - \pi^*$) العائدة للحلقات المترنة والخاصة بانتقالات الشحنة (Charge Transfer) من حلقة البايروزول (خلال مجموعة الازو الجسرية (-N=N-)) الى حلقة الاميدازول .

الاطياف الالكترونية للمعقدات (32):

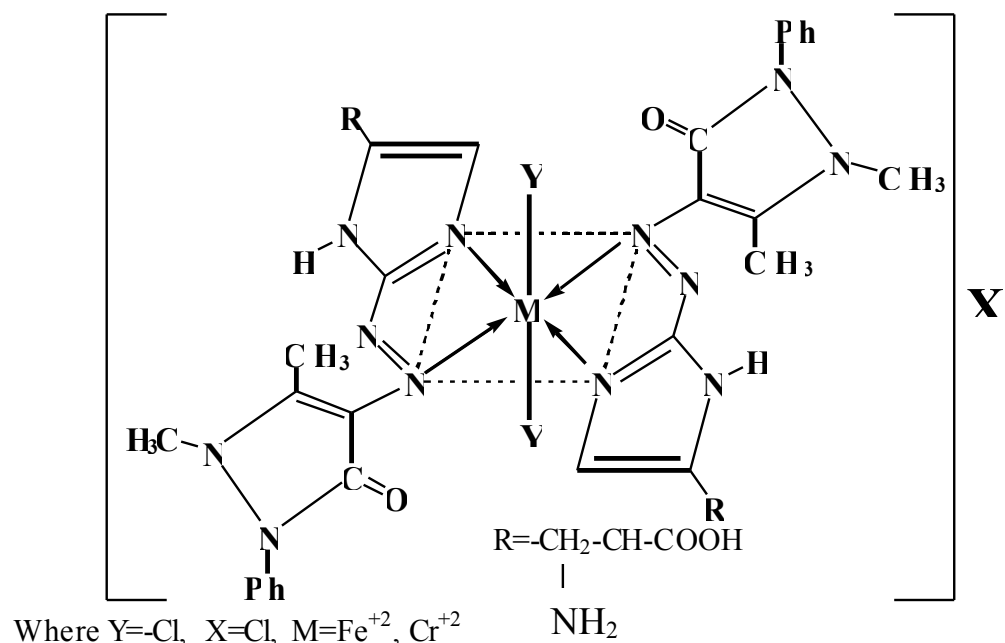
- [Cr(L)₂Cl₂] : اظهر المعد، شكل (6) قيمة امتصاص عند 39840.63cm^{-1} تعود الى طيف نقل الشحنة (Charge Transfer) وقيمتي امتصاص عند 36363.63cm^{-1} و 20202.02cm^{-1} فانها تعودان الى الانتقالات الالكترونية ${}^4\text{T}_{1g(f)} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ و ${}^4\text{T}_{2g(f)} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ على التوالي .
- [Fe(L)₂Cl₂]Cl : لقد اظهر طيف المعد، شكل (7) قيمة امتصاص عند 39840.63cm^{-1} تعود الى طيف نقل الشحنة ، كما اظهرت ثلاثة مواقع امتصاص عند 33444.81cm^{-1} ، 26315.78cm^{-1} و 19723.86cm^{-1} التي تعزى الى الانتقالات الالكترونية



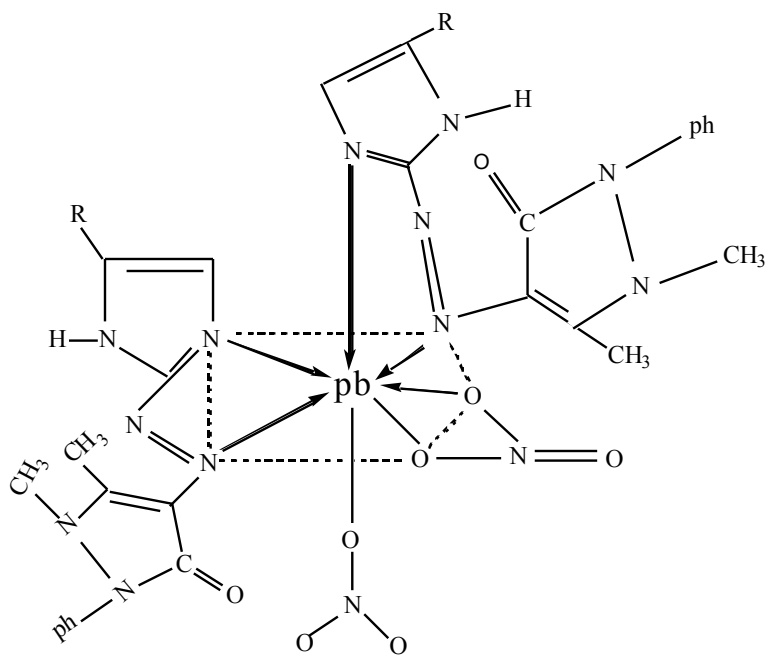
- [Ag(L)NO₃] ، [Pb(L₂)(NO₃)₂] : اذ لا توجد انتقالات d-d في هذه المعقدات بسبب امتلاء اوربيتال (d) ، لذلك فان قيمة الامتصاص التي ظهرت في اطياف المعقدات عند 39840.63cm^{-1} (تعود الى طيف نقل الشحنة ، و يبين الجدول (3) نتائج الاشعة فوق البنفسجية -المرئية لليكاند ومعقداته الفلزية في مذيب الايثانول بتركيز (10⁻³M) .

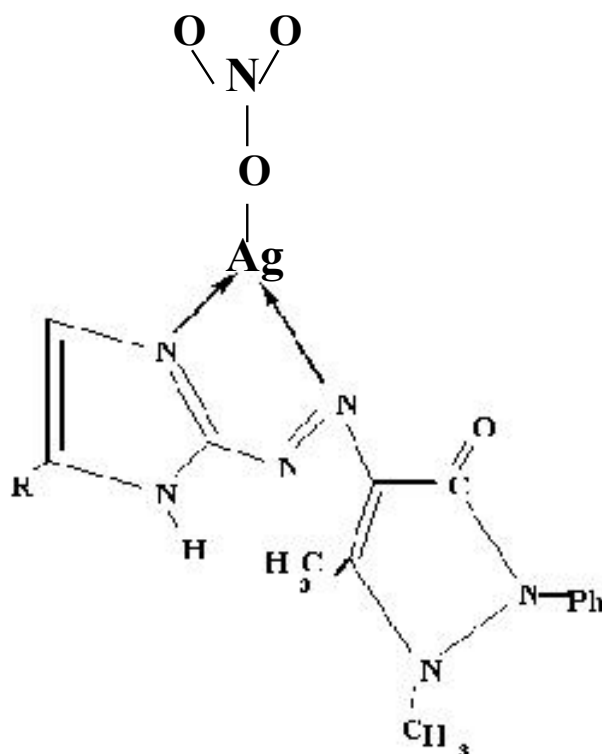
و بناء على النتائج التي تم الحصول عليها فقد اقترحت الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة كما يأتي :

- ثماني السطوح Octahedral لمعقدات Fe^{+3} , Cr^{+3}



- ثنائي الهرم الخمس (pentagonaql bipyramide) لمعدن Pb⁺².





المصادر

1. McMullan, G. ; Meehon, C. ; Conneely, A ; Kirby, N. ; Robinson, T. ; Nigam, P. ; Banat, I.M ; Marchant, R. and Smyth, W.F. (2001) *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **56** : 81-87
2. Arfman, H. and Abraham, W.R (1993) *Bio.Sci.* **48** : 52.
3. Wong, S. ; Shen, S. and Hu, H. (2000) *Dyes and Pigments*; **44**: 195-198.
4. EL-Saied, F.A ; Ayad, M.I. ; Tossia, R.M. and Ali, S.A (2001) *Polish.J.chem.* **75** : 773.
5. Nagaraja, P.; Kumar, M. and Rangappa, K.S. (2001) *Anal.Sci.* **17** : 439-442.
6. Maria, B. and Katarzyna, P. (2003) *Anal. Chem.* **48** : 87-95.
7. Valencia, M.; Budra, S. and Bosque, J. (1996) *Anal. Chem. Acta*; **73** : 327.
8. Mangsup, L; Salnpiate, S.S. and Chaichit, N. (2003) *Anal. Sci.* **19** : 1345.
9. Dollimore, D. (1990) *Anal. Chem.* **12** : 17.
10. Svinin, S. B.; Dedkova, V.P. and Shoeva, O.P. (2000) *Russ-chem. Rev.* **69** : 187-200.
11. Morzoka, S.A. and Ivanov, V.M. (1995) *Zh. Anal. Khim.* **50** : 629-635.
12. Morzoka, S.A. and Ivanov, V.M. (1996) *Zh. Anal. Khim.* **51** : 631-635.
13. Savic, J. and Vasic, V. (2006) *Acta. Chem. slov.* **53** : 36-42.
14. Maradiya, H.R. (2001) *Turk.J.chem.* **25** : 441-450.
15. Prabhakaran, O. and Nair, H. (1996) *Indian.J.chem.* **35A** : 771.
16. Yilidiz, E. and Boztepe, H. (2002) *Turk.J-chem.* **26** : 807-903.
17. Bluss, K. (1995) *Dyes and pigments*; **41** : 149-157.
18. Hsich, B.R. (1990) *Dyes and pigments*; **14** : 287.
19. Kupradinun, P.; Rienkijakm, M. and Tanyakaset, M. (2002) *Asian pacific Journal of cancer prevention*; **3** : 2002.
20. Shibata, S.; Furukawa, M. and Nakashima, R. (1979) *Anal. Chim. Acta.* **81** : 131.
21. Santana, O.; Jesuino, L. and cassella, R. (2004) *J. Braz. Chem. Soc.* **15** : 61.
22. ST, Y.; Hu, Q.; Huany, Z.; Yang, G. and Yin, J. (2005) *Turk.J.chem.* **29** : 135-140.

23. Patel, S. and Sinha, C. (2001) Proc. Ind. Acad. Sci (Chem. Sci) June. 113 : 163-172.
24. Silverstein, R.M. and Webster, F.X. (1996) "Spectrometric Identification of Organic compounds", 6th Ed, New York, John Wiley and Sons, Inc.
25. Geary, W.J. (1971) "Coordination Chemistry Review"; 7 : 110.
26. Kurashashi, M. (1974) Bull. Chem. Soc. Jpn. 47 : 2005.
27. Yamauchi, O. and Tanaka, H. (1970) 20 : 203.
28. Silverstein, R.M. Bassler, C.G. and Morrill, T.C. (1974) "Spectrometric Identification of organic compounds" 3rd Ed, John Wiley, Inc, New York.
29. Patel, L.K; Chikhalia, K.H. and Nesai, P.S. (1999) Oriental J. Chem. 15 : 363.
30. Gupta, C.P.; Konugo, D.K. and Mehta, P.K. (1979) J. Ind. Chem. Soc. 56 : 826.
31. Rona, A.K and Shah, J.R. (1981) J. Ind. Chem. Soc. 56 : 826.
32. Lever, A.B.P. (1968) "Inorganic Electronic Spectroscopy" New York.

Table (1) Conditions of the preparation of complexes and some of their properties

Compounds	Color	Wt. of ligand (g)	Wt. of metal salt (g)	M.Pc°	Yield %	Λ_n (s.cm ² .cm ⁻¹) in EtOH (10 ⁻³ M)
Ligand	Red			165	91	8.43
[Cr(L) ₂]Cl	Brown	0.369	0.133	>250	90	38.55
[Fe(Cr) ₂]Cl	Reddish brown	0.369	0.081	>250	87	41.37
[Ag(L)NO ₃]	Yellowish orange	0.369	0.170	>250	86	5.15
[Pb(L) ₂ (NO ₃) ₂]	Yellowish orange	0.369	0.165	>250	89	11.45

Table (2): The Infrared Spectra For The Ligand and Metal Complexes (cm).

Compound s	ν (O-H)	ν (NH) prim ν (NH ⁺) imid	ν (C=O) ν (C=N)	δ (NH) prim δ (NH ⁺) imid	ν (N=N)	ν (M-N _{azo}) ν (M-N _{imid})
Ligand	3433 S.	3240 br. 3056 br.	1635 v.s.	1580 sh 1521 s..	1417 s.	
[Cr(L) ₂]Cl	3440 br.	3080 br.	1647 br.	1582 sh. 1518 w.	1491 sh. 1385 sh.	460 w. 418 w.
[Fe(Cr) ₂]Cl	3438 w.	324 br 3060 br	1638 v.s.	1591 sh. 1516 w.	1491 sh. 1419 s. 1369 s.	470 w. 443 w.
[Ag(L)NO ₃]	3443 br.	3057 br.	1635 s.	1591 sh. 1521 s.	1489 s. 1410 sh.	468 w. 420 w.
[Pb(L) ₂ (NO ₃) ₂]	3421 br.	3057 br.	1645 s.	1583 sh. 1520 w.	1491 s. 1374 s.	470 w. 438 w.

s=strong, br=brod, w= weak, v= very, sh=shoulder, d=doublet, t=Triplet

Table(3): The electronic spectra for the ligand and its complexes in ethanol (10^{-3})

Compounds	λ_{mn}	ABS	Wave number cm^{-1}	$E_{\max} \text{ L.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$
Ligand	235	0.192	42553.19	192
	484	1.073	20661.15	1073
$[\text{Cr}(\text{L})_2]\text{Cl}$	251	0.459	39840.63	459
	275	0.435	36363.63	435
	495	0.933	20202.02	933
$[\text{Fe}(\text{Cr})_2]\text{Cl}$	251	0.523	39840.63	523
	299	0.548	33444.81	548
	380	0.835	26315.78	835
	507	1.686	19723.86	1686
$[\text{Ag}(\text{L})\text{NO}_3]$	251	0.821	39840.63	821
	299	1.069	33444.81	1069
	331	0.989	30211.48	989
	344	1.061	29069.76	1061
	440	1.655	22772.27	1655
	520	1.605	19157.06	1605
$[\text{Pb}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]$	251	0.592	39840.63	592
	299	0.689	33444.81	689
	345	1.213	28985.50	1213
	487	2.369	20533.88	2369

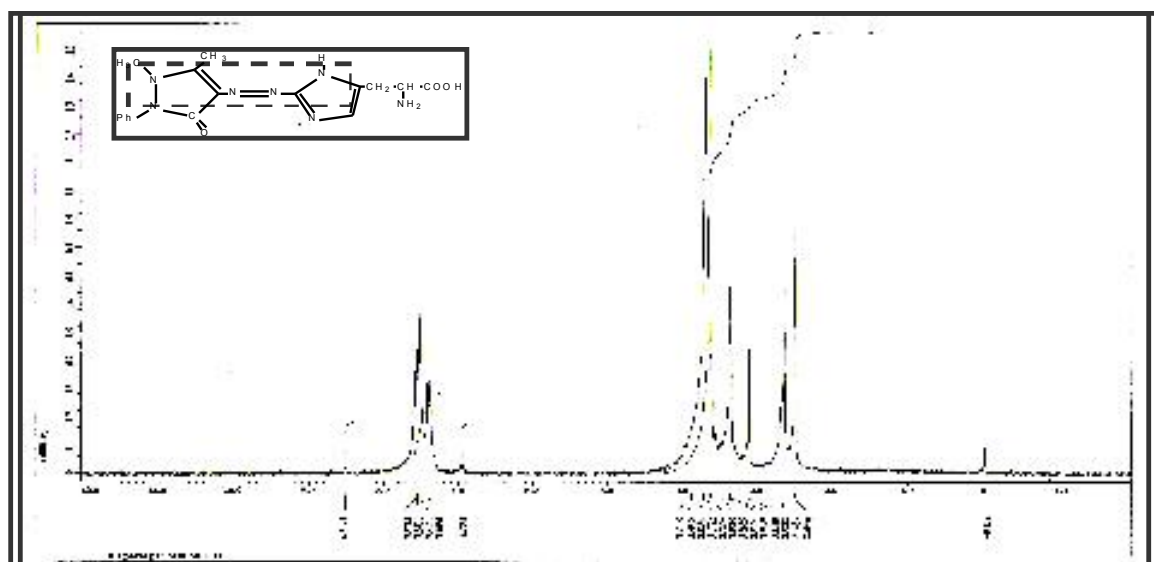


Fig.(1): ^1H NMR- of the ligand

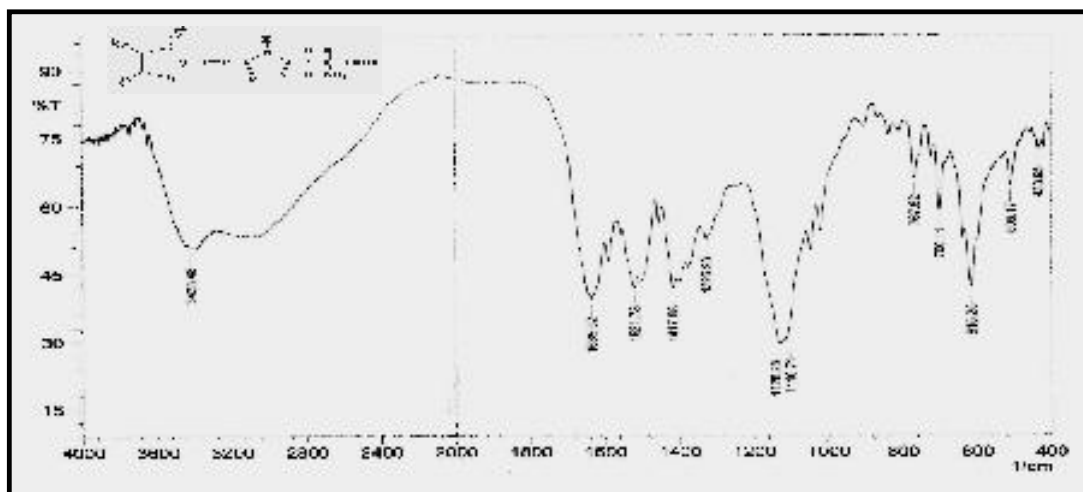
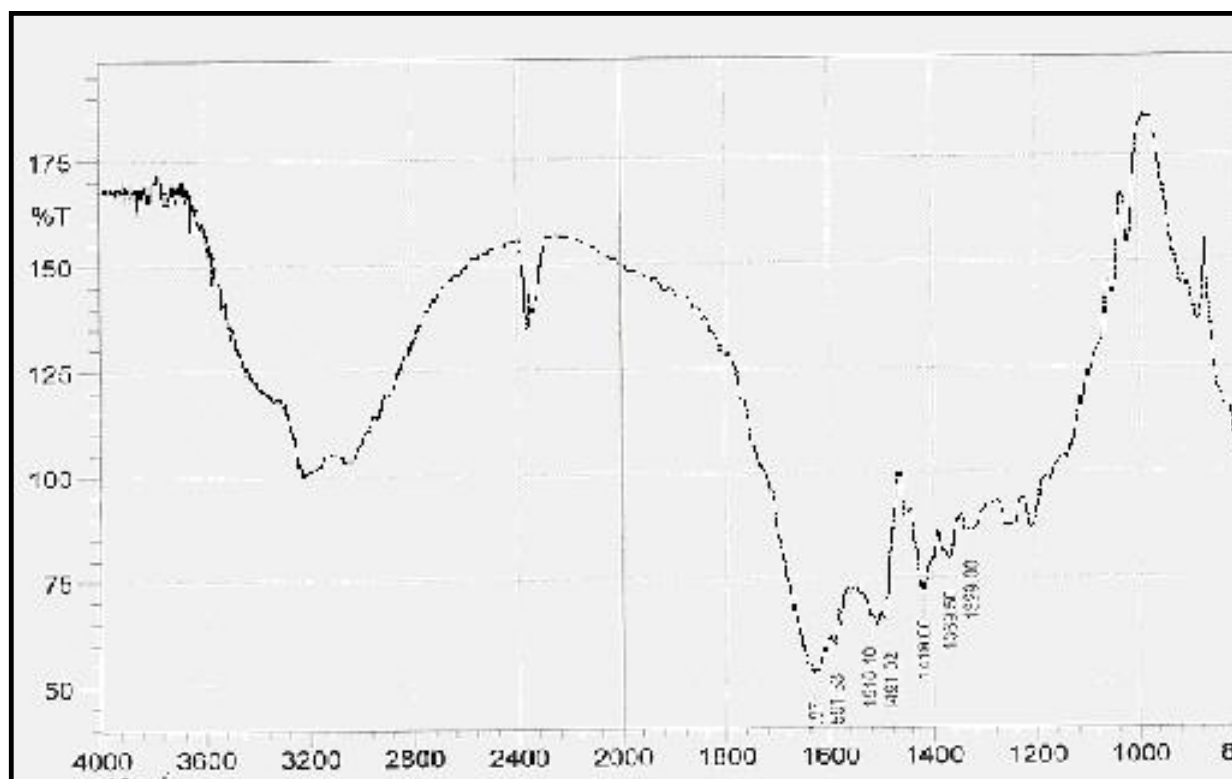


Fig.(2) : FT.IR of the ligand

Fig.(3) :FT.IR of the Fe³⁺ Complex

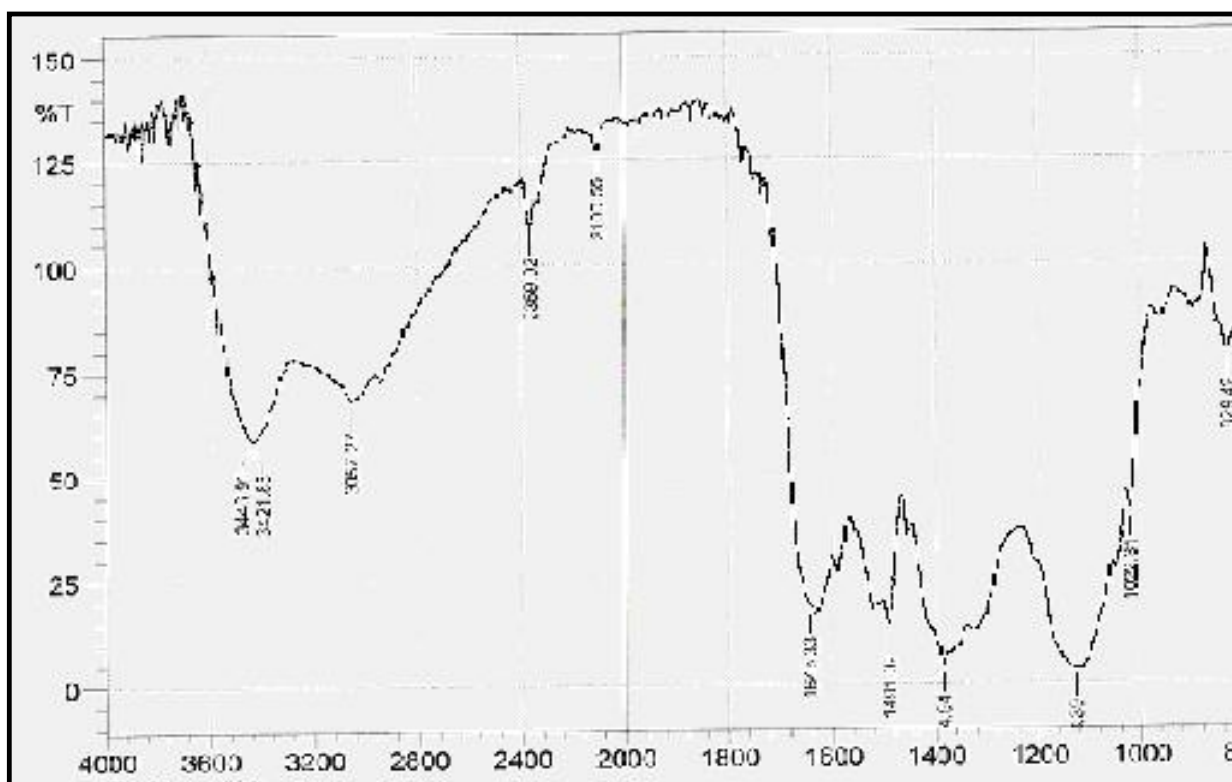
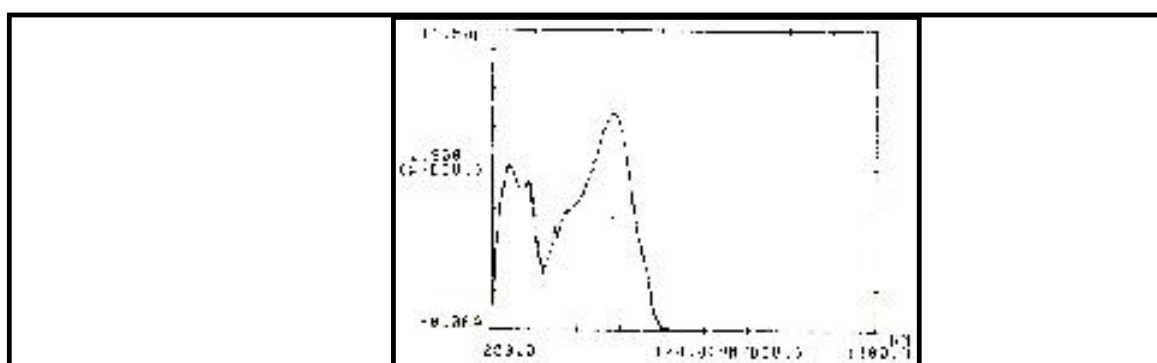
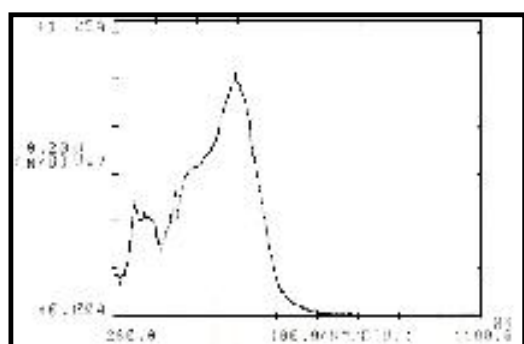
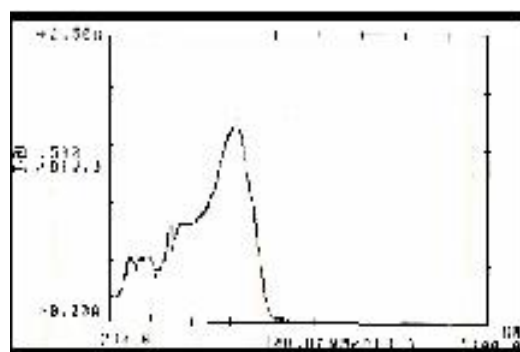
Fig.(4): FT-IR of the Pb^{+2} Complex

Fig. (5):UV-Vis of the ligand

Fig. (7):UV-Vis of the Fe^{+3} ComplexFig. (6):UV-Vis of the Cr^{+3} Complex

Synthesis and Characterization of Ag^+ , Pb^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} Complexes with the New Antipyrene – Azo Ligand.

T.J.Al-Hasani, Z.A.Al-witry, R.A.Hashim

Department of Chemistry, College of Science.

**Department of Chemistry, College of Education, Ibn-Al-Haitham,
University of Baghdad**

Department of Physiology, College of Medicine,

Abstract

Coupling reaction of 4-aminoantipyrene with the (L-Histidine) gave the new bidentate azo ligand. The prepared ligand was identified by FT.IR, UV-Vis and HNMR spectroscopies technique. Treatment of the prepared ligand was done with the following metal ions (Ag^+ , Pb^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) in aqueous ethanol with a 1:1 and 1:2 M:L ratio. The prepared complexes were characterized by using FT. IR and UV- VIS spectroscopic method as well as conductivity measurements. Their structures were suggested according to the results obtained.